

Changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques enregistrés dans les faciès continentaux et lagunaires de la limite Paléocène-Eocène des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire. Apports de l'étude de la matière organique.

Sylvain Garel

▶ **To cite this version:**

Sylvain Garel. Changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques enregistrés dans les faciès continentaux et lagunaires de la limite Paléocène-Eocène des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire. Apports de l'étude de la matière organique.. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie, 2013. Français. NNT : . tel-03049135

HAL Id: tel-03049135
https://hal.science/tel-03049135

Submitted on 9 Dec 2020

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Geosciences et Ressources Naturelles

Par Sylvain GAREL-LAURIN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences de la Terre

Changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques enregistrés dans les faciès continentaux et lagunaires de la limite Paléocène-Eocène des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire. Apports de l'étude de la matière organique.

Directeur de thèse : François BAUDIN
Co-directeur de thèse : Johann SCHNYDER
Co-directeur de thèse : Jérémy JACOB
Co-directeur de thèse : Florence QUESNEL

Soutenue le : 12 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Johann Schnyder,	MCF Université Pierre et Marie Curie	Co-directeur de thèse
M. Jérémy Jacob,	CR Université d'Orléans	Co-directeur de thèse
Mme Florence Quesnel,	Dr. Bureau des Recherches Géologiques et Minières	Co-directeur de thèse
M. Lorenz Schwark,	Prof. D. Kiel Universität	Rapporteur
M. Nicolas Tribovillard	Prof. Université Lille 1	Rapporteur
Mme Marie-Pierre Aubry	Prof. Rutgers University	Examinateur
Mme Sylvie Derenne,	DR CNRS - Université Pierre et Marie Curie	Examinateur
M. Christian Dupuis,	Prof. Université de Mons	Examinateur
M. Johan Yans,	Prof. Université de Namur	Invité

A mes parents, ma famille et à Anne Céline

Remerciements

Si cette thèse est le fruit d'un long investissement personnel qui m'a fait passer par toutes les émotions, elle n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide, le soutien et la collaboration de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

En premier lieu, mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse et encadrants (par ordre alphabétique) : François Baudin, Christian Dupuis, Jérémy Jacob, Florence Quesnel et Johann Schnyder. Merci à tous, d'abord parce que vous avez cru en moi et que vous vous êtes ''battus'' pour me dégoter une bourse de thèse. Ensuite parce que vous avez été tous très disponibles pour discuter et écouter mes hypothèses farfelues. Car vous m'avez guidé pour éviter les écueils, nombreux, de la thèse. Enfin, parce que vous m'avez soutenu pendant les moments les plus durs, et notamment lors des dernières semaines. Très sincèrement, j'espère que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble.

Plus personnellement, merci à toi François pour ton incroyable efficacité, ta bienveillance et ta sagesse. Mais aussi pour les perspectives que tu m'as ouvertes, d'abord l'ATER, puis le Post-doc. J'ai d'ailleurs la chance que ce dernier corresponde parfaitement à ce que je souhaitais faire après ma thèse.

Merci à toi PP, pour m'avoir fait découvert le Sparnacien qui s'avère incroyable de complexité, et c'est ce qui fait son charme. Pour les excellents moments que j'ai passé avec toi sur le terrain qui ont améliorées ma culture géologique et m'ont fait découvrir de belles curiosités comme les Sables de Grandglise. Pour toutes les idées que tu as fournies, notamment lorsque j'en manquais. Pour les cadeaux que tu nous as faits à moi et Anne-Céline et qui m'ont beaucoup touché. Pour les ''batailles'' de jeux de mots quasi permanentes qui gardent l'esprit éveillé et déclenchent bien des fous rires. Pour nous avoir accueillis chez toi à plusieurs reprises. Merci d'ailleurs à Gigi, ta moitié, qui m'a nourri de plats délicieux chez vous et sur le terrain, et dont le calme et la gentillesse sont rassurants en période stressante telle la fin de la thèse. Christian, dans ce manuscrit, je n'ai pas pu aborder tout ce dont on a discuté ces derniers mois, et j'en suis désolé. Mais je compte bien coucher ces idées sur le papier dans les mois qui suivent !

Merci à toi JJ, pour les discussions quotidiennes et les idées que tu m'as soufflées, et ce, malgré le quasi-harcèlement que je te faisais subir certains jours ! Pour m'avoir transmis le virus de la géochimie moléculaire qui semble être une discipline sans limites ! Pour ta rigueur et ton aide quotidienne. Pour m'avoir aidé lorsque j'étais dépassé par les problèmes de GC-MS et de GC-irMS. Pour les échanges de piques verbales quotidiennes. Pour avoir soutenu certains de mes choix osés et pour m'avoir guidé dans les phases difficiles de l'écriture. Pour la ténacité dont tu as fait preuve pour affronter les obstacles administratifs propres à ma thèse. Pour les discussions mycologiques et les chasses aux champignons. Mais aussi, pour m'avoir accueilli chez toi plusieurs fois à la fin de mon M2 et au début de la thèse quand je ne savais pas où loger à Orléans. Du coup j'en profite pour remercier Adeline, ta moitié, pour m'avoir toléré quelques jours chez vous. Et enfin parce que tu as accepté de m'emmener à Tenerife, malgré le peu de temps qu'il me restait pour finir mon manuscrit.

Merci à toi Floxie pour ta présence quasi-permanente par mail ou par téléphone (je ne sais pas comment j'aurai rédigé les idées principales de cette thèse si tu ne m'avais pas guidé dans mes choix).

Pour ta réactivité grâce à laquelle j'ai pu corriger des résumés/présentations et autres textes peu de temps avant la date limite, voire la veille au soir ! Je te remercie aussi pour la patience dont tu as fait preuve pour m'expliquer certains aspects de la sédimentologie et de la stratigraphie. Pour ton incroyable connaissance bibliographique sur le Sparnacien et le PETM notamment. Pour les très bons moments passés, au BRGM, sur le terrain et à Yvoy-le-Marron. Pour avoir accepté qu'Anne-Céline prenne part à certaines de nos excursions et pour tous les bons petits plats, confitures et autres conserves que tu nous as donné. Enfin, pour t'être battue pendant trois ans pour que ma thèse soit, en partie, supportée financièrement par le BRGM, sans quoi la masse de données acquises aurait été beaucoup plus petite.

Merci à toi Johann pour m'avoir choisi pour travailler sur ce sujet génial. Pour avoir supporté mon entêtement pendant plus de trois ans. Pour avoir été très disponible pour discuter de l'interprétation des résultats. Pour ta bonne humeur quasi-permanente. Pour ta curiosité et ton enthousiasme face à des résultats originaux ou simplement intéressants. Pour m'avoir mis aux palynofaciès, une technique d'analyse de la MO où chaque échantillon réserve de belles surprises. Pour m'avoir aidé et soutenu quand j'en avais besoin. Pour m'avoir soutenu et encouragé très fortement pendant la thèse, même pendant les moments difficiles que représente la fin de l'écriture ! Pour toutes nos discussions géologiques et extra-géologiques toujours très intéressantes. Pour avoir partagé avec moi les belles choses que tu voyais pendant tes missions ou tes observations de palynofaciès. Pour avoir corrigé un nombre incalculable de fois certains de mes paragraphes de thèse. Pour le soutien que tu m'as apporté dans le cadre de mon monitorat. Enfin, pour ta gentillesse permanente, et ce, malgré le fait que je t'en ai fait voir de toutes les couleurs pendant ces trois années (et notamment du vert avec la glauconie).

Je tiens à remercier tout particulièrement les membres du jury qui me font l'honneur de juger ce travail : tout d'abord Lorenz Schwark et Nicolas Tribovillard, rapporteurs, ainsi que Sylvie Derenne et Marie-Pierre Aubry, examinatrices de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également…

A Claude le Milbeau pour son incroyable connaissance en géochimie moléculaire et sans qui je ne serai pas allé bien loin dans cette thèse ! Claude, tu as toujours répondu présent lorsque j'avais besoin d'aide sur une des machines, pour identifier une molécule ou guider mes recherches bibliographiques. Malgré mon ignorance en chimie organique, tu m'as inculqué des connaissances de sorte que je peux me débrouiller seul hors du nid douillet que représente l'ISTO. Je te remercie aussi pour ta gentillesse quotidienne, les pauses café et les discussions de geeks qu'on a pu avoir tous les deux.

Au Pr. Mohammed Boussafir qui m'a fait part de ses connaissances en palynofaciès et de pétrographie. Merci à toi Simo pour l'aide que tu m'as apporté pour analyser mes échantillons au Rock-Eval, pour identifier certaines particules organiques et m'avoir aidé lorsque j'en avais besoin.

Aux professeurs Emile Roche (Université de Liège) et Dario De Franceschi (MNHN), pour m'avoir aidé à comprendre la paléobotanique.

A Alina Iakovleva (Russian Academy of Sciences), dont les observations palynologiques ont été indispensables pour appliquer un cadre stratigraphique aux sites sparnaciens étudiés.

Au Pr. Johan Yans (Université de Namur) qui me fait le plaisir d'assister à ma soutenance et avec qui j'ai passé de bons moments sur le terrain et en congrès.

A Jean-Yves Storme qui a effectué sa thèse en parallèle de la mienne, qui m'a fait découvrir l'isotopie de l'azote, et avec qui j'ai échangé à plusieurs reprises sur le PETM et les paléoclimats.

A Edwige Masure (MNHN), que j'ai embêté à de nombreuses reprises pendant mes observations de palynofaciès pour déterminer si telle ou telle ''bestiole'' était un dinoflagellé.

Au Pr. Thierry Smith (Institut royal des sciences naturelles de Belgique) pour son aide dans la détermination des quelques fossiles de vertébrés que j'ai pu observer.

A Armelle Riboulleau (Université de Lille) et à Olivier Dugué (Université de Caen Basse Normandie) pour avoir accepté de rapporté mon manuscrit de mi-parcours et m'avoir fait part de précieux conseils.

A Jean-Robert Disnar, pour ses précieux conseils, son immense culture, sa gentillesse et son humour.

Merci à Françoise Béhar et à Olivier Broucke qui me permettent de voir l'avenir sous un meilleur jour.

A Elizabeth Rowley-Jolivet pour l'aide précieuse qu'elle m'a apporté en anglais.

Au personnel technique de l'ISTeP, de l'ISTO et du BRGM, à Rachel Boscardin, dont l'aide a été très précieuse pour ''dompter'' le Rock-Eval, à Frédéric Delbes pour son aide pour broyer les échantillons, à Christine Fléhoc pour tous les échantillons de $\delta^{13}C$ qu'elle a pu analyser dans le cadre de ma thèse, à Marielle Hatton pour m'avoir formé aux techniques de palynofaciès de l'ISTO et à Florence Savignac pour son aide quotidienne dans le cadre des analyses Leco et calcimétriques et de la préparation des palynofaciès. Je tiens aussi à remercier Alexandre Lethiers pour son aide dans la conception de figures, ainsi que pour ses conseils portant sur illustrator et photoshop notamment.

Au personnel administratif de l'ISTeP, de l'ISTO et du BRGM, particulièrement à Dovy Tristani grâce à qui les procédures administratives liées à la thèse sont beaucoup plus simples, ainsi que pour sa gentillesse et son dévouement à nous autres doctorants ; à Sandrine Gay qui a toujours été d'une efficacité sans faille pour se charger des ordres de mission et des remboursements, à Isabelle Bauwe, Claudine Delaporte, Véronique Nantet, Marie-Noëlle Pailhès, Evelyne Puech et Marie-José Queyroy pour tous les aspects administratifs du quotidien.

A toutes celles et ceux de Paris 6, de l'ISTO et du BRGM qui m'ont transmis leur savoir, m'ont donné des conseils et avec qui j'ai échangé des paroles et/ou des traits d'humour (dans le désordre) : Digio, Christian, Manu, Aurélien, Hugo, Valery, Delphine, Sylvie, Sylvia, Fabrizio, Slah, Bruno, Marc, Fabrice, Françoise, Laurent, Loïc, Alain et tant d'autres.

Aux nouvelles connaissances que j'ai pu me faire au fil des congrès : Paco, David, Melezio, Lucille et Ludivine notamment.

Je tiens aussi à remercier mes camarades qui ont aussi leur part de responsabilité dans l'aboutissement de ma thèse.

A Yasin pour m'avoir supporté pendant trois ans et demi passés ensemble dans ce magnifique bureau/laboratoire de stratigraphie. On aura ri, bossé, souffert et réussi ensemble mon pote ! A Yael, Aurélie, Gaby et Alexis, nous avons commencé notre thés ensemble, et nous la finissons ensemble ! A Louis et Matthieu avec qui j'ai passé de longues soirées/nuits de geeks sans lesquelles je n'aurai pas tenu jusqu'au bout. A Vincent avec qui j'ai passé des après-midi entiers à parler de jeux, de portes des étoiles et autres trucs de geeks. A Nicolas H., Damien, Jérémie, Renata et Quentin avec qui j'ai passé de super moments, au labo, autour d'un café, d'un verre ou au cours d'une sortie ! Et particulièrement à Damien avec qui j'ai passé de longues soirées/nuits au laboratoire. Merci également à Gaëlle, Romain, Benjamin, Vincent (Régis) et Elsa, anciens ou nouveaux doctorants de l'équipe.

A Nicolas Bossard pour m'avoir aidé à de nombreuses reprises avec la GC-irMS et l'interprétation des données δD. Pour m'avoir ramené en voiture plusieurs fois chez moi, lorsqu'il n'y avait plus de bus. Courage pour la fin Nico, je suis avec toi ! A Renata Z., pour avoir supporté pendant de longues années mes sifflements, marmonnements grognements et corrections de français sans se départir de son sourire. Merci Renata pour les bons moments passés ensemble, que ce soit au labo, dans les bars ou en congrès. Ca me manquera de ne plus avoir à corriger ton français. A mes deux nouveaux co-bureaux orléanais, Adoum et Julie qui ont pris le relais de Renata pour supporter mes vannes et remarques à répétition. A Anaëlle, Myriam, Fred, Sébastien, Benoit, Solène, Marlène, Thomas, Léo, Josie et Typhaine avec qui j'ai passé de bons moments au labo et/ou pendant des congrès.

A toutes celles et ceux qui m'ont aidé à progresser dans ma voie, parfois sans le savoir.

Je tiens aussi à remercier la famille Ganzhorn et Vialton qui m'ont toujours bien accueilli lorsque j'allais dans la région de Saint-Etienne, et tout particulièrement Philippe et Odile qui ont toujours été aux petits soins pour moi. C'est en grande partie grâce à eux si j'ai pu écrire des articles et des chapitres de ma thèse dans d'excellentes conditions.

Enfin, cette thèse n'aurait jamais pu arriver à son terme sans le soutien indéfectible de ma famille. A mes parents qui ont subi mes périodes d'énervement et de déprime sans rechigner, qui nous ont nourris et logés, Anne-Céline et moi, même lorsque nous arrivions à l'improviste. Mes parents qui, jusqu'à la dernière minute, auront corrigé mes écrits qu'ils ne comprenaient pas toujours. A ma sœur et à Thomas pour tout ce qu'ils ont fait pour moi pendant ces trois dernières années. A Christophe qui a toujours été là quand j'ai eu besoin de son aide. A mes grands-parents, oncles et tantes qui ont toujours eu des mots de soutien pour moi.

Enfin et surtout, à Anne-Céline qui m'a soutenu du début jusqu'à la fin, et même avant le début. Sans toi, c'est sûr et certain, je n'y serai jamais arrivé. Parce que ton calme, ta gentillesse et ton amour ont amélioré mon quotidien et m'ont permis de passer plusieurs années de bonheur. Parce que, plus que tout autre, tu as supporté mon humeur variable, mes caprices et ma paresse. Que tu as su me calmer lorsque j'étais énervé, me booster lorsque j'étais fatigué et m'aider dans les moments les plus durs. Parce que je ne me suis jamais senti aussi bien qu'avec toi.

Cette thèse a été financée par une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et a été accueillie par l'Institut des Sciences de la Terre de Paris, dirigé par Philippe Huchon, Bertrand Meyer et Bruno Galbrun.

Ce travail pluridisciplinaire a profité du cadre de plusieurs projets :

- Le projet de recherche du BRGM ''Paléosurface éocène-PETM'' piloté par Florence Quesnel
- Le programme scientifique du BRGM ''Genèse et caractéristiques des Régolithes''
- Du projet ANR PalHydroMil (ANR-2010-JCJC-607-01) piloté par Jérémy Jacob

« *Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover* »

Albert Einstein.

Et…

« *Ne faites jamais confiance à un ordinateur*

que vous ne pouvez pas jeter par la fenêtre »

Steve Wozniak.

« *Le temps est une drogue, à haute dose, il tue* »

Terry Pratchett.

Résumé

La limite Paléocène-Eocène (P/E) est associée au plus fort et rapide réchauffement climatique du Cénozoïque, le Maximum Thermique de la limite Paléocène-Eocène (PETM = *Paleocene Eocene Thermal Maximum*), caractérisé par une excursion isotopique négative du carbone (CIE = *Carbon Isotope Excursion*). En Europe du Nord-Ouest, cet évènement est enregistré dans les sédiments continentaux et lagunaires sparnaciens. Cette thèse se consacre à l'étude de la matière organique (MO) de quatre coupes et forages sparnaciens du Noyonnais (bassin de Paris) et de la zone du Cap d'Ailly (Bassin de Dieppe-Hampshire) afin de déterminer les changements environnementaux et climatiques qui s'y sont produits autour de la limite P/E.

Les analyses de la MO sélectionnées pour mener à bien ces objectifs sont : les analyses élémentaires du carbone, Rock-Eval, de biomarqueurs moléculaires, d'isotopie du carbone et de l'hydrogène, ainsi que l'étude des palynofaciès. L'isotopie du carbone de la MO totale et des *n*-alcanes a permis de préciser la position de la limite P/E dans les zones étudiées et d'établir une séquence isotopique synthétique utilisable pour corréler les sites sparnaciens d'Europe du Nord-Ouest. A partir de ces analyses isotopiques, les extensions stratigraphiques du PETM et de la CIE ont pu être précisées, même si des analyses complémentaires sont nécessaires pour en positionner la limite supérieure.

L'étude des palynofaciès, ainsi que de l'abondance relative et de la composition isotopique en hydrogène des biomarqueurs moléculaires de végétaux supérieurs ont révélé deux intervalles de changements environnementaux et climatiques régionaux: (i) le premier, coïncidant avec le début du PETM, est marqué par la mise en place d'un climat aux saisons contrastées, l'eutrophisation des environnements et des changements de végétation et de milieu de dépôt dont la nature diffère d'une zone à l'autre; (ii) le deuxième, qui coïncide avec des anomalies isotopiques du carbone, correspond à des changements hydrologiques et floristiques haute fréquence suivis par la mise en place d'un climat aux fortes variations saisonnières entraînant des proliférations algaires sur le continent et de dinoflagellés en mer. Entre ces deux intervalles et dès la fin de l'initiation du PETM, une relative stabilité climatique régionale est constatée, toutefois marquée par des changements environnementaux locaux.

La comparaison de ces sites avec des données publiées d'autres sites européens puis mondiaux montre que, si le PETM a bien eu des conséquences climatiques et environnementales partout dans le monde, la nature de ces conséquences est très variable entre deux parties du globe, même lorsqu'elles sont situées à la même latitude. Ceci indique que les effets régionaux d'une brusque crise climatique obéissent à un schéma complexe dépendant de caractéristiques locales.

Abstract

The Paleocene-Eocene (P/E) boundary is associated with the most abrupt and extreme warming of the Cenozoic, the Paleocene-Eocene Thermal Maximum, which is characterized by a negative Carbon Isotope Excursion (CIE). In Northwestern Europe, this event is recorded in the continental and lagoonal deposits of the ''Sparnacian''. This PhD thesis focuses on the organic matter (OM) of four sparnacian series characterized by a high variability of depositional environments in the Noyonnais (Paris Basin) and Cap d'Ailly (Dieppe-Hampshire Basin) areas in order to determine environmental and climatic changes associated to the P/E boundary.

The selected OM analyses to fulfill these objectives were: analyses of elemental carbon, Rock-Eval pyrolysis, molecular biomarkers and compound-specific carbon and hydrogen isotopic compositions, along with the study of palynofacies. Stable carbon isotopic composition of bulk OM and higher plant leaf wax *n*-alkanes allowed to clarify the P/E boundary position in the studied areas and to establish a synthetic isotopic sequence used to correlate the Sparnacian series localities over northwestern Europe. Furthermore, the PETM and CIE stratigraphic extensions have been deciphered, although further analyses are required to determine the exact position of their uppermost limit.

Palynofacies, relative abundance and isotopic composition of higher-plant biomarkers revealed two intervals of regional environmental and climatic changes: (i) the first one, coeval with the PETM initiation, is characterized by a stronger seasonality, eutrophication of aquatic ecosystems, and changes in vegetation composition and depositional environments which differ all along the area; (ii) a second one, coincident with carbon isotope anomalies, which corresponds to high-frequency hydrologic and floristic changes followed by the setup of a moister climate associated with a stronger seasonality. This caused algal and dinoflagellate blooms, respectively on land and in lagoon. Between these intervals, and from the end of the PETM initiation, a relative stability of the regional climate is noticed, however marked by local environmental changes.

The comparison of these results with published data from other European and worldwide P/E sites shows that, if the PETM had climatic and environmental consequences everywhere on Earth, the nature of these consequences were highly variable between the different regions of the globe. As an example, except for equatorial regions, the PETM consequences show no clear latitudinal trend. This suggests that the regional consequences of an abrupt climatic crisis obey to a complex pattern depending on local characteristics.

Table des matières

A. Contexte scientifique 1

I. Introduction 3

I.1 La limite Paléocène-Eocène 6

I.1.1 Bref historique de la limite Paléocène-Eocène 6

I.1.2 Critères de reconnaissance de la limite Paléocène-Eocène 8

I.2 Le maximum thermique de la limite Paléocène Eocène 12

I.2.1 Causes 12

1.2.2 Conséquences 14

I.3 Objectifs de cette étude 16

II. Sites d'étude 19

II.1 Contexte géologique 19

II.1.1 Contexte géologique de l'Europe du Nord-Ouest 20

II.1.2 Les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire 21

II.1.3 Les faciès sparnaciens 22

II.2 Sites d'étude 27

II.2.1 Le secteur du Cap d'Ailly 27

II.2.2 Le Noyonnais 36

B. Matière organique : généralités et méthodes d'analyses 45

III. La matière organique sédimentaire 47

III.1 Productivité organique 48

III.2 Composition chimique des matières organiques 52

III.2.1 Les lipides 52

III.2.2 La lignine 53

III.2.3 Les sucres 53

III.2.3 Les protéines 53

III.3 Sédimentation et préservation de la matière organique en domaine continental 54

III.3.1 Devenir dans la colonne d'eau et diagenèse précoce 54

III.3.2 Environnements anoxiques 56

III.3.3 Taux de sédimentation 57

III.3.4 Mécanismes de préservation des molécules organiques 57

III.4 Composition de la matière organique sédimentaire 58

III.4.1 Composition élémentaire 58

III.4.2 Microfaciès organique 59

III.4.3 Biomarqueurs 60

III.4.4 Composition isotopique 63

IV. Méthodes d'analyse 67

IV.1 Echantillonnage et préparation des échantillons 67

IV.2 Teneur en carbone organique 68

IV.3 Analyses isotopiques du carbone organique ($\delta^{13}C_{org}$) 69

IV.4 Pyrolyse Rock-Eval 70

IV.5 Palynofaciès 72

IV.5.1 Extraction des kérogènes 72

IV.5.2 Observations et comptages 73

IV.6 Géochimie moléculaire 79

IV.6.1 Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse 80

IV.6.2 Isotopie moléculaire du carbone 82

IV.6.3 Isotopie moléculaire de l'hydrogène 83

C. Résultats 85

V. Coupe de Vasterival B 87

V.1 Changements paléohydrologiques et paléoenvironnementaux enregistrés dans des sédiments continentaux de la limite Paléocène-Eocène (Normandie, France) 88

V.1.1 Introduction 90

V.1.2 Site description 92

V.1.3 Methods 95

V.1.4 Results 98

V.1.5 Discussion 106

V.1.6 Conclusion 116

V.2 Changements floristiques à hautes fréquences à la limite Paléocène-Eocène révélés par l'étude comparative de données palynologiques et de biomarqueurs 118

V.2.1 Introduction 120

V.2.2 Vasterival section 123

V.2.3 Methods 123

V.2.4 Results 126

V.2.5 Discussion 136

V.2.6 Conclusion 148

VI. Forages du Phare d'Ailly, de Beaurains et de Porquericourt 151

VI.1 Forage du Phare d'Ailly 151

VI.1.1 Géochimie du sédiment total 151

VI.1.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale 155

VI.1.3 Palynofaciès 156

VI.1.4 Géochimie moléculaire 160

VI.1.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes 170

VI.1.6 δD des *n*-alcanes 171

VI.2 Forage de Beaurains 174

VI.2.1 Géochimie du sédiment total 174

VI.2.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale 177

VI.2.3 Palynofaciès 178

VI.2.4 Géochimie moléculaire 181

VI.2.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes 189

VI.2.6 δD des *n*-alcanes 191

VI.3 Forage de Porquericourt 193

VI.3.1 Géochimie du sédiment total 193

VI.3.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale 196

VI.3.3 Palynofaciès 197

VI.3.4 Géochimie moléculaire 201

VI.3.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes 211

VI.3.6 δD des *n*-alcanes 212

D. Discussion 215

VII. Stratigraphie de l'intervalle Paléocène-Eocène des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais 217

VII.1 Pertinence de l'utilisation du $\delta^{13}C$ *n*-alcane dans les faciès sparnaciens 218

VII.2 Extension stratigraphique de l'excursion isotopique du carbone et du PETM 221

VII.2.1 Secteur du Cap d'Ailly 221

VII.2.2 Noyonnais 236

VII.3 Tentatives de corrélations des deux secteurs d'étude 245

VIII. Changements environnementaux et climatiques à la limite Paléocène-Eocène enregistrés dans les faciès continentaux et lagunaires du Cap d'Ailly et du Noyonnais 249

VIII.1 Pertinence de l'utilisation de l'isotopie moléculaire de l'hydrogène pour reconstituer les paléoclimats 250

VIII.2 Changements environnementaux et climatiques dans le secteur du Cap d'Ailly à la limite Paléocène-Eocène 256

VIII.2.1 Evolution de l'environnement de dépôt 256

VIII.2.2 Evolution de l'assemblage floristique 268

VIII.2.3 Evolution paléohydrologique 274

VII.2.4 Synthèse des changements environnementaux et climatiques autour de la limite Paléocène-Eocène au Cap d'Ailly 280

VIII.3 Changements environnementaux et climatiques dans le Noyonnais à la limite Paléocène-Eocène 288

VIII.3.1 Evolution de l'environnement de dépôt 288

VIII.3.2 Evolution de l'assemblage floristique 298

VIII.3.3 Evolution paléohydrologique 306

VII.3.4 Synthèse des changements environnementaux et climatiques autour de la limite Paléocène-Eocène dans le Noyonnais 313

IX. Variabilité spatiale des effets du maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène 321

IX.1 Comparaison des secteurs étudiés 321

IX.1.1 Evolution des milieux de dépôt et des végétations 321

IX.1.2 Paléoclimats 324

IX.1.3 Mise à jour des corrélations stratigraphiques 328

IX.1.4 Synthèse des changements environnementaux et climatiques à la limite Paléocène-Eocène au Cap d'Ailly et dans le Noyonnais 332

IX.2 Comparaison avec d'autres études de la limite Paléocène-Eocène en Europe du Nord-Ouest 335

IX.3 Hétérogénéité des conséquences du PETM à l'échelle du globe 342

Conclusions générales et perspectives 349

Bibliographie 359

Annexes 387

A : Choix du critère définissant la limite Paléocène-Eocène 389

B : Méthode de séparation des extraits lipidiques à l'aide d'un ASPEC 393

C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) '' 399

D : données supplémentaires de l'article ''High frequency floral changes at the Paleocene-Eocene boundary revealed by comparative biomarkers and palynological studies'' 407

E : structures et ions spécifiques des biomarqueurs discutés dans cette thèse 413

F : Rapport d'analyse de l'échantillon d'ambre de Rivecourt 419

Partie A

Contexte scientifique

I. Introduction

En 1988, l'organisation météorologique mondiale et le programme des Nations Unies pour l'environnement créent le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC). Les principales missions de cet organisme sont de procéder régulièrement à un état des lieux des connaissances scientifiques relatives au changement climatique, afin de mieux comprendre les risques liés aux modifications climatiques d'origines anthropiques, d'en préciser les conséquences et de proposer des stratégies d'adaptation et d'atténuation.

Dans son rapport de 2007, le GIEC estime qu'il est très probable qu'au cours du XXI^{ème} siècle les températures à la surface du globe augmentent entre 0,5 et 8 °C (Fig. I.1 ; IPCC, 2007). De plus, ce rapport synthétise les conséquences probables du réchauffement climatique et notamment l'impact qu'il aura sur les écosystèmes et les sociétés humaines. Parmi ces conséquences, on retrouve notamment une augmentation du niveau de la mer, l'exposition de centaines de millions de personnes à un stress hydrique important et à la malnutrition, la perturbation de la circulation océanique et un risque d'extinction accru pour 30 % des espèces animales et végétales (IPCC, 2007).

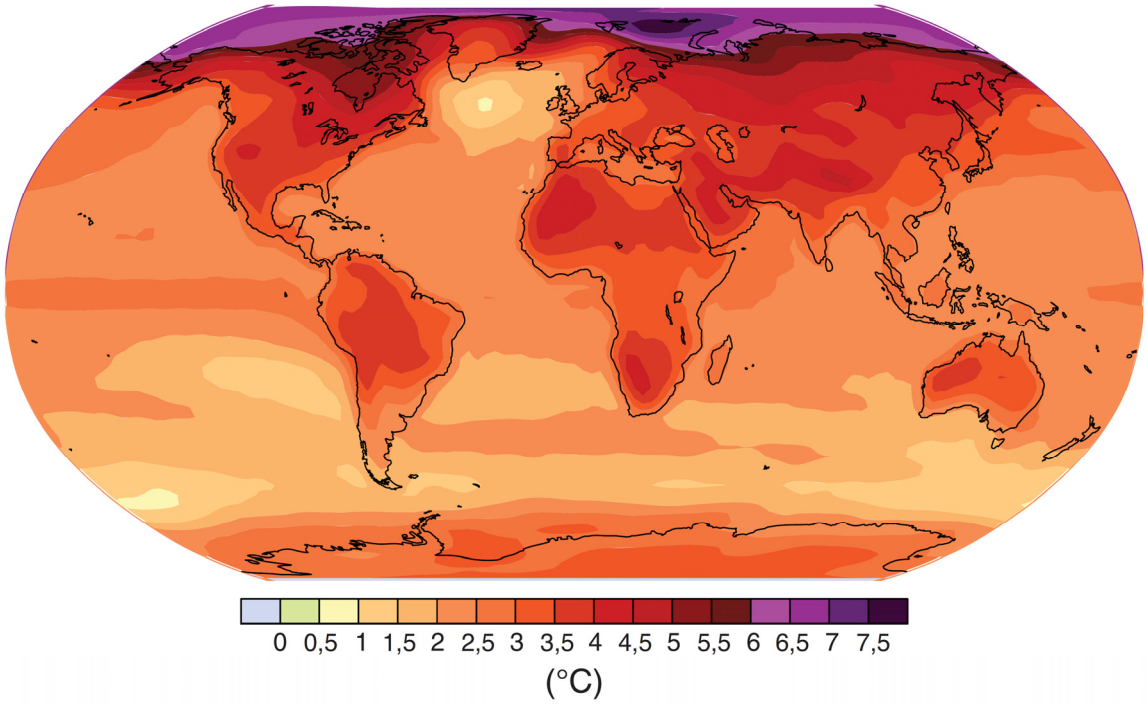


Figure I.1 : Augmentation de la température de surface des océans et des continents projetée pour la fin du XXI^{ème} siècle comparée à la fin du XX^{ème} siècle selon le scénario moyen A1B d'émissions de gaz à effet de serre du GIEC (IPCC, 2007).

Actuellement, on ne sait pas encore précisément quels seront les effets du réchauffement climatique sur les écosystèmes terrestres. Par exemple, les capacités d'adaptation de la flore et de la faune sont encore mal contraintes. Or, le GIEC a besoin des données les plus précises possibles pour proposer des scénarios d'atténuation des effets du réchauffement climatique. L'étude des changements climatiques passés peut nous apporter des éléments afin de faire des estimations plus précises de la réponse des écosystèmes au changement climatique présent.

L'ère Cénozoïque, qui comprend les 65 derniers millions d'années de l'histoire de la Terre, a connu de nombreuses perturbations climatiques (Fig. I.2). Alors que le Paléocène et l'Eocène sont marqués par de fortes températures moyennes globales et l'absence de calottes glaciaires permanentes, un net refroidissement a lieu à la limite Eocène-Oligocène, s'inscrivant dans une longue tendance de baisse des températures qui va entrainer l'installation successive des calottes glaciaires antarctique puis arctique (Fig. I.2 ; Zachos 2001 ; 2008).

Le Paléocène et l'Eocène sont des époques jalonnées d'épisodes hyperthermaux, c'est-à-dire de phases inhabituellement chaudes, liées à de fortes concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (Kennett et Stott, 1991 ; Zachos *et al.*, 2001). Celles-ci possèdent un point commun avec le réchauffement actuel : un déclenchement lié au relargage massif et brutal de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (Zachos *et al.*, 2001 ; 2008). Parmi ces évènements hyperthermaux on retrouve notamment l'optimum climatique du début de l'Eocène (EECO, Early Eocene Climatic Optimum, 53-51 Ma ; Zachos *et al.*, 2001) mais aussi le maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène (PETM ou ETM1, Paleocene-Eocene Thermal Maximum ou Eocene Thermal Maximum 1 ; Fig. I.2 ; Aubry *et al.*, 2003), qui s'est produit il y a environ 56 millions d'années.

Dans ce chapitre, je vais d'abord définir la limite Paléocène-Eocène, en rappellant son historique, puis en énonçant les critères qui la caractérisent. Une fois le cadre stratigraphique en place, je décrirai les causes et conséquences du maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène. Enfin, j'énoncerai les objectifs de cette thèse.

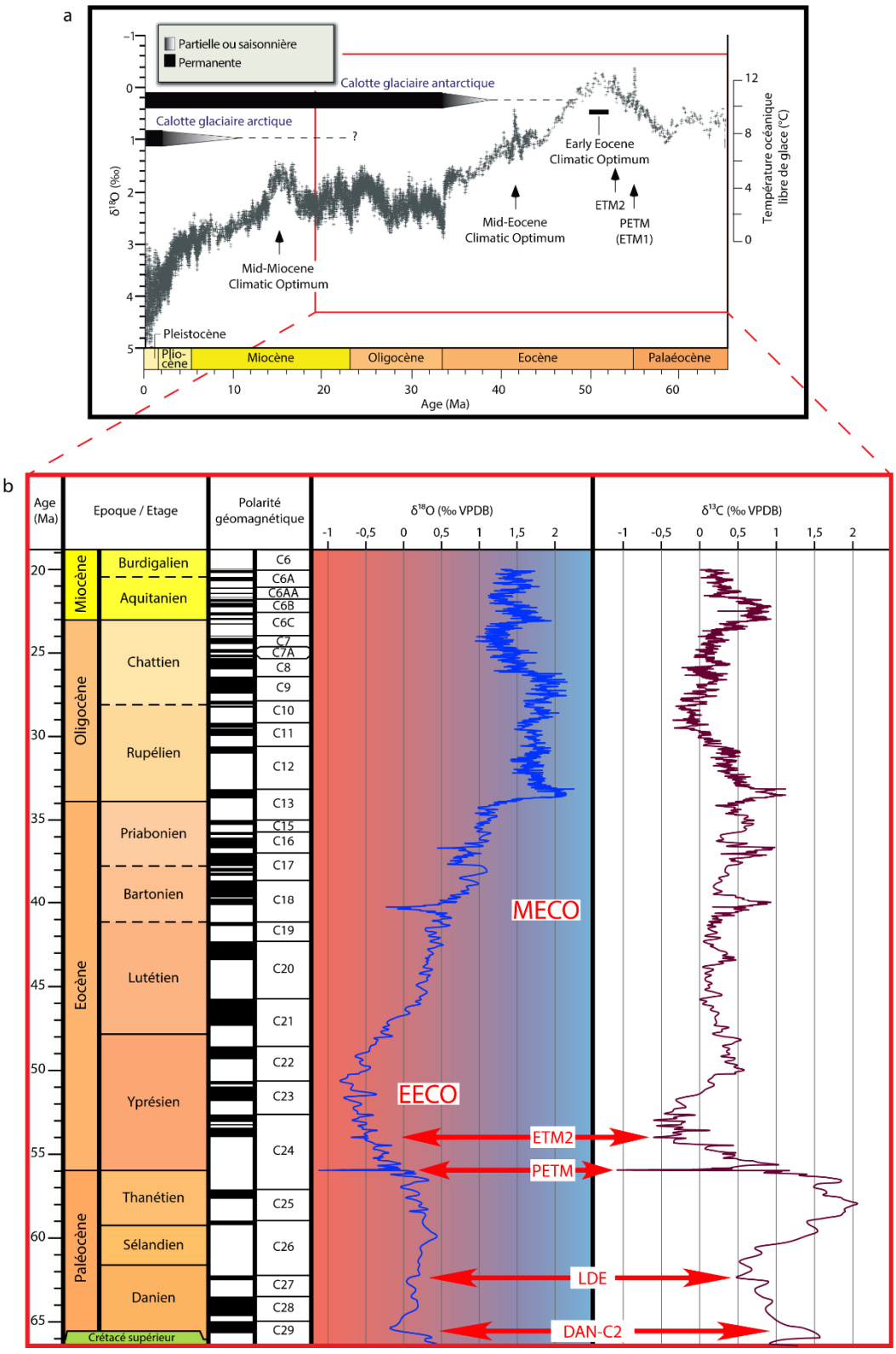


Figure I.2 : (a) Evolution des températures océaniques moyennes au cours du Cénozoïque calculées d'après l'évolution du $\delta^{18}O$ mesuré sur des foraminifères benthiques, âge des principaux réchauffements climatiques et chronologie de l'apparition des calottes glaciaires (Zachos *et al.* 2008, modifiée). (b) Etages, magnétozones et évolutions des $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ mesurés sur des foraminifères benthiques (Vandenberghe *et al.*, 2012, modifiée). DAN-C2 : Danian Event C2 ; LDE : Late Danian Event ; PETM : Paleocene-Eocene Thermal Maximum ; ETM2 : Eocene Thermal Maximum 2 ; EECO : Early Eocene Climatic Optimum ; MECO : Middle Eocene Climatic Optimum.

I.1 La limite Paléocène-Eocène

Depuis sa découverte par Kennett et Stott (1991) et l'établissement de son caractère global (i.e. affectant à la fois les océans et les continents) par Koch *et al.* (1992), le maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène a fait l'objet d'un intérêt croissant, ce qui en fait l'un des évènements hyperthermiques les mieux connus du Cénozoïque (McInerney et Wing, 2011). Si le PETM est l'objet d'un tel engouement scientifique, c'est aussi parce que la limite Paléocène-Eocène est bien contrainte d'un point de vue stratigraphique. Cependant, ce cadre stratigraphique n'a été mis en place que récemment, les opinions sur la position de la limite Paléocène-Eocène (P/E) ayant longtemps fluctuées depuis le XIX^{ème} siècle.

I.1.1 Bref historique stratigraphique de la limite Paléocène-Eocène

Le Paléogène du grand Bassin de la Mer du Nord et de ses périphériques que sont les bassins parisien, de Dieppe-Hampshire, belge, londonien, danois et allemand présente une succession de dépôts marins et continentaux qui a été utilisée comme référence pour la stratigraphie mondiale de cet intervalle. Ainsi, c'est en Belgique que Dumont (1849) pose les bases de la limite Paléocène-Eocène en séparant l'Yprésien, plus récent, du Landénien, plus ancien (Aubry, 2000). Alors que le Landénien restera une unité régionale, l'Yprésien tel que défini par Dumont constitue toujours le premier étage de l'Eocène. En 1873, Renevier définit l'étage Thanétien à partir de trois unités établies par Prestwich (1850, 1852, 1854) : les sables de Thanet, les séries de Woolwich et Reading et la base de l'Argile de Londres (Berggren et Aubry, 1998 ; Aubry 2000). La limite supérieure du Thanétien serait alors synchrone à celle du Landénien de Belgique (Fig. I.3).

Peu de temps après, Schimper (1874) introduit pour la première fois le terme Paléocène afin de caractériser une flore, découverte dans le Bassin de Paris, qui marque la transition entre la flore crétacée et la flore éocène. Cependant, à cause du manque de critères stratigraphiques fiables, le terme ''Paléocène'' sera très peu utilisé en Europe avant les années 1970, et la limite Paléocène-Eocène fluctuera plusieurs fois au fil des décennies (Aubry, 2000).

Ainsi, en 1880, Dollfus ne reprend pas le ''Paléocène'' de Schimper lorsqu'il définit trois étages adaptés au Cénozoïque des bassins anglais, belge et parisien. Il reprend et modifie le Thanétien défini par Renevier, introduit l'étage ''Sparnacien'', qui inclut les Lignites de Soissons et d'Epernay ainsi que les Argiles plastiques, et définit le ''Cuisien'' à partir des Sables de Cuise (Fig. I.3).

Le Paléocène est redéfini par Von Koenen en 1885 lorsqu'il le subdivise en trois : le Montien, le Thanétien et le Sparnacien (Berggren et Aubry, 1998 ; Aubry, 2000) ; la limite Paléocène/Eocène

reste cependant en accord avec celle définie par Schimper (1874). Mais en 1911, Haug modifie encore le Paléocène pour y inclure le Cuisien comme étage supérieur, augmentant la confusion régnant autour de cette limite.

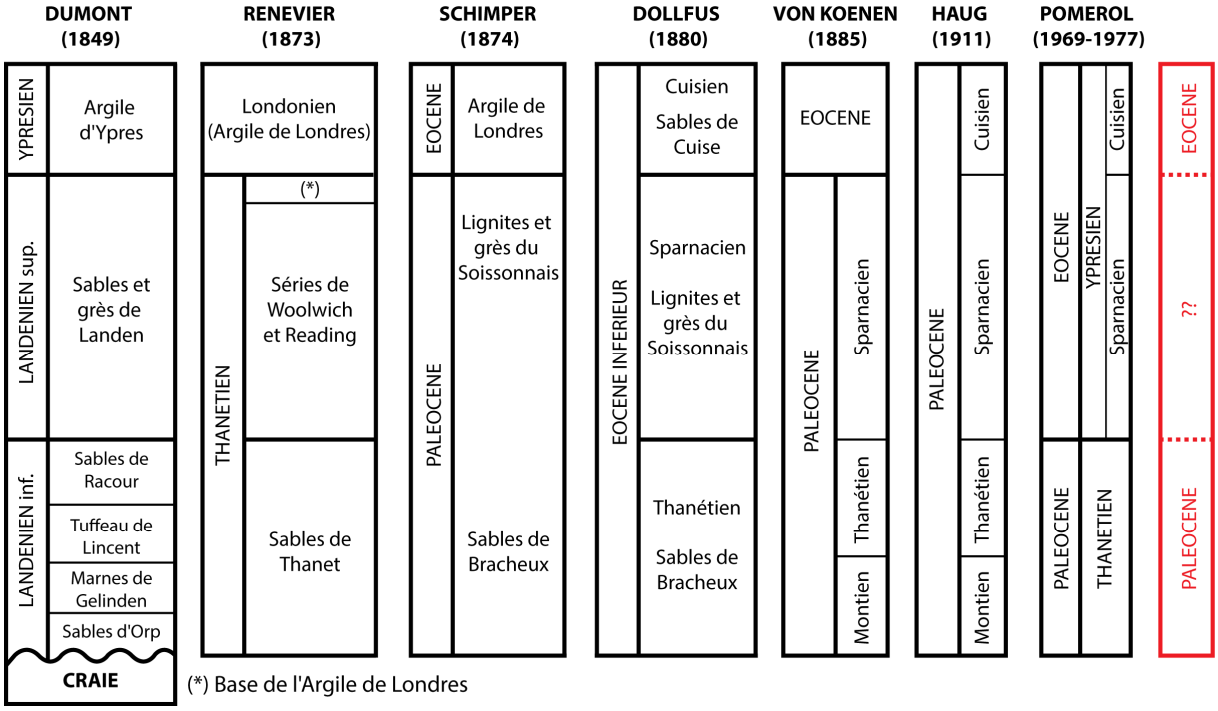


Figure I.3: Les principales étapes de la description et des corrélations lithostratigraphiques entre les étages autour de la limite Paléocène/Eocène (modifiée d'après Berggren *et al.,* 1995 ; Aubry, 2000 ; Aubry *et al.*, 2003). Le cadre rouge indique l'incertitude qui régnait autour de la limite Paléocène-Eocène avant les années 2000.

Les bases d'une définition stratigraphique fiable de la limite Paléocène-Eocène viendront de l'Amérique du Nord. En effet, dans la première moitié du XXè^{me} siècle, les paléontologues découvriront les plus vieux fossiles de mammifères ''modernes'' d'Amérique du Nord au sein de couches datant du début du Paléogène. Ainsi, en 1941, le comité ''Wood'' localise la limite P/E à la limite entre la dernière biozone à mammifères archaïques (Clarkforkien) et la première biozone à mammifères modernes (Wasatchien ; Wood *et al.*, 1941 ; Fig. I.4). Cette définition va finir par convaincre les stratigraphes européens de l'utilité du concept de Paléocène. Ainsi, Pomerol (1969, 1977), s'appuyant sur la similitude de la faune du conglomérat de Meudon et de celle du Wasatchien d'Amérique du Nord, proposa de placer la limite P/E à la base du Sparnacien.

Cependant, ces critères stratigraphiques ne pouvaient être utilisés qu'en domaine continental, de sorte que dans les années 1980, alors que la limite inférieure du Paléocène va être fixée par le pic de concentration en iridium lié à la crise Crétacé/Paléogène, la limite supérieure n'est

toujours pas définie de manière rigoureuse (Aubry, 2000). En 1989, un groupe de travail est chargé par la sous-commission internationale de stratigraphie du Paléogène (ISPS, International Subcommission on Paleogene Stratigraphy, qui dépend de la commission internationale de stratigraphie) de proposer des critères pour fixer la limite P/E.

Le premier élément est apporté par Kennett et Stott (1991) avec la découverte d'excursions isotopiques négatives de l'oxygène et du carbone dans des tests de foraminifères planctoniques de la fin du Paléocène qui coïncident avec une extinction massive de foraminifères benthiques (Fig. I.2). Koch *et al.* (1992) démontrent ensuite le caractère global de ces excursions grâce à des travaux sur des nodules pédogéniques et des dents de mammifères. La limite P/E est marquée par une excursion isotopique du carbone (CIE, Carbon Isotope Excursion) négative, qui coïncide avec un réchauffement global, le PETM, révélé par l'excursion isotopique négative de l'oxygène (Kennett et Stott, 1991). D'autres études vont démontrer peu après que la CIE est aussi enregistrée par les carbonates lacustres et pédogénétiques (Cojan *et al.*, 2000), la matière organique marine (Stott, 1992 ; Dupuis *et al.*, 2003) et terrestre (Stott *et al.*, 1996 ; Magioncalda *et al.*, 2001, 2004).

En 2000, le groupe de travail soumet à l'ISPS une dizaine de critères pouvant caractériser la limite P/E tels : la limite des biozones à nannoplancton NP9/NP10, la base de l'étage du Sparnacien et la base de la CIE (Aubry, 2000). Cette dernière ayant l'avantage d'être enregistrée dans les domaines marin et continental à la fois dans les carbonates et la matière organique, elle est choisie par la majorité des membres de l'ISPS comme critère définissant la limite Paléocène-Eocène (annexe A ; Dupuis *et al.*, 2003 ; Aubry *et al.*, 2007).

I.1.2 Critères de reconnaissance de la limite Paléocène-Eocène

Après la décision de l'ISPS, les géologues ont pu affiner la position stratigraphique et absolue de la limite P/E. La datation radiométrique (U-Pb sur Zircons) d'une couche de cendres déposée au cours du PETM, a permis de dater la limite P/E à 55,73 – 55,96 Ma (Charles *et al.*, 2011). La durée de la CIE, et donc du PETM, a été estimée entre 150 et 220 ka par cyclostratigraphie (Röhl *et al.*, 2007 ; Storme *et al.*, 2012a) et entre 120 et 220 ka par l'évaluation du flux extraterrestre de ^{3}He (Farley et Eltgroth, 2003 ; Murphy *et al.*, 2010). D'un point de vue stratigraphique, la CIE est située dans la magnétozone C24r, dans la biozone à foraminifères planctoniques P5, dans la biozone à nannoplancton calcaire NP9b et dans la biozone Aau pour les dinokystes (Fig. I.4 ; Aubry *et al.*, 2007). De plus, l'intervalle de la CIE correspond strictement aux biozones à mammifères WA0 et MP7, respectivement pour l'Amérique du Nord et l'Europe de l'Ouest (Fig. I.4).

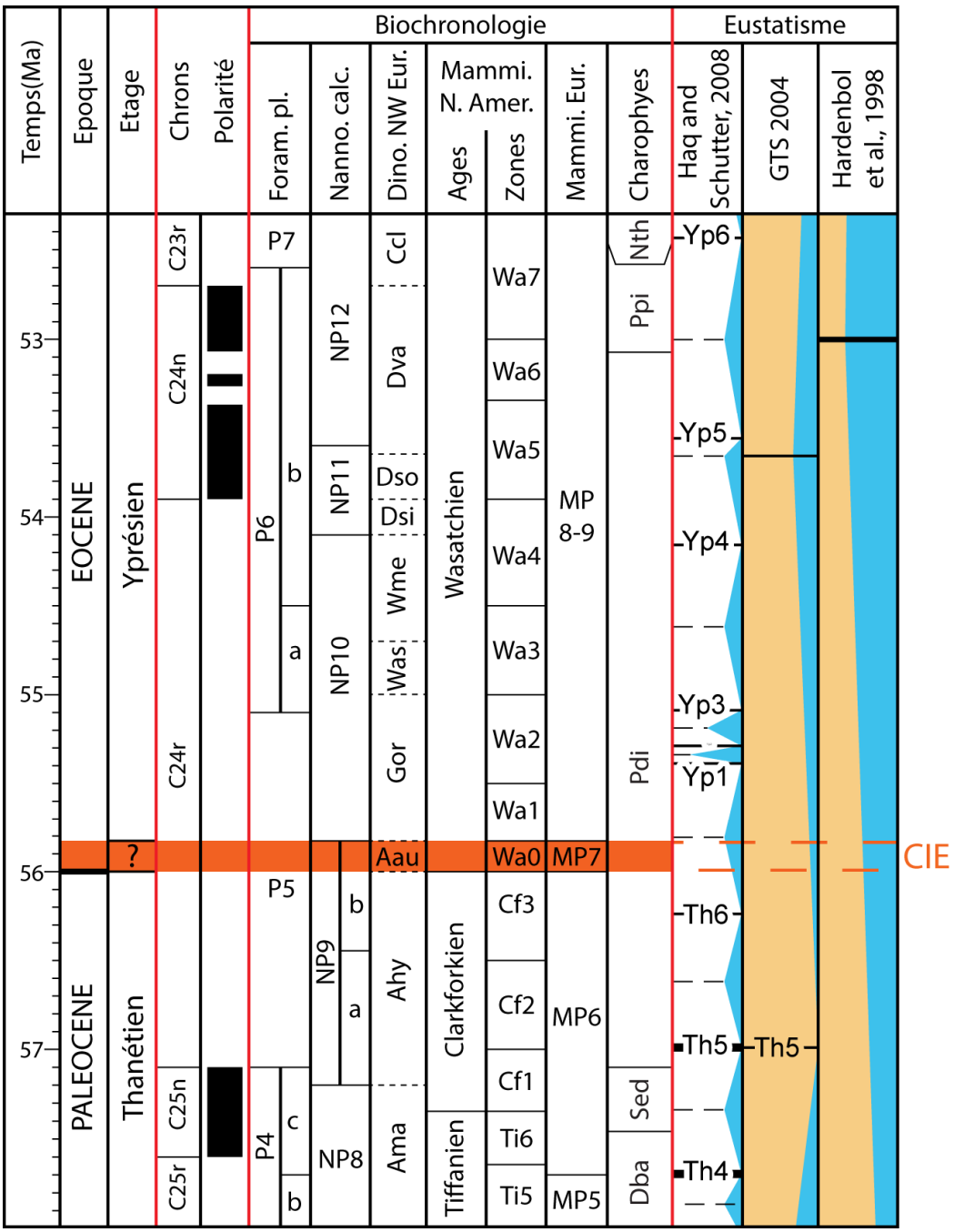


Figure I.4 : Chronozones, biozones et séquences eustatiques autour de la limite Paléocène-Eocène. Biochronologie, de gauche à droite : biozones à foraminifères planctoniques ; biozones à nannofossiles calcaires ; biozones à dinoflagellés de l'Europe du Nord-Ouest; âges et biozones à mammifères terrestres d'Amérique du Nord ; biozones à mammifères terrestres d'Europe de l'Ouest ; biozones à charophytes. Séquences eustatiques : les pics bleus correspondent aux surfaces d'inondation maximale, les pics blancs ou orangés correspondent aux limites de séquences. GTS 2004 : Geological Time Scale 2004 (Gradstein et al., 2004). L'intervalle orangé correspond à celui de la CIE. D'après Powell, 1992 ; Aubry, 2000 ; Gingerich, 2003 ; Aubry *et al.*, 2007 ; Vandenberghe *et al.*, 2012. Ama : *Alisocysta margarita* ; Ahy : *Apectodinium hyperacanthum*; Aau : *Apectodinium augustum*; Gor : *Glaphyrocysta ordinata*; Was : *Wetzeliella astra*; Wme : *Wetzeliella meckelfeldensis*; Dsi : *Dracodinium simile*; Dso : *Dracodinium solidum*; Dva : *Dracodinium varielongitudinum*; Ccl : *Charlesdowniea coleothrypta*. Dba : *Dughiella bacillaris* ; Sed : *Sphaerochara edda* ; Pdi : *Peckichara disermas* ; Ppi : *Peckichara piveteaui* ; Nth : *Nitellopsis* (*Tectochara*) *thaleri*.

La CIE a une amplitude qui varie de -2,5 à -6,5 ‰ en fonction de la provenance du carbone analysé (i.e. carbonate, matière organique, etc. ; McInerney et Wing, 2011). Elle est subdivisée en trois parties (Fig. I.5) dont les durées ont été évaluées par cyclostratigraphie (Röhl *et al.*, 2007) et le flux de ^{3}He (Murphy *et al.*, 2010) :

- **l'initiation** (i.e. la brusque chute du $\delta^{13}C$) ou ''onset'' en constitue la première partie et aurait duré entre 8 et 23 ka (Bowen *et al.*, 2001 ; Magioncalda *et al.*, 2004 ; Zachos *et al.*, 2005) ;

- le **corps** ou ''body'', caractérisé par une relative stabilité des valeurs du $\delta^{13}C$ et qui aurait duré environ 110 ka (Aziz *et al.*, 2008 ; Murphy *et al.*, 2010) ;

- le **rétablissement** ou ''recovery'' (i.e. le retour à des valeurs comparables à celles de la fin du Paléocène) constitue la troisième partie de la CIE, marquant la fin du PETM, et a eu une durée estimée entre 42 et 83 ka (Aziz *et al.*, 2008 ; Murphy *et al.*, 2010) ;

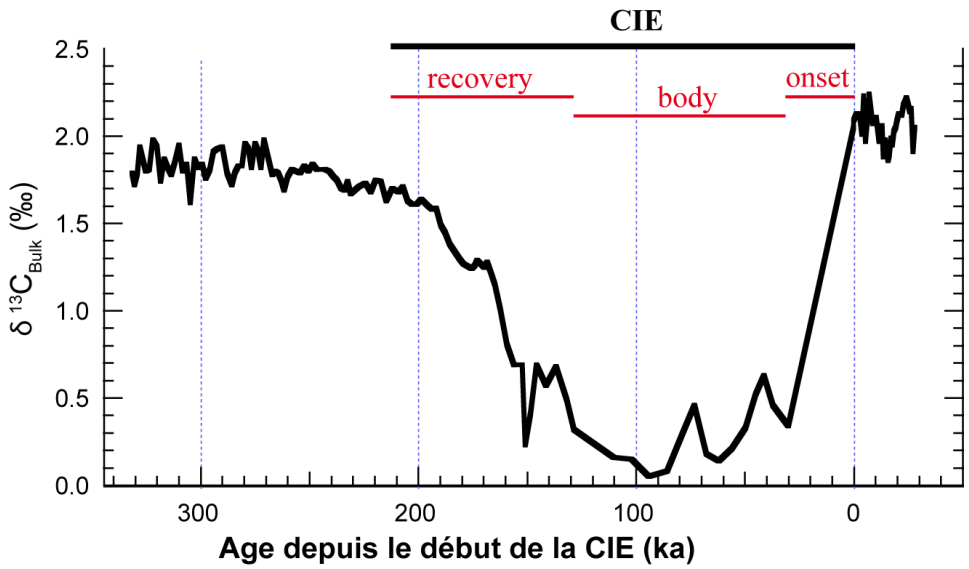


Figure I.5 : Evolution du $\delta^{13}C$ des carbonates totaux au site ODP 1266 par rapport au temps estimé par la méthode d'estimation du flux extraterrestre de ^{3}He (Murphy *et al.*, 2010, modifiée).

En plus de la CIE, des critères stratigraphiques secondaires de reconnaissance du PETM ont été établis :

- **L'extinction globale majeure des foraminifères benthiques (BFE, Benthic Foraminiferal Event)**. Cette crise a été la plus importante subie par les foraminifères

benthiques d'eaux profondes depuis le Crétacé moyen, avec un taux d'extinction de plus de 50 % (Kennett et Stott, 1991 ; Kaiho *et al.*, 1996 ; Thomas, 1998). Sa coïncidence avec la CIE et le PETM a été mise en évidence par Kennett et Stott (1991) ;

- **Un assemblage de foraminifères planctoniques spécifique au PETM (PFET, Planktic Foraminifera Excursion Taxa)**. Dans les sites de basses latitudes, l'intervalle de la CIE est caractérisé par les taxons *Acarinina africana, A. sibaiyaensis* et *Morozovella allisonensis* (Kelly *et al.*, 1998 ; Norris et Röhl, 1999) ;

- **Un assemblage de nannoplancton calcaire spécifique au PETM : l'assemblage à *Rhomboaster – Discoaster araneus* (RD)**. Il comprend plusieurs taxons à morphologie inhabituelle et stratigraphiquement restreints tels que *Discoaster araneus* et *Rhomboaster calcitrapa* (Aubry *et al.*, 2000 ; Aubry *et al.*, 2007). Cependant le RD est géographiquement restreint aux océans Atlantique et Téthys et aux parties occidentales des océans Indien et Pacifique ;

- **L'acmé à dinoflagellés du genre *Apectodinium***. La limite P/E est marquée par un changement global dans la diversité des dinoflagellés, passant d'assemblages diversifiés, avec peu d'espèces du genre *Apectodinium,* à des assemblages peu diversifiés, nettement dominés par différentes espèces d'*Apectodinium* (Bujak et Brinkhuis, 1998). Ce changement constitue l'acmé à *Apectodinium* spp. qui coïncide avec la CIE (Crouch *et al.*, 2003). Il semblerait cependant que des acmés à *Apectodinium* spp. régionales soient observées dans d'autres niveaux avant et après la limite P/E (Bujak et Brinkhuis, 1998 ; Sluijs *et al.*, 2007a). Ainsi, l'acmé à *Apectodinium* spp. seule ne peut constituer un critère suffisant du PETM (Aubry *et al.*, 2007) ;

- **L'évènement de dispersion des mammifères à la limite P/E (MDE, Mammal Dispersal Event)**. Sur les continents, l'apparition et la migration des plus anciennes espèces des ordres modernes de mammifères, tels les primates, a lieu durant le PETM (Gingerich, 2003, 2006 ; Smith *et al.*, 2006). Ces espèces caractérisent la biozone du Wasatchien 0 (Wa0 ; Fig. I.4 ; Gingerich, 2003).

C'est la présence de la majorité de ces critères ainsi que l'absence apparente de hiatus dans la coupe de la carrière de Dababiya (Egypte) qui a amené l'ISPS à choisir ce site comme point

stratotypique mondial (GSSP ; Global Standard Stratotype-section and Point) de la limite Paléocène-Eocène (Dupuis *et al.*, 2003 ; Aubry *et al.*, 2007).

Maintenant que le cadre stratigraphique de la limite Paléocène-Eocène est posé, les caractéristiques du PETM peuvent être abordées.

I.2 Le maximum thermique de la limite Paléocène Eocène

Une des raisons pour lesquelles le PETM est étudié tient au fait qu'il présente des similitudes avec le réchauffement actuel, notamment en ce qui concerne les causes de ces deux évènements (McInerney et Wing, 2011).

I.2.1 Causes

La communauté scientifique est généralement d'accord pour affirmer que la CIE résulte d'une injection massive de gaz à effet de serre très appauvris en ^{13}C (Dickens *et al.*, 1997 ; Sluijs *et al.*, 2007b ; McInerney et Wing, 2011). Ce carbone ajouté est très probablement d'origine organique car celui-ci est plus appauvri en ^{13}C que le carbone dégazé par les volcans, l'autre grande source d'émission de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (Dickens *et al.*, 1997 ; Kump et Arthur, 1999 ; McInerney et Wing, 2011).

La source et la quantité de carbone injecté font encore l'objet de débats dans la communauté travaillant sur le PETM. Voici une liste non-exhaustive des sources proposées :

- **Hydrates de méthane**. Ce sont des molécules de méthane piégées par des molécules d'eau sous forme de glace, présentes dans les sédiments des fonds océaniques. Bien que stables dans ces conditions, une modification de la température ou de la pression peut les déstabiliser, entrainant le relargage de méthane sous forme gazeuse (Dickens *et al.*, 1995, 1997 ; Dickens 2003). Ce méthane est principalement d'origine microbienne et possède un $\delta^{13}C$ généralement inférieur à -60 ‰ VPDB (Kvenvolden, 1993) ;

- **Méthane thermogénique**. L'intrusion de magma dans des sédiments riches en MO de l'Atlantique Nord aurait entrainé la libération de méthane thermogénique dont le $\delta^{13}C$ est proche de -30 ‰ VPDB (Svensen *et al.*, 2004, 2010) ;

- **Oxydation de la MO suite à l'émersion de plates-formes épicontinentales**. L'émersion d'une plate-forme continentale suite à un mouvement tectonique et/ou

la baisse du niveau marin causerait une oxydation rapide (<20 ka) de la MO, ce qui libérerait du CO_2 au $\delta^{13}C$ d'environ -22 ‰ VPDB (Gavrilov *et al.*, 1997 ; Higgins et Schrag, 2006) ;

- **Dégel du permafrost**. DeConto *et al.* (2012) évoquent la possibilité qu'au Paléocène une grande partie de l'Antarctique était recouverte par le permafrost et des tourbières stockant une grande quantité de carbone. Un réchauffement initial à la fin du Paléocène aurait alors entrainé le dégel du permafrost et la dessiccation de la tourbe, libérant ainsi une grande quantité de CO_2 avec un $\delta^{13}C$ d'environ -30 ‰ VPDB (DeConto *et al.*, 2012) ;

- **Feux de forêts.** La combustion de grandes quantités de charbons et de tourbes accumulées durant le Paléocène, libérant de grandes quantités de CO_2 avec un $\delta^{13}C$ d'environ -22 ‰, aurait pu résulter d'une augmentation de la concentration en O_2 dans l'atmosphère, d'un climat plus sec ou de la surrection de bassins charbonniers (Kurtz *et al.*, 2003).

- **Impact météoritique.** Kent *et al.* (2003) a évoqué la possibilité qu'un impact météoritique se soit produit à la limite P/E. Celui-ci aurait alors volatilisé une grande quantité de carbone appauvri en ^{13}C.

Il est probable que ces différentes sources aient toutes plus ou moins contribué à la CIE. Cependant, la déstabilisation des hydrates de méthane, le relargage de méthane thermogénique, l'émersion de plates-formes épicontinentales et le dégel du permafrost nécessitent qu'il y ait eu un bouleversement initial les déclenchant. Il est possible que celui-ci soit lié à la forte activité volcanique qui commença à la fin du Paléocène, conséquence de l'ouverture de l'Atlantique Nord (Knox, 1998 ; Roberts *et al.*, 2009). Ainsi, cette dernière aurait engendré une libération régulière de CO_2 entrainant une augmentation des températures atmosphériques et océaniques, ce qui aurait eu pour conséquence de modifier la circulation océanique et, *in fine*, la déstabilisation des hydrates de méthane.

Quant à la masse de carbone libérée dans le système océan-atmosphère, en considérant une amplitude moyenne de -4,6 ‰ pour la CIE, McInerney et Wing (2011) ont estimé qu'elle aurait été comprise dans une fourchette allant de 4 300 à 15 400 Pg (1 Pg = 10^{15} g), soit 4,3 à 15,4 Gt en fonction de la source du carbone libéré, et ce, en moins de 20 ka. D'ici l'année 2400, on estime que l'Homme aura relâché près de 5 000 Pg de carbone dans l'atmosphère depuis la révolution industrielle si les émissions de gaz à effet de serre restent au niveau actuel (Caldeira et Wicket, 2003 ;

Zachos *et al.*, 2008). Le réchauffement climatique actuel pourrait ainsi être d'une amplitude similaire à celle du PETM. En étudiant les conséquences de celui-ci sur les environnements et la biosphère, on disposerait donc d'un exemple des effets du réchauffement actuel sur ceux-ci, bien qu'il soit beaucoup plus rapide que le PETM.

I.2.2 Conséquences

Le PETM, qui fut un réchauffement global de 5 à 7 °C (Bowen *et al.*, 2001 ; Wing *et al.*, 2005 ; McInerney et Wing 2011), a eu de nombreuses conséquences sur les environnements dont :

- Une augmentation de 5 à 8 °C des températures des eaux marines de surfaces, l'augmentation ayant été plus importante aux hautes latitudes qu'aux basses latitudes (Kennett et Stott, 1991 ; Zachos *et al.*, 2001 ; Sluijs *et al.*, 2006). Les eaux marines profondes ont elles aussi subies une augmentation des températures d'environ 5 °C (Kennett et Stott, 1991 ; Zachos *et al.*, 2001)

- Une acidification des océans qui a entrainé une remontée de 500 à 2 000 m de la lysocline (Zachos *et al.*, 2005). Cette acidification est une conséquence de l'augmentation de la concentration en CO_2 des océans (Zachos *et al.*, 2005).

- Des changements importants des conditions hydrologiques avec une saisonnalité accrue aux moyennes latitudes (Pagani *et al.*, 2006 ; Schmitz et Pujalte, 2007 ; Smith *et al.*, 2007 ; Collinson *et al.*, 2009). Celle-ci aurait entraîné une augmentation des apports détritiques à ces latitudes.

- L'extinction globale majeure des foraminifères benthiques (cf. partie I.I.2). Celle-ci semble liée à l'acidification et à l'augmentation de la température des océans qui ont profondément touché les milieux de vie des foraminifères benthiques (Kennett et Stott, 1991 ; Thomas, 1998 ; Zachos *et al.*, 2005).

- L'acmé à dinoflagellés du genre *Apectodinium* (cf. partie I.I.2). Avant le PETM, *Apectodinium* était un genre de dinoflagellé subtropical hétérotrophe restreint aux basses latitudes (Sluijs *et al.*, 2006). Tandis que la présence de ces dinoflagellés à toutes les latitudes durant le PETM est probablement liée à l'augmentation des températures des eaux de surface, la prolifération de ces organismes hétérotrophes semble due à de plus importants apports en nutriments près des continents (Crouch *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2007a).

- L'apparition et la dispersion des nouveaux ordres de mammifères que sont les Artiodactyles (ongulés possédant un nombre pair de doigts par membre tels les ruminants), les Périssodactyles (ongulés possédant un nombre impairs de doigts aux membres postérieurs tels les équidés) et les Primates (Gingerich, 1989, 2003, 2006 ; Smith *et al.*, 2006).

- Des changements plus ou moins importants dans les assemblages de flore des moyennes et des hautes latitudes avec une tendance vers la diminution du nombre de conifères durant le PETM (Wing *et al.*, 2005 ; Sluijs *et al.*, 2006 ; Schouten *et al.*, 2007 ; Smith *et al.*, 2007). La végétation de basses latitudes serait, elle, marquée par une augmentation de la diversité des Angiospermes (Jaramillo *et al.*, 2010).

Ainsi, l'étude des crises paléoclimatiques est essentielle pour estimer les conséquences du réchauffement climatique actuel. Parmi ces crises, le maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène possède des points communs avec le réchauffement actuel. En effet, ils sont tous deux la conséquence d'un relargage massif de gaz à effet de serre et se sont produits rapidement à l'échelle des temps géologiques (cf. partie I.2.1).

Grâce aux longs et nombreux travaux visant à définir strictement la limite Paléocène-Eocène, le PETM dispose d'un cadre stratigraphique fiable : l'excursion isotopique négative du carbone, qui est enregistrée dans les carbonates et la MO notamment (cf partie I.1.1). Plusieurs évènements biologiques, telle l'apparition des ordres modernes de mammifères, viennent renforcer ce cadre stratigraphique (cf partie I.1.2). Ces évènements sont d'ailleurs les reflets des changements environnementaux et climatiques causés par le PETM.

Actuellement, si ces changements sont bien documentés dans le domaine marin, ils sont encore peu connus en domaine continental et lagunaire, surtout en Europe. Pourtant, l'Europe du Nord-Ouest comporte plusieurs bassins actifs à cette époque qui montrent des dépôts continentaux représentatifs d'environnements allant du fleuve à la lagune en passant par des marécages côtiers. L'étude de ces faciès, qui correspondent à ceux de l'étage du Sparnacien tel que défini par Dollfus (1880), peut donc s'avérer importante dans la compréhension des conséquences du PETM sur les environnements continentaux.

I.3 Objectifs de cette étude

Les objectifs de cette étude sont :

- **Documenter l'étendue et les caractéristiques de la CIE dans les faciès sparnaciens**. Si des études récentes ont mis en évidence l'onset de la CIE dans les faciès sparnaciens des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire (Sinha 1997, Thiry et Dupuis, 1998; Magioncalda, 2004 ; Thiry *et al.*, 2006 ; Storme *et al.*, 2012b), l'extension du ''body'' et de la ''recovery'' de la CIE fait encore l'objet de discussions (Kraus *et al.*, 2013 ; Storme, 2013). Or, dans le ''Sparnacien'' où les variations latérales et horizontales de faciès sont fréquentes, des changements de producteurs de la MO peuvent entraîner une mésestimation de la durée de la CIE. En étudiant la composition isotopique en carbone de molécules spécifiques, on pourrait s'affranchir de ces changements de sources, et préciser l'étendue de la CIE.

- **Documenter les changements environnementaux qui se sont produits autour de la limite P/E.** Alors que les effets du PETM sur les milieux de dépôts marins sont bien connus, ils restent encore méconnus dans les domaines continentaux et lagunaires. De même, notre connaissance des changements floristiques qui se produisent à la limite Paléocène-Eocène demande à être améliorée. Les dépôts sparnaciens offrent un large éventail de milieux de dépôts, allant de la plaine d'inondation au marécage côtier. De plus, la plupart de ces dépôts sont riches en MO, qui est un très bon enregistreur des changements environnementaux. L'étude de la MO sédimentaire de sites du ''Sparnacien'' devrait donc préciser les changements de milieux et de végétation qui se produisent au PETM au sein de différents types d'environnements continentaux et lagunaires.

- **Documenter la nature et l'importance des changements hydrologiques qui se sont produits autour de la limite P/E dans les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire.** Le PETM n'a pas eu le même effet sur toute la surface de la Terre. Ainsi, alors qu'en Tanzanie le PETM est marqué par des conditions arides (Handley *et al.*, 2012), en Italie il est caractérisée par des conditions plus humides qu'à la fin du Paléocène (Tipple *et al.*, 2011). Cet objectif pourra être atteint en étudiant les cortèges moléculaires et la composition isotopique en hydrogène de molécules spécifiques.

- **Evaluer la variabilité spatiale de l'impact du PETM.** Pour remplir cet objectif, j'ai sélectionné un couple de sites par bassin : la coupe de Vasterival et du sondage Phare d'Ailly pour le Bassin de Dieppe-Hampshire, et les sondages de Beaurains et de Porquericourt pour le Bassin de Paris. Les deux sites de chaque bassin seront d'abord comparés entre eux pour estimer la variabilité des conséquences du PETM par bassin ; puis je comparerai chaque couple de sites pour en évaluer la variabilité régionale.

II. Sites d'étude

Afin d'atteindre les objectifs énoncés précédemment, les sites d'étude sélectionnés doivent répondre à trois critères principaux :

- La présence de la CIE doit y être avérée, ou au moins supposée, pour être sûr que le PETM y soit enregistré.
- La teneur en matière organique (MO) sédimentaire doit y être relativement forte (au moins 0,5 % en moyenne). En effet, dans cette thèse je m'intéresse à la MO, or, certaines méthodes d'analyses ne peuvent fonctionner de façon optimale que si la teneur en MO est suffisante (voir chapitre III).
- Ils doivent représenter des milieux de dépôts continentaux et lagunaires variés pour discuter des effets du PETM sur différents types d'environnements.

Or, les faciès sparnaciens, largement répartis dans les Bassins parisien et de Dieppe-Hampshire, présentent de nombreux sites répondant à ces 3 critères.

Dans ce chapitre, je commencerai par rappeler brièvement le contexte géologique de ces bassins avant de détailler les principaux faciès du Sparnacien. Enfin, les sites d'études sélectionnés seront détaillés de même que les raisons pour lesquelles ils l'ont été.

II.1 Contexte géologique

Les dépôts marins et continentaux de l'Europe du Nord-Ouest ont servi de référence pour l'établissement de la stratigraphie mondiale du Paléogène (cf. partie I.1.1). Plus particulièrement, des études récentes sur les dépôts sparnaciens y ont démontré la présence de la CIE (Sinha 1997, Thiry et Dupuis, 1998; Magioncalda, 2004 ; Thiry *et al.*, 2006 ; Storme *et al.*, 2012b). Or le ''Sparnacien'' est connu pour ses couches riches en MO tels les Lignites du Soissonnais (Aubry *et al.*, 2005). Les Bassins parisien et de Dieppe-Hampshire présentant un large éventail de dépôts continentaux et lagunaires sparnaciens, leur étude est susceptible de préciser les changements environnementaux et climatiques se produisant autour de la limite Paléocène-Eocène.

Dans cette partie, je vais commencer par rappeler brièvement le contexte géologique de l'Europe du Nord-Ouest, avant de détailler celui des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire.

II.1.1 Contexte géologique de l'Europe du Nord-Ouest

La fin du Paléocène est marquée par une transgression marine globale de long terme d'une amplitude d'une trentaine de mètres (Fig. I.4 ; Vandenberghe *et al.*, 2012). Cependant, le panache mantellique proto-islandais, qui est lié à l'ouverture de l'Atlantique Nord, entraîne une surrection régionale de l'Europe du Nord-Ouest au Paléocène terminal (Knox, 1996). Ceci a eu pour conséquence une rapide et forte chute du niveau marin relatif régional induisant l'émersion de nouvelles terres, l'isolement partiel des bassins de la Mer du Nord et des Féroé–Shetland et l'installation de conditions dysoxiques dans les eaux profondes de ces bassins (Fig. II.1 ; Knott *et al.*, 1993 ; Knox, 1996 ; 1998). Ce soulèvement fut tel qu'il provoqua l'apparition d'un passage émergé entre l'Europe et l'Amérique du Nord, ouvrant la voie à la migration des nouveaux ordres de mammifères apparus à cette période (Fig. I.6 ; Godinot, 1982 ; Knox, 1996 ; Smith *et al.*, 2006 ; McInerney et Wing 2011).

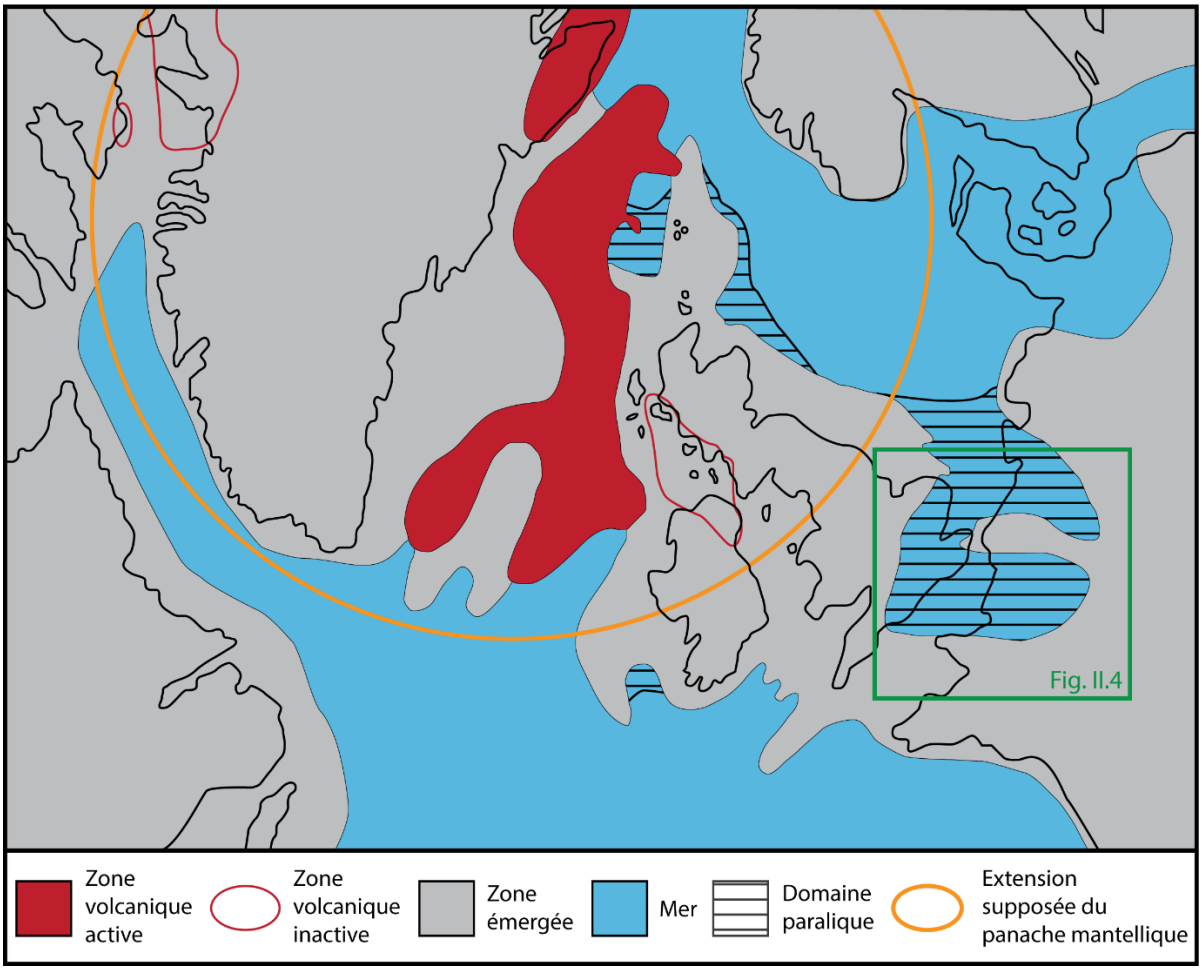


Figure II.1 : Reconstitution paléogéographique de la région Atlantique Nord (modifiée d'après Knox, 1996 ; 1998 et Thiry et Dupuis, 1998)

Le sud du Bassin de la Mer du Nord est alors constitué de plusieurs sous-bassins tels le Bassin de Londres, le Bassin belge, le Bassin de Dieppe-Hampshire et le Bassin parisien (Fig. II.2). Au Paléocène terminal et à l'Eocène basal, ces bassins accueilleront des alternances de sédiments continentaux et lagunaires caractéristiques des faciès sparnaciens, conséquences des variations rapides du niveau marin relatif (Dupuis *et al.*, 2011). Outre ces variations de faciès au cours du temps, les dépôts sparnaciens des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire montrent de fortes variations latérales de faciès qui traduisent une paléogéographie complexe à cette époque (Pomerol, 1978 ; Dupuis, 1979 ; Aubry *et al.*, 2005).

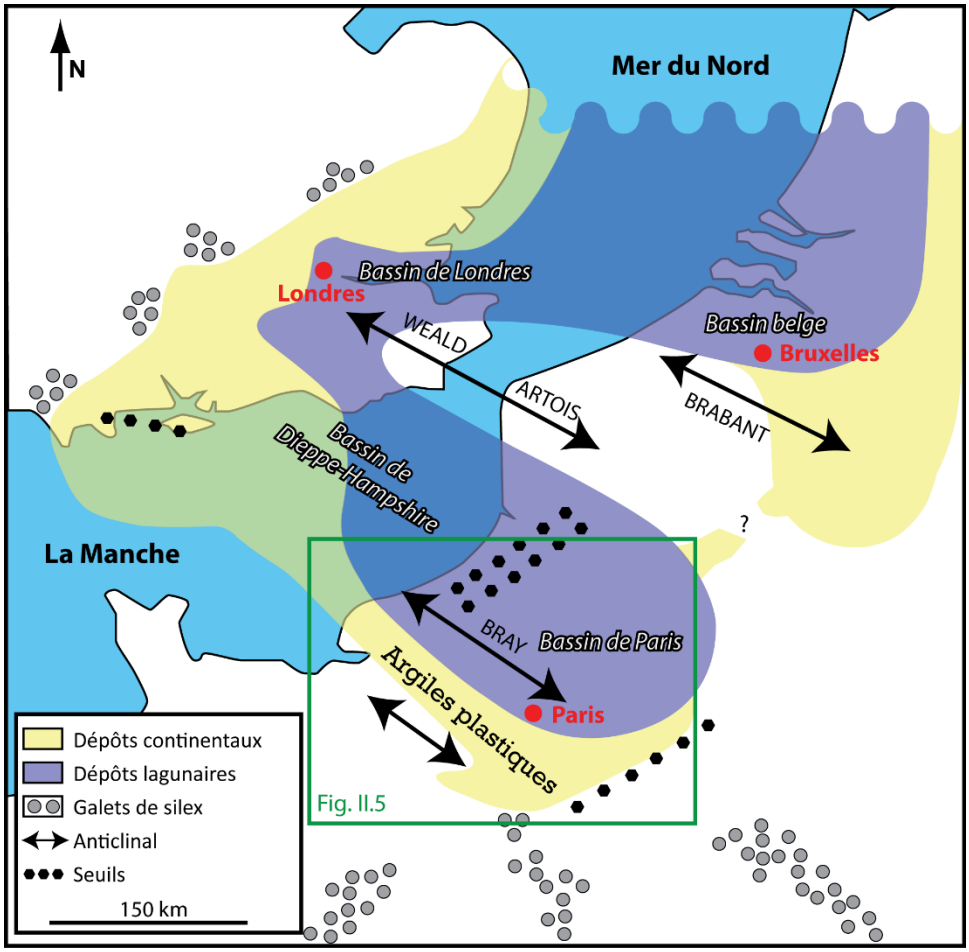


Figure II.2 : Paléogéographie du Sud du Bassin de la Mer du Nord au début de l'Eocène (modifiée d'après Dupuis et Thiry, 1998 et Smith *et al.*, 2011)

II.1.2 Les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire

Le Bassin parisien est un bassin intra-cratonique semi-circulaire, de 600 km de diamètre, initialement soumis à un régime de subsidence thermique, qui a vu le jour lors d'une période de rifting à la limite Permien-Trias, après l'effondrement de la chaîne varisque (Brunet et Le Pichon, 1982 ;

Guillocheau *et al.,* 2000). Au Mésozoïque, le bassin de Paris se trouve successivement sous influence de la Mer germanique, de la Téthys occidentale et de l'Atlantique (Pomerol, 1977 ; 1978 ; Brunet et Le Pichon, 1982 ; Guillocheau *et al.,* 2000). C'est à partir du Crétacé supérieur que la phase pyrénéenne de l'orogénèse alpine va entraîner une diminution progressive de l'influence téthysienne sur le Bassin de Paris (Pomerol, 1978 ; Guillocheau *et al.*, 2000). Ce dernier sera alors essentiellement dominé par les influences de la Mer du Nord, et ce, jusqu'au Lutétien moyen (Brunet et Le Pichon, 1982 ; Guillocheau *et al.*, 2000).

A partir du Cénomanien, la subsidence régionale subit sa dernière accélération, se dépose alors la série crayeuse (plus ou moins riche en silex) jusqu'à la fin du Maastrichtien (Juignet, 1974 ; Quesnel *et al.*, 1996, 2007 ; Lasseur et Coueffe, 2007), craie ''sénonienne'' qui servira de substrat aux premiers faciès du Paléogène (Mégnien, 1980 ; Guillocheau *et al.*, 2000). Cette période est marquée par des épisodes compressifs et extensifs liés à la phase pyrénéenne de l'orogénèse alpine, qui entraîneront la réactivation de structures de directions varisques et la création de paléoreliefs dans le Bassin de Paris (Cavelier et Pomerol, 1979; Mégnien 1980 ; Quesnel, 1997 ; Guillocheau *et al.,* 2000).

Au cours du Danien, la mer va progressivement envahir le bassin, submergeant partiellement les seuils comme l'anticlinal du Bray (Cavelier et Pomerol, 1979). Cet épisode est suivi d'une période d'émersion du bassin marquée par une intense altération et érosion (Quesnel, 1997). Celle-ci va transformer la majeure partie du Bassin de Paris en une plaine au faible gradient altitudinal qui sera particulièrement sensible aux variations du niveau marin (Cavelier et Pomerol, 1979 ; Guillocheau *et al*., 2000). Au Thanétien, la mer envahit progressivement le bassin, dont elle recouvrira la moitié nord. Les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire sont alors largement connectés à la Mer du Nord (Pomerol, 1978 ; Mégnien, 1980).

Ainsi, à la limite Paléocène-Eocène, les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire étaient le lieu d'une sédimentation très variée découlant de contextes tectoniques et eustatiques fortement influencés par les phénomènes tectoniques liés à l'ouverture de l'Atlantique Nord (Aubry *et al.*, 2005). Ces sédiments continentaux à lagunaires enregistrent alors d'importantes variations latérales et verticales de faciès. C'est le fait que ces dépôts continentaux et lagunaires soient situés entre les sables marins du Thanétien et du Cuisien (i.e. Yprésien s. s.) qui a notamment conduit Dollfus à définir l'étage du Sparnacien en 1880.

II.1.3 Les faciès sparnaciens

Ces faciès ont largement été étudiés au XIX^{ème} siècle, notamment par Charles d'Orbigny qui y découvrit la faune de Meudon (Aubry *et al.*, 2005). Alors que les données paléobotaniques et

palynologiques ont permis d'observer qu'une flore de climat subtropical à tempéré chaud dominait cet intervalle (Schimper, 1874 ; Gruas-Cavagnetto, 1968, 1978 ; Roche, 1970, 1983 ; Cavagnetto, 2000), la rareté des fossiles stratigraphiques et la grande diversité lithologique ont longtemps entretenu la multiplicité des subdivisions locales (Feugueur, 1963 ; Mégnien, 1980) au détriment de la stratigraphie régionale.

Des travaux plus récents ont tenté de clarifier la lithostratigraphie régionale en regroupant les différents dépôts sparnaciens au sein de trois formations (Fig. II.3) définies en suivant les règles stratigraphiques en vigueur (Aubry *et al.*, 2005) :

- **La Formation de Mortemer**. Essentiellement constituée de dépôts détritiques et carbonatés, elle fait suite au retrait de la mer thanétienne qui laisse alors un paysage relativement plat (Aubry *et al.*, 2005). La formation correspond à un court intervalle de temps durant lequel les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire étaient dominés par les environnements fluviatiles, lacustres et palustres. Ces dépôts peuvent être divisés en plusieurs unités régionales, dont : (1) les Marnes à Rognons incluant des sables et argiles à nodules carbonatés, (2) les Marnes Blanches constituées d'alternance de marnes et calcaires lacustres, (3) les Sables et Grès du Pays de Caux composés d'alternance de sables marneux, sables blancs à graviers de silex, grès quartzitique et sables argileux verdâtres, et, (4) le Calcaire d'Ailly caractérisé par des alternances de marnes palustres et lacustres et de calcaires sableux se terminant par des dépôts marécageux riches en MO (Aubry *et al.*, 2005). Cette dernière unité est restreinte au Bassin de Dieppe-Hampshire, tandis que les deux autres se distribuent dans différents endroits du bassin parisien (Fig. II.3)

- **La Formation de Vaugirard**. Elle comprend majoritairement des faciès argileux, dont les Argiles Plastiques, et serait restreinte aux synclinaux de direction hercynienne de l'Ouest et du Sud du Bassin de Paris réactivés à cette période (Fig. II.3 ; Aubry *et al.*, 2005 ; Thiry *et al.*, 2006). Cette formation peut être divisée en deux membres qui seraient en partie du même âge : le Membre de Limay à l'Ouest et le Membre de Provins au Sud (Fig. I.8). Si les deux membres sont constitués d'argiles plastiques, celles du Membre de Limay présentent des traces d'oxydation de paléosols caractéristiques de plaines d'inondations, tandis que celles du Membre de Provins sont généralement restées en conditions réduites, possèdent une fraction silteuse et seraient recouvertes par des sables indiquant des milieux de dépôt lacustre avec un delta progradant (Thiry, 1981 ; Dupuis et Thiry, 1998).

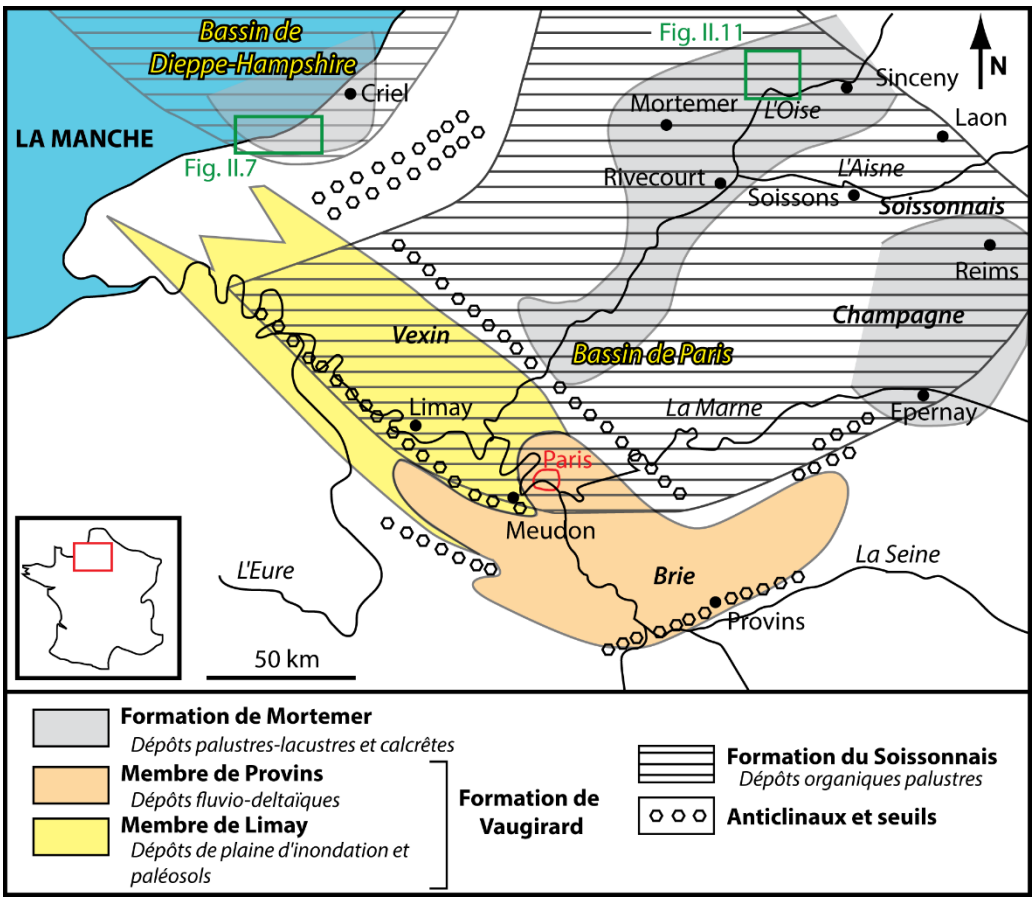


Figure II.3 : Schéma de la distribution des faciès sparnaciens dans les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire et localisation géographique de sites historiques du Sparnacien (d'après Aubry *et al.*, 2005). Les cadres verts correspondent aux secteurs étudiés.

- **La Formation du Soissonnais**. Ayant une extension relativement importante (Fig. II.3), elle est divisée en trois membres :

  – Le Membre du Vexin caractérisé par des alternances d'argiles et sables à débris de coquilles, de lignites et de paléosols. Ces faciès sont le reflet de changements environnementaux fréquents du marécage côtier au domaine marin sous influence tidale en passant par des environnements palustres (Aubry *et al.*, 2005).

  – Le Membre d'Ailly que l'on retrouve dans le Bassin de Dieppe-Hampshire est constitué de fines alternances d'argiles et de sables lumachelliques. Ces dépôts sont caractéristiques d'un milieu lagunaire peu profond sous influence

tidale. Dans certains sites, ces dépôts sont entrecoupés de lignites et de paléosols (Dupuis et Steurbaut, 1987).

– Le Membre des Craquelins, uniquement connu dans le Sud-Est du Bassin de Dieppe-Hampshire, est constitué d'argiles glauconieuses suggérant un environnement de plate-forme externe. Néanmoins la présence de lentilles de sables bioturbés indique un environnement sous influence des vagues de tempêtes. L'attribution de ce membre, qui recouvre le Membre d'Ailly, au ''Sparnacien'' est néanmoins encore controversée (Dupuis, comm. pers.).

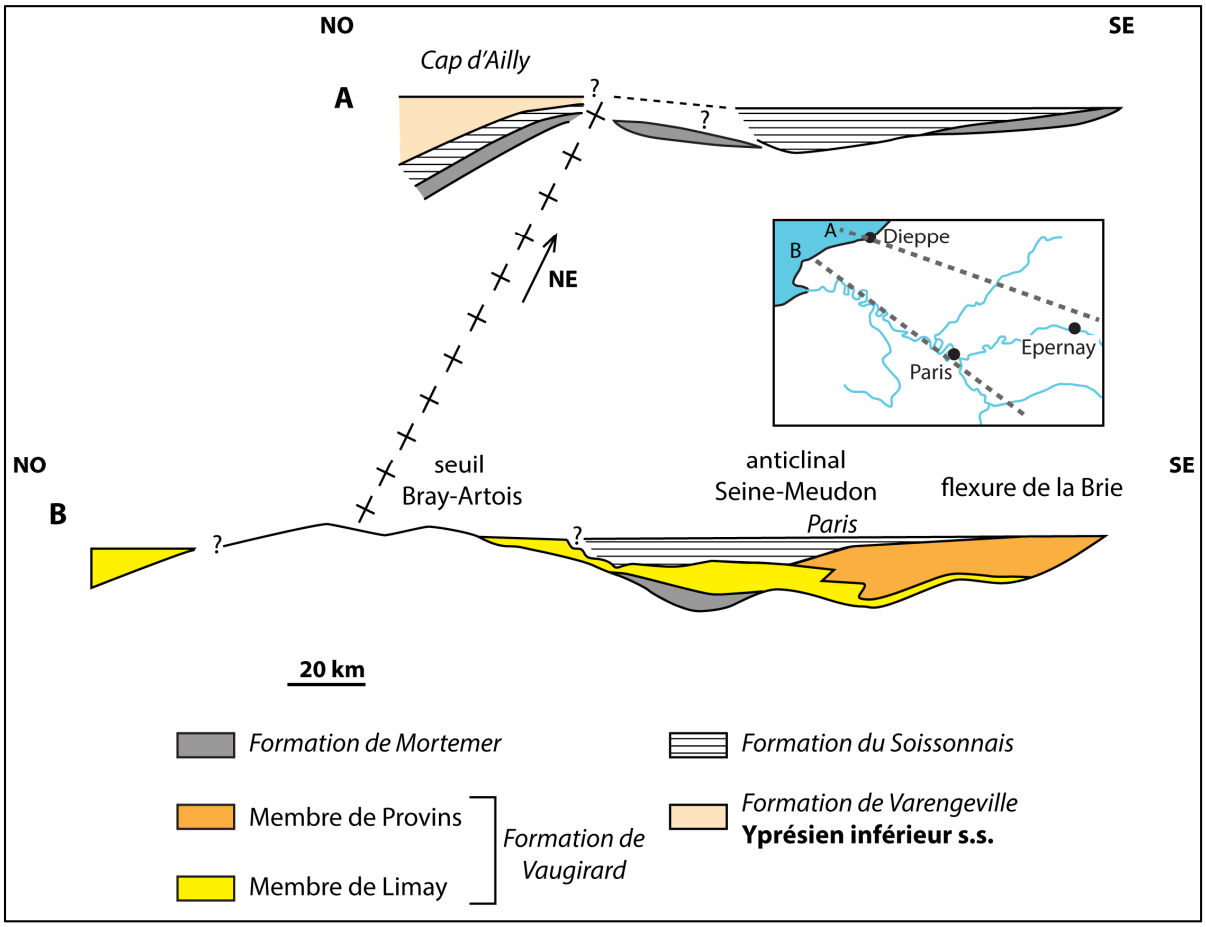


Figure II.4 : Succession lithostratigraphique et relations géométriques des dépôts sparnaciens et yprésiens inférieurs dans les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire. Modifiée d'après Aubry *et al.* (2005)

Les relations géométriques entre les membres et formations décrits ci-dessus ne sont pas encore complètement élucidées. La figure II.4 permet néanmoins de se faire une idée de l'ampleur des variations latérales et verticales de faciès au sein des Bassins parisien et de Dieppe-Hampshire. Le diachronisme des limites entre formations et membres ''sparnaciens'' y apparait notamment. Cette

particularité est probablement liée aux changements rapides du niveau marin relatif qui se produisent de la fin du Paléocène au début de l'Eocène (Fig. II.5 ; Aubry *et al.*, 2005).

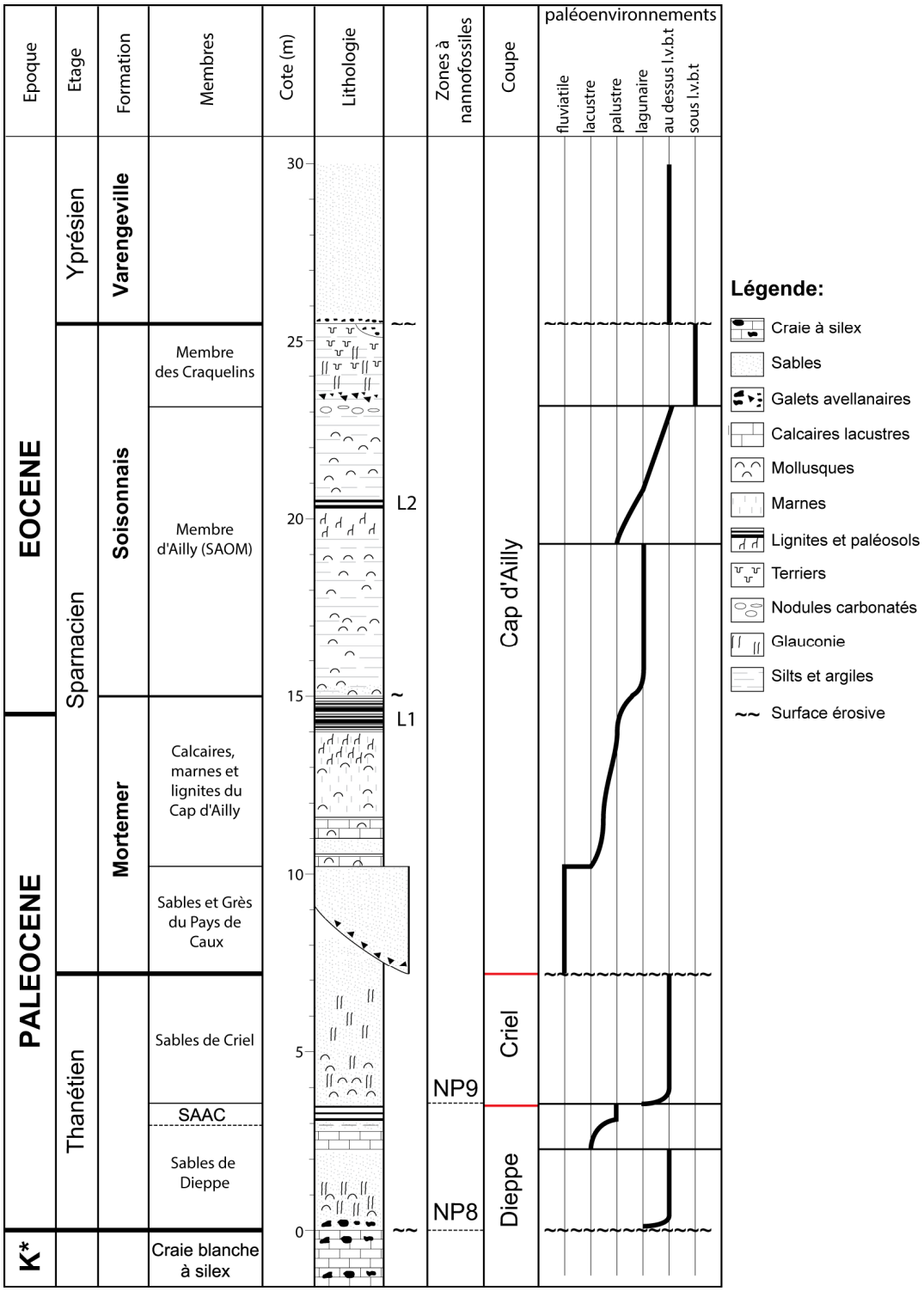


Figure II.5 : Lithologie, paléoenvironnements et variations eustatiques régionales de la coupe composite de la côte d'Albâtre (incluant les coupes de Dieppe, Criel et du Cap d'Ailly) qui comprend le Paléocène terminal et l'Eocène basal. K* : Crétacé supérieur ; SAAC : Sables et Argiles à Annélides de Caude-Côte ; NP : zone à nannofossiles (D'après Dupuis et Steurbaut, 1987 ; Dupuis *et al.*, 1998 ; Magioncalda *et al.*, 2001 ; Aubry *et al.*, 2005 et Roche *et al.*, 2009).

Des études isotopiques sur la MO totale ont mis en évidence ''l'onset'' de la CIE au sein de la Formation de Mortemer dans les Bassins parisiens et de Dieppe Hampshire (Sinha, 1997 ; Magioncalda *et al.*, 2001 ; Thiry *et al.*, 2006 ; Storme *et al.*, 2012b) démontrant que les faciès sparnaciens se sont déposés depuis le Paléocène terminal jusqu'à l'Eocène inférieur et qu'ils enregistrent la CIE. Dans le cadre de cette étude, des sites des Bassins parisien et de Dieppe-Hampshire, présentant la Formation de Mortemer et des dépôts riches en matière organique, ont été sélectionnés.

II.2 Sites d'étude

Les quatre sites choisis l'ont été sur la base de travaux antérieurs et préliminaires menés par l'équipe encadrant cette thèse, dans le cadre du projet Paléosurface Eocène – PETM du BRGM. Ils sont répartis sur deux secteurs : Vasterival et Phare d'Ailly pour le secteur du Cap d'Ailly (Bassin de Dieppe-Hampshire) ; et Beaurains et Porquericourt pour le secteur du Noyonnais (bassin de Paris). Le premier secteur étant plus proche de la Mer du Nord au Paléogène, il présente des dépôts plus distaux que ceux du secteur du Noyonnais (Aubry *et al.*, 2005). En étudiant les dépôts sparnaciens de ces deux secteurs, les conséquences climatiques et environnementales du PETM sur différents types de milieu pourront être estimées.

Dans cette partie, la position géographique et la lithologie des coupes du secteur du Cap d'Ailly seront d'abord décrites, puis seront abordées celles du Noyonnais.

II.2.1 Le secteur du Cap d'Ailly

Le secteur du Cap d'Ailly (Fig. II.6) est situé à l'Ouest de Dieppe (Seine-Maritime) et est connu depuis des décennies pour ses dépôts sparnaciens riches en MO bien préservée (Leriche, 1939 ; Bignot, 1965 ; Dupuis et Steurbaut, 1987 ; Magioncalda *et al.*, 2001). Dans ce secteur, la craie est incisée par de larges chenaux remplis par des dépôts continentaux de la Formation de Mortemer (Fig. II.7a). Ces derniers sont recouverts par les dépôts lagunaires de la Formation du Soissonnais (Fig. II.7a et b). Dans ce secteur, les dépôts sparnaciens ont une épaisseur variable : si à Vasterival le Membre des Craquelins n'affleure pas, 1 km plus à l'Ouest, vers le Phare d'Ailly, celui-ci a près d'1 m d'épaisseur (Bignot, 1965). Dans ce secteur, l'enregistrement de la CIE est identifiée depuis plusieurs années déjà (Dupuis *et al.*, 1998 ; Magioncalda *et al.*, 2001 ; Magioncalda, 2004 ; Storme *et al.*, 2012b).

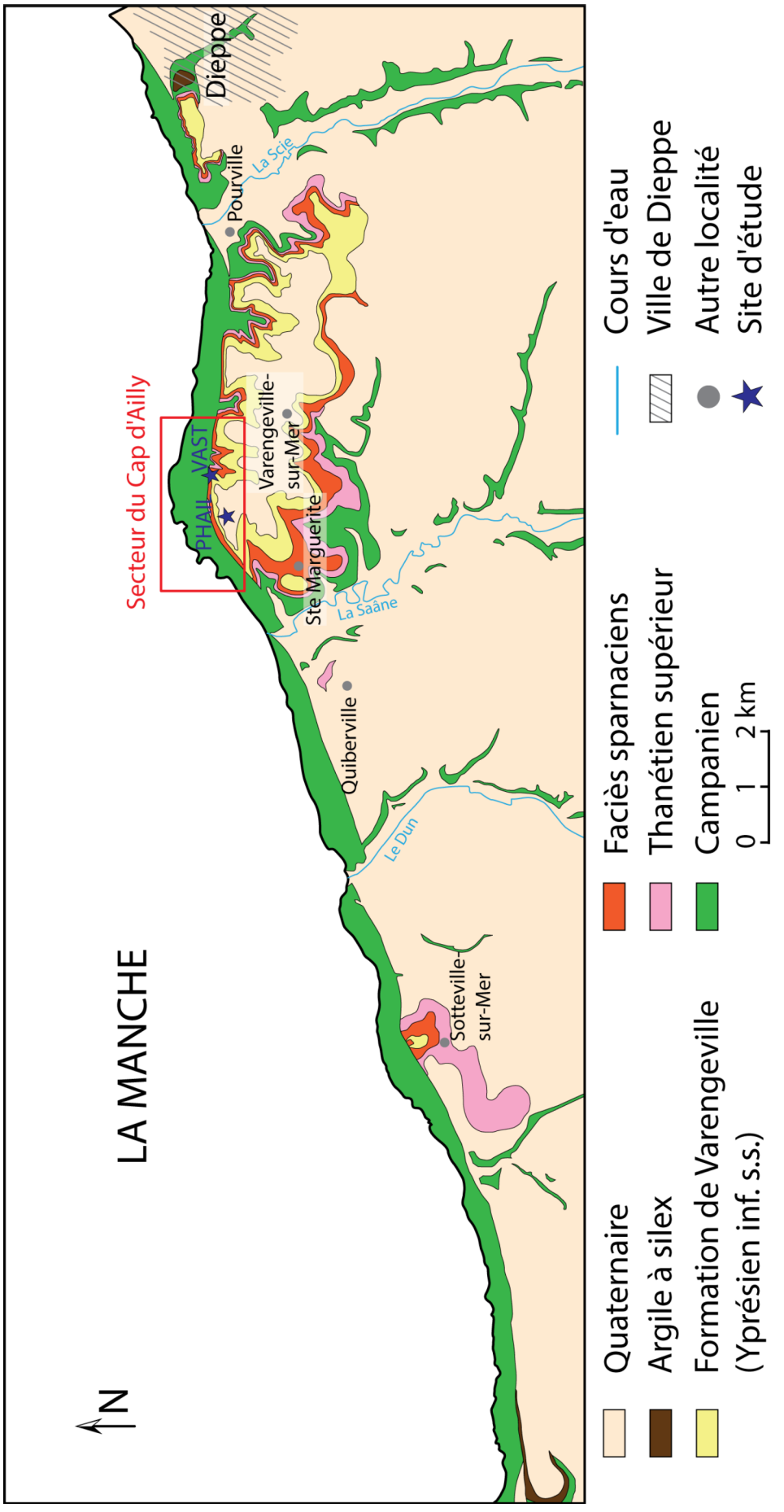


Figure II.6 : Carte géologique simplifiée de Dieppe Ouest indiquant les positions du secteur du Cap d'Ailly et des sites étudiés (modifiée d'après Bignot, 1971)

Au Cap d'Ailly, le ''Sparnacien'' présente, de bas en haut, la succession suivante (Fig. II.7) :

- **Sables et Grès du Pays de Caux**. Ce sont des sables fluviatiles grossiers qui peuvent être carbonatés et qui montrent des galets de silex remaniés à la base. Ces sables ont subi une diagenèse importante aboutissant parfois à la formation de blocs quartzitiques (Dupuis et Steurbaut, 1987 ; Dupuis *et al.*, 1998).

- **Calcaires, marnes et lignites du Cap d'Ailly**. Cette unité continentale riche en MO (Magioncalda *et al.*, 2001) montre de bas en haut : deux bancs de calcaires palustres ou lacustres séparés par une couche sableuse, des marnes plus ou moins sableuses et un complexe ligniteux (L1) d'au moins 1 m d'épaisseur (Bignot, 1965 ; Dupuis et Steurbaut, 1987 ; Dupuis *et al.*, 1998).

- **Sables et Argiles à Ostracodes et Mollusques (SAOM)**. Les SAOM sont divisés en deux parties (i.e. inférieur et supérieure) par un deuxième complexe ligniteux (L2) moins épais que le L1. La partie inférieure est constituée d'environ 2 m d'alternances de sables, argiles et de lumachelles. Elle est séparée du L2 par un paléosol de près d'1,5 m d'épaisseur. La partie supérieure, similaire à l'inférieure, s'en différencie notamment par une grande abondance de coquilles d'huîtres, en bancs décimétriques, ainsi que des nodules de sidérite au sommet (Dupuis et Steurbaut, 1987).

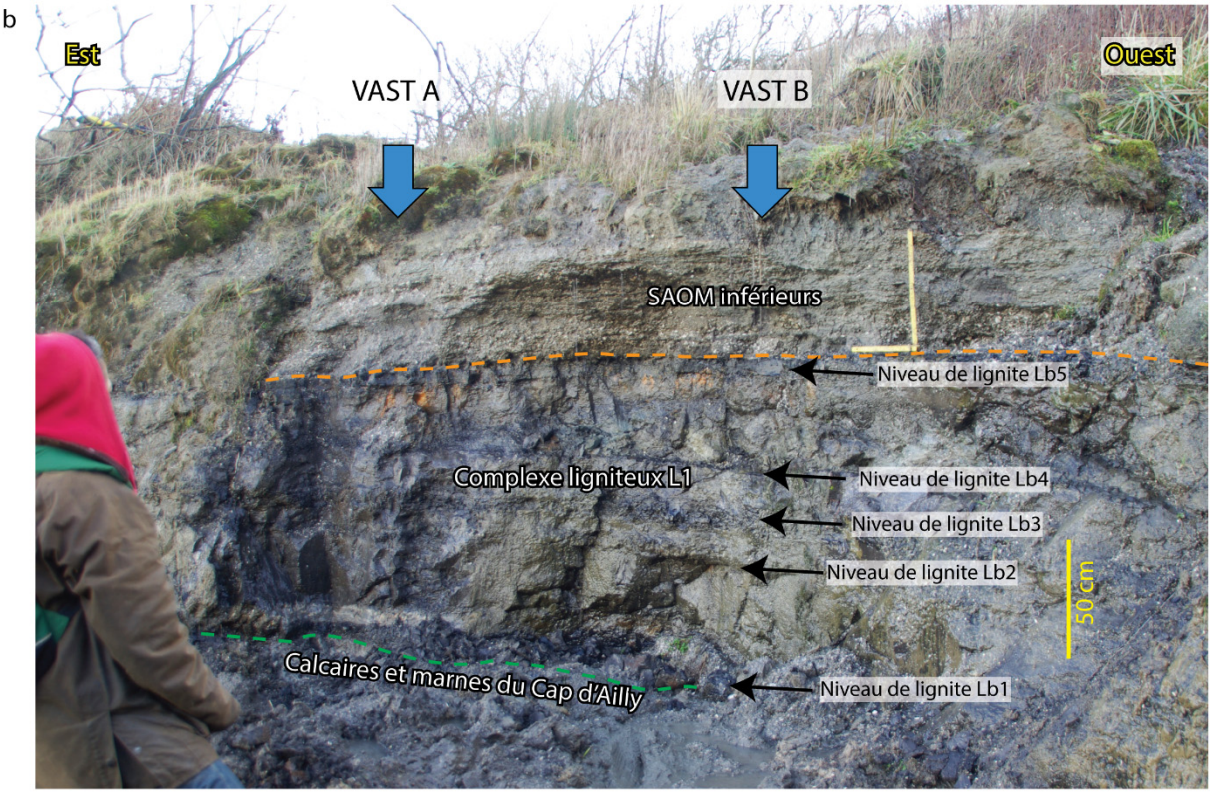
- **Argile Glauconieuse des Craquelins**. Cette unité est constituée d'argile plastique riche en glauconie dont la base est soulignée par des graviers de silex épars et des dents de requins. Elle se charge de lentilles sableuses au sommet (Dupuis et Steurbaut, 1987). Ce dernier est érodé par les premiers dépôts de l'Yprésien s.s. de la Formation de Varengeville.

II.2.1.1. La coupe de Vasterival B

Les coupes de Vasterival (Vast A et B) sont situées au sommet des falaises de la commune de Varengeville-sur-Mer (Seine Maritime), dans le secteur du Cap d'Ailly (Figs. II.6, II.7a et b). La coupe de Vasterival B a été sélectionnée, parce que la présence de la CIE y a été confirmée (Magioncalda, 2004 ; Storme *et al.*, 2012b) et qu'elle présente des dépôts riches en matière organique. Cette coupe de 2 m d'épaisseur comprend 1,5 m des dépôts marécageux du Membre des Calcaires, Marnes et Lignites d'Ailly : le complexe ligniteux L1 (Fig. II.8). Ceux-ci sont recouverts par 50 cm de la base des dépôts lagunaires du Membre d'Ailly : les Sables et Argiles à Ostracodes et Mollusques (SAOM ; Fig. II.8).



Falaises de la zone du Cap d'Ailly



Coupes de Vasterival

Figure II.7 : Photographies des falaises du Cap d'Ailly et des coupes de Vasterival. a) vue des falaises du Cap d'Ailly au niveau de Vasterival. On peut remarquer l'incision de la craie par un chenal rempli des dépôts sparnaciens continentaux de la Formation de Mortemer, recouverts par les faciès lagunaires de la Formation du Soissonnais. b) vue des coupes de Vasterival A et B avec le complexe ligniteux L1 (Formation de Mortemer) et les SAOM inférieurs (Formation du Soissonnais ; photo prise par Christian Dupuis).

Le complexe ligniteux L1 est constitué de cinq lits de lignites centimétriques (Lb1 à Lb5) alternant avec des lits argileux et silteux plus ou moins riches en MO (Fig. II.8). Ces derniers comprennent trois lits argileux (Cb1 à Cb3) deux lits à nodules calcaires (Nb1 et Nb2) et trois lits comportant des traces de racines (Rb1 à Rb3 ; Fig. II.8). Des coquilles de mollusques d'eau douce, notamment d'*Unio* et de Planorbes, sont observées entre 60 et 100 cm au-dessus de la base de la coupe. La base des SAOM est constituée d'une alternance de sables et d'argiles lumachelliques recouverte par une argile azoïque à 5 cm du sommet (Fig. II.8).

Deux campagnes d'échantillonnage, en 2007 et 2010, ont permis de récolter 33 échantillons dont 28 dans la Formation de Mortemer et 5 dans la Formation du Soissonnais (Fig. II.8). Au moins un échantillon a été prélevé par lit (Nb2 excepté). Le pas d'échantillonnage est de 5 cm en moyenne.

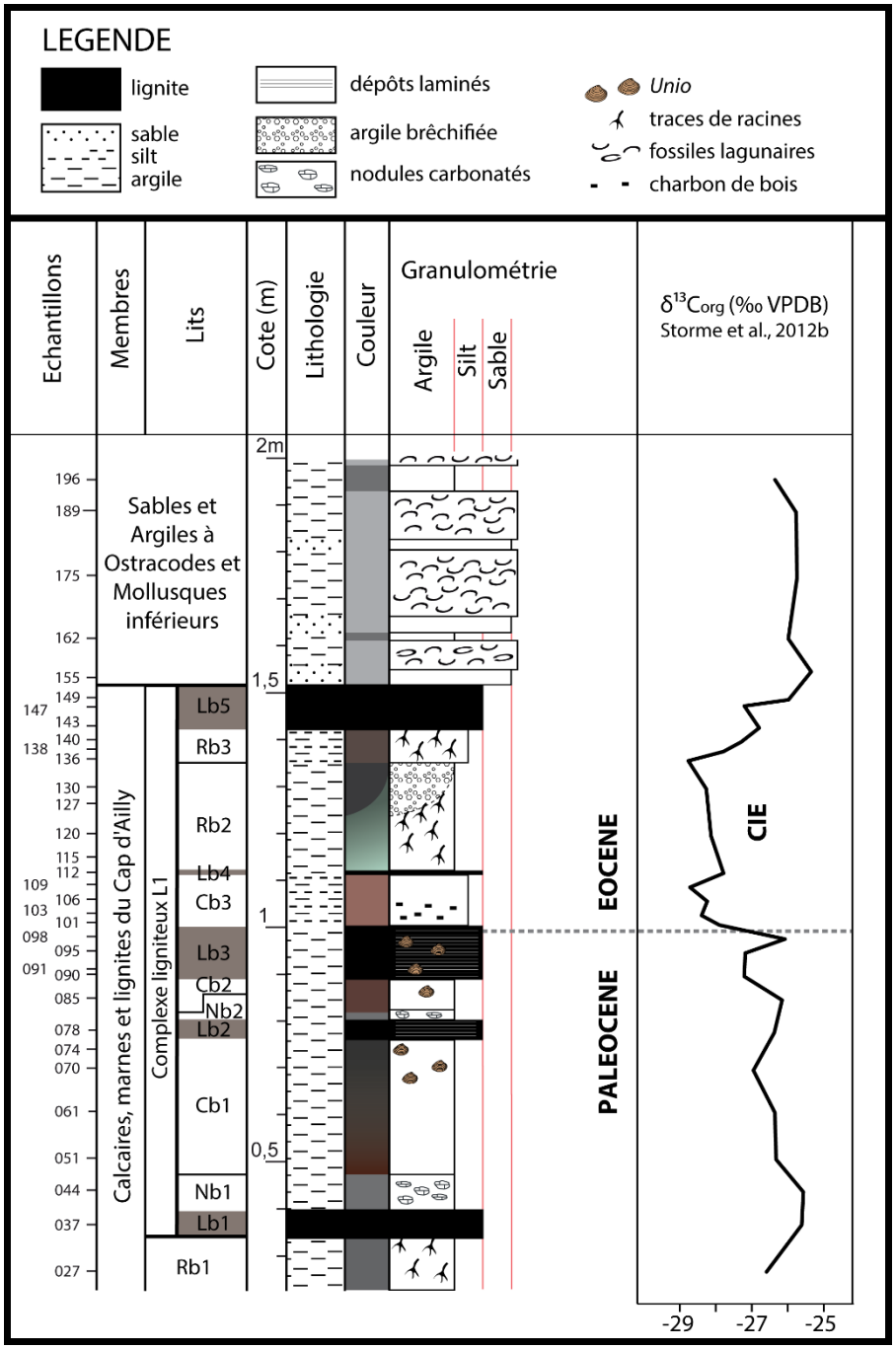


Figure II.8 : Log, échantillons et courbe de l'évolution du $\delta^{13}C_{org}$ (Storme *et al.*, 2012b) de la coupe de Vasterival. CIE = Carbon Isotope Excursion

II.2.1.2. Forage carotté du Phare d'Ailly

Le forage du Phare d'Ailly a été effectué par le BRGM en 2007 à quelques centaines de mètres du site de Vasterival, au sommet du plateau (Figs. II.6 et II.9a). Ce forage de 43 m a été sélectionné pour cette étude car il présente, sous les unités quaternaires et yprésiennes s.s. (Formation de Varengeville), 9 m de dépôts sparnaciens (dont 8,5 m récupérés) qui complètent la coupe de Vasterival,

où n'affleure pas la totalité des faciès sparnaciens du Bassin de Dieppe-Hampshire. L'étude de la carotte devrait ainsi documenter les changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux sur un plus grand intervalle de temps qu'à Vasterival. De plus, elle permettra de vérifier si la CIE s'observe jusqu'au sommet des faciès sparnaciens du Bassin de Dieppe-Hampshire.

Les 9 m de dépôts sparnaciens, répartis dans une quinzaine de carottes, sont constitués de bas en haut par : 1,8 m du Membre des Calcaires, Marnes et Lignites d'Ailly (Fig. II.9b), 6,1 m de SAOM du Membre d'Ailly (Fig. II.9c, d et e) et 95 cm du Membre des Craquelins (Figs. II.9f et II.10). Dans la dernière carotte étudiée, le Membre des Craquelins est recouvert par la base des Sables Fauves d'âge yprésien s.s. (Fig. II.11).

La base du Membre du Calcaire d'Ailly est composée de 80 cm de calcaire lacustre et de sables fluviatiles à traces de racines, une séquence granodécroissante caractérisant le dernier niveau de sables. Suit le complexe ligniteux L1, formé d'une alternance de lits de marne organique, lignite, argile et silt plus ou moins organiques (Fig. II.10). On trouve des coquilles de mollusques d'eau douce, notamment d'*Unio*, dans les 35 premiers centimètres du L1, ainsi que des charophytes dans les niveaux marneux.

Dans les SAOM alternent des lits de sable, silt et argile lumachellique, montrant parfois des lamines interprétées comme des tidalites. 10 cm de dépôts marécageux (complexe ligniteux L2) recouvrant 1,4 m de paléosol argileux séparent les SAOM en deux unités : SAOM inférieurs et SAOM supérieurs. Les principales différences entre les deux unités sont la présence de coquilles d'huîtres et d'un niveau, décalcifié, à nodules de sidérite dans la partie supérieure (Fig. II.10).

Enfin, le Membre des Craquelins est constitué d'argile et silt glauconieux avec quelques lentilles sableuses, essentiellement situées à la base du Membre (Fig. II.10). Ceci indiquerait un milieu de dépôt à faible taux de sédimentation, éloigné de la côte, mais épisodiquement sous influence des vagues de tempêtes (Postma, 1982 ; Amorosi, 1995 ; Tucker, 2001). Ces dépôts montrent de nombreux terriers verticaux et horizontaux, indiquant un milieu relativement bien oxygéné (Tucker, 2001).

132 échantillons ont été prélevés, dont 40 dans la Formation de Mortemer, 52 dans le Membre des SAOM inférieurs, 29 dans le Membre des SAOM supérieurs, 11 dans le Membre des Craquelins et 1 à la base des Sables Fauves. L'échantillonnage a été effectué avec un pas moyen de 8 cm.

a



Foreuse "Bonne Espérance" montée sur camion du BRGM au Phare d'Ailly (2007)

b c d e f



Carottes du forage du Phare d'Ailly

Figure II.9 : Photos du forage prise par Christian Dupuis (a) et des carottes du Phare d'Ailly (b à f). b) dépôts marécageux du complexe ligniteux L1 (Formation de Mortemer) ; c) tidalites et lumachelles des SAOM inférieurs (Formation du Soissonnais) ; d) complexe ligniteux L2 et SAOM supérieurs (Formation du Soissonnais) ; e) tidalites et lumachelles des SAOM supérieurs (Formation du Soissonnais) ; f) Argile Glauconieuses des Craquelins (Formation du Soissonnais).

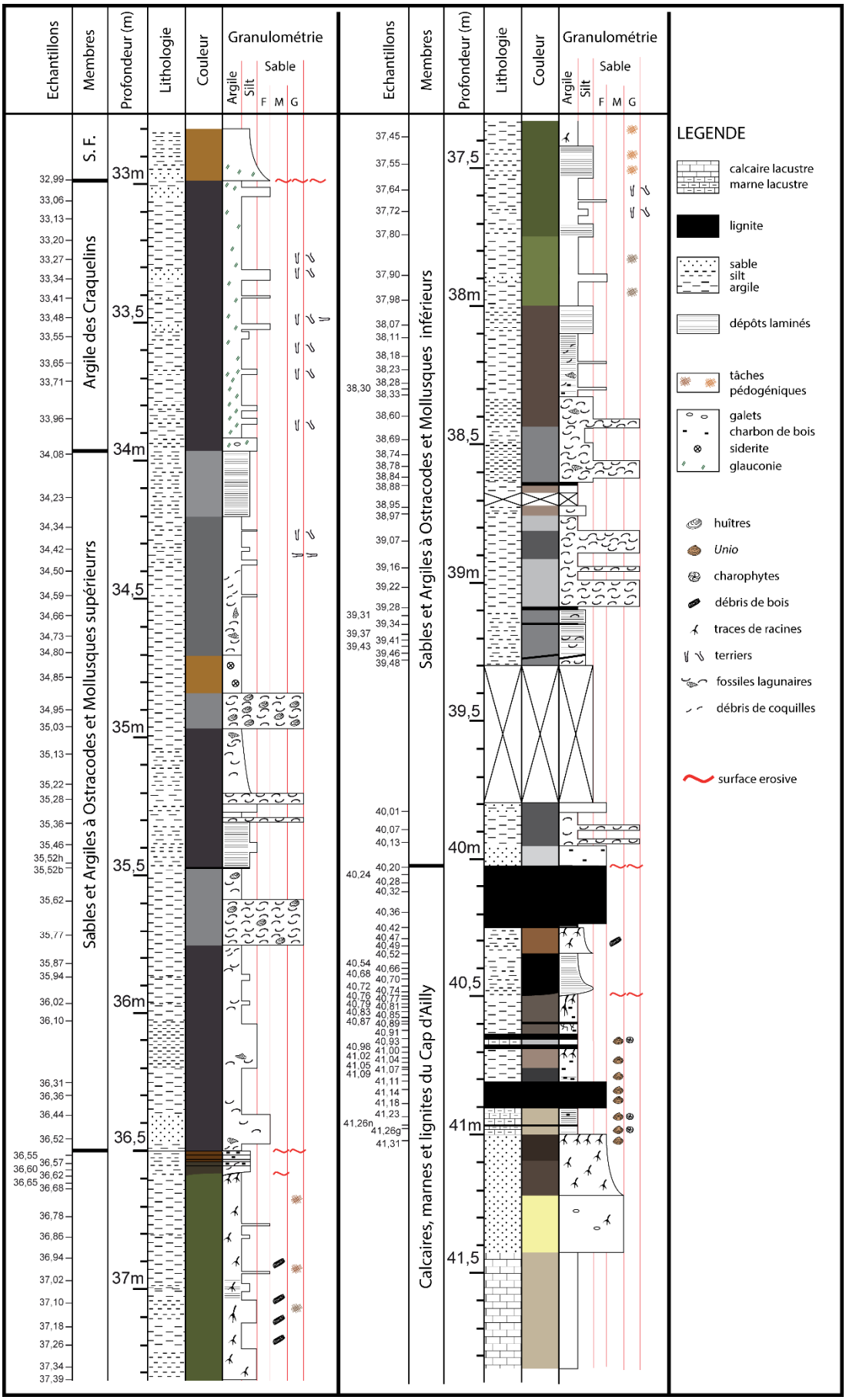


Figure II.10 : Log et position des échantillons de la carotte du Phare d'Ailly. S. F. : Sables Fauves

II.2.2 Le Noyonnais

Le Noyonnais (Fig. II.11) est situé au Nord-Est du département de l'Oise (Picardie) et est connu depuis le XIXème siècle pour ses dépôts continentaux sparnaciens (Dollfus, 1877 ; 1880). Il est rattaché à la région de Compiègne où ont été définis plusieurs faciès historiques du ''Sparnacien'' tel le Calcaire de Mortemer (Pomerol *et al.*, 1977). Dans ce secteur, seul le sommet de ces dépôts (i.e. Membre de Vauxbuin ; Quesnel, communication personnelle) est marin. Dans le Noyonnais, le ''Sparnacien'' présente la succession suivante :

- **Les Sables de Rivecourt**. Ce sont des sables moyens à fins et des silts fluviatiles, dont l'épaisseur varie entre 2 et 4 m dans nos sites. Ces dépôts sont généralement caractérisés par des traces d'oxydation, des niveaux de jarosite, et une teneur en MO variable (Quesnel, communication personnelle). Le sommet de ces dépôts est marqué par une séquence granodécroissante, passant de sables moyens à des silts. Cette unité lithologique correspond au Membre de Rivecourt de la Formation de Mortemer défini à Rivecourt dans l'Oise, près de Compiègne et présent alentours dans les sondages et carrières décrits par les anciens auteurs (Quesnel, comm. pers.).

- **L'Argile Plastique**. Une argile plastique massive de plusieurs mètres d'épaisseur (3,5 m à Porquericourt), un peu silteuse à la base et au sommet, qui s'est déposée dans une plaine d'inondation. Elle est caractérisée entre autres par la présence de pyrite, de petits débris végétaux visibles à la loupe et plus ou moins abondants, et par une faible teneur en MO (Quesnel, communication personnelle). Cette unité appartient au Membre de Provins et à la Formation de Vaugirard.

- **Argile à Lignites du Soissonnais**. Cette unité à forte teneur en MO et d'une dizaine de mètres d'épaisseur est divisée en deux Membres, de bas en haut :

    - Le Membre de Muirancourt. Sa base (6 m d'épaisseur à Beaurains) est caractérisée par une alternance de lits d'argile, de silt et de sable, avec des coquilles de mollusques d'eau douce et des débris de bois plus ou moins abondants, indiquant un milieu de dépôt sous influence fluviatile, probablement une plaine d'inondation ponctuellement marquée par des deltas de ruptures de levées (ou lobes de crevasse). Son sommet (4 m d'épaisseur à Porquericourt) montre une succession de lits de lignite, d'argile, de marne et de quelques passées sableuses à coquilles de mollusques d'eau douce et débris de bois, indiquant un environnement de dépôt palustre ou lacustre.

- Le Membre de Vauxbuin (quelques dizaines de centimètres d'épaisseur à Porquericourt) est marqué par l'alternance de lits d'argile et de silt oxydé à débris de coquilles de mollusques lagunaires.

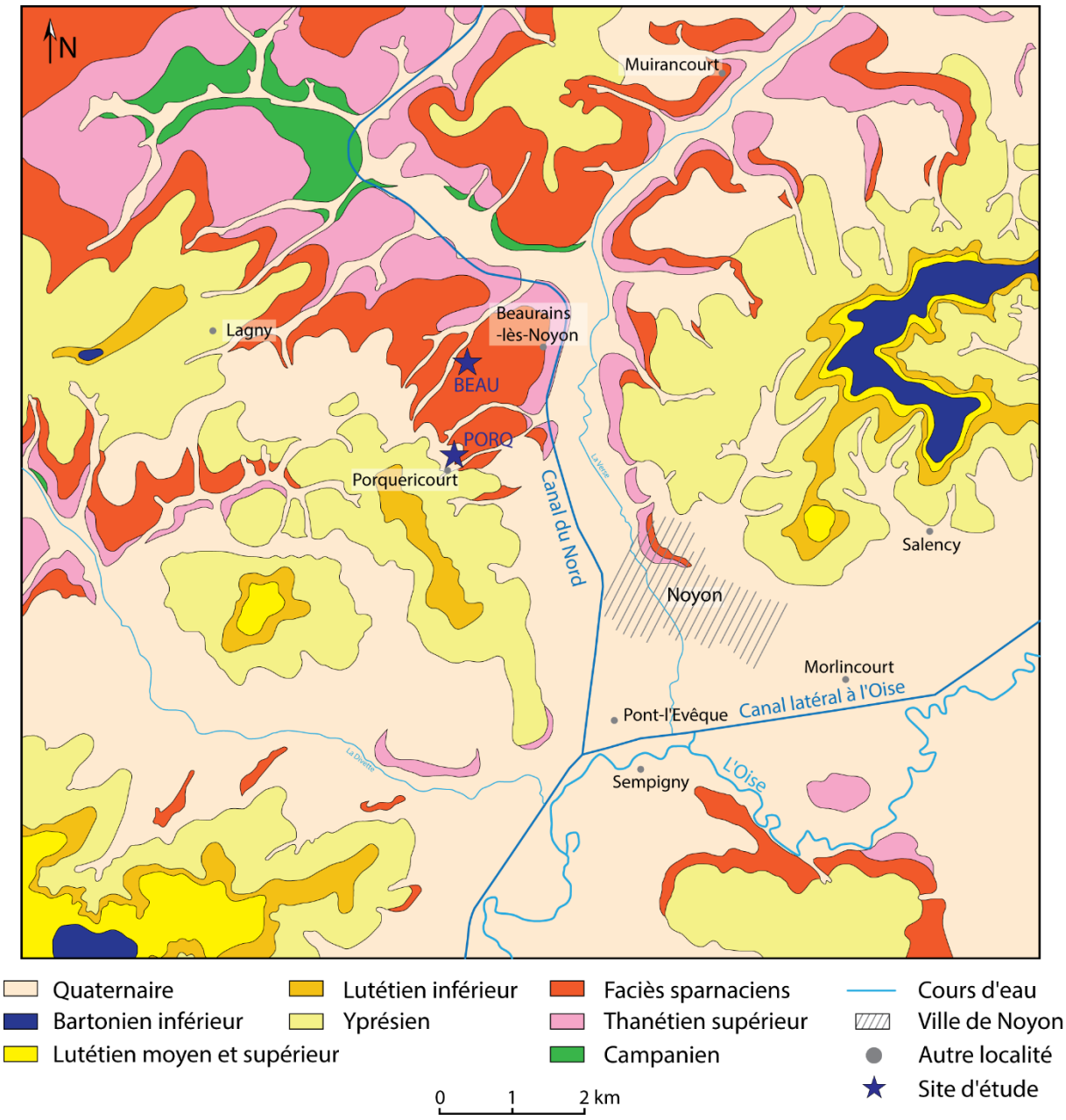


Figure II.11 : Carte géologique simplifiée du Noyonnais indiquant les positions des sites étudiés (modifiée d'après Solau *et al.*, 1976)

Ainsi, dans le Noyonnais, les dépôts sparnaciens sont-ils plus franchement continentaux qu'au Cap d'Ailly. C'est dans ce secteur que des sondages carottés ont été effectués pour des prospections géotechniques dans le cadre du projet de canal Seinord.

II.2.2.1. Le forage carotté de Beaurains

La carotte de Beaurains a été forée en 2010 sur le site de la commune de Beaurains-lès-Noyon (Fig. II.11). Ce forage de 20 m a été choisi car la CIE y a été clairement identifiée dans la Formation du Soissonnais (Christine Fléhoc et Florence Quesnel, communication personnelle), formation où le milieu de dépôt (fluviatile/plaine d'inondation ; Figs. II.12c, e et f) est présent sur 14 m (Fig. II.13). L'échantillonnage a été effectué en février 2011, les carottes ayant été parfaitement conservées sous hangar à l'abri de l'humidité et enfermées dans des caisses. Les dépôts sparnaciens recouvrent la craie supérieure qui est reconnue sur 6 m (Fig. II.13).

Les dépôts sparnaciens sont constitués de 8 m du Membre de Rivecourt et de 6 m du Membre de Muirancourt (Fig. II.13). Le Membre de Vauxbuin (cf. partie II.3.2) n'est pas observé dans cette carotte, ce qui indique que la succession sparnacienne est incomplète ici.

La base du Membre de Rivecourt est composée de 6 m de sable fin à moyen (Fig. II.12c) montrant une séquence granocroissante caractéristique d'un chenal fluviatile (Tucker, 2001). Elle est surmontée par 1,65 m de sable fin et de silt à traces d'oxydation et niveaux riches en jarosite (Figs. II.12d et II.13) probablement déposés dans un chenal fluviatile et altérés secondairement. Les 70 derniers centimètres sont caractérisés par une séquence granodécroissante allant de sable fin à de l'argile plastique (Fig. II.13), indiquant un abandon du chenal fluviatile (Tucker, 2001).

Dans cette carotte, la base du Membre de Muirancourt est constituée de 75 cm d'argile plastique laminée à débris de bois et gouttes d'ambre, recouverte par 40 cm d'argile ligniteuse (Figs. II.12e et II.13). Au-dessus, viennent 3,3 m d'argile plastique, parfois laminée, à lentilles silteuses oxydées et débris de bois (Fig. II.13). Le sommet de la carotte (1,5 m) est d'abord marqué par une séquence granodécroissante de 50 cm allant de sable fin oxydé à de l'argile, puis par 1 m d'argile plastique à traces d'oxydation (Fig. II.13). Ces dépôts sont caractéristiques d'une plaine d'inondation périodiquement marquée par des ruptures de levées (Tucker, 2001), puis une altération secondaire.

Pour cette étude, 14 échantillons ont été prélevés de ce site dont 5 dans la Formation de Mortemer et 9 dans la Formation du Soissonnais (Fig. II.13). Le pas d'échantillonnage dans les dépôts sparnaciens est de 50 cm en moyenne.

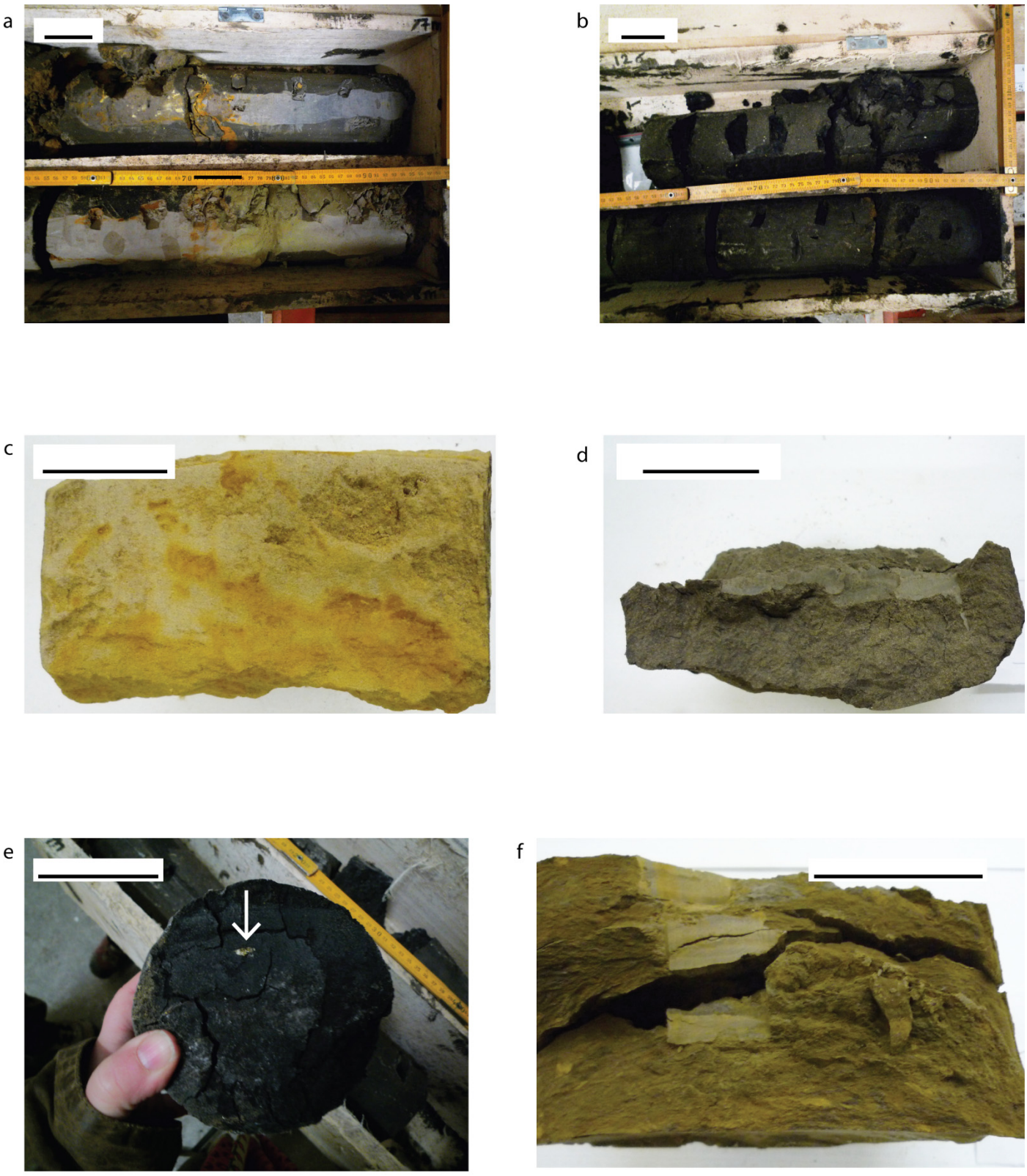


Figure II.12 : photos d'échantillons du forage carotté de Beaurains (Maud André, Noémie Breillat et Florence Quesnel, BRGM), les barres d'échelle représentent 5 cm. a) Sable de Rivecourt (Formation de Mortemer) ; b) base de l'Argile à Lignites du Soissonnais ; c) silt à sable fin à traces d'oxydation (Formation de Mortemer) ; d) sable fin argileux (Formation de Mortemer) ; e) argile ligniteuse et morceau d'ambre (flèche) de l'Argile à Lignites du Soissonnais (Formation du Soissonnais) ; f) argile plastique à traces d'oxydation (Formation du Soissonnais).

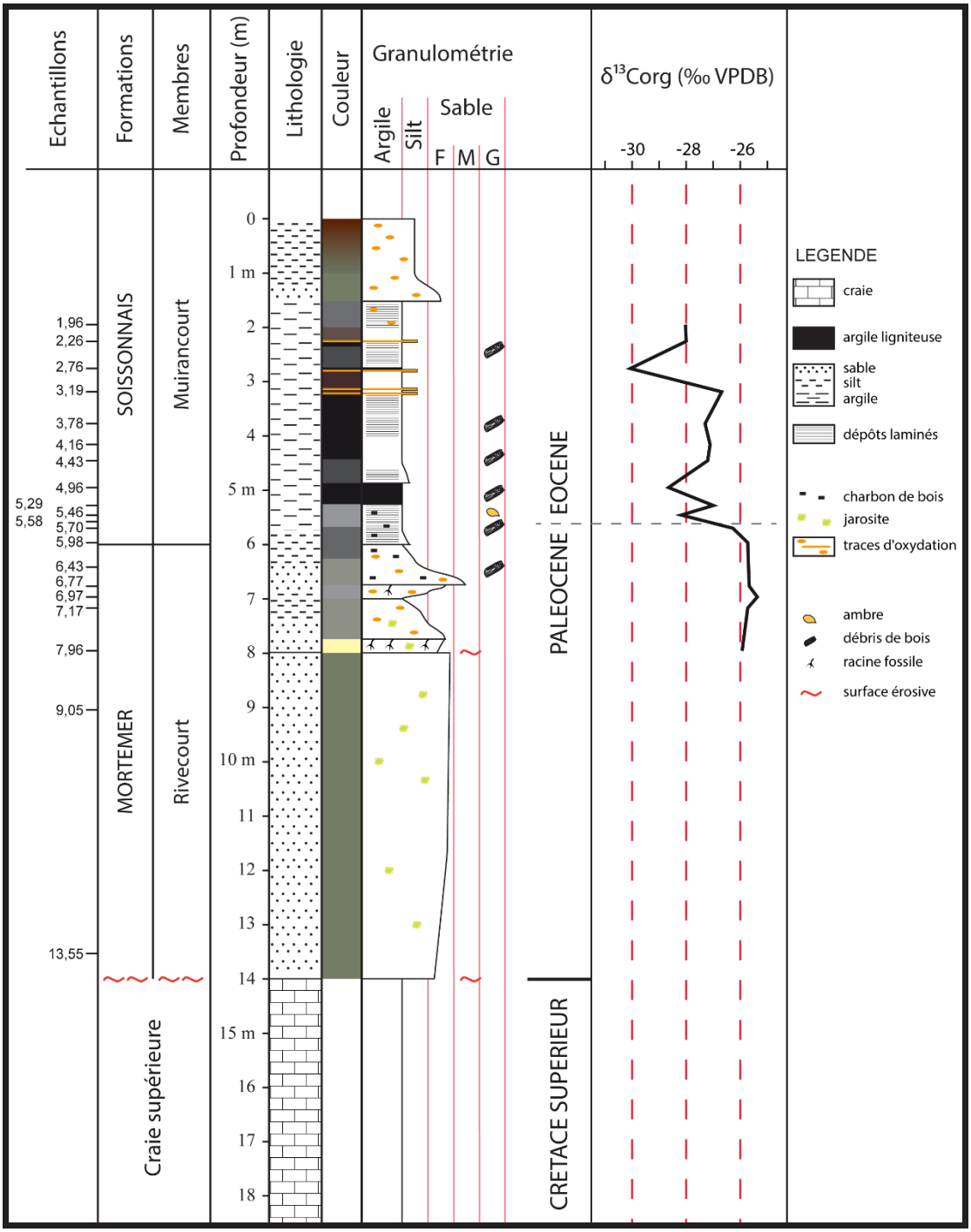


Figure II.13 : Log, échantillons et courbe de l'évolution du $\delta^{13}C_{org}$ (analysé par Christine Fléhoc, BRGM) du forage carotté de Beaurains.

II.2.2.2. Le forage carotté de Porquericourt

Le forage carotté de Porquericourt a été foré en 2010, sur le site de la commune de Porquericourt (Fig. II.11) et également échantillonné en février 2011, après un stockage en caisses sous hangar à l'abri de l'humidité. 3 m de carotte prélevés pour des tests géotechniques ne sont pas disponibles pour cette étude.

Ce forage de 20 m a été choisi parce qu'il présente près de 18 m de dépôts sparnaciens dont 3,5 m de la Formation de Vaugirard (Fig. II.14a), qui n'est pas présente à Beaurains, et 9 m de la Formation du Soissonnais (Figs. II.14b et c et II.15). Cette dernière montre d'ailleurs des dépôts lacustres, palustres et lagunaires qui sont absents à Beaurains. Les analyses isotopiques du carbone organique ont révélé la présence de la CIE à Porquericourt, ainsi que de la limite Paléocène-Eocène entre 10 et 13 m de profondeur (Fléhoc et Quesnel, communication personnelle ; Fig. II.15).

A Porquericourt, le Membre de Rivecourt est caractérisé par des sables et silts fluviatiles à traces d'oxydation, charbons de bois et niveaux riches en jarosite (Figs. II.14d ; Fig. II.15). Le sommet de ce Membre est marqué par une séquence granodécroissante allant de sable fin à des silts (Fig. II.15). Il est à noter qu'1 m de ce membre manque à cause des prélèvements géotechniques.

Le Membre de Provins (Aubry *et al.*, 2005) est composé ici d'environ 3,5 m d'argile plastique grise et azoïque (Figs. II.14e et II.15). La base et le sommet de cette unité sont un peu silteux. Ces sédiments correspondent à un milieu de dépôt de plaine d'inondation (Aubry *et al.*, 2005).

La partie inférieure du Membre de Muirancourt (de 12,5 à 7,15 m de profondeur) est marquée par une alternance de lits d'argile plastique (Fig. II.14f), de silts et de graviers (Fig. II.15), caractéristiques d'une plaine d'inondation marquée par des ruptures de levées sporadiques. Ces dépôts contiennent des débris de bois ainsi que des coquilles de mollusques d'eau douce, d'*Unio* notamment (Fig. II.15). La partie supérieure du membre (de 7,15 à 3,25 m de profondeur) commence par un lignite massif de plus de 60 cm d'épaisseur (Fig. II.14g) qui est recouvert par une alternance de lits d'argile, de silt et de lignite argileux (Fig. II.15), caractéristiques d'un milieu de dépôt palustre. Le sommet est ici composé de marnes, de moins en moins indurées vers le haut, et contenant des coquilles de mollusques d'eau douce (Fig. II.15). Il est à noter qu'1 m de ce membre est manquant à cause des prélèvements géotechniques.

Le Membre de Vauxbuin est composé d'1m d'alternance d'argiles et de silts à débris de coquilles lagunaires et traces d'oxydation (Figs. II.14h et II.15). Le sommet de ce membre est recouvert par des dépôts quaternaires.

Pour cette étude, 28 échantillons ont été prélevés de cette carotte dont 5 dans la Formation de Vaugirard, 21 dans le Membre de Muirancourt et 2 dans le Membre de Vauxbuin. La Formation de Mortemer n'a pas été échantillonnée ici car des analyses préliminaires y ont révélé de très faibles teneurs en MO (<0,05 % de carbone organique ; Fléhoc, comm. pers.). Si on excepte la Formation de Mortemer, le pas d'échantillonnage des dépôts du Sparnacien est de 50 cm en moyenne.

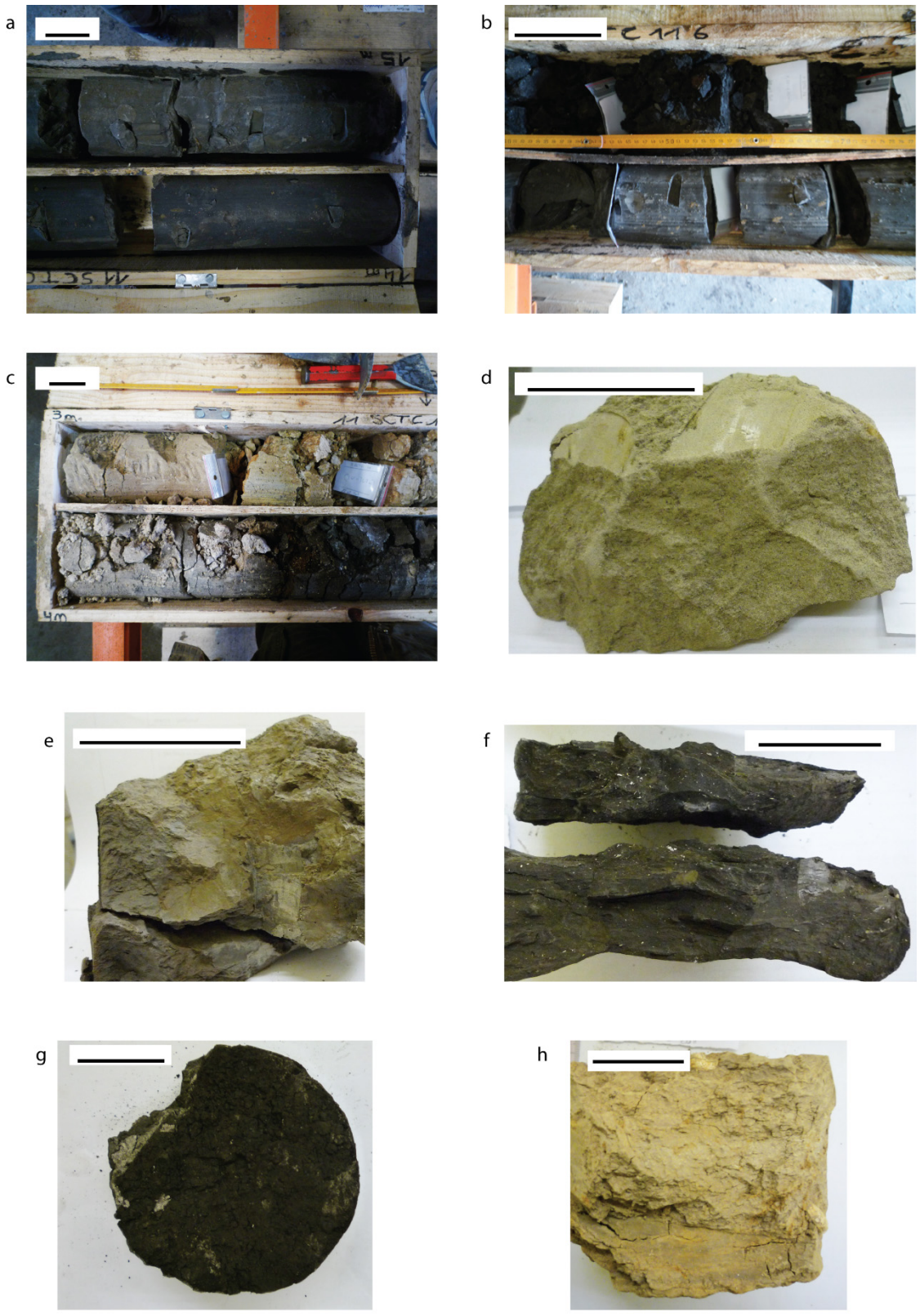


Figure II.14 : photos du sondage carotté de Porquericourt (Maud André, Noémie Breillat et Florence Quesnel, BRGM), les barres d'échelle représentent 5 cm. a) Argile Plastique (Formation de Vaugirard) ; b) Argile à Lignites du Soissonnais (Formation du Soissonnais) ; c) haut : Membre de Vauxbuin, bas : sommet de l'Argile à Lignites du Soissonnais ; d) sable fin argileux (Formation de Mortemer) ; e) Argile Plastique (Formation de Vaugirard) ; f) argile plastique organique à débris de coquilles de mollusques lacustres (Formation du Soissonnais) ; g) lignite massif (Formation du Soissonnais) ; h) marne à fossiles lagunaires (Formation du Soissonnais).

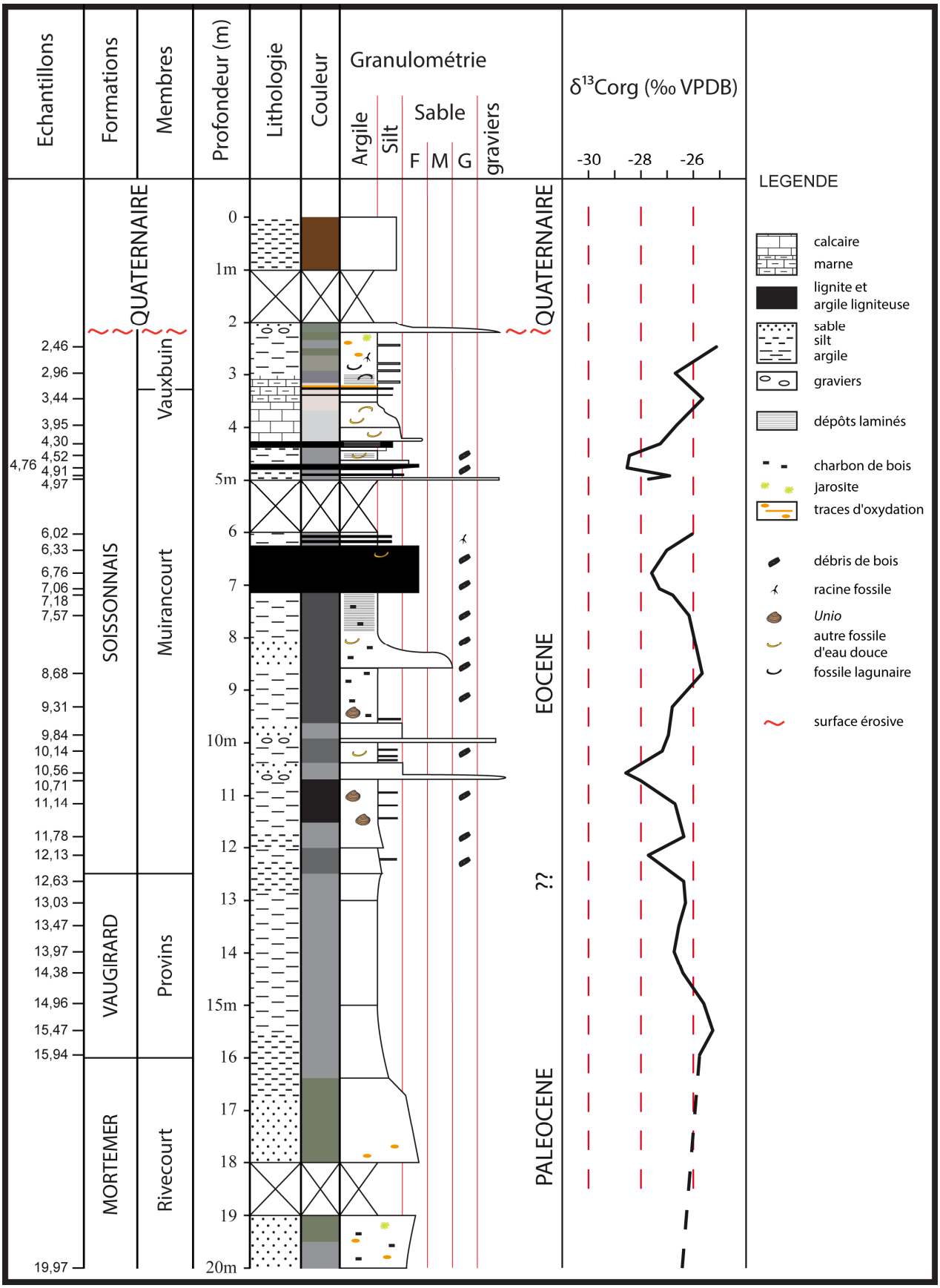


Figure II.15 : Log, échantillons et courbe de l'évolution du $\delta^{13}C_{org}$ (analysé par Christine Fléhoc, BRGM) du sondage carotté de Porquericourt

Résumé du chapitre

A la fin du Paléocène et au début de l'Eocène, le Nord-Ouest de l'Europe est marqué par des changements rapides du niveau marin relatif. C'est dans ce contexte que se déposent les faciès sparnaciens. Ces derniers sont constitués de plusieurs unités lithologiques, dont les relations géométriques sont encore mal contraintes, et qui représentent des milieux de dépôts continentaux et lagunaires variés. C'est parce que la présence de la CIE a été identifiée dans ces faciès que je me suis intéressé à des sites où ils sont présents.

Les dépôts sparnaciens étant largement répartis dans les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire, un couple de sites a été sélectionné dans chacun de ces bassins. Ces sites d'étude répondent à trois critères principaux : (i) la présence de la CIE y a été identifiée ou supposée ; (ii) ils présentent des dépôts généralement riches en MO, avec une teneur moyenne en carbone organique total de plus de 1 % dans les dépôts sparnaciens (Magioncalda *et al.*, 2001 ; Magioncalda, 2004 ; Quesnel et Fléhoc, communication personnelle) ; (iii) ils représentent un large éventail d'environnements continentaux et lagunaires. Ainsi, si le secteur du Cap d'Ailly apparaît idéal pour préciser l'impact du PETM sur des environnements côtiers, celui du Noyonnais est une cible de choix pour les environnements plus continentaux. Enfin, ces deux secteurs forment un transect proximal-distal, dont l'étude permettra d'estimer les conséquences du PETM à une échelle régionale.

Pour y parvenir, il est nécessaire de développer un ensemble d'analyses de la MO qui aidera à répondre aux questions posées dans le chapitre 1, et qui pourra être appliqué, de façon satisfaisante, sur tous les sites sélectionnés.

Partie B :

Matière organique : généralités et méthodes d'analyses

III. La matière organique sédimentaire

La matière organique (MO) est composée de molécules organiques (p. ex. protéines, sucres, lipides) qui ont été produites par des organismes vivants. La MO étant principalement constituée de carbone (45 à 55 % du poids en moyenne ; Cabaniss et al., 2005), celle-ci tient une place prépondérante dans le cycle du carbone (Fig. III.1) : une grande partie des flux de carbone entre réservoirs (p. ex. photosynthèse, respiration) sont directement liés à la biosphère (Killops et Killops, 2005). Après la mort des organismes, si la majeure partie de la MO qui les compose est recyclée par dégradation et/ou décomposition, la fraction restante est intégrée aux sédiments : c'est la matière organique sédimentaire (MOs).

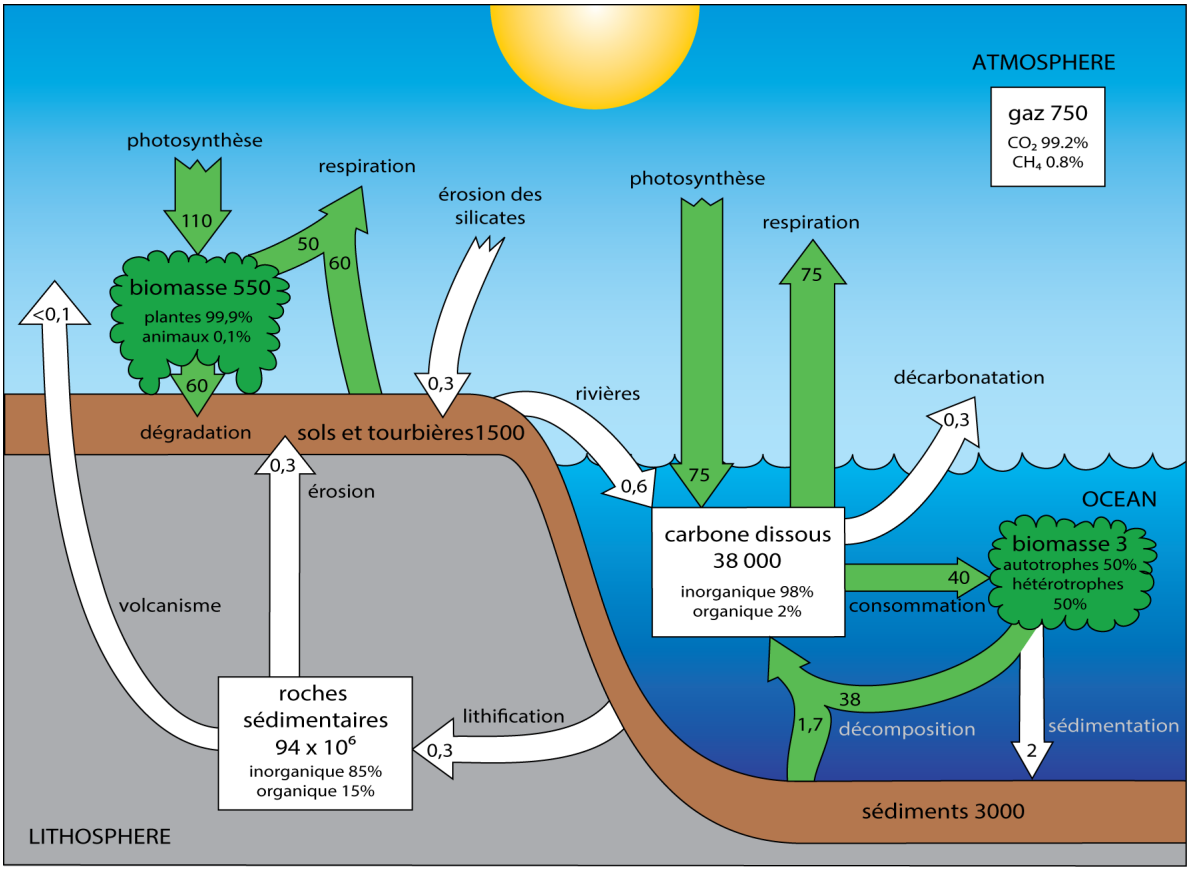


Figure III.1 : Schéma simplifié du cycle du carbone préindustriel avec la taille approximative des principaux réservoirs (carrés et bulles) et les flux annuels (flèches) en Gt (10^{12} kg) de carbone. Les réservoirs et les flux en vert correspondent à des étapes du cycle liées à la biosphère. Modifiée d'après Saliot et Méjanelle (1994) et Killops et Killops (2005).

La MOs est un constituant commun des roches sédimentaires, son abondance variant en moyenne de 0,4 % (en poids) dans les sédiments pélagiques à plus de 10 % dans les sédiments marécageux (Tissot et Welte, 1984). De plus, elle est le constituant principal de roches carbonées telles que la tourbe et le charbon. Durant son histoire (i.e. production, transport, dégradation, etc.), la MOs va enregistrer des informations concernant les conditions dans lesquelles elle a été produite, son incorporation dans les sédiments, voire son enfouissement. C'est pour cette raison, par exemple, qu'elle enregistre des modifications du cycle du carbone, comme lors du PETM (cf. partie I.1.1). La MOs semble donc être la candidate idéale pour répondre aux questions posées dans le premier chapitre.

Ici seront décrites les différentes étapes de l'évolution géologique de la MO, de sa production jusqu'à son incorporation dans les sédiments. La composition particulaire, globale et moléculaire de la MO sédimentaire sera ensuite abordée. Enfin, comme cette thèse s'intéresse aux écosystèmes continentaux, cette partie se focalise sur la matière organique terrestre.

III.1 Productivité organique

Dans le monde vivant, on distingue les êtres autotrophes, qui peuvent produire de la matière organique (par photosynthèse notamment) par réduction de carbone inorganique (p. ex. CO_2 atmosphérique), et les organismes hétérotrophes, qui ne peuvent fixer le carbone inorganique et qui utilisent donc du carbone organique en l'oxydant. Les premiers sont des producteurs primaires de MO et se situent à la base de la chaîne alimentaire, tandis que les organismes hétérotrophes sont des producteurs secondaires. La production primaire est de loin la plus importante, les organismes hétérotrophes ne faisant généralement que recycler la matière produite par les autotrophes (Killops et Killops, 2005). Ainsi, la MO sédimentaire provient très majoritairement d'organismes autotrophes.

La productivité organique est la quantité de MO produite par une biomasse vivante en un temps donné et sur une surface (ou volume) donnée. Actuellement, la productivité primaire est en majorité (66 %) assurée par les organismes terrestres (Tableau III.1). En domaine continental, ce sont les végétaux supérieurs qui assurent l'essentiel de la productivité organique, excepté dans les lacs, où c'est le phytoplancton qui est le principal producteur (Killops et Killops, 2005). Le Tableau III.1 montre la grande disparité de productivité entre les différents écosystèmes terrestres. Celle-ci est due au fait que la productivité dépend de plusieurs facteurs dont, **pour les végétaux supérieurs** :

- **La quantité de lumière reçue**. La photosynthèse, qui est la plus importante forme de production primaire depuis au moins 3,5 Ga (Schidlowski, 1988), nécessite de l'énergie

électromagnétique, sous forme de lumière, pour produire de la MO. La quantité de lumière reçue est donc le facteur principal contrôlant la productivité primaire (Graham *et al*., 2005). A court terme, elle varie essentiellement en fonction de la latitude, de la saison et de l'heure de la journée (Berger, 1992). Ainsi, la luminosité sera plus forte à l'équateur, où les variations saisonnières sont plus faibles et le flux solaire incident plus fort, qu'aux pôles.

Type d'écosystème	**Aire (10^6 km²)**	**Biomasse végétale (Gt)**	**Production primaire nette annuelle (Gt.an^{-1})**	**Productivité primaire (g.m^{-2}.an^{-1})**
Forêts tropicales humides	17	765	37,4	2200
Forêts tropicales sèches	7,5	260	12	1600
Forêts tempérées	12	385	14,9	1241,67
Forêts boréales (ou taïga)	12	240	9,6	800
Brousses	8,5	50	6	705,88
Savanes	15	60	13,5	900
Prairies tempérées	9	14	5,4	600
Toundra et prairies alpines	8	5	1,1	137,5
Déserts	18	13	1,6	88,89
Marécages	2	30	6	3000
Lacs et rivières	2	0,05	0,8	400
Total continents	**111**	**1822,05**	**108,3**	**11673,94**
Océans ouverts	332	1	41,5	125
Zones d'upwelling	0,4	0,008	0,2	500
Plateformes continentales	26,6	0,27	9,6	360,90
Récifs	0,6	1,2	1,6	2666,67
Estuaires	1,4	1,4	2,1	1500
Total océans	**361**	**3.88**	**55**	**5152,57**

Tableau III.1 : Productivité primaire annuelle et biomasse (poids sec) pour différents environnements naturels (modifié d'après Killops et Killops, 2005)

- **La quantité d'eau disponible**. La quantité d'eau affecte la productivité primaire, car si elle est insuffisante, les végétaux supérieurs fermeront leurs stomates, situés sur les feuilles, pour éviter la déshydratation (Graham *et al*., 2005). Une fois ses stomates fermés, une plante ne peut plus capter le CO_2 pour effectuer la photosynthèse. La quantité d'eau disponible dans une zone dépend principalement de la quantité de précipitations reçues, de la présence de cours ou de plans d'eau, de la nature du sol (i.e. de sa capacité à restituer ou mettre à disposition l'eau aux plantes) mais aussi de la

température. En effet, si cette dernière est trop basse, l'eau ne sera pas sous forme liquide, de sorte qu'elle ne sera pas disponible pour la végétation.

- **La température**. L'efficacité des réactions enzymatiques impliquées dans la photosynthèse dépend grandement de la température. Ainsi, en dessous de 0°C ou au-dessus de 40°C, l'efficacité de la photosynthèse devient négligeable voire nulle (Graham *et al*., 2005). Si les plantes en C_4 (cycle photosynthétique de Hatch-Slack) et les plantes à métabolisme acide crassulacéen (CAM, Crassulacean Acid Metabolism) possèdent des mécanismes biologiques limitant l'effet de températures extrêmes sur leurs fonctions physiologiques, les plantes en C_3 (cycle photosynthétique de Calvin-Benson) en sont dépourvues (Graham *et al*., 2005).

- **Disponibilité du CO_2**. La réaction de photosynthèse nécessitant du CO_2, l'efficacité de la réaction augmente avec la concentration du CO_2 disponible (Graham *et al*., 2005). Pour les végétaux supérieurs, l'efficacité de la photosynthèse est optimale à partir d'une concentration relative de CO_2 dans l'atmosphère de 0,1 % (actuellement, elle est de l'ordre de 0,04 % ; Graham *et al*., 2005). Sur les continents et à un temps donné, la quantité de CO_2 disponible dépend essentiellement de l'altitude : la concentration en CO_2 diminuant lorsque l'altitude augmente (Graham *et al*., 2005).

- **Disponibilités en nutriments**. Pour se développer, les végétaux terrestres ont besoin de tirer du sol certains éléments indispensables tels l'azote et le phosphore (Graham *et al*., 2005). Avant l'apparition de l'Homme, cette disponibilité dépendait surtout du type de sol sur lequel poussaient les végétaux.

Pour le phytoplancton les principaux facteurs contrôlant la productivité sont : la quantité de lumière reçue, qui varie en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau et de la turbidité, et la quantité de nutriments disponibles, qui dépend essentiellement pour les milieux d'eau douce et marins littoraux des apports détritiques.

Ainsi, pour les végétaux supérieurs, le climat (i.e. température, quantité d'eau disponible et luminosité) et l'environnement (p. ex. type de sol) jouent un rôle essentiel dans la productivité organique. C'est pourquoi les zones de plus fortes productivités primaires continentales sont situées entre les tropiques où les paramètres climatiques (i.e. pluviométrie, ensoleillement et température) sont les plus favorables (Graham *et al*., 2005). Sachant que le type de végétation varie en fonction du climat et de l'environnement, et que chaque type de végétation produira des composés organiques

différents (Fig. III.2), les caractéristiques physico-chimiques d'une MO produite en un site donné dépendront elles aussi des paramètres climatiques et environnementaux.

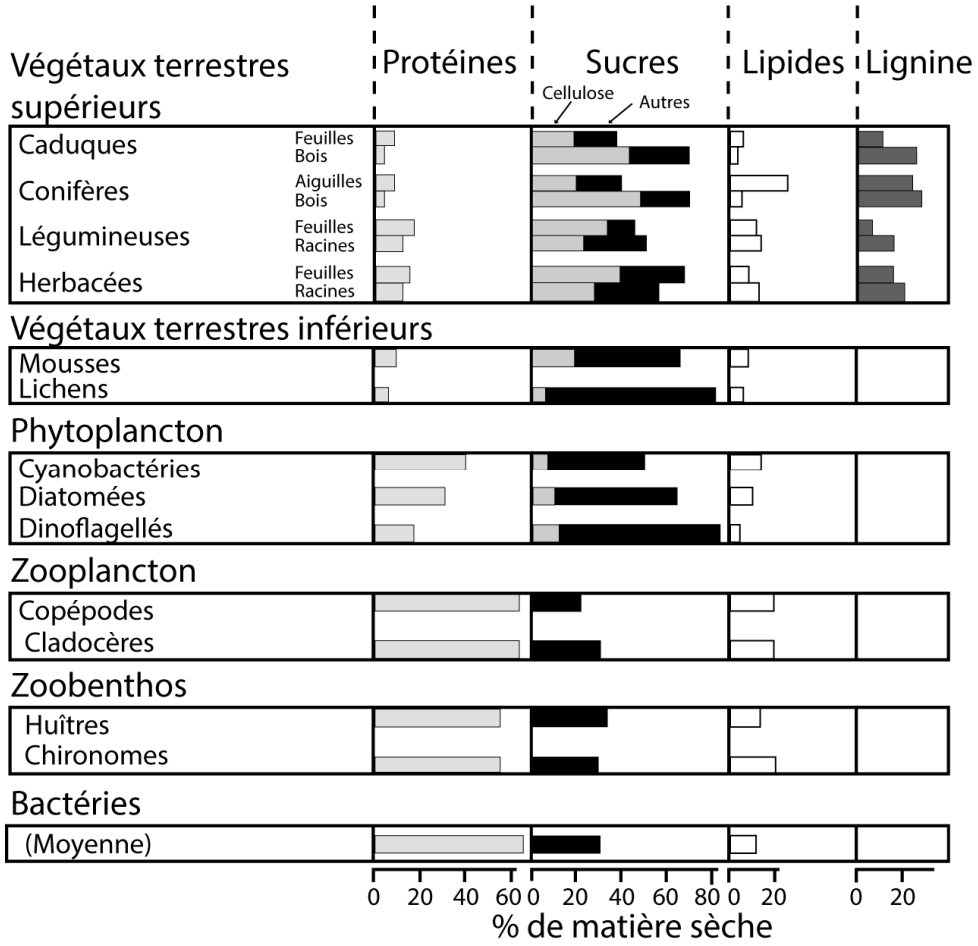


Figure III.2 : Composition moléculaire (en %) de la matière organique de différents groupes d'organismes vivants (modifiée d'après Huc, 1980 *in* Durand, 1980 et Baudin *et al*., 2007).

La productivité primaire est ainsi l'un des facteurs principaux contrôlant le type et la quantité de matière organique que l'on retrouvera dans les sédiments. Cependant, la proportion de MO qui sera préservée dans l'archive sédimentaire dépendra d'autres facteurs tels les biais taphonomiques (p. ex. transport et enfouissement) et le contenu moléculaire de cette MO (i.e. proportion de lipides, sucres, etc.). De plus, ce dernier pouvant être très différent d'un type de producteur à un autre, il aura son incidence sur les propriétés chimiques de la matière organique sédimentaire.

III.2 Composition chimique des matières organiques

La matière organique est un agrégat de macromolécules dont les proportions relatives dépendent des organismes producteurs de la MO (Fig. III.2 ; Killops et Killops, 2005). Ces molécules sont divisées en quatre groupes dont la réactivité et les chances de préservation sont très différentes.

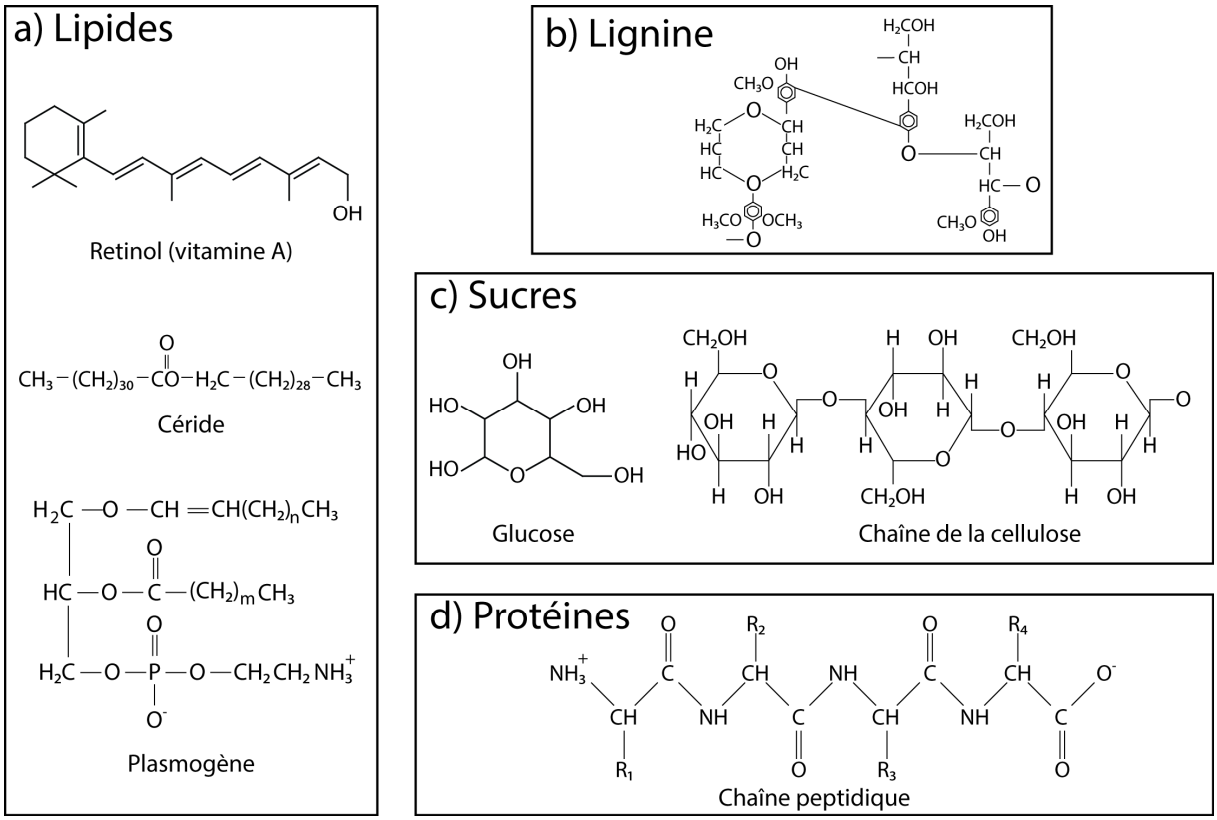


Figure III.3 : exemple de : a) lipides ; b) lignine ; c) sucres ; d) protéines ; modifiée d'après Baudin *et al*. (2007).

III.2.1 **Les lipides**

Ce sont des composés insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques comme le méthanol. Ces composés (Fig. III.3a) aux fonctions très variables regroupent de nombreuses classes de molécules comme :

- Les glycérides : des esters de glycérol. Ils comprennent notamment les acides gras, qui constituent un gros apport d'énergie pour les organismes, et les phospholipides, qui ont un rôle déterminant dans la protection des membranes cellulaires (Killops et Killops, 2005).

- Les cires, qui sont généralement des revêtements protecteurs comme celles qui recouvrent les feuilles. Ce sont des mélanges de nombreux composés tels les cétones et les alcools saturés (Killops et Killops, 2005).
- Les composés terpéniques qui sont formés de l'assemblage d'unités isoprènes à 5 atomes de carbone (C_5). Ils sont présents aussi bien dans les phéromones que dans le caoutchouc ou la chlorophylle-a (Killops et Killops, 2005).

De nombreux lipides possèdent peu de sites réactifs, ce qui les rend relativement résistants à la biodégradation (Killops et Killops, 2005).

III.2.2 **La lignine**

La lignine (Fig.III.3b) est le plus abondant biopolymère après la cellulose. Ce constituant majeur des tissus végétaux est un polymère phénolique qui accroit la rigidité et l'imperméabilité des cellules. Ce polymère complexe a une structure tridimensionnelle extrêmement résistante à la dégradation biologique et d'une grande stabilité chimique (Killops et Killops, 2005).

III.2.3 **Les sucres**

Les sucres (Fig.III.3c) sont aussi appelés carbohydrates, car ils ne contiennent que des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ces deux derniers présentant le même rapport que dans l'eau. Ce groupe qui désigne les mono- et polysaccharides est un des constituants les plus abondants de la biosphère. Il comprend aussi bien le glucose et le fructose (sucres simples), qui servent de sources d'énergie, et la cellulose (sucre complexe) qui confère rigidité aux membranes cellulaires des plantes. Les sucres sont cependant peu résistants à l'hydrolyse (i.e. la décomposition d'une substance/molécule grâce aux ions provenant de la dissociation de l'eau) et donc biodégradables (Killops et Killops, 2005).

III.2.4 **Les protéines**

Les protéines (Fig.III.3d), qui sont des polymères d'acides aminés, renferment la majeure partie de l'azote des organismes. Elles participent au renforcement des tissus animaux grâce au collagène et à la kératine, entre autres. De plus, les protéines remplissent des fonctions physiologiques très importantes en tant qu'enzymes, hormones, anticorps et hémoglobine notamment. La plupart des protéines sont cependant très vite hydrolysées par l'action bactérienne, et même les plus résistantes, comme le collagène, seront dégradées après un certain temps (Killops et Killops, 2005). En outre, les acides aminés sont solubles dans l'eau, ce qui réduit leurs probabilités de préservation.

En plus de la composition chimique de la matière organique, les mécanismes de sédimentation et de préservation déterminent aussi la quantité et la qualité de la MO qui sera intégrée à l'archive sédimentaire.

III.3 Sédimentation et préservation de la matière organique en domaine continental

Les sites d'étude sélectionnés sont essentiellement constitués de dépôts de milieux aquatiques (lacs, lagunes, rivières) ou subaquatiques (p. ex. marais). Dans cette partie, c'est le sort de la matière organique dans ces environnements qui sera détaillé.

Dans ces milieux, on distingue :

- La MO autochtone, produite majoritairement soit par le phytoplancton, soit par les macrophytes aquatiques et émergés présents autour de l'environnement de dépôt.

- Et la MO allochtone, essentiellement constituée de fragments de bois, de feuilles, de spores et de grains de pollen. Elle peut aussi être constituée de molécules dissoutes d'origines variées (Tissot et Welte, 1984). Ces types de MO sont transportés par l'eau ou le vent sur des distances variant de quelques centaines de mètres à des centaines de kilomètres. Ces apports peuvent notamment représenter une part importante de la MO totale dans des lacs approvisionnés par un cours d'eau (Killops et Killops, 2005).

Une fois incorporée au milieu de dépôt, le devenir de la matière organique dépendra essentiellement de l'oxygénation et du taux de sédimentation (Tissot et Welte, 1984 ; Tyson, 1995).

III.3.1 **Devenir dans la colonne d'eau et diagenèse précoce**

La matière organique a une densité moyenne faible (Tissot et Welte, 1984), de sorte que la présence d'un courant faible peut suffire à empêcher la décantation de cette MO dans la colonne d'eau. Ainsi, la MO est souvent associée à des particules de petite taille comme les argiles qui se déposent aussi dans des milieux calmes.

Après leur mort et au cours de la descente dans la colonne d'eau, les cellules sont hydrolysées sous l'influence d'enzymes, ce qui entraine la transformation du matériel cellulaire en molécules plus facilement recyclables (p. ex. acides aminés, acides gras ; Fig. III.4). S'il y a suffisamment d'oxygène dissous, ces molécules seront majoritairement décomposées par des

bactéries aérobies hétérotrophes ; et la MO micro- ou macroscopique sera consommée par les détritivores (p. ex. zooplancton). Ces mécanismes entraînent la minéralisation de la MO, c'est-à-dire qu'elle est transformée en molécules non organiques (p. ex. CO_2, CH_4). Dans les environnements aérobies, plus la colonne d'eau est importante, moins la part de MO intégrée aux sédiments sera importante (Tissot et Welte, 1984).

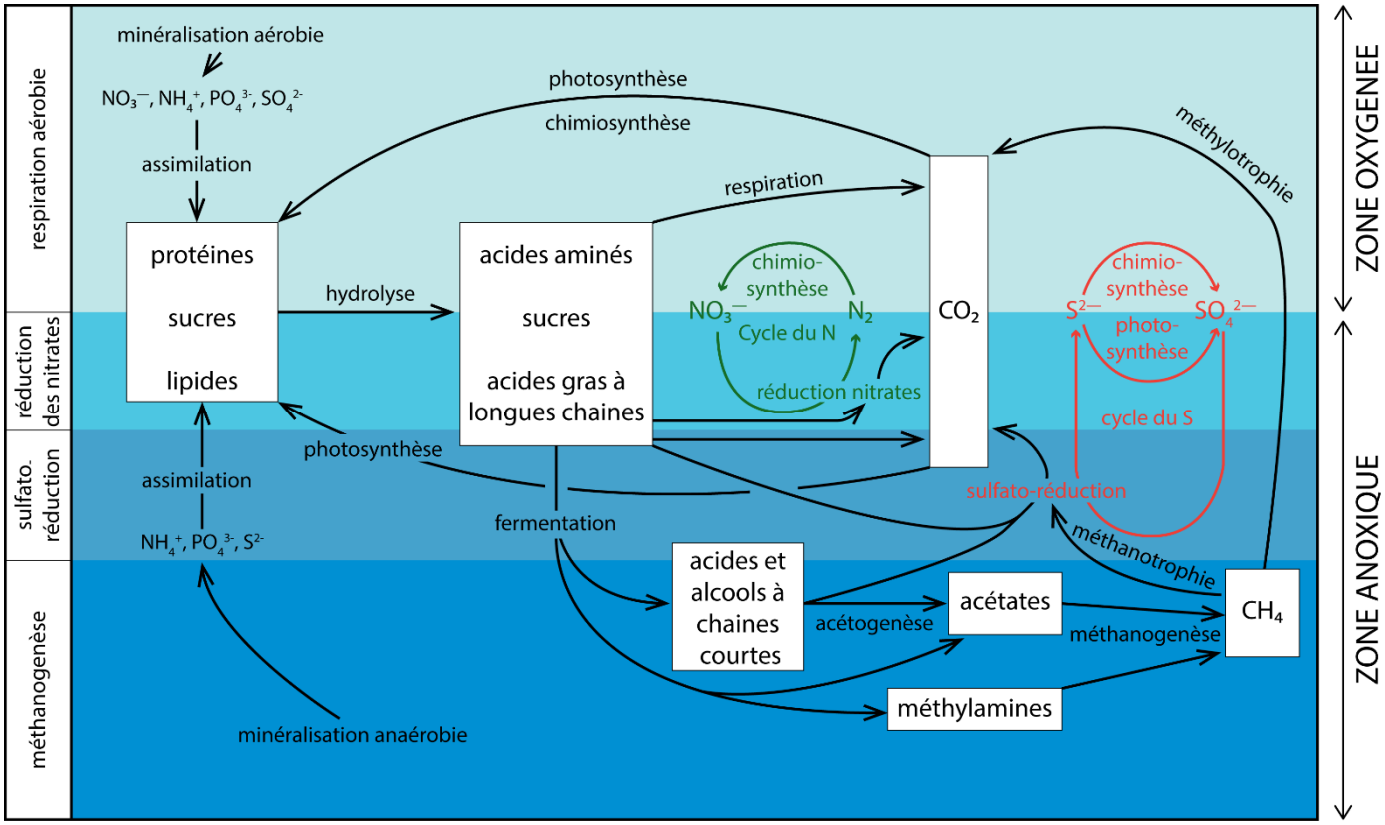


Figure III.4 : Schéma général du rôle des processus bactériens (p. ex. réduction des nitrates et fermentation) dans le cycle du carbone (modifiée d'après Killops et Killops, 2005).

Une fois la MO déposée à l'interface eau-sédiment, la dégradation se poursuit du fait de l'activité bactérienne et de celle des organismes benthiques. Ceux-ci pourront poursuivre leur action tant que les sédiments contiendront assez d'oxygène et de MO. La durée de cette phase de dégradation est principalement influencée par le taux de sédimentation, la granulométrie du sédiment et l'intensité de la bioturbation. Ces deux derniers facteurs contrôlent la circulation des eaux interstitielles, qui influe sur le renouvellement de l'oxygène dissous (Revsbech *et al.*, 1980). Une fois l'oxygène entièrement consommé, dans la colonne d'eau ou le sédiment, ce sont les bactéries anaérobies qui poursuivent la dégradation de la MO, par des processus tels que la fermentation, la réduction des nitrates, la sulfato-réduction ou la méthanogenèse (Fig.III.4 ; Killops et Killops, 2005).

L'activité bactérienne se poursuit en profondeur tant qu'il y a présence d'eau et de matière organique consommable, et tant que la température n'est pas trop importante (néanmoins certaines bactéries peuvent survivre jusqu'à des températures proche de 100°C ; Stetter, 2006).

Cependant, les réactions de dégradation anaérobies sont moins efficaces que les réactions aérobies pour dégrader certains types de molécules organiques (Killops et Killops, 2005) comme la lignine et la cellulose (cf. partie II.1.3). De ce fait, si, après sa production, la MO se trouve rapidement dans un environnement dépourvu en oxygène (i.e. anoxique), elle peut présenter un état chimique difficilement dégradable par les bactéries anaérobies, et ainsi être conservée au sein des sédiments.

III.3.2 **Environnements anoxiques**

Les environnements lacustres et marécageux peuvent développer des conditions anoxiques lorsque le renouvellement de l'oxygène dissous se fait moins rapidement que la consommation d'oxygène par dégradation de la MO. Ceci peut se produire :

- Lorsque l'afflux de matière organique est important, ce qui arrive en cas de forte productivité primaire (Killops et Killops, 2005). La décomposition de cette matière nécessite une telle quantité d'oxygène, que ce dernier se renouvèle moins vite qu'il n'est consommé. Ce cas de figure s'observe notamment dans les environnements eutrophiques, où la quantité de nutriments disponibles entraine une prolifération phytoplanctonique.

- Lorsque le renouvellement des masses d'eau est faible (Killops et Killops, 2005). Si l'oxygène dissous dans les eaux n'est pas assez souvent renouvelé, même une faible consommation d'oxygène à cause de la dégradation de la MO peut entrainer l'anoxie de l'environnement. Ce cas s'observe dans les lacs où les masses d'eau sont stratifiées, ce qui empêche le renouvellement de l'oxygène des eaux profondes, mais aussi dans les plans d'eau stagnante comme les marécages.

Les tourbières sont des écosystèmes de zones humides cumulant ces deux cas de figure. On y observe notamment l'un des plus forts taux d'accumulation de matière organique, de l'ordre de 5 mm par an (Diessel, 1992). Le sédiment typique de ces environnements est la tourbe, qui est presque exclusivement constituée de matière organique.

III.3.3 **Taux de sédimentation**

En domaine marin, il existe une corrélation positive nette entre le taux de sédimentation silicoclastique et la teneur en carbone organique des sédiments (Tyson, 1995). Ceci est lié au fait que des forts taux d'accumulations sédimentaires entrainent un enfouissement plus rapide de la matière organique, de sorte qu'elle subira moins longtemps la dégradation aérobie. Cependant, dans des conditions anoxiques, le taux de sédimentation n'a pas d'influence sur la teneur en carbone organique des sédiments, car la dégradation aérobie y est négligeable (Tyson, 1995).

III.3.4 **Mécanismes de préservation des molécules organiques**

La majeure partie de la dégradation de la matière organique est le fait des bactéries (Killops et Killops, 2005). Néanmoins, il existe quatre grands mécanismes augmentant la résilience de la MO à la dégradation bactérienne. Brièvement, ce sont :

- La sulfuration naturelle. Ce processus consiste en l'incorporation de soufre minéral aux molécules organiques. Ceci entraine la formation de macromolécules complexes à haut poids moléculaire et résistantes à la dégradation bactérienne (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990).

- L'adsorption minérale. Les argiles possèdent une surface spécifique importante sur laquelle des molécules organiques peuvent se fixer formant ainsi des complexes organo-minéraux très résistants à la dégradation (Hedges et Keil, 1995).

- La dégradation-recondensation. Sous l'action des bactéries, la dégradation des glucides et protéines entraîne la formation de produits de dégradation qui peuvent réagir entre eux pour former des mélanoïdes (van Bergen *et al*., 1997). Ces dernières sont des molécules complexes, de haut poids moléculaire et très résistantes à la biodégradation (Killops et Killops, 2005).

- La préservation sélective. Il existe des composés organiques qui sont très résistants à l'hydrolyse par les enzymes bactériens. Ainsi, par exemple, les molécules aliphatiques, la lignine et la sporopollénine (i.e. constituant des parois des spores et pollen) sont naturellement résistantes à la dégradation bactérienne, et seront donc préférentiellement préservées dans les sédiments (Tegelaar *et al*., 1989). Inversement, les protéines et les sucres étant facilement dégradables par les bactéries (Killops et Killops, 2005), ils ont peu de chances d'être préservés dans les sédiments.

Ainsi, certaines particules et molécules seront sélectivement préservées dans les sédiments par rapport à d'autres.

III.4 Composition de la matière organique sédimentaire

La MOs est constituée de macromolécules formant des particules et agrégats visibles au microscope optique, voire à l'œil nu. Ici, j'aborderai les aspects élémentaires, microscopiques, moléculaires et isotopiques de la MOs.

III.4.1 **Composition élémentaire**

Une première caractérisation de la MOs est possible en effectuant une analyse de sa composition en carbone, hydrogène et oxygène. Les rapports atomiques O/C et H/C permettent de caractériser le type et le degré de maturité de la MO grâce au diagramme de Van Krevelen (Fig. III.5).

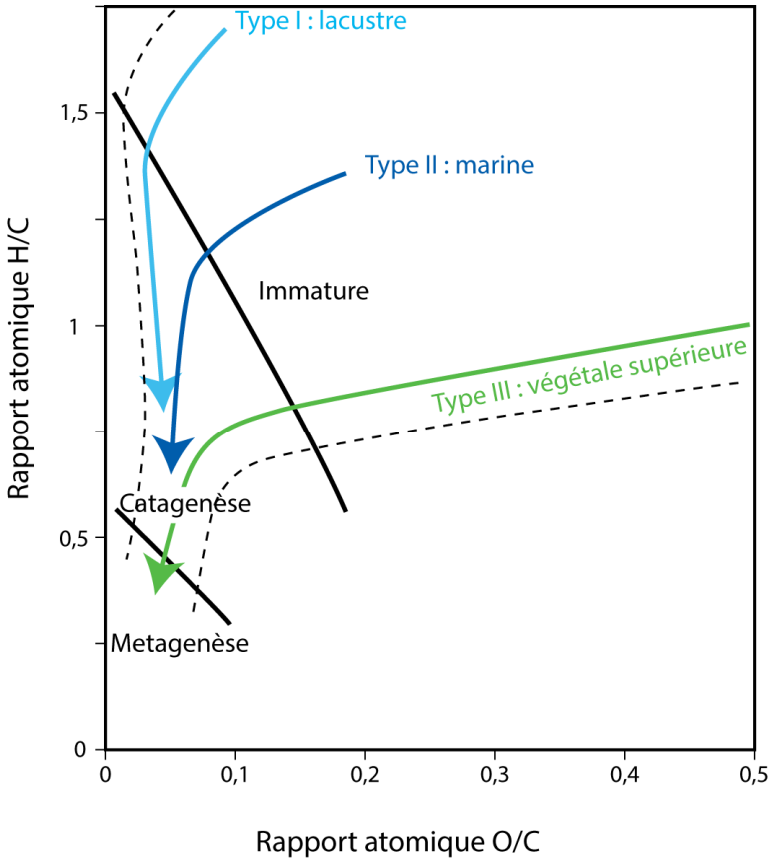


Figure III.5 : Diagramme de Van Krevelen. Les flèches indiquent l'évolution des types de MO en fonction de la maturité thermique.

Le **Type I** correspond à une MO très riche en hydrogène et pauvre en oxygène. Elle est généralement due à la préservation sélective de matériel aliphatique (p. ex. algaenane) en milieu confiné aquatique (le plus souvent lacustre ; Espitalié *et al*., 1985a).

Le **Type II** correspond à de la MO riche en hydrogène et moins appauvrie en oxygène que le type I. Elle est généralement d'origine phytoplanctonique marine.

Le **Type III** correspond à une MO relativement pauvre en hydrogène et enrichie en oxygène. Elle est principalement d'origine végétale supérieure.

Cependant, une MO de Type I ou II, qui a été dégradée dans le milieu de dépôt ou pendant la diagenèse, peut présenter des rapports H/C et O/C similaires à ceux de Type III (Espitalié *et al*., 1985a). En effet, l'altération de ces Types de MO entrainera une baisse de leurs rapports H/C et une augmentation de leurs rapports O/C. Pour vérifier que la MO est de Type III, il faut donc procéder à des analyses complémentaires comme l'observation de palynofaciès.

III.4.2 **Microfaciès organique**

D'un point de vue microscopique, la MOs peut être divisée en trois catégories principales :

Les palynomorphes :

Les palynomorphes (Tschudy, 1961) correspondent à tous les microfossiles à parois organiques qui peuvent être rencontrés dans une préparation palynologique. Ils comprennent notamment les sporomorphes (i.e. pollen et spores), les acritarches, les kystes de dinoflagellés, les algues vertes (p. ex. chlorococcales, prasinophytes), les cyanobactéries, les parois de foraminifères, les chitinozoaires et les scolécodontes.

La matière organique structurée :

Toutes les particules organiques, palynomorphes et matière organique amorphe (MOA) exceptés, forment la catégorie de la MO structurée (Batten, 1996). Ce sont des particules discrètes (au sens mathématique du terme), aux formes et bords variés, qui possèdent généralement une organisation cellulaire et/ou des caractéristiques botaniques ou zoologiques (Tyson, 1995 ; Batten, 1996). La majorité de ces particules dérive des plantes terrestres, ce sont les phytoclastes. Les particules organiques d'origine animale sont appelés zooclastes.

La matière organique non-structurée :

La plupart des substances organiques sans structures visibles au microscope optique et d'aspect amorphe appartiennent au groupe de la MOA. Il est parfois difficile de distinguer ce matériel de tissus sans caractéristiques botaniques ou zoologiques claires ou de particules structurées très dégradées. La MOA est généralement considérée comme étant de la MO d'origine phytoplanctonique, végétale ou zooplanctonique dégradée chimiquement ou par des bactéries (Tyson, 1995 ; Batten, 1996). Elle n'a pas de forme clairement définie et peut apparaitre sous forme d'agrégats ou de ''nuages'', ou être finement dispersée. La MOA agit communément comme matrice pour la plupart des autres particules organiques, ainsi que pour des particules minérales comme la pyrite.

Les résines et ambres sont aussi des particules sans structure. Elles présentent des formes variées allant de la goutte au fragment à cassure conchoïdale.

III.4.3 **Biomarqueurs**

Les biomarqueurs, ou fossiles chimiques, sont des composés organiques qui peuvent être utilisés comme traceurs des processus géologiques et environnementaux (Cranwell, 1982 ; Simoneit, 2005). Ces molécules, qui comprennent une part importante de lipides, sont retrouvées dans les sédiments telles qu'elles ont été produites par les organismes, ou, plus généralement, sous forme de produits dérivés, formés au cours de la diagenèse (Killops et Killops, 2005 ; Simoneit, 2005). Les lipides étant relativement résistants à la biodégradation (cf. partie III.1.2), ils constituent généralement la grande majorité des biomarqueurs trouvés dans les sédiments anciens (Simoneit, 2005). Ces lipides peuvent être retrouvés notamment sous forme aliphatique (i.e. saturée), aromatique, de cétone (i.e. avec un groupe carbonyle), d'alcool (avec un groupe hydroxyle) ou d'acide tels les acides carboxyliques (Killops et Killops, 2005 ; Simoneit, 2005). Lorsqu'elles sont préservées dans les sédiments, ces molécules peuvent indiquer leur origine (Simoneit, 2005). Ainsi, les lipides linéaires comme les *n*-alcanes permettent de distinguer les végétaux terrestres et aquatiques (Ficken *et al*., 2000). Quant aux lipides cycliques, ils sont présents dans tous les organismes vivants (Ourisson, 1990). Ils permettent notamment de distinguer les angiospermes des gymnospermes (Simoneit, 2005). De plus, les conditions de transport et de dépôt déterminent les transformations chimiques subies par ces composés cycliques (cf. Jacob, 2003 et Jacob *et al*., 2007 pour plus de précisions). Enfin, la quantité et la proportion de chaque biomarqueur produit par un organisme dépend aussi des conditions environnementales et climatiques (Schwark *et al*., 2002 ; Rommerskirchen *et al*., 2003 ; Eglinton et Eglinton, 2008).

Une étude préliminaire sur la coupe de Vasterival ayant montré la dominance des composés aliphatiques dans les extraits lipidiques (Garel, 2010), je me focalise, ici, sur ces composés, qui peuvent être divisés en plusieurs groupes, dont :

***n*-alcanes** :

Ce sont des hydrocarbures saturés uniquement constitués d'atomes d'hydrogène et de carbone, le ''n'' référant au nombre de ces derniers présents dans la molécule. Si les *n*-alcanes possédant de 14 à 19 atomes de carbones (*n*-C_{14} à *n*-C_{19}) ont majoritairement une origine cyanobactérienne et algaire (Han et Calvin, 1969 ; Gelpi *et al*., 1970 ; Philp, 1985) ; ceux à longues chaîne hydrocarbonée (i.e. > *n*-C_{24}) avec une prédominance des chaînes à nombre impair de carbone dérivent des végétaux supérieurs (Eglinton *et al*., 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967). Chez ces derniers, les *n*-alcanes servent de cires protectrices, notamment sur les feuilles (Eglinton et Hamilton, 1967).

Plusieurs rapports peuvent être établis à partir des *n*-alcanes. L'indice de préférence du carbone (CPI ; Carbon Preference Index ; Bray et Evans, 1961) permet notamment de déterminer la contribution des végétaux supérieurs à la MO totale (Peters *et al*., 2005), ainsi que l'intensité de la dégradation bactérienne subie par la MO (Chaffee *et al*., 1986 ; Stefanova *et al*., 1995). Il est établi grâce à l'équation suivante :

$$CPI = 1 / 2\times (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})$$

$$+ 1 / 2 \times (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/ (C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}).$$

Un CPI supérieur à 1 correspond à une MO majoritairement d'origine végétale supérieure (Peters *et al*., 2005). Un CPI inférieur à 1 indique une MO dégradée par l'activité bactérienne (Chaffee *et al*., 1986 ; Stefanova *et al*., 1995).

Le rapport plantes terrestres/plantes aquatiques (P_{aq} ; Ficken *et al*., 2000) est utilisé pour déterminer la source de la plupart des *n*-alcanes à chaînes moyenne ou longue. Le P_{aq} se base sur le fait que les *n*-alcanes à chaîne moyenne (*n*-C_{23}, *n*-C_{25}) sont produits par les macrophytes aquatiques et émergents, tandis que les *n*-alcanes à chaîne longue sont surtout produits par les végétaux vasculaires terrestres (*n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}). Ce rapport est donné par la relation : $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$. Les plantes terrestres ont un P_{aq} allant de 0,01 à 0,23 ; les plantes émergées un P_{aq} allant de 0,1 à 0,4 ; et les plantes aquatiques ou flottantes (p. ex. nénuphars) un P_{aq} supérieur à 0,48 (Fig. III.6 ; Ficken *et al*., 2000).

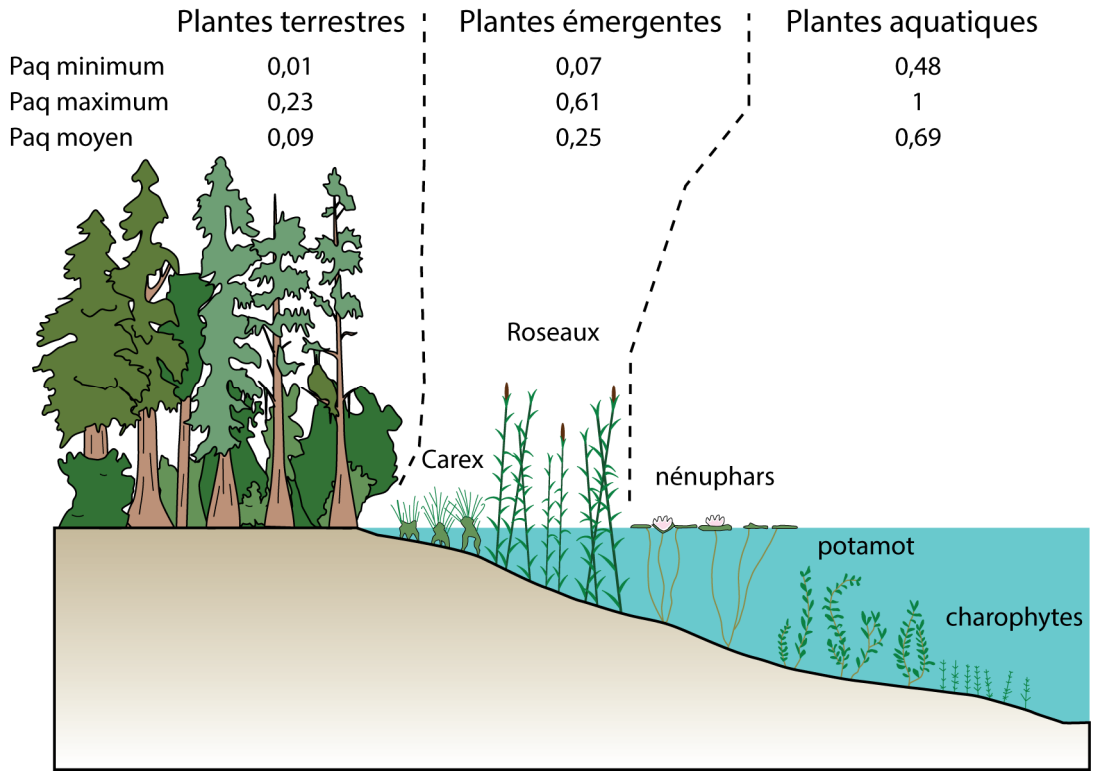


Figure III.6 : Relation entre végétation et valeurs de P_{aq}. Valeurs d'après Ficken *et al*. (2000).

Enfin, les proportions relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27} (C_{27} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})), *n*-C_{29} (C_{29} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})) et *n*-C_{31} (C_{29} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})) peuvent être utilisées pour déterminer les conditions paléoclimatiques, des études récentes ayant montré une relation entre distribution des *n*-alcanes et type de végétation (i.e. tropicale, tempérée, etc. ; Schwark *et al*., 2002; Rommerskirchen *et al*., 2003). Ces études ont montré qu'une végétation grandissant sous un climat rude (p. ex. aride, boréal) avait une dominance claire du *n*-C_{31}, tandis que celle vivant sous un climat ''favorable'' (i.e. équatorial ou tempéré) se caractérisait par une dominance du *n*-C_{27} (Schwark *et al*., 2002; Rommerskirchen *et al*., 2003).

Diterpanes tricycliques :

Les diterpanes tricycliques (Fig. III.7a) sont les constituants principaux de la plupart des résines de plantes supérieures (Streibl et Herout, 1969 ; Noble *et al*., 1985). De plus, de nombreuses études ont montré que ces biomarqueurs étaient principalement produits par les gymnospermes (p. ex. Simoneit, 1977 ; Noble *et al*., 1985 ; Otto et Simoneit, 2001 ; Otto et Wilde, 2001). Le manque de spectres de masses de diterpanes publiés et le fait que ceux-ci sont souvent très semblables empêchent une identification précise de nombreux diterpanes (Philp, 1985). Ceux qui ont été

identifiés peuvent néanmoins être reliés à la famille de gymnosperme les ayant produites (Otto et Wilde, 2001).

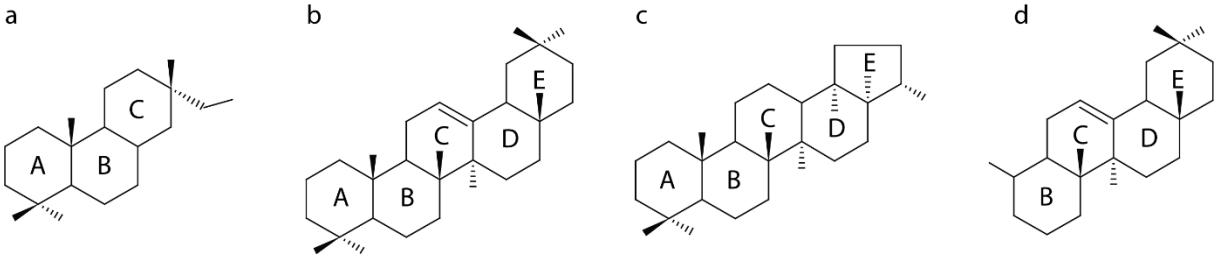


Figure III.7 : Exemples de terpènoïdes cycliques, les lettres capitales correspondent au nom des cycles : a) diterpane tricyclique (sandaracopimarane), b) triterpène pentacyclique (oléan-12-ene), c) triterpane pentacyclique (17α-trisnorhopane), d) des-A-triterpène (des-A-oléan-12-ene).

Triterpènes pentacycliques :

Les triterpènes pentacycliques sont des biomarqueurs communément retrouvés dans les sédiments anciens (Logan et Eglinton, 1994 ; Simoneit, 2005). La grande majorité des triterpènes pentacycliques avec un cycle E à 6 atomes de carbone (Fig. III.7b) sont d'origine végétale supérieure (Cranwell, 1984 ; Logan et Eglinton, 1994). A l'inverse, les hopanoïdes, qui sont des composés communs des membranes cellulaires de bactéries, possèdent un cycle E à 5 atomes de carbone (Fig. III.6c ; Ourisson *et al*., 1979 ; Kannenberg et Poralla, 1999). Cependant, des composés proches, tels que les hopènes, les néo-hopènes et les fernènes, ont aussi été isolés dans des espèces de fougères (Ageta *et al*., 1968 ; Shiojima et Ageta, 1990).

Les des-A-triterpènes, sont des triterpènes pentacycliques ayant perdu leur cycle A (Fig. III.7d) lors de la diagenèse, sous l'action de bactéries ou par photodégradation (Trendel *et al*., 1989). De plus, des études ont montré que les échantillons riches en des-A-triterpènes dérivant de triterpènes pentacycliques de végétaux supérieurs sont souvent associés à des sédiments déposés dans un milieu anoxique (Logan et Eglinton, 1994 ; Jacob *et al*., 2007).

III.4.4 **Composition isotopique**

La composition isotopique en carbone de la MO ($\delta^{13}C_{org}$) est couramment utilisée pour déterminer si elle est d'origine végétale supérieure ou algaire (Meyers, 1997). Le $\delta^{13}C_{org}$ est principalement le reflet du $\delta^{13}C$ atmosphérique (pour les végétaux) ou dissout (pour le phytoplancton) et du processus photosynthétique utilisé pour absorber le carbone minéral (Meyers, 1997). Cependant, plusieurs autres facteurs environnementaux, tels l'humidité et la température,

peuvent aussi avoir une influence significative sur le $\delta^{13}C_{org}$ (Tyson, 1995 ; Meyers, 1997 ; Tappert *et al*., 2013). Ces facteurs et leurs influences sont plus amplement décrits dans le chapitre VII.

La composition isotopique en hydrogène (δD) de biomarqueurs moléculaire est communément utilisée pour reconstituer les changements paléohydrologiques (Sachse *et al*., 2012). En effet des études récentes ont démontré l'existence d'une corrélation nette entre le δD de ces molécules et celui des précipitations annuelles moyennes (Huang *et al*., 2004 ; Polissar et Freeman, 2010). Néanmoins, d'autres facteurs d'ordre physiologiques et environnementaux ont une influence sur le δD des biomarqueurs moléculaires (Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Sachse *et al*., 2009). Ceux-ci seront discutés dans le chapitre VIII.

Résumé du chapitre

La matière organique sédimentaire est un enregistreur des conditions climatiques et environnementales qui ont régné dans le passé. L'étude de la MOs serait donc un excellent moyen de tracer les changements environnementaux et climatiques qui ont eu lieu à la limite Paléocène-Eocène, et d'atteindre les objectifs posés précédemment (partie I.3). Cependant, de nombreux processus influencent la quantité de MO qui sera incorporée aux sédiments. Ainsi, si l'oxygénation du milieu de dépôt est trop importante, seule une très petite fraction, mal préservée, de la matière organique produite sera fossilisée. Quoi qu'il en soit, pour récolter le maximum d'informations sur les paléoclimats et les paléoenvironnements, il est nécessaire de s'intéresser à des sédiments à forte teneur organique.

IV. Méthodes d'analyse

Le choix des échantillons et des analyses doit prendre en compte la teneur en matière organique. De plus, pour atteindre les objectifs définis dans la partie I.3, j'ai sélectionné plusieurs méthodes d'analyses de la matière organique : (i) la pyrolyse Rock-Eval, qui fournit des indications sur l'origine et la préservation de la MO ; (ii) l'observation des palynofaciès, qui donne des informations complémentaires à celles du Rock-Eval, concernant l'origine et la préservation de la MO, et des indications paléoenvironnementales ; (iii) l'étude des biomarqueurs moléculaires et de leurs concentrations, qui fournit des précisions sur les organismes producteurs (p. ex. type de végétation) et la préservation de MO, les conditions environnementales et climatiques ; (iv) l'étude isotopique du carbone de la MO totale et des biomarqueurs pour déterminer dans ce cas la présence et l'extension de la CIE ; et (v) l'étude isotopique de l'hydrogène des biomarqueurs, qui donne des indications paléohydrologiques.

Dans ce chapitre, je vais décrire la préparation des échantillons en vue des analyses. Puis je rappellerai brièvement le principe et l'intérêt de chaque méthode d'analyse utilisée.

IV.1 Echantillonnage et préparation des échantillons

Afin d'identifier les changements à la plus haute résolution possible, les échantillons ont été prélevés avec un pas de 50 cm environ pour les sites du Noyonnais et de 6 cm environ pour le secteur du Cap d'Ailly, voire moins dans les niveaux qui semblent être les plus riches en matière organique (d'après leur couleur). Les sables clairs et les niveaux à traces d'oxydation, généralement associés à de faibles teneurs en MO, ont été évités, sauf cas spécifiques. Pour le site de Vasterival, afin de limiter la contamination par de la MO récente, la coupe a été rafraichie à la bêche et à la truelle avant échantillonnage.

Suite aux prélèvements, les échantillons sont stockés dans des sacs en plastique après avoir été emballés dans du papier aluminium afin d'éviter toute contamination par les molécules présentes dans le plastique (p. ex. phtalates). Avant toute analyse, les échantillons doivent être préparés avec un soin particulier. Il faut tout d'abord gratter les éventuelles surfaces d'oxydation dans l'échantillon. Il faut aussi vérifier qu'il ne reste pas de la boue de forage sur les échantillons provenant des sondages. Les échantillons sont ensuite divisés en deux parts, l'une sera conservée comme témoin et l'autre sera séchée à l'étuve à 40°C afin d'éliminer l'humidité. Il faut alors s'assurer de l'absence de racines fossiles ou actuelles afin de limiter le risque de pollution *per descensum*. Si la présence de fossiles carbonatés

et/ou de nodules calcaires est constatée, ils sont séparés de la matrice sédimentaire afin de faciliter les étapes de décarbonatation nécessaire pour certaines analyses. Cependant, dans les lumachelles, la quantité de fragments de coquilles est telle qu'on ne peut tous les enlever. Enfin, lorsqu'un échantillon est composé de niveaux dont la lithologie et/ou la couleur sont différentes, ils sont séparés pour obtenir le signal organique propre à chacun.

Une partie de chaque échantillon séché va alors être passée au broyeur à anneau pour obtenir une poudre fine qui servira pour les analyses de géochimie organique et moléculaire.

IV.2 Teneur en carbone organique

La détermination de la teneur en carbone organique (CO en %) de chaque échantillon est nécessaire pour préciser (i) si l'échantillon est éligible pour être analysé au pyrolyseur Rock-Eval et à la préparation des palynofaciès par exemple ; (ii) la quantité d'échantillon (en g ou mg) nécessaire pour assurer le bon fonctionnement des appareils.

Afin d'obtenir la teneur en carbone (minéral + organique) d'un échantillon (C_{tot} en %), j'ai effectué des analyses à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP) à l'aide d'un LECO automatic carbon determinator (IR-212). Cet appareil réalise la combustion complète du carbone contenu dans un échantillon et mesure la teneur en carbone à l'aide d'une cellule infrarouge. L'analyse est effectuée sur 100 mg d'échantillon placés dans un godet en céramique qui sera introduit par l'appareil dans le four. Des standards, au C_{tot} connu, sont analysés régulièrement afin de contrôler l'étalonnage de l'appareil.

Pour obtenir le CO à partir du C_{tot}, il faut déterminer la quantité de carbone minéral qui est essentiellement sous forme carbonatée. Pour ce faire, j'ai d'abord vérifié la présence de carbonates dans chaque échantillon en le mélangeant à une solution d'acide chlorhydrique à 50 % dans une coupelle en céramique. Pour les échantillons montrant une effervescence, la teneur en carbonate est déterminée à l'aide d'un manocalcimètre Mélieres à l'ISTeP. Cet appareil permet de mesurer le volume de CO_2 dégagé par la réaction de 100 mg de poudre avec de l'acide chlorhydrique à 70 %. Les résultats sont calibrés à l'aide du volume de CO_2 dégagé par 100 mg de $CaCO_3$ pur lors d'une réaction similaire.

En faisant l'hypothèse que le carbonate présent est de la calcite, le CO est obtenu grâce à l'équation suivante :

$$CO\ (\%) = \frac{Ctot}{poids\ de\ l'échantillon} - \frac{\%\ carbonate}{8{,}33}$$

Où 8,33 correspond à la masse molaire de la calcite. Pour un autre type de carbonate, telle la dolomite, la masse molaire est différente.

Dans le cas d'échantillons très riches en MO (CO > 10 %), les valeurs de CO obtenues sont plus précises que celles de carbone organique total (COT) données par le Rock-Eval (Espitalié *et al*., 1985a).

IV.3 Analyses isotopiques du carbone organique ($\delta^{13}C_{org}$)

Pour les carottes de Beaurains, Porquericourt et Phare d'Ailly, la préparation des échantillons pour mesures des rapports isotopiques du carbone organique ($\delta^{13}C_{org}$), et les analyses elles-mêmes ont été effectuées par Noémie Breillat et Christine Fléhoc au BRGM. Pour la coupe de Vasterival B, Jean-Yves Storme a préparé les échantillons à l'Université de Namur et les a analysés à l'Université de Parme, sous la houlette de Paola Iacumin.

La même procédure de préparation des échantillons (Magioncalda, 2004) raffinée par Storme (2013) a été scrupuleusement suivie dans tous les cas et les mesures obtenues sur les spectromètres du BRGM et de l'Université de Parme ont été intercalibrées antérieurement à cette thèse sur 6 échantillons du forage de Sinceny et 4 échantillons de celui d'AVE 007 (Avesnois).

Les échantillons analysés doivent être complètement exempts de carbonates, car ces derniers ont des rapports isotopiques du carbone bien plus positifs que ceux de la MO (en général, au moins 10 ‰ de différence ; Stott, 1992 ; Magioncalda *et al*., 2004). La décarbonatation est effectuée avec une quantité d'échantillon dépendant de sa teneur en carbonates (de 2,5 g pour 10 % de carbonates à 11 g pour 90 % ; Storme, 2013) que l'on place dans une solution d'acide chlorhydrique à 25 %. La poudre décarbonatée est alors pesée et placée dans un analyseur élémentaire (Carlo Erba EA1110 pour l'Université de Namur ; ThermoFinnigan Flash EA 1112 pour le BRGM) couplé à un spectromètre de masse (ThermoFinnigan delta plus XP pour l'Université de Parme ; ThermoFinnigan delta V plus pour le BRGM). La quantité requise d'échantillon pour analyse dépend de sa teneur en carbone organique.

Les échantillons, placés dans des capsules en étain, sont injectés automatiquement dans le four de réaction de l'analyseur élémentaire porté à 900°C. L'oxydation du carbone en CO_2 est promue par l'injection d'oxygène. Le gaz issu de la réaction est entraîné par un flux d'hélium jusqu'au spectromètre de masse.

Les compositions isotopiques mesurées sont calibrées à l'aide de standards internes, puis normalisées selon le standard international PDB (VPDB ; Vienna PeeDee Belemnite) à l'aide de données

obtenues sur des standards internationaux analysés dans une même séquence. Le $\delta^{13}C_{org}$ est calculé selon l'équation :

$$\delta 13\text{Corg } (‰) = \frac{\left(\frac{13C}{12C}\right) echantillon - \left(\frac{13C}{12C}\right) standard}{\left(\frac{13C}{12C}\right) standard} \times 1000$$

Où 13C représente la quantité de carbone 13, et 12C la quantité de carbone 12.

IV.4 Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval est une méthode d'analyse physico-chimique de la MO qui a été effectuée sur un Rock-Eval 6 (RE6 ; Béhar *et al*., 2001) par Gérémie Letort (Institut Français du Pétrole) pour les échantillons de Vasterival B, et par mes soins à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) pour les échantillons du Phare d'Ailly, de Beaurains et Porquericourt.

Les échantillons à analyser doivent avoir un CO supérieur à 0,2 %. Entre 50 et 100 mg de sédiment sont successivement soumis à une pyrolyse et à une oxydation sous programmes de température. Le programme de pyrolyse commence par une étape pendant laquelle la température reste à 200 °C pendant 2 min. La température du four de pyrolyse monte ensuite de 30 °C/min pour atteindre 650 °C, et reste à cette température pendant 3 min. La phase d'oxydation, est effectuée dans un deuxième four sous flux d'air. Elle commence par une étape isotherme à 400 °C, suivie par une augmentation de la température de 30 °C/min pour atteindre 850 °C. Cette température finale est tenue pendant 5 minutes. Un standard aux paramètres connus est passé tous les 10 échantillons afin de vérifier que les valeurs rendues par l'appareil sont bien valables.

Les effluents produits au cours de ces deux opérations sont quantifiés en continu en fonction de la température. Plusieurs paramètres sont obtenus grâce au RE6, dont notamment :

- Le COT (%) qui représente la quantité de carbone organique contenue dans le sédiment, mais qui est moins précis que le CO dans le cas d'échantillons à fortes teneurs en MO terrestre (Espitalié *et al*., 1985a).

- L'Indice d'Hydrogène (IH, en mg d'HC/g COT) qui est la quantité d'hydrocarbures (HC) produits libérés pendant la pyrolyse (intégrée du pic S2, en mg d'HC/g de sédiment) normalisé au COT ;

- L'Indice d'Oxygène (IO, en mg de CO_2/g de COT) qui est lié à la richesse en oxygène de la MO, est calculé à partir des quantités de CO (S3CO) et de CO_2 (S3CO2) libérés durant la pyrolyse et normalisé au COT ;

- Le Tmax, correspond à la température enregistrée au sommet du pic S2, c'est-à-dire au maximum de libération d'hydrocarbures produits durant la pyrolyse. Néanmoins, dans le RE6, la mesure de la température (TpS2) a été améliorée (température effectivement subie dans le four de pyrolyse) par rapport au RE2. Pour être homogène avec les Tmax décris dans la littérature, le TpS2 est corrigé en Tmax en comparant le TpS2 d'un standard au Tmax espéré (écart d'environ 40°C). Le Tmax est un indice de maturité thermique utilisé classiquement dans les sédiments anciens (Espitalié *et al*., 1985a) ;

L'IH et l'IO représentatifs, respectivement, des rapports atomiques H/C et O/C, permettent de caractériser facilement le type de MO (cf. partie III.4) à l'aide d'un diagramme de Van Krevelen modifié (Fig. IV.1).

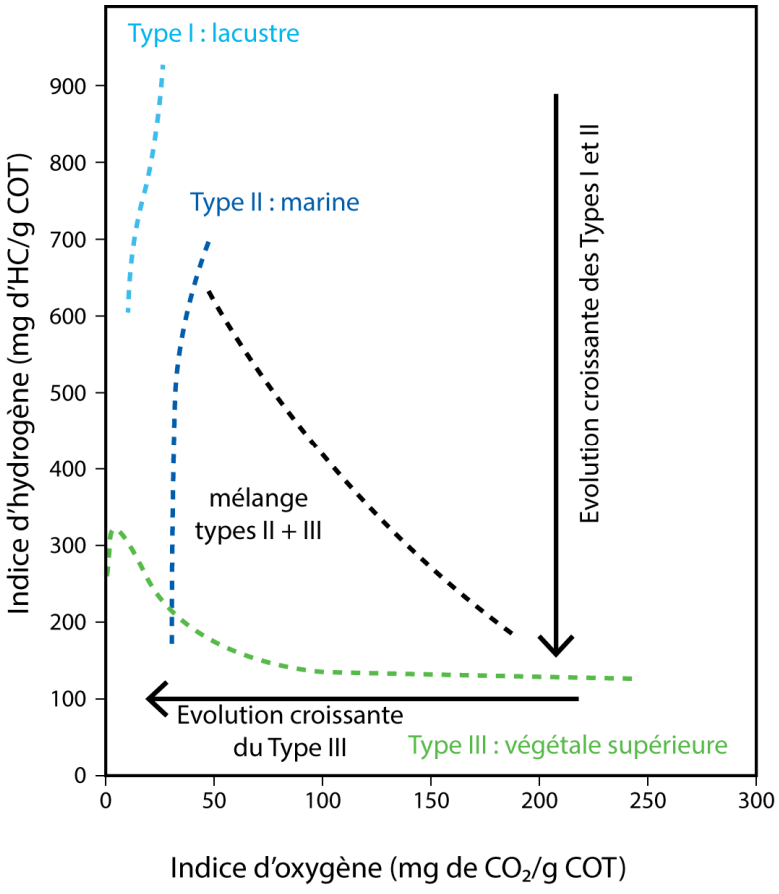


Figure IV.1 : Diagramme de Van Krevelen modifié (d'après Espitalié *et al*., 1985a). Les flèches indiquent l'évolution des types de MO lors de l'enfouissement.

IV.5 Palynofaciès

Le palynofaciès, un concept défini par Combaz en 1964, est l'étude au microscope optique de l'ensemble des composants organiques isolés du sédiment. La MO peut ainsi être caractérisée en termes de sources, de préservation et d'environnement de dépôt. Pour ma thèse, j'ai cherché à concilier la méthode de préparation utilisée à l'ISTO, qui est rapide et économique, et celle utilisée à l'ISTeP, qui élimine plus efficacement les minéraux produits lors de l'attaque à l'acide fluorhydrique et permet la conservation de toutes les particules organiques.

IV.5.1 **Extraction des kérogènes**

Entre 3 et 7 g d'échantillon (en fonction du COT) sont concassés à l'aide d'un mortier et d'un pilon jusqu'à obtenir une granulométrie d'environ 2,5 mm. Une poudre fine expose une plus grande surface aux attaques acides, ce qui en augmente l'efficacité. Les poudres sont placées dans des béchers en téflon (250 ml).

Les attaques acides se font toutes sous la hotte. Pour l'acide chlorhydrique (HCl), une blouse et des gants suffisent. Pour l'acide fluorhydrique (HF), il est nécessaire de porter, en plus, des gants en plastique, un masque anti-vapeur, un casque plastique et un tablier en plastique. On commence par ajouter petit à petit 50 ml d'HCl à 36 % dans chaque bécher pour éliminer les carbonates (à chaud si présence de dolomie). S'il y a effervescence, on laisse attaquer jusqu'à la fin de la réaction, sinon on peut procéder au rinçage. Ce dernier se fait en remplissant chaque bécher par de l'eau chaude distillée. Il faut ensuite laisser décanter de 30 min à 2 h en fonction de la vitesse de décantation, avant d'éliminer le surnageant.

50 ml d'HF à 50 % sont ensuite ajoutés très doucement dans chaque bécher pour éliminer les silicates. L'attaque doit durer au moins une nuit. Le surnageant est éliminé dans un bidon conçu à cet effet, avant d'effectuer un rinçage à l'eau chaude distillée.

Après décantation, 50 ml d'HCl à 36 % chauffé à 80°C sont versés dans chaque bécher pour éliminer les fluorosilicates formés lors de la dissolution des silicates. Après 2 h d'attaque acide, le surnageant est éliminé avant de faire un dernier rinçage à l'eau chaude distillée.

Après décantation et élimination du surnageant, il faut effectuer une série de rinçage à l'eau distillée à l'aide d'une centrifugeuse (1600 t/min pendant 10 min) pour accélérer la décantation. L'opération doit être répétée tant que le pH de la solution contenant le kérogène n'est

pas neutre. Le résidu total est alors monté entre lame et lamelle (lames brutes) pour la quantification surfacique des particules organiques.

IV.5.2 **Observations et comptages**

L'observation des lames se fait au microscope optique (Axioplan2 Imaging Zeiss) avec l'objectif x63 en lumière transmise et en fluorescence par l'excitation des particules organiques en lumière ultraviolette (Zeiss HBO 100 Microscope Illuminating System, mercury short-arc lamp). En effet, de nombreux auteurs insistent sur l'aide que peut fournir la fluorescence dans la détection et la détermination de petites particules organiques, surtout lorsque la lame est riche en matière organique amorphe (cf. planches 1 et 2 ; McPhilemy, 1988 ; Tyson, 1984 ; 1995 ; Batten, 1996). Ce type d'observation peut aussi aider à estimer la préservation de la MO : la fluorescence d'une particule diminue lorsque la dégradation est plus forte (Tyson, 1995). Chaque observation et comptage devra donc se faire en lumière transmise puis en lumière fluorescente pour obtenir le plus d'informations.

Pour interpréter les palynofaciès en termes de paléoenvironnements et de producteurs organiques, il est nécessaire d'effectuer des comptages surfaciques. Mais depuis le début des études des palynofaciès, de nombreuses méthodes de comptages et classifications ont été proposées (p. ex. Combaz, 1980 ; Parry *et al*., 1981 ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996). Afin de choisir la méthode la plus appropriée pour les sites sélectionnés, j'ai commencé par faire une observation qualitative des particules présentes dans mes lames de palynofaciès. J'ai alors décidé d'utiliser une classification basée sur la méthode de Batten (1996), qui est adaptée à l'étude de sites continentaux.

Les classes utilisées sont les suivantes :

- **Les phytoclastes** (Planche IV.1). Ce sont des restes ligno-cellulosiques, microscopiques ou macroscopiques, de plantes supérieures. Cette classe est subdivisée en :

    - **Phytoclastes Opaques (PO)** : ce sont des particules noires aux bords bien visibles qui correspondent à des phytoclastes ayant subi une forte oxydation ou une combustion. Dans ce dernier cas, on peut parfois observer des vacuoles d'expulsion des gaz lors de la combustion (Planche IV.1A) ;

    - **Fragments Ligno-cellulosiques bruns (FLb)** : des particules ligneuses de couleur brune, correspondant pour l'essentiel à des trachéides, et qui présentent parfois des perforations et/ou des stries (Planche IV.1B) ;

    - **Phytoclastes translucides (Pt)** : elles regroupent les particules translucides de couleur jaune à orangée et présentant parfois une structure cellulaire bien

préservée (Planche IV.1C et D). Ce groupe comprend essentiellement les cuticules qui correspondent à la couche de cellules épidermiques la plus externe des tiges et feuilles de la plupart des plantes supérieures (Tyson, 1995 ; Batten, 1996). La richesse en hydrogène de ces particules fait qu'elles apparaissent souvent d'un jaune éclatant sous lumière fluorescente (Planche IV.1E), lorsqu'elles sont bien préservées (Batten, 1996) ;

- **Phytoclastes gélifiés (PG)** : des particules de couleur orange à marron foncé qui présentent parfois des structures préservées (Planche IV.1D et F). Ce sont des phytoclastes qui ont subi une dégradation bactérienne en milieu hydromorphe.

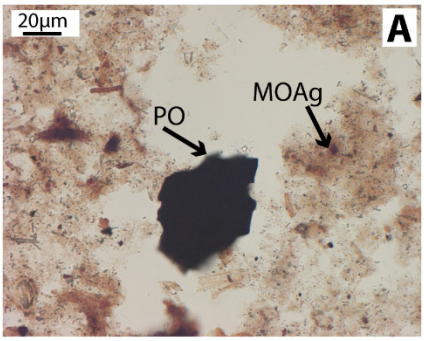
- **La MO amorphe** (MOA **;** Planche IV.1) qui peut être subdivisée en :

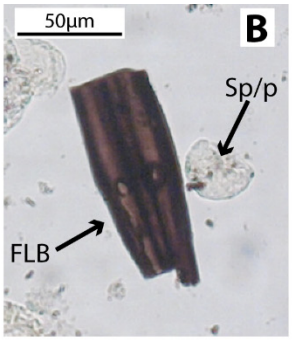
  - **Matière Organique Amorphe diffuse (MOAd)** : une MOA aux bords diffus dont la couleur est grisâtre (Planche IV.1G). Elle peut aussi bien dériver de MO phytoplanctonique et zooplanctonique que de cuticules très dégradées (Batten, 1996) ;

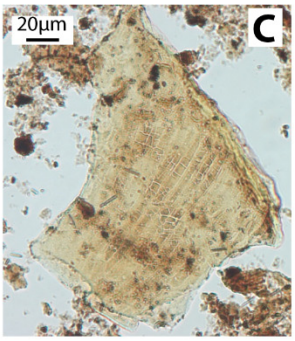
  - **Matière Organique Amorphe fluorescente (MOAf)** : très ressemblante d'aspect à la MOAd en lumière transmise, elle adopte une couleur jaune vive ou verte sous excitation aux ultraviolets (Planche IV.1H). Cette caractéristique est due à sa forte concentration en molécules aliphatiques liée à son origine phytoplanctonique (Batten, 1996) ;

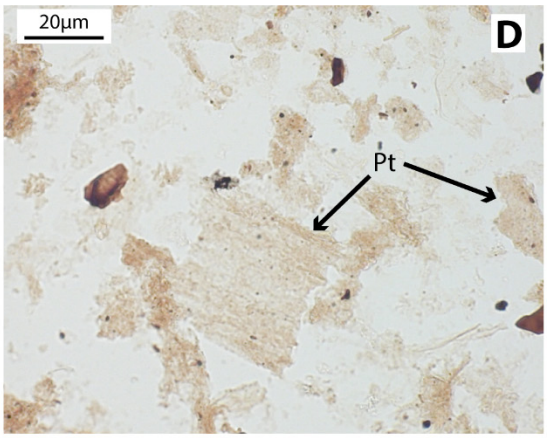
Planche IV.1 (page suivante) : Palynofaciès – classes de particules : phytoclastes et MOA

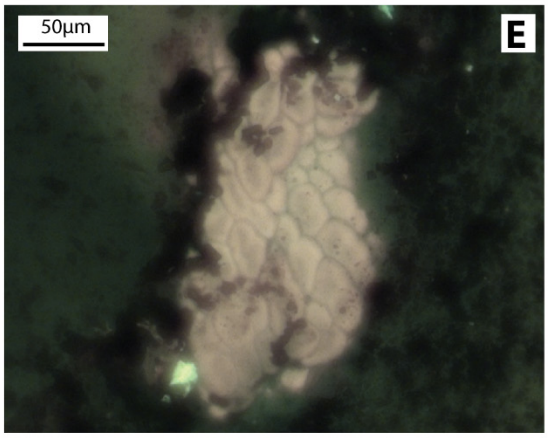
A) Phytoclaste opaque (PO) et Matière Organique Amorphe gélifiée (MOAg) ; éch. Phail 41,09.
B) Fragment ligno-cellulosique brun (FLB) et débris de grain de pollen corrodé (Sp/p) ; éch. Phail 35,52n.
C) Cuticule (Phytoclaste translucide) ; éch. Vast 112.
D) Phytoclastes translucides (Pt) et gélifié (PG) ; éch. Porq 3,95.
E) Cuticule vue sous UV ; éch Beau 5,705.
F) Phytoclaste gélifié (PG), Matière Organique Amorphe gélifiée (MOAg) et spore/pollen (Sp/p) ; éch. Vast 51.
G) Matière Organique Amorphe diffuse ; éch. Phail 36,86.
H) Paquet de matière organique amorphe fluorescente (MOAf) et algue *Pediastrum* vus sous UV ; éch. Vast 103.
I) Même champ de vue que la photo H, mais en lumière transmise. La MOAf peut être confondue avec un autre type de MOA.

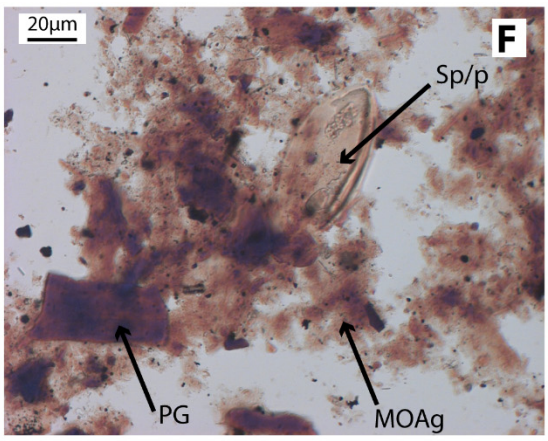

20µm
A
PO
MOAg

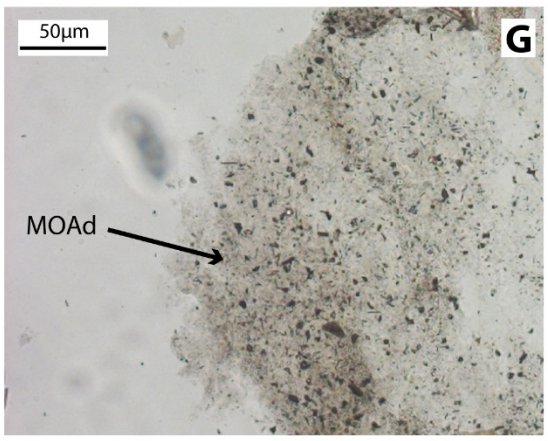

50µm
B
Sp/p
FLB

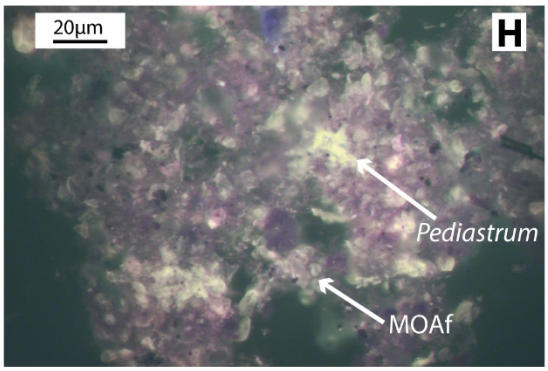

20µm
C

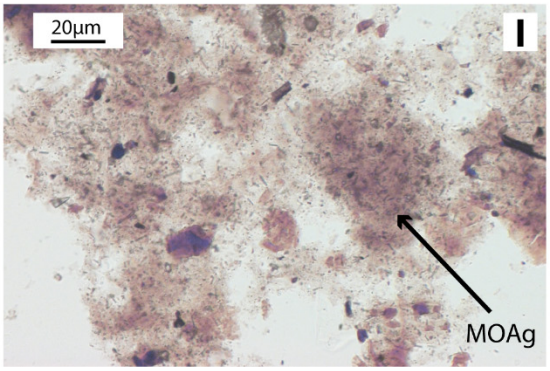

20µm
D
Pt


50µm
E


20µm
F
Sp/p
PG
MOAg


50µm
G
MOAd


20µm
H
Pediastrum
MOAf


20µm
I
MOAg

- **Matière Organique Amorphe gélifiée (MOAg)** : c'est une MOA orangée aux bords nets et à l'aspect gélifié (Planche IV.1F et I). Elle correspond à des phytoclastes gélifiés ayant subi une forte dégradation en milieu hydromorphe (Tyson, 1995). La distinction entre PG et MOAg étant souvent difficile, j'ai regroupé ces 2 groupes dans la classe de la **Matière organique gélifiée (MOg)** ;

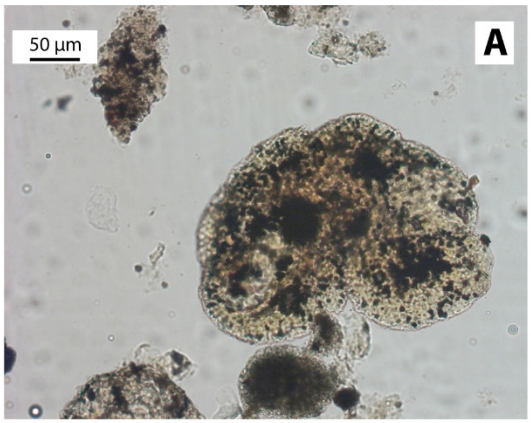
- **Les résines et ambres** qui ont généralement une couleur jaune, orangée ou rougeâtre, et ont des formes variables pouvant être conchoïdale ou globulaire. Ces matières, très riches en hydrogène, apparaissent éclatantes sous lumière fluorescente.

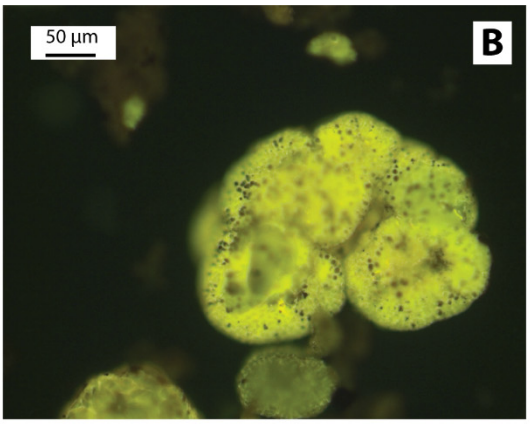
- **Les palynomorphes** (Planche IV.2). Ils comprennent :

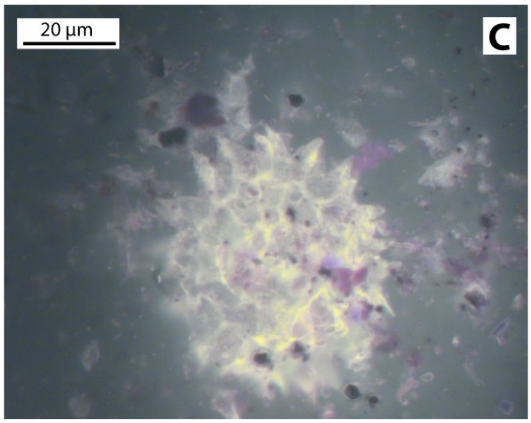
  - **Les *Botryococcus*** : des algues vertes d'eau douce à saumâtre vivant en colonies. Ces dernières apparaissent généralement sous forme plus ou moins globulaire avec des cellules pyriformes à la périphérie (Planche IV.2A et B). La forte proportion de lipides aliphatiques dans ces colonies leur donne un vif éclat sous lumière fluorescente ;

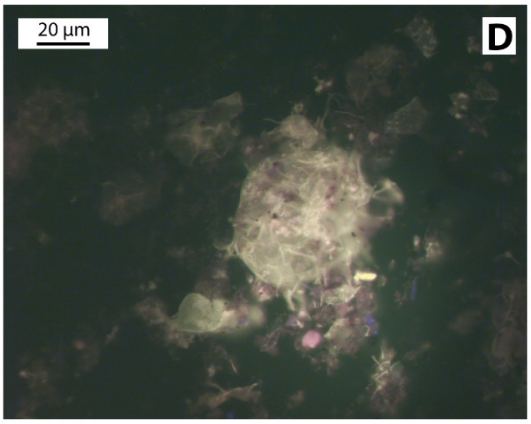
  - **Les *Pediastrum*** : ce sont des algues vertes d'eau douce vivant en colonies. Celles-ci ont une forme caractéristique de roue dentée, dans laquelle les cellules s'organisent radialement (Planche IV.2C). Ces organismes, très riches en hydrogène, sont de couleur verte sous lumière fluorescente ;

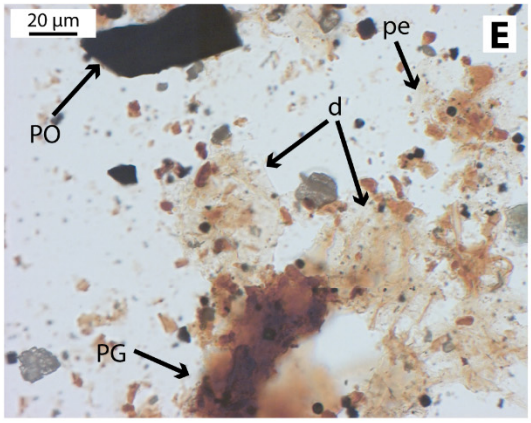
Planche IV.2 (page suivante) : Palynofaciès – classes de particules : palynomorphes
A) Algues d'eau douce à saumâtre *Botryococcus* vues en lumière transmise ; éch Porq 3,95.
B) Même algues que photo A, mais en lumière fluorescente
C) Algue d'eau douce *Pediastrum* vue sous ultraviolets ; éch. Phail 35,36.
D Dinokyste de genre *Apectodinium* vu en lumière fluorescente ; éch. Phail 38,69.
E) Dinokystes et *Pediastrum* difficilement visibles en lumière transmise ; éch. Phail 35,52n.
F) Même champs de vue que la photo E mais en lumière fluorescente. Les dinokystes et *Pediastrum* sont beaucoup mieux visibles.
G) Grains de pollen et spore (Sp/p) vus en lumière transmise ; éch Porq 3,95.
H) Hyphe de champignon divisé par des cloisons internes vu en lumière transmise ; éch. Vast 51.

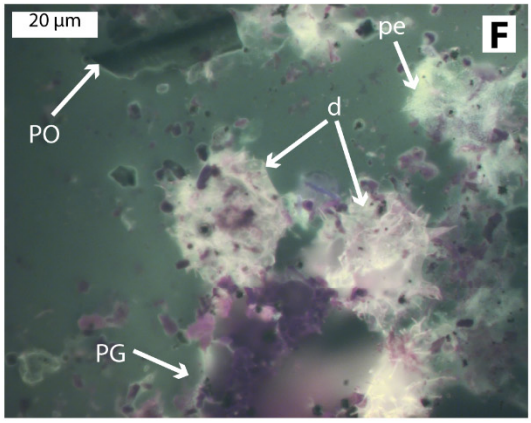

50 µm
A

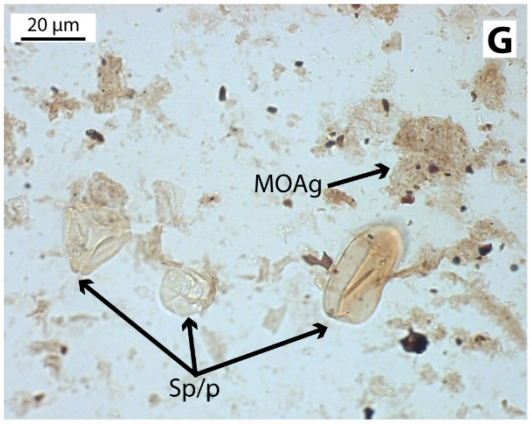

50 µm
B

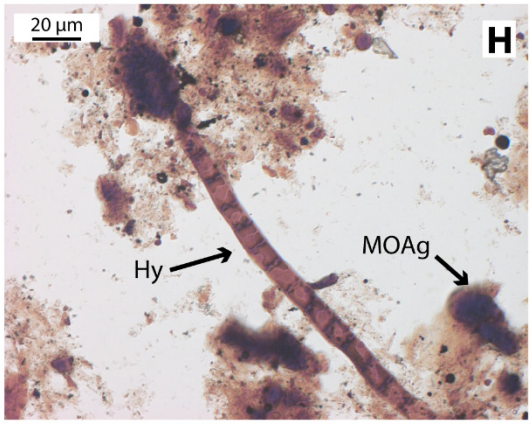

20 µm
C


20 µm
D


20 µm
E
pe
PO
d
PG


20 µm
F
pe
PO
d
PG


20 µm
G
MOAg
Sp/p


20 µm
H
Hy
MOAg

- **Les kystes de dinoflagellés (dinokystes).** Les dinoflagellés sont des organismes dotés de flagelles très majoritairement marins et hétérotrophes. Au cours de leur vie, certaines espèces forment des kystes et se mettent en veille (Tyson, 1995). Seuls les kystes constitués de molécules semblables à la sporopollénine sont préservés (Tyson, 1995). Ces kystes ont des formes très variées (Planche IV.2D, E et F): plus ou moins sphérique, avec ou sans processus (i.e. des excroissances), etc. Les molécules constituant les kystes étant très riches en hydrogène, ces particules ont un vif éclat sous lumière fluorescente ;

- **Les spores végétales et grains de pollen (Sp/p)** : ce sont des éléments indispensables à la reproduction des végétaux supérieurs, de tailles et de formes très diverses, quoique généralement ovoïdes ou triangulaires (Planche IV.2G). La sporopollénine qui compose leurs enveloppes est très résistante à la dégradation (Tyson, 1995) et apparait jaune sous lumière fluorescente ;

- **Les hyphes** : ce sont des filaments de mycéliums de champignons qui se présentent sous formes tubulaires qui peuvent être divisées, en interne, par des cloisons (Planche IV.2H).

Après avoir défini les classes de particules, j'ai effectué un comptage surfacique afin de déterminer la proportion relative de chaque classe, dans chaque échantillon. Celui-ci se fait à l'aide d'une grille de 100 cases (une case = une unité de surface) placée sur un des objectifs du microscope (Fig. IV.2). Pour chaque lame j'ai compté au moins 2000 unités de surface et 500 particules, conditions nécessaires pour que le comptage soit considéré comme statistiquement représentatif (Tyson, 1995).

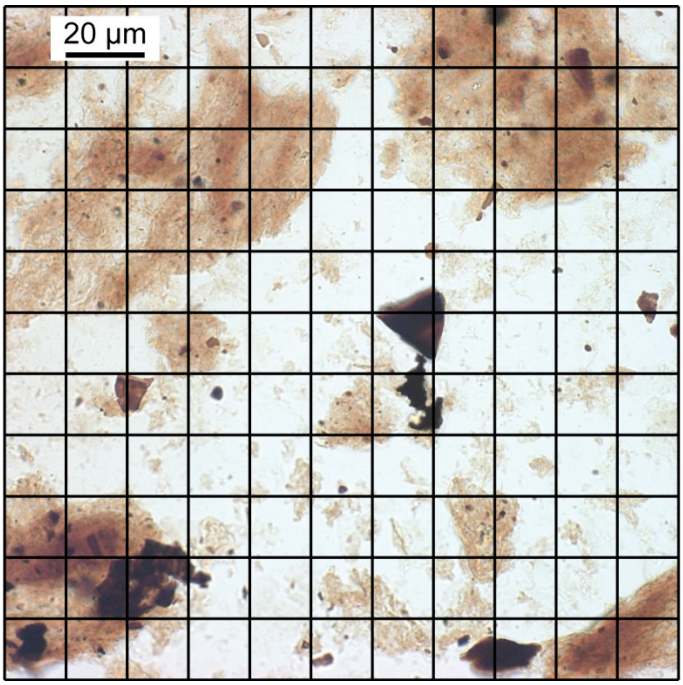


Figure IV.2 : Grille de comptage surfacique des palynofaciès. Chaque carré correspond à une unité de surface (ou 1%).

IV.6 Géochimie moléculaire

Toutes les préparations et analyses présentées ci-dessous ont été effectuées par mes soins à l'ISTO.

Afin d'isoler les fractions lipidiques totales des échantillons broyés, j'ai utilisé un extracteur automatique (ASE 200 Dionex©) avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol 9/1 (v/v). Ces extraits lipidiques ont ensuite été séparés par une extraction en phase solide à l'aide de silice greffée de groupements aminopropyl. Cette étape permet d'obtenir une fraction neutre, une fraction acide et une fraction polaire. La fraction neutre a fait l'objet d'une seconde séparation à l'aide de mini-colonnes remplies de silice de type Kieselgel, qui donne 6 fractions (F1 : hydrocarbures aliphatiques ; F2 : hydrocarbures aromatiques ; F3 : éthers ; F4-5 : cétones et alcénones ; F6-7 : alcools et stérols ; F8 : composés polaire). Les séparations ont été effectuées manuellement avec des pipettes Pasteur faisant office de colonnes pour les échantillons de Vasterival, et par un automate de séparation ASPEC GX-271 (Gilson©) pour les échantillons des autres sites. La programmation de ce dernier est décrite précisément dans l'annexe B.

Dans cette thèse, je me suis focalisé sur la fraction F1, car des tests préliminaires ont montré qu'elle était, de loin, la plus riche en biomarqueurs. Avant toute analyse, on ajoute, à l'échantillon, un standard de concentration connue : le 5α-Cholestane.

IV.6.1 **Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse**

L'identification et la quantification des biomarqueurs présents dans les fractions F1 ont été effectuées à l'aide d'un Chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS). La fraction injectée est vaporisée dans l'injecteur du GC et transportée à l'aide d'Hélium (phase mobile) à travers une ''colonne'' tapissée d'une phase stationnaire constituée d'un revêtement siliceux. La température du four de chromatographie augmente progressivement, de sorte que les différentes molécules, contenues dans la fraction, vont sélectivement être désorbées de la phase stationnaire et atteindre le MS les unes après les autres. Dans ce deuxième appareil, les molécules sont ionisées et fragmentées. Les ions produits sont alors séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z), puis un détecteur transforme les ions en signaux électriques. Plus les ions sont nombreux, plus le signal sera important. Pour chaque fraction, le couplage d'appareil transmet à l'ordinateur un chromatogramme qui représente l'évolution de l'abondance des fragments produits en fonction du temps d'analyse (Fig. IV.3a). A chaque point de mesure (tous les 0,6 s), l'intensité des fragments en fonction de leur rapport m/z défini le spectre de masse. (Fig. IV.3c).

Les échantillons ont été dissouts dans du toluène (entre 0,1 et 1,2 ml en fonction du CO de l'échantillon) avant injection en mode ''splitless'' (volume de 2 µl), avec une température d'injecteur de 280 °C. Pour les échantillons de Vasterival, les analyses ont été effectuées avec un Thermo-Finnigan TRACE-PolarisGCQ. Le GC était équipé d'une colonne capillaire Rtx-5 MS (30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm d'épaisseur de phase stationnaire) avec 5 m de colonne de garde. Les conditions opérationnelles de la GC étaient les suivantes : une température initiale de 40 °C tenue pendant 1 min, une augmentation de 40 à 120 °C à 30 °C/min, de 120 à 300 °C à 5 °C/min, et une isotherme finale à 300 °C durant 30 min. Le gaz vecteur était l'hélium avec un flux constant de 1 ml/min. Le spectromètre de masse opérait en mode ionisation électronique, avec une énergie d'ionisation de 70 eV, et scannait entre 50 et 600 Da.

Les échantillons des autres sites ont été injectés en mode ''splitless'' (volume de 2 µl), avec une température d'injecteur de 280 °C, puis analysés par un chromatographe Trace GC Ultra couplé à un spectromètre TSQ Quantum XLS. Le GC était équipé d'une colonne capillaire Trace Gold TG-5 MS (60 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm d'épaisseur de phase). Les conditions opérationnelles de la GC étaient les suivantes : une température initiale de 40 °C tenue pendant 1 min, une augmentation de 40 à 120 °C à 30 °C/min, de 120 à 300 °C à 3 °C/min, et une isotherme finale à 300 °C durant 70 min. Le gaz vecteur était l'hélium avec un flux constant de 1 ml/min.

Les différents biomarqueurs ont ensuite été identifiés et quantifiés à l'aide du logiciel Xcalibur 2.1 (Thermo Fisher Scientific©). Je regarde d'abord, pour chaque échantillon, le spectre de masse associé à chacun des pics du chromatogramme, que je compare à des spectres de masse et des temps

de rétention relatifs publiés. Pour chaque biomarqueur identifié, j'ai mesuré l'aire de chaque molécule sur le chromatogramme des ions caractéristiques de la molécule (Fig. III.3b). J'ai ensuite converti les valeurs obtenues en aires du Chromatogramme Ionique Total (CIT) à l'aide d'un facteur de correction. Ces dernières sont alors normalisées à l'intensité du pic de 5α-Cholestane, mesuré sur le CIT, et divisées par le poids sec d'échantillon extrait.

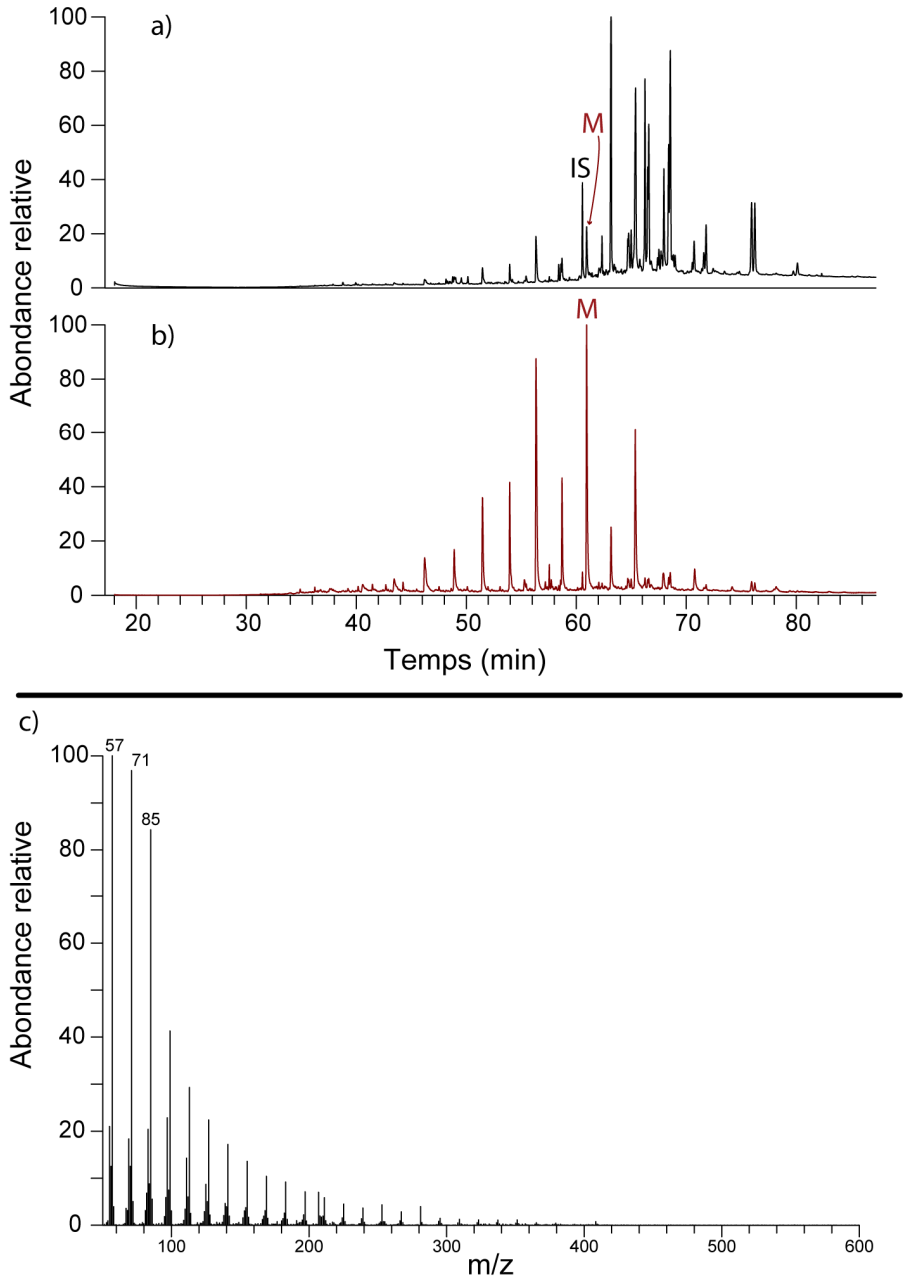


Figure IV.3 : Fraction F1 de l'échantillon 4,52 de Porquericourt. a) chromatogramme ionique total, IS : standard interne (5α-Cholestane) ; b) chromatogramme d'ions spécifique m/z 57, 71 et 85 ; c) spectre de masse de la molécule M. On observe que l'abondance relative de la molécule M est faible dans le chromatogramme a), mais forte dans le b). Ceci est dû au fait que les ions les plus abondants de cette molécule sont ceux aux m/z 57, 71 et 85 visibles sur le spectre de masse.

Afin d'observer l'évolution des abondances de ces biomarqueurs indépendamment du COT des sédiments, la concentration de chaque biomarqueur est rapportée à la concentration de *n*-alcane *n*-C_{31}). Dans la mesure où ce dernier est produit de manière indistincte par les végétaux supérieurs terrestres, ceci permet de discuter de l'évolution de la contribution des différents groupes de plantes (i.e. gymnospermes, angiospermes, fougères) à la MOs. Bien que la quantité produite du *n*-C_{31} dépend de l'espèce végétale et des conditions climatiques (Schwark *et al*., 2002 ; Rommerskirchen *et al*., 2003), faire le rapport de concentrations : [biomarqueur spécifique]/[*n*-C_{31}] est le meilleur compromis pour discuter de l'évolution de l'abondance de chaque biomarqueur. Les concentrations en *n*-alcanes seront quant à elles étudiées à l'aide des rapports évoqués plus haut (p. ex. P_{aq}, CPI).

IV.6.2 **Isotopie moléculaire du carbone**

Les signatures isotopiques du carbone des biomarqueurs ont été déterminées par chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse de rapport isotopique (GC-irMS) avec un spectromètre de masse DeltaV Advantage et un chromatographe en phase gazeuse GC-Trace Ultra avec une interface de combustion Isolink et un système de dilution ConFlo IV (Thermo Scientific©). Les composés sont séparés dans le GC, le principe étant le même que dans la partie précédente, puis amenés dans l'interface de combustion, où ils sont transformés en CO_2. Le CO_2 produit est alors ionisé par l'irMS, qui va ensuite les séparer en fonction de leur rapport m/z (i.e. 44, 45 ou 46). L'appareil fait ensuite le rapport des masses 45 et 44 pour obtenir le $\delta^{13}C$ de la molécule. Les compositions isotopiques mesurées sont calibrées à l'aide d'un gaz de référence, dont le $\delta^{13}C$ est contrôlé tous les 4 échantillons à l'aide d'un mélange de *n*-alcanes (Arndt Schimmelmann, Indiana University, Bloomington, IN, USA) au $\delta^{13}C$ mesuré offline. Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont normalisées selon le standard international PDB (VPDB, Vienna PeeDee Belmnite). Pour chaque échantillon, la GC-irMS transmet à l'ordinateur un chromatogramme où les molécules sont classées en fonction de leur temps de des intensités des masses 44 et 45.

Pour tous les échantillons, les conditions chromatographiques furent les mêmes que celles utilisées en GC-MS pour les échantillons de Vasterival, exceptée la colonne GC : Agilent J&W DB–5, 30 m, 0,25 mm i.d., 0,25 µm d'épaisseur de phase.

Dans cette thèse, je me suis focalisé sur les *n*-alcanes à chaînes longues *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29}. Le $\delta^{13}C_{org}$ intègre aussi bien la MO algaire que végétale supérieure. Il est ainsi davantage affecté par les variations de producteurs de MO que les *n*-alcanes à chaînes longues (Meyers, 1997). Ces molécules étant spécifiques des végétaux supérieurs (Eglinton *et al*., 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967), leur

analyse servira à vérifier la validité des courbes $\delta^{13}C_{org}$, ainsi que l'extension de la CIE dans les sites étudiés.

IV.6.3 **Isotopie moléculaire de l'hydrogène**

Les signatures isotopiques de l'hydrogène (δD) des biomarqueurs ont été déterminées par le même appareil que pour le $\delta^{13}C$, si ce n'est qu'on utilise une interface de pyrolyse. Celle-ci transmet du H_2 provenant de la pyrolyse des molécules, à l'irMS qui va ioniser et séparer les ions selon les m/z 2 et 3. Les δD mesurés sont calibrés à l'aide d'un gaz de référence, dont la composition isotopique en hydrogène est contrôlée tous les 2 échantillons à l'aide d'un mélange de *n*-alcanes (Arndt Schimmelmann, Indiana University, Bloomington, IN, USA) au δD mesurés offline. Les résultats obtenus ont été normalisés selon le standard international SMOW (VSMOW, Vienna Standard Mean Ocean Water).

Le δD est calculé selon l'équation :

$$\delta D\ (‰) = \frac{\left(\frac{D}{H}\right) echantillon - \left(\frac{D}{H}\right) standard}{\left(\frac{D}{H}\right) standard} \times 1000$$

Où D représente la quantité de deutérium, et H la quantité d'hydrogène.

Pour tous les échantillons, les conditions chromatographiques ont été les mêmes que celles utilisées pour l'isotopie moléculaire du carbone.

Comme pour les analyses isotopiques du carbone moléculaire, je ne me suis focalisé que sur les *n*-alcanes à chaînes longues. Le δD de molécules de végétaux supérieurs dépend de plusieurs facteurs comme la quantité de précipitation et la température (Sauer *et al*., 2001; Chikaraishi et Naraoka, 2003; Sachse *et al*., 2004 ; voir discussion dans le chapitre VIII). Dans le cadre de cette thèse, l'étude du δD de ces molécules aidera donc à reconstituer les conditions paléoclimatiques régnant autour de la limite Paléocène-Eocène.

Résumé du chapitre

L'éventail d'analyses de la MO sélectionné donnera donc des indications : stratigraphiques (i.e. $\delta^{13}C$ de la MO et des biomarqueurs), sur la quantité et l'origine de la MO (i.e. Rock-Eval, palynofaciès et géochimie moléculaire), sur les milieux de dépôts (i.e. palynofaciès et géochimie moléculaire) et sur les paléoclimats (i.e. géochimie moléculaire et δD des biomarqueurs). Il sera principalement appliqué à des échantillons à forte teneur en MO pour récolter le maximum d'informations dans ces différents domaines.

Afin d'estimer leur potentiel dans le cas d'étude des sites sparnaciens retenus pour cette thèse, j'ai d'abord testé l'ensemble de ces outils sur la coupe de Vasterival B. Celle-ci présente l'intérêt de montrer des dépôts riches en matière organique et surtout une quantité de matériel suffisante pour mener des tests, ce qui n'est pas le cas des forages carottés. Je vais donc commencer par présenter les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de Vasterival ainsi que leur interprétation en termes stratigraphiques, environnementaux et climatiques.

Partie C :

Résultats

V. Coupe de Vasterival B

Afin d'estimer le potentiel des méthodes sélectionnées dans le cas d'étude des sites sparnaciens retenus pour cette thèse, je l'ai d'abord testé sur la coupe de Vasterival B. Celle-ci présente l'intérêt de montrer des dépôts riches en matière organique et surtout une quantité de matériel suffisante pour mener des tests, ce qui n'est pas le cas des forages carottés. Les résultats obtenus ont pu être interprétés en terme paléoenvironnementaux, paléoclimatiques et stratigraphiques, validant l'utilisation de cet ensemble d'analyses dans le cadre de ma thèse.

Ces résultats et leurs interprétations font l'objet de deux articles (le premier est publié à Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology et le second soumis à Organic Geochemistry) reproduits dans ce chapitre.

V.1 Changements paléohydrologiques et paléoenvironnementaux enregistrés dans des sédiments continentaux de la limite Paléocène-Eocène (Normandie, France)

Dans cette partie, je me focalise sur les données Rock-Eval, de palynofaciès, de géochimie moléculaire et d'isotopie moléculaire obtenues sur la coupe de Vasterival B, afin de contraindre les changements de milieu de dépôt et les fluctuations paléohydrologiques qui se sont produits à la limite Paléocène-Eocène (P/E). Les compositions isotopiques du carbone des *n*-alcanes de végétaux supérieurs révèlent que la CIE s'étend du niveau de lignite Lb3 jusqu'au sommet de la coupe. Les palynofaciès montrent que la limite P/E coïncide avec le changement brusque du milieu de dépôt passant d'un marécage clos et arboré à un marais herbacé ouvert et eutrophique marqué par des proliférations algaires. De plus, ils indiquent que les derniers dépôts du complexe ligniteux L1 se sont déposés durant le PETM, dans un contexte de hausse du niveau marin relatif, entraînant l'ennoiement progressif du marécage côtier. Les proportions relatives des *n*-alcanes de végétaux supérieurs ainsi que leur composition isotopique en hydrogène suggèrent que la fin du Paléocène est marquée par des changements importants des conditions paléohydrologiques avec un épisode de sécheresse juste avant la limite P/E. Cet épisode pourrait être relié à la période de forte activité volcanique dans l'Atlantique Nord, qui serait l'origine de la réaction en chaîne initiant le PETM. Enfin, les marqueurs paléohydrologiques et les palynofaciès indiquent qu'un climat plus humide aux saisons très contrastées régnait au début du PETM à Vasterival.

Cette partie fait l'objet d'un article publié dans Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology vol. 376 (pp. 184-199). Les informations supplémentaires associées à cet article sont présentées annexe C.

Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France)

Sylvain GAREL [a, b, c, d, e], Johann SCHNYDER [a], Jérémy JACOB [b, c, d], Christian DUPUIS [f], Mohammed BOUSSAFIR [b, c, d], Claude LE MILBEAU [b, c, d], Jean-Yves STORME [g], Alina I. IAKOVLEVA [h], Johan YANS [g], François BAUDIN [a], Christine FLÉHOC [i], and Florence QUESNEL [d, e]

[a] UPMC Université Paris 06/CNRS, UMR 7193 ISTeP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

[b] Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

[c] CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

[d] BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

[e] BRGM GéoRessources/GAT, 45060 Orleans Cedex 2, France

[f] Laboratoire de Géologie Fondamentale et Appliquée, Faculté Polytechnique de Mons, Université de Mons, rue de Houdain 9, B-7000 Mons, Belgium.

[g] FUNDP, Namur, Department of Geology, 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgium.

[h] Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 109017 Moscow, Russia.

[i] BRGM LAB/ISO, 45060 Orleans Cedex 2, France

Abstract

The Paleocene-Eocene boundary (55.8 Ma) is associated with the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM), which is characterized by a negative Carbon Isotope Excursion (CIE), reflecting a major perturbation of the carbon cycle, and by an extreme and rapid global warming. The Cap d'Ailly area (Upper Normandy, France), in which previous studies have revealed the Paleocene-Eocene transition, is a reference locality for organic-rich terrestrial and lagoonal deposits of the "Sparnacian" stage, widespread in Northwestern Europe. In this study, we focus on the organic matter content of the Vasterival section. Organic data (Rock-Eval, palynofacies, biomarker analyses and compound specific isotope analyses) were acquired in order to constrain the paleoenvironmental and paleohydrological changes that occurred at the Paleocene-Eocene boundary. Stable carbon isotope compositions of higher plant leaf wax *n*-alkanes reveal a CIE of -4.5 ‰, extending throughout the second half of the studied section. Palynofacies observations reveal: (i) an abrupt shift from a closed, quiescent marsh pond to an open eutrophic swamp subjected to algal blooms, concomitant with the onset of the CIE; and (ii) the evolution from a swamp to a tidal flat due to the marine transgression that occurred during the PETM. Higher plant biomarkers and their hydrogen isotopic composition compared to nitrogen analyses suggest: (i) dry episodes just before the PETM that may help to understand the triggering of this hyperthermal event; (ii) a moister climate associated with a stronger seasonality during the early PETM.

Keywords: Paleoenvironments; Paleohydrology; Continental ecosystems; Hydrogen isotopes; Carbon isotopes; Dieppe-Hampshire Basin; PETM

V.1.1 Introduction

The Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM), one of the most abrupt climatic events of the Cenozoic, was a period of extreme (4-8°C) and short-lived (160 – 210 kyr) warming that had significant consequences on marine and terrestrial environments (e.g. Kennett and Stott, 1991; Koch *et al*., 1992; Zachos *et al*., 2003; Sluijs *et al*., 2006; Röhl *et al*. 2007; Westerhold *et al*., 2008; Murphy *et al*., 2010; McInerney and Wing, 2011). In the marine realm, the PETM is associated with a rise in sea surface temperatures of up to 8°C (Kennett and Stott, 1991; Zachos *et al*., 2001), global proliferation of subtropical dinoflagellates *Apectodinium* (Bujak and Brinkhuis, 1998; Crouch *et al*., 2003; Aubry *et al*., 2007), a mass extinction of benthic foraminifera (Kennett and Stott, 1991), and deep ocean acidification (Zachos *et al*., 2005). On land, it coincides with a change in plant community pattern (Wing

et al., 2005), the appearance of modern mammalian orders (Gingerich 1989, 2006), and intercontinental mammal migrations (Smith *et al*., 2006).

The PETM is further characterized by a global and abrupt drop (-2.5 to -6 ‰) in $\delta^{13}C$ values followed by a gradual recovery to initial values (Kennett and Stott, 1991; Aubry *et al*., 2007; McInerney and Wing, 2011; Storme *et al*., 2012a). This Carbon Isotope Excursion (CIE) is recorded in both marine and terrestrial sediments (Koch *et al*., 1992; Thiry and Dupuis, 1998; Zachos *et al*., 2001; Magioncalda *et al*., 2004; Aubry *et al*., 2007) and seems to be the result of a rapid and massive injection of isotopically light carbon into the ocean–atmosphere system (Kennett and Stott, 1991). Several sources have been suggested for this light carbon, such as methane clathrates (Dickens *et al*., 1995; 1997), organic matter desiccation and oxidation due to the uplift of epicontinental seas (Gavrilov *et al*., 1997; Higgins and Schrag, 2006), injection of basaltic sills into organic-rich sediments (Svensen *et al*., 2004, 2010), and burning of large peatlands (Moore and Kurtz, 2008).

Only a few PETM terrestrial sections have been studied until now. The most famous sections are located in the Bighorn Basin (Wyoming) and have been investigated by paleontological (Gingerich, 1989, 2006; Wing *et al*., 2005), isotopic (Koch *et al*., 1992; Magioncalda *et al*., 2004; Yans *et al*., 2006), molecular (Smith *et al*., 2007), and sedimentological studies (Koch *et al*., 1992; Magioncalda *et al*., 2004; Kraus and Riggins, 2007; Smith *et al*. 2008). To our knowledge, this is the only example of basin scale multi analyses of the impact of the PETM in terrestrial settings. This scarcity of regional and multidisciplinary studies in terrestrial environments hampers our understanding of the regional consequences of such a global climatic crisis.

In Northwestern Europe, Lower Paleogene terrestrial to lagoonal successions are recognized in the Paris and in the Dieppe-Hampshire Basins, among others. These deposits belong to the "Sparnacian" stage and are well known for their high content in organic matter (OM; Aubry *et al*., 2005). In the easternmost part of the Dieppe-Hampshire Basin, several Paleocene/Eocene (P-E) sections are scattered along the cliffs of the "Côte d'Albâtre" (Upper Normandy; Fig. V.10). These outcrops are well exposed, are continuously renewed by erosion and exhibit sediments with well-preserved OM. Furthermore, their central location with respect to the sub-basins of the North Sea Basin makes them reference sections for northwestern European terrestrial-shallow marine P-E deposits (Magioncalda *et al*., 2001; Aubry *et al*., 2005; Smith *et al*., 2011; Storme *et al*., 2012b).

In this paper, we present a multi-proxy study of the OM from the Vasterival locality, a key section of the Dieppe-Hampshire Basin in which the CIE onset has already been described (Sinha, 1997; Thiry and Dupuis, 1998; Magioncalda *et al*., 2001; Storme *et al*., 2012b). *n*-alkane $\delta^{13}C$ was used to constrain the extent of the CIE. Palynofacies observations provided data on

the high-scale evolution of the depositional environment during the beginning of the PETM. The relative abundances of *n*-alkanes allowed evaluation of changes in vegetation composition. Paleohydrological changes were constrained by *n*-alkane δD, substantiated by the δD of onocerane I, an unusual higher plant biomarker (Pearson and Obaje, 1999; Jacob *et al*., 2004). These results were then compared to climatic changes observed in PETM sites of low (Handley *et al*., 2012), mid (Secord *et al*., 2010; Handley *et al*., 2011) and high latitudes (Pagani *et al*., 2006). Moreover, the timing of these changes was compared to that of the CIE in order to determine whether climatic and environmental changes preceded or followed the mass injection of greenhouse gases into the ocean-atmosphere system. Finally, all the integrated data reported here unravel how a mid-latitude-swamp-environment responded to a global climate change.

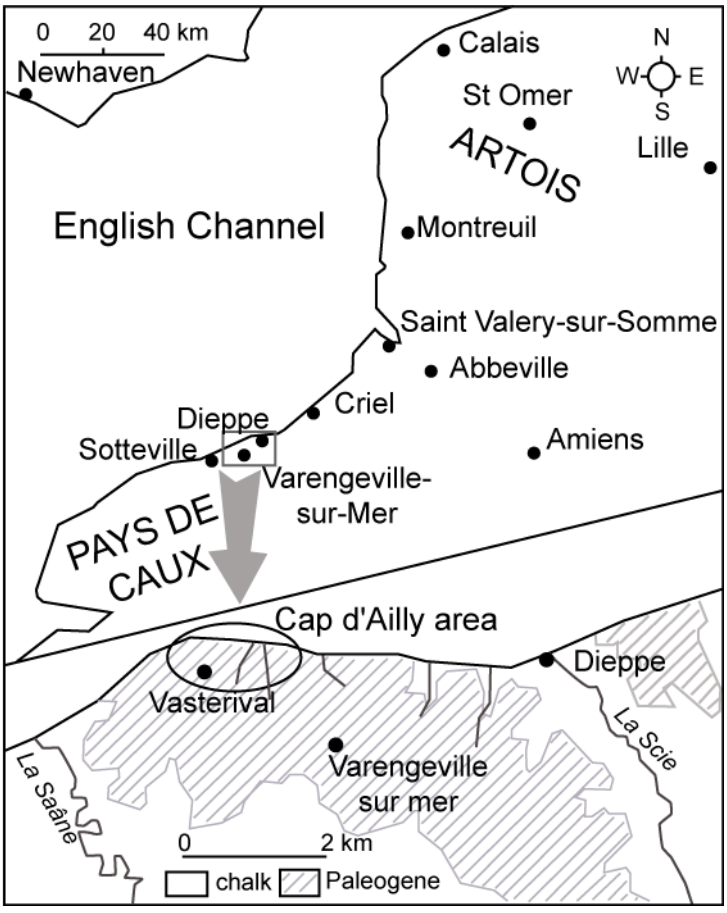


Figure V.1: Location of Vasterival and Cap d'Ailly Area (Dupuis *et al*., 1998, modified).

V.1.2 Site description

The Vasterival section is located along the "Côte d'Albâtre", a few kilometers west of Dieppe (Fig. V.1). It is a 2m thick section that encompasses the lignite complex (L1) of the composite section of the Cap d'Ailly area (Fig. V.2). The L1 is part of the "Sparnacian" Mortemer Formation (Dupuis and

Steurbaut, 1987; Dupuis *et al*., 1998; Magioncalda *et al*., 2001; Aubry *et al*., 2005), which comprises (from the bottom to the top): fluvial sands and sandstones ("Sables et Grès du Pays de Caux" Member, SP1; Fig. V.2), lacustrine limestones and marls of the *Peckichara disermas* charophyte zone, paleosols and the 1m-thick L1 ("Calcaires, marnes et lignites (L1) du Cap d'Ailly" Member, SP2; Fig. V.2) that contains a freshwater association of mollusks rich in *Unio wateleti* (Bignot, 1965; Dupuis *et al*., 1998; Magioncalda *et al*., 2001). The "Sables et Argiles à Ostracodes et Mollusques" Member (SAOM), belonging to the Soissonnais Formation (SP3 and SP4), is locally delimited from the L1 by an erosive base (Fig. V.2). These brackish-marine deposits are composed of an alternation of sands, silts and clays with variable amounts of mollusk shells forming regular coquina beds (Dupuis *et al*., 1998). The lower part of this member crops out in the Vasterival section (Fig. V.3).

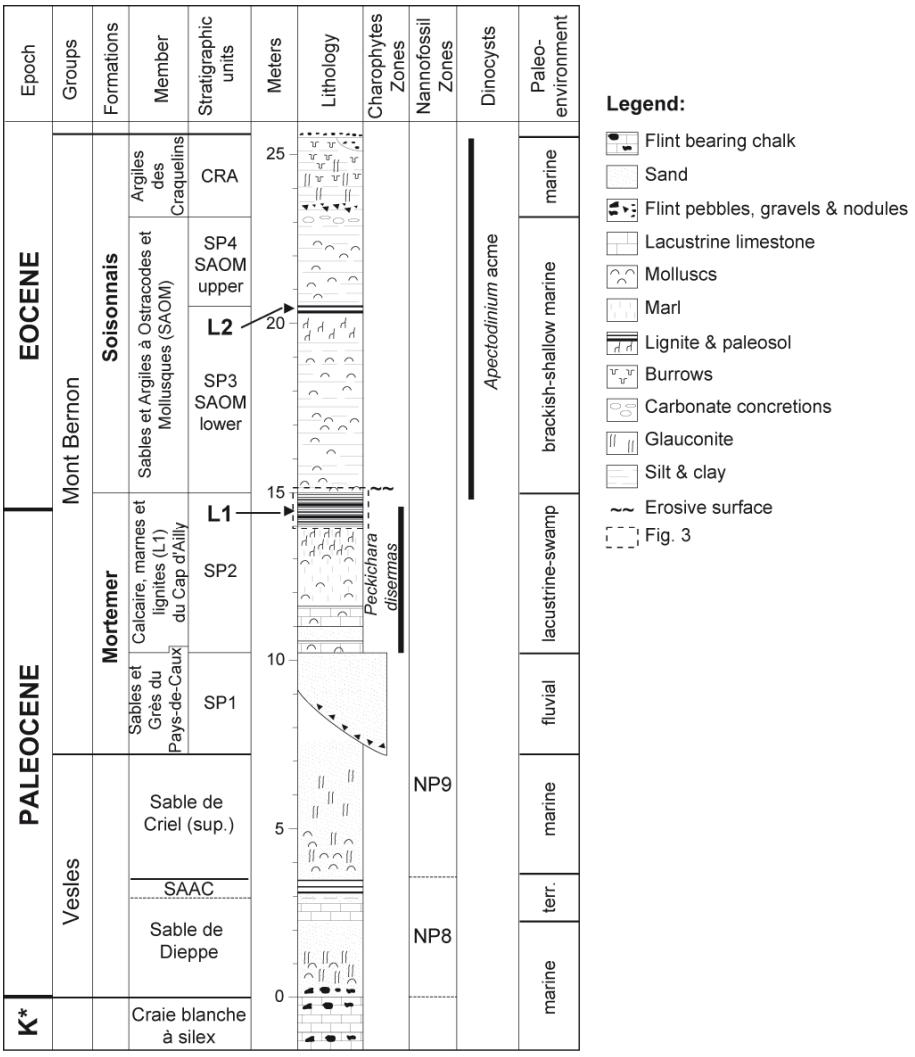


Figure V.2: Lithostratigraphy and paleoenvironments of the composite section of the "Côte d'Albâtre" (Cap d'Ailly, Dieppe and Criel sections) that encompasses the uppermost Paleocene and the lowermost Eocene. K*: Late Cretaceous; SAAC: "Sables et Argiles à Annélides de Caude-Côte"; SP: Sparnacian; SAOM: "Sables et Argiles à Ostracodes et Mollusques"; CRA: "Craquelins"; NP: Nannofossil Zones ; terr.: terrestrial (modified after Magioncalda *et al*., 2001; Aubry *et al*., 2005 and Storme *et al*., 2012b).

The Vasterival outcrop is ca. 2 m high and is continuously refreshed by a stream of water. In this section, the lignite complex L1 comprises a succession of five multicentimeter-scale lignite beds (Lb1 to Lb5), interstratified within more or less OM-rich silt and clay beds (Fig. V.3). Three clay beds exhibit root traces (levels Rb1 to Rb3; Fig. V.3), and the other two present carbonate nodules of up to 15 cm in length (levels Nb1 and Nb2; Fig. V.3). The other clay beds are labeled Cb1 to Cb3. *Unio* shells are reported between 60 cm and 1 m above the base of the section. Recently, Storme *et al*. (2012b) confirmed the presence of the CIE onset in Vasterival, which begins at 98 cm (Fig. V. 3).

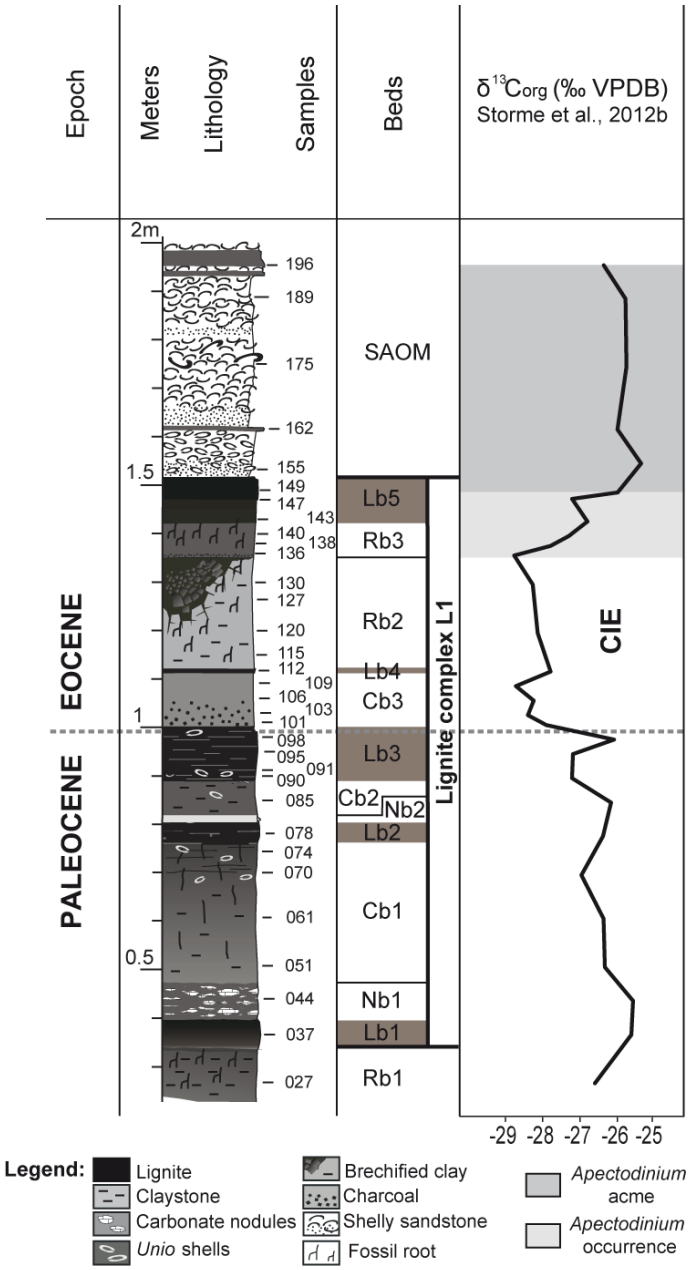


Figure V.3: Vasterival section lithological log, sampling, bulk δ^{13}Corg curve, interval of *Apectodinium* occurrence and interval of *Apectodinium* acme. CIE= Carbon Isotope Excursion (Storme *et al*., 2012b, modified).

Before sampling operations, the outcrop was refreshed by removing the superficial layer (5 to 10 cm) with shovel and spade. A continuous sampling of the section was obtained by collecting a series of blocks (10 cm-high and 5 cm-thick). Each sample was then carefully placed in aluminum foil immediately after being collected. Before analyses, the outer rim (0.5 to 1 cm) of every sample was removed in order to minimize contamination.

V.1.3 Methods

V.1.3.1. Palynofacies analyses

30 samples were crushed, oven dried and treated with HCl and HF to remove the mineral matrix. In order to have the most representative views of the total OM, no other treatments were performed for palynofacies observations. These observations carried out with an Axioplan2 Imaging Zeiss microscope under transmitted light and under UV excitation (Zeiss HBO 100 Microscope Illuminating System, mercury short-arc lamp). Over 2000 surface units per sample were counted to estimate the relative proportion of each organic fraction. The counting was considered to be relevant for a counting surface that corresponds to at least 500 counted particles per sample. Three main groups of particles were discriminated. A palynomaceral group is composed of phytoclasts. It is subdivided into brown wood, cuticles, black phytoclasts and charcoal (see Batten, 1996) and gelified phytoclasts (Fig. V.4). The palynomorph group comprises freshwater algae Pediastrum and Botryococcus, dinoflagellates and spores and pollen grains. The Amorphous Organic Matter (AOM) group is subdivided into fluorescent AOM (fAOM), diffuse AOM (dAOM), and gelified AOM (Fig. V.4). As gelified amorphous organic matter is likely to correspond to degraded gelified phytoclasts (Tyson, 1995), gelified phytoclasts plus gelified AOM will be further referred to as gelified OM.

V.1.3.2. Bulk and molecular organic geochemistry

Bulk organic analyses

32 samples were analyzed with a Leco automatic carbon determinator (IR-212) that gives more reliable TOC values, for samples displaying high amounts of terrestrial OM, than those obtained by Rock-Eval analyses (Espitalié *et al*., 1985b).

Depending on the OM content, between 50 and 100 mg of dried sediments were used for Rock-Eval6 analyses that were performed at the “IFP Energies nouvelles” (IFPEN, Rueil Malmaison). The Rock-Eval parameters used in this study were: (i) Total Organic Content (TOC, %), which accounts

for the quantity of OM present in the sediment; (ii) Hydrogen Index (HI, mg HC/g TOC), which is the amount of hydrocarbonaceous products released during pyrolysis normalized to TOC; (iii) Oxygen Index (OI, mg O_2/g TOC), calculated from the amounts of CO and CO_2 released during pyrolysis, which gives the oxygen content of the OM; and (iv) Tmax, which is the temperature of the pyrolysis oven recorded at the maximum of HC production, and is a good indicator of OM maturity in ancient sediments (Espitalié *et al*., 1985a).

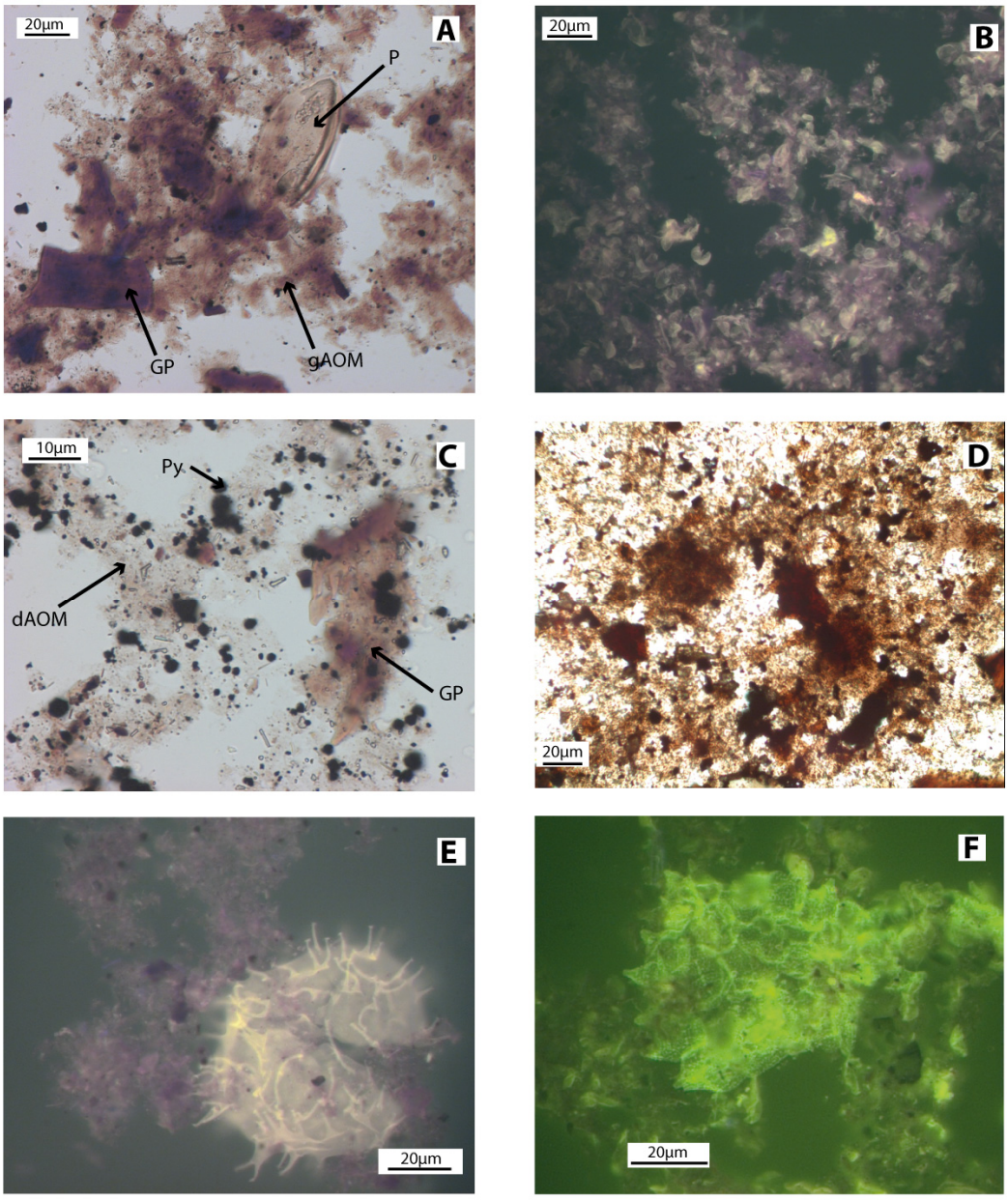


Figure V.4: Palynofacies main categories: (A) gelified amorphous organic matter (gAOM), gelified phytoclast (GP) and pollen (P); (B) fluorescent organic matter under UV; (C) area of diffuse amorphous organic matter (dAOM), gelified phytoclast (GP) and pyrite framboids (py); (D) large flakes of gelified organic matter and gelified phytoclasts; (E) a dinoflagellate cyst of *Apectodinium homomorphum* under UV; (F) a *Pediastrum* algae under UV.

Lipid extraction and separation

28 dried and powdered samples were extracted with an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200, Dionex©), using a dichloromethane (DCM): methanol 9:1 (v/v) solvent mixture. Extracted lipids were then separated into a neutral and an acidic fraction by solid phase extraction using aminopropyl-bonded silica. Neutral compounds were eluted with DCM:isopropanol 2:1 and acidic compounds with ether after acidification with ether:formic acid 9:1. The neutral fractions were submitted to further fractionation on Kieselgel-type-silica columns to give aliphatic hydrocarbons (eluted with heptane; see Jacob *et al*., 2005), and other compounds including aromatic hydrocarbons which are not discussed in this paper. 5α-Cholestane was added as internal standard to each hydrocarbon fraction prior to analysis.

GC–MS analysis

GC–MS analyses were performed on a Thermo-Finnigan TRACE-PolarisGCQ gas chromatograph–mass spectrometer. The gas chromatograph (GC) was fitted with an Rtx-5 MS capillary column (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) with 5 m of guard column. The GC operating conditions were as follows: temperature hold at 40 °C for 1 min, then an increase from 40 to 120 °C at 30 °C/ min, 120 to 300 °C at 5 °C/min with a final isothermal hold at 300 °C for 30 min. The sample was dissolved in toluene and injected splitless in a 2 µl volume, with the injector temperature set at 280 °C. Helium was the carrier gas at a flow rate of 1 $ml.min^{-1}$. The mass spectrometer was operated in the electron ionization (EI) mode at 70 eV ionization energy and scanned from 50 to 650 Daltons. The method for biomarker quantification is described elsewhere (Lavrieux *et al*., 2011). Briefly: the concentration of each *n*-alkane was estimated by measuring the areas of their peaks on the m/z 57+71+85 ions specific chromatograms. After converting these areas into areas in Total Ion Current (TIC) by using a correction factor, the calculated peak areas were then normalized to the intensity of the peak of 5α-cholestane, measured on the TIC and to the weight of dry sample extracted.

Gas chromatography-isotope-ratio mass spectrometry

The carbon isotopic composition ($\delta^{13}C$) of *n*-alkanes and the hydrogen isotopic composition (δD) of *n*-alkanes and onocerane I were determined by gas chromatography–isotope ratio mass spectrometry (GC–IRMS) using a Trace GC chromatograph equipped with a TriPlus autosampler, connected to a GC-Isolink combustion– (for $\delta^{13}C$) or pyrolysis– (for δD) interface, a ConFlo IV dilution system and coupled to a DeltaV Advantage isotope ratio mass spectrometer (all from Thermo Scientific, Bremen). The chromatographic conditions were the same as those used in GC–MS experiments, except that the GC column was slightly different (Agilent J&W DB–5, 30 m, 0.25 mm i.d.,

0.25 µm film thickness). The analytical accuracy and precision of the system were monitored using a mixture of *n*-alkanes (*n*-C_{16} to *n*-C_{30}, Arndt Schimmelmann, Indiana University, Bloomington, IN, USA) that was analyzed before and after each set of 4 injections. The overall precision for the *n*-alkane standard was better than 0.2 ‰ for $\delta^{13}C$ and 5 ‰ for δD. $\delta^{13}C$ values based on duplicate analyses and normalized to the VPDB isotopic scale, were calculated against a calibrated CO_2 gas. The same procedure was used for δD values (with H_2 as reference gas) based on triplicate analyses and normalized to the V-SMOW isotopic scale. The mean precision of the *n*-C_{25}, *n*-C_{27} and *n*-C_{29} $\delta^{13}C$ values was better than 0.3 ‰. The mean precision of the *n*-C_{27}, *n*-C_{29} and onocerane I δD was better than 6 ‰. The measured $\delta^{13}C$ and δD values for the *n*-alkanes standard are in good agreement with those measured offline. The $H3^+$ factor was calculated daily prior to analyses and was consistently below 4 ppm V^{-1}. Because of the low amounts of biomarkers in some levels, only 20 samples could be analyzed for $\delta^{13}C$ and 17 for δD (14 for onocerane I).

V.1.3.3. Carbonate analyses

Carbonate nodules from layers Nb1 and Nb2 were analyzed with a Kiel carbonate device coupled to a Finnigan MAT delta S mass spectrometer. The carbonate CO_2 was extracted with H_3PO_4 at a temperature of 70°C. The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values obtained, based on duplicate analyses and normalized to the VPDB isotopic scale, were calculated against a calibrated CO_2 gas, extracted with H_3PO_4 from a standard carbonate at 25°C.

V.1.4 Results

All the data presented in this part are shown in the supplementary material.

V.1.4.1. Bulk geochemistry

Except for one sample, Tmax values are always below 440 °C (422 °C on average), thus indicating an immature OM that suffered limited burial. TOC values range from 0.35 to 43 % (9.4 % in average); the average TOC value is 25.6 % for lignite beds, 2.75 % for clay beds and 1.3 % in the SAOM Member (Mb). HI values range from 15 to 272 mg HC/g TOC (76 mg HC/g TOC in average); the average HI value is 128 mg HC/g TOC for lignite beds, 71 mg HC/g TOC for clay beds and 45 mg HC/g TOC for the SAOM Mb. OI values range from 11 to 230 mg O_2/g TOC (88 mg O_2/g TOC in average); 3 samples with implausible OI values (more than 450 mg O_2/g TOC) according to Behar *et al*. (2001) will not be further discussed. The average OI value is 62 mg O_2/g TOC for lignite beds, 129 mg O_2/g TOC for clay beds, 160 mg O_2/g TOC for SAOM. In an HI-OI diagram, the Vasterival samples plot in the Type III field

(Fig. V.5), indicating that terrestrial plants are the main producers of the Vasterival OM (Espitalié *et al*., 1985b).

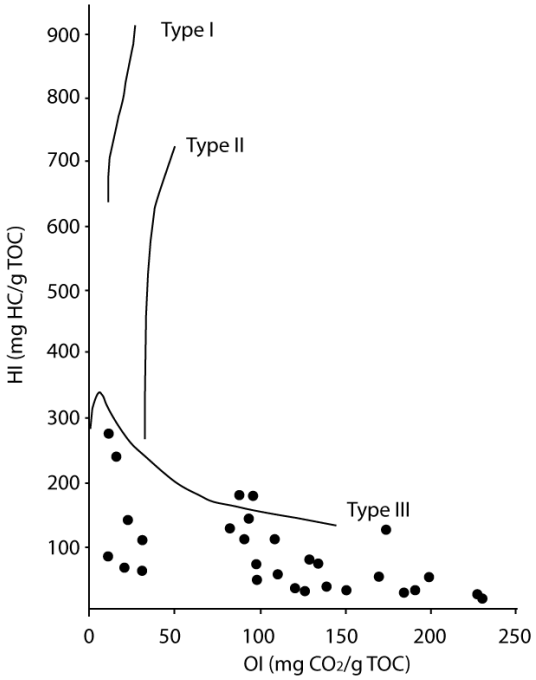


Figure V.5: Vasterival samples plotted in a HI (Hydrogen Index) / OI (Oxygen Index) diagram. Type I: lacustrine; Type II: marine; Type III: continental.

V.1.4.2. Palynofacies

Lignite beds

The main palynofacies results are shown on Fig. V.6. Vasterival lignite beds are characterized by a high content in gelified OM from higher plant origin with an average of 81.4%. The average dAOM content is 8.4 %; it is very low in Lb1 and Lb5 (<3 %), but reaches 25 % in Lb2 and Lb4. Lb4 is the only lignite bed with a high content in fAOM (22.8 %) and in *Pediastrum* spp. (6.2 %; Fig. V.6), whereas the average percentages for all the Vasterival lignite beds are respectively 5.2 % and 1.5 %. The brown wood content is 1 % on average (see supplementary data). Only the highest part of Lb3 (samples 95 and 98, average of 1.4 %) and the lowest part of Lb5 (samples 143 and 147, average of 3.2 %) show higher concentrations. Cuticle proportions are low (0.6 % on average, see supplementary data). Black phytoclasts and charcoal contents are very low, with a maximum value of 1 % and an average of 0.4 % (see supplementary data). Spore and pollen contents are <1 % (0.5 % on average) whereas the *Botryococcus* spp. content, with a similar average (0.6%), reaches 1.3 % in Lb5 and 1.7 % in Lb3.

Dinoflagellate cysts are observed in the Lb5 (average of 0.5 %; Fig. V.3), where *Apectodinium* spp. constitutes more than 75 % of the dinocyst assemblage.

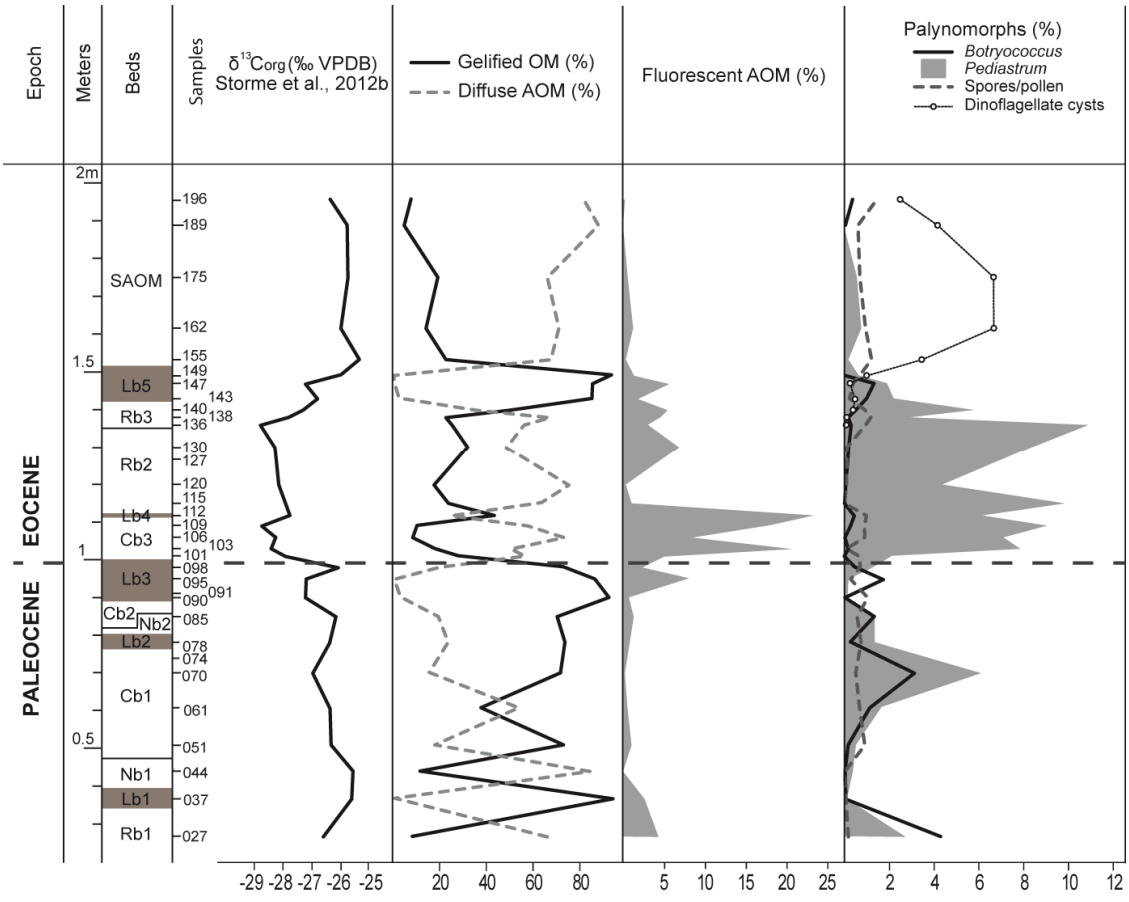


Figure V.6: Vasterival relative abundances of gelified AOM, gelified phytoclasts, Fluorescent AOM, diffuse AOM, *Botryococcus* spp., *Pediastrum* spp., spore and pollen grains, and dinoflagellate cysts (this work) in comparison with lithology (same legend as in Fig. V.3) and bulk $\delta^{13}C_{org}$ curve (Storme *et al*., 2012b).

Pre-PETM clay beds

Pre-PETM clay beds (Rb1, Nb1, Cb1 and Cb2) show various contents of gelified OM (8.7 - 73.5 %, average 51 %; Fig. V.6), and of diffuse AOM (15.5 - 84.5 %, average 45.8 %; Fig. V.6). The fAOM proportions are relatively low with an average of 1.3 %. The brown wood content is 2 % on average (see supplementary data). Cuticle proportions are relatively high with an average of 2.8 % (see supplementary data). The average proportion of black phytoclasts and charcoal is 0.75 % (see supplementary data). Pollen and spores are uncommon (average of 0.5 %). These clay beds show the highest *Botryococcus* proportion with an average of 1.6 %, up to 4.3 % in sample 27 (Rb1). Contents in freshwater algae *Pediastrum* are relatively moderate with an average of 2.1 %, up to 6.1 % in sample 70.

PETM clay beds

PETM clay beds (Cb3, Rb2 and Rb3) are significantly different from the pre-PETM ones, with respect to the OM content (Fig. V.6). They show a higher content in dAOM (35.5 - 75.2 %, average 58 %), and in *Pediastrum* spp. (up to 11 % in sample 136 with an average of 7.5 %). They also exhibit lower proportions of gelified OM with an average of 23.8 %. Brown wood proportions are <1 % (average of 0.4 %, see supplementary data). The values of cuticles and black phytoclasts and charcoal are relatively low, with respective averages of 1.9 % and 0.5 % (see supplementary data). Higher amounts of fAOM are observed in this interval: an average of 7.3 %, up to 13 % for the Cb3 and to a maximum value of 21 % observed in sample 103 (Fig. V.6). These high contents in fAOM are considered to indicate a significant proportion of algal organic matter in these beds (Tyson, 1995; Batten, 1996). Spores and pollen are rare (average of 0.6 %), and *Botryococcus* spp. are rare with an average proportion of 0.2 %. The first appearance of *Apectodinium* spp. in the Vasterival section occurs in this interval (sample 136). They are observed in the whole Rb3 bed where a very low content of dinoflagellate cysts is observed (0.1 % for samples 136 and 138, 0.4 % for samples 140; Fig. V.6). This is indicative of a slight marine influence.

SAOM Member

The SAOM Mb samples (i.e. from 155 to 196 cm) contain the highest proportions of dAOM of the Vasterival section with an average of 75 %, up to 89 % in sample 189 (Fig. V.6). In the SAOM Mb the dAOM has a greyish aspect that is not observed in any other bed. It also shows the lowest proportions of gelified OM with an average of 13.9 %, down to 5.1 % in sample 189. The fAOM content is also very low with an average of 0.5 %. Cuticle content is relatively high (average of 3.6 %), whereas the black phytoclast and charcoal proportions are moderate (average of 0.75 %, see supplementary data). In the palynomorph group, spore and pollen proportions are here the highest in the whole section (average of 0.97 %), but the *Botryococcus* and *Pediastrum* contents are the lowest with respective averages of 0.1 and 0.3 %. The SAOM Mb exhibits the highest contents in dinoflagellate cysts (average of 4.5 %), with a mean proportion of *Apectodinium* spp. ranging from 33 to 78 %.

V.1.4.3. Molecular geochemistry

Higher plant biomarkers

The aliphatic hydrocarbon fraction is dominated by *n*-alkanes ranging from *n*-C_{17} to n-C_{34} with minor amounts of *n*-C_{14} to *n*-C_{16} and of *n*-C_{35} to *n*-C_{37} in some samples. Onocerane I was identified in most of our samples. This compound elutes between *n*-C_{29} and *n*-C_{31} *n*-alkanes with our chromatographic conditions. The mass spectrum of this original biomarker is characterized by: a molecular ion M^+ 414, a base peak at m/z 123 and a strong peak at m/z 191 (Kimble *et al*., 1974). Onocerane I has not been found in living plants. Possible precursors have been reported in angiosperm species (Pearson and Obaje, 1999; Jacob *et al*., 2004). Considering the restricted number of potential sources, onocerane I is thus considered as a more specific biomarker of higher plants than long chain *n*-alkanes.

The *n*-alkane series are dominated by long chain (>*n*-C_{24}) *n*-alkanes with odd-over-even predominance, which is usually associated with a significant input of OM from terrestrial vascular plants (Eglinton *et al*., 1962; Eglinton and Hamilton, 1967). Sample 27 is the only one that shows a dominance of short chain *n*-alkanes, indicating a significant algal contribution (Pelet, 1985). The Carbon Preference Index (CPI; Bray and Evans, 1961) was determined through the following equation:

$$CPI = 1 / 2\times (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})$$

$$+ 1 / 2 \times (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/ (C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}).$$

The numbers in the equation represent the number of carbons in an *n*-alkane molecule. This ratio is considered as a good indicator of the potential contribution of land plants to the bulk OM (Peters *et al*., 2005). CPI values for Vasterival samples range from 1.1 to 5.55 (3.15 on average; Fig. V.7), lower than those usually observed for extant vascular plants that are >5 (Van Dongen *et al*., 2006), but still suggesting significant contributions of OM derived from land plants, as CPI values >1 correspond to a predominantly higher-plant input (Peters *et al*., 2005; Van Dongen *et al*., 2006; Carvajal-Ortiz *et al*., 2009). Other authors suggest that low CPI values could be related to significant bacterial activity (Chaffee *et al*., 1986; Stefanova *et al*., 1995). Pre-PETM lignite beds exhibit low values in comparison with the PETM ones (Fig. V.7). Two clay and two lignite samples have low CPI values <2 (Fig. V.7). Caution must therefore be taken before interpreting their biomarker concentrations and compound-specific isotopic composition, as they may have been strongly degraded by bacteria.

Because of the occurrence of short-chain *n*-alkanes and their potential algal origin, the terrestrial/freshwater plant ratio (P_{aq}; Ficken *et al*., 2000) can be used to assess the source of most of

the long-chain *n*-alkanes. The P_{aq} expresses the relative proportion of mid-chain *n*-alkanes (*n*-C_{23}, *n*-C_{25}) produced by submerged/floating aquatic macrophytes over the amount of long-chain *n*-alkanes (*n*-C_{27}, *n*-C_{29}, *n*-C_{31}) produced by higher plants: $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31})$. A study of the vegetation around and in present tropical African lakes revealed that submerged and floating macrophytes are characterized by P_{aq} ranging from 0.4 to 1, whereas the P_{aq} of emersed plants range from 0.1 to 0.4, and the P_{aq} of terrestrial plants range from 0.01 to 0.23 (Ficken *et al.*, 2000). In Vasterival, P_{aq} values range from 0.08 to 0.47 (Fig. V.7). Except for sample 27, all values are below 0.4, suggesting that emersed and terrestrial plants are the main producers of the *n*-alkanes in Vasterival.

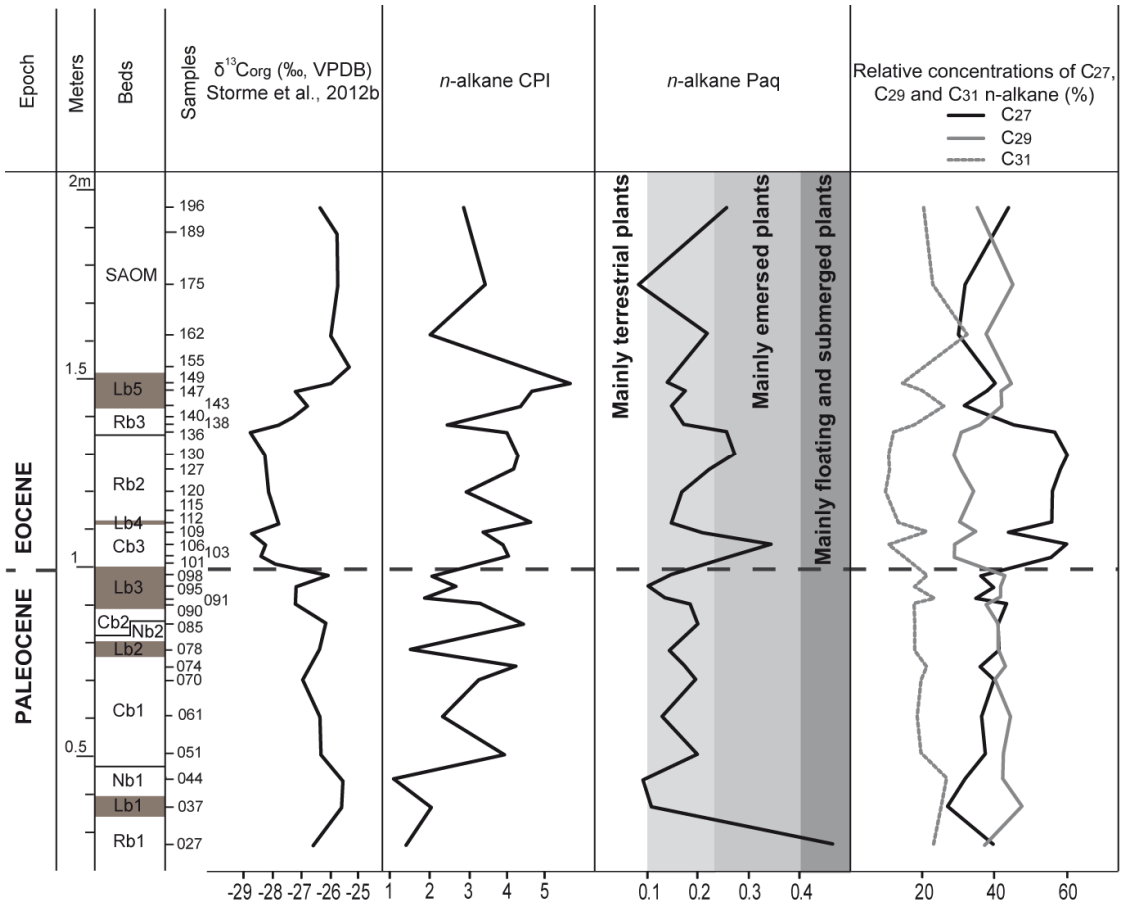


Figure V.7: Stratigraphic variability of the n-alkane Carbon Preference Index (CPI; Bray and Evans, 1961), n-alkane aquatic/terrestrial plant ratio (Paq; Ficken *et al.*, 2000), relative concentrations of C27, C29 and C31 n-alkanes (this work), in comparison with lithology (same legend as in Fig. V.3) and bulk δ13C curve (Storme *et al.*, 2012b) in the Vasterival section.

Long chain n-alkanes concentrations

The relative proportions of *n*-alkanes *n*-C_{27} (C_{27} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})), *n*-C_{29} (C_{29} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})) and *n*-C_{31} (C_{31} / (C_{27} + C_{29} + C_{31})) are shown on Fig. V.7. Five intervals can be identified: (i) The first

interval comprises the beds Lb1 and Nb1 and exhibits relatively low *n*-C_{27} proportions (average of 29.5 %) but high *n*-C_{29} and *n*-C_{31} with respective averages of 44.5 and 26 %; (ii) The second interval comprises the beds Cb1, Lb2, Cb2 and Lb3 and shows moderate proportions of *n*-C_{27} and *n*-C_{31} (respective averages of 39 and 19.6 %), compared to high percentages of *n*-C_{29} (average 41.5 %); (iii) The third interval corresponds to the $\delta^{13}C_{org}$ excursion and differs from all the other intervals by high proportions of *n*-C_{27}, ranging from 44 to 59.6 % (average 55 %); (iv) The Lb5 bed shows the return to pre-PETM proportions of *n*-C_{27}, *n*-C_{29} and *n*-C_{31} (37, 43 and 20 %, respectively); (v) In the SAOM Mb, sample 162 exhibits the highest *n*-C_{31} percentage (32 %) unlike samples 175 and 196 (respectively, 23 and 20 %), samples 162 and 175 are dominated by *n*-C_{29} (average of 41.5 %), whereas sample 196 shows a clear dominance of *n*-C_{27} (44 %).

Studies of the *n*-alkane and pollen distributions in recent sediments showed a relation between the *n*-alkane distribution and the type of vegetation (*i.e.* boreal, tropical, etc.). These studies pointed out that vegetation subjected to harsh conditions, such as arid or boreal climates, has a clear dominance of *n*-C_{31} over *n*-C_{29} and *n*-C_{27} (Schwark *et al*., 2002; Rommerskirchen *et al*., 2003). They also showed that vegetation growing under more favorable climatic conditions (*i.e*. equatorial or temperate) has a much higher proportion of *n*-C_{27} and *n*-C_{29}. Therefore, the dominance of *n*-C_{27} and *n*-C_{29} in Vasterival sediments suggests that the vegetation did not experience long periods of overall semi-arid conditions.

n-alkane compound-specific $\delta^{13}C$ values

As there are potential changes in OM-source throughout the Vasterival section that could, in part, be responsible for changes in bulk δ^{13}Corg, δ^{13}C values were determined for the C_{25}, C_{27} and C_{29} *n*-alkanes that are mainly derived from higher plant epicuticular waxes (Eglinton *et al*., 1962). *n*-C_{25} δ^{13}C values range from -27.9 to -33 ‰, whereas *n*-C_{27} δ^{13}C values range from -29.3 to -34.3 ‰ and *n*-C_{29} δ^{13}C values range from -28.6 to -32.6 ‰ (Fig. V.8).

Except for one sample, the *n*-C_{29} is less depleted in ^{13}C than the *n*-C_{27}, the offset between the 2 *n*-alkanes ranging from -0.1 to 2.2 ‰ (Fig. V.8). The *n*-C_{25} sometimes shows more negative values than the *n*-C_{27} and sometimes less negative than the *n*-C_{29}.The δ^{13}C values of all three *n*-alkanes show almost identical trends throughout the section.

Below 98 cm, values vary between -28.6 and -31 ‰ (average of -29.5 ‰) for *n*-C_{29}, between -29.3 and -31.1 ‰ (average of -30.14 ‰) for *n*-C_{27} and between -27.9 ‰ and -31.4 ‰ (average of -30 ‰) for *n*-C_{25}. At 98 cm, δ^{13}C values for all three *n*-alkanes start to shift towards more negative values, reaching -32.6 ‰ for *n*-C_{29}, -33.1 ‰ for *n*-C_{27} and -32 ‰ for *n*-C_{25} at 103 cm.

The next three samples upwards show less negative values: slightly below -29.6 ‰ for *n*-C_{29}, below -30.5 for *n*-C_{27} and up to -30.7 ‰ for *n*-C_{25}, which are more negative values than the Upper Paleocene ones. After this positive peak, another negative shift is observed: C_{27} and C_{25} *n*-alkanes reach their most negative values at 130 cm, with -34.30 ‰ for *n*-C_{27} and -33 ‰ for *n*-C_{25}. A second positive shift that is less pronounced than the first one occurs between 136 and 143 cm. At 143 cm all three *n*-alkanes show $\delta^{13}C$ values below -30.6 ‰, which is more negative than the pre-excursion average values. The last terrestrial samples show another negative shift reaching -31.6 ‰ for *n*-C_{29}, -32.7 ‰ for *n*-C_{27} and -31.6 ‰ for *n*-C_{25}. In the SAOM Mb, the three *n*-alkanes show a positive trend, reaching -30.4 ‰ for *n*-C_{29}, -31.5 ‰ for *n*-C_{27} and -31.1 ‰ for *n*-C_{25}, again more negative than the Upper Paleocene values. Thus, the negative excursion, which begins at 98 cm, is interpreted as the PETM CIE, and the magnitude of this excursion is 3.5 ‰ for *n*-C_{29}, 4.5 ‰ for *n*-C_{27} and 3 ‰ for *n*-C_{25}.

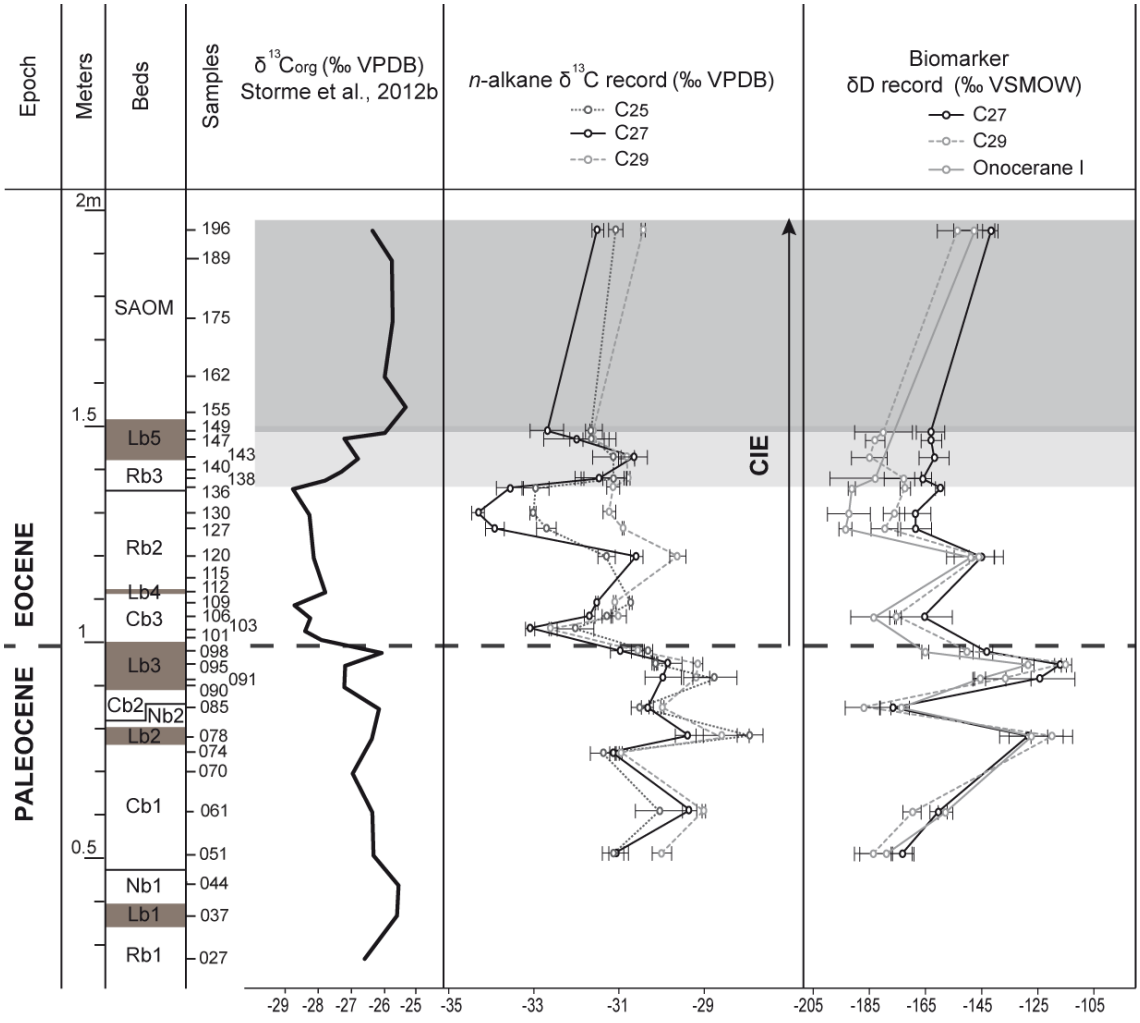


Figure V.8: *n*-alkane $\delta^{13}C$ and *n*-alkane and onocerane I δD (this work) in comparison with lithology (same legend as in Fig. V.3) and bulk $\delta^{13}C_{org}$ curve (Storme *et al.*, 2012b) in the Vasterival section. The error bars in the *n*-alkane isotopic records correspond to the standard deviation based on duplicate ($\delta^{13}C$) and triplicate (δD) analyses.

Compound-specific δD values

δD values were determined for C_{27} and C_{29} *n*-alkanes and onocerane I. Concentrations of the C_{25} *n*-alkane were too low to allow reliable δD analyses. Along the section, the same trends are observed for the δD of both *n*-alkanes and onocerane I, *n*-C_{29} and onocerane I being generally more depleted in D than the *n*-C_{27} (Fig. V.8).

In the pre-PETM part of the section, δD values range from -174 to -112 ‰ for *n*-C_{27}, from -186 to -110 ‰ for *n*-C_{29} and from -179 to -127 ‰ for onocerane I. The lowest values are observed in clay samples whereas the highest values are observed in lignite beds. A marked increase in δD values is observed between sample 51 (Cb1) and sample 78 (Lb2), from -171 to -124 ‰ for *n*-C_{27}, from -182 to -115 ‰ for *n*-C_{29} and from -179 to -127 ‰ for onocerane I. δD values reach the most negative values over the Vasterival section for sample 85, followed by the least negative δD values in the Lb3 lignite (sample 95).

The onset of the CIE is concomitant with a strong decrease in δD values, which reach a minimum in sample 106. The resulting negative shift reaches 50 ‰ for *n*-C_{27}, 63 ‰ for *n*-C_{29} and 55 ‰ for onocerane I. Then, the δD values remain relatively constant upward in the terrestrial part of the section, except for sample 120 (Rb3), where δD values reach -142 ‰ for both *n*-alkanes and -149 ‰ for onocerane I, constituting the first positive shift of the CIE. The last sample (196) lies within the SAOM Mb and shows a second positive shift of 22 ‰ for *n*-C_{27} and 28 ‰ for *n*-C_{29} when compared to Lb5 (sample 149). Low onocerane I concentrations in Lb5 did not permit δD measurements.

V.1.4.4. Carbonate carbon and oxygen isotopic compositions

Carbonate nodules from both levels exhibit very low $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}C$ values compared to usual pedogenetic carbonates (Cerling, 1984; Cerling and Quade, 1993). The $\delta^{13}C$ values are -27 ‰ for the Nb1 and -21.7 ‰ for the Nb2, and the $\delta^{18}O$ values are -22 ‰ for the Nb1 and -17.2 ‰ for the Nb2.

V.1.5 Discussion

V.1.5.1. Refining the PETM extension in Vasterival

The CIE is the primary criterion of the PETM (Kennett and Stott, 1991; Aubry *et al*., 2007). To verify the presence of the CIE in a section devoid of carbonates, most of the current studies are based

on the isotopic composition of bulk OM. However, it has been demonstrated that marine and terrestrial OM do not have the same $\delta^{13}C$ signature (Meyers, 1997), and that even in the terrestrial OM, gymnosperms and angiosperms do not have the same $\delta^{13}C$ signature (Leavitt and Newberry, 1992; Chikaraishi and Naraoka, 2003). The PETM is also characterized by secondary criteria such as: the benthic foraminiferal extinction event in the marine realm (Kennett and Stott, 1991) and the *Apectodinium* acme in marine and brackish paleoenvironments (Bujak and Brinkhuis, 1998; Crouch *et al*., 2003), although Sluijs *et al*. (2007a) observed that the *Apectodinium* acme can precede the CIE. In Vasterival, the beginning of the marine influence occurs in the Rb3 clay, as indicated by the first occurrence of *Apectodinium* dinoflagellate cysts, 19 cm below the SAOM Mb (Fig. V.6; supplementary data). This coincides with the return to more positive values of $\delta^{13}C_{org}$ that could be interpreted as the recovery of the CIE (Storme *et al*., 2012b). However, the occurrence of the *Apectodinium* acme in the SAOM Mb suggests that these deposits are encompassed within the PETM event (Bujak and Brinkhuis, 1998; Crouch *et al*., 2003; Aubry *et al*., 2007).

Vasterival samples all plot in the Type III (higher plant) part of the Van Krevelen diagram (Fig. V.5). Nevertheless, Espitalié *et al*. (1985b) have shown that the degradation of OM causes a decrease in the H/C ratio as well as in HI values; a degraded marine OM can thus exhibit OI and HI values characteristic of terrestrial OM. SAOM Mb sediments contain numerous coquina and sandy layers that are indicative of a high energy environment generally associated with good oxygenation. It is therefore likely that the OM in these deposits has been subjected to degradation. In addition, palynofacies data show that dAOM, which can either derive from marine or terrestrial organic matter (Tyson, 1995; Batten, 1996), is dominant in the SAOM Mb. The dAOM has also a grayish and fluffy aspect that could indicate an oxidized OM (Tyson, 1995). The marine palynomorphs represent 40 % of total palynomorphs (on average) in the SAOM Mb, indicating a significant contribution of marine OM in those deposits. Furthermore, some authors have revealed that angiosperms and gymnosperms have a differential carbon fractionation during carbon assimilation (Schouten *et al*., 2007; Smith *et al*., 2007). Therefore, the less negative values of the bulk-CIE from Rb3 upwards could be interpreted as a result of the increasing influence of marine OM, as marine OM is generally less ^{13}C depleted than terrestrial OM (Meyers, 1997), and/or a change in plant community (Leavitt and Newberry, 1992; Chikaraishi and Naraoka, 2003; Smith *et al*., 2007).

From the $\delta^{13}C$ measurements performed on higher-plant derived *n*-alkanes (*n*-C_{25}, *n*-C_{27} and *n*-C_{29}), a contribution from algal material, that can affect bulk $\delta^{13}C$ (Meyers, 1997), can be excluded. All three *n*-alkanes record the beginning of the CIE by a significant negative shift in sample 98, i.e. just slightly before the onset of the bulk $\delta^{13}C$ CIE. The amplitude of the excursion is greater than 3.4 ‰ for all three *n*-alkanes. As we do not observe any return to pre-excursion $\delta^{13}C$ *n*-alkane values in the

Vasterival section and as the *Apectodinium* acme is recorded from sample 136 cm to the top of the section, we can propose that the SAOM Mb sediments of Vasterival are encompassed within the PETM. If correct, the sediments of the upper half of the section were thus deposited in less than 120-220 ka, depending on estimations of the PETM duration (Röhl *et al*., 2007; Aziz *et al*., 2008; Murphy *et al*., 2010).

Preliminary palynological analyses on Vasterival samples showed an increase in gymnosperm pollen between 138 and 143 cm (Roche, pers. comm.), coincident with a positive shift in the *n*-alkanes $\delta^{13}C$ (Fig. V.8). Yet, it has been shown that gymnosperm *n*-alkanes are more ^{13}C enriched compared to *n*-alkanes found in angiosperms grown under the same climatic conditions (Leavitt and Newberry, 1992; Chikaraishi and Naraoka, 2003; Smith *et al*., 2007; Diefendorf *et al*., 2010). Thus, the positive shift in the *n*-alkanes $\delta^{13}C$ recorded in this interval may be related to a change in the floral assemblage.

These source-mixing effects may explain the zigzag shape of several $\delta^{13}C_{org}$ records in the "Sparnacian" deposits of the Paris Basin (Sinha, 1997; Thiry and Dupuis, 1998; Magioncalda *et al*., 2001; Thiry *et al*., 2006), the London Basin (Collinson *et al*., 2007) and North Belgium (Steurbaut *et al*., 2003). This similarity suggests that the PETM extension in these areas may be larger than previously thought. This possibility would have important stratigraphical consequences since the negative peaks of $\delta^{13}C_{org}$ records were used for regional correlation (Thiry and Dupuis 1998; Thiry *et al*., 2006).

V.1.5.2. Evolution of depositional environment

Latest Paleocene

The lignite complex L1 of the Cap d'Ailly section is interpreted to have been deposited in a swamp (Magioncalda *et al*., 2001). However, high resolution observations reveal a complex succession of clay and organic-rich beds that could be related to a more dynamic depositional environment than previously thought.

The Rb1 differs from all the other terrestrial beds of the Vasterival section by having a large proportion of short-chain *n*-alkanes ($<nC_{19}$), pointing to a significant algal contribution (Pelet, 1985). Furthermore, sample 27 is the only one with a P_{aq} ratio >0.4 that indicates a dominance of submerged-floating plants over terrestrial and emersed plants (Ficken *et al*., 2000). Consistently, the proportion of aquatic OM (i.e. fAOM, *Pediastrum* spp. and *Botryococcus* spp.) reaches 11.5 %, including 4.3 % of *Botryococcus* spp. that are commonly observed in lake sediments (Batten, 1996). In agreement with the lithostratigraphy of the Côte d'Albâtre succession (Fig. V.2), Rb1 can be viewed as the terminal unit

of lacustrine deposits. The very low HI value found in Rb1 (29 mg HC/g TOC) is unusual for lacustrine deposits but can be explained by a strong degradation of OM, as shown by a low CPI (Stefanova *et al*., 1995). As a matter of fact, numerous root traces originating from the overlying L1 lignite complex indicate the development of an autochthonous peat formation (Bennett, 1964; Cohen, 1970; Diessel, 1992) that marks the end of the lacustrine episode.

The Lb2 and Lb3 beds do not exhibit rooted floor sediments but are laminated. This feature is interpreted as the deposition of allochthonous peat material alternating with clay particles (Bennett 1964; Cohen, 1970). Peatlands are usually associated with dysoxic to anoxic conditions. This paleosetting at Vasterival is confirmed by high TOC values (average of 23 %) and by strong bacterial activity evidenced by the dominance of gelified particles (mean of 84 %), interpreted as the result of bacterial degradation (Batten, 1996; Pacton *et al*., 2011). The P_{aq} values (average of 0.16; Fig. V.7) indicate a combination of terrestrial and emersed plant *n*-alkanes in those beds (Ficken *et al*., 2000).

The clay beds Cb1 and Cb2 also exhibit relatively high TOC values (average of 4.1 %) suggesting that they were deposited in a dysoxic to anoxic environment. The proportion of gelified particles (average of 63 %) is again indicative of strong bacterial activity (Batten, 1996; Pacton *et al*., 2011). The P_{aq} values are higher than those observed in the pre-PETM lignite beds (average of 0.18). This difference may indicate a higher contribution of emersed plants in Cb1 and Cb2 beds than in the lignite ones. Therefore, in Vasterival, clay beds are likely to have been formed in an environment with a water level higher than the one that prevailed during lignite formation.

Carbonate nodules found in levels Nb1 and Nb2 exhibit low $\delta^{13}C$ values (respectively -27 ‰ and -21.7 ‰) in comparison with the PETM-soil-carbonate nodules of the Polecat Bench section (- 9 to – 15 ‰; Wyoming; Bains *et al*., 2003). These very negative values can be compared to those obtained by Whelan and Roberts (1973) in poorly-drained swamp sediments. In environments showing similar redox conditions, Raiswell (1988) explains that ^{13}C-depleted carbonate nodules are formed diagenetically. This process only occurs in a thin zone below the water-sediment interface, under a combination of sulfate reduction and anaerobic methane oxidation, associated with low or null sedimentation rates.

Furthermore, the very negative $\delta^{18}O$ values (-22 ‰ for Nb1 and -17.2 ‰ for Nb2) found in those nodules indicate that part of the oxygen originated from organic matter by bacterial reduction of sulphate and fermentation (Sass *et al*., 1991), two reactions producing HCO_3^- (Raiswell, 1988; Sass *et al*., 1991). The rest of the oxygen is likely to originate from the environment waters (Coleman and Raiswell, 1981). It is thus hazardous to interpret these results in terms of environment-water or groundwater isotopic composition.

All these sediments are likely to have been deposited in a relatively closed marsh environment. After the Rb1 bed, which represents the former lacustrine environment, the Lb1 peaty bed marks the setting of the marsh. The clay to peat deposition variation may therefore be linked to water level changes: a high water level would have drowned peat vegetation and is thus favorable to emergent plants such as reeds, but also to more clastic inputs as a too great turbidity is considered unfavorable to a peat environment (Diessel, 1992). As a matter of fact, *Unio* shells are found in Cb1, Lb2, Cb2 and Lb3 beds, which also indicates low clastic inputs (Burky, 1983; Good, 2004). Therefore, each type of deposit can be explained by a combination of these parameters: (i) lignite beds correspond to low clastic inputs and relatively low water table, (ii) clay beds are deposited when there is a combination of moderate clastic inputs and a higher water table.

Early PETM

The beginning of the PETM coincides with abrupt changes in OM distribution. Palynofacies indicate a clear dominance of dAOM in clay beds (average 58 %) but also high proportions of *Pediastrum* algae between samples 101 and 140 (average 7.2 %; Fig. V.6). A high amount of *Pediastrum* is generally associated with eutrophic freshwater environments, and thus, with strong seasonal nutrient inputs (Nielsen and Sørensen, 1992; Tyson, 1995; Guy-Ohlson, 1996). Furthermore, the Cb3 bed shows high proportions of fAOM (average of 13 %), which supports a strong algal contribution (Tyson, 1995; Batten, 1996). This contribution is consistent with the relatively higher HI values observed in this bed (mean value of 115 mg HC/g TOC). The Cb3 bed exhibits relatively higher P_{aq} values with an average of 0.27 that is suggestive of a floral assemblage dominated by emergent plants such as reeds (Ficken *et al*., 2000). In addition, the disappearance of *Unio* in these beds could indicate enhanced detrital inputs (Burky, 1983; Good, 2004). Therefore, the beginning of the PETM in Vasterival appears to be marked by a stronger water flow that may have allowed the development of emergent vegetation and phytoplankton blooms, causing eutrophication of the environment water column.

The Lb4 lignite bed also contains high proportions of fAOM and *Pediastrum* spp. (respectively 22.8 and 6.1 %) and relatively higher HI values (271 mg HC/g TOC) that indicate a relatively strong algal contribution (Espitalié *et al*. 1985b; Tyson, 1995; Batten, 1996). However, the P_{aq} ratio (0.14) and the proportion of gelified OM (42.5 %) indicate a strong contribution of terrestrial OM (Batten, 1996; Ficken *et al*., 2000). As this lignite bed overlies a clay level without root traces, the peat material is more probably allochthonous, similar to the floating mats known in Louisiana, for example (Bennett, 1964; Diessel, 1992; Visser and Sasser, 2009).

The Rb2 and Rb3 beds show similar palynofacies patterns with relatively high dAOM and *Pediastrum* spp. contents (respective averages of 57.6 and 7 %) and low fAOM contents (average of

3.5 %). Samples 115, 120 and 127 correspond to the green-colored part of the Rb2 bed. They exhibit low TOC (average 0.8 %), low HI values (average 36 mg HC/g TOC), relatively low gelified particle contents (average 21 %) and moderate P_{aq} values (average 0.19). As the CPI values are relatively high (average 3.6), these characteristics cannot be explained by degradation processes linked to soil development (Chaffee *et al*., 1986; Stefanova *et al*., 1995). Thus, we suggest that these samples were deposited in an environment dominated by terrestrial and emersed plants, as indicated by the P_{aq} values. This type of environment appears unfavorable to OM preservation (Espitalié *et al*., 1985b), but is probably prone to temporary eutrophication, consistent with the high content in *Pediastrum* spp. (Nielsen and Sørensen, 1992; Tyson, 1995; Guy-Ohlson, 1996). However, the relatively low proportion of fAOM indicates an environment less favorable to algae proliferation than the one that prevailed during deposition of the Cb3 and Lb4 beds.

Sample 130 corresponds to the darker part of the Rb2 clay bed (Fig. V.3). It shows relatively higher TOC (5.5 %) and IH values (around 175 mg HC/g TOC) along with a relatively higher P_{aq} value (0.27). This combination suggests that this black clay was deposited in a eutrophic environment, dominated by emersed plants, thus favoring OM preservation.

Sample 136 shows similar palynofacies, Rock-Eval and biomarker values to the dark-colored part of the Rb2 bed, suggesting similar environmental conditions. As for samples 138 and 140, they show similar values to the light-colored part of the Rb2 bed. The main difference between the two beds is the presence of a few dinoflagellate cysts in Rb3, indicating an enhanced marine influence, as in a swamp connected to a low delta plain or an estuary (Diessel, 1992; Schobert, 1995).

The Lb5 bed is an autochthonous peat deposit as it overlies a bed with root traces (Bennett, 1964; Diessel, 1992). The relative abundance of dinoflagellates increases from base to top, thus suggesting an increasing marine influence (Fig. V.6; supplementary data). Therefore, the Rb3 and Lb5 beds were probably deposited in a swamp linked to a deltaic or estuarine system (e.g. Breyer, 1984; Schobert, 1995). Magioncalda *et al*. (2001) described similar evidence (e.g. presence of estuarine gastropods) in the L1 complex of the Phare d'Ailly section, which is located only 900 m from the Vasterival section.

Summarizing, in Vasterival, the very beginning of the PETM underwent a major environmental change, shifting from a closed, quiescent environment to a temporarily open eutrophic one, mainly dominated by emersed plants, which did not suffer from major changes until the beginning of the marine influence and a transitional shift to a lagoonal environment (Fig. V.9). While it is hazardous to constrain the timing of pre-CIE variations in Vasterival, if we hypothesize that the deposition rate

remained almost the same as during the CIE, we can assume that paleoenvironmental variations are at multi-millennial scales.

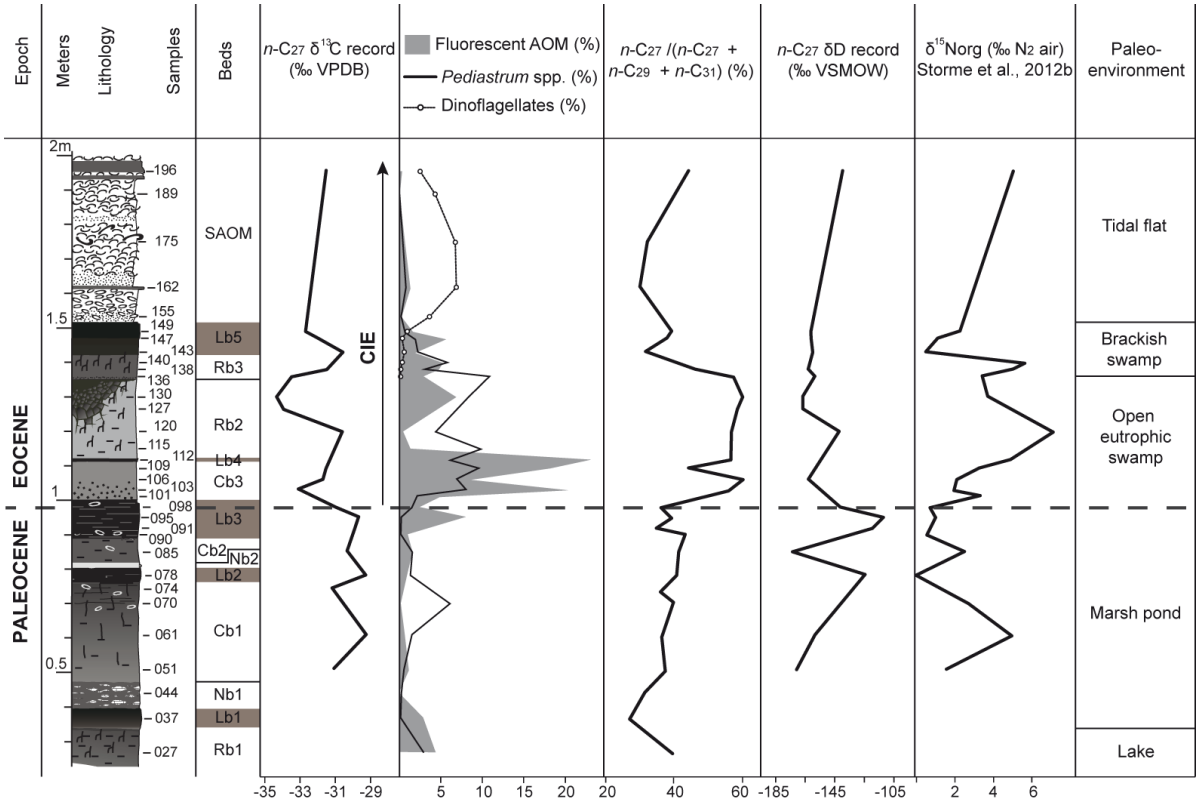


Figure V.9: C_{27} *n*-alkane $\delta^{13}C$ and δD; relative abundances of Fluorescent AOM, *Pediastrum* spp. and dinoflagellate cysts (this work), in comparison with lithology (same legend as in Fig. V.3), $\delta^{15}N_{org}$ evolution (Storme *et al*., 2012b) and paleoenvironments in the Vasterival section.

V.1.5.3. Paleohydrological evolution

Interpretation of n-alkane δD values

According to Sachse *et al*. (2012), the hydrogen isotopic composition (δD) of higher plant-derived leaf wax *n*-alkanes is impacted, in order of increasing importance, by: (i) the δD values of meteoric waters, which are affected by the source of moisture, the temperature at the precipitation site and the amount of precipitation (Dansgaard 1964; Epstein and Yapp, 1976; Sauer *et al*., 2001; Chikaraishi and Naraoka, 2003; Sachse *et al*., 2004); (ii) the extent of soil-water evaporation and leaf-water transpiration, which depend on temperature and humidity (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010); (iii) interspecific variability, which depends on the plant photosynthetic pathway, physiology and biochemistry (Smith and Freeman, 2006; Chikaraishi and Naraoka, 2007); (iv) local environmental parameters that are very likely buffered when molecular biomarkers are integrated into sedimentary archives (Bossard *et al*., 2011).

In the Vasterival section, δD values range from -174 to -112 ‰ for the C_{27} *n*-alkane and from -185 to -110 ‰ for the C_{29} *n*-alkane (Fig. V.8).The *n*-C_{29} δD values of Vasterival at the Paleocene-Eocene boundary are less negative than those reported in the Bighorn Basin (-195 to -185 ‰; Smith *et al*., 2007) and the Arctic (−210 to −160 ‰; Pagani *et al*., 2006), but comparable to those recorded in Tanzania (-160 to -115 ‰; Handley *et al*., 2012), and New Zealand (-165 to -140 ‰; Handley *et al*., 2011) for the same time interval. This pattern is expected, because during the PETM the Vasterival site was located in a coastal region and close to the origin of precipitation water, much like the sites in Tanzania and New Zealand. In contrast, at that time, the Arctic was a high-latitude site and the Bighorn Basin was an intra-continental basin: both located far from precipitation source waters and thus characterized by more D-depleted meteoric waters. Thus, it seems that the relations of those sites are in agreement with a latitudinal δD pattern of precipitation (Bowen and Revenaugh, 2003). Hence, it is likely that δD variations in Vasterival were not driven by a change of the source of precipitation.

Onocerane I precursors are found in only a few angiosperm species (Pearson and Obaje, 1999; Jacob *et al*., 2004). This biomarker is thus considered more source-specific than long chain *n*-alkanes. It can therefore be concluded that the δD of onocerane is not affected by vegetation changes. Considering that the δD values of onocerane I and those of the *n*-C_{27} and *n*-C_{29} alkanes show the same trends in Vasterival (Fig. V.8), variations in the *n*-alkane δD values are also unlikely to be driven by changes in plant communities. Therefore, variations in compound-specific δD values can be principally interpreted as paleohydrological changes.

Latest Paleocene

In the Vasterival section, the latest Paleocene is marked by considerable variations in δD values. These changes are rather well correlated with the lithology: the least negative values are reported in lignite beds (Lb2 and Lb3) whereas the most negative values are found in clay beds (Cb1 and Cb2; Fig. V.8). This pattern is in agreement with the hypothesis that, before the PETM, lignite beds were formed under lower meteoric water inputs, in comparison with clay beds. Furthermore, the magnitudes of the δD variations are very high, reaching 70 ‰ between samples 78 and 85, and 75 ‰ between samples 85 and 95 for the *n*-C_{29}. If these magnitudes are strictly interpreted in terms of changes in the amounts of rainfall, they appear to indicate an alternation between dry and wet conditions (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010). It is however probable that these changes were less marked, but were accompanied by an increase in evapotranspiration causing an overestimation of the paleohydrological changes, as an interpretation of these variations solely as paleohydrological changes indicates an arid environment, which is hardly compatible with swamp deposits.

The highest δD value is found just before the CIE onset, suggesting that drier conditions predated the PETM. As previously proposed by Storme *et al*. (2012b), Vasterival constitutes another site where climatic variations are recorded just below the CIE onset, as at Cobham in England, where evidence of increased seasonality has been observed (Collinson *et al*., 2007; 2009); but also in northern Italy where the magnitude of the δD variations is slightly lower than at Vasterival (15 ‰; Tipple *et al*., 2011) and also in the Bighorn Basin where warmer conditions have been reported (Secord *et al*., 2010). This similarity suggests that these pre-PETM changes were global and probably present a key to understand the processes that triggered the PETM.

One explanation of these pre-CIE changes could be a strong episode of volcanic activity in the North Atlantic Igneous Province, leading to an increase in atmospheric CO_2 levels, and thus, to a progressive warming. This hypothesis is in good agreement with the conclusions of Secord *et al*. (2010) based on similar evidence in the Bighorn Basin. The progressive warming and the strong volcanic episode could have triggered a series of events such as the destabilization of marine clathrates (Dickens *et al*., 1995; 1997) and the uplift of epicontinental seas (Gavrilov *et al*., 1997; Higgins and Schrag, 2006), which led to the PETM.

Early PETM

The beginning of the PETM is characterized by a 60 ‰ negative shift in *n*-C_{29} δD values, indicative of moister conditions (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010). This change is substantiated by an increase in the *n*-C_{27} relative concentration accompanied by a dramatic increase in *Pediastrum* algae and in fAOM (Fig. V. 9), which also indicates an increasing rainfall pattern during this episode (Nielsen and Sørensen, 1992; Tyson, 1995; Batten, 1996; Guy-Ohlson, 1996; Schwark *et al*., 2002; Rommerskirchen *et al*., 2003). As the CIE is associated with global warming (Kennett and Stott, 1991; Zachos *et al*., 2003; McInerney and Wing, 2011), it is likely that evapotranspiration and soil-water evaporation were stronger than during the Late Paleocene. However, stronger evapotranspiration and evaporation lead to less negative δD values (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010). As the δD values integrate these changes as well as changes in the amount of precipitation, attributing these values solely to precipitation would underestimate these changes. Thus, during the earliest PETM at Vasterival, it is probable that precipitation was more abundant than suggested by the compound-specific δD values.

A shift towards less negative δD values is observed in the Cb3 bed (30 ‰ *n*-C_{29}; Fig. V.8), along with a strong decrease in fAOM (Fig. V.6). These lines of evidence could reflect a short episode of drier conditions. After this peak, δD values are relatively stable, suggesting that no major hydrological change occurred during this interval. In the lignite bed Lb5, this stability could result from greater water

availability as a consequence of the connection of the swamp environment with the sea shown by the presence of dinoflagellates. The top of the section shows slightly higher δD values, suggestive of drier conditions.

Thus, the early PETM appears wetter than the latest Paleocene, but it was affected by at least one dry episode.

A moister climate is also indicated by several PETM records from western Europe during the PETM. In northern Italy, this evidence consists of a 15 ‰ decrease in *n*-alkane δD values (Tipple *et al*., 2011). In England, a decline of wildfire evidence from the latest Paleocene to the early PETM is accompanied by an increase in wetland plants (Collinson *et al*., 2007; 2009). In northern Spain, extreme seasonal precipitation events occurred at the Paleocene-Eocene boundary (Schmitz and Pujalte, 2007). Thus it seems that, in several regions of Western Europe, the latest Paleocene was characterized by dry conditions until the beginning of the PETM when a moister climate became established.

Evidence of stronger seasonality during the earliest PETM

The evolution of paleohydrological conditions in the Vasterival section is reconstructed from several parameters (*n*-alkane δD, *n*-alkane ratio, *Pediastrum* spp. content and fAOM content) that are all in rather good agreement. In a previous study on the same section, Storme *et al*. (2012b) used the $\delta^{15}N$ of organic matter ($\delta^{15}N_{org}$; Fig. V.9) as a paleohydrological/paleotemperature indicator, with more positive values pointing to drier and/or warmer conditions (Austin and Vitousek, 1998; Handley *et al*., 1999; Amundson *et al*., 2003; Liu and Wang, 2010).

Although they both record alternations of dry and humid periods prior to the PETM, the variations in $\delta^{15}N_{org}$ and *n*-alkane δD values are globally anti-correlated, thus leading to opposite interpretations if both proxies are interpreted solely as indicators of past hydrological conditions (Fig. V.9).

Like the δD, the $\delta^{15}N$ of OM depends not only on humidity but also on other factors such as denitrification of NO_3 in oxygen depleted waters (Cline and Kaplan, 1975; Meyers, 1997), humification of OM in soils (Kramer *et al*., 2003), and changes in OM producers (algal or terrestrial; Meyers, 1997), although Storme *et al*. (2012b) excluded the latter cause for Vasterival. Drainage and influence of litter could explain the discrepancy between $\delta^{15}N_{org}$ and δD (Shearer and Kohl, 1986; 1988; 1993). Nitrate in soils on lower slopes and near saline seeps has a higher $\delta^{15}N$ value than nitrate in well-drained soils (Karamanos *et al*., 1981). This property suggests the occurrence in the study area of immature, poorly-drained soils, generating relatively high $\delta^{15}N_{org}$, which could agree with enhanced seasonality (see below).

Climatic variations impact $\delta^{15}N_{org}$ and *n*-alkane δD by different processes: leaching and gas emissions in soil for $\delta^{15}N_{org}$ (Swap *et al*. 2003; Liu and Wang, 2008; 2010), as opposed to the extent of soil-water evaporation and leaf-water transpiration for *n*-alkane δD (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010). Sachse *et al*. (2009) showed that leaf-wax *n*-alkanes found in soils and litter were produced during the growing season, thus suggesting that *n*-alkane δD variations do not record paleohydrological changes for the entire year. On the other hand, $\delta^{15}N_{org}$ may be mainly driven by leaching during the wet season and gas emission during the dry season (Amundson *et al*., 2003; Aranibar *et al*., 2004). The apparent discrepancy between $\delta^{15}N_{org}$ and δD could be related to changes in seasonality, thus suggesting an enhanced seasonality during the earliest PETM in Vasterival. This possibility is supported by the increase in *Pediastrum* spp. and in fAOM, indicative of algal blooms, which are generally associated with strong seasonal nutrient inputs (Tyson, 1995; Batten, 1996; Sarmaja-Korjonen *et al*., 2006).

In the Paris Basin, palynological data (Cavagnetto, 2000) and the presence of calcrete (Bignot, 1984; Thiry *et al*., 2006) point to an alternation of dry and wet seasons during the earliest Eocene. Thus, it is likely that the southern part of the Dieppe-Hampshire Basin, which is only a few tens of kilometers away from the Paris Basin, underwent similar climatic changes.

An increasing seasonality is also well documented in northern Spain, in western Colorado and in New Jersey where higher rates of erosion point to a stronger weathering of the bedrock (Schmitz and Pujalte, 2003, 2007; Foreman *et al*., 2012; John *et al*., 2012), and in the Bighorn Basin where paleosols record evidence of alternating dry/wet cycles (Wing *et al*., 2005; Retallack, 2005; Kraus and Riggins, 2007). It thus seems that several mid-latitude sites were characterized by a stronger seasonality during the PETM.

V.1.6 Conclusions

Several conclusions can be drawn from this work on the organic record of Paleocene-Eocene boundary terrestrial/lagoonal sediments at Vasterival (Upper-Normandy, France).

1. Carbon-isotope ratios of vascular plant biomarkers show a CIE extending to the lagoonal SAOM Member, thicker than the one inferred from the bulk OM $\delta^{13}C$. This difference is explained by the mixing of OM from different sources, which may be the cause of the zigzag shape of several sections in Northwestern Europe where successions of terrestrial and lagoonal deposits are also observed.

2. Palynofacies observations reveal a change in the environment concomitant with the onset of the CIE: the closed marsh environment of the latest Paleocene being replaced by an open eutrophic swamp characterized by algal blooms during the earliest Eocene. This swamp was then progressively drowned by the marine transgression.

3. Hydrogen-isotope ratios of vascular plant biomarkers reveal that the latest Paleocene was subjected to major climatic fluctuations, such as a dry phase that occurred just prior to the CIE onset. This episode recorded in other sections around the world suggests that a global climatic change occurred just before the PETM, which may indicate that a strong volcanic episode is involved in a series of events that led to the triggering of the PETM.

4. The comparison of the hydrogen isotope data to that of the nitrogen isotope of organic matter reveals that the Cap d'Ailly area underwent moister conditions along with a stronger seasonality during the lowermost PETM.

Acknowledgments

This paper is a contribution to the Research cooperation contract financially supported by the BRGM ("Paléosurface éocène–PETM" research project), to the FRFC-FNRS grant no 2.4571.10. Emile Roche (Liège University) is acknowledged for scientific discussion. We thank Florence Savignac, Frédéric Delbes and Jamel Benmamar (Paris 6 University) and Marielle Hatton (Orléans University) for their technical support. We would also like to thank P. Meyers and one anonymous reviewer for their constructive comments and Kyle Taylor for his helpful remarks and comments. Finally, we thank Elizabeth Rowley-Jolivet for English revision.

V.2 Changements floristiques à hautes fréquences à la limite Paléocène-Eocène révélés par l'étude comparative de données palynologiques et de biomarqueurs

Dans cette partie, je me focalise sur les données palynologiques, acquises par Emile Roche (Université de Liège), et de géochimie moléculaire de la coupe de Vasterival B, afin de déterminer la nature et l'importance des changements floristiques qui se sont produits à la limite Paléocène-Eocène. Les fractions aliphatiques ont montré de fortes concentrations de biomarqueurs de végétaux vasculaires tels des diterpanes tricycliques, traceurs de gymnospermes, des fernènes, traceurs de fougères, et des des-A-triterpènes dérivant de triterpènes pentacycliques produits par des angiospermes. Si, à la limite P/E à Vasterival, la végétation présente dans l'entourage immédiat du milieu de dépôt a été dominée alternativement par les angiospermes et les fougères (ainsi que le montrent les biomarqueurs), la flore régionale semble avoir été strictement dominée par les angiospermes tels que les Juglandaceae ou les Sparganiaceae (ainsi que le montre l'étude des spores/pollen). Les assemblages sporopolliniques n'ont pas révélé de bouleversement majeur de la paléovégétation, mais seulement des variations de sa composition. Cependant, les biomarqueurs et les spores/pollen ont montré deux intervalles de changements floristiques rapides. Le premier s'observe autour de la limite P/E, le second, au sommet du complexe ligniteux L1. La comparaison de ces données avec les résultats paléoclimatiques présentés dans la partie V.1 indique que le premier intervalle de changements floristiques coïncide avec les changements paléohydrologiques liés au PETM, tandis que le second est lié à l'ennoiement progressif de l'environnement marécageux causé par la transgression marine.

Cette partie fait l'objet d'un article soumis à Organic Geochemistry. Les informations supplémentaires associées à cet article sont présentées annexe D.

High frequency floral changes at the Paleocene-Eocene Boundary revealed by comparative biomarkers and palynological studies

Sylvain GAREL [a, b, c, d, e], Florence QUESNEL [b, c, d , e], Jérémy JACOB [b, c, d], Emile ROCHE [f], Claude LE MILBEAU [b, c, d], Christian DUPUIS [g], Mohammed BOUSSAFIR [b, c, d], François BAUDIN [a] and Johann SCHNYDER [a]

[a] UPMC Univ Paris 06 et CNRS, UMR 7193 ISTeP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

[b] Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France.

[c] CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

[d] BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

[e] BRGM GéoRessources/GAT, 45060 Orléans Cedex 2, France

[f] Paléontologie végétale, ULg, Sart Tilman, 7000 Liège, Belgium

[g] Laboratoire de Géologie Fondamentale et Appliquée, Faculté Polytechnique de Mons, Université de Mons, rue de Houdain 9, B-7000 Mons, Belgium

Abstract

The Cap d'Ailly area (Upper Normandy, France) shows several terrestrial-lagoonal sections recording the negative Carbon Isotope Excursion (CIE) associated with the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM; 55.8 Ma). A study of the biomarkers and spores/pollen content of the Vasterival section gave complementary information on paleofloral changes that occurred around the Paleocene-Eocene (P-E) boundary. Aliphatic fractions revealed a high abundance of vascular plant biomarkers, including tricyclic diterpanes derived from conifers, fernenes derived from ferns and des-A-triterpenes derived from angiosperms. Whereas the vegetation of the depositional environment surroundings seemed alternately dominated by ferns and angiosperms (as revealed by biomarkers), the regional flora seemed strictly dominated by angiosperms such as Juglandaceae (as revealed by pollen). Spores/pollen assemblages reveal no major turnover in the paleovegetation, but slight variation in vegetation composition. However, both biomarkers and spores/pollen exhibited two intervals of rapid floral changes: the first occurred around the P-E boundary and the second at the top of the strictly terrestrial unit that coincides with a marine transgression. Comparison of these data with published paleoclimatic results, obtained from the same samples, indicated that the first interval of floral change was correlated with strong paleohydrological perturbations, whereas the second was linked to an increasing marine influence.

Keywords: PETM, molecular geochemistry, pollen and spores study, floral changes, paleohydrology, Dieppe-Hampshire Basin

V.2.1 Introduction

The Paleocene-Eocene (P-E) boundary, 55.8 Ma (Charles *et al.*, 2011), is characterized by an event of extreme (4 - 8°C) and short lived (160 - 210 ka) warming (Kennett and Stott, 1991; Zachos *et al.*, 2003; Sluijs *et al.*, 2006; Aubry *et al.*, 2007; Westerhold *et al.*, 2008; Murphy *et al.*, 2010; Storme *et al.*, 2012a). The Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM) is defined by a global negative Carbon Isotope Excursion (CIE) of 2.5 - 6 ‰ (Kennett and Stott, 1991; Koch *et al.*, 1992; Magioncalda *et al.*, 2004; Zachos *et al.*, 2005), which may have been triggered by the rapid and massive injection of isotopically light carbon, such as methane clathrates, into the ocean - atmosphere system (Dickens *et al.*, 1995; Higgins and Schrag, 2006).

The PETM had major consequences for the marine realm, where it is associated with a rise in surface and bottom ocean temperatures (Kennett and Stott, 1991; Zachos *et al.*, 2001), acidification of

the deep ocean (Zachos *et al.*, 2005), a large benthic foraminifera extinction (Kennett and Stott, 1991; Kaiho *et al.*, 1996) and an increase in abundance and geographical range of dinoflagellates *Apectodinium* spp. (Bujak and Brinkhuis, 1998; Crouch *et al.*, 2003; Aubry *et al.*, 2007). On land, the PETM is associated with the appearance and rapid dispersal of modern mammalian orders (Gingerich, 1989, 2006; Smith *et al.*, 2006) and changes in the hydrological cycle (Pagani *et al.*, 2006; Schmitz and Pujalte, 2007; Handley *et al.*, 2011; 2012; Tipple *et al.*, 2011; Garel *et al.*, 2013).

Palynological studies have not found any global crisis among floral communities at the P-E boundary (Harrington and Kemp, 2001; Wing *et al.*, 2003, 2005; Collinson *et al.*, 2009). However, local and regional changes have been detected, such as a decrease in the abundance of gymnosperms during the PETM, observed in the Arctic (Schouten *et al.*, 2007) and in landmasses bordering the North Sea Basin (Kender *et al.*, 2012), as well as in Wyoming (Wing *et al.*, 2005; Smith *et al.*, 2007). In the London Basin, the vegetation adapted to episodic fires, which characterizes the latest Paleocene, disappears after the P-E boundary (Collinson *et al.*, 2003, 2007 2009). At lower latitudes, a decrease in diversity has been observed in the paratropical flora of America (US Gulf Coast) during the earliest Eocene (Harrington and Jaramillo, 2007), whereas the equatorial flora of eastern Colombia and western Venezuela was subjected to an increase in diversity (Jaramillo *et al.*, 2010).

Comparative studies of biomarker and spores/pollen content may provide complementary information for investigating paleofloral changes. Indeed, whereas the biomarker content of sediments most likely reflects vegetation within and immediately around the depositional environment (Ficken *et al.*, 2002; Schwark *et al.*, 2002; Regnery *et al.*, 2013), palynological assemblages generally provide a more regional signal, since pollen and spores are often transported to the depositional environment over a longer distance than biomarkers (Andrieu *et al.*, 1997; Jansen *et al.*, 2013).

Only a few PETM studies have used the relative abundance of biomarkers to reconstruct the evolution of terrestrial plants (Schouten *et al.*, 2007; Handley *et al.*, 2008, 2011, 2012; Carvajal-Ortiz *et al.*, 2009). Among these, only Schouten *et al.* (2007) proposed a comparison between palynological and biomarker data.

In northwestern Europe, the P-E boundary is represented by terrestrial and lagoonal deposits rich in organic matter (OM) from the Paris Basin “Sparnacian” and coeval stratigraphic units from adjacent basins (Thiry and Dupuis, 1998; Steurbaut *et al.*, 2003; Collinson *et al.*, 2003; Aubry *et al.*, 2005). The eastern part of the Dieppe-Hampshire Basin shows several sections with Sparnacian facies known for their swamp deposits containing well preserved OM (Magioncalda *et al.*, 2001; Smith *et al.*, 2011; Storme *et al.*, 2012b; Garel *et al.*, 2013). The only molecular study performed on the

"Sparnacian" of the Dieppe-Hampshire basin (Garel *et al.*, 2013), and the low resolution of the former palynological studies of the basin did not make it possible to obtain precise information on floral changes during the PETM (Gruas-Cavagnetto, 1966; Dupuis and Gruas-Cavagnetto, 1985; Roche *et al.*, 2009).

Here we present a high resolution palynological and molecular record of the Vasterival section, where the CIE onset has been identified (Storme *et al.*, 2012b; Garel *et al.*, 2013). Comparison of palynological and biomarker data should provide insight into the evolution of the composition and diversity of the floral communities at the P-E boundary in the Vasterival area. This multi-proxy approach should also decipher how the floral communities of a mid-latitude-swamp responded to the climatic and environmental changes that occurred at the P-E boundary.

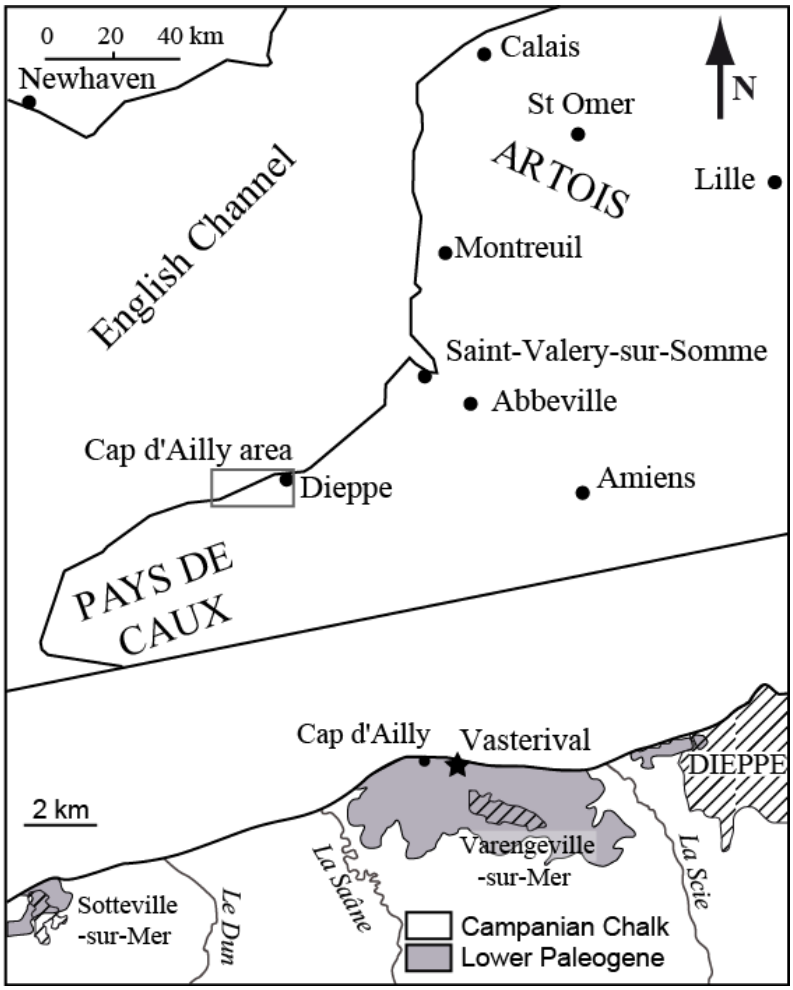


Figure V.10: Location of the Cap d'Ailly area and Vasterival section (Dupuis *et al.*, 1998, modified)

V.2.2 Vasterival section

This section is included in the Cap d'Ailly area, known for its Sparnacian outcrops (Bignot, 1965; Dupuis and Steurbaut, 1987; Dupuis *et al.*, 1998; Magioncalda *et al.*, 2001; Aubry *et al.*, 2005) on the Côte d'Albâtre of Upper Normandy (Fig. V.10). The 2 m thick section reveals 1.5 m of terrestrial deposits overlain by 50 cm of lagoonal sediments of the "Sables et Argiles à Ostracodes et Mollusques" Member (SAOM Mb – Soissonnais Formation; Aubry *et al.*, 2005; Fig. V.11). The terrestrial deposits include a lignite complex (L1, Mortemer Formation) of the reference section of the Cap d'Ailly area (Dupuis *et al.*, 1998; Storme *et al.*, 2012b; Garel *et al.*, 2013) and a thin bed of clay with root traces (Fig. V.11). The deposits are composed of three clay beds with evidence of fossil roots (Rb1 to Rb3; Fig. V.11), five lignite beds (Lb1 to Lb5; Fig. V.11), two clay beds exhibiting carbonate nodules (Nb1 and Nb2; Fig. V.11) and three clay beds presenting no root evidence or nodules (Cb1 to Cb3; Fig. V.11). Fossil shells of a freshwater bivalve, *Unio* spp. can be observed between 60 cm and 1 m above the base of the section. The overlying lagoonal deposits are composed of an alternation of sands, silts and clays rich in mollusc shells. Only the lower part of the SAOM Mb can be observed in the section.

For the section, the P-E boundary has been unraveled from chemostratigraphy based on bulk OM $\delta^{13}C$ values (Storme *et al.*, 2012b) and the PETM interval refined by the CIE recorded in the $\delta^{13}C$ values of vascular plant-derived *n*-alkanes (Garel *et al.*, 2013). These results locate the P-E boundary in the Lb3 bed, 98 cm above the base of the Vasterival section (Fig. V.11), and indicate that the PETM extends to the top of the section, as the CIE recovery is missing from Vasterival (Garel *et al.*, 2013). Furthermore, two environmental changes have been identified in the section (Garel *et al.*, 2013). The first is concomitant with the beginning of the CIE. The second occurs in the last terrestrial beds (i.e. Rb3 and Lb5) and appears related to an increasing marine influence. Lastly, studies of OM $\delta^{15}N$ values and compound-specific δD values have shown that the latest Paleocene in Vasterival was characterized by strong hydrological perturbations, switching from wet to dry conditions, and that the PETM was marked by a wetter climate with stronger seasonality (Storme *et al.*, 2012b; Garel *et al.*, 2013).

V.2.3 Methods

V.2.3.1. Field work and samples collecting

The outcrop was cleaned by removing the superficial layers (5 to 10 cm) before sampling. A series of blocks (10 cm high x 5 cm thick) were collected in order to obtain continuous sampling of the section. Each sample was wrapped in Al foil and stored in low bleed Whirl-pak bags immediately after

collection. In order to minimize contamination, the outer rim (0.5 to 1 cm) of every sample was removed before analysis.

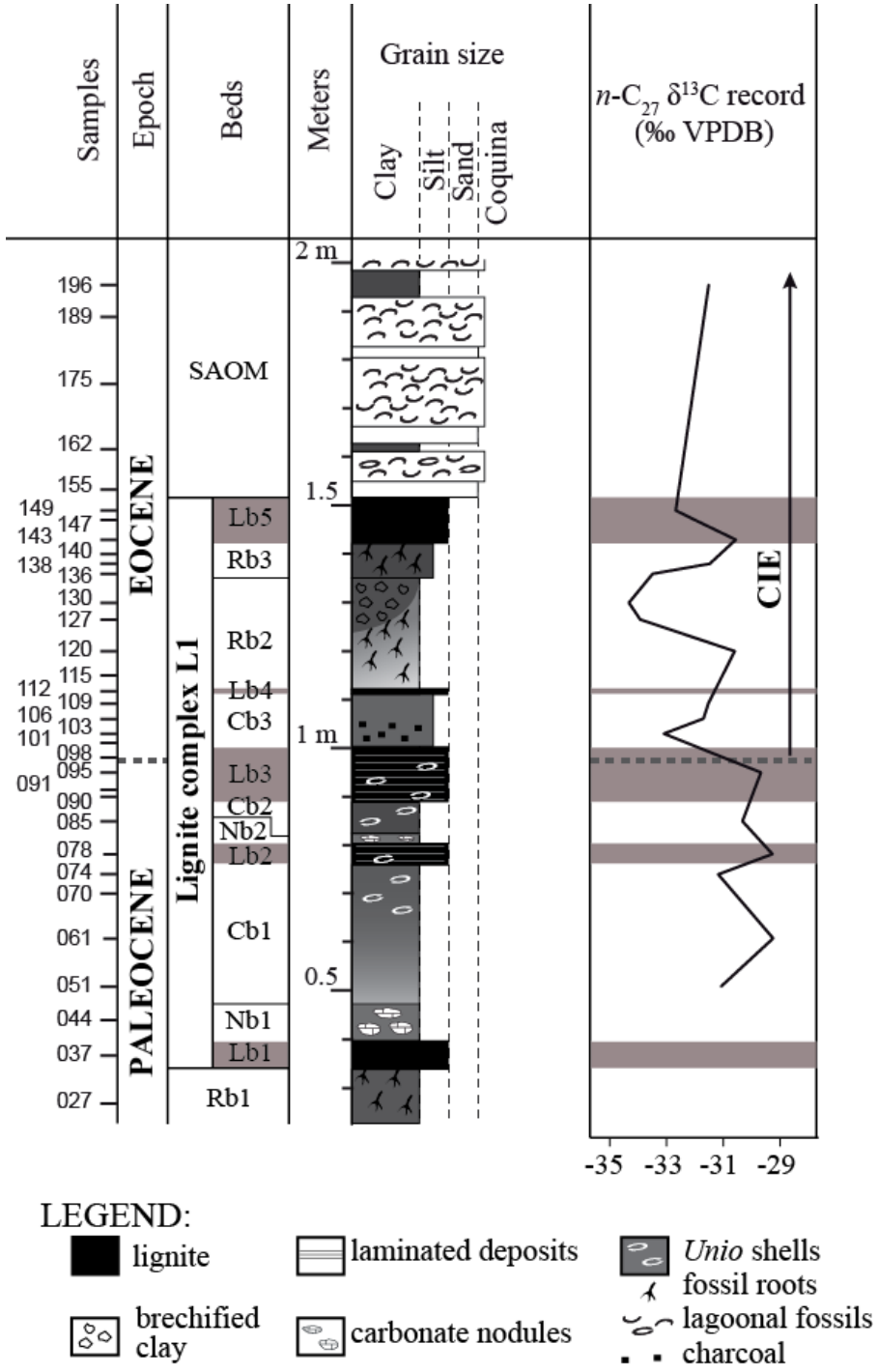


Figure V.11: Vasterival section lithological log, sampling and *n*-alkane C_{27} $\delta^{13}C$ curve (Garel *et al.*, 2013). CIE= Carbon Isotope Excursion

V.2.3.2. Molecular geochemistry

Lipids extraction and separation

Dried powdered samples (28) were extracted using an accelerated solvent extraction (ASE 200, Dionex©), with a dichloromethane (DCM):MeOH (9:1 v/v). After evaporation of the solvents with a stream of N_2, each total lipid extract was separated with solid phase extraction using aminopropyl-bonded silica into a neutral fraction (elution with DCM:isopropanol 2:1 v/v), and an acid and a polar fraction not discussed here. The neutral fraction was then fractionated using flash chromatography with a Pasteur pipette filled with silica (activated at 120 °C for 24h and deactivated with 5% wt. water). The aliphatic hydrocarbon was collected via elution with heptane.

GC–MS analysis

Identification and quantification of compounds in the aliphatic hydrocarbon fraction was performed using a Thermo-Finnigan TRACE-PolarisGCQ gas chromatograph (GC-MS system). The gas chromatograph was fitted with an Rtx-5 MS column (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) with 5 m of guard column: an aliquot (2 µl) of the fraction diluted in toluene was injected in splitless mode, with the injector temperature at 280 °C and the chromatograph oven at 40 °C. After 1 min, the oven temperature was increased to 120 °C at 30 °C/min, then to 300 °C (held 30 min) at 5 °C/min. The carrier gas was Helium at a constant 1ml/min.

The MS instrument was operated in the electron ionization mode at 70 eV and the scanned from *m/z* 50 to 600.

The concentration of each biomarker was estimated by measuring peak areas on specific ion chromatograms. After applying a correction factor calculated as the ratio between the peak area on the total ion current (TIC) chromatogram and the peak area on the specific ion chromatogram, the TIC peak area of each biomarker was compared with that of the internal standard (5α-cholestane), divided by the wt. of sample extracted. Compounds were tentatively assigned from comparison of relative retention times and mass spectra with published data.

V.2.3.3. Pollen and spores study

Palynological preparation was performed on the 28 samples (20 of which were also used for biomarker analysis): one from each of Rb1, Lb1, Nb1, Lb2, Cb2 and Lb4, three from each of Cb1, Lb3, Rb2, Rb3, Lb5 and SAOM Mb and four from Cb3. Two palynological slides per sample were prepared at the British Geological Survey and Liège University laboratories according to standard preparation

procedures (Erdtman, 1960; Roche *et al.*, 2008): dissolution of carbonate and silicate with HCl and HF acid digestion, sieving between 106 and 10 µm, neutralization with distilled water and centrifugation, then mounting the remaining residue on the slides. A slight acetolysis was performed for the samples richer in OM.

All the pollen and spores were counted within each slide at Liège University. The pollen and spore morphological and taxonomic nomenclature follows Pflug (1952, 1953), Krutzsch (1957), Roche (1973) and Krutzsch and Vanhoorne (1977).

Palynological material was stored at BRGM (Orléans, France) and the University of Liège (Belgium).

V.2.4 Results

V.2.4.1. Molecular geochemistry

The aliphatic hydrocarbon fractions were dominated by long chain *n*-alkanes with odd/even predominance (Fig. V.12), indicative of a major contribution from terrestrial vascular plants (Eglinton *et al.*, 1962; Eglinton and Hamilton, 1967). They also showed a significant concentration of C_{29} – C_{31} hopanes and hop-17(21)-ene (Fig. V.12). As Garel *et al.* (2013) had already interpreted the Vasterival *n*-alkane data, we focus here on more specific biomarkers (Table V.1).

Biomarkers identification

Five hydrocarbons (DT1-DT5 Fig. V.12; Table V.1) with C_{20} tricyclic diterpane structures were detected between the *n*-C_{19} and *n*-C_{21} alkanes. The most abundant tricyclic diterpanes were pimarane and sandaracopimarane, assigned according to Hagemann and Hollerbach (1980), Philp (1985) and Otto *et al.*, (1997). The other three diterpanes could not be assigned.

Five compounds (DA1 to DA5), eluting between *n*-C_{23} and *n*-C_{25} alkanes, were assigned as des-A-triterpenes (Fig. V.12; Table V.1). The mass spectra of DA1, DA2 and DA3 displayed M^+ at *m/z* 328, consistent with des-A-triterpene structures, whereas DA4 displayed M^+ at *m/z* 330 indicative of a des-A-triterpane. Abundant fragments at *m/z* 189, 203, 204 and 218 in the spectra of DA1, DA2 and DA3 were indicative of a C-ring cleavage typical of oleanene and ursene structures, followed by retro-Diels-Alder rearrangement (Djerassi *et al.*, 1962). Based on mass spectral resemblance with published data (Corbet *et al.*, 1980; Logan and Eglinton, 1994; Jacob *et al.*, 2007) and on the relative retention times of ursene and oleanene-type Δ^{12} and $\Delta^{13,18}$ isomers, we tentatively assigned compound DA1 as des-A-

olean-13(18)-ene, DA2 as Des-A-olean-12-ene and DA3 as des-A-urs-12-ene. DA4 was assigned as des-A-lupane from comparison with published mass spectra (Corbet *et al.*, 1980; Philp, 1985).

The spectrum of DA5 (Fig. V.12), which eluted later than DA1, DA2 and DA3, also displayed a M^+ at *m/z* 328 associated with intense fragments at *m/z* 231, 243 and 313. From the spectral resemblance to reported compounds (Kimble 1972; Loureiro and Cardoso, 1990), we tentatively assigned the compound as a des-A-fernene.

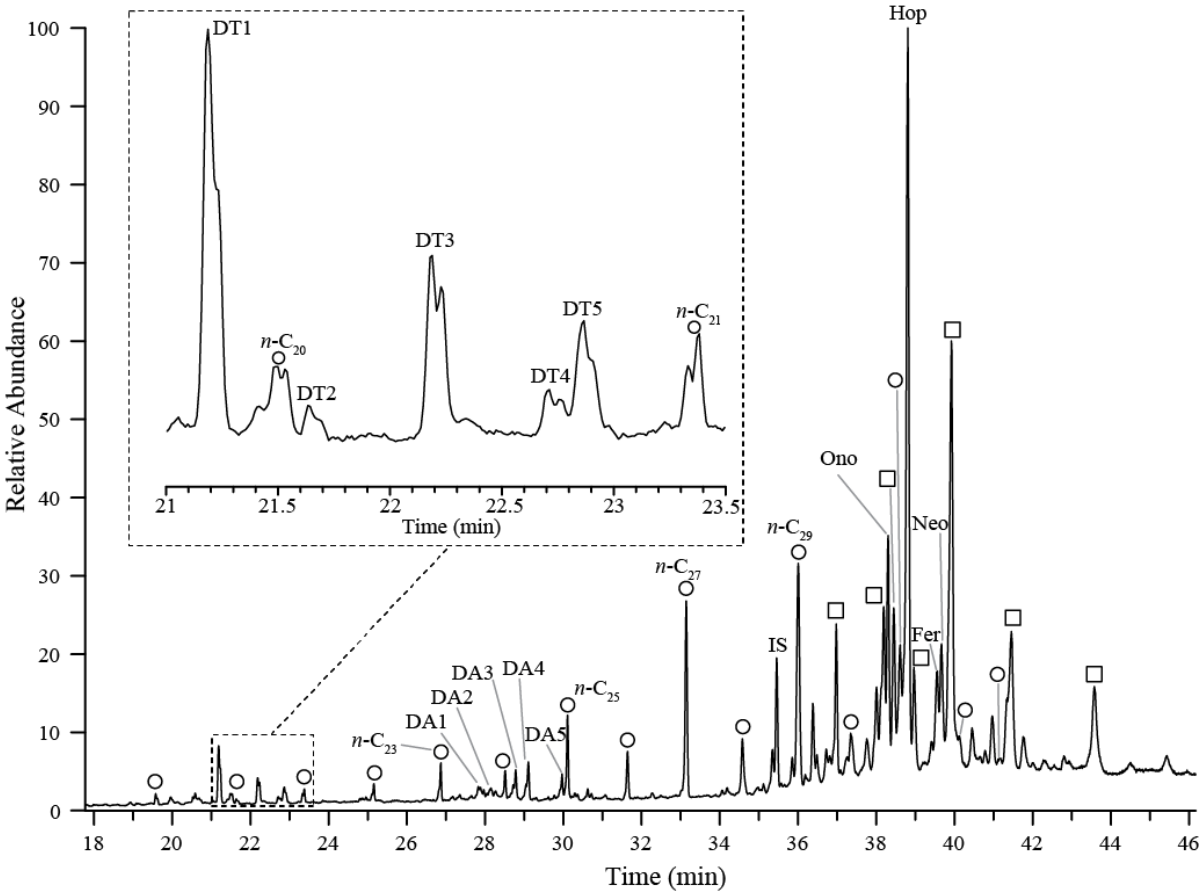


Figure V.12: GC-MS total ion chromatogram of the aliphatic lipid fraction of the sample 98 illustrating the distribution of *n*-alkanes, tricyclic diterpenoids (emphasized in the 21-23.5 min range), des-A-triterpenoids and discussed triterpenoids including hopanoids. Internal Standard: 5α-cholestane.

No.	Rt (min)	Group or Compound name	MW	m/z	References
IS	35.3	5α cholestane (STANDARD)	372	217	
		***n*-alkanes**			
○	11.6 - 43	C_{15}-C_{34}	210 - 476	55, 71, 85	
		Tricyclic Diterpenes			
DT1	21.2	Pimarane	276	163, 191, 247	Otto et al., 1997
DT2	21.6	Sandaracopimarane ?	276	163, 191, 247	Snowdon, 1978
DT3	22.2	Diterpane C20	276	191, 163, 261	Philp, 1985
DT4	22.7	Diterpane C20	276	191, 163, 123	Philp, 1985
DT5	22.8	Diterpene C20 : phyllocladene ?	274	123, 259, 231	Philp, 1985
		Des - A - Triterpenes			
DA1	27.8	Des-A-olean-13(18)-ene	328	189, 204, 313,	Logan and Eglinton, 1994; Corbet, 1980
DA2	28.2	Des-A-olean-12-ene	328	203, 218, 189	Logan and Eglinton, 1994; Corbet, 1980
DA3	28.8	Des-A-urs-12-ene	328	218, 313, 189	Logan and Eglinton, 1994; Corbet, 1980
DA4	29.1	Des-A-lup-ane	330	163, 149, 191	Corbet, 1980; Philp, 1985
DA5	29.9	Des-A-fernene	328	231, 313, 243	Loureiro and Cardoso, 1990
		Pentacyclic Triterpenes			
		Fernenes			
Fer	39.5	Fernene C30	410	255, 243, 257	Paull et al., 1998
		Hopanes			
□	37.1 - 43.7	C_{27}-C_{32}	356 - 454	191	
Hop	38.8	Hop-17(21)-ene	410	161, 367, 231	Ageta et al., 1987
Neo	39.6	Neohop-13(18)-ene	410	191, 218, 203	Ageta et al., 1987
		Others			
Ono	38.4	Onocerane I	414	123, 191, 399	Pearson and Obaje, 1999

Table V.1: Compounds identified in the Vasterival samples. Symbols correspond to those used in figure IV.12.

In addition to hopanes, 4 pentacyclic triterpenes were present. Compound Fer (Fig. V.12; Table V.1) eluted between *n*-C_{31} and *n*-C_{32} alkanes. The spectrum had M^+ at *m/z* 410 associated with intense fragments at *m/z* 243, 255 and 257. This pattern is indicative of a fernene structure, either Δ^7, Δ^8 or

$\Delta^{9(11)}$ since these isomers cannot be distinguished on the basis of their spectra (Shiojima *et al.*, 1992). Compound Ono (Fig. V.12; Table V.1) eluted between *n*-C_{30} and *n*-C_{31}, with a base peak at *m/z* 123, M^+ at *m/z* 414 and another intense fragment at *m/z* 191 that exceeded *m/z* 193. According to published spectra, this compound was assigned as onocerane I (Henderson *et al.*, 1969; Pearson and Obaje, 1999; Jacob *et al.*, 2004). Compound Hop (Fig. V.12; Table V.1) eluted between *n*-C_{31} and *n*-C_{32}. The mass spectrum showed M^+ at *m/z* 414, with intense fragments at *m/z* 161, 367 and 231. According to published spectra (Shiojima *et al.*, 1992), it was assigned as hop-17(21)-ene. Compound Neo (Fig. V.12; Table V.1) eluted at 39.6 min and its spectrum displayed M^+ at *m/z* 410 together with significant fragments at *m/z* 191, 218 and 203. According to published spectra (Shiojima *et al.*, 1992), it was assigned as neohop-13(18)-ene.

Biomarkers quantification

In order to report the evolution of biomarker abundance independently of the origin of the OM in sediments, the concentration of each specific biomarker was expressed relative to the *n*-C_{31} alkane concentration (hence with no unit). Since *n*-C_{31} is produced by all vascular plants, this should throw light on the evolution of different vascular plant contributions to the sediments.

Samples 27 and 44 had a very low content of vascular plant biomarkers. Garel *et al.* (2013) showed that the OM of Rb1 and Nb1 beds has suffered from severe degradation, making it hazardous to interpret the biomarker data from these two samples.

The vertical evolution of the relative concentration of diterpanes ([DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DT5] /*n*-C_{31}) along the section is shown in Fig. V.13b and exhibited values ranging from 0 to 0.72. From the base of the section to 80 cm, values were relatively low and stable, except for slightly higher values at the bottom of the Cb1 bed. Diterpane concentration then showed an increasing trend with two positive peaks (values of 0.31 and 0.28): one slightly before the CIE onset, at the bottom of the Cb3 bed; and the second during the CIE onset at the top of the same lignite bed. Relative concentration decreased between samples 98 and 112, where no diterpanes could be found. From 120 cm upward, values increased slightly to the bottom of the Rb3 bed, where a strong increase led to the highest relative proportion in sample 143. Diterpanes concentration decreased through the Lb5 bed, to reach very low values in the SAOM Mb.

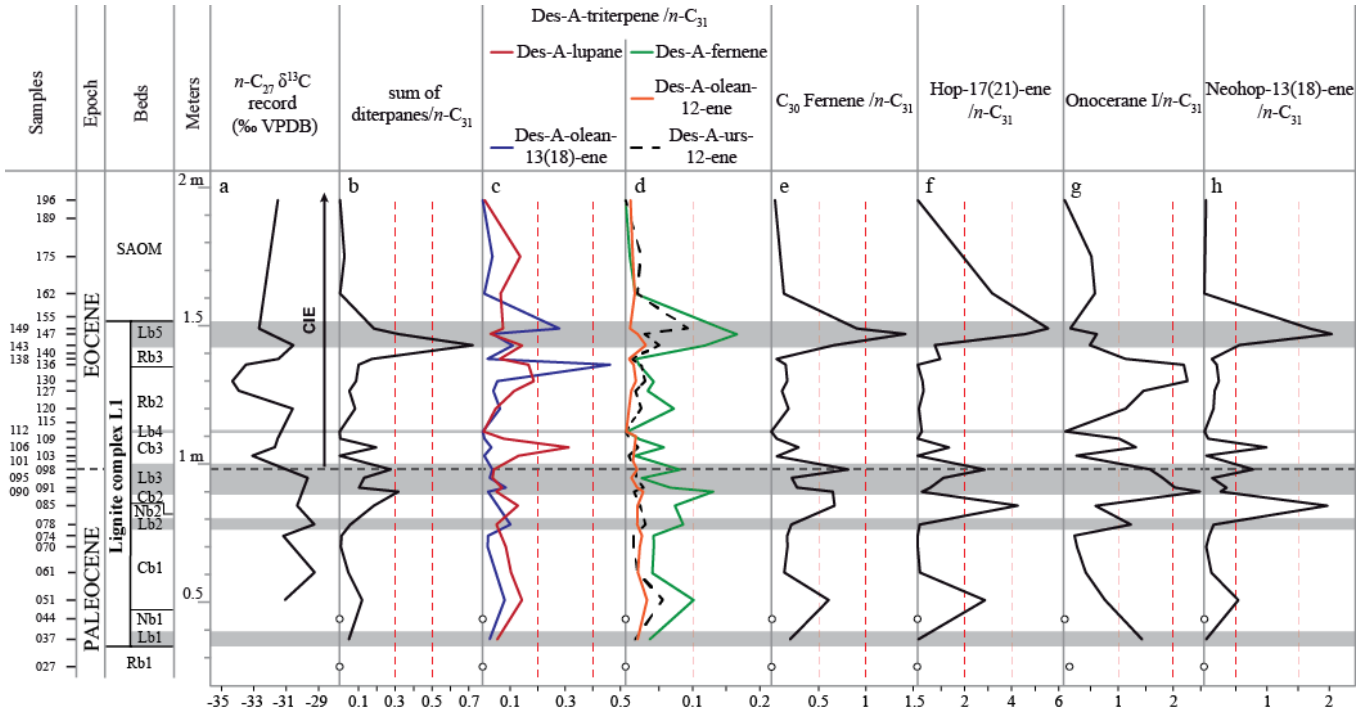


Figure V.13: Vasterival relative concentrations of (b) tricyclic diterpanes; (c) des-A-lupane and des-A-olean-13(18)-ene; (d) des-A-fernene, de-A-olean-12-ène and des-A-urs-12-ène; (e) C_{30} fernene; (f) hop-17(21)-ene; (g) onocerane I; (h) and neohop-13(18)-ene (this work) in comparison with *n*-alkane C_{27} $\delta^{13}C$ curve (a; Garel *et al.*, 2013). Circles represent concentrations found in samples with very low amount of biomarkers.

The most abundant des-A-triterpenes were des-A-olea-13(18)-ene and des-A-lupane (respectively DA1 and DA4; Table V.1). Their relative concentration presented (Fig. V.13c) exhibited values ranging from 0 to 0.46 and from 0 to 0.31 for DA1 and DA4, respectively. Relative concentration first showed an increasing trend from the base of the section to sample 51, where DA4 reached the pre-CIE maximum (0.14). Upward, whereas DA4 values exhibited a decreasing trend that ended just before the CIE, DA1 reached its pre-CIE maximum in Lb2, from which it declined up to Lb4. In the Cb3 bed, DA4 concentration showed a strong increase followed by a drop up to sample 112. The Rb2 bed exhibited a strong increase in the concentration of both biomarkers. After a slight drop in the Rb3 bed, DA4 concentration was relatively stable until the top of the section. Upward, after a strong drop in Rb3, DA1 showed a peak within Lb5, followed by a decreasing trend to reach low values in the SAOM Mb.

Des-A-olean-12-ene and des-A-urs-12-ene (DA2 and DA3; Fig. V.13d; Table V.1) showed relatively similar trends throughout the section. The relative concentrations ranged from 0 to 0.03 for DA2 and from 0 to 0.09 for DA3. After a peak in concentration in sample 51, both curves exhibited a

decreasing trend, finishing at sample 112 within the CIE. Upward, DA2 and DA3 increased, reaching a maximum in Lb5. In the SAOM Mb the concentration of both biomarkers was low and stable.

Des-A-fernene (DA5; Fig. V.13d) and C_{30} fernene (Fer; Fig. V.13e) showed similar trends. Concentrations values ranged from 0 to 0.17 for DA5 and from 0 to 1.42 for Fer. Both biomarkers showed increasing concentrations from the base of the section up to sample 51. After a decrease within Cb1, both curves exhibited an increasing trend that led to the pre-CIE maximum at 90 cm for DA5 (0.13) and at 85 cm for Fer (0.67). Whereas the last two Paleocene samples had lower values (ca. 0.05 for DA5 and 0.25 for Fer), the beginning of the Eocene was marked by a concentration peak for both. A decreasing trend between 98 and 112 cm preceded a peak for both biomarkers within Rb2. The interval between 120 and 138 cm was the only one where the two curves showed different trends: DA5 showed a clear decreasing trend, whereas Fer concentrations was relatively stable. Both biomarkers exhibited a strong increase within Lb5, where they reached their maximum concentration at 147 cm. The top of Lb5 and the SAOM Mb were marked by a strong decrease in the concentration of both compounds.

Hop-17(21)-ene (Hop; Fig. V.13f), one of the most abundant biomarkers, ranged from 0 to 5.5. Except for sample 51, the concentration was very low or null in an interval ranging from the bottom of the section up to 78 cm. The curve reached the pre-CIE maximum at 85 cm (4.26), followed by a drop at the bottom of Lb3 (0.19). Relative concentration exhibited an increasing trend within Lb3, leading to a positive peak (2.85) at the CIE onset. A decreasing trend was apparent between 98 and 120 cm, followed by an interval, between 120 and 136 cm, with relatively stable values. Hop concentration showed a very strong increase from the base of Rb3 to the top of Lb5 where they reached the highest values. A strong decrease in Hop characterized the SAOM Mb.

Onocerane I relative concentration (Ono; Fig. V.13g) ranged from 0.01 to 2.5. An initial peak occurred at 37 cm (1.43) and preceded a decreasing trend ending at the top of Cb1. The interval between 74 and 90 cm exhibited a strong increasing trend that led to the highest concentration. A progressive decrease characterized the interval between 90 and 112 cm. In Rb2, the concentration showed a strong increase, leading to the highest relative Eocene concentration (2.26). This peak preceded a drop, ending at the top of Lb5. The base of the SAOM Mb showed a slight increase, followed by a progressive decline upward.

Relative concentration of neohop-13(18)-ene (Neo; Fig. V.13h) ranged from 0 to 2.04. An initial peak occurred at 51 cm (0.54), preceding a progressive decline from 51 to 70 cm. In the next three samples upwards, it showed a strong increase and reached the pre-CIE maximum at 85 cm (1.97). After an abrupt drop at the base of the Lb3 bed, values were relatively low and stable until Lb5, except for

two peaks at 98 (0.78) and 106 cm (1). A strong rise occurred in the first part of Lb5, where it reached the highest value in the section. The top of Lb5 showed the beginning of a drop until the SAOM Mb where it was low or null.

V.2.4.2. Pollen and spores assemblages and evolution

Palynomorph richness and content

A mean of 140 individual pollen grains and spores were counted per slide, but pollen and spore richness was highly variable (Fig. V.14b). Among the 28 samples, two were barren of palynomorphs (27 and 147 cm), six others were poor, containing < 100 pollen grains and spores (85, 95, 115, 120, 130 and 140 cm), indicated by small white squares on the curves; the remaining samples were more or less rich (from 304 to 111 pollen and spores counted).

Marine palynomorphs (dinoflagellate cysts, acritarchs and other miscellaneous algae) were studied in six samples: 136 and 138 cm were very poor in marine palynomorphs, 149 cm was poor; 155, 175 and 196 cm were rich.

The number of pollen and spore taxa in samples was 28 in average, but highly variable: from a minimum of 10 to a maximum of 40 (Fig. V.14c). Apart from one notable exception (115 cm), the spores/pollen diversity followed the total number of individual grains counted (Fig. V.14b and c). Four intervals of palynological richness and diversity could be delineated along the succession:

- from the bottom to 85 cm an initial interval with a decreasing trend,
- a second (from 85 to 112 cm) and a third interval (from 115 to 143 cm) with increasing trends, separated by a pronounced threshold between 112 and 115 cm,
- after a gap between 143 and 149 cm, a fourth interval with stable values and a significant diversity until the top of the section.

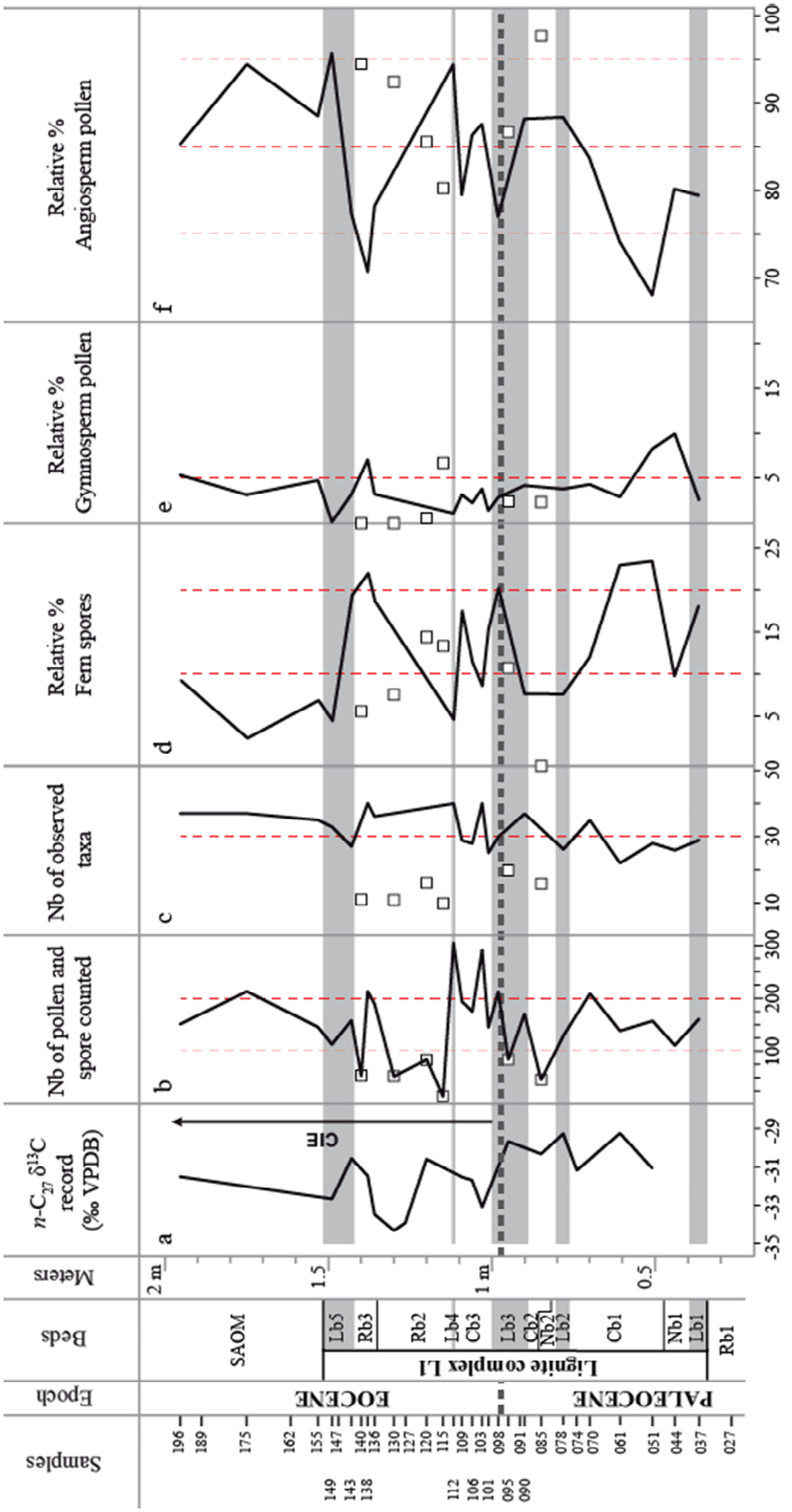


Figure V.14: Vasterival number of pollen and spore counted, number of observed taxa, relative percentage of fern spores, relative percentage of gymnosperm pollen and relative percentage of angiosperm pollen (this work) in comparison with *n*-alkane C_{27} $\delta^{13}C$ curve (Garel et al., 2013). Squares represent the samples where less than 100 pollen and spores were counted.

If we only consider samples containing > 100 pollen and spores counted as providing statistically relevant information, and if we consequently exclude other samples from the calculations (cf. small white squares in Fig. V.14c), then the total number of pollen and spore taxa was 32 on average, and the evolution was rather different showing much more stable values with a minimum of 22 and a maximum of 40. This approach was also adopted for the following statistical abundance calculations and resulting palynological curves: the small white squares are only shown but are excluded from the curves and the corresponding samples containing < 100 pollen and spores counted are excluded from the calculations (Fig. V.14d to f).

Pollen and spore content

Sporopollenic distribution among angiosperms, gymnosperms and ferns:

The spores/pollen assemblage (Fig. V.14 and Supplementary information) was dominated by angiosperm pollen (68.1 to 95%; mean, 83%) and was rather homogeneous along the succession, although the relative abundance of fern spores and gymnosperm pollen varied from a few percent to almost 30%. Bryophyte spores were absent; the abundance of gymnosperm pollen grains varied from 0 (4 samples) to 10% (mean, 3.8%); fern spores were more abundant and varied from 2.3 (1 sample) to 23.5% (mean, 13%). Considering the low contribution from gymnosperm pollen grains, angiosperm and fern relative abundances were mathematically anti-correlated.

The relative abundance of fern taxa showed a succession of increases and decreases but with a lesser amplitude than for angiosperms, from 2.3% to 23.5%. Whilst the overall trend was a decrease, the more detailed evolution from the bottom to the top could be delineated as follows: a first short decrease from Lb1 (37 cm, 18%) to Nb1 (44 cm, 9.9%), then a short increase until the base of Cb1 (51 cm, 23.5%), from where values remained stable (61 cm, 23%) before decreasing again until Lb2 (78 cm, 7.7%). They remained stable until the base of Lb3 (90 cm, 7.6%). The most frequent changes then occurred in Lb3, Cb3 and Lb4, showing 4 successive sharp peaks with maxima at 98 cm (20.3%) and 109 cm (17.5%) and minima at 103 cm (8.6%) and 112 cm (4.6%). The relative abundance of fern taxa showed a mean negative trend in that interval. A regular increasing trend was then observed from Lb4 (112 cm, 4.6%) to Rb3 (138 cm, 22.1%), followed by a sharp decrease until Lb5 (149 cm, 4.4%), from where fern taxa showed low relative abundances until the top of the SAOM Mb (2.3 to 9.2%).

The relative abundance of gymnosperm taxa also showed a zigzag evolution all along the succession from 0% to a maximum of 9.9%. While the overall trend was a decrease and then a stable trend, the more detailed evolution from the bottom to the top could be delineated as follows: a first short increase from Lb1 (37 cm, 2.5%) to Nb1 (44 cm, 9.9%), then a short decrease until the middle of

Cb1 (61 cm, 2.9%), from where values remained stable until the base of Lb3 (90 cm, 4.1%). The most frequent variations then occurred in Lb3, Cb3 and Lb4, showing 5 successive peaks with maxima at 98 cm (2.8%), 103 cm (3.8%) and 109 cm (3.1%) and minima at 101 cm (1.4%) and 112 cm (1%). The relative abundance of gymnosperm taxa showed a mean negative trend in that interval, as for ferns but in contrast to angiosperms. A regular increasing trend was then observed from Lb4 (112 cm, 1%) to the base of Rb3 (136 cm, 3.2%), followed by a second interval of high frequency variation in Rb3 (positive peak at 138 cm, 7%) and Lb5 (negative peak at 149 cm, 0%). From the base of the SAOM Mb values increased again sharply and remained stable until the top (4.8 to 5.3%).

The relative abundance of angiosperm taxa showed a succession of sharp increases and decreases delineating a zigzag evolution all along the succession from 68% to a maximum slightly above 95%. Although the overall trend was an increase, the more detailed evolution from the bottom to the top could be delineated as follows: an initial decreasing trend from Lb1 (37 cm, 79.5%) to the base of Cb1 (51 cm, 68.1%), then a pronounced increasing trend until Lb2 (78 cm, 88.4%), from where values remained stable until the base of Lb3 (90 cm, 88.2%). In Lb3, Cb3 and Lb4, 4 successive sharp peaks with minima at 98 cm (76.9%) and 109 cm (79.4%) and maxima at 103 cm (87.6%) and 112 cm (94.4%) interrupted a mean increasing trend. A regular decrease was then observed from Lb4 (112 cm, 94.4%) to Rb3 (138 cm, 70.9%), followed by a sharp increase until Lb5 (149 cm, 95.6%), where the maximum abundance of angiosperm taxa was recorded. In the SAOM Mb values were also variable but with a much lower amplitude (between 85.5 and 94.5%) than previously.

Faciologic distribution of fern spores and gymnosperm/angiosperm pollen:

Fern spore maxima were not associated with particular facies (Fig. V.14), as they occurred in clay (lower half of Cb1 and upper part of Cb3), lignite (Lb3) or clay with fossil root (Rb3) beds. Fern spores were much less abundant in the SAOM Mb.

Angiosperm pollen maxima seemed to be more dependent on facies type, as they occurred mainly in all the lignite beds but the lowest and in only one clay bed (Cb3). However, angiosperm pollen abundance curves also showed minima in lignite and clay beds, so this relationship with facies types was not so clearly evident. Their abundance was more significant and constant in the SAOM Mb (85.4 to 94.7%). Gymnosperm pollen maxima seemed to be associated with some nodules, rooted and clay beds, and never in lignite beds.

More specific pollen and spores occurrences

The majority of spore and pollen taxa in Vasterival (Supplementary information) are commonly found in the Sparnacian facies of the Dieppe-Hampshire and Paris Basins and in the Tienen Fm of

Belgium (Chateauneuf and Gruas-Cavagnetto, 1968; Gruas-Cavagnetto, 1966, 1968; Roche, 1973; Krutzsch and Vanhoorne, 1977; Dupuis and Gruas-Cavagnetto, 1985; Cavagnetto, 2000; Roche *et al.*, 2009 and unpublished data).

Among the fern taxa, Schizeaceae (*Lygodium* spp.) and Polypodiaceae were the most abundant, followed by Diksoniaceae, Schizeaceae (*Mohria* spp.) and Cyatheaceae (?).

Gymnosperm taxa belonged mainly to Taxodiaceae and Pinaceae, while angiosperm taxa were dominated by Juglandaceae (*Platycarya* and *Engelhardtia:* up to 35%), Sparganiaceae (up to 30%), and possible pre-*Myricaceae* (*Plicapollis pseudoexcelsus*: up to 14%) and, in a few samples, by Gentianaceae/Euphorbiaceae (*Pistillipollenites macgregorii* Rouse 1962: up to 28%). Other Juglandaceae (Subtriporates), Tiliaceae and Myricaceae were present and occasionally reached 5 to even 10% of the spores/pollen assemblage. Tricolporate and tricolpate grains were not rare and reached respectively 10 and 6%, among which were Castaneaceae and pre *Quercus*. Other Juglandaceae (*Carya*) were present and more abundant upwards in the SAOM Mb (up to 9%). Palm pollen grains (Monocolpates) were present all along the succession and also increased upwards to reach almost 12% of the spores/pollen assemblage in the SAOM Mb, while neither Dicolpate nor Spinizonocolpate (*Nypa*) grains were found. Normapolles species other than *P. pseudoexcelsus* were present but not numerous or diverse, even below the P/E boundary. Restionaceae (*Milfordia hungarica* W. Kr. et Vanh. 1970) were often present but never abundant (up to 5%). *Triporopollenites robustus* Th. et Pf. 1953 (Corylaceae?) was always present (up to 4.5%) while Sapotaceae (Tetracolporate) and Icaninaceae (*Compositoipollenites*) were present but occasional and rare (1 and 0.5% respectively). *Trivestibulopollenites paleobetuloides* Roche 1973 (Betulaceae?) was present in only one sample of the SAOM Mb and rare (0.7%), while *Polyvestibulopollenites verus* Th. et Pf. 1953 (Betulaceae, *Alnus*) was absent.

V.2.5 Discussion

V.2.5.1. Origin of biomarkers

Diterpenoids are known to be produced especially by gymnosperms and to be the main constituent of conifer resin (Streibl and Herout, 1969; Noble *et al.*, 1985). Even if some diterpenoids allow family-level distinction, most do not allow species-level distinction of conifers (Otto and Wilde, 2001; Stefanova *et al.*, 2005).

Fernenes are commonly found in ferns (Ageta *et al.*, 1968; Ourisson *et al.*, 1979; Paull *et al.*, 1998). Several authors indicate that bacteria and *Gramineae* also produce compounds with a fernane structure (Ohmoto *et al.*, 1970; Brassell and Eglinton, 1983; Volkman *et al.*, 1986; Hauke *et al.*, 1992). As no *Gramineae* pollen were found in Vasterival (Supplementary information), we can exclude a *Gramineae* origin for the fernenes in Vasterival. Furthermore, comparison of the relative concentrations of Fer with the relative concentrations of hopanes (Fig. V.15a) showed no clear correlation. Because precursors of hopanes occur mainly in bacteria (Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer *et al.*, 1980; Kannenberg and Poralla, 1999), the distinct behavior of hopanes and C_{30} fernene in our samples suggests that it has a fern origin here. Comparison of the relative concentration of des-A-fernene with that of hopanes (Fig. V.15b) showed no correlation, also suggesting a distinct origin for these compounds. We therefore consider des-A-fernene as a tracer for ferns.

Hop-17(21)-ene (Hop) and neohop-13(18)-ene (Neo) are unsaturated and re-arranged hopane derivatives, respectively (Ageta *et al.*, 1987; Shiojima *et al.*, 1992). At first sight, this would suggest a bacterial origin. However, comparison of the relative concentrations of these biomarkers with the relative concentrations of hopanes (Fig. V.15) showed no clear correlation, suggesting another origin for these compounds. Furthermore, Hop and Neo exhibited a clear correlation (R^2 0.73), suggesting a common source, and have both been isolated from fern species (Ageta *et al.*, 1968; Shiojima and Ageta, 1990). Since they have not been found in other organisms, it is likely that, in Vasterival, these biomarkers also have a fern origin.

Onocerane I (Ono) has a 8,14-seco-gammacerane structure, possible precursors of which have been reported in ferns and angiosperms (Pearson and Obaje, 1999; Jacob *et al.*, 2004). However comparison of Ono relative concentration with that of the fernenes (i.e. C_{30} fernene + des-A-fernene; Fig. V.15e) showed no correlation. As ferns were excluded as a source for Ono, we consider an angiosperm species as the most probable source of this compound in Vasterival.

Pentacyclic triterpenes with a lupane, oleanane or ursane structure, as well as their diagenetic derivatives, such as des-A-triterpanes, found in soils and sediments are classically used as tracers of angiosperms (Cranwell, 1984; Logan and Eglinton, 1994; Peters *et al.*, 2005; Jacob *et al.*, 2007). When functional groups are preserved, pentacyclic triterpenes allow a more precise distinction of their source organisms: at the family, genus or even species level (Jacob *et al.*, 2005; Zocatelli *et al.*, 2010; Lavrieux *et al.*, 2011; Le Milbeau *et al.*, 2013). This is not the case in Vasterival because the more polar fractions did not provide any oxygenated compounds. Pentacyclic triterpenes with a lupane, oleanane or ursane structure and their derivatives could thus be attributed solely to angiosperms.

From these considerations, we use in the following discussion tricyclic diterpanes as tracers of gymnosperms; C_{30} fernene, des-A-fernene, neohop-13(18)-ene and hop-17(21)-ene as tracers of ferns; and the other des-A-triterpanes (except des-A-fernene) and onocerane I as tracers of angiosperms.

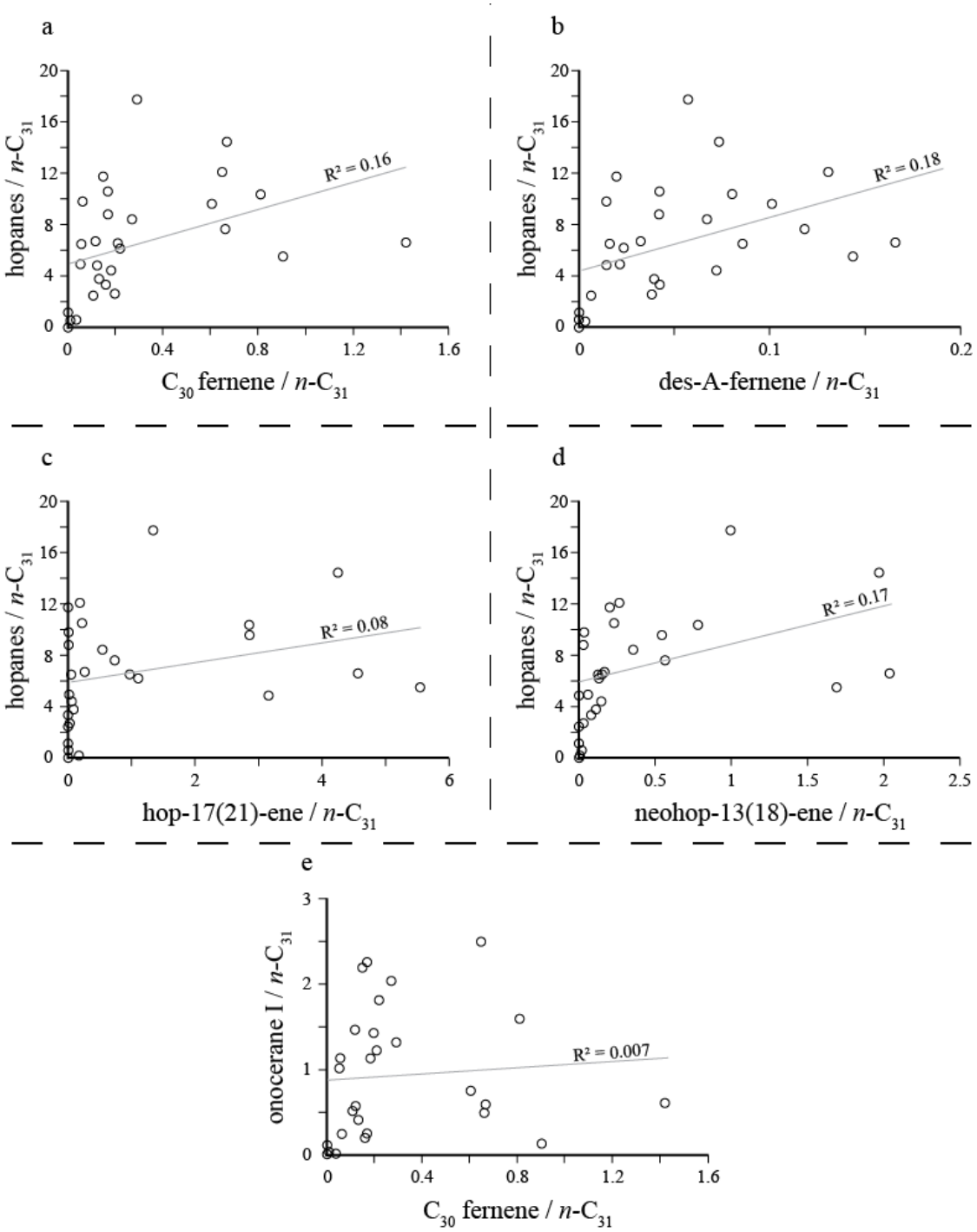


Figure V.15: Correlation between hopanes relative concentration and relative concentration of (a) C_{30} fernene; (b) des-A-fernene; (c) hop-17(21)-ene; (d) neohop-13(18)-ene; and (e) correlation between relative concentrations of onocerane I and C_{30} fernene.

V.2.5.2. Evolution of group-specific biomarkers

In order to discuss the evolution of each group, we considered the proportions of specific tracers of gymnosperms, ferns and angiosperms relative to the sum of vascular plant biomarkers with the following equations:

Fern biomarkers (Fig. V.16b): (DA5+Fer+Hop+Neo) x 100/
(DT1+DT2+DT3+DT4+DT5+DA1+DA2+DA3+DA4+DA5+Fer+Hop+Neo+Ono)

Gymnosperm biomarkers (Fig. V.16d): (DT1+DT2+DT3+DT4+DT5) x 100/
(DT1+DT2+DT3+DT4+DT5+DA1+DA2+DA3+DA4+DA5+Fer+Hop+Neo+Ono)

Angiosperm biomarkers (Fig. V.16f): (DA1+DA2+DA3+DA4+Ono) x 100/
(DT1+DT2+DT3+DT4+DT5+DA1+DA2+DA3+DA4+DA5+Fer+Hop+Neo+Ono)
The denomination of each biomarker refers to Table V.1.

Fern biomarker proportions range from 13.3 to 94% (avg. of 46.8%). Except for 2 peaks in samples 51 and 85 (77 and 87% respectively), the values are relatively stable before the CIE (avg. of 48%). The beginning of the CIE coincides with high frequency variation in the relative proportions of fern biomarkers (average of 52.5%), where they successively reach their minimum and maximum (at samples 109 and 112 respectively). The Rb2 bed is initially marked by a drop in fern biomarker relative proportions, followed by a stable trend from sample 120 to sample 136. This trend is followed by a strong increase within the Rb3 bed, leading to very high values in the Lb5 bed (avg. of 86%). Finally, whereas the base of the SAOM Mb exhibits a low fern biomarker proportion (avg. of 18%), the top of the section shows high values.

Gymnosperm biomarkers are the least abundant among the vascular plant specific biomarkers, with a relative proportion ranging from 0 to 9.7% (avg. 3%). From the base of the section to 85 cm, values are relatively stable (avg. 2.3%). Upwards, gymnosperm biomarker relative proportion reaches the pre-CIE level within the Lb3 bed (avg. 5%). The beginning of the CIE shows a decreasing trend ending in sample 112, where no diterpanes were found. The Rb2 bed initially exhibits a peak in gymnosperm biomarker relative proportion that is followed by stable values up to sample 136 (avg. 2.8%). A sudden increase in the relative proportion occurs at the top of the Rb3 bed and leads to the maximum for the section at the base of the Lb5 bed. Upwards, this peak is followed by a drop in relative proportion that leads to very low values in the SAOM Mb.

Angiosperm biomarkers are the most abundant vascular plant specific biomarkers in Vasterival, with a relative proportion ranging from 5.6 to 86% (average of 50.1%). At the base of the

section, angiosperm biomarker proportion successively shows a drop from 80 to 20%, a strong increase up to 60% and relatively stable values throughout the Cb1 and Lb2 beds. An interval of high frequency variation, with relative proportions ranging from 5.6 to 86%, extends from Cb2 to Lb4 (avg. of 46.3%). From samples 120 to 136, angiosperm biomarker relative proportion is high and stable (avg. of 72%). Upwards, a strong drop beginning in Rb3 leads to very low values in Lb5 (avg. of 9%). In the SAOM Mb, angiosperm biomarker proportion shows high values at the base and a drop at the top.

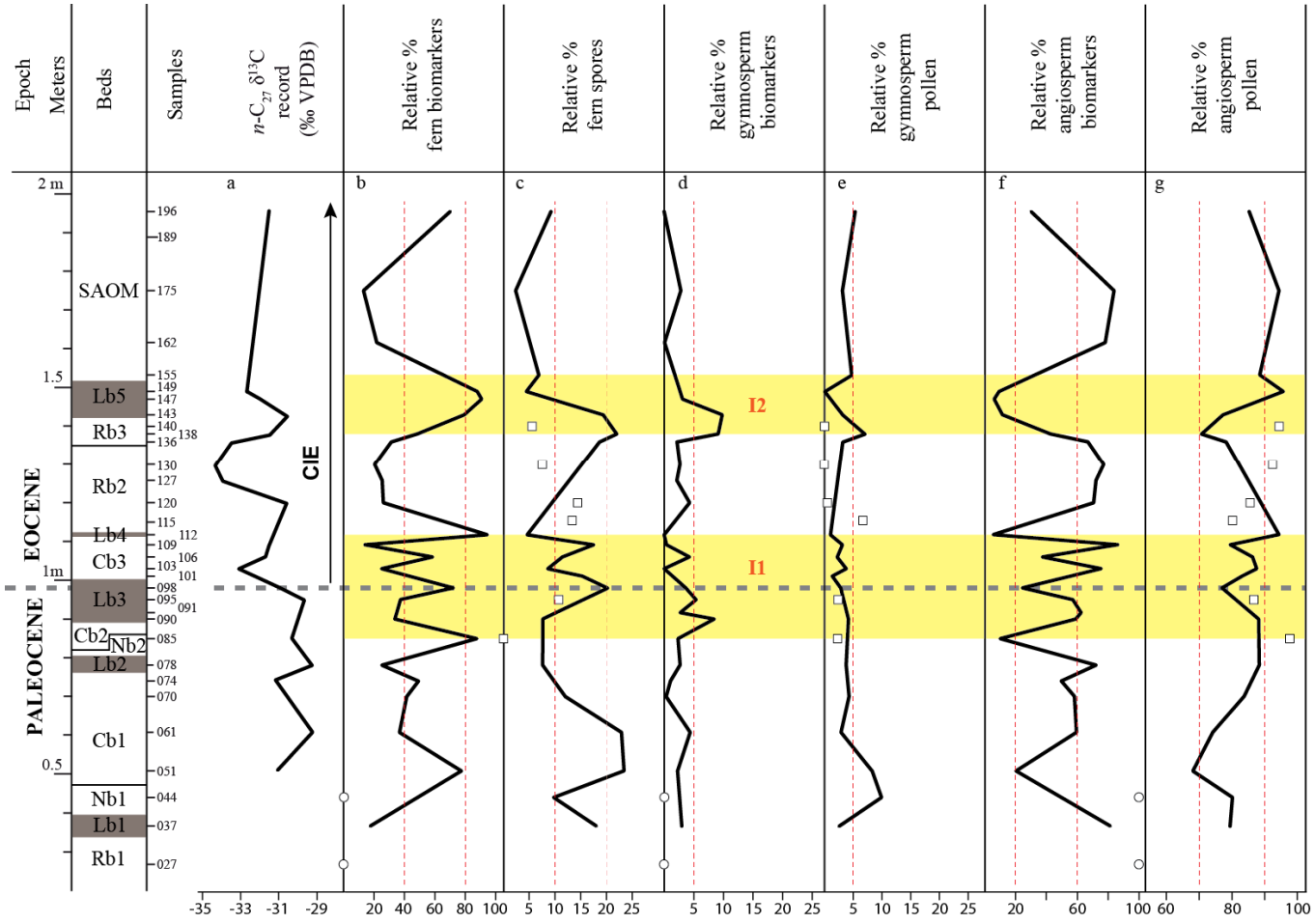


Figure V.16: Vasterival relative concentration of ferns biomarkers (b) and spores (c), gymnosperm biomarkers (d) and pollen (e), angiosperm biomarkers (f) and pollen (g) in comparison with *n*-alkane C_{27} $\delta^{13}C$ curve (a; Garel *et al.*, 2013). Yellow ribbons represent the interval of vegetation changes discussed in this work. Circles, same as in Fig. V.13. Squares, same as in Fig. V.14. I1: Interval one; I2: Interval two.

V.2.5.3. Environmental and climatic reconstruction from pollen and spore assemblages

The whole pollen and spore assemblage (Supplementary information) of Vasterival indicates a subtropical climate, as often reported for the Sparnacian flora of the Paris, Dieppe-Hampshire, London, Belgian and German (sub)basins (Fritel, 1910; Krutzsch, 1957; Chateauneuf and Gruas-Cavagnetto, 1968; Gruas-Cavagnetto, 1968; 1978; Dupuis and Gruas-Cavagnetto, 1985; Roche, 1973; Krutzsch and Vanhoorne, 1977; Cavagnetto, 2000; Collinson *et al.*, 2003, 2009; Roche *et al.*, 2009; Riegel *et al.*, 2012). Spores/pollen data depict vegetation adapted to humid conditions (*Sparganiaceae*, ferns, *Myricaceae*, *Taxodiaceae*). This is consistent with the succession of depositional environments reconstructed by other indicators such as palynofacies and biogeochemical proxies (Garel *et al.*, 2013). Furthermore, spores/pollen input from the hinterland often occurred, as shown by the significant proportions and peaks of *Juglandaceae* pollen (Gruas-Cavagnetto, 1968; Roche, 1973), particularly from sample 70 and upwards (Table and Fig in Supplementary information). Those could result from enhanced fluvial discharge (floods) in the swampy environment, in accord with a high proportion of freshwater *Pediastrum* algae mentioned in similar parts of the Vasterival section and interpreted as a consequence of strong seasonal nutrients and detrital input (Garel *et al.*, 2013).

High values of *Pistillipollenites macgregorii* Rouse 1962 were noted in some beds (e.g. samples 109-112, 25 and 28% respectively) and remain significant (from 5 to 15%) below and particularly above the P/E boundary (Table and Fig in Supplementary information). This taxon is often present, and in a few instances very abundant, in the Sparnacian facies of the Paris and adjacent basins (Gruas-Cavagnetto, 1968; Roche, 1973; Krutzsch and Vanhoorne, 1977; Cavagnetto, 2000; Roche *et al.*, 2009 and unpublished data) and in the Schöningen Fm (Early Eocene) of Northern Germany (Riegel *et al.*, 2012). Moreover, a very high proportion (10-52%) of this taxon has been sporadically reported in all lithologies of both the Late Paleocene and the PETM interval of the Cobham section (Collinson *et al.*, 2009). Although first tentatively ascribed to *Leguminosae* or *Flacourtiaceae* (Gruas-Cavagnetto, 1968; Roche, 1973), in situ *P. macgregorii* pollen was later found in some Paleogene flowers. *Gentianaceae* or *Euphorbiaceae* have been suggested as the potential source plants (Crepet and Daghlian, 1981; Stockey and Manchester, 1988). Yet, this kind of gemmate pollen may have been produced by several angiosperm families via convergence during evolution (Stockey and Manchester, 1988; Cavagnetto, 2000). This taxon is therefore present in Vasterival, Cobham and Schöningen well described P/E lignitic successions and subtropical swamp environments, which were more or less (i) close to the seashore, (ii) subjected to fire regimes in the surrounding landscapes, (iii) subjected to hinterland detrital influx, i.e. wetlands with seasonal events. Nevertheless, given the available information, it remains

speculative to propose a more detailed paleoenvironmental/paleoclimatic interpretation for this taxon.

The spores/pollen content evolves in the SAOM Mb: while *P. macgregorii* disappears, *Platycarya* and *Engellhardtia*, ferns and *Sparganiaceae* abundances decrease. Furthermore, the diversity and richness of palm pollens increase, which is also consistent with the lagoonal environment reconstructed from sedimentological and palynological investigations (Dupuis and Steurbaut, 1987; Dupuis *et al.*, 1998; Aubry *et al.*, 2005; Roche *et al.*, 2009 and unpublished data; Storme *et al.*, 2012b; Garel *et al.*, 2013).

V.2.5.4. Comparison between pollen/spores and biomarker records

Both pollen/spores and biomarker records indicate a low contribution of gymnosperms (< 5% on average) at the P-E boundary. However, whereas spores/pollen assemblage suggests a strict dominance of angiosperms (83% on average), the dominance of angiosperms as evidenced by biomarkers is less obvious (51% on average), with 11 samples displaying < 50% angiosperm biomarkers. Furthermore, whereas fern biomarkers represent up to 87% (47% on average) of vascular plant biomarkers, fern spores never constitute > 25% (13% on average) of the spores/pollen assemblage. Therefore, it seems that fern spores and biomarkers are globally less abundant than angiosperm pollen and biomarkers in the Vasterival section, and that detailed comparison shows a more complicated relationships between the two markers.

Two major peaks in fern biomarkers occur before the CIE (samples 51 and 85). The first peak is also evidenced in more elevated spores/pollen, whereas the second peak corresponds to a sample poor in palynomorphs (Fig. V.16). Above the P-E boundary, 5 samples display high fern biomarkers concentration (samples 98, 106, 112, from 143 to 149 and 196), 2 being correlated with peaks of fern spores (98 and 196). Regarding the peak in fern biomarkers within Lb5, it occurs just above a peak in fern spore concentration (sample 136 to sample 143; Fig. V.16). Thus, although there is no strict correlation of these fern biomarkers and spore peaks, both tracers indicate a strong contribution of ferns below the SAOM Mb.

Gymnosperm biomarker relative proportion shows four peaks (samples 90, 95, 106 and from 138 to 143). The first, second and third peaks are not correlated with peaks in gymnosperm pollen (Fig. V.16). The last one is partly correlated with a peak in gymnosperm pollen (sample 138), but reaches the highest value at 143 cm, a sample poor in palynomorphs.

The lowest relative concentration of angiosperm biomarkers below the P-E boundary is observed at the base of Cb1, in agreement with spores/pollen data, and within Cb2 (Fig. V.16). Within

Cb3, the angiosperm biomarker curve exhibits a zigzag shape with strong amplitudes (up to 80%) that is not observed in the spore/pollen record. In Rb2, the values are relatively high (around 70%) and stable. Rb3 exhibits a strong decrease in angiosperm biomarkers that is also observed, with lower amplitude, in the spores/pollen record (Fig. V.16). Angiosperm biomarker concentration in Lb5 is very low (around 10%) and stable, unlike angiosperm pollen that is all > 75% in this bed. Except for sample 196, the relative concentration of angiosperm biomarkers and pollen in the SAOM Mb is high (avg. 81.5% and 91% respectively).

Thus, the relative proportions of spores/pollen and biomarkers show no strict correlation in the Vasterival section (Fig. V.16). While we cannot exclude the possibility that the discrepancy could be due to an incomplete inventory of biomarkers, it may be explained by the different spatial representativeness of each tracer. The spores/pollen abundance in sediments is affected by processes such as transportation (i.e. aqueous or eolian), sorting during transport and the catchment capacity of the depositional environment (Traverse, 1988; Faegri and Iversen, 1989; Andrieu *et al.*, 1997). Therefore, it does not inevitably represent the composition of the vegetation in the surroundings. On the other hand, biomarker records generally represent the vegetation within the immediate surroundings of the depositional environment (Bechtel *et al.*, 2002; Ficken *et al.*, 2002; Schwark *et al.*, 2002). This difference in spatial representativeness could also explain why fern biomarkers dominate in some samples, whereas fern spores never represent > 23.5% of the spores/pollen assemblages. This difference may indicate that a large amount of ferns grew around the depositional environment, whereas the region was dominated by angiosperms, as indicated by spores/pollen record.

Furthermore, it seems that beds Rb3 and Lb5 show a stratigraphic lag between peaks in spores/pollen and peaks in biomarkers, the latter always occurring after the former (Fig. V.16). Recently, a high resolution study found a similar lag (estimated at 2 ka) in Holocene sediments (Jansen *et al.*, 2013), which was also thought to result from differences in representativeness between the two tracers in some environments (Jansen *et al.*, 2013). Therefore, in Rb3 and Lb5, pollen/spores could have recorded regional vegetation changes before their occurrence in the Vasterival area revealed by biomarkers, thus showing the spatial nature of these progressive changes.

V.2.5.5. Changes in vegetation composition

Intervals of high frequency-floral changes

Although biomarker and spores/pollen records are not strictly correlated, they exhibit two intervals of high frequency change (I1 and I2), in comparison with the rest of the section (Fig. V.16).

I1 is located around the P-E boundary, between 85 and 112 cm (Fig. V.16). It exhibits high frequency and high magnitude biomarker changes (several tens of %). These changes are also evidenced in spores/pollen results that show similar frequencies, the magnitudes of the variation being much smaller (around 10%), and the first peak occurring later (98 cm). In I1, the biomarker record exhibits the following succession of concentration peaks (Fig. V.17b): ferns (85 cm), gymnosperms (90 cm), angiosperms (91 cm), gymnosperms (95 cm), ferns (98 cm), angiosperms (103 cm), ferns and gymnosperms (106 cm), angiosperms (109 cm) and ferns (112 cm). On the other hand, spores/pollen data show the following succession of peaks (Fig. V.17c): ferns (98 cm), gymnosperms and angiosperms (103 cm), ferns (109) and angiosperms (112 cm).

I2 is in the last terrestrial deposits, between 138 and 155 cm (Fig. V.16). I2 starts with a drop in both angiosperm pollen and biomarkers (Fig. V.17). This drop is followed by a peak in gymnosperm biomarkers (143 cm) and then by a peak in fern biomarkers (147 cm). The peak in fern spores and gymnosperm pollen is concomitant at 138 cm.

Spores/pollen and biomarker changes recorded in I1 and I2 are not related to lithological changes (Fig. V.16): in I1, variation in the relative concentration of both tracers occurs mainly within Lb3 and Cb3, whereas it occurs within Rb3 and Lb5 in I2. Thus, although depositional environment variation can result in changes in the pollen/spore catchment capacity and/or preservation of biomarkers (Faegri and Iversen, 1989; Sinninghe Damsté *et al.*, 2002; Killops and Killops, 2005), this cannot explain the changes observed in Vasterival. Therefore, despite the non-immediate and strict correlation between the two indicators, pollen/spores assemblage and biomarkers, both indicate that strong vegetation changes occurred within I1 and I2.

Impacts on plant diversity

Most of the taxa (75%) identified from palynology are present before and after the P-E boundary. The sum of the 14 species present only after the P-E boundary never represents > 3% of the spores/pollen assemblage in I1 or > 5% in I2 (Supplementary. information). Among these, five taxa may be considered as good regional stratigraphic markers for the Early Eocene and are generally absent from the Upper Paleocene units of the Dieppe-Hampshire and Paris Basin: *Thomsonipollis magnificus* W. Kr. 1960, *Triatriopollenites plicatus* Th. et Pf. 1953, *Tricolporopollenites oleoides* Roche et Schuler, 1976 n. comb. 2008, *Tricolporopollenites iliacus* Th. et Pf. 1953 and *Caryapollenites circulus* W. Kr. 1961 (Roche *et al.*, 2009 and unpublished data).

Furthermore, only one taxon disappears after the P-E boundary in Vasterival: *Anacolosidites efflatus Erdt. 1954 / pseudoefflatus W. R. 1959* (Supplementary information). Surprisingly this taxon has seldom been observed in the area and only after the P/E boundary (Roche *et al.*, 2009 and unpublished data). Its occurrence below the P/E boundary at Vasterival is an unexpected finding and could result from particular local conditions.

Therefore, the vegetation changes in I1 and I2 are not characterized by vegetation appearing or disappearing, but by varying proportions of species that were present before and that persist after the P-E boundary.

These data show that, in the context of a swamp developed in a mid-latitude warm climate, the response of vegetation to a major climatic change was discreet.

In northwestern Europe, the lack of $\delta^{13}C$ data accompanying former palynological work conducted in the Paris, Belgian and Dieppe-Hampshire Basins (Chateauneuf and Gruas-Cavagnetto, 1968; Gruas-Cavagnetto, 1968; Roche, 1973; Krutzsch and Vanhoorne, 1977; Cavagnetto, 2000) precludes any direct comparison with our results. However, a study of similar deposits from Cobham in the London Basin also indicates that no major change affected the vegetation around the P-E boundary (Collinson *et al.* 2009). The same conclusions arose from a palynological study in the Belgian Basin (Kallo borehole; Steurbaut *et al.*, 2003).

Nevertheless contrasting results obtained at higher latitudes in the North Sea Basin indicate more drastic vegetation change: spore and pollen assemblage from the 22/10a-4 core records a rapid and major shift in vegetation at the CIE onset. The pollen of swamp conifers (*Inaperturopollenites hiatus*) and pine communities in the latest Paleocene deposits are largely replaced in the unit recording the beginning of the PETM via pollen and spores from more general taxa, including fern and various angiosperms among which *Juglandaceae* are dominant (Kender *et al.*, 2012). Comparable results have been obtained from Jutland (Denmark) from the Østerrenden drill core (Willumsen *et al.*, 2013), with slightly different angiosperm taxa in the deposits in which the CIE was detected. Both results show major and differentiated changes in vegetation in landmass surrounding the North Sea Basin, although they have only 10° of latitudinal difference with Vasterival, Cobham and Kallo.

At much lower latitude, the paratropical palynoflora of the US Gulf Coast shows a pronounced decrease in diversity during the Early Eocene (Harrington and Jaramillo, 2007). In the equatorial palynoflora of eastern Colombia and western Venezuela, the PETM is characterized by an increase in rainforest vegetation compared with the Late Paleocene (Jaramillo *et al.*, 2010).

As in Europe, the mid-latitude-vegetation response to the PETM warming was subtle in North America, as there were no major pollen and spore species extinctions or appearances (Harrington and Kemp, 2001; Harrington *et al.*, 2005), but only vegetation composition changes including a northward intra-continental migration, as seen from macroflora studies (Wing *et al.*, 2005). Although similar high resolution data from Asia are not available, it thus seems that mid-latitude-flora of the northern hemisphere did not undergo major changes but only variations in vegetation composition across the P/E boundary.

V.2.5.6. Causes of paleofloral changes

In order to decipher whether or not these paleofloral changes are related to the PETM climatic variations, we compared them with available/published paleoclimatic results. Fig. V.17 shows the evolution of the C_{27} *n*-alkane (*n*-C_{27}) hydrogen isotopic composition (δD) and the evolution of the relative proportion of *n*-C_{27} (i.e. *n*-C_{27} / *n*-C_{27} + *n*-C_{29} + *n*-C_{31}) compared with changes in plant groups in Vasterival.

The δD values of vascular plant-derived leaf wax *n*-alkanes is affected by (i) the δD values of meteoric water, which is affected by the source of precipitation, and the temperature and amount of precipitation (Sauer *et al.*, 2001; Chikaraishi and Naraoka, 2003; Sachse *et al.*, 2004); (ii) the extent of leaf water transpiration and soil water evaporation, depending on humidity and temperature (Smith and Freeman, 2006; Feakins and Sessions, 2010); and (iii) interspecific variability (Smith and Freeman, 2006; Chikaraishi and Naraoka, 2007). In Vasterival, Garel *et al.* (2013) showed that the *n*-alkane δD variation is controlled mainly by hydrological changes.

Comparison of the distribution of long chain *n*-alkanes with pollen distributions has shown that low proportions of *n*-C_{27} are linked to (i) vegetation growing under harsh environmental (*e.g.* mesohaline waters) and (ii) arid or boreal climatic conditions. Conversely, high proportions of *n*-C_{27} may indicate climatic conditions favorable for the development of vegetation such as equatorial or temperate climates (Schwark *et al.*, 2002; Rommerskirchen *et al.*, 2003).

In Vasterival, the Upper Paleocene part of I1 is marked by high amplitude variation in *n*-C_{27} δD values (Fig. V.17) indicative of climatic perturbation. According to Garel *et al.* (2013), these paleohydrological changes relate to a latest Paleocene climatic event that is also recorded in England, where the emergence of a flora adapted to episodic fire is observed below the CIE (Collinson *et al.*, 2007), and in Wyoming (Secord *et al.*, 2010). This global event could be a consequence of a strong episode of volcanic activity, which could have indirectly triggered off the PETM (Secord *et al.*, 2010;

Garel *et al.*, 2013). In Vasterival, it is thus likely that the vegetation changes observed for the Late Paleocene were driven by this climatic event.

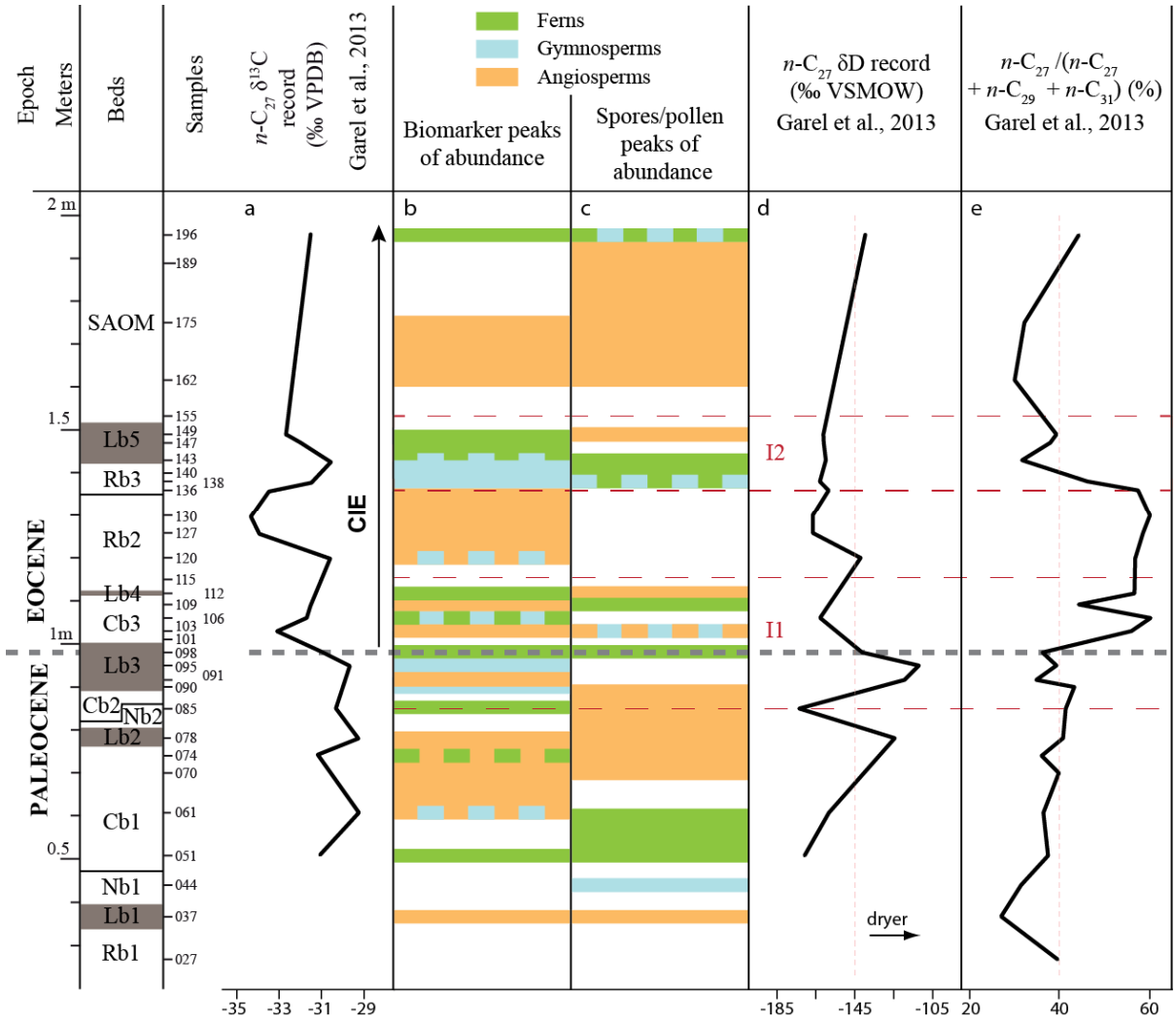


Figure V.17: Vasterival (b) Biomarkers and (c) palynological ferns/gymnosperms/angiosperms peaks of abundance (this work) in comparison with (a) *n*-alkane C_{27} $\delta^{13}C$ curve, (d) *n*-C_{27} δD and (e) *n*-C_{27} relative proportions (Garel *et al.*, 2013).

Then, the beginning of the PETM in Vasterival is marked by a drop in *n*-C_{27} δD values and a strong increase in *n*-C_{27} relative proportion (Fig. V.17), both indicating moister conditions (Rommerskirchen *et al.*, 2003; Feakins and Sessions, 2010). However, since the resolution for the δD data is lower than for the spores/pollen and biomarker data, it cannot explain the high frequency changes in vegetation in I1 above the P-E boundary (Fig. V.17). Yet, *n*-C_{27} relative proportion exhibits a peak at 106 cm followed by a strong decrease at 109 cm that could also be indicative of moister conditions. Thus, it seems that the vegetation changes in I1 are primarily driven by the paleoclimatic perturbations affecting the latest Paleocene and the beginning of the PETM.

I1 is between two intervals of relatively stable hydrologic conditions and limited floral change. Vegetation developed during I1 may therefore represent a transition flora between those two episodes of climatic and environmental relative stability.

The second interval of vegetation changes I2 is marked by stable *n*-C_{27} δD values and a drop in *n*-C_{27} relative proportion (Fig. V.17), the interpretation of which could be contradictory. However, palynofacies observations revealed the presence of marine dinoflagellates in the Rb3 and Lb5 beds, indicative of an increasing marine influence (Garel *et al.*, 2013). This probably caused an increase in salinity in the swamp environment, leading to a greater stress for plant communities. As vegetation growing under harsh environmental conditions synthetizes longer *n*-alkanes (Schwark *et al.*, 2002), this salinity increase may explain the drop in *n*-C_{27} relative proportions in I2. Thus, the stable and low *n*-C_{27} δD values associated with the presence of dinoflagellates in this interval (Garel *et al.*, 2013) suggest that the vegetation changes observed in I2 are not primarily caused by climatic change, but probably by increasing salinity in the coastal marsh environment, resulting from a rise in sea level.

V.2.6 Conclusion

Comparison of vascular plant biomarkers and spores/pollen data from the Vasterival section provides crucial information on the paleofloral changes that occurred around the Paleocene-Eocene boundary in the Dieppe-Hampshire Basin. Here, we consider biomarkers to be representative of the vegetation immediately around the depositional environment, which seems alternately dominated by ferns and angiosperms, and pollen and spores that represent a more regional flora, essentially dominated by angiosperms. This difference in representativeness could result in a stratigraphic lag between peaks in spores/pollen and peaks in biomarkers in the top of the Vasterival section, pollen and spores recording regional vegetation changes before their occurrence in the depositional environment area.

Additionally, like many other mid-latitude sites, Vasterival spores/pollen assemblage does not point to vegetation appearing or disappearing, but only slight variation in vegetation composition. This contrasts with the significant floral changes observed in records from lower and higher latitudes.

Moreover, both tracers reveal two intervals of high-frequency changes in vegetation composition. The first begins immediately below the CIE onset, and finishes just above the P/E boundary. The second occurs at the top of the terrestrial sediments and coincides with a marine incursion. Comparison of these results with published paleoclimatic data obtained from the same section and samples indicates that the first interval coincides with an interval of high frequency

paleohydrological changes linked to the PETM. It also shows that the second interval is the consequence of the swamp environment progressive drowning, caused by a marine transgression.

This comparative approach has proved useful for past vegetation reconstruction around the P/E boundary in a mid-latitude area close to the paleo North Sea shore. However, it could be improved if the comparative representativeness of biomarker and spores/pollen concentrations were better understood. Finally, our approach to this singular hyperthermal event should be extended to other terrestrial environments (e.g. proximal and distal alluvial basins, lakes) and to sites under distinct paleolatitudes or paleoelevations in order to better constrain the spatial heterogeneity of climate impacts on terrestrial ecosystems.

Acknowledgments

S. Garel thanks the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for a doctoral grant.

The paper is a contribution to the Research cooperation contract financially supported by the BRGM (“Paléosurface éocène–PETM” research project), and to the BRGM Scientific Program “Genèse et caractéristiques des Régolithes”.

The work is a part of the PalHydroMil project, supported by Agence Nationale de la Recherche grant ANR-2010-JCJC-607-01.

We thank J. Flint (British Geological Survey), M. Giraldo (Liège University) and F. Savignac (Paris 6 University) for their technical support.

Special thanks go to C. Truffert (Research Division of the BRGM) for encouraging and supporting research on stratigraphy and paleoclimatic changes of the Early Paleogene in NW Europe. We also thank E. Rowley-Jolivet for English revision.

Finally, we thank Prof. J. Maxwell for his constructive comments and corrections.

Résumé du chapitre

L'application des méthodes sélectionnées à la coupe de Vasterival B a démontré le potentiel de celui-ci dans le cadre de reconstructions paléoclimatiques et paléoenvironnementales. Il a notamment révélé qu'à Vasterival la limite P/E est marquée par un changement du milieu de dépôt et de végétation, qui coïncide avec des perturbations du cycle hydrologique. Au Paléocène terminal, ces changements sont rapides et probablement liés aux évènements qui déclenchèrent le PETM. Au cours de ce dernier, l'environnement marécageux de Vasterival est l'objet d'un autre changement de végétation. Celui-ci fut probablement causé par la transgression marine qui va permettre l'installation du milieu lagunaire où se déposeront les SAOM.

La même méthodologie peut donc être appliquée de manière systématique aux autres sites afin de déterminer les changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques.

VI. Forages du Phare d'Ailly, de Beaurains et de Porquericourt

Les tests de l'éventail d'analyses sélectionné sur la coupe de Vasterival B s'étant avérés concluants, il a été appliqué aux autres sites étudiés pour cette thèse. Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus par site, en commençant par le Phare d'Ailly et en finissant par Porquericourt. Dans un premier temps, j'exposerai les résultats de géochimie du sédiment total (calcimétrie, Leco et Rock-Eval), car c'est principalement en fonction de la teneur en MO que les échantillons à étudier en palynofaciès et en géochimie moléculaire ont été choisis. Les résultats du $\delta^{13}C_{org}$ seront donnés dans un second temps. Les résultats de palynofaciès seront ensuite décrits en insistant sur les faciès organiques les plus abondants. Puis, je décrirai les principales molécules identifiées ainsi que l'évolution de leurs concentrations. Enfin, j'exposerai les résultats d'isotopie moléculaire, en commençant par ceux du carbone et en finissant par ceux de l'hydrogène.

Pour ce qui est de la géochimie moléculaire, les structures et les ions spécifiques des molécules abordées dans ce chapitre sont présentés dans l'annexe E.

VI.1 Forage du Phare d'Ailly

VI.1.1 Géochimie du sédiment total

Les analyses élémentaires de carbone (Leco) et de calcimétrie, effectuées sur 107 échantillons, ont révélé que la teneur en carbone organique (CO) des échantillons du Phare d'Ailly variait entre 0,02 (éch. 36,94 ; SAOM inf.) et 42,87 % (éch. 40,36 ; complexe ligniteux L1) avec une moyenne de 4,58 % (Fig. VI.1 ; Tableau VI.1). Les valeurs sont particulièrement hautes dans le L1 où la moyenne est de 14,06 %. Le Mb des SAOM inf. peut être divisé en trois parties : (i) une première située entre 38 et 40 m de profondeur qui montre un CO moyen de 0,33 % ; (ii) le paléosol entre 38 et 36,6 m de profondeur qui présente les valeurs de CO les plus basses du site avec une moyenne de 0,17 % ; et (iii) le complexe ''ligniteux'' L2 montre un CO moyen de 2,24 %. Les SAOM sup. sont plus riches que leurs homologues inférieurs, avec les deux tiers des valeurs de CO supérieures à 0,5 % et une moyenne à 0,69 %. Enfin, le Mb des Craquelins présente des valeurs de CO plus élevées que celles des SAOM inf. avec une moyenne de 0,37 %.

Les analyses Rock-Eval révèlent, un échantillon mis à part, que les valeurs de Tmax sont toujours sous 440°C, ce qui indique une MO immature qui n'a subi qu'un enfouissement limité (Espitalié *et al*., 1985a). Les valeurs de carbone organique total (COT) s'échelonnent de 0,11 (éch 36,86) à 30,31 % (éch 40,28) et montrent une moyenne de 4,22 %, comparable à celle du CO (Fig. VI.1 ; Tableau VI.1). Le COT moyen est de 10,01 % pour le L1, sensiblement inférieur au CO moyen. Pour les SAOM inf., la première partie est marquée par un COT moyen de 0,46 %, à peu près équivalent au CO ; le paléosol montre un COT de 0,3 % en moyenne, légèrement supérieur au CO ; le L2 est caractérisé par un COT moyen de 1,85 %. Dans les SAOM sup., la moyenne du COT est proche de celle du CO avec 0,72 %. Le Mb des Craquelins est marqué par un pic à 2,16 % (ech. 33,13), non observé en CO, et par une moyenne de 0,51 %.

Les valeurs de l'indice d'hydrogène (IH) varient de 7 à 476 mg d'HC/g COT (moyenne de 137 mg d'HC/g de COT ; Fig. VI.1 ; Tableau VI.1). Les valeurs d'IH moyennes sont de 194 mg d'HC/g COT pour le L1 ; de 62 mg d'HC/g COT pour la première partie des SAOM inf. ; de 25 mg d'HC/g COT pour le paléosol ; de 16 mg d'HC/g COT pour le L2 ; et de 86 mg d'HC/g COT pour les SAOM sup. Les Craquelins montrent un pic d'IH (394 mg d'HC/g COT), corrélé au pic de COT, qui tire la moyenne vers le haut (66 mg d'HC/g COT), les autres valeurs étant toutes inférieures à 25 mg d'HC/g COT.

		Complexe ligniteux L1		SAOM inf.			SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
		Paléocène	Eocène	Base	Paléosol	Complexe ligniteux L2			
CO (%)	moyenne	14,06		0,33	0,17	2,24	0,69	0,37	4,58
	minimum	1,56		0,02	0,02	0,52	0,08	0,22	0,02
	maximum	42,87		1,11	0,51	4,48	1,62	0,9	42,87
COT (%)	moyenne	10,02		0,46	0,3	1,85	0,72	0,51	4,22
	minimum	1,45		0,26	0,11	0,72	0,22	0,21	0,11
	maximum	30,31		1,27	0,58	2,66	2,89	2,16	30,31
IH (mg d'HC/g COT)	moyenne	194		62	25	16	86	66	119
	minimum	7		33	7	13	38	15	7
	maximum	476		112	37	19	410	394	476
IO (mg de CO2/g COT)	moyenne	133		157	135	117	167	148	133
	minimum	12		71	65	97	34	25	11
	maximum	358		395	249	152	375	228	395
$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	moyenne	–26,9	–28,7	–24,4	–26,6	–25	–24,6	–25,8	–25,8
	minimum	–27,8	–31,8	–26,5	–25,1	–25,1	–26,7	–25,9	–31,8
	maximum	–26,2	–25,7	–22,1	–23,6	–25	–23,1	–25,6	–22,1

Tableau VI.1 : Moyennes, minima et maxima des CO, COT, IH, IO et $\delta^{13}C_{org}$ au Phare d'Ailly.

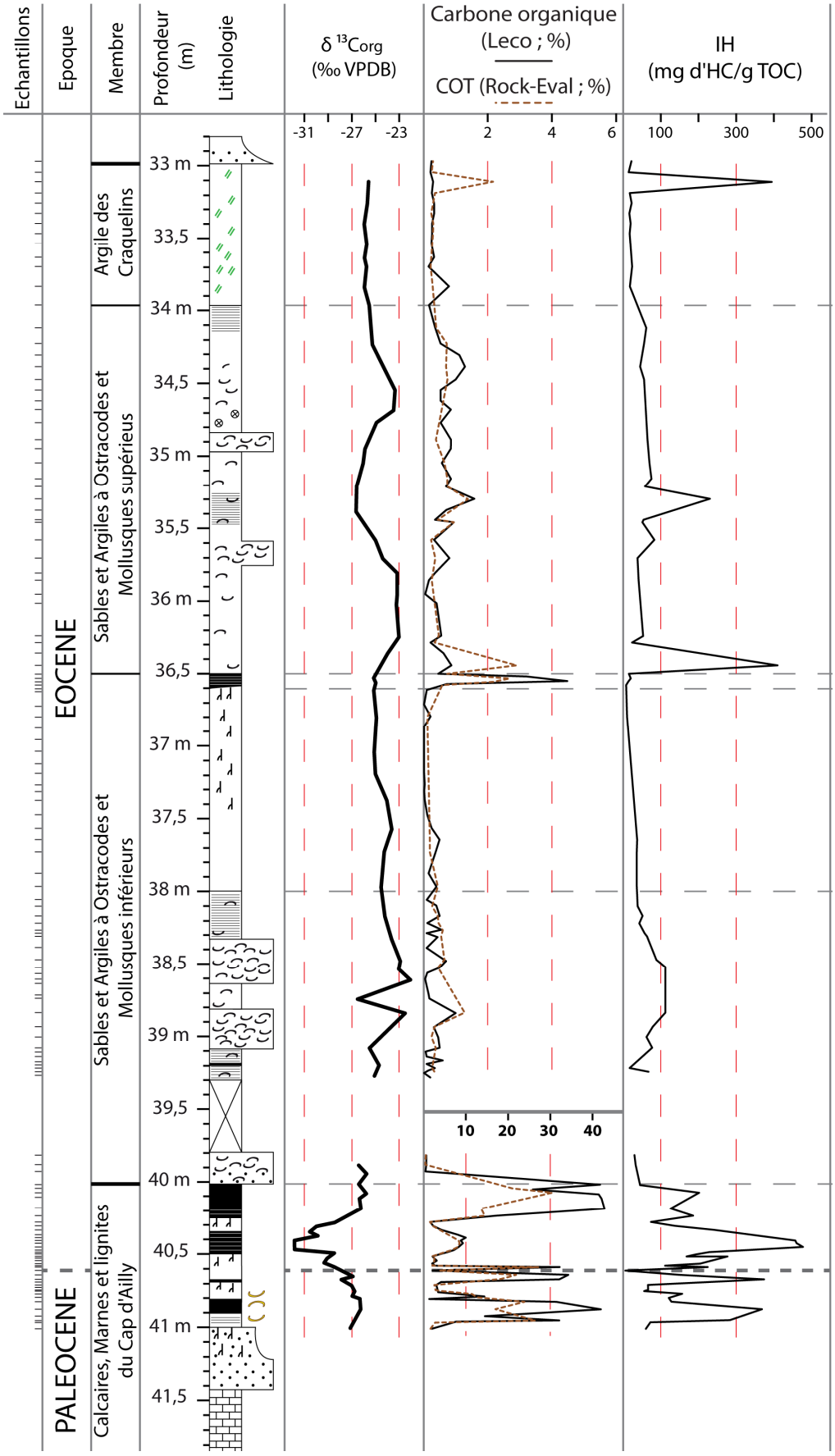


Figure VI.1 : Courbes du $\delta^{13}C_{org}$, des teneurs en carbone organique et de l'indice d'hydrogène du forage carotté du Phare d'Ailly.

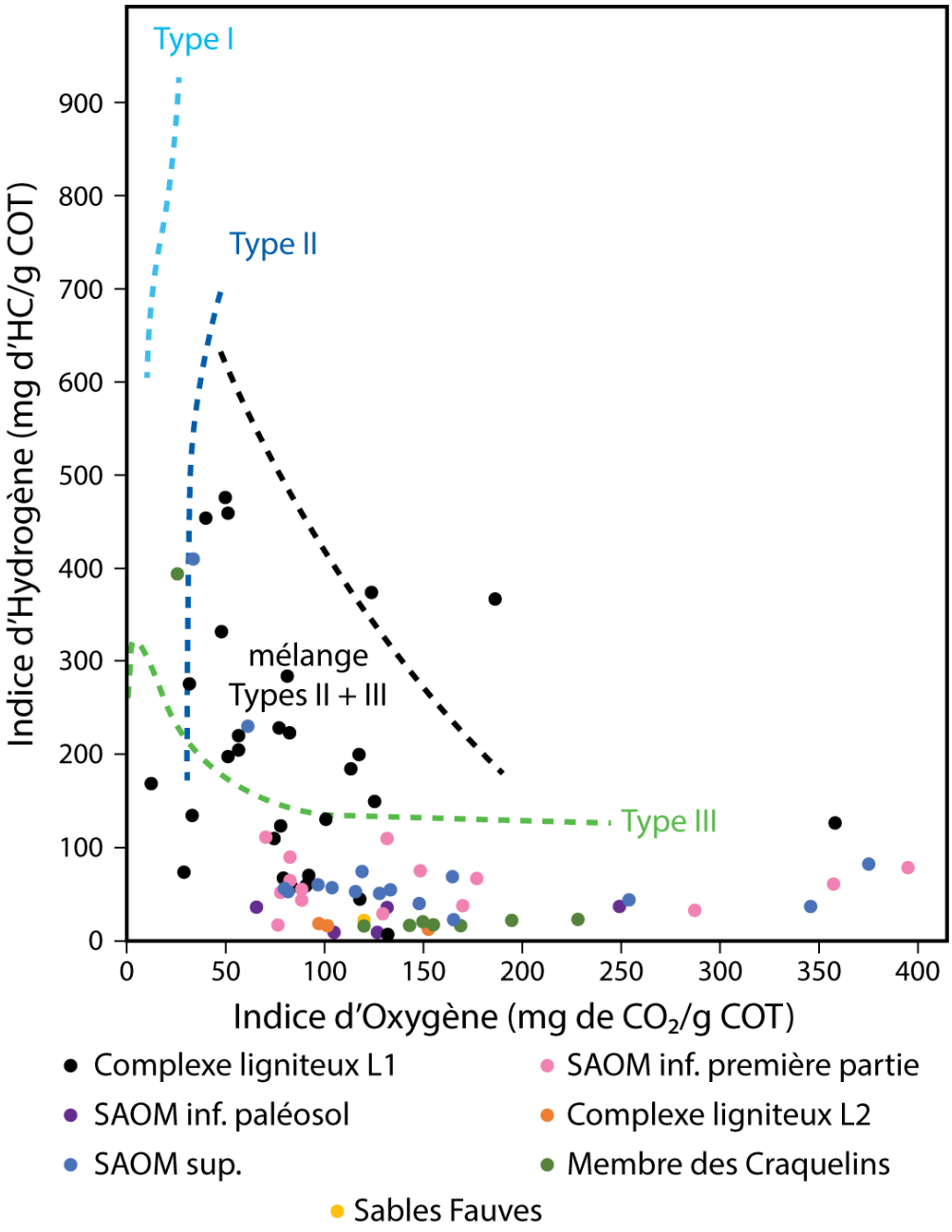


Figure VI.2 : Echantillons du Phare d'Ailly placés dans un diagramme IH (indice d'hydrogène)/IO (indice d'oxygène)

Les valeurs d'indice d'oxygène (IO) varient de 11 à 395 mg de CO_2/g COT (moyenne de 133 mg de CO_2/g COT ; Fig. VI.1 ; Tableau VI.1)) ; trois échantillons avec des valeurs d'IO peu plausibles d'après Behar *et al*. (2001), car supérieures à 450 mg de CO_2/g COT, ne seront plus discutées. L'IO moyen est de 89 mg de CO_2/g COT pour le L1 ; de 157 mg de CO_2/g COT pour la première partie des SAOM inf. ; de 135 mg de CO_2/g COT pour le paléosol ; de 117 mg de CO_2/g COT pour le L2 ; et de 167 mg de CO_2/g COT dans les SAOM sup. Le Mb des Craquelins est caractérisé par une moyenne d'IO de 148 mg de CO_2/g COT.

Dans un diagramme de Van Krevelen modifié, la majorité des échantillons du Phare d'Ailly est située dans le champ du Type III (Fig. VI.2), indiquant une contribution majoritaire des végétaux supérieurs (Espitalié *et al*., 1985a). 16 échantillons du complexe ligniteux L1 et 2 des SAOM sup. se placent dans les champs du Type II ou d'un mélange Types II et III (Fig.VI.2), suggérant une contribution significative de la MO marine et/ou lacustre, voire de cuticules (Espitalié *et al*., 1985a). Enfin, l'échantillon du Mb des Craquelins, présentant des pics de COT et d'IH (Fig. VI.1), est situé dans le domaine du Type II, indiquant une MO majoritairement d'origine marine (Espitalié *et al*., 1985a).

VI.1.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale

69 échantillons ont été retenus pour des analyses isotopiques du carbone de la MO totale dont 22 dans le complexe ligniteux L1, 22 dans les SAOM inf., 17 dans les SAOM sup. et 7 dans le Mb des Craquelins.

Les rapports isotopiques du carbone de la MO totale ($\delta^{13}C_{org}$), présentés dans la figure VI.1, s'échelonnent de –22,48 à –31,84 ‰ (moyenne de –25,83 ‰ ; Tableau VI.1). En dessous de 40,6 m, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ varient entre –26,31 et –27,85 ‰. Entre 40,66 et 40,47 m le $\delta^{13}C_{org}$ montre une forte baisse, passant de –26,89 à –31,84 ‰. Celle-ci est interprétée comme étant l'initiation de la CIE, ce qui permet de placer la limite P/E à environ 40,65 m au Phare d'Ailly. Afin de calculer la magnitude de la CIE, Manners *et al*. (2013a) proposent de calculer la différence entre la valeur de $\delta^{13}C$ la plus positive avant l'onset de la CIE et la plus négative de la base de la CIE. Selon cette méthode, la CIE a une magnitude de –4,95 ‰ dans ce site. Au-dessus de cette initiation, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ remontent jusqu'à atteindre des valeurs pré-CIE dans le dernier lignite du complexe L1.

Le début des SAOM inf. (entre 40 et 38,6 m) est marqué par une relative stabilité du $\delta^{13}C_{org}$, autour de –25 ‰. Elle est suivie, vers le haut, par une augmentation de 3 ‰, puis par un pic négatif de 4 ‰ (à –26,53 ‰), précédant une remontée de 4,5 ‰ (à –22,06 ‰). Le $\delta^{13}C_{org}$ diminue ensuite progressivement jusqu'à atteindre –24,5 ‰ à 38 m). Un autre pic positif (–23,6 ‰) est observé à 37,6 m suivi, vers le haut, par une diminution progressive jusqu'à atteindre des valeurs d'environ –25 ‰ dans le complexe ligniteux L2 (Fig. VI.1).

Le début des SAOM sup. est marqué par un plateau de valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ plus positives, autour de –23 ‰ (entre 36,25 et 35,82 m). Celui-ci est suivi, vers le haut, par un plateau de valeurs plus négatives, entre –25,86 et –26,82 ‰ (entre 35,46 et 35,03 m), avant de remonter jusqu'à –23,4 ‰ à 34,55 m. La fin des SAOM est marquée par des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ d'environ –25,40 ‰, qui resteront relativement stables jusqu'au sommet du Mb des Craquelins (Fig. VI.1).

VI.1.3 Palynofaciès

33 échantillons du Phare d'Ailly ont été retenus pour les observations de palynofaciès dont : 14 dans le complexe ligniteux L1, 9 dans les SAOM inf., 8 dans les SAOM sup. et 2 dans le Mb des Craquelins.

VI.1.3.1. Complexe L1 avant limite P/E

Les principaux résultats de palynofaciès sont illustrés dans la Figure VI.3 et le Tableau VI.2. Les échantillons pré-CIE du Phare d'Ailly sont caractérisés par une forte proportion de MO gélifiée d'origine végétale supérieure avec une moyenne de 73,4 %. La MOA diffuse représente moins de 10 % dans tous les échantillons, sauf le 41,23, et présente une moyenne de 10,2 %. La proportion de MOA fluorescente varie entre 4 et 21,7 % avec une moyenne de 11,6 %. Les proportions d'algues *Pediastrum* s'échelonnent entre 0,26 et 2,96 % avec une moyenne de 1,11 %. Les spores/pollen représentent en moyenne 0,63 % des faciès organiques. Aucun kyste de dinoflagellé n'a été observé (Fig. VI.3).

		Complexe ligniteux L1		SAOM inf.			SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
		Paléocène	Eocène	Base	Paléosol	Complexe ligniteux L2			
MOg (%)	moyenne	73,5	55,2	9,7	5	93	16,5	11,5	36,3
	minimum	37,3	20,8	4,5	3,9		4.9	9.4	3,9
	maximum	92,5	94,4	16,2	6,2		54,4	13,7	94,4
MOAd (%)	moyenne	10,1	16,8	71,3	83	3	58,3	85,1	43.7
	minimum	0	0	53	78		12	83,4	0
	maximum	48	63,4	85,6	88		81,5	86,9	88
MOAf (%)	moyenne	11,6	18,6	3,14	1,2	2,6	7,6	1,1	9,2
	minimum	4	5	1,1	0,2		1,4	1	0,2
	maximum	21,7	28,2	4,8	2,3		29,3	1,1	29,3
Pediastrum (%)	moyenne	1,1	6,2	< 0,1	< 0,1	0	6,12	0,1	3,2
	minimum	0,2	0,1	0	0		0	0	0
	maximum	3	18,7	0,1	0,1		21,4	0,2	21,4
dinokystes (%)	moyenne	0	< 0,1	11,5	2,3	0	8	1,2	4,25
	minimum	0	0	0,5	0		2,8	1,1	0
	maximum	0	0,1	27,5	4,6		18,5	1,4	27,5
spores/pollen (%)	moyenne	0,63	0,93	0,8	0,2	0,2	1	0,4	0,77
	minimum	0,2	0,1	0,5	< 0,1		0,44	0,4	< 0,1
	maximum	1,3	1,9	1,7	0,4		2,3	0,4	2,3

Tableau VI.2 : Moyennes, minima et maxima des principaux groupes de palynofaciès observés au Phare d'Ailly.

Parmi les autres classes de particules, la proportion de phytoclastes translucides varie entre 0 et 5 % (2,1 % en moyenne), celle des fragments ligno-cellulosiques bruns entre 0 et 1,6 % (0,37 % en moyenne), les phytoclastes opaques entre 0 et 0,77 % (0,37 % en moyenne), et les *Botryococcus* ne sont présents que dans les deux derniers échantillons du Paléocène où ils représentent moins de 0,5 % des faciès organiques.

VI.1.3.2. Complexe ligniteux L1 post-limite P/E

Si la partie éocène du complexe ligniteux L1 montre de plus faibles proportions de MO gélifiée avec une moyenne de 55,2 %, elles atteignent près de 90 % dans le dernier lit de lignite (entre 40,02 et 40,24 m ; Fig. VI.3 ; Tableau VI.2). La proportion de MOA diffuse varie entre 0 %, dans le dernier lit de lignite, et 63 % dans le silt argileux sous-jacent. Juste au-dessus de la limite P/E, la proportion de MOA fluorescente est de 20 % minimum, elle diminue ensuite pour atteindre moins de 10 % dans le dernier lit de lignite. Sur l'ensemble de l'intervalle, la moyenne est de 18,6 %. Les proportions d'algues *Pediastrum* augmentent sensiblement au-dessus de la limite P/E (moyenne de 6,2 %), atteignant 18,7 % dans l'échantillon 40,7. Les spores/pollen représentent en moyenne 0,93 % des faciès organiques. Des kystes de dinoflagellés n'ont été observés que dans les deux derniers lits du complexe ligniteux L1 (i.e. silt-argileux et lignite).

Dans les autres classes de particules, la proportion de phytoclastes translucides varie entre 0,4 et 6,2 % (1,6 % en moyenne), celle des fragments ligno-cellulosiques bruns entre 0 et 0,22 % (0,13 % en moyenne), les phytoclastes opaques entre 0,1 et 0,94 % (0,41 % en moyenne), et les *Botryococcus* entre 0 et 0,23 % (0,1 % en moyenne).

VI.1.3.3. SAOM inférieurs et complexe ligniteux L2

Les SAOM inf. sont caractérisés par la dominance de la MOA diffuse avec un minimum de 53 % et une moyenne de 76 %, tandis qu'elle représente moins de 3 % dans le complexe ligniteux L2 (Tableau VI.2). Les kystes de dinoflagellés sont particulièrement abondants dans les SAOM inf. (moyenne de 9,2 %) avec deux échantillons à plus de 20 % entre 38,5 et 39 m, suivis stratigraphiquement par une diminution jusqu'à atteindre 0 % dans le L2. La proportion de MO gélifiée varie entre 3,9 et 16,2 % dans les SAOM inf. (moyenne de 6 %), et constitue 76 % du L2.

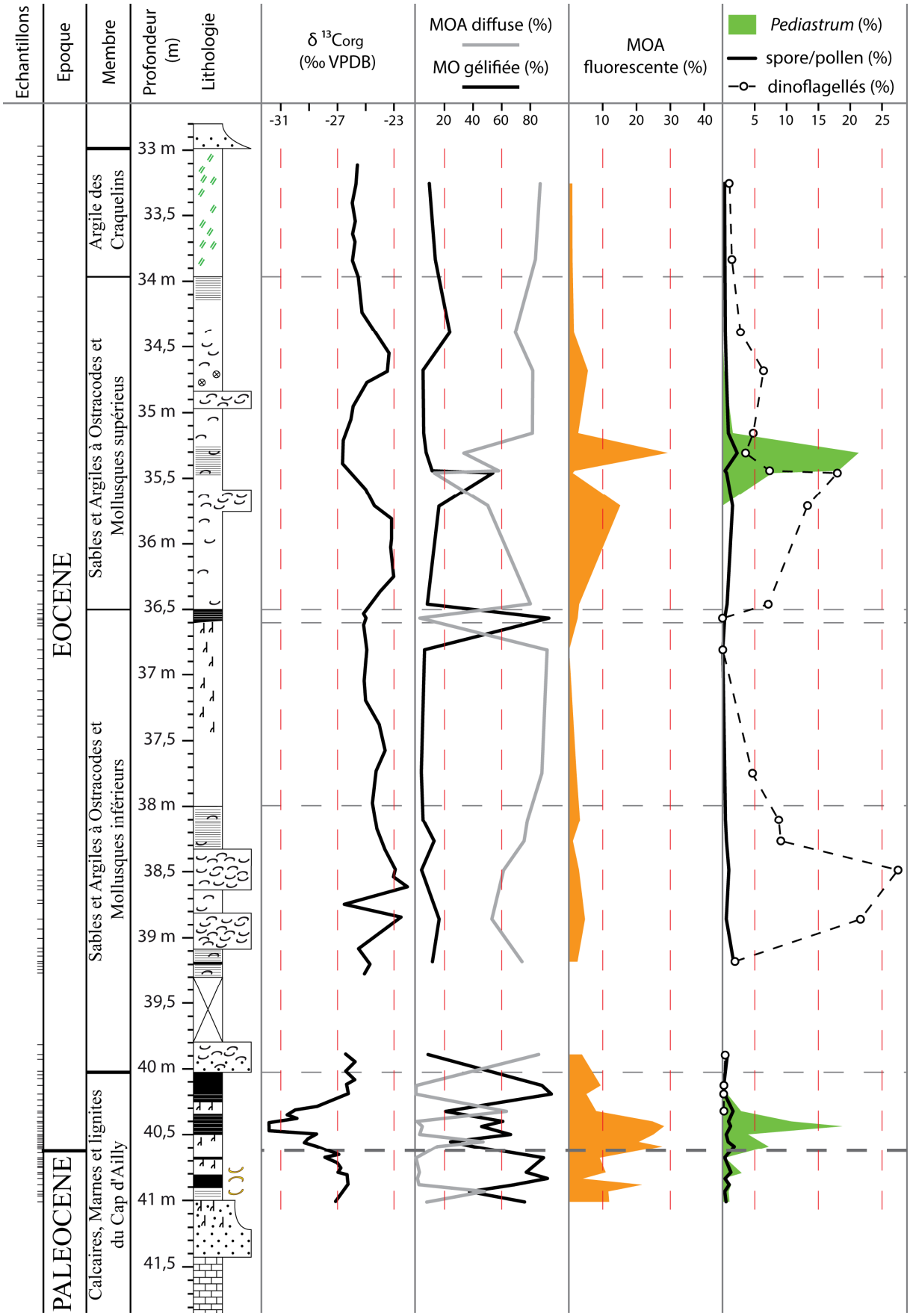


Figure VI.3 : Abondances relatives des principaux groupes de palynofaciès observés dans le forage du Phare d'Ailly comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

La proportion de MOA fluorescente est de moins de 5 % dans les SAOM inférieurs (moyenne de 2,6 %) et de 2,6 % dans le L2. Les algues *Pediastrum* ne sont présentes qu'en faibles quantités (moins de 0,1 %) dans 3 échantillons. Les spores/pollen représentent en moyenne 0,68 % des faciès organiques (Fig. VI.3).

La proportion de phytoclastes translucides est de 0,5 % dans le L2 et varie entre 0,2 et 1,8 % dans les SAOM inf. (1,65 % en moyenne). Les fragments ligno-cellulosiques bruns représentent 0,33 % des faciès organiques dans le L2 et entre 0 et 1,24 % dans les SAOM inf. (0,25 % en moyenne). La proportion des phytoclastes opaques est de 0,52 % et varie entre 0 et 2,88 % dans les SAOM inf. (0,89 % en moyenne). Enfin les *Botryococcus* sont très rares dans ces niveaux avec 0,1 % en proportion relative dans le L2 et moins de 0,01 % en moyenne dans les SAOM inférieurs.

VI.1.3.4. SAOM supérieurs et Membre des Craquelins

Excepté un échantillon, les SAOM sup. et le Mb des Craquelins sont dominés par la MOA diffuse (moyennes respectives de 58,3 et 85 % ; Tableau VI.2). Les SAOM sup. sont d'abord marqués par de fortes proportions de MOA fluorescente, avec un pic à 29,3 %, qui est stratigraphiquement suivi par une forte baisse jusqu'à atteindre 1,6 % (moyenne de 7,6 %), valeurs qui restent stables dans le Mb des Craquelins. Les SAOM sup. montrent aussi un pic d'algues *Pediastrum* (jusqu'à 21,4 %) entre 35,3 et 35,5 m et une moyenne de 6,1 % ; ces algues étant presque absentes dans le Mb des Craquelins (moins de 0,1 % en moyenne). Un pic de kystes de dinoflagellés (18,5 %), observé immédiatement sous celui des *Pediastrum*, est suivi par une baisse de leur proportion relative pour atteindre moins de 3 % au sommet des SAOM sup. (moyenne de 8 %) et dans l'argile des Craquelins (moyenne de 1,2 %). Seul un échantillon des SAOM sup. montre une proportion de MO gélifiée supérieure à 25 %, la moyenne étant de 16,5 % dans ce membre et de 11,5 dans celui des Craquelins. La proportion de spores/pollen varie de 0,44 à 2,3 % dans les SAOM sup. (moyenne de 1 %) et entre 1,06 et 1,4 % dans l'argile des Craquelins (moyenne de 0,4 % ; Fig. VI.3).

Pour ce qui est des autres classes de particules, les proportions moyennes sont, respectivement pour les SAOM sup. et le Mb des Craquelins, de 1,65 % et de 0,22 % pour les phytoclastes translucides, de 0,14 % et de 0,12 % pour les fragments ligno-cellulosiques bruns, de 0,61 % et de 0,19 % pour les phytoclastes opaques et nulles pour les *Botryococcus*.

VI.1.4 Géochimie moléculaire

30 échantillons ont été retenus pour des analyses moléculaires dont 16 dans le complexe ligniteux L1, 8 dans les SAOM inf., 4 dans les SAOM sup. et 2 dans le Mb des Craquelins.

Dans le forage carotté du Phare d'Ailly les fractions aliphatiques ont révélé 136 molécules différentes, dont 99 identifiées parmi lesquelles 46 quantifiées. Ces dernières peuvent être divisées en plusieurs groupes.

VI.1.4.1. n-alcanes

Les échantillons sont tous dominés par les *n*-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone varie de 17 à 34 (i.e. *n*-C_{17} à *n*-C_{34}) avec des apports mineurs de *n*-C_{16}, et *n*-C_{35} dans certains échantillons. Les séries de *n*-alcanes sont majoritairement composées de *n*-alcanes à chaînes longues (> *n*-C_{24}) avec une prédominance des chaînes à nombre impair de carbone, suggérant un apport significatif de MO provenant de végétaux supérieurs (Eglinton *et al*., 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967).

Au Phare d'Ailly, le CPI (Bray et Evans, 1961 ; cf. partie IV.1.4.3) montre des valeurs variant de 1,4 à 6,2 (moyenne de 3 ; Fig. VI.4 ; Tableau VI.3), confirmant la contribution importante des végétaux supérieurs à la MO totale (Van Dongen *et al*., 2006). Les valeurs sont relativement plus élevées dans le complexe ligniteux L1 où la moyenne est de 3,67. Les SAOM inf. possèdent la moyenne la plus basse avec 1,93. Le CPI moyen est de 2,5 pour le complexe ligniteux L2, le paléosol sous-jacent et les SAOM supérieurs. Il est de 2,1 dans le Mb des Craquelins. Trois échantillons montrent des valeurs de CPI inférieures à 2 : deux dans les SAOM inf. et un dans les SAOM supérieurs. Ces faibles valeurs peuvent être liées à une activité bactérienne importante (Stefanova *et al*., 1995). Il faudra donc être particulièrement prudent avant d'interpréter le signal moléculaire dans ces échantillons, car il a éventuellement pu être altéré par des bactéries.

Le P_{aq} (Ficken *et al*., 2000 ; cf. partie IV.1.4.3) montre des valeurs s'échelonnant de 0,06 à 0,36 (moyenne de 0,24 ; Fig.VI.4 ; Tableau VI.3). Seul un échantillon (complexe ligniteux L1) a un P_{aq} inférieur à 0,1, caractéristique d'une contribution dominante des végétaux terrestres (Ficken *et al*., 2000), et aucun ne montre des valeurs de P_{aq} supérieures à 0,4. La très grande majorité des échantillons présente des valeurs autour de 0,2, indiquant une contribution significative des macrophytes émergents (Ficken *et al*., 2000). A la base du complexe ligniteux L1, le P_{aq} montre d'abord une augmentation qui va mener à un pic (0,35) quelques centimètres sous la CIE. Le Paléocène terminal montre une brusque diminution de ce rapport, menant à des valeurs très faibles (0,06) à la limite P/E. Le début de la CIE est marqué par une augmentation progressive du Paq jusqu'à un pic (0,36) dans le lit d'argile ligniteuse laminée. Au-dessus, les valeurs de P_{aq} diminuent jusqu'au sommet du complexe

ligniteux L1. Les SAOM inf. révèlent un pic de Paq (0,32) à la base, suivi par des valeurs stables autour de 0,2. Dans le complexe ligniteux L2, les valeurs de P_{aq} montrent une tendance positive, qui s'achève au sein des SAOM sup. (0,36). Ce pic est suivi par une baisse du Paq, entrecoupée par un pic (0,36) à la base du Mb des Craquelins.

		Complexe ligniteux L1	SAOM inf.			SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
			Base	Paléosol*	Complexe ligniteux L2			
CPI	moyenne	3,7	1,9	2,5	2,6	2,5	2,1	3
	minimum	2,6	1,4		2,3	1,4	2	1,4
	maximum	6,2	2,3		2,8	3,1	2,1	6,2
P_{aq}	moyenne	0,21	0,25	0,22	0,25	0,32	0,3	0,24
	minimum	0,06	0,2		0,22	0,28	0,24	0,06
	maximum	0,36	0,34		0,28	0,36	0,36	0,36
n-C_{27} x 100 / (n-C_{27} + n-C_{29}+n-C_{31}) (%)	moyenne	36,9	34,2	36,8	38,8	41,6	35,6	37,1
	minimum	24,7	30,8		37,7	38,5	34,1	24,7
	maximum	54,7	37,3		39,9	49,4	37,1	54,7
n-C_{29} x 100 / (n-C_{27} + n-C_{29}+n-C_{31}) (%)	moyenne	39,5	39,5	41,7	40	35,3	36,9	38,9
	minimum	31,4	38,4		39,8	31,1	35,7	31,1
	maximum	46,5	41,6		40,2	37,9	38,2	46,5
n-C_{31} x 100 / (n-C_{27} + n-$_{C29}$+n-C_{31}) (%)	moyenne	23,6	26,3	21,4	21,2	23,1	27,4	24
	minimum	13,9	23,5		19,8	19,5	27,1	13,9
	maximum	29,5	28,9		22,5	25,9	27,8	29,5

Tableau VI.3 : Moyennes, minima et maxima des CPI, P_{aq} et proportions des n-alcanes n-C_{27}, n-C_{29} et n-C_{31} au Phare d'Ailly. *seul un échantillon du paléosol des SAOM inf. a été analysé en géochimie moléculaire.

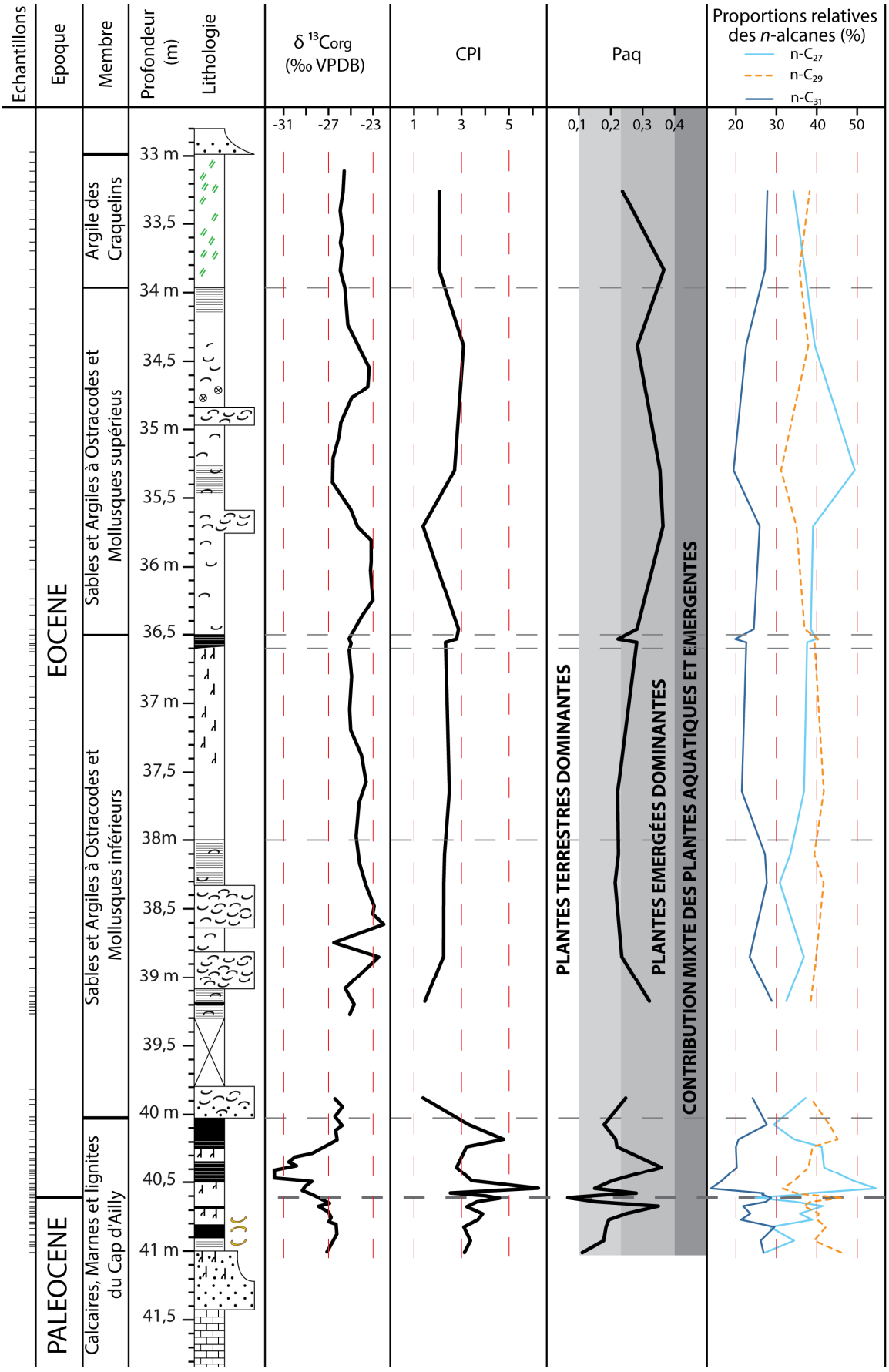


Figure VI.4 : Indice de préférence du carbone (CPI), rapport plantes terrestres/aquatiques et concentrations relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}.

Les concentrations relatives de *n*-alcanes, présentés Fig. VI.4, montrent une dominance des *n*-C_{27} et *n*-C_{29}. La fin du Paléocène est caractérisée par une augmentation des proportions de *n*-C_{27}, se faisant au détriment de celles des *n*-C_{29} et *n*-C_{31}, menant à un pic (41,4 %) juste avant la limite P/E. Le dernier échantillon du Paléocène et le premier de l'Eocène montrent une forte baisse de la concentration relative en *n*-C_{27}, accompagnée d'une hausse de celle du *n*-C_{31}. C'est la seule fois où la concentration de *n*-C_{31} sera plus importante que celle de *n*-C_{27}. Les échantillons montrent une forte augmentation de la proportion relative *n*-C_{31}, amenant au maximum observé dans le site (54,7 %), coïncidant avec une forte de baisse du *n*-C_{31}, qui atteint son minimum (13,86 %). S'ensuit une baisse progressive de la proportion de *n*-C_{27}, en parallèle à une augmentation de celles des *n*-C_{29} et *n*-C_{31}, de sorte que le *n*-C_{29} sera de nouveau dominant au sommet du complexe ligniteux L1. Les SAOM inf. et le paléosol sus-jacent sont caractérisés par des proportions stables de *n*-C_{29}, une diminution progressive de celles du *n*-C_{31} et une augmentation de celles du *n*-C_{27}. Ce dernier dominera de nouveau à partir du sommet du complexe ligniteux L2 où il débute une tendance positive, qui s'achève par un pic (49,4 %) dans les SAOM supérieurs. Les proportions de *n*-C_{27} diminueront ensuite jusqu'à être de nouveau inférieures à celles du *n*-C_{29} dans le Mb des Craquelins.

Si l'on excepte l'échantillon de la limite P/E, où la proportion de *n*-C_{31} est supérieure à celle du *n*-C_{27}, la dominance des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} dans les sédiments du Phare d'Ailly suggère que la paléovégétation n'a pas souffert de longues périodes de sècheresse (Rommerskirchen *et al*., 2003).

VI.1.4.2. Diterpanes tricycliques

Quatre diterpanes tricycliques (DT1 à DT4) ont pu être observés dans le forage du Phare d'Ailly : le pimarane (Otto *et al*., 1997), le sandaracopimarane (Snowdon, 1978) et deux diterpanes C_{20} non-identifiés. La somme des concentrations de ces diterpanes rapportée à la concentration de *n*-C_{31} est montrée dans la figure VI.5. La fin du Paléocène est marquée par une augmentation progressive puis brutale des concentrations en diterpanes menant au maximum (1,08 ; Tableau VI.4) peu avant la limite P/E. il s'ensuit une baisse brutale des concentrations relatives de diterpanes jusqu'au lit d'argile ligniteuse où aucun diterpane n'a pu être observé. La fin du complexe ligniteux L1 est marquée par un deuxième pic de concentrations (0,56), suivi par une forte baisse finissant dans les SAOM, où les diterpanes sont absents. Plus haut, seul un échantillon du complexe ligniteux L2 a révélé des diterpanes, mais en très faibles concentrations.

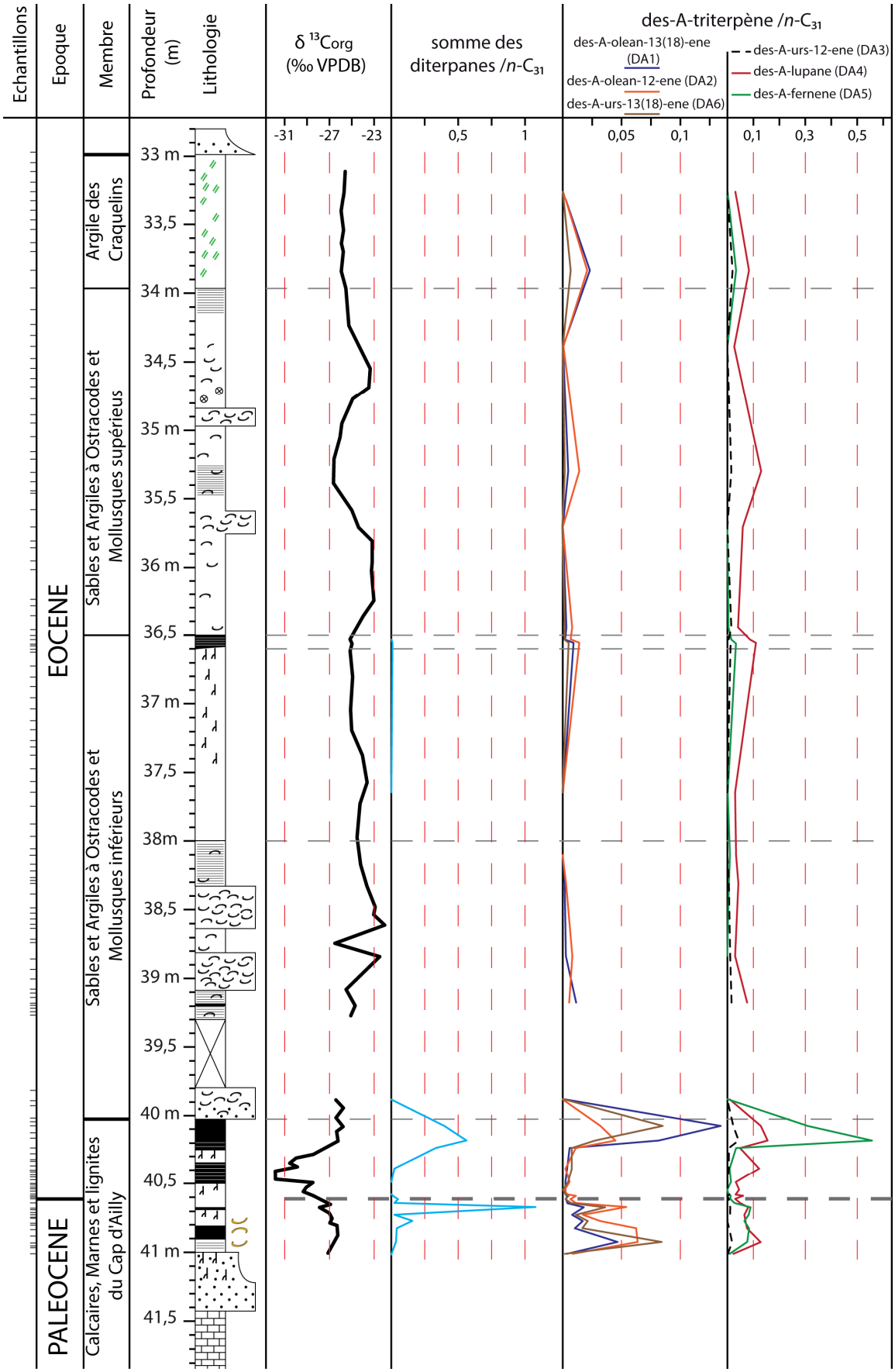


Figure VI.5 : Evolutions des concentrations relatives de la somme des diterpanes tricycliques et des des-A-triterpènes du forage carotté du Phare d'Ailly.

VI.1.4.3. Des-A-triterpènes

Les fractions aliphatiques du Phare d'Ailly ont révélé six des-A-triterpènes. Si le des-A-olean-13(18)-ène (DA1), le des-A-olean-12-ène (DA2), le des-A-urs-12-ène (DA3), le des-A-lupane (DA4) et le des-A-fernène (DA5) avaient déjà été identifiés dans la coupe de Vasterival B (cf. partie IV.2.4.1), le dernier (DA6) montre un M^+ 328 et des fragments abondants aux m/z 313, 189 et 161, caractéristiques du des-A-urs-13(18)-ène (Corbet, 1980 ; Logan et Eglinton, 1994).

		Complexe ligniteux L1	SAOM inf.			SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
			Base	Paléosol*	Complexe ligniteux L2			
diterpanes /*n*-C_{31}	moyenne	0,17	0		< 0,01	0	0	0,1
	minimum	0	0	0	0	0	0	0
	maximum	1,08	0		< 0,01	0	0	1,08
DA1/*n*-C_{31}	moyenne	0,02	< 0,01		0,01	< 0,01	0,01	0,01
	minimum	< 0,01	0	0	0	0	0	0
	maximum	0,13	0,01		0,01	< 0,01	0,02	0,13
DA2/*n*-C_{31}	moyenne	0,02	< 0,01		0,01	< 0,01	0,01	0,01
	minimum	0	0	0	0	0	0	0
	maximum	0,06	0,01		0,01	0,01	0,02	0,06
DA3/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,01		< 0,01	0,01	0,01	0,01
	minimum	0.00	0	0	0	0	0	0
	maximum	0,04	< 0,01		0,01	0,01	0,02	0,04
DA4/*n*-C_{31}	moyenne	0,07	0,04		0,1	0,06	0,06	0,06
	minimum	0,02	0,01	0,03	0,09	0,03	0,03	0,01
	maximum	0,16	0,08		0,11	0,13	0,08	0,16
DA5/*n*-C_{31}	moyenne	0,09	< 0,01		0,02	< 0,01	0,02	0,05
	minimum	0	0	0	0,02	0	0	0
	maximum	0,56	0,01		0,03	0,01	0,03	0,56
DA6/*n*-C_{31}	moyenne	0,02	< 0,01		< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
	minimum	0	0	0	0	0	0	0
	maximum	0,09	< 0,01		0,01	< 0,01	0,01	0,09

Tableau VI.4 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des diterpanes tricycliques et des des-A-triterpènes (DA1 à DA6) observés au Phare d'Ailly. *seul un échantillon du paléosol des SAOM inf. a été analysé en géochimie moléculaire.

Les concentrations relatives de DA1 et DA6 montrent des évolutions très similaires (Fig. VI.5) et des valeurs s'échelonnant, respectivement, de 0 à 0,13 et de 0 à 0,9. Elles montrent un pic à la base du complexe ligniteux L1, suivi d'une baisse finissant au-dessus de la limite P/E. Les concentrations

relatives de DA1 et DA6 augmentent brutalement au sommet du complexe ligniteux L1 où elles atteignent leur maximum. Dans les SAOM et le Mb. des Craquelins, les deux biomarqueurs montrent des concentrations relatives très faibles (< 0,05 ; Tableau VI.4), voire nulles. On notera néanmoins quelques pics de concentrations : dans le complexe ligniteux L2, au sein des SAOM sup. et à la base du Mb. des Craquelins.

Les des-A-triterpènes DA2, DA3 et DA4 montrent des valeurs s'échelonnant, respectivement, de 0 à 0,06, de 0 à 0,04 et de 0,01 à 0,16 (Tableau VI.4). Au Phare d'Ailly, ces trois biomarqueurs ont des tendances similaires avec des valeurs relativement stables à la base du complexe ligniteux L1, suivies par une décroissance juste sous la limite P/E, qui mène à des valeurs presque nulles pour DA2 et DA3 au début de l'Eocène (Fig. VI.5). Le sommet du complexe ligniteux L1 montre les maxima des trois biomarqueurs, qui sont situés sous les pics de DA1 et DA6 (Fig. VI.5). Au-dessus du complexe L1, les DA2, DA3 et DA4 montrent les mêmes tendances que les DA1 et DA6, avec les mêmes pics dans le complexe ligniteux L2, au sein des SAOM sup. et à la base du Mb. des Craquelins. Il faut néanmoins noter que le DA5 est le seul des-A-triterpène dont les concentrations relatives dépassent 0,1 au-dessus du complexe L1.

Dans les sédiments du forage du Phare d'Ailly, le DA5 montre de plus fortes concentrations relatives que les autres des-A-triterpènes, avec des valeurs s'échelonnant de 0,05 à 0,56 (Tableau VI.4). Dans le complexe ligniteux L1, il montre les mêmes tendances que les DA2, DA3 et DA4, avec un maximum atteint dans le dernier lit de lignite (Fig. VI.5). Au-dessus du L1, il est caractérisé par des concentrations relativement faibles (< 0,05), voire nulles. S'il montre des pics de concentrations coïncidant avec ceux des autres des-A-triterpènes dans le complexe L2 et le Mb des Craquelins, il est absent de l'échantillon des SAOM sup. où est observé un autre pic important de des-A-triterpènes.

VI.1.4.4. Triterpènes pentacycliques

Plusieurs triterpènes pentacycliques ont pu être observés dans les fractions aliphatiques du Phare d'Ailly, les plus abondants étant les hopanes C_{29} à C_{31}. La somme des concentrations de ces molécules rapportée au *n*-C_{31} est montrée dans la Figure VI.6. Les valeurs de ce rapport varient entre 0,41 et 8,07 (moyenne de 3,62 ; Tableau VI.5), et sont particulièrement élevées dans le complexe ligniteux L1. La base de ce dernier est caractérisée par une augmentation de la concentration relative de hopanes, amenant à un pic (7,93) sous la limite P/E. La fin du Paléocène est marquée par une chute brutale des concentrations de hopanes, suivie, au début de l'Eocène, par une forte augmentation jusqu'à atteindre un pic (8,07) dans le paléosol situé sous le lit d'argile laminée (40,5 m ; Fig. VI.6). Les valeurs diminuent ensuite graduellement dans le reste du complexe L1, jusqu'à atteindre 0,41 à la base des SAOM. Dans les SAOM inf., les concentrations en hopanes sont marquées par une tendance à

l'augmentation qui se poursuit jusqu'au complexe ligniteux L2. Les SAOM sup. montrent d'abord des valeurs stables de concentrations relatives en hopanes, puis un pic (6,35), avant de diminuer fortement pour atteindre 1,42 dans le dernier échantillon du Mb. des Craquelins.

		Complexe ligniteux L1	SAOM inf.		Complexe ligniteux L2	SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
			Base	Paléosol*				
hopanes/ *n*-C_{31}	moyenne	4,64	1,56	2	4,06	3,11	2,02	3,62
	minimum	1,79	0,41		3,13	1,42	0,85	0,41
	maximum	8,07	2,3		4,99	6,35	3,2	8,07
Ol1/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
	minimum	0	0		0,01	0	0	0
	maximum	0,04	0,01		0,01	0,01	< 0,01	0,04
Ol2/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,02	0,01
	minimum	0	0,01		0	0	0	0
	maximum	0,01	0,02		0,01	0,03	0,03	0,03
Ol3/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0	< 0,01
	minimum	0	0		0	0,01	0	0
	maximum	0,02	0,03		< 0,01	0,02	0	0,03
Neo/*n*-C_{31}	moyenne	0,3	0	0	0,02	0	0,07	0,17
	minimum	0	0		0	0	0	0
	maximum	1,05	0		0,04	0	0,15	1,05
Fer/*n*-C_{31}	moyenne	0,25	0,02	0	0,02	0,06	0,07	0,15
	minimum	0,03	0		0,01	0	0	0
	maximum	1,01	0,04		0,03	0,12	0,13	1,01
Hop/*n*-C_{31}	moyenne	1,01	0	0	0,07	0	0,3	0,56
	minimum	0	0		0	0	0	0
	maximum	3,66	0		0,14	0	0,6	3,66
Ono/*n*-C_{31}	moyenne	1,23	0,1	0,18	0,21	0,12	0,1	0,72
	minimum	0,23	0,06		0,16	0,07	0,07	0,04
	maximum	5,16	0,15		0,25	0,25	0,14	5,16

Tableau VI.5 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des triterpènes pentacycliques observés au Phare d'Ailly. *seul un échantillon du paléosol des SAOM inf. a été analysé en géochimie moléculaire.

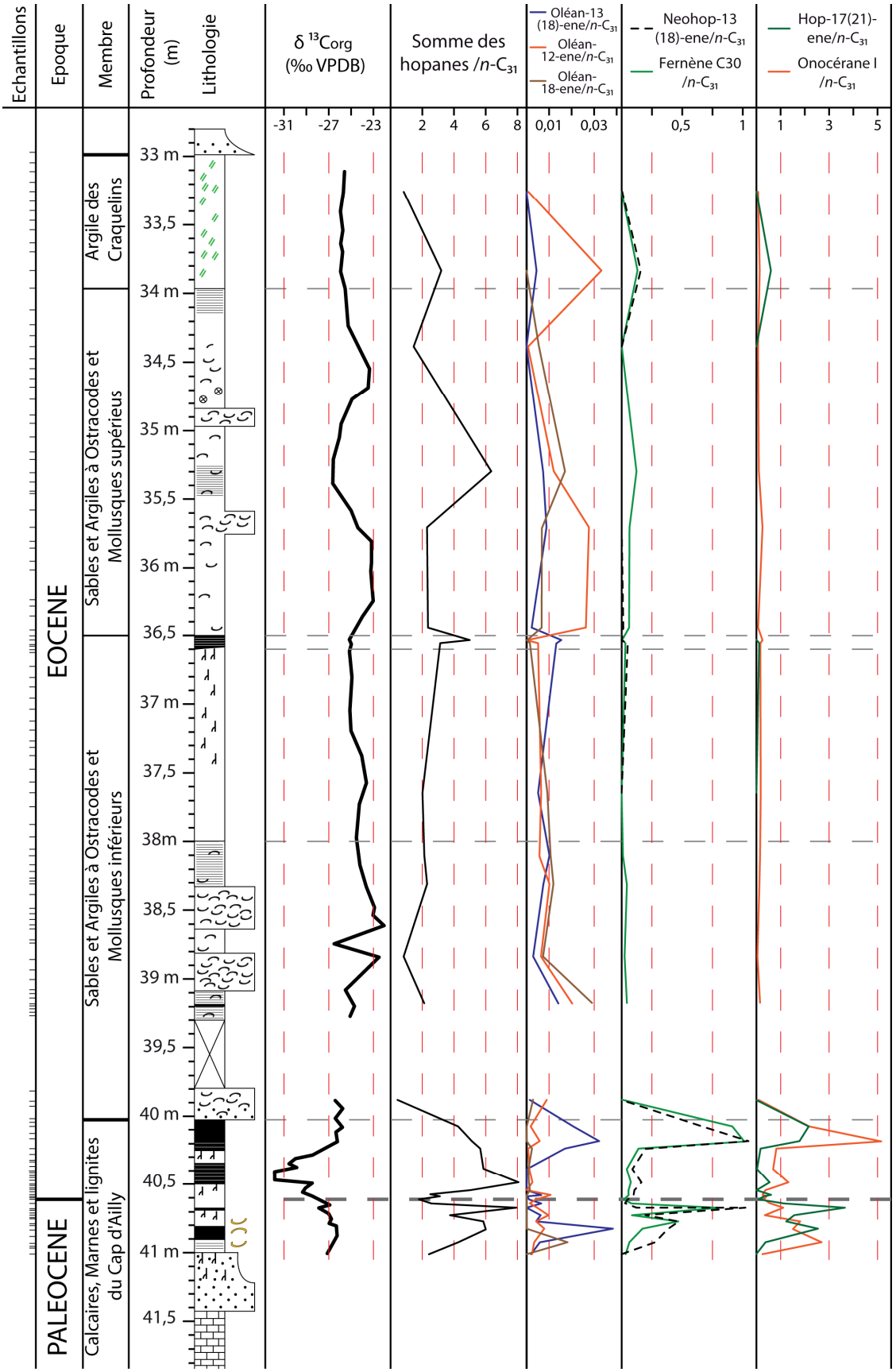


Figure VI.6 : Evolution des concentrations relatives de la somme des hopanes, des isomères de l'oléanène, du neohop-13(18)-ène, du fernène C30, du hop-17(21)-ène et de l'onocérane I dans le forage carotté du Phare d'Ailly

Trois triterpènes pentacycliques absents des échantillons de Vasterival B sont présents au Phare d'Ailly. Ils montrent des M^+ 410, caractéristiques d'un triterpène pentacyclique comportant une insaturation, et des fragments abondants aux m/z 218, 203 et 204 indiquant un clivage du cycle C typique des structures oléanènes (Djerassi *et al*., 1962). La comparaison de leurs spectres de masse et leurs temps de rétention à des données publiées (Ageta *et al*., 1987) suggère que ces molécules sont l'olean-13(18)-ène (Ol1), l'olean-12-ène (Ol2) et l'olean-18-ène (Ol3). Les concentrations relatives de ces molécules sont relativement faibles au Phare d'Ailly où elles ne dépassent jamais 0,04 (Fig. VI.6 ; Tableau VI.5). A la fin du Paléocène, les concentrations d'Ol1 et Ol3 montrent d'abord un pic avant de décroître jusqu'au début de l'Eocène, tandis que celles d'Ol2 sont relativement stables jusqu'au début de l'Eocène, où elles deviennent presque nulles. La fin du complexe L1 est caractérisée par des concentrations relatives stables pour Ol3, en légère augmentation pour Ol2 et en forte augmentation pour Ol1, qui y atteint un pic (0,03). Le début des SAOM inf. montre d'abord une forte baisse de la concentration en Ol1, suivie par une hausse pour les trois molécules. Le reste des SAOM inf. et le L2 présentent une baisse des concentrations en Ol2 et Ol3 ainsi qu'une relative stabilité de celles en Ol1. La première partie des SAOM sup. est marquée par un pic de concentrations en Ol2, et, dans une moindre mesure, en Ol1 et Ol3. Immédiatement au-dessus, alors que les courbes d'Ol1 et Ol2 amorcent une baisse, celle d'Ol3 atteint un pic (35,3 m) pour ensuite diminuer. Le Mb des Craquelins est caractérisé par la disparition d'Ol3 et des pics de concentration d'Ol1 et Ol2 à la base.

Comme à Vasterival B, les échantillons du Phare d'Ailly ont révélé la présence de Néohop-13(18)-ène (Neo), de fernène C30 (Fer) et de hop-17(21)-ène (Hop). Les concentrations relatives de ces biomarqueurs montrent des tendances similaires dans le complexe ligniteux L1 avec des valeurs variant de 0 à 1,01 pour le Fer (moyenne de 0,15), de 0 à 1,05 pour le Neo (moyenne de 0,17), et de 0 à 3,66 pour le Hop (moyenne de 0,56 ; Fig. VI.6 ; Tableau VI.5). La base du L1 est ainsi marquée par une forte augmentation, en deux temps, des concentrations de ces trois molécules, qui atteignent un pic juste sous la limite P/E. Une forte baisse à la limite P/E, suivie par des valeurs relativement stables au début de l'Eocène sont constatées. Enfin, le dernier lit ligniteux du complexe est caractérisé par un pic de concentrations des trois biomarqueurs. Au-dessus du complexe L1, les concentrations en Neo et en Hop sont très faibles voire nulles. Elles montrent néanmoins un pic à la base du Mb. des Craquelins. De l'autre côté, le Fer présente deux pics de concentrations relatives : au sein des SAOM sup. et à la base du Mb. des Craquelins, situés entre des intervalles de relative stabilité.

Enfin, l'onocérane I (Ono) a aussi été observé dans les échantillons du forage du Phare d'Ailly. Les concentrations relatives de cette molécule, reportées dans la figure VI.6, varient entre 0,04 et 5,16 (moyenne de 0,72 ; Tableau VI.5). Après un pic (2,69) à la base du complexe L1, les concentrations en Ono diminuent jusqu'à la limite P/E. Au-dessus, elles augmentent progressivement puis brusquement

pour atteindre leur maximum dans le dernier lit de lignite. Les valeurs chutent ensuite jusqu'à la base des SAOM. Vers le haut, les concentrations relatives d'Ono sont relativement stables (autour de 0,2) jusqu'au dernier échantillon dans le Mb des Craquelins.

VI.1.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes

La composition isotopique du carbone des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29} est présentée figure VI.7. Les valeurs varient de –28,22 à –32,87 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –28,05 à –33,77 ‰ pour le *n*-C_{27} et de –27,17 à –31,94 ‰ pour le *n*-C_{29} (Tableau VI.6). Deux échantillons exceptés, le *n*-C_{25} n'est jamais le plus appauvri en carbone 12 des *n*-alcanes, cette caractéristique étant montrée alternativement par le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}. Les valeurs de $\delta^{13}C$ trois *n*-alcanes montrent quasiment les mêmes tendances dans les sédiments de ce site. Dans le complexe L1, ils montrent d'abord des $\delta^{13}C$ qui augmentent jusqu'à environ 40,8 m. Un pic négatif est observé à 40,68 m, immédiatement sous un pic positif à 40,63 m. Les valeurs de $\delta^{13}C$ *n*-alcanes amorcent ensuite une forte diminution, se terminant à 40,56 m : de –29,69 à –32,63 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –30,36 à –33,65 pour le *n*-C_{27}, et de –30,15 à –31,65 pour le *n*-C_{29}. Ces données plaident donc pour une limite P/E positionnée vers 40,6 m, et pour une amplitude de CIE de –2,94 ‰, de –3,29 ‰ ou de –1,5 ‰, respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (selon la méthode de Manners *et al*., 2013a).

Les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes restent très négatives jusqu'au dernier lit de lignite du complexe L1, où elles atteignent –28,22 ‰, –28,05 ‰ et –27,17 ‰, respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}. Dans les SAOM, elles montrent une tendance négative qui se termine dans le L2 : –30,05 ‰, –31,32 ‰ et –30,67 ‰ respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. VI.7). Les SAOM sup. montrent des valeurs de $\delta^{13}C$ plus positives, au-dessus de -30 ‰ pour les trois *n*-alcanes, qui sont entrecoupées d'un pic négatif à 35,35 m de profondeur : –31,22 ‰, –32,18 ‰ et –31,27 ‰ respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. VI.7). Enfin, le Mb des Craquelins est caractérisé par un pic négatif à sa base et un positif à son sommet.

		Complexe ligniteux L1		SAOM inf.			SAOM sup.	Membre des Craquelins	Total
		Paléocène	Eocène	Base	Paléosol *	Complexe ligniteux L2			
$\delta^{13}C$ *n*-C_{25} (‰ VPDB)	moyenne	–30,1	–31,1	–29,3	–29,7	–29,4	–29,6	–30,7	–30,2
	minimum	–30,8	–32,9	–29,6		–30	–31,2	–31,7	–32,9
	maximum	–29,4	–28,2	–28,2		–28,7	–28,8	–29,7	–28,2
$\delta^{13}C$ *n*-C_{27} (‰ VPDB)	moyenne	–30,3	–31,8	–29,3	–30,1	–30,6	–30,2	–31,2	–30,6
	minimum	–30,9	–33,8	–29,6		–31,3	–32,2	–32,1	–33,8
	maximum	–29,1	–28,0	–28,8		–29,8	–29,2	–30,3	–28,0
$\delta^{13}C$ *n*-C_{29} (‰ VPDB)	moyenne	–30,2	–30,5	–29,7	–29,6	–30,6	–30	–30,6	–30,2
	minimum	–31,5	–31,9	–29,8		–30,7	–31,3	–31,1	–31,9
	maximum	–29,25	–27,2	–29,5		–30,6	–29,6	–30,1	–27,2
δD *n*-C_{27} (‰ VSMOW)	moyenne	–172,3	–176,7	–141,4	–175,5	–172,4	–158,5	–159	–165,7
	minimum	–186,6	–202,2	–164,5		–183,7	–185,2	–181,9	–202,2
	maximum	–157	–155	–115,4		–161,2	–114,2	–136,1	–114,2
δD *n*-C_{29} (‰ VSMOW)	moyenne	–182,9	–185,7	–146,3	–183,3	–173,9	–160,4	–164,2	–172,7
	minimum	–194,8	–201,7	–162,4		–184,1	–177,3	–185,3	–201,7
	maximum	–168,8	–172,6	–123,2		–163,8	–119,4	–143,2	–119,4

Tableau VI.6 : Moyennes, minima et maxima des $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes à chaînes longues au Phare d'Ailly. *seul un échantillon du paléosol des SAOM inf. a été analysé en géochimie moléculaire.

VI.1.6 δD des *n*-alcanes

Les évolutions des compositions isotopiques en hydrogène des *n*-alcanes *n*-C_{27} et *n*-C_{29} sont montrées Figure VI.7. Les valeurs varient de –114,21 à –202,24 ‰ pour le *n*-C_{27}, et de –119,5 à –201,7 ‰ pour le *n*-C_{29} (Tableau VI.6), ce dernier étant généralement plus appauvri en deutérium que le *n*-C_{27}. Dans les sédiments du forage du Phare d'Ailly, les deux *n*-alcanes montrent des tendances quasiment identiques. La partie paléocène (selon la courbe de $\delta^{13}C_{org}$) du complexe L1 est caractérisée par une alternance de pics positifs et négatifs des δD des deux *n*-alcanes, l'amplitude de ces pics pouvant atteindre 20 ‰. La limite P/E (selon la courbe de $\delta^{13}C_{org}$) est marquée par une baisse de 30 ‰ du δD des deux *n*-alcanes qui atteignent leurs minima.

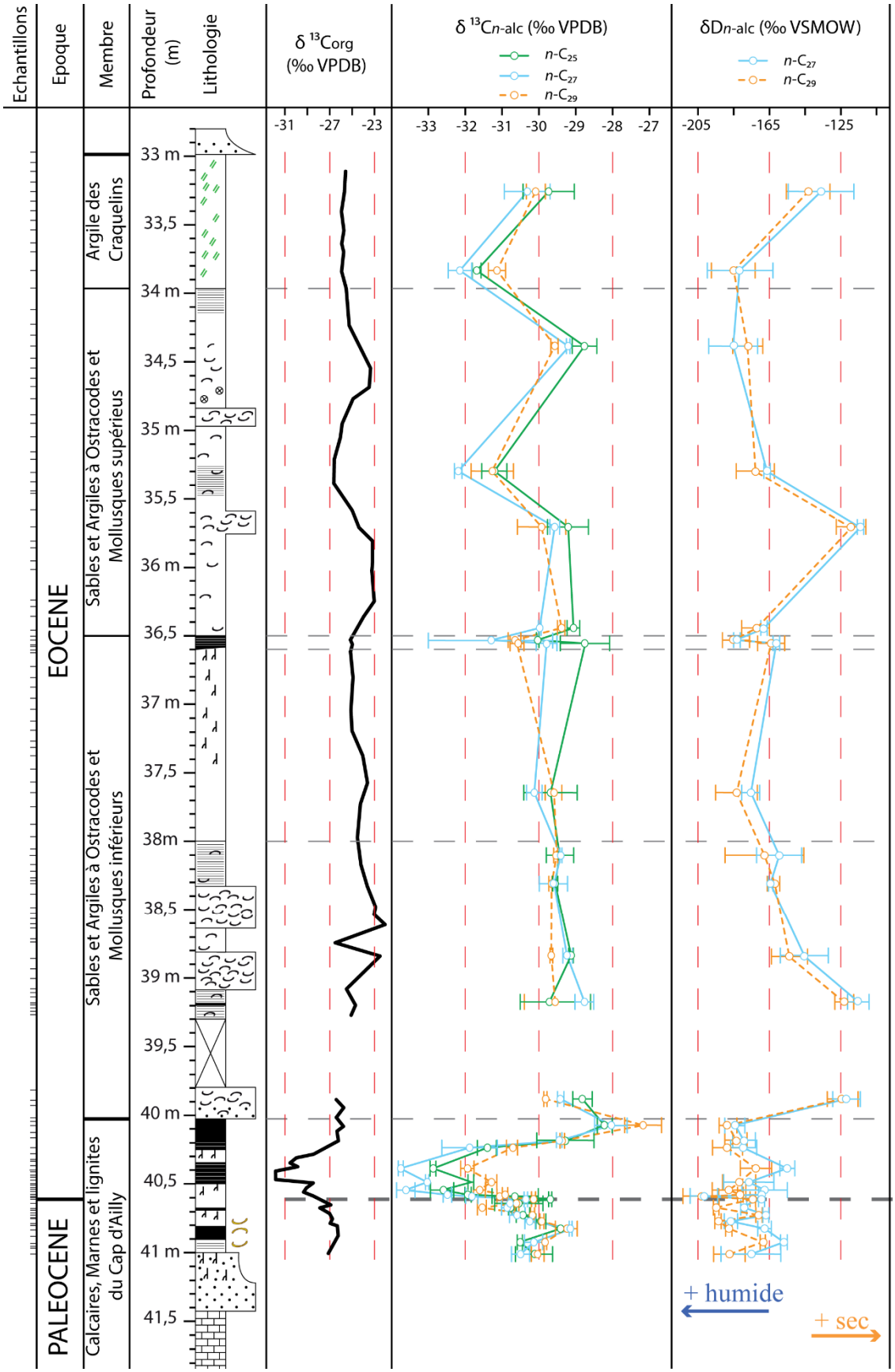


Figure VI.7 : $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes du forage du Phare d'Ailly. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard basée sur des analyses dupliquées ($\delta^{13}C$) et tripliquées (δD). La limite P/E indiquée est celle déduite du $\delta^{13}C_{org}$.

La suite du complexe ligniteux L1 est caractérisée par une remontée des deux valeurs jusqu'à 40,4 m : –155 ‰ et –173 ‰, respectivement pour le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}. Les trois derniers échantillons du complexe L1 sont marqués par des δD moyens de –180 ‰ et de –184 ‰, respectivement pour le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}. La base des SAOM inf. est caractérisée par deux échantillons où les valeurs de δD des *n*-alcanes sont supérieures à –120 ‰. Entre 39,2 m et le complexe ligniteux L2, les deux *n*-alcanes montrent des valeurs de δD qui diminuent pour atteindre environ –184 ‰. La base des SAOM sup. est, elle aussi, caractérisée par des valeurs de δD supérieures à –120 ‰. Les compositions isotopiques des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} diminuent entre 35,7 m et la base du Mb des Craquelins où elles atteignent respectivement –182 ‰ et – 185 ‰. L'échantillon le moins profond montre lui des valeurs plus positives : –136 ‰ et – 143 ‰ respectivement pour le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. VI.7).

VI.2 Forage de Beaurains

VI.2.1 Géochimie du sédiment total

Les valeurs de carbone organique (Leco) des échantillons de Beaurains varient entre 0,02 (éch. 9,05 ; Mb de Rivecourt) et 21,1 % (éch. 5,58 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 4,24 % (Fig. VI.8 ; Tableau VI.7). Le CO est très faible dans la partie inférieure du Mb de Rivecourt où la moyenne est de 0,05 %. A partir de 8 m, le CO amorce une hausse, passant de 0,02 à 0,65 %, qui se poursuit jusqu'à la base du Mb de Muirancourt (éch. 5,58) où on observe les valeurs maximales. Les valeurs décroissent de 5,58 à 3,78 m où elles atteignent 1,14 %. Vers le haut, cette baisse est suivie d'une augmentation du CO qui se termine avec l'échantillon 2,26 (6,11 %).

		Membre de Rivecourt	Membre de Muirancourt	Total
CO (%)	moyenne	0,21	6,48	4,24
	minimum	0,02	1,1	0,02
	maximum	0,65	21,1	21,1
COT (%)	moyenne	0,28	5,5	4,55
	minimum	0,04	1	0,04
	maximum	0,51	17,35	17,35
IH (mg d'HC/g COT)	moyenne	24	108	93
	minimum	4	18	4
	maximum	43	167	167
IO (mg de CO2/g COT)	moyenne	232	87	113
	minimum	160	60	60
	maximum	305	128	305
$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	moyenne	–25,7	–27,5	–27
	minimum	–25,9	–30,1	–30,1
	maximum	–25,4	–26,3	–25,4

Tableau VI.7 : Moyennes, minima et maxima des CO, COT, IH, IO et $\delta^{13}C_{org}$ à Beaurains.

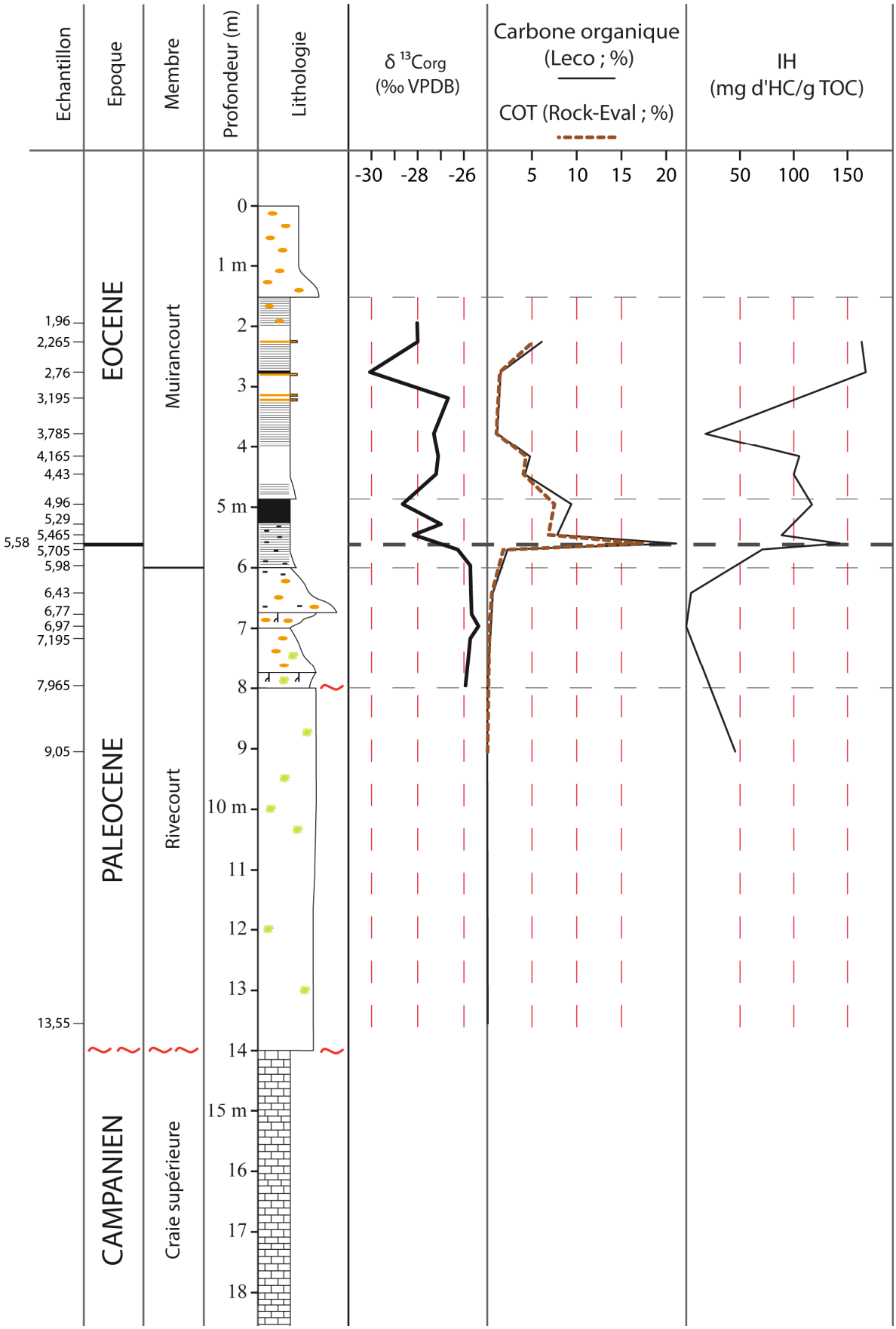


Figure VI.8 : Courbes du $\delta^{13}C_{org}$, du carbone organique et de l'indice d'hydrogène du forage carotté de Beaurains.

Les analyses Rock-Eval ont révélé des valeurs de COT proches de celles du CO et montrant les mêmes tendances (Fig. VI.8). Elles s'échelonnent de 0,04 (éch. 9,05 ; Mb de Rivecourt) à 14,6 % (éch. 5,58 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 4,55 % (Fig. VI.8 ; Tableau VI.7). A Beaurains, les valeurs de Tmax sont toutes inférieures à 440°C, indiquant une MO immature qui n'a subi qu'un enfouissement limité (Espitalié et al., 1985a). Les valeurs d'IH, toutes inférieures à 200 mg d'HC/g COT, varient entre 4,4 (éch 6,43 ; Mb de Rivecourt) et 167 mg d'HC/g COT (éch. 2,76 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 93 mg d'HC/g COT (Fig. VI.8). Les échantillons des Membres de Rivecourt sont caractérisés par une tendance à la baisse et des valeurs inférieures à 50 mg d'HC/g COT. La base du Mb de Muirancourt est marquée par une augmentation importante des valeurs d'IH amenant à un pic (143 mg d'HC/g COT) à la limite P/E. Entre 5,5 et 4 m, les valeurs sont relativement stables avec une moyenne de 103 mg d'HC/g COT. Plus haut, on observe une baisse des valeurs d'IH, suivie d'une hausse importante amenant aux plus fortes valeurs du site.

Les valeurs d'IO varient entre 60 (éch 4,43 ; Mb de Muirancourt) et 305 mg de CO_2/g COT (éch. 9,05 ; Mb de Rivecourt) et montrent une moyenne de 113 mg de CO_2/g COT (Fig. VI.8 ; Tableau VI.7). L'IO moyen est de 232 mg de CO_2/g COT pour le Mb de Rivecourt et de 86 mg de CO_2/g COT pour le Mb de Muirancourt. Reportés dans un diagramme de Van Krevelen modifié (Fig. VI.9), les échantillons de Beaurains sont majoritairement situées dans le champ du Type III, indiquant une contribution majoritaire des végétaux supérieurs (Espitalié et al., 1985a). 3 échantillons du Mb de Muirancourt indiquent un mélange de Types II et III (Fig. VI.9), suggérant une contribution mineure de la MO marine et/ou lacustre (Espitalié et al., 1985a).

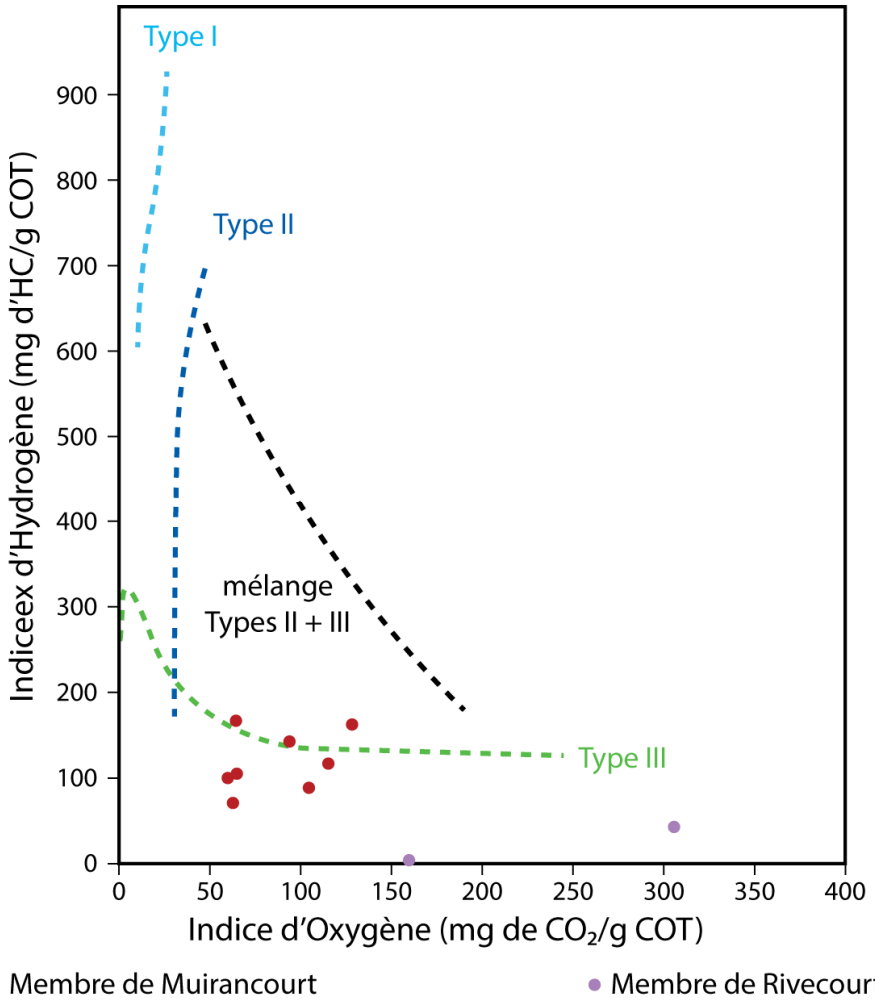


Figure VI.9 : Echantillons de Beaurains placés dans un diagramme IH (indice d'hydrogène)/IO (indice d'oxygène).

VI.2.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale

17 échantillons ont été retenus pour des analyses isotopiques du carbone de la MO totale, dont 5 dans le Mb de Rivecourt et 12 dans celui de Muirancourt.

Les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ présentées dans la Figure VI.8, s'échelonnent de –25,73 à –30,08 ‰ (moyenne de –27 ‰ ; Tableau VI.7). Dans le Membre de Rivecourt, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ varient peu : entre –25,36 et –25,93 ‰ (moyenne de –25,7 ‰). Entre 5,98 et 4,96 m, le $\delta^{13}C_{org}$ montre une forte baisse, passant de –25,73 à –28,68 ‰. Celle-ci est interprétée comme étant l'initiation de la CIE, ce qui permet de placer la limite P/E à environ 5,8 m. Selon la méthode de Manners *et al*. (2013a), la CIE a une magnitude de –2,95 ‰ dans ce site. Au-dessus de cette initiation, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ remontent jusqu'à atteindre –26,66 ‰ dans l'échantillon 3,195. Une seconde forte baisse est ensuite constatée, qui amène au minimum du site (éch. 2,76). Ce dernier est suivi par une remontée d'environ 2 ‰ des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$, qui restent stables au sommet du forage.

VI.2.3 Palynofaciès

11 échantillons de Beaurains ont été retenus pour les observations de palynofaciès, dont 8 dans le Mb de Muirancourt et 3 dans le Mb de Rivecourt. Dans ce dernier, l'échantillon 13,55 s'est révélé trop pauvre en MO pour que je puisse effectuer un comptage représentatif. Les principaux résultats de palynofaciès de Beaurains sont présentés dans la Figure VI.10 et le Tableau VI.8.

VI.2.3.1. Paléocène terminal

Les trois échantillons situés sous la limite P/E (2 du Mb de Rivecourt et 1 du Mb de Muirancourt) sont dominés par la MOA diffuse avec une moyenne de 71 % (Fig. VI.10). La MO gélifiée représente aussi une part importante des faciès organiques de ces échantillons avec une moyenne de 20,5 %. Les trois échantillons montrent de très faibles proportions de MOA fluorescente (moins de 0,15 %) et de *Botryococcus* (moins de 0,05 %). L'échantillon 5,705 se distingue des deux du Mb de Rivecourt par sa proportion de spores et pollen (1,75 %). Enfin, les échantillons 6,43 et 5,705 montrent des abondances relatives de phytoclastes translucides supérieures à 1,2 %.

Parmi les autres classes de particules, la proportion de fragments ligno-cellulosiques bruns oscille entre 0,02 et 1,15 % (0,5 % en moyenne), celle des phytoclastes opaques entre 0,1 et 0,37 % (0,23 % en moyenne) et celle des particules d'ambre entre 0 et 0,1 % (0,04 % en moyenne).

VI.2.3.2. Partie éocène du Membre de Muirancourt

A Beaurains, la limite P/E est caractérisée par une forte baisse des proportions de MOA diffuse (de l'ordre de 75 %) coïncidant avec une hausse des proportions MO gélifiées (70 %) et, dans une moindre mesure, de MOA fluorescente (8,8 % ; Fig. VI.10). Les trois échantillons au-dessus de la limite P/E sont marqués par des proportions relativement stables de MO gélifiée (moyenne de 93 %), de MOA diffuse (moyenne de 0,7 %). Au-dessus, les proportions de MOA diffuse augmentent pour atteindre une moyenne de 59 % entre 4,5 et 3,75 m. Cette hausse coïncide avec une baisse des proportions de MO gélifiée, qui atteignent 37 % de moyenne dans le même intervalle. L'échantillon le plus haut montre des proportions de 90 % pour la MO gélifiée et de 7 % pour la MOA diffuse. Après un pic (8,8 %) à la limite P/E les proportions de MOA fluorescente diminuent pour atteindre 0,4 %. Vers le haut, les abondances relatives de MOA fluorescente restent relativement stables avec une moyenne de 0,9 %. Les proportions de *Botryococcus* sont relativement stables au-dessus de la limite P/E (moyenne de 0,3 %), excepté un pic (1,36 %) dans l'échantillon 4,43. Les proportions spores/pollen et les phytoclastes translucides montrent des tendances similaires au-dessus de la limite P/E avec : (i) une baisse entre la limite P/E et 4,9 m ; (ii) des pics d'abondances (0,9 % pour les phytoclastes translucides et 0,7 % pour les spores/pollen) entre 4,5 et 4 m de profondeur ; (iii) de faibles valeurs dans

l'échantillon 3,75 ; et (iv) des valeurs plus élevées dans l'échantillon 2,28 (1,45 % pour les phytoclastes translucides et 0,25 % pour les spores/pollen).

		Membre de Rivecourt*	Membre de Muirancourt	Total
MOg (%)	moyenne	31,1	62	55,8
	minimum	22,3	18	18
	maximum	39,8	97	97
MOAd (%)	moyenne	67,1	33,2	40
	minimum	57,6	0	0
	maximum	76,6	76,3	77
MOAf (%)	moyenne	0,1	1,8	1,4
	minimum	0	< 0,1	0
	maximum	0,1	8,8	8,8
Pediastrum (%)	moyenne	0	< 0,1	< 0,1
	minimum	0	0	0
	maximum	0	< 0,1	< 0,1
dinokystes (%)	moyenne	0	0	0
	minimum	0	0	0
	maximum	0	0	0
spores/pollen (%)	moyenne	0,1	0,6	0,5
	minimum	0,1	0,1	0,1
	maximum	0,2	1,7	1,7

Tableau VI.8 : Moyennes, minima et maxima des principaux groupes de palynofaciès observés à Beaurains. * l'échantillon 13,55 du Mb de Rivecourt n'a pas permis de comptage surfacique fiable.

Parmi les autres classes de particules, il faut noter que l'échantillon 5,58 est marqué par des proportions d'ambre de 2,3 %, soit les plus importantes observées de tous les sites étudiés. Les particules d'ambre sont absentes des autres échantillons éocènes. La proportion de fragments ligno-cellulosiques bruns oscille entre 0,11 et 0,56 % (0,3 % en moyenne) et celle des phytoclastes opaques entre 0,07 et 0,67 % (0,38 % en moyenne).

Il faut noter que, contrairement aux autres sites étudiés dans cette thèse, le forage de Beaurains n'a révélé que très peu de *Pediastrum* et aucun kyste de dinoflagellé.

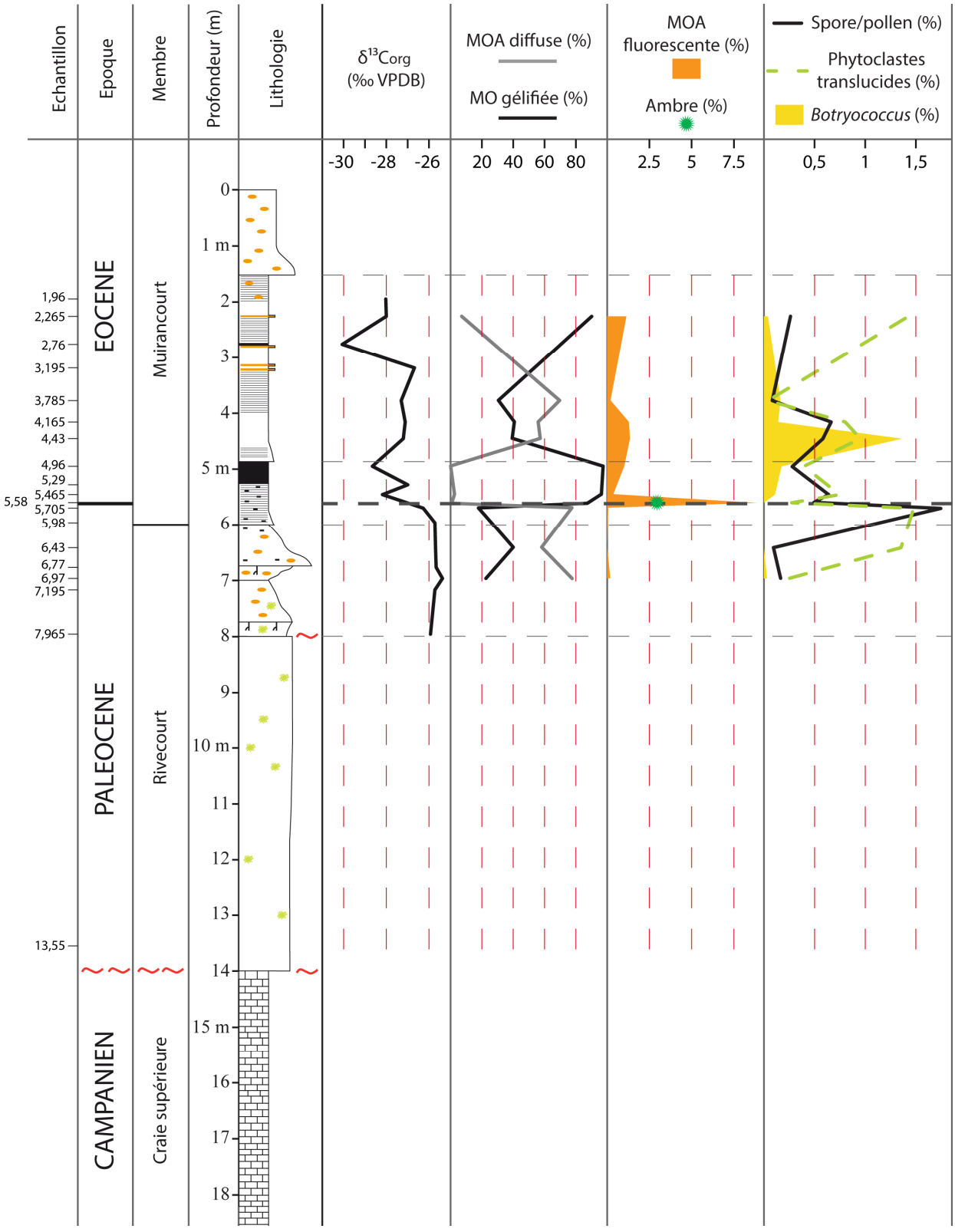


Figure VI.10 : Abondances relatives des principaux groupes de palynofaciès observés dans le forage de Beaurains, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

VI.2.4 Géochimie moléculaire

Dans le forage carotté de Beaurains les 11 fractions aliphatiques étudiées ont révélé 157 molécules différentes, dont 114 identifiées et 46 quantifiées. Ces dernières peuvent être divisées en plusieurs groupes.

VI.2.4.1. n-alcanes

Les échantillons de Beaurains sont tous dominés par les *n*-alcanes *n*-C_{17} à *n*-C_{35}. Les séries de *n*-alcanes sont majoritairement composées de *n*-alcanes à chaînes longues avec une prédominance des chaînes à nombre impair de carbone, suggérant un apport significatif de MO provenant de végétaux supérieurs (Eglinton *et al*., 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967).

Le CPI montre des valeurs variant de 1,6 à 2,69 (moyenne de 2 ; Fig. VI.11 ; Tableau VI.9), confirmant la contribution importante des végétaux supérieurs à la MO totale (Van Dongen *et al*., 2006). Le seul échantillon de la base du Mb de Rivecourt est caractérisé par un CPI de 1,68. Les valeurs de CPI sont relativement stables entre 8 et 5 m de profondeur où la moyenne est de 2. Les plus faibles CPI (1,6) sont observés dans les échantillons 4,165 et 4,43. Ils sont stratigraphiquement suivis par une augmentation amenant à 2,69 dans l'échantillon 2,28. Seuls 4 échantillons montrent des valeurs de CPI supérieures à 2 : un dans le Mb de Rivecourt et trois dans le Mb de Muirancourt. Les faibles valeurs observées dans les autres échantillons pouvant être liées à une activité bactérienne importante (Stefanova *et al*., 1995), il faudra être particulièrement prudent avant d'interpréter le signal moléculaire ou isotopique dans ces échantillons.

Le P_{aq} montre des valeurs plus importantes que dans le secteur du Cap d'Ailly s'échelonnant de 0,31 à 0,43 (moyenne de 0,36 ; Fig.VI.11 ; Tableau VI.9) indiquant une contribution significative des macrophytes émergés et aquatiques dans tous les échantillons (Ficken *et al*., 2000). Quatre échantillons (1 dans le Mb de Rivecourt et 3 dans celui de Muirancourt) montrent des valeurs de P_{aq} supérieures ou égales à 0,4, indicatrice d'une forte contribution des végétaux aquatiques (Ficken *et al*., 2000). A part une baisse entre les échantillons 6,97 et 6,43, la fin du Paléocène est marquée par une hausse du P_{aq}. Entre 4,9 et 5,6 m de profondeur, les valeurs de P_{aq} sont plus basses (0,32 ; Fig. VI.11). L'échantillon 4,43 est marqué par un pic de P_{aq} (0,43), suivi stratigraphiquement par une baisse jusqu'à l'échantillon 2,28.

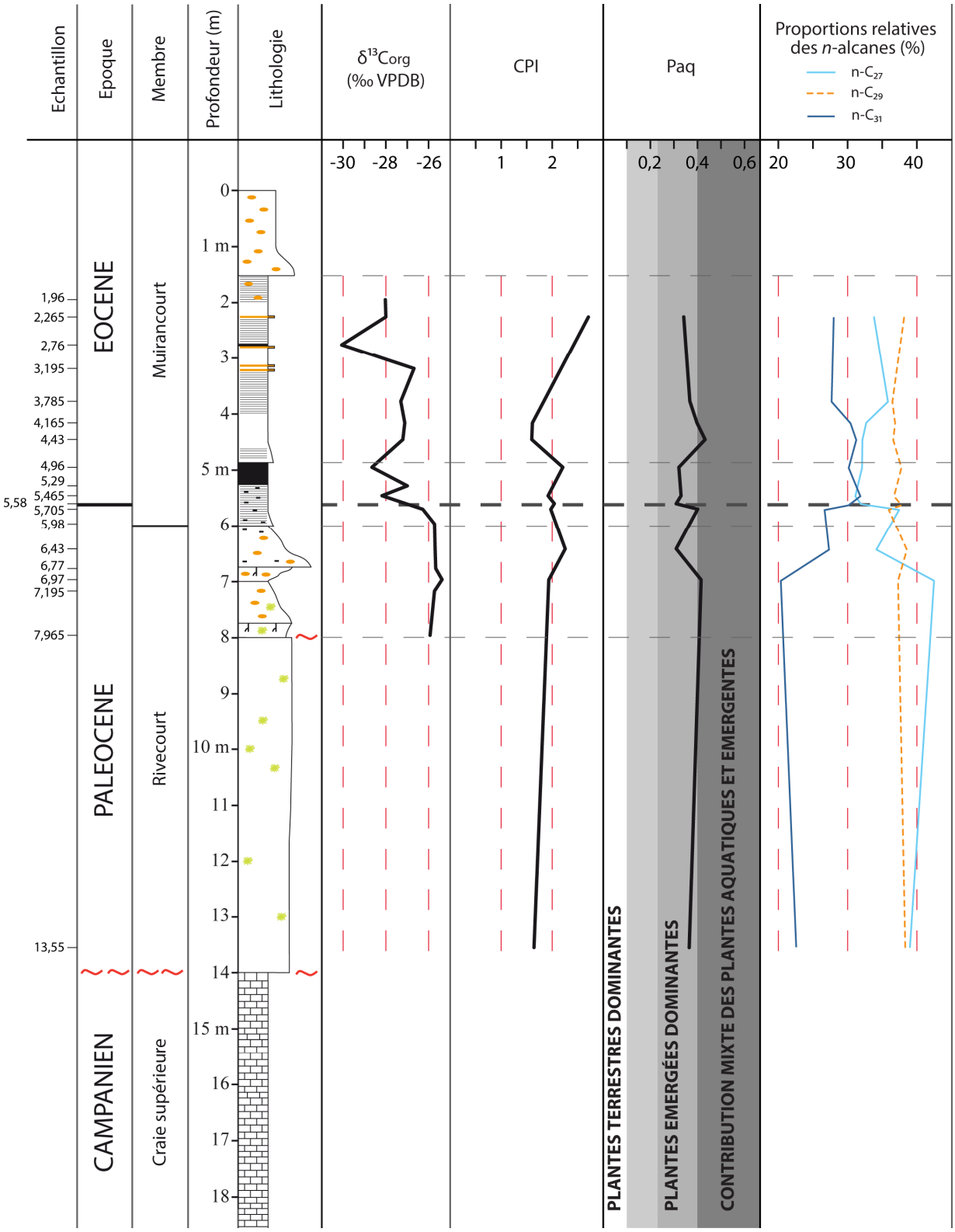


Figure VI.11 : Indice de préférence du carbone (CPI), rapport plantes terrestres/aquatiques et concentrations relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} du forage carotté de Beaurains, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

Les concentrations relatives de *n*-alcanes à Beaurains, présentées Fig. VI.11, montrent une dominance des *n*-C_{27} et *n*-C_{29}, ce dernier étant le plus abondant dans 8 échantillons sur 11. Entre les échantillons 13,55 et 6,97, une augmentation des proportions de *n*-C_{27} est observée. Elle se fait au détriment de celles des *n*-C_{29} et *n*-C_{31}. La fin du Paléocène est marquée par une forte augmentation des proportions de *n*-C_{31} menant à un pic (31,86 %) au début de l'Eocène. Cette augmentation coïncide avec une stabilité relative des proportions de *n*-C_{29} (moyenne de 37,5 %) et une forte baisse de celles du *n*-C_{27}, qui atteignent un minimum (31,37) dans l'échantillon 5,465. Le reste du Mb de Muirancourt montre une stabilité relative des proportions du *n*-C_{29} (moyenne de 37 %), une faible baisse de celles du *n*-C_{31} (de l'ordre de 3 %) et une faible hausse de celles du *n*-C_{27} (de l'ordre de 2 %).

		Membre de Rivecourt	Membre de Muirancourt	Total
CPI	moyenne	1,9	2	2
	minimum	1,7	1,6	1,6
	maximum	2,2	2,7	2,7
P_{aq}	moyenne	0,37	0,38	0,36
	minimum	0,31	0,31	0,31
	maximum	0,42	0,43	0,43
n-C_{27} x 100 / (*n*-C_{27} + *n*-C_{29} + *n*-C_{31}) (%)	moyenne	38,5	33,4	34,8
	minimum	34,1	31,4	31,4
	maximum	42,4	37,4	42,4
n-C_{29} x 100 / (*n*-C_{27} + *n*-C_{29} + *n*-C_{31}) (%)	moyenne	38,1	37	37,3
	minimum	37,3	36	36
	maximum	38,5	38,1	38,5
n-C_{31} x 100 / (*n*-C_{27} + *n*-C_{29} + *n*-C_{31}) (%)	moyenne	23,4	29,5	27,8
	minimum	20,3	26,7	20,3
	maximum	27,3	31,9	31,9

Tableau VI.9 : Moyennes, minima et maxima des CPI, P_{aq} et proportions des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} du forage de Beaurains.

L'échantillon 5,465 excepté, où la proportion de *n*-C_{31} est supérieure à celle du *n*-C_{27}, la dominance des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} dans les sédiments de Beaurains suggère que la paléovégétation n'a pas souffert de longues périodes de sècheresse (Rommerskirchen *et al*., 2003).

VI.2.4.2. Diterpanes tricycliques

Cinq diterpènes tricycliques ont pu être observés dans le forage de Beaurains, dont trois déjà vus dans le secteur du Cap d'Ailly : le pimarane (Otto *et al*., 1997), le sandaracopimarane (Snowdon, 1978) et un diterpane C_{20} non-identifié. Les deux autres sont : l'abiétane (Chaffee, 1983) caractérisé par un M^+ 276 et des fragments abondants m/z 163, 123 et 191 et le kaurane (Noble *et al*., 1985) caractérisé par un M^+ 274 et des fragments abondants m/z 123, 259 et 274.

La somme des concentrations de ces diterpanes rapportée à la concentration de *n*-C_{31} est montrée dans la Figure VI.12. Elle est très faible dans le forage de Beaurains, où elle ne dépasse 0,01 que dans l'échantillon 5,58, et varie de 0 à 0,146 (Tableau VI.10). La somme des concentrations de diterpanes est nulle jusqu'à l'échantillon 5,705 où elle augmente jusqu'à l'échantillon 5,58. Elle diminue entre 5,6 et 3,8 m où elle est presque nulle. Vers le haut, elle augmente ensuite faiblement pour atteindre 0,003 dans l'échantillon 2,28.

		Membre de Rivecourt	Membre de Muirancourt	Total
diterpanes/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,02	0,02
	minimum	0	< 0,01	0
	maximum	0	0,15	0,15
DA1/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,04	0,03
	minimum	< 0,01	< 0,01	0
	maximum	0,01	0,12	0,12
DA2/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,02	0,01
	minimum	0	< 0,01	0
	maximum	< 0,01	0,04	0,04
DA3/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,03	0,03
	minimum	0	0	0
	maximum	0,02	0,08	0,08
DA4/*n*-C_{31}	moyenne	0,04	0,16	0,13
	minimum	0,02	0,02	0,02
	maximum	0,06	0,43	0,43
DA6/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,02	0,01
	minimum	0	0	0
	maximum	0,01	0,04	0,04
DA7/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,02	< 0,01
	minimum	0	0	0
	maximum	0	0,02	0,02

Tableau VI.10 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des diterpanes tricycliques et des des-A-triterpènes (DA1 à DA4, DA6 et DA7) observés à Beaurains.

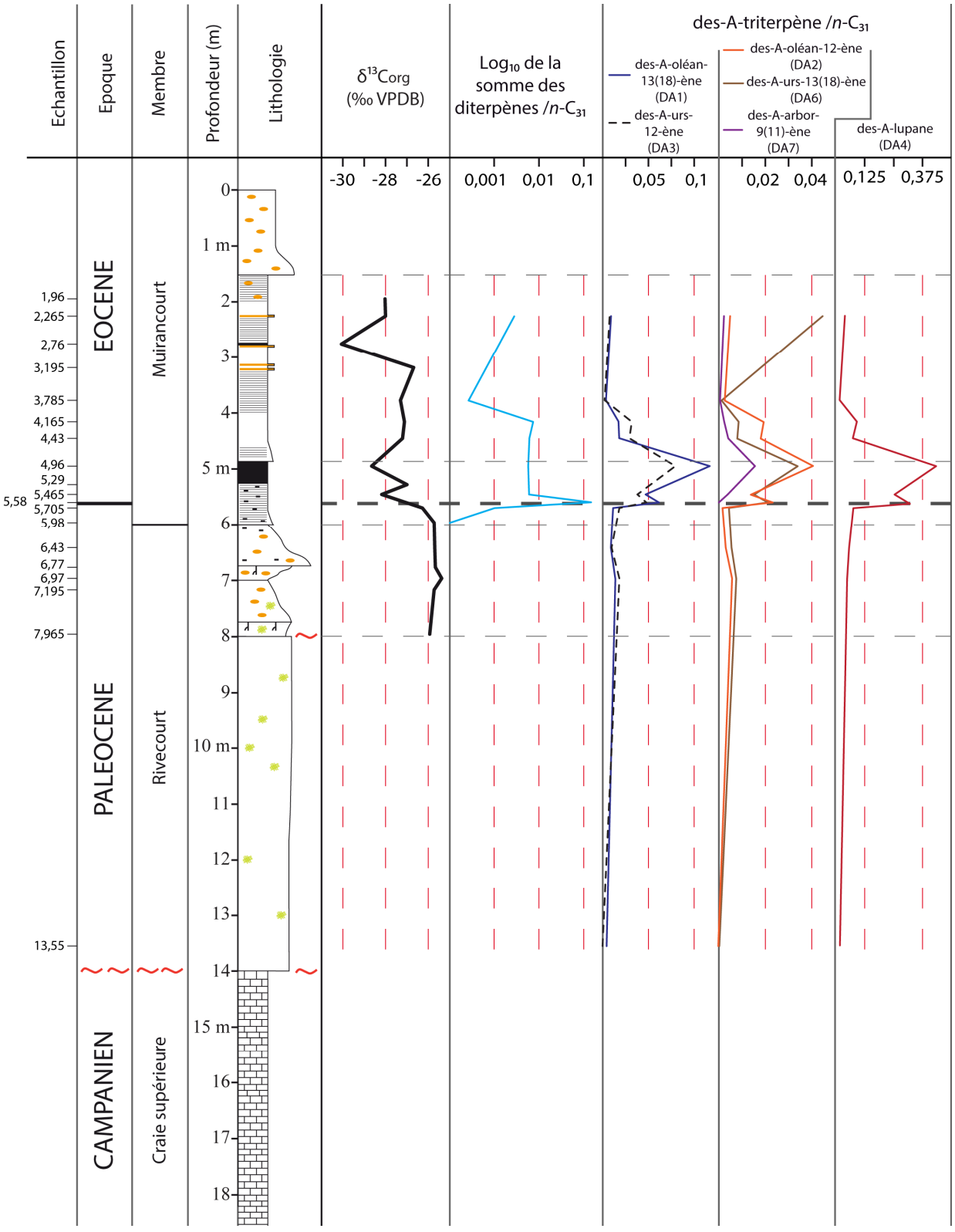


Figure VI.12 : Evolution des concentrations relatives du logarithme de la somme des diterpènes tricycliques et des des-A-triterpènes du forage carotté de Beaurains.

VI.2.4.3. Des-A-triterpènes

17 des-A-triterpènes sont présents dans les fractions aliphatiques de Beaurains, dont 7 ont pu être identifiés. SI le des-A-oléan-13(18)-ène (DA1), le des-A-oléan-12-ène (DA2), le des-A-urs-12-ène (DA3), le des-A-lupane (DA4), le des-A-fernène (DA5) et le des-A-urs-13(18)-ène ont déjà été identifiés dans le secteur du Cap d'Ailly, le dernier (DA7) montre un M^+ 328 et des fragments abondants aux m/z 161, 313 et 175, caractéristiques du des-A-arbor-9(11)-ène (Jaffé et Hausmann, 1995). Le des-A-fernène (DA5) n'est présent qu'en très faibles quantités (concentrations relatives de moins de 0,01) et ne sera pas discuté dans cette partie.

Les concentrations relatives varient de 0 à 0,12 pour le DA1 (moyenne de 0,03), de 0 à 0,08 pour le DA3 (moyenne de 0,03), de 0 à 0,04 pour les DA2 (moyenne de 0,01) et DA6 (moyenne de 0,01), de 0 à 0,02 pour le DA7 (moyenne inférieure à 0,01) et de 0,02 à 0,43 pour le DA4 (moyenne de 0,13 ; Tableau VI.10).

Au Paléocène terminal les concentrations relatives de DA1 à DA3 et de DA6 montrent des évolutions très semblables (Fig. VI.12) : une faible augmentation entre les échantillons 13,55 et 6,97 et une faible baisse entre les échantillons 6,97 et 5,705. Dans le même intervalle, le DA5 augmente faiblement. A l'Eocène, les concentrations de ces cinq biomarqueurs suivent les mêmes tendances : (i) une augmentation en deux temps entre la limite P/E et la profondeur 4,96 où elles atteignent un pic ; (ii) une forte diminution entre 4,96 et 3,78 m ; et (iii) une faible augmentation entre 3,78 et 2,26 m, sauf pour le DA6 qui montre une forte augmentation.

Les concentrations relatives de DA7 sont nulles au Paléocène et dans le premier échantillon de l'Eocène (i.e. 5,58 ; Fig. VI.12). Elles augmentent entre 5,6 et 4,96 m pour atteindre un pic (0,016). Elles diminuent entre 4,96 et 3,78 m de profondeur où elles sont nulles, avant d'augmenter de nouveau pour atteindre 0,002 dans l'échantillon 2,28.

VI.2.4.4. Triterpènes pentacycliques

A Beaurains, les mêmes triterpènes pentacycliques qu'au Phare d'Ailly ont pu être observés dans les fractions aliphatiques, les plus abondants étant les hopanes C29 à C31. La somme des concentrations de ces molécules, rapportée à celle du *n*-C_{31}, est illustrée dans la Figure VI.13. Les valeurs de ce rapport varient entre 0,82 et 5,18 (moyenne de 2,57 ; Tableau VI.11) et montrent 5 intervalles de variations : (i) une forte augmentation (de 1,29 à 3,61) entre les échantillons 13,55 et 6,97 ; (ii) une forte baisse (de 3,61 à 0,82) entre les échantillons 6,97 et 5,705 ; (iii) une hausse très importante (de 0,82 à 5,18) entre 5,7 et 4,46 m où elles atteignent leur maximum ; (iv) une baisse (de

5,18 à 3,04) entre les échantillons 4,43 et 3,75 ; et (v) une faible augmentation (de 3,04 à 3,45) entre les deux derniers échantillons du Mb de Muirancourt.

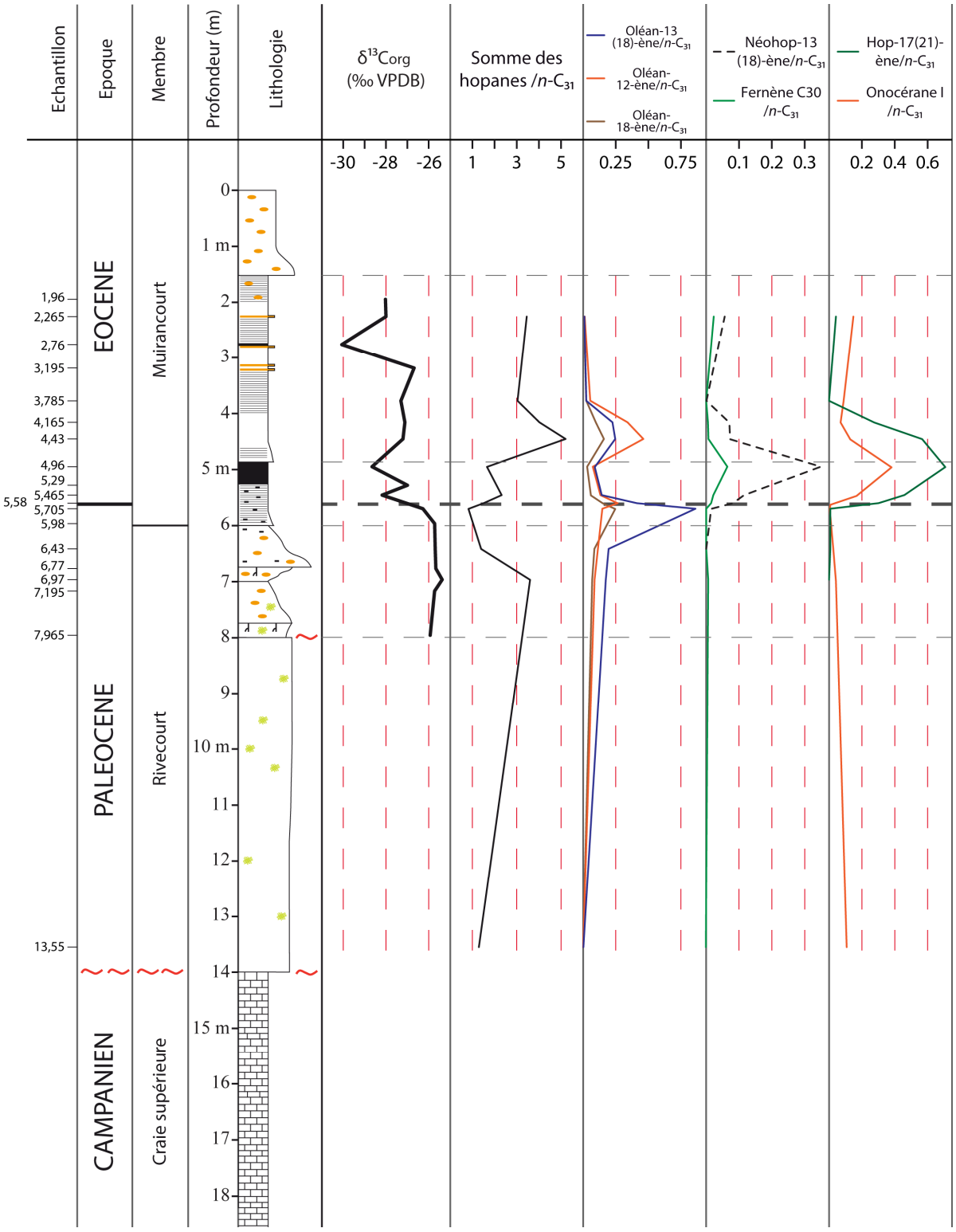


Figure VI.13 : Evolutions des concentrations relatives de la somme des hopanes, des isomères de l'oléanène, du Neohop-13(18)-ène, du fernène C30, du hop-17(21)-ène et de l'onocérane I dans le forage carotté de Beaurains, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

A Beaurains, les concentrations relatives varient de 0 à 0,86 pour l'oléan-13(18)-ène (moyenne de 0,22), de 0 à 0,46 pour l'oléan-12-ène (moyenne de 0,15), et de 0 à 0,25 pour l'oléan-18-ène (moyenne de 0,08 ; Tableau VI.11). Si au Paléocène, c'est l'Ol1 qui montre les plus fortes abondances relatives des isomères de l'oléanène, à l'Eocène, c'est l'Ol2 (Fig. VI.13). Les concentrations relatives de ces trois isomères montrent des tendances similaires dans le forage de Beaurains (Fig. VI.13) : (i) une forte augmentation au Paléocène se terminant par un pic de concentration dans l'échantillon 5,705 pour Ol1 (0,86) et Ol3 (0,25), et dans l'échantillon 5,58 pour Ol2 (0,25) ; (ii) des valeurs relativement basses entre 5,5 et 4,95 m ; (iii) une forte augmentation entre les échantillons 4,69 et 4,43, où les trois biomarqueurs atteignent un pic de concentration (0,25 pour Ol1, 0,46 pour Ol2 et 0,16 pour Ol3) ; (iv) une baisse d'abord faible puis forte entre les échantillons 4,43 et 2,28 où les valeurs sont presque nulles.

		Membre de Rivecourt	Membre de Muirancourt	Total
hopanes/ *n*-C_{31}	moyenne	2,5	2,75	2,57
	minimum	1,29	0,82	0,82
	maximum	3,6	5,18	5,18
Ol1/*n*-C_{31}	moyenne	0,12	0,25	0,22
	minimum	0	0,01	0
	maximum	0,2	0,86	0,86
Ol2/*n*-C_{31}	moyenne	0,07	0,19	0,15
	minimum	0	0,01	0
	maximum	0,11	0,46	0,46
Ol3/*n*-C_{31}	moyenne	0,05	0,1	0,08
	minimum	0	0	0
	maximum	0,09	0,25	0,25
Néo/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,1	0,07
	minimum	0	0	0
	maximum	0	0,35	0,35
Fer/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,02	0,01
	minimum	0	0	0
	maximum	0,01	0,06	0,06
Hop/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,29	0,21
	minimum	0	0	0
	maximum	0,01	0,71	0,71
Ono/*n*-C_{31}	moyenne	0,05	0,1	0,08
	minimum	0,04	0,02	0,02
	maximum	0,08	0,29	0,29

Tableau VI.11 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des triterpènes pentacycliques observés à Beaurains.

A Beaurains, les échantillons ont aussi montré la présence de Néo-hop-13(18)-ène, de fernène C30 (Fer), et de hop-17(21)-ène (Hop). Leurs concentrations relatives varient de 0 à 0,35 pour le Néo (moyenne de 0,07), de 0 à 0,06 pour le Fer (moyenne de 0,01), et de 0 à 0,71 pour le Hop (moyenne de 0,21 ; Tableau V.11). Le Fer est le seul de ces trois biomarqueurs à être présent sous l'échantillon 6,43. A partir de cet échantillon, les concentrations de ces trois molécules montrent des tendances similaires (Fig. VI.13) : (i) une augmentation très faible à la fin du Paléocène ; (ii) une très forte augmentation entre les échantillons 5,705 et 4,96 où elles atteignent leur maximum respectif ; (iii) une forte baisse entre les échantillons 4,96 et 3,75 où les valeurs sont nulles ; (iv) une faible augmentation entre les échantillons 3,75 et 2,28.

Enfin, l'onocérane I (Ono) a aussi été observé dans les fractions aliphatiques du forage de Beaurains. Les concentrations relatives de cette molécule varient entre 0,02 et 0,29 (moyenne de 0,08 ; Tableau V.11). Le Paléocène est marqué par une décroissance progressive des concentrations relatives d'Ono qui se termine à l'échantillon 5,58 (0,02 ; Fig. VI.13). L'intervalle entre les échantillons 5,58 et 4,96 est caractérisé par une forte hausse (de 0,02 à 0,29) des concentrations en Ono (Fig. VI.13). Vers le haut, elles diminuent ensuite jusqu'à l'échantillon 3,75 (0,07), avant d'augmenter de nouveau pour atteindre 0,11 dans l'échantillon 2,28.

VI.2.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes

L'évolution des compositions isotopiques du carbone des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29} du forage de Beaurains est présentée en Figure VI.14. Les valeurs varient de –28,22 à –32,87 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –28,05 à –33,77 ‰ pour le *n*-C_{27} et de –27,17 à –31,94 ‰ pour le *n*-C_{29} (Tableau VI.12).

Les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29} montrent presque exactement les mêmes tendances (Fig. VI.14). Elles présentent toutes les trois un premier pic négatif d'une amplitude d'environ 1 ‰ dans le Mb de Rivecourt. Au sommet de ce dernier, les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes amorcent une diminution qui s'étend jusqu'à 5,46 m : de –30,30 à –32,32 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –30,75 à –33,28 ‰ pour le *n*-C_{27}, et de –30,58 à –32,16 ‰ pour le *n*-C_{29}. Ces données sont donc en accord avec les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ qui localisent la limite P/E entre 5,7 et 5,6 m, et pour une amplitude de CIE de –2,2 ‰, de –2,53 ‰ ou de –1,58 ‰, respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (selon la méthode de Manners *et al.*, 2013a).

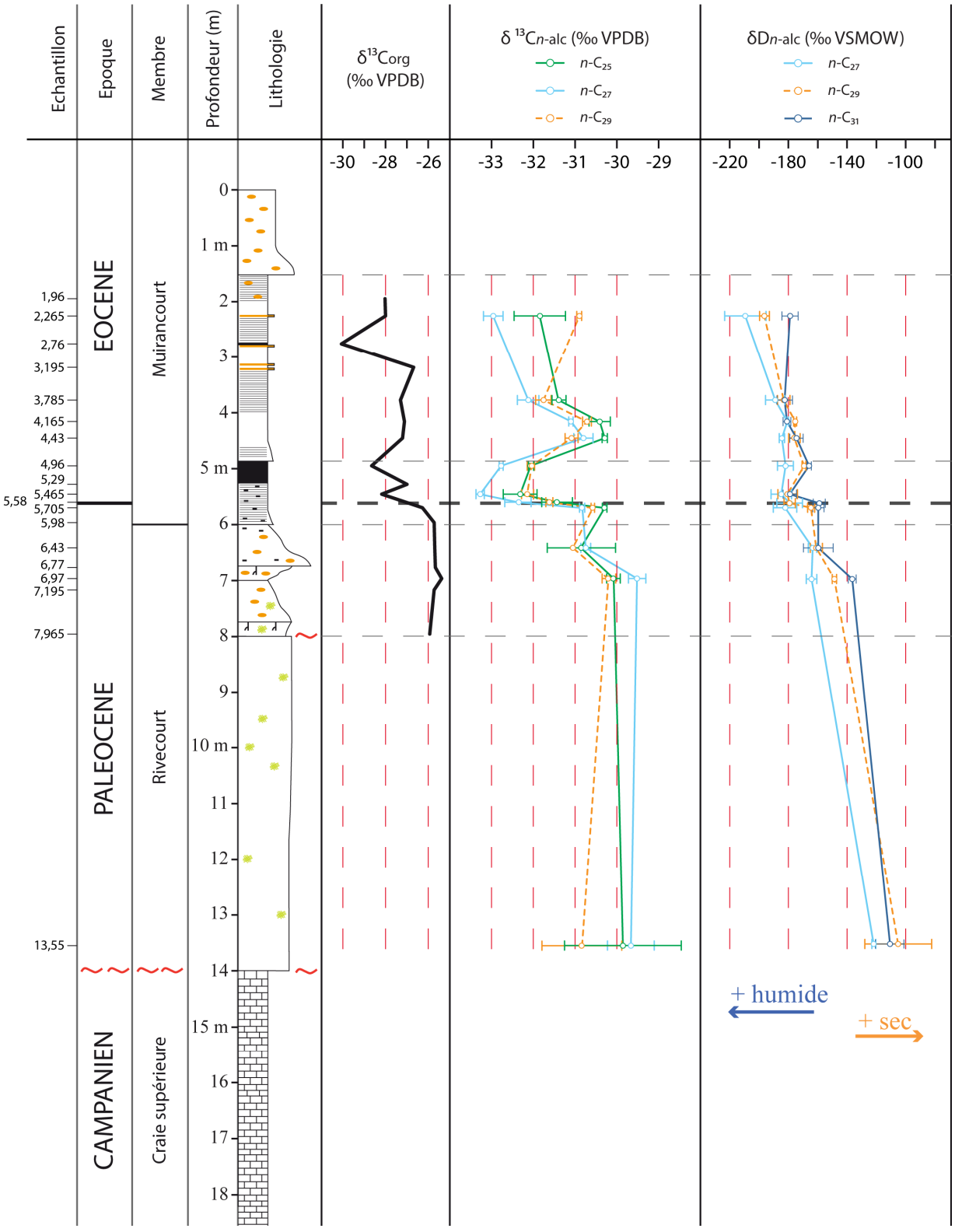


Figure VI.14 : Evolution des $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes du forage de Beaurains. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard basée sur des analyses dupliquées ($\delta^{13}C$) et tripliquées (δD). La limite P/E indiquée est celle déduite du $\delta^{13}C_{org}$.

Entre 5,46 et 4,46 m (4,16 pour le *n*-C_{29}), les $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes augmentent progressivement jusqu'à atteindre –30,3 ‰, –30,81 ‰ et –30,72 ‰ respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}. Entre les échantillons 4,43 et 2,28, le $\delta^{13}C$ du *n*-C_{25} et du *n*-C_{27} décroissent respectivement de 1,56 et de 2,16 ‰. Dans le même intervalle, le $\delta^{13}C$ du *n*-C_{25} montre d'abord une diminution d'environ 1 ‰ suivie d'une augmentation de 0,8 ‰, atteignant –30,9 ‰.

		Membre de Rivecourt	Membre de Muirancourt	Total
$\delta^{13}C$ *n*-C_{25} (‰ VPDB)	moyenne	–30,3	–31,3	–31
	minimum	–30,8	–32,3	–32,3
	maximum	–29,8	–30,3	–29,8
$\delta^{13}C$ *n*-C_{27} (‰ VPDB)	moyenne	–30	–32	–31,5
	minimum	–30,7	–33,3	–33,3
	maximum	–29,5	–30,8	–29,5
$\delta^{13}C$ *n*-C_{29} (‰ VPDB)	moyenne	–30,7	–31,4	–31,2
	minimum	–31,1	–32,2	–32,2
	maximum	–30,2	–30,6	–30,2
δD *n*-C_{27} (‰ VSMOW)	moyenne	–149,8	–186,5	–176,5
	minimum	–164,2	–209,4	–209,4
	maximum	–121,7	–179,1	–121,7
δD *n*-C_{29} (‰ VSMOW)	moyenne	–138,1	–177,8	–167
	minimum	–160,7	–196	–196
	maximum	–105	–164,3	–105
δD *n*-C_{31} (‰ VSMOW)	moyenne	–135,7	–172,5	–162,5
	minimum	–159,6	–182,5	–182,5
	maximum	–110,9	–159	–110,9

Tableau VI.12 : Moyennes, minima et maxima des $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes à chaînes longues à Beaurains.

VI.2.6 δD des *n*-alcanes

Les compositions isotopiques en hydrogène des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} sont montrées Figure VI.14. Les valeurs varient de –121,8 à –209,4 ‰ pour le *n*-C_{27}, de –105 à –196 ‰ pour le *n*-C_{29}, et de –111 à –182,5 ‰ pour le *n*-C_{31} (Tableau VI.12), ce dernier étant généralement plus appauvri en deutérium que les deux autres. Dans le forage de Beaurains, le δD des trois *n*-alcanes suit une tendance globale à la baisse, les valeurs les plus positives étant observées dans l'échantillon 13,55 et les plus négatives dans l'échantillon 2,28 (sauf pour le *n*-C_{31} où elles apparaissent dans l'éch. 3,75).

En détail, plusieurs pics positifs sont observés : un dans l'échantillon 6,43 pour le *n*-C_{27} (amplitude de 3 ‰) ; un pour les *n*-C_{27} et *n*-C_{31} dans l'échantillon 5,58 (amplitudes respectives de 3,5

et de 1 ‰) ; un dans l'échantillon 4,96 pour les trois *n*-alcanes (amplitudes de 2, 11 et 14 ‰, respectivement pour le *n*-C_{27}, le *n*-C_{29} et le *n*-C_{31}) ; un dans l'échantillon 4,165 pour le *n*-C_{29} (amplitude de 7 ‰) ; et un dans l'échantillon 2,28 pour le *n*-C_{31} (amplitude de 4 ‰). Dans la mesure où la variabilité analytique peut atteindre 5 ‰, seuls les pics des échantillons 4,96 et 4,165 peuvent être interprétés sans risques.

VI.3 Forage de Porquericourt

Aucun n'échantillon du Mb de Rivecourt n'a été analysé en géochimie organique à Porquericourt car des analyses préliminaires effectuées au BRGM y ont révélé des COT toujours inférieurs à 0,05 %.

VI.3.1 Géochimie du sédiment total

Les valeurs de carbone organique (Leco) des échantillons du forage de Porquericourt varient entre 0,02 (éch. 11,785 ; Mb de Muirancourt) et 46,6 % (éch. 4,76 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 10,47 % (Fig. VI.15 ; Tableau VI.13). Le CO est très faible dans le Mb de Provins où la moyenne est de 0,07 %. Au sommet du Mb de Provins, le CO amorce une hausse (de 0,04 à 16 %), qui s'achève à l'échantillon 11,145, dans le Mb de Muirancourt. Entre 11,145 et 7,57 m, les valeurs de CO baissent pour atteindre 0,86 %. Vers le haut, le CO augmente fortement pour atteindre un premier pic (37 %) dans l'échantillon 6,76. Entre 6,76 et 6 m, le CO montre une baisse de plus de 30 %. Au-dessus de 5 m, les valeurs de CO repartent à la hausse et atteignent leur maximum dans l'échantillon 4,76. Une forte baisse, entrecoupée d'un pic à 38 %, est constatée entre les échantillons 4,76 et 3,95 où le CO est de 0,37 %. Les échantillons du Mb de Vauxbuin montrent un CO moyen de 0,7 %.

		Membre de Provins*	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin**	Total
			inférieur	supérieur		
CO (%)	moyenne	0,07	4,51	24,17	0,7	10,47
	minimum	0,04	0,02	0,36	0,18	0,02
	maximum	0,1	8,61	46,56	1,24	46,56
COT (%)	moyenne		3,64	12,96		7,62
	minimum		0,7	0,33	0,68	0,33
	maximum		14,08	27,87		27,87
IH (mg d'HC/g COT)	moyenne		116	161		13
	minimum	-	13	3	76	3
	maximum		286	369		369
IO (mg de CO2/g COT)	moyenne		113	248		167
	minimum		75	101	361	75
	maximum		194	361		361
$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	moyenne	-26,1	-27	-27,2	-25,9	-26,8
	minimum	-26,8	-28,6	-28,5	-26,7	-28,6
	maximum	-25,3	-25,7	-26,7	-25,1	-25,1

Tableau VI.13 : Moyennes, minima et maxima des CO, COT, IH, IO et $\delta^{13}C_{org}$ à Porquericourt. * aucun échantillon du Mb de Provins n'a pu être analysé au Rock-Eval 6 ; ** Seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été analysé au Rock-Eval 6.

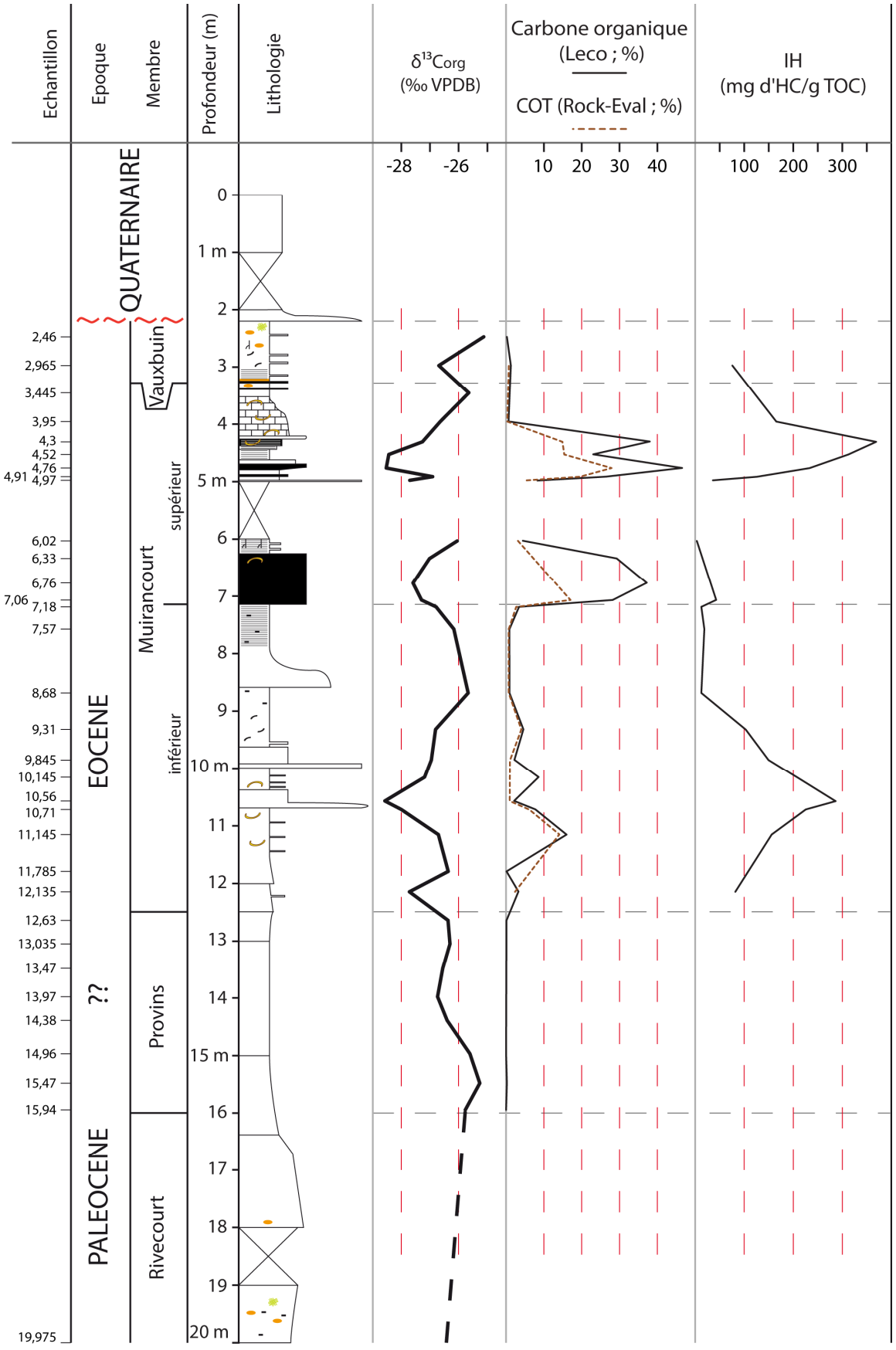


Figure VI.15 : Courbes du $\delta^{13}C_{org}$, du carbone organique et de l'indice d'hydrogène du forage carotté de Porquericourt.

Les analyses Rock-Eval ont révélé des valeurs de COT montrant les mêmes tendances que le CO (Fig. VI.15). Elles s'échelonnent de 0,33 (éch. 3,95 ; Mb de Muirancourt) à 27,87 % (éch. 4,76 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 7,62 % (Fig. VI.15). A Porquericourt, excepté dans l'échantillon 3,95, les valeurs de Tmax sont toutes inférieures à 440°C, ce qui indique une MO immature n'ayant subi qu'un enfouissement limité (Espitalié et al., 1985a). Les valeurs d'IH, s'échelonnent entre 3,5 (éch. 6,02 ; Mb de Muirancourt) et 368 mg d'HC/g COT (éch. 4,3 ; Mb de Muirancourt) avec une moyenne de 134 mg d'HC/g COT (Fig. VI.15). La base du Mb de Muirancourt est marquée par une augmentation importante des valeurs d'IH amenant à un pic (286 mg d'HC/g COT) dans l'échantillon 10,56. Entre 10,56 et 8,68 m, les valeurs d'IH diminuent pour atteindre 12,77 mg d'HC/g COT. Excepté une légère hausse à 7,06 m, les valeurs de CO sont relativement stables entre 8,68 et 6 m de profondeur (moyenne de 18). Au-dessus de 5 m, l'IH augmente de nouveau pour atteindre son maximum dans l'échantillon 4,3. Plus haut, le CO baisse de nouveau pour aboutir à 76 mg d'HC/g COT.

Les valeurs d'indice d'Oxygène (IO) varient de 75 à 361 mg de CO_2/g COT (moyenne de 187 mg de CO_2/g COT) ; l'échantillon 3,95 possède un IO de 765 mg de CO_2/g COT, ce qui peut être lié à la pyrolyse d'une partie des carbonates qui le composent ($CaCO_3$ de 98 %), il ne sera plus discuté par la suite. L'IO moyen est de 113 mg de CO_2/g COT pour le Mb de Muirancourt inf. (sous le lit ligniteux à 7 m de profondeur) ; de 167 mg de CO_2/g COT pour le Mb de Muirancourt sup. (i.e. au-dessus du lit ligniteux sus-mentionné) ; et de 360 mg de CO_2/g COT pour le Mb de Vauxbuin. Dans un diagramme de Van Krevelen modifié, la majorité des échantillons de Porquericourt est située dans le champ du Type III (Fig. VI.16), indiquant une contribution majoritaire des végétaux supérieurs (Espitalié et al., 1985a). 7 échantillons du Mb de Muirancourt, dont 4 de la partie inférieure, se placent dans le champ d'un mélange Types II et III (Fig.VI.16), suggérant une contribution significative de la MO marine et/ou lacustre (Espitalié et al., 1985a).

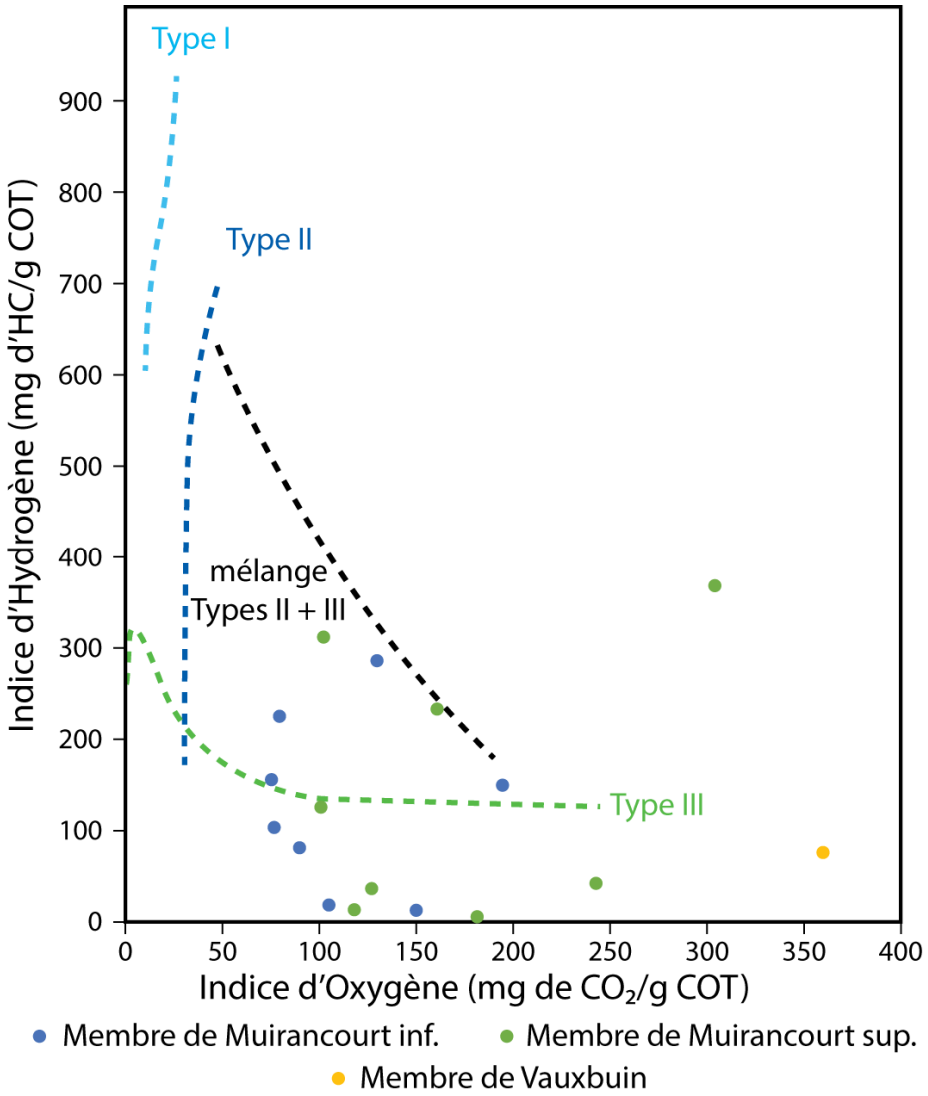


Figure VI.16 : Echantillons de Beaurains placés dans un diagramme IH (Indice d'Hydrogène)/IO (Index d'Oxygène).

VI.3.2 $\delta^{13}C$ de la matière organique totale

33 échantillons ont été retenus pour des analyses isotopiques du carbone de la MO totale dont 1 dans le Mb de Rivecourt, 8 dans celui de Provins, 22 dans celui de Muirancourt et 2 dans celui de Vauxbuin.

Les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$, présentées dans la Figure VI.15, s'échelonnent de –25,29 à –28,60 ‰ (moyenne de –26,79 ‰ ; Tableau VI.13). L'unique valeur du Mb de Rivecourt (–26,45 ‰) est à interpréter avec précaution, car la quantité de MO dans l'échantillon était insuffisante pour faire un réplica (Fléhoc, comm. pers.). Dans le Mb de Provins, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ varient entre –25,29 et –26,76 ‰ (moyenne de –25,15 ‰). Entre 12,63 et 10,56 m le $\delta^{13}C_{org}$ montre une baisse importante, passant de –26,40 à –28,60 ‰. Celle-ci est interprétée comme étant l'initiation de la CIE, ce qui permet

de placer la limite P/E à environ 12,5 m. Selon la méthode de Manners *et al*. (2013a), la CIE a une magnitude de –2,20 ‰ dans ce site. Au-dessus de cette initiation, la courbe de $\delta^{13}C_{org}$ remonte jusqu'à atteindre des valeurs comparables à celles de la fin du Paléocène : –25,69 ‰ dans l'échantillon 8,68. Une seconde baisse d'environ 2 ‰ est ensuite constatée, qui se termine au sein du lignite massif de la partie supérieure du Mb de Muirancourt (éch. 6,76). Ce dernier est suivi par une remontée de 1,55 ‰ des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$, se terminant juste sous la lacune d'observation.

Au-dessus de cette lacune, la courbe de $\delta^{13}C_{org}$, amorce une baisse pour atteindre des valeurs inférieures à –28,4 ‰ entre 4,76 et 4,52 m (Fig. VI.15). Le sommet du Mb de Muirancourt et le Mb de Vauxbuin sont marqués par une forte hausse des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$, de l'ordre de 3,5 ‰.

VI.3.3 Palynofaciès

20 échantillons de Porquericourt ont été retenus pour les observations de palynofaciès dont 2 dans le Mb de Provins, 17 dans le Mb de Muirancourt et 1 dans le Mb de Vauxbuin. Les principaux résultats de palynofaciès de Porquericourt sont montrés dans la Figure VI.17.

VI.3.3.1. Membre de Provins

Les deux échantillons du Mb de Provins sont dominés par la MOA diffuse avec une moyenne de 80 % (Tableau VI.14). La MO gélifiée y représente entre 14,5 et 23,7 % des faciès organiques (moyenne de 19 %). Les deux échantillons montrent de faibles proportions de MOA fluorescente (moins de 0,3 %) et de phytoclastes translucides (0,44 % de moyenne). Quelques spores et pollen ont pu être observés dans l'échantillon 15,47 avec une proportion de 0,07 %. Ces échantillons n'ont montré aucun *Botryococcus*, *Pediastrum* et dinokyste.

Parmi les autres classes de particules, les fragments ligno-cellulosiques bruns ne sont présents que dans l'échantillon 13,47 (0,15 %). Aucun phytoclaste opaque n'a pu être observé dans le Mb de Provins.

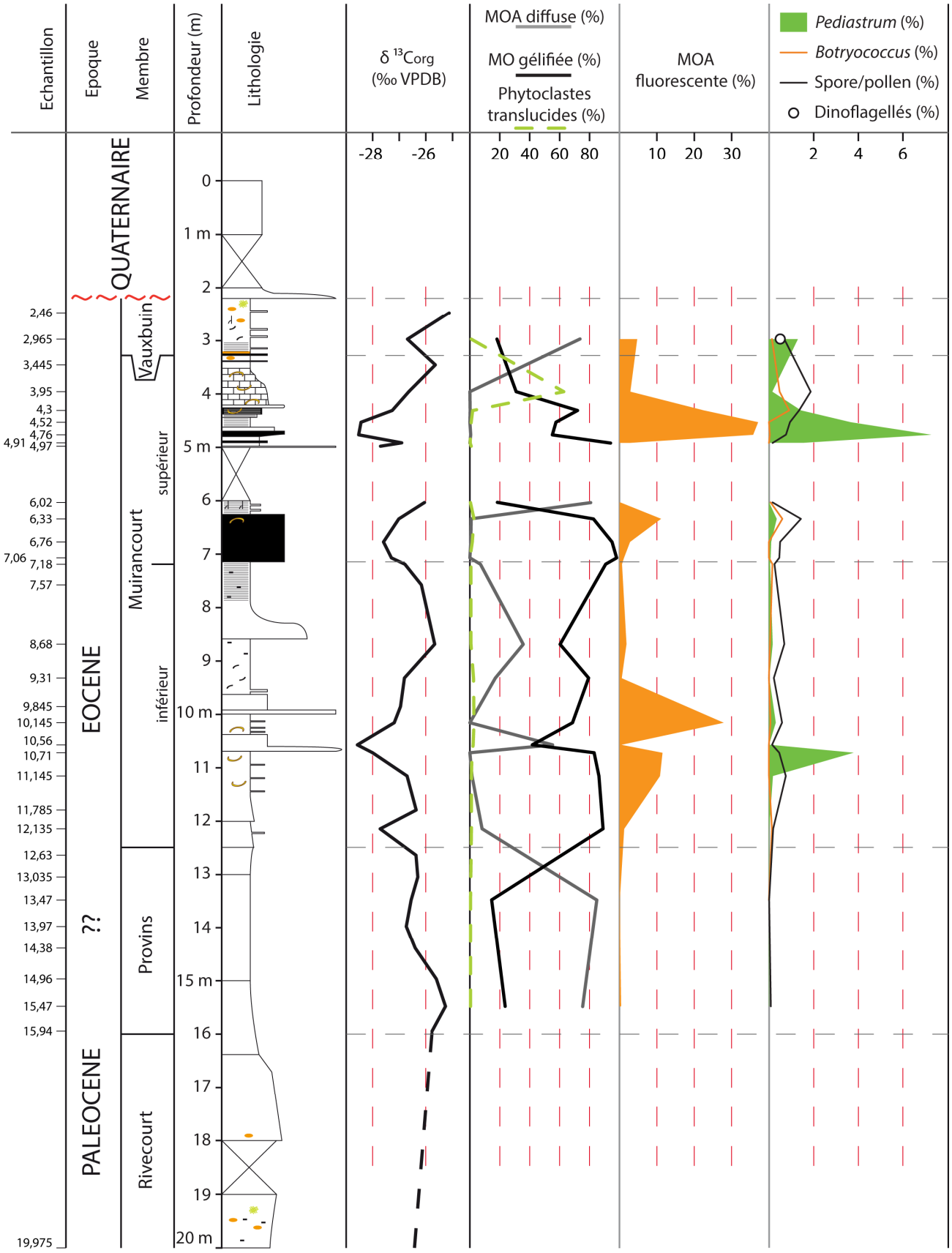


Figure VI.17 : Evolution des abondances relatives des principaux groupes de palynofaciès, observés dans le forage de Porquericourt, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

VI.3.3.1. Membre de Muirancourt inférieur

A Porquericourt, la base du Mb de Muirancourt est marquée par la forte augmentation des proportions de MO gélifiée (amplitude de 75 %) et la forte baisse de celles de la MOA diffuse (amplitude de 76 %). Une relative stabilité des proportions de ces deux groupes est observée entre 12,1 et 10,7 m. L'échantillon 10,56 est marqué par un pic de proportion de MOA diffuse (55,2 %) et une baisse de celle de la MO gélifiée, qui atteint 42 %. L'échantillon 10,56 excepté, les échantillons de cette partie du forage sont dominés par la MO gélifiée (moyenne de 75 % ; Tableau VI.14). Vers le haut, la MOA diffuse montre un autre pic de concentration dans l'échantillon 8,68 avant de diminuer jusqu'à l'échantillon 7,18. Entre 10,55 et 7,18 m de profondeur, la proportion de MO gélifiée augmente progressivement jusqu'à atteindre 91 %. Entre 12,1 et 10,1 m de profondeur, les proportions de MOA fluorescente montrent une forte augmentation, entrecoupée d'une baisse, jusqu'à atteindre 27,7 %. Une importante baisse (amplitude de 27 %) de ces concentrations entre les échantillons 10,145 et 9,31, est suivie, vers le haut, par une relative stabilité (moyenne de 1 %), s'étendant jusqu'à la fin de cette partie du forage.

		Membre de Provins	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin*	Total
			inférieur	supérieur		
MOg (%)	moyenne	19,1	75	67	17,9	62,9
	minimum	14,5	42	18,3		14,5
	maximum	23,7	91	98		98
MOAd (%)	moyenne	80	15,5	9,2	73,6	22
	minimum	75,4	0	0		0
	maximum	84,6	55,2	81		84,6
MOAf (%)	moyenne	0,2	6,9	13	4,8	8,8
	minimum	< 0,1	0,5	0,2		< 0,1
	maximum	0,3	27,7	37		36,9
Pediastrum (%)	moyenne	0	0,5	1,6	1,3	1
	minimum	0	0	< 0,1		0
	maximum	0	1,6	7,3		7,3
dinokystes (%)	moyenne	0	0	0	0,9	< 0,1
	minimum	0	0	0		0
	maximum	0	0	0		0,9
spores/pollen (%)	moyenne	< 0,1	0,4	0,8	0,7	0,6
	minimum	0	0,1	0,1		0
	maximum	0,1	0,7	1,9		1,9

Tableau VI.14 : Moyennes, minima et maxima des principaux groupes de palynofaciès observés à Porquericourt. * Seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été étudié en palynofaciès.

Les proportions de phytoclastes translucides montrent une tendance à la hausse entre 12,13 et 10,14 m, où elles atteignent 2,5 %. Elles diminuent ensuite entre les échantillons 10,14 et 7,18, avec une amplitude de 1,9 %. Les concentrations relatives d'algues *Pediastrum* montrent un pic (3,75 %) dans l'échantillon 10,71. Les proportions de ces algues sont faibles entre 10,56 et 7,18 m avec une moyenne de 0,1 %. Dans le Mb de Muirancourt inf. les proportions d'algues *Botryococcus* sont négligeables avec une moyenne de 0,04 %. Les spores/pollen montrent une augmentation de leurs proportions à la base du membre jusqu'à atteindre 0,75 % dans l'échantillon 11,145. Une légère baisse de ces proportions est constatée entre 11,14 et 10,56 m, suivie vers le haut par des valeurs relativement stables avec une moyenne de 0,42 %.

Parmi les autres classes de particules, les proportions de fragments ligno-cellulosiques bruns varient entre 0 et 0,13 % (moyenne de 0,05 %), celles des phytoclastes opaques s'échelonnent entre 0,01 et 1 % (moyenne de 0,26 %).

VI.3.3.2. Membre de Muirancourt supérieur et Membre de Vauxbuin

Le lignite de la base de la partie supérieure du Mb de Muirancourt est dominée par la MO gélifiée (moyenne de 92 % ; Tableau VI.14), et ne montre que de très faibles proportions de MOA diffuse (< 1% ; Fig. VI.17). Le lit argileux sus-jacent est marqué par un pic de concentrations relatives de MOA diffuse (81 %) et des valeurs moyennes de celles de MO gélifiée (18 %). Le sommet du Mb de Muirancourt est caractérisé par une baisse progressive des proportions de MO gélifiée, qui se poursuit dans le Mb de Vauxbuin, les valeurs passant de 94 % à 18 %. La fin du Mb de Muirancourt est aussi marquée par des proportions de MOA diffuse très faibles, voire nulles (0,16 % de moyenne). Cette MOA domine l'échantillon 2,965 du Mb de Vauxbuin avec une proportion de 73,5 %.

Les proportions de MOA fluorescente augmentent entre les échantillons 7,06 et 6,33, atteignant 11,1%, puis diminuent pour aboutir à 0,25 % dans l'échantillon 6,02. Entre 4,91 et 4,52 m, ces proportions augmentent considérablement jusqu'à représenter 37 % des faciès organiques. Au-dessus, le sommet des faciès sparnaciens est marqué par une baisse des proportions de MOA fluorescente, qui atteignent 4,76 % dans le Mb de Vauxbuin.

En ce qui concerne les phytoclastes translucides, cette partie de la coupe est marquée par deux pics de concentrations relatives : (i) un petit (2,36 %) dans le lignite de la base ; et (ii) un très important (63 %) dans le calcaire lacustre du sommet du Mb de Muirancourt. C'est d'ailleurs le seul échantillon des 4 sites étudiés qui montre de telles proportions de phytoclastes translucides. Les proportions de spores/pollen suivent d'ailleurs la même évolution dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt et dans le Mb de Vauxbuin avec un premier pic à 6,33 m (1,44 %), et un second à 3,95 m (1,86 %).

Les concentrations relatives de *Pediastrum* montrent trois pics dans cette partie du forage : (i) un premier à 6,33 m (0,3 %) ; (ii) le second, à 4,76 m, correspond aux plus fortes proportions du site (7,3 %) ; (iii) le dernier (1,3 %) est situé dans le Mb de Vauxbuin. C'est aussi dans cet intervalle qu'on peut observer les plus fortes proportions de *Botryococcus* avec deux pics de valeurs : un à 6,33 m (0,6 %) et le deuxième à 4,3 m (0,9 %). Enfin, il faut noter la présence de dinokystes dans le Mb de Vauxbuin avec une proportion de 0,9 %.

Parmi les autres classes de particules, les proportions de fragments ligno-cellulosiques bruns varient entre 0 et 0,56 % (moyenne de 0,1 %), celles des phytoclastes opaques s'échelonnent entre 0 et 0,56 % (moyenne de 0,13 %). Il faut noter que les proportions maximales de ces deux classes s'observent aussi dans l'échantillon 3,95.

VI.3.4 Géochimie moléculaire

Dans le forage carotté de Porquericourt, les 20 fractions aliphatiques étudiées ont révélé près de 320 molécules différentes, dont 196 identifiées et 47 quantifiées. Ces dernières peuvent être divisées en plusieurs groupes.

VI.3.4.1. n-alcanes

Les échantillons de Porquericourt sont tous dominés par les *n*-alcanes *n*-C_{17} à *n*-C_{35}. Les séries de *n*-alcanes sont majoritairement composées de *n*-alcanes à chaînes longues avec une prédominance des chaînes à nombre impair de carbone, suggérant un apport significatif de MO provenant de végétaux supérieurs (Eglinton *et al*., 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967).

A Porquericourt, la CPI montre des valeurs variant de 1,58 à 5,29 (moyenne de 3 ; Fig. VI.18 ; Tableau VI.15), indiquant une contribution importante des végétaux supérieurs à la MO totale (Van Dongen *et al*., 2006). Les deux échantillons du Mb de Provins présentent des CPI inférieures à 1,85 (moyenne de 1,7 ; Fig. VI.18). Les valeurs de CPI sont bien plus élevées dans le Mb de Muirancourt inf.(moyenne de 3,67), avec des valeurs supérieures à 3, excepté pour les échantillons 11,145 et 10,71 (Fig. VI.18). Exception faite d'un pic à 4,76 m, la partie supérieure du Mb de Muirancourt et le Mb de Vauxbuin montrent des CPI de l'ordre de 2,7. Trois échantillons présentent des valeurs de CPI inférieures à 2 : un dans le Mb de Muirancourt et deux dans celui de Provins. Il faudra être particulièrement prudent avant d'interpréter le signal moléculaire dans ces échantillons (Stefanova *et al*., 1995).

A Porquericourt, la gamme de valeurs du P_{aq} est plus étendue que dans les trois autres sites : il varie de 0,12 à 0,51 (moyenne de 0,32 ; Fig.VI.18 ; Tableau VI.15). Dans ce site deux grandes tendances peuvent être distinguées : une à la baisse entre les échantillons 15,47 (0,50) et 6,33 (0,12) ; et une à la hausse entre les échantillons 6,33 et 2,965 (0,51). Ces variations générales semblent divisées en séquences plus petites avec des pics aux échantillons 11,145, 9,31 et 7,18 au sein de la tendance décroissante ; et une baisse du P_{aq} dans l'échantillon 4,76 au sein de la tendance croissante (Fig. VI.18). Il faut noter qu'aucun échantillon ne montre de P_{aq} inférieur à 0,1, indiquant que les macrophytes terrestres ne dominent jamais strictement les assemblages floristiques à Porquericourt (Ficken *et al*., 2000). De plus, cinq échantillons présentent des P_{aq} supérieurs à 0,4, suggérant une contribution majeure des macrophytes aquatiques et émergents (Ficken *et al*., 2000). Les valeurs intermédiaires observées dans les autres échantillons suggèrent une contribution mixte des végétaux terrestres, émergents et aquatiques (Ficken *et al*., 2000).

		Membre de Provins	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin*	Total
			inférieur	supérieur		
CPI	moyenne	1,7	3,7	2,8	2,5	3
	minimum	1,6	2,2	1,9		1,6
	maximum	1,8	5,3	5,3		5,3
P_{aq}	moyenne	0,49	0,33	0,27	0,51	0,32
	minimum	0,48	0,23	0,12		0,12
	maximum	0,51	0,43	0,45		0,51
n-C_{27} x 100 / (n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) (%)	moyenne	38,6	37,5	35,8	48,8	36,8
	minimum	35,3	33,7	27,9		27,8
	maximum	41,2	45,7	43,2		48,8
n-C_{29} x 100 / (n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) (%)	moyenne	35,1	40,1	35,8	31,6	37,5
	minimum	33	36,9	32,3		31,6
	maximum	37,2	42,4	39,8		42,4
n-C_{31} x 100 / (n-C_{27} + n-C_{29} +n-C_{31}) (%)	moyenne	26,3	22,4	28,3	19,6	25,7
	minimum	20,8	13	21		13
	maximum	31,8	28,1	38,3		38,3

Tableau VI.15 : Moyennes, minima et maxima des CPI, P_{aq} et proportions des *n*-alcanes n-C_{27}, n-C_{29} et n-C_{31} du forage de Porquericourt. *seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été analysé en géochimie moléculaire.

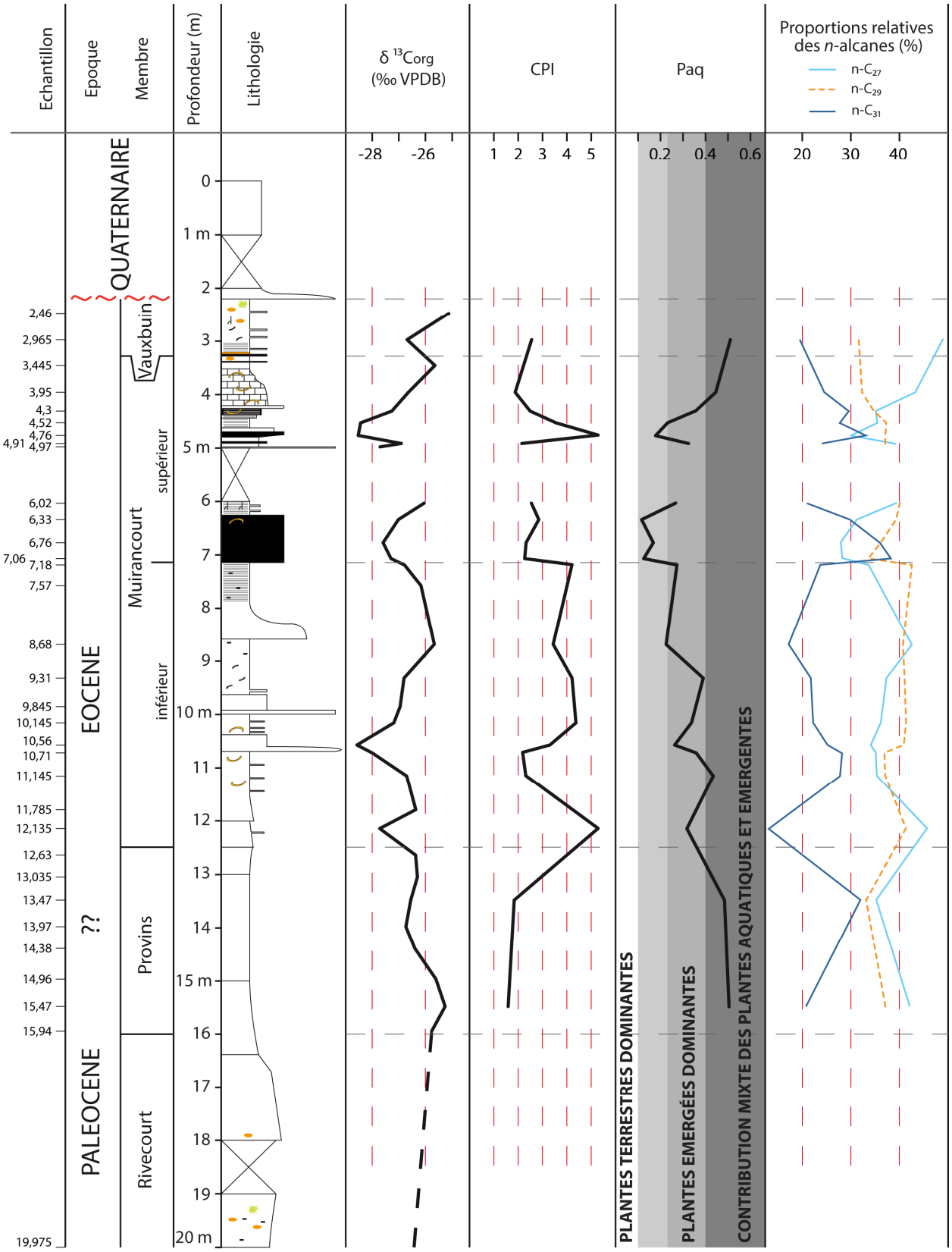


Figure VI.18 : Indice de préférence du carbone (CPI), rapport plantes terrestres/aquatiques et concentrations relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} du forage carotté de Porquericourt, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

Le site de Porquericourt est le seul parmi les 4 étudiés à présenter des échantillons dans lesquels le *n*-C_{31} domine le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. VI.18). Néanmoins, ces derniers sont les plus abondants dans la majeure partie du forage. Le Mb de Provins est marqué par une augmentaion des proportions de *n*-C_{31} entre les échantillons 15,47 et 13,47, coïncidant avec une baisse de celles des *n*-C_{27} et *n*-C_{29}. La base du Mb de Muirancourt est marquée par une forte baisse des proportions de *n*-C_{31}, qui atteignent 13 %, accompagnée d'une hausse de celles des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} , qui présentent des valeurs de plus de 40 %. Un pic de *n*-C_{31} (28 %) est visible entre 11,14 et 10,7 m, coïncidant avec une baisse importante du *n*-C_{27} et, dans une moindre mesure, du *n*-C_{29} qui domine alors les échantillons. Le sommet de la partie inférieure du Mb de Muirancourt montre deux intervalles : (i) une baisse des proportions de *n*-C_{31} accompagnée d'une hausse de celles de *n*-C_{27} et *n*-C_{29} entre 10,71 et 8,68 m ; (ii) une hausse des proportions de *n*-C_{31} accompagnée d'une baisse de celles de *n*-C_{27} et d'une stabilité relative de celles de *n*-C_{29} entre 8,68 et 7,18 m.

La base de la partie supérieure du Mb de Muirancourt est caractérisée par la dominance du *n*-C_{31}, dont les proportions atteignent 38 % (Fig. VI.15), et des proportions de *n*-C_{27} inférieures à 30 %. Entre 7,06 et 6,02 m, les proportions de *n*-C_{31} décroissent, tandis que celles des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} augmentent. Plus haut, l'échantillon 4,76 montre un dernier pic de *n*-C_{31} (33 %) et une proportion de *n*-C_{27} de 30 % (Fig. VI.18). Entre 4,76 et 2,96 m, tandis que les proportions *n*-C_{27} augmentent fortement (amplitude de 18 %), celles de *n*-C_{31} et de *n*-C_{29} diminuent.

A Porquericourt, les fortes proportions de *n*-C_{31} observées dans certains échantillons suggèrent que la paléovégétation a connu des périodes de sècheresses prolongées (Rommerskirchen *et al*., 2003).

VI.3.4.2. Diterpanes tricycliques

Six diterpanes tricycliques ont pu être observés dans le forage de Porquericourt : le pimarane, le sandaracopimarane, deux diterpanes C_{20} non-identifiés, l'abiétane et le kaurane.

La somme des concentrations de ces diterpanes rapportée à la concentration de *n*-C_{31} est illustrée dans la Figure VI.19. Les valeurs varient de 0 à 0,45 avec une moyenne de 0,04. Aucun diterpane n'a été observé dans les Membres de Provins et de Vauxbuin. Quant à la partie inférieure du Mb de Muirancourt, échantillon 11,145 excepté, les concentrations relatives de diterpanes sont inférieures à 0,01 (Tableau VI.16). Entre 7,06 et 6,02 m, les valeurs sont un peu plus hautes avec une moyenne de 0,02. C'est au sommet du Mb de Muirancourt qu'on observe les plus fortes concentrations relatives de diterpanes avec un pic à 4,76 m suivi stratigraphiquement par une forte baisse, amenant à des valeurs nulles dans l'échantillon 3,75.

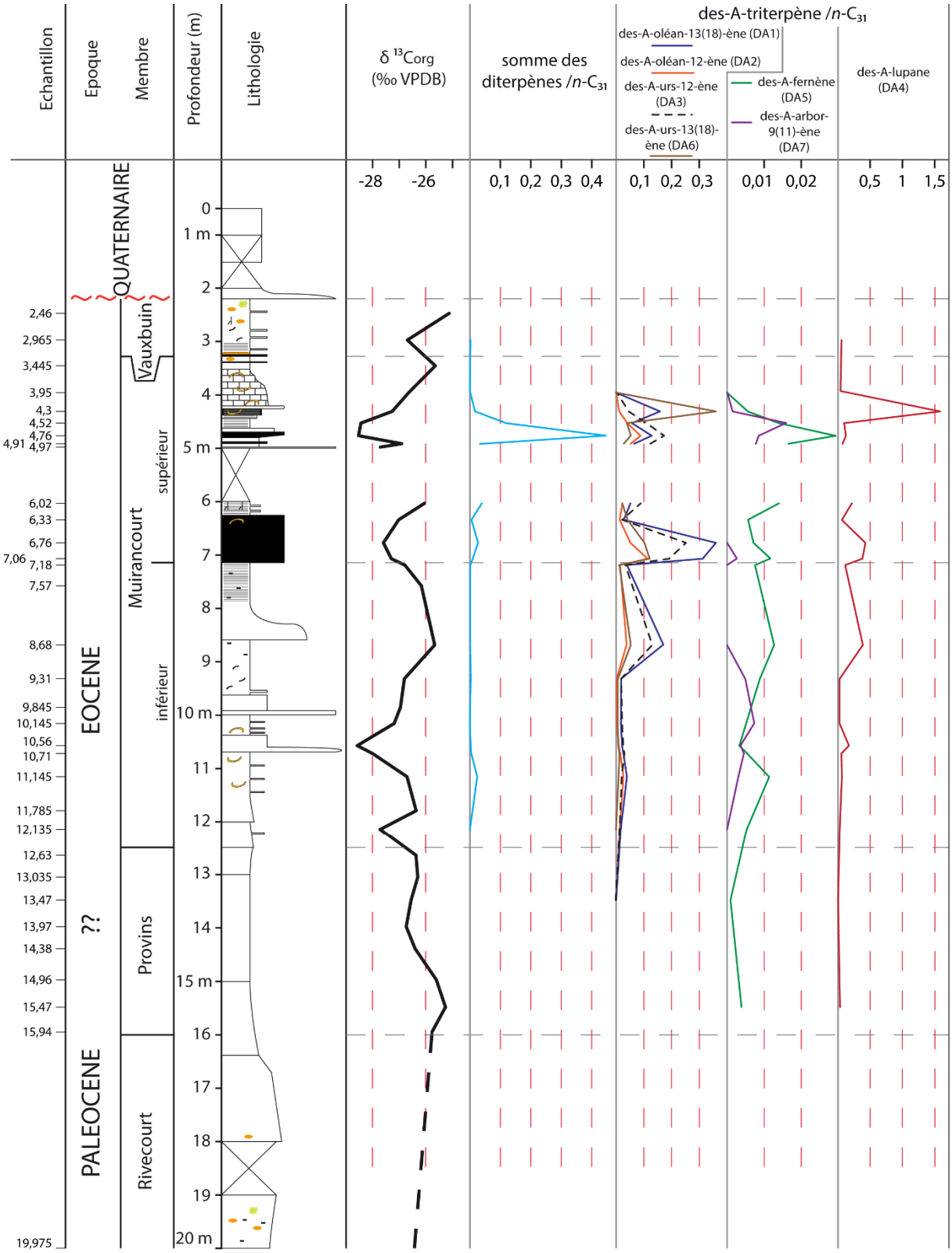


Figure VI.19 : Evolution des concentrations relatives des diterpanes tricycliques et des des-A-triterpènes du forage carotté de Porquericourt, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

VI.3.4.3. Des-A-triterpènes

Le forage de Porquericourt présente une forte diversité des-A-triterpènes, car 43 ont pu y être inventoriés. Cependant, seuls 7 d'entre eux ont pu être identifiés et quantifiés : les mêmes qu'observés à Beaurains (i.e. DA1 à DA7).

Les concentrations relatives varient de 0 à 0,36 pour le DA1 (moyenne de 0,08), de 0 à 0,32 pour le DA2 (moyenne de 0,07), de 0 à 0,36 pour les DA3 (moyenne de 0,04), de 0 à 0,25 pour le DA6 (moyenne de 0,06), de 0 à 0,03 pour le DA5 (moyenne de 0,01), de 0 à 0,02 pour le DA7 (moyenne inférieure à 0,01) et de 0 à 1,58 pour le DA4 (moyenne de 0,19 ; Tableau VI.16).

		Membre de Provins	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin*	Total
			inférieur	supérieur		
Diterpanes/*n*-C_{31}	moyenne	0	< 0,01	0,07		0,04
	minimum	0	0	0	0	0
	maximum	0	0,02	0,45		0,45
DA1/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,04	0,12		0,08
	minimum	< 0,01	0,02	0	0	0
	maximum	< 0,01	0,17	0,36		0,36
DA2/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,01	0,04		0,03
	minimum	0	0,01	0	0	0
	maximum	< 0,01	0,04	0,11		0,11
DA3/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,04	0,1		0,06
	minimum	< 0,01	0,01	0	0	0
	maximum	< 0,01	0,13	0,25		0,25
DA4/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,1	0,3		0,19
	minimum	0	0,01	0,03	0,05	0
	maximum	< 0,01	0,38	1,58		1,58
DA5/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,01	0,01		0,01
	minimum	< 0,01	0	0	0	0
	maximum	< 0,01	0,01	0,03		0,03
DA6/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,01	0,08		0,04
	minimum	0	0	0	0	0
	maximum	0	0,05	0,36		0,36
DA7/*n*-C_{31}	moyenne	0	< 0,01	< 0,01		0
	minimum	0	0	0	0	0,02
	maximum	0	0,01	0,02		0

Tableau VI.16 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des diterpanes tricycliques et des des-A-triterpènes (DA1 à DA6) observés à Porquericourt. *seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été analysé en géochimie moléculaire.

Seuls les DA4 et DA5 sont présents dans le Mb de Provins, en petites quantités, et uniquement dans l'échantillon 15,47 (Fig. VI.19). Dans la partie inférieure du Mb de Muirancourt, les concentrations relatives de DA1, DA2, DA3, DA5 et DA6 montrent les mêmes tendances avec un premier pic à 11,145 m et un deuxième, plus important, à 8,68 m, qui précède une diminution pour ces cinq biomarqueurs. Dans cette partie du forage, le DA7 n'est observé qu'entre 11,145 et 10,145 m. Enfin, le DA5 est le seul des-A-triterpène à exhiber un pic de concentration à 10,56 m en plus de celui à 8,68 m dans la partie inférieure du Mb de Muirancourt.

La partie supérieure du Mb de Muirancourt montre des évolutions similaires pour les DA1, DA4 et DA6 (Fig. VI.19) : (i) une forte augmentation dans le lignite à la base menant à des pics de concentration ; (ii) une tendance à la baisse entre les échantillons 6,76 et 6,02 ; (iii) une forte augmentation en deux temps entre les échantillons 4,97 et 4,3 ; (iv) une baisse importante menant à des valeurs nulles (DA1 et DA6) ou faibles (DA4) dans les échantillons 3,95 et 2,965.

Dans le même intervalle, les concentrations de DA2, DA3 et DA5 suivent des tendances semblables (Fig. VI.19) : (i) un pic des valeurs à 7,06 m ; (ii) une décroissance entre les échantillons 7,06 et 6,33 ; (iii) un second pic à 6,02 m ; (iv) un dernier pic des valeurs à 4,76 m ; (v) une décroissance entre les échantillons 4,76 et 3,95 menant à des concentrations nulles pour les trois biomarqueurs.

Dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt, le DA7 montre un premier pic de concentrations relatives à 7,06 m. C'est le seul des-A-triterpène à présenter un pic de concentrations relatives à 4,52 m (Fig. VI.19). Les concentrations de cette molécule montrant des tendances différentes des autres des-A-triterpènes, elle a probablement une origine différente.

VI.3.4.4. Triterpènes pentacycliques

A Porquericourt, les triterpènes pentacycliques les plus abondants sont les hopanes C_{29} à C_{31}. La somme des concentrations de ces molécules rapportée au *n*-C_{31} est montrée dans la Figure VI.20. Les concentrations relatives de hopanes varient entre 0,3 et 16,75 (moyenne de 4,19 ; Tableau VI.17). Les valeurs les plus faibles sont observées dans le Mb de Provins avec une moyenne de 1,1. Dans la partie inférieure du Mb Muirancourt les concentrations relatives de hopanes montrent : (i) des valeurs relativement stables (4,1 de moyenne) entre 12,145 et 11,145 m ; (ii) une baisse entre les échantillons 11,145 et 10,145 ; (iii) une hausse entre 10,145 et 8,68 m ; et (iv) une légère baisse entre les échantillons 8,68 et 7,18.

		Membre de Provins	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin*	Total
			inférieur	supérieur		
Hopanes/ *n*-C_{31}	moyenne	1,1	3,2	5,6	5,7	4,2
	minimum	0,3	1,4	0,9		0,3
	maximum	1,9	4,4	16,7		16,7
Ol1/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,09	0,06	0,01	0,07
	minimum	< 0,01	0,01	0,01		0
	maximum	0,02	0,24	0,32		0,32
Ol2/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,08	0,04	0	0,05
	minimum	< 0,01	0,01	0		0
	maximum	0,02	0,25	0,27		0,27
Ol3/*n*-C_{31}	moyenne	< 0,01	0,04	0,01	0	0,02
	minimum	< 0,01	0	0		0
	maximum	< 0,01	0,07	0,03		0,07
Neo/*n*-C_{31}	moyenne	0,01	0,13	0,05	0	0,3
	minimum	0	0,05	0		0
	maximum	0,01	0,29	2,1		2,1
Fer/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,05	0,1	0,01	0,07
	minimum	0	0,03	0		0
	maximum	< 0,01	0,09	0,4		0,4
Hop/*n*-C_{31}	moyenne	0	0,65	1,24	0	0,88
	minimum	0	0,18	0		0
	maximum	0	1,79	4,23		4,23
Ono/*n*-C_{31}	moyenne	0,02	0,28	1,83	3,5	1,03
	minimum	0,01	0,11	0,05		0,01
	maximum	0,03	0,91	4,44		4,44

Tableau VI.17 : Moyennes, minima et maxima des concentrations relatives des triterpènes pentacycliques observés à Porquericourt.*seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été analysé en géochimie moléculaire.

Dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt, les concentrations relatives de hopanes présentent (Fig. VI.20) : (i) une baisse entre 7,18 et 7,06 m de profondeur ; (ii) une hausse entre les échantillons 7,18 et 6,02 ; (iii) deux pics de valeurs supérieures à 14 dans les échantillons 4,91 et 4,52 ; et (iv) une forte baisse menant à une valeur de 5,6 dans le Mb de Vauxbuin.

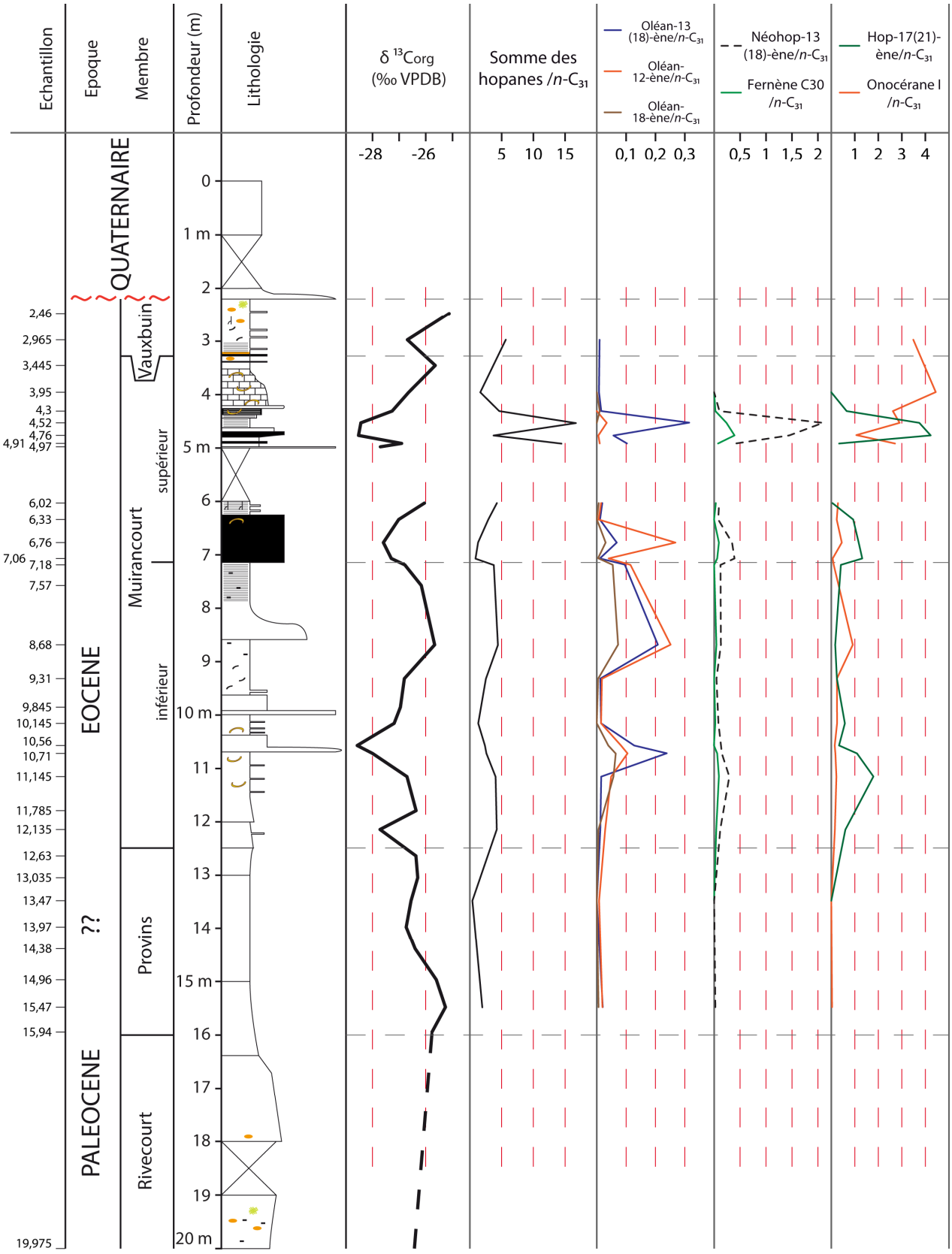


Figure VI.20 : Evolutions des concentrations relatives de la somme des hopanes, des isomères de l'oléanène, du Néohop-13(18)-ène, du fernène C30, du hop-17(21)-ène et de l'onocérane I dans le forage carotté de Porquericourt, comparées à la courbe de $\delta^{13}C_{org}$.

Les concentrations relatives varient de 0 à 0,32 pour l'oléan-13(18)-ène (moyenne de 0,07), de 0 à 0,27 pour l'oléan-12-ène (moyenne de 0,05), et de 0 à 0,07 pour l'oléan-18-ène (moyenne de 0,02 ; Tableau VI.17). Les concentrations relatives de ces trois isomères montrent des tendances similaires dans le forage de Porquericourt (Fig. VI.20) : (i) une augmentation entre 13,47 et 10,71 m menant à un pic de 0,24 pour Ol1, de 0,1 pour Ol2 et de 0,06 pour Ol3; (ii) des valeurs faibles entre les échantillons 10,145 et 9,31 ; (iii) une forte augmentation entre les échantillons 9,31 et 8,68, où les trois biomarqueurs atteignent un pic de concentration (0,21 pour Ol1, 0,25 pour Ol2 et 0,07 pour Ol3) ; (iv) une baisse d'abord faible puis forte entre les échantillons 8,68 et 7,06 où les valeurs sont faibles ; (v) un pic à 6,76 m (0,07 pour Ol1, 0,27 pour Ol2 et 0,03 pour Ol3) ; (vi) une baisse entre les échantillons 6,76 et 6,02 ; (vii) une forte hausse entre les échantillons 4,91 et 4,52 (0,315 pour Ol1 et 0,034 pour Ol2) excepté pour Ol3 ; et (viii) une forte baisse entre les échantillons 4,52 et 2,965 où les concentrations des trois biomarqueurs sont presque nulles.

Les concentrations relatives varient de 0 à 2,1 pour le Neo (moyenne de 0,3), de 0 à 0,4 pour le Fer (moyenne de 0,07), et de 0 à 4,23 pour le Hop (moyenne de 0,88 ; Tableau VI.17). Les concentrations relatives de ces trois biomarqueurs montrent les mêmes tendances (Fig. VI.20) : (i) une augmentation de 13,47 à 11,145 m pour atteindre des valeurs de 0,29 pour le Neo, de 0,09 pour le Fer et de 1,8 pour le Hop ; (ii) des valeurs faibles et relativement stables entre les échantillons 10,56 et 7,18 ; (iii) un pic entre les échantillons 7,06 et 6,76 avec des valeurs de l'ordre de 0,35 pour le Neo, de 0,08 pour le Fer et de 1,2 pour le Hop ; (iv) un pic entre les échantillons 4,76 et 4,52 avec une moyenne de 1,75 pour le Neo, de 0,31 pour le Fer et de 4 pour le Hop ; et (v) une forte baisse entre 4,52 et 2,29 m de profondeur où les concentrations des trois biomarqueurs sont nulles.

Enfin, l'onocérane I montre des concentrations relatives qui varient entre 0,01 et 4,44 (moyenne de 1,03 ; Tableau VI.17). L'intervalle entre 15,47 et 8,68 m est marqué par une augmentation progressive des concentrations relatives d'Ono, atteignant 0,9 (Fig. VI.20). Elles diminuent entre les échantillons 8,68 et 7,06 où elles sont inférieures à 0,1. Après une petite hausse entre 7,06 et 6,76 m, les concentrations relatives en Ono diminuent faiblement entre 6,76 et 6,02 m. Plus haut dans la série, après une baisse entre les échantillons 4,96 et 4,71 (amplitude de 1,7), les concentrations relatives d'Ono augmentent fortement jusqu'à atteindre 4,44 dans l'échantillon 3,95 (Fig. VI.20). Elles sont sensiblement plus faibles dans le Mb de Vauxbuin (3,5).

VI.3.5 $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes

Les compositions isotopiques du carbone des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29} sont présentées en Figure VI.21. Les valeurs varient de –28,57 à –32,7 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –28,8 à –34,24 ‰ pour le *n*-C_{27} et de –28,34 à –31,85 ‰ pour le *n*-C_{29} (Tableau VI.18). Les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes *n*-C_{25} et *n*-C_{27} montrent les mêmes tendances à Porquericourt, tandis que celles du *n*-C_{31} diffèrent un peu des deux autres dans la partie inférieure du Mb de Muirancourt. Dans le Mb de Provins ils montrent tous les trois des valeurs relativement stables (Fig. VI.21). Au sommet de ce membre, les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes amorcent une diminution, qui s'étend jusqu'à 10,56 m : de –28,57 à –31,8 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –29,2 à –34,24 ‰ pour le *n*-C_{27}, et de –30,17 à –31,85 ‰ pour le *n*-C_{29}. Ces données plaident donc pour une limite P/E positionnée entre 12,6 et 12,13 m dans ce site, et pour une amplitude de CIE de –3,23 ‰, de –5,04 ‰ ou de –1,68 ‰, respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (selon la méthode de Manners *et al*., 2013a).

		Membre de Provins	Membre de Muirancourt		Membre de Vauxbuin*	Total
			inférieur	supérieur		
$\delta^{13}C$ *n*-C_{25} (‰ VPDB)	moyenne	–28,7	–31,7	–30,4	–29	–30,7
	minimum	–28,8	–32,7	–30,2		–32,7
	maximum	–28,6	–31	–30,2		–28,6
$\delta^{13}C$ *n*-C_{27} (‰ VPDB)	moyenne	–29,4	–32,5	–30,2	–30	–31
	minimum	–29,5	–34,2	–32,4		–34,2
	maximum	–29,3	–31,3	–28,3		–28,3
$\delta^{13}C$ *n*-C_{29} (‰ VPDB)	moyenne	–30,1	–30,4	–30,2	–30,5	–30,3
	minimum	–30,2	–31,8	–32,0		–32
	maximum	–30,1	–28,9	–28,3		–28,3
δD *n*-C_{27} (‰ VSMOW)	moyenne	–162,1	–174	–157,7	–126,9	–163,1
	minimum	–168	–192,3	–181,7		–192,3
	maximum	–156,2	–156,4	–126,6		–126,6
δD *n*-C_{29} (‰ VSMOW)	moyenne	–150,3	–176,8	–168,2	–152,2	–169,1
	minimum	–160,3	–189,8	–193,5		–193,5
	maximum	–140,4	–156,8	–152,5		–140
δD *n*-C_{31} (‰ VSMOW)	moyenne	–134	–177,1	–179,7	–181,7	–174,2
	minimum	–147,3	–207,1	–203		–207,1
	maximum	–120,8	–148,6	–148,6		–120,8

Tableau VI.18 : Moyennes, minima et maxima des $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes à chaînes longues à Porquericourt.*seul un échantillon du Membre de Vauxbuin a été analysé en géochimie moléculaire.

Entre 10,56 et 7,18 m, le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes *n*-C_{25} et *n*-C_{27} augmentent progressivement jusqu'à atteindre respectivement –31,3 ‰ et –32,02 ‰ (Fig. VI.21). Dans le même intervalle, le *n*-C_{29} montre d'abord une forte augmentation (3 ‰) suivie, vers le haut, par une tendance décroissante passant de –28,91 à –31,12 ‰.

Dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt le $\delta^{13}C$ du *n*-C_{29} se comporte de la même façon que celui des deux autres *n*-alcanes : (i) une forte hausse à la base de 2, 3 et 1,7 ‰ respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. VI.21) ; (ii) des valeurs diminuant faiblement entre les échantillons 7,06 et 6,02 ; (iii) des valeurs inférieures à -32 ‰ pour les trois *n*-alcanes dans l'échantillon 4,91 ; (iv) une hausse entre 4,91 et 2,96 m de 3,6, 3,4 et 1,5 ‰ respectivement pour le *n*-C_{25}, le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29}.

VI.3.6 δD des *n*-alcanes

L'évolution des compositions isotopiques en hydrogène des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} est montrée Figure VI.21. Les valeurs varient de –126,6 à –192,3 ‰ pour le *n*-C_{27}, de –140 à –193,5‰ pour le *n*-C_{29}, et de –120,7 à –207,1 ‰ pour le *n*-C_{31} (Tableau VI.18), ce dernier étant généralement plus appauvri en deutérium que les deux autres. Dans le forage de Porquericourt, le δD des trois *n*-alcanes suit des tendances similaires. Entre 15,47 et 11,14 m, les δD montrent une forte diminution : de 36, 49 et 87 ‰ respectivement pour le *n*-C_{27}, le *n*-C_{29} et le *n*-C_{31}. Entre les échantillons 11,145 et 8,68 les δD des *n*-alcanes augmentent : de 36, 33 et 60 ‰ respectivement pour le *n*-C_{27}, le *n*-C_{29} et le *n*-C_{31}.

Le δD des *n*-alcanes montre une deuxième baisse importante entre 8,68 et 6,76 m : de 25, 37 et 54 ‰ respectivement pour le *n*-C_{27}, le *n*-C_{29} et le *n*-C_{31} (Fig. VI.21). Les valeurs de δD augmentent entre 6,76 et 6,02 m : de 24, 34 et 42 ‰ respectivement pour le *n*-C_{27}, le *n*-C_{29} et le *n*-C_{31}. Entre les échantillons 4,91 et 2,965, si les valeurs de δD du *n*-C_{31} sont relativement stables (–180 ‰ de moyenne), celles de *n*-C_{27} et de *n*-C_{29} montrent une tendance à la hausse : de –158,2 à –126,9 ‰ pour le *n*-C_{27}, de –163 à –152,2‰ pour le *n*-C_{29}.

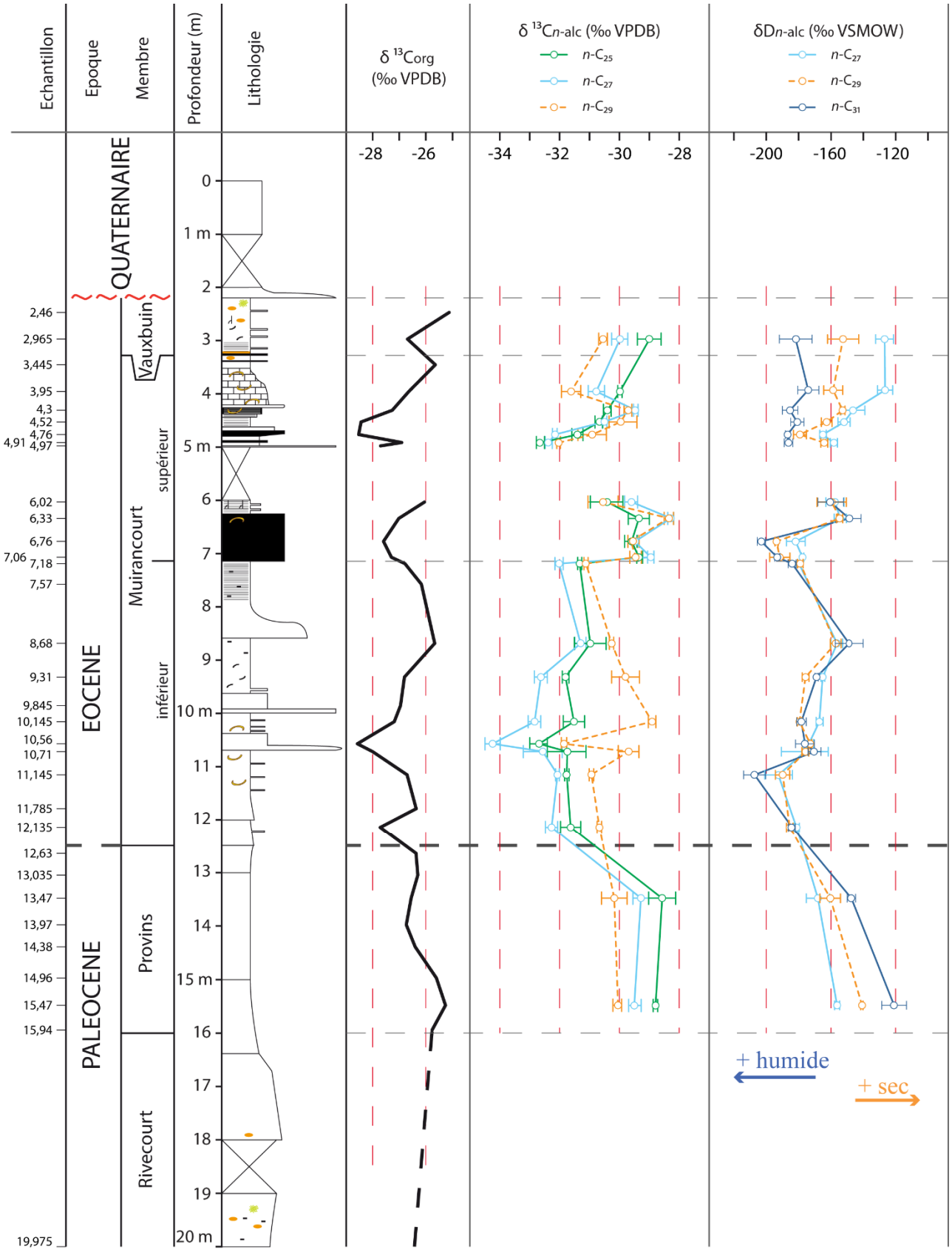


Figure VI.21 : $\delta^{13}C$ et δD des *n*-alcanes du forage de Porquericourt. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard basée sur des analyses dupliquées ($\delta^{13}C$) et tripliquées (δD). La limite P/E indiquée est celle déduite du $\delta^{13}C_{org}$.

Résumé du chapitre

L'application des méthodes utilisées pour la coupe de Vasterival aux échantillons des forages du Phare d'Ailly, de Beaurains et de Porquericourt a permis d'obtenir des données pouvant être interprétées en termes de :

- **Le type, la maturité et la préservation de la matière organique avec les résultats d'analyses Rock-Eval (Tmax, IH et IO), les études de palynofaciès et le CPI des *n*-alcanes notamment.**
- **La position stratigraphique et l'extension de la CIE, grâce aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et des *n*-alcanes à chaînes longues.**
- **Le milieu de dépôt, avec les proportions des différents faciès organiques et le P_{aq} calculé à partir des proportions de *n*-alcanes à chaînes moyennes et longues.**
- **Les types de végétation grâce aux biomarqueurs moléculaires spécifiques, tels les diterpanes tricycliques et les triterpènes pentacycliques.**
- **L'évolution des paléoclimats à partir des concentrations relatives des *n*-alcanes à chaînes longues et de leur composition isotopique en hydrogène.**

Dans la discussion, avant de commencer à interpréter les données en termes d'environnement de dépôt, de végétation et de paléoclimat (chapitre VIII), il faut préciser le cadre stratigraphique dans les différents sites d'étude (chapitre VII) pour disposer d'un calage stratigraphique autorisant la comparaison entre sites des changements associés au PETM.

Partie D :

Discussion

VII - Stratigraphie de l'intervalle Paléocène-Eocène des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais

Plusieurs outils stratigraphiques sont classiquement utilisés pour déterminer l'extension verticale du PETM dans les sites étudiés : le début de la biozone à mammifères MP7 (ou Wa0 aux Etats-Unis), l'acmé à *Apectodinium* et l'excursion isotopique négative du carbone (cf. partie I.1.2.). Cette dernière est essentielle pour caractériser la limite Paléocène-Eocène et le PETM (cf. partie I.2.2.). Celle-ci est aussi bien enregistrée par les carbonates que par la MO sédimentaire, que ce soit à l'échelle globale ou moléculaire (McInerney et Wing, 2011). Cependant, des études récentes ont montré que la forme de la CIE pouvait varier d'un site à l'autre (Fig. VII.1 ; Magioncalda *et al.*, 2004 ; Bowen, 2013 ; Manners *et al.*, 2013a), conséquence probable des caractéristiques propres à chaque site : type de végétation, humidité, température, etc. De plus, Magioncalda (2004) a montré que, dans une même coupe, la forme de la CIE n'était pas la même pour le $\delta^{13}C$ des carbonates ($\delta^{13}C_{carb}$) et le $\delta^{13}C_{org}$ (Fig. VII.1a). Une situation similaire est visible à Vasterival B et à Porquericourt, où le $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes ($\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$) sont partiellement en désaccord quant à l'extension verticale de la CIE (cf. partie V.1 et VI.3). Aussi, dans l'objectif d'obtenir une trame chronologique commune aux quatre sites étudiés et de préciser l'extension du PETM, il convient de déterminer l'outil le plus pertinent pour définir la CIE.

Dans ce chapitre, j'avancerai des éléments de réponse en discutant des facteurs influençant $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$. Je discuterai ensuite de l'extension de la CIE et du PETM dans chacun des secteurs étudiés. Enfin, des corrélations entre les secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais, respectivement représentatifs du Bassin de Dieppe-Hampshire et du Bassin de Paris, seront abordées.

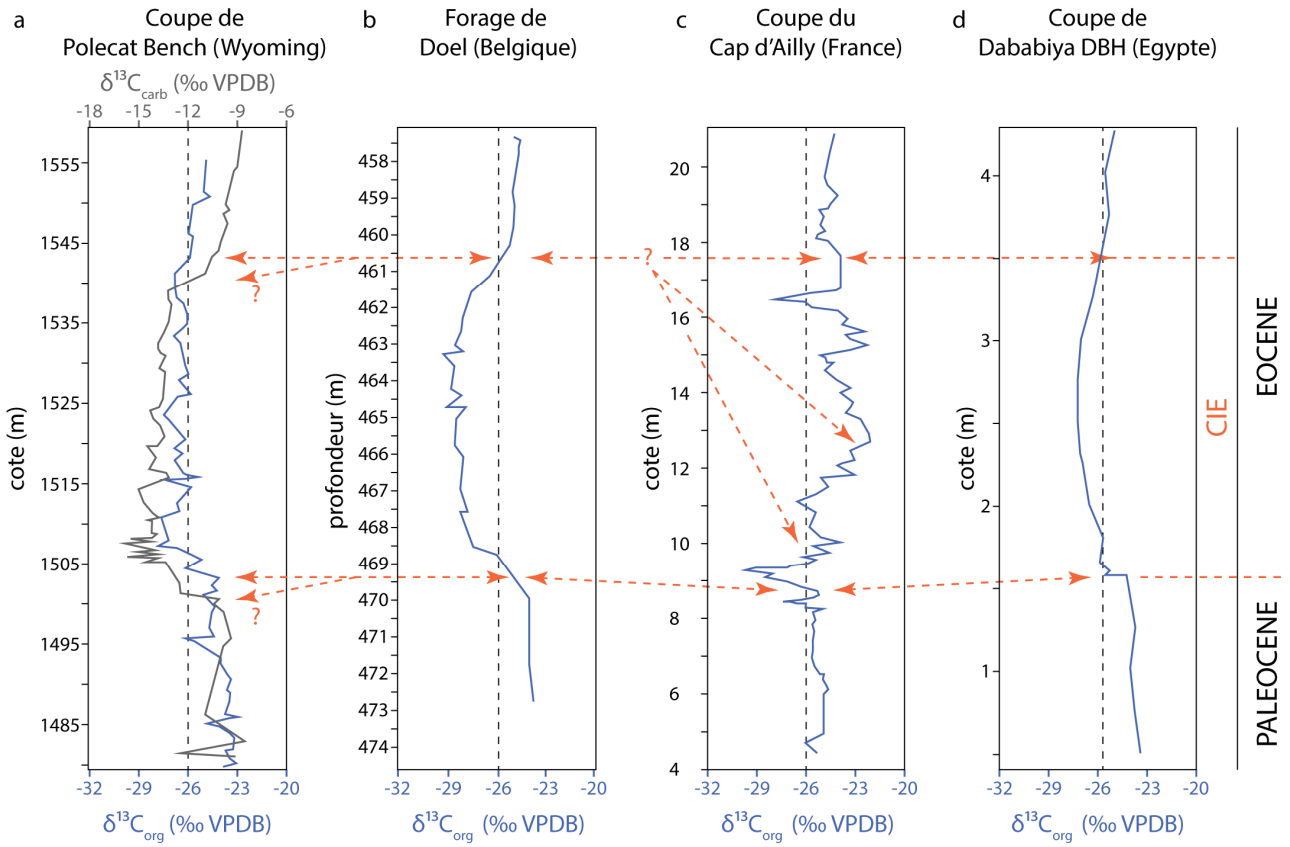


Figure VII.1 Comparaison des courbes isotopiques du carbone de : a) la coupe de Polecat Bench (Wyoming) ; b) le forage de Doel (Belgique) ; c) la coupe du Cap d'Ailly ; et d) la coupe de Dababiya DBH (Egypte). Les courbes en bleu correspondent au $\delta^{13}C$ de la matière organique sédimentaire. Celle en gris correspond au $\delta^{13}C$ de nodules carbonatés pédogéniques. Les lignes pointillées orange indiquent les corrélations proposées entre les sites. Modifiée d'après Magioncalda *et al.* (2004).

VII.1 Pertinence de l'utilisation du $\delta^{13}C_{n\text{-alcane}}$ dans les faciès sparnaciens

La CIE est la conséquence d'une modification profonde du cycle du carbone à la limite Paléocène/Eocène (cf. partie I.2.1). La CIE est ainsi enregistrée dans les carbonates et la matière organique sédimentaire. Contrairement aux carbonates marins, la MO n'est pas affectée par l'augmentation de l'acidité des océans au cours du PETM (Zachos *et al.*, 2005 ; McInerney et Wing, 2011), et elle est présente dans la plupart des sédiments marins et continentaux. L'analyse isotopique du carbone de la MO est ainsi devenue la méthode la plus utilisée pour mettre en évidence la CIE (Sinha, 1997 ; Magioncalda *et al.*, 2004 ; McInerney et Wing, 2011).

Cependant, le $\delta^{13}C_{org}$ dépend de nombreux facteurs dont :

- La composition isotopique du carbone inorganique incorporé par les organismes autotrophes. Le carbone de la matière organique produite par les végétaux supérieurs

provient du CO_2 atmosphérique dont le $\delta^{13}C$ est d'environ –7 ‰ VPDB (Meyers, 1997), celui de la MO d'algues d'eau douce provient du CO_2 dissout dans l'eau, qui est généralement à l'équilibre isotopique avec celui de l'atmosphère, et celui de la MO d'algues marines provient du bicarbonate dissout, qui est plus enrichi en ^{13}C que le CO_2 atmosphérique ($\delta^{13}C$ de 0 ‰ VPDB ; Meyers, 1992 ; 1997). La MO marine n'aura donc pas la même signature isotopique du carbone que la MO continentale (Fig. VII.2a).

- Le type de photosynthèse effectué par le végétal. Si les plantes en C_3 discriminent le ^{13}C (fractionnement isotopique entre la source de carbone et la plante de l'ordre de –20 ‰ VPDB ; Hayes, 1993), ce n'est pas le cas des plantes en C_4 (fractionnement isotopique entre la source de carbone et la plante de l'ordre de –7 ‰ ; Hayes, 1993). Ces dernières auront donc un $\delta^{13}C$ plus positif que les plantes en C_3 (Fig. VII.2a). Cependant, il n'y a aucun indice de la présence de plantes C_4 avant le Miocène (Keeley et Rundel, 2005 ; Scheiter *et al.*, 2012).

- La température de l'eau au moment de la biosynthèse algaire. Une diminution de la température entraînera un plus fort fractionnement du phytoplancton pendant la photosynthèse, et donc, un appauvrissement en ^{13}C (Sackett *et al.*, 1965 ; Meyers, 1992).

- La quantité moyenne annuelle des précipitations. Une augmentation de cette quantité entraînera un plus fort fractionnement durant la photosynthèse des plantes C_3, et donc un appauvrissement en ^{13}C (Fig. VII.2b ; Tyson, 1995).

- Des facteurs environnementaux locaux pour les végétaux supérieurs, dont l'humidité, l'exposition à la lumière, la salinité, la température, les nutriments disponibles, l'altitude et la présence de parasites (Fig. VII.2b ; Edwards *et al.*, 2000 ; Dawson *et al.*, 2002 ; Tappert *et al.*, 2013). Chacun de ces facteurs a une influence directe sur l'efficacité du fractionnement des plantes durant la photosynthèse, et chacun peut entraîner une variation du $\delta^{13}C$ des plantes de l'ordre de plusieurs pour-mille (Edwards *et al.*, 2000 ; Dawson *et al.*, 2002 ; Tappert *et al.*, 2013).

- La composition moléculaire de la MO. Typiquement, les sucres et les protéines sont plus riches en ^{13}C que les lipides et la lignine (Meyers, 1992). Ainsi, des variations des proportions des lipides et sucres peuvent entraîner des changements de la composition isotopique de MO produite à des temps différents mais par une même population.

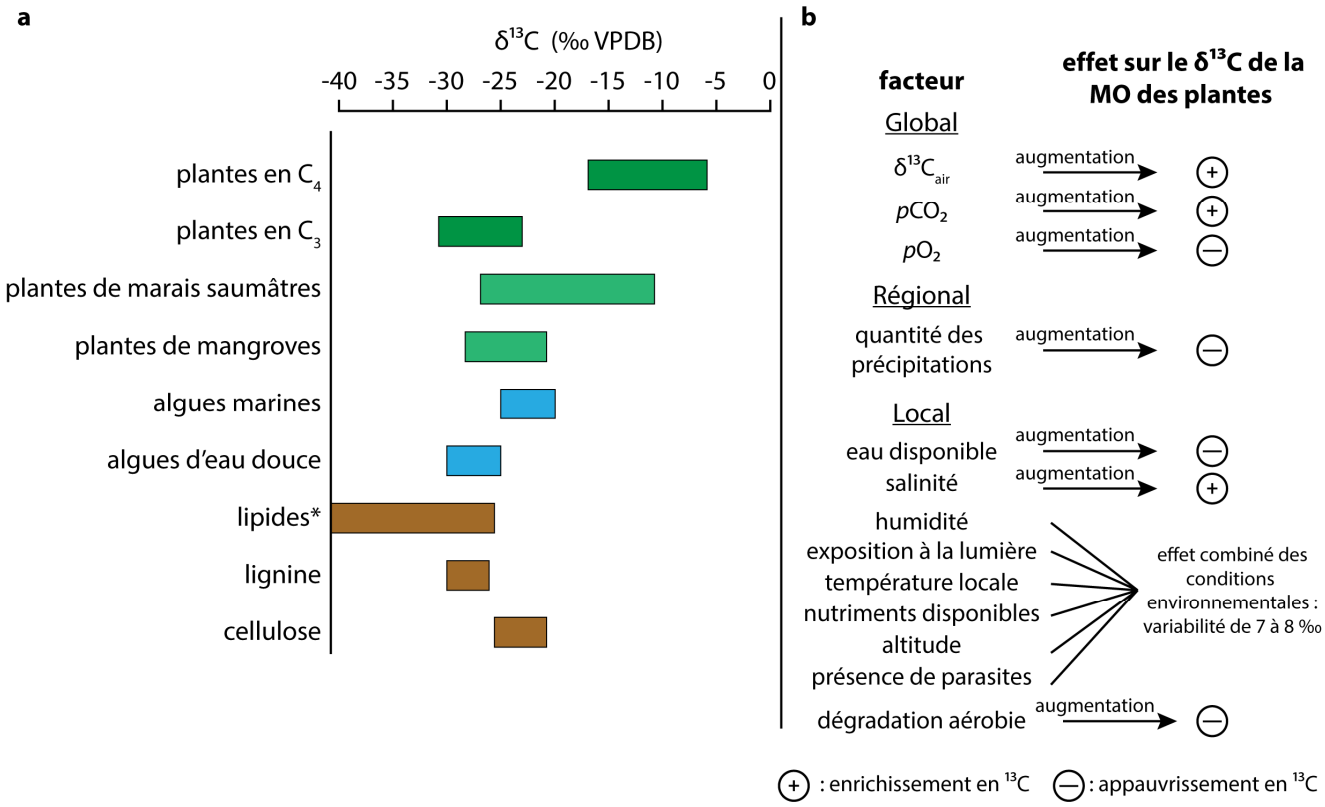


Figure VII.2 : a) variabilité des valeurs isotopiques du $\delta^{13}C$ d'organismes terrestres et aquatiques ainsi que de certaines molécules (d'après Tyson, 1995 et Meyers, 1997). * certains lipides peuvent avoir des valeurs de $\delta^{13}C$ inférieures à -70 ‰ (Summons *et al.*, 1994) ; b) vue d'ensemble des facteurs globaux, régionaux et locaux et de leurs effets sur le $\delta^{13}C$ de la MO végétale supérieure (d'après Tappert *et al.*, 2013).

- Une dégradation prolongée de la matière organique. Après production, la MO longtemps exposée à la dégradation bactérienne aérobie (cf. partie III.1.2) va s'appauvrir en ^{13}C (Tyson, 1995).

Avant d'interpréter le signal $\delta^{13}C_{org}$ en termes de changements du cycle du carbone, il est nécessaire de vérifier qu'aucun des facteurs énumérés ci-dessus ne l'affecte. Or, dans les dépôts sparnaciens, les variations verticales et latérales de faciès, indiquant des variations paléoenvironnementales, sont nombreuses (cf. chapitre II). Les variations de $\delta^{13}C_{org}$ peuvent aussi bien refléter des changements locaux (p. ex. changements de producteurs de la MO) qu'une perturbation globale du cycle du carbone. C'est pour palier à ces difficultés que je me suis intéressé au $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes à chaînes longues.

Les *n*-alcanes à chaînes longues (> 24 atomes de carbone) et à nombre impair d'atomes de carbone dérivent des cires épicuticulaires des végétaux supérieurs (Eglinton *et al.*, 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967). Ainsi, leur signature isotopique du carbone n'est pas soumise aux variations de

proportions de MO marine et continentale. De plus, il n'est pas influencé par des variations de la composition moléculaire de la MO puisqu'un seul type de molécules est étudié. Cependant, certains auteurs ont montré que durant le PETM, les angiospermes ont un $\delta^{13}C$ plus négatif que celui des gymnospermes, jusqu'à 3 ‰ (Schouten *et al.*, 2007 ; Smith *et al.*, 2007), suffisant pour mésestimer l'extension de la CIE. Malgré cela, le $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ est moins dépendant de facteurs locaux que le $\delta^{13}C_{org}$, c'est donc, a priori, un meilleur outil pour documenter l'extension de la CIE dans les faciès sparnaciens. En contrepartie, l'analyse du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes nécessite une préparation plus coûteuse et une plus grande quantité d'échantillon que celle de la MO sédimentaire totale. Le $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ ne peut donc pas remplacer le $\delta^{13}C_{org}$, mais peut venir en complément de ce dernier afin de vérifier l'extension et l'amplitude de la CIE.

VII.2 Extension stratigraphique de l'excursion isotopique du carbone et du PETM

VII.2.1 Secteur du Cap d'Ailly

VII.2.1.1. Limite Paléocène-Eocène

Dans la coupe de Vasterival et le forage du Phare d'Ailly, le $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes à chaînes longues indiquent que la base de l'onset de la CIE est située au sein du complexe ligniteux L1 de la Formation de Mortemer (Figs. VII.3 et VII.4). La position de la limite P/E est donc définie à quelques centimètres près à Vasterival et au Phare d'Ailly, ce qui est une plus grande précision que celle atteinte dans la plupart des sites où elle est placée au décimètre, voire au mètre près (e.g. Pagani *et al.*, 2006 ; Sluijs *et al.*, 2007 ; 2008 ; Handley *et al.*, 2008).

Cependant, le $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ ne positionnent pas cette limite exactement à la même altitude pour la coupe de Vasterival B : la CIE indiquée par les *n*-alcanes ($CIE_{n\text{-alc}}$) commence un peu plus bas que celle indiquée par la MO sédimentaire (CIE_{org} ; Fig. VII.3). Ainsi, le début de la $CIE_{n\text{-alc}}$ est 3 cm plus bas que celui de la CIE_{org} à Vasterival, ce qui équivaut au pas d'échantillonnage.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce léger décalage :

- Un mélange de matière organique végétale supérieure et algaire influençant le $\delta^{13}C_{org}$. Les résultats de palynofaciès montrent une augmentation de la proportion de MO algaire (*Pediastrum* et MOA fluorescente) au début de la $CIE_{n\text{-alc}}$ à Vasterival (Figs. V.9). La MO

algaire d'eau douce ayant un $\delta^{13}C$ moyen similaire à celui des plantes en C_3, une plus grande proportion de MO algaire d'eau douce ne peut entrainer une forte variation du $\delta^{13}C_{org}$ (Meyers, 1997). Cependant, lorsque la température de l'eau environnante augmente, les algues d'eau douce produisent de la MO plus enrichie en ^{13}C (jusqu'à + 6 ‰ ; Sackett *et al.*, 1965 ; Meyers, 1992). Une proportion significative de MO algaire d'eau douce produite dans une eau chaude peut donc expliquer le décalage entre les deux enregistrements à Vasterival.

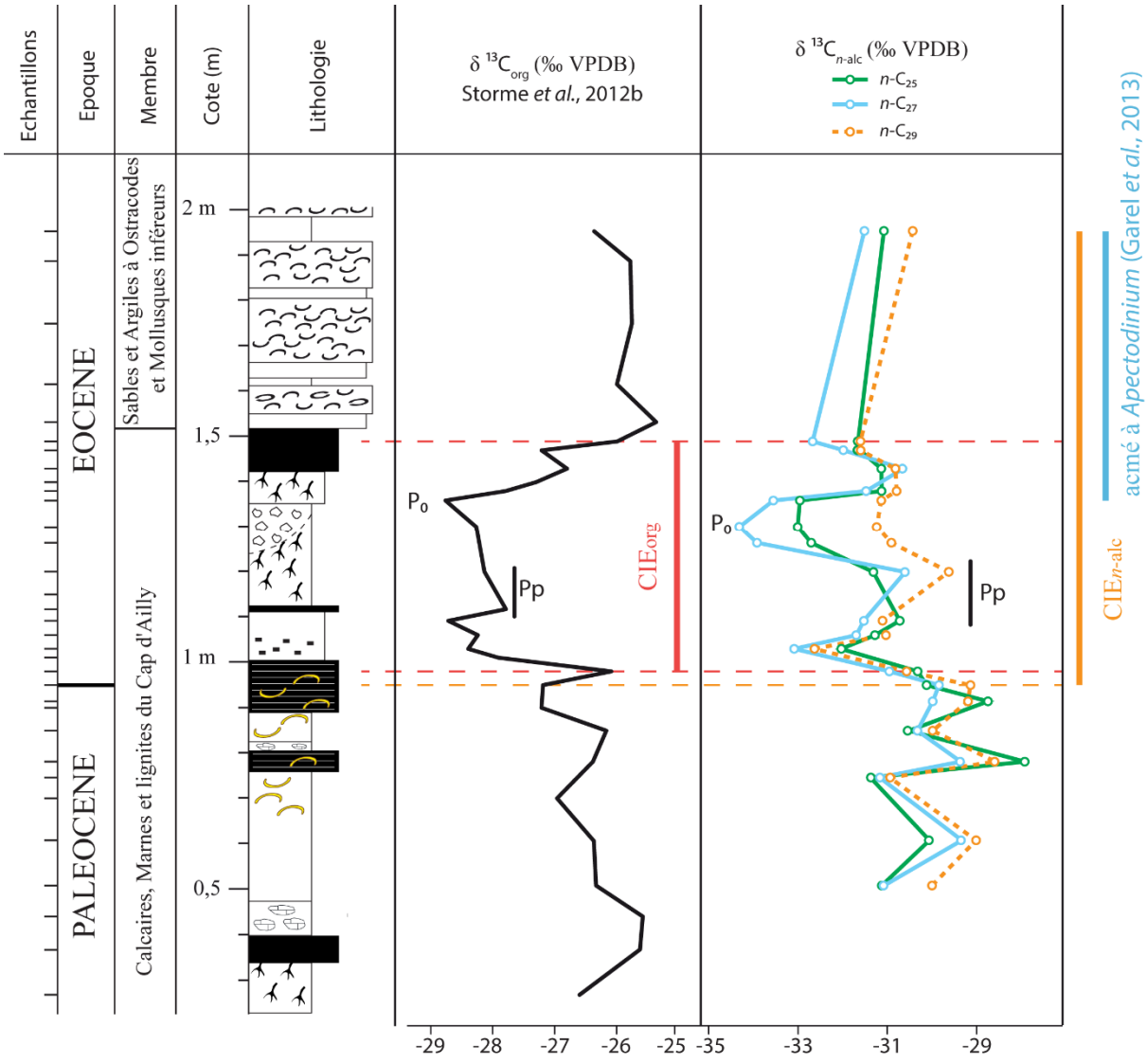


Figure VII.3 : Extension des excursions isotopiques à Vasterival B déduites de la matière organique sédimentaire (CIE_{org} ; Storme *et al.*, 2012b) et des *n*-alcanes à 25, 27 et 29 atomes de carbone ($CIE_{n\text{-}alc}$) ; et de l'extension de l'acmé à *Apectodinium* (Garel *et al.*, 2013). Les pics P_0 et Pp font référence à des évènements discutés dans le texte.

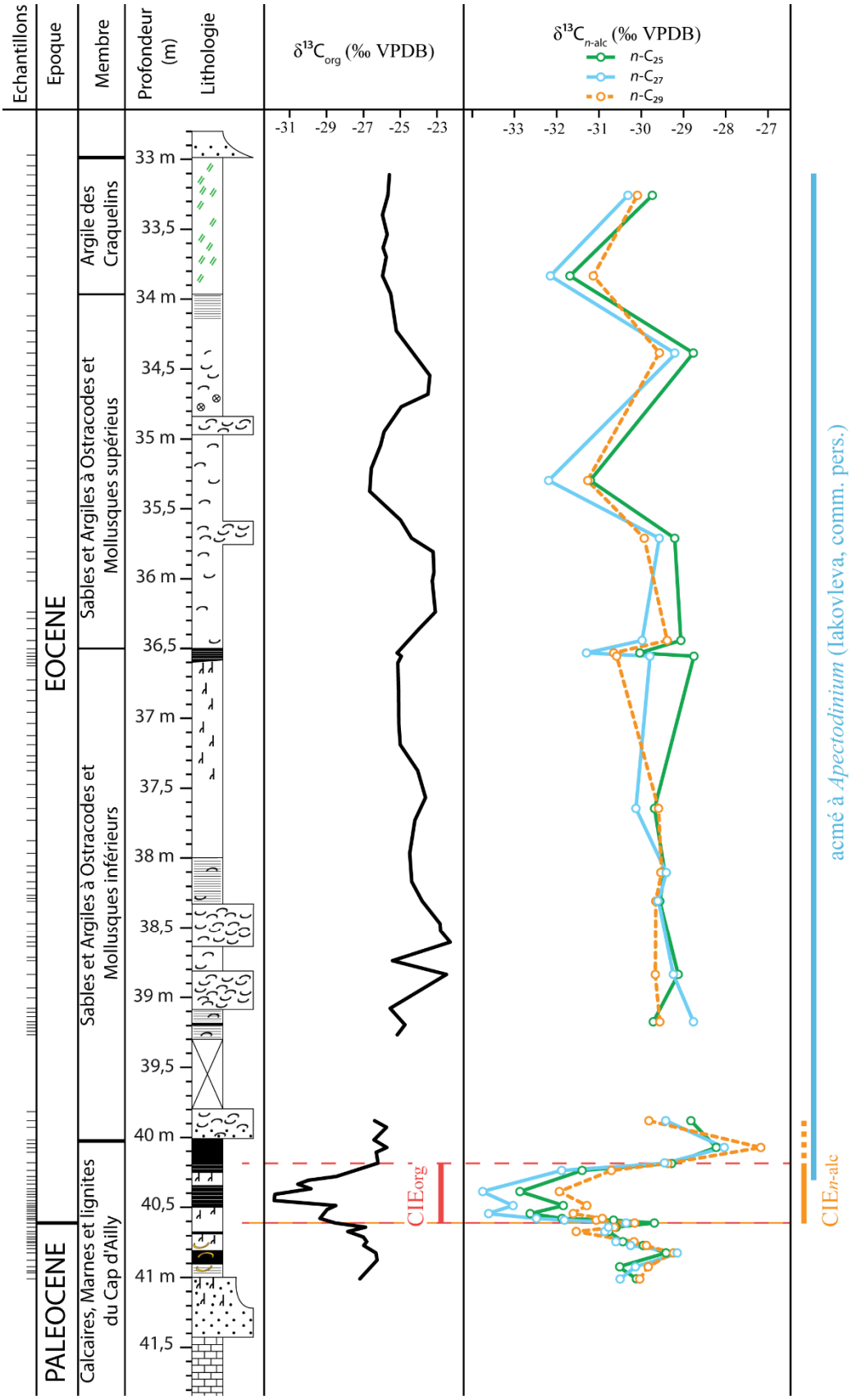


Figure VII.4 : Extension des excursions isotopiques dans le forage du Phare d'Ailly déduites de la matière organique sédimentaire (CIE_{org}) et des *n*-alcanes à 25, 27 et 29 atomes de carbone ($CIE_{n\text{-}alc}$) ; et extension de l'acmé à *Apectodinium* (Iakovleva, comm. pers.)

- Un changement de composition moléculaire de la MO sédimentaire affectant le $\delta^{13}C_{org}$ (cf. partie VII.1).

- Un changement des conditions diagénétiques. Alors que des processus diagénétiques aérobies prolongés enrichiront la MO totale en ^{13}C (Tyson, 1995), ils auront tendance à appauvrir les *n*-alcanes en ^{13}C (Nguyen Tu *et al.*, 2004). Néanmoins, les échantillons concernés de nos deux sites ont été déposés en milieu marécageux, un milieu généralement anaérobie favorisant la préservation de la MO (Tissot et Welte, 1984).

VII.2.1.2. Amplitude et extension stratigraphique de l'onset de la CIE

Un premier pic positif de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ (Pp) est observé dans les deux sites quelques centimètres au-dessus de la limite P/E (Figs. VII.3 et VII.5), les $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ de la coupe de Vasterival s'approchant même des valeurs pré-PETM (Fig. VII.3). Dans les deux sites et pour toutes les courbes de $\delta^{13}C$ (excepté le *n*-C_{29} à Vasterival), ce pic positif est suivi stratigraphiquement par les valeurs les plus négatives (P_0 ; Figs. VII.3 et VII.5). Cette particularité de l'onset est observée dans de nombreux sites mondiaux de la limite P/E sur lesquels des études isotopiques à haute résolution ont été effectuées (p. ex. Bains *et al.*, 1999 ; Bowen *et al.*, 2001 ; Crouch *et al.*, 2003 ; Zachos *et al.*, 2005 ; Charles *et al.*, 2011 ; Sluijs et Dickens, 2012 ; Manners *et al.*, 2013b ; Wright et Schaller, 2013). Elle est interprétée par plusieurs auteurs comme étant le reflet d'une initiation du PETM en deux étapes (Bains *et al.*, 1999 ; Bowen *et al.*, 2001 ; Zachos *et al.*, 2005) : deux épisodes de relargage massif de gaz à effet de serre séparés par une courte période de stabilité du cycle du carbone. L'évènement à l'origine du pic Pp étant global, ce pic peut être utilisé pour des corrélations.

Dans le secteur du Cap d'Ailly, ceci implique que l'onset de la CIE se termine au pic P_0 soit à environ 1,35 m pour Vasterival et 40,45 m de profondeur au Phare d'Ailly (Figs. VII.3 et VII.5). L'onset s'étendrait donc sur environ 35 cm à Vasterival (épaisseur entre limite P/E et pic P_0) et sur environ 20 cm au Phare d'Ailly, des sédiments qui se seraient déposées en moins de 23 000 ans selon les estimations de la durée de l'initiation de la CIE (Röhl *et al.*, 2007 ; Murphy *et al.*, 2010). Selon la méthode de Manners *et al.* (2013a ; cf. chapitre VI), l'amplitude de la CIE_{org} serait de 2,7 ‰ à Vasterival et de près de 5 ‰ au Phare d'Ailly (Tableau VII.1), des valeurs comparables à celles de nombreux autres sites enregistrant la limite P/E (McInerney et Wing, 2011). Pour les *n*-alcanes, les amplitudes les plus élevées sont celles du $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ dans les deux sites, les moins importantes étant celles du $\delta^{13}C_{n\text{-}C29}$ (Tableau VII.1). Les $\delta^{13}C_{n\text{-}C25}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ ayant des amplitudes similaires, les *n*-alcanes *n*-C_{25} et *n*-C_{27} ont probablement la même origine végétale (Smith *et al.*, 2007), alors que celle du *n*-C_{29} serait différente.

Site	Amplitude de la CIE (méthode de Manners *et al.* 2013a)			
	$\delta^{13}C_{org}$	$\delta^{13}C_{n\text{-}C25}$	$\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$	$\delta^{13}C_{n\text{-}C29}$
Vasterival	2,7 ‰	4,01 ‰	4,47 ‰	2,1 ‰
Phare d'Ailly	4,95 ‰	3,18 ‰	3,41 ‰	1,8 ‰

Tableau VII.1 : Amplitudes des CIE_{org} et des $CIE_{n\text{-}alc}$ des sites de Vasterival et du Phare d'Ailly

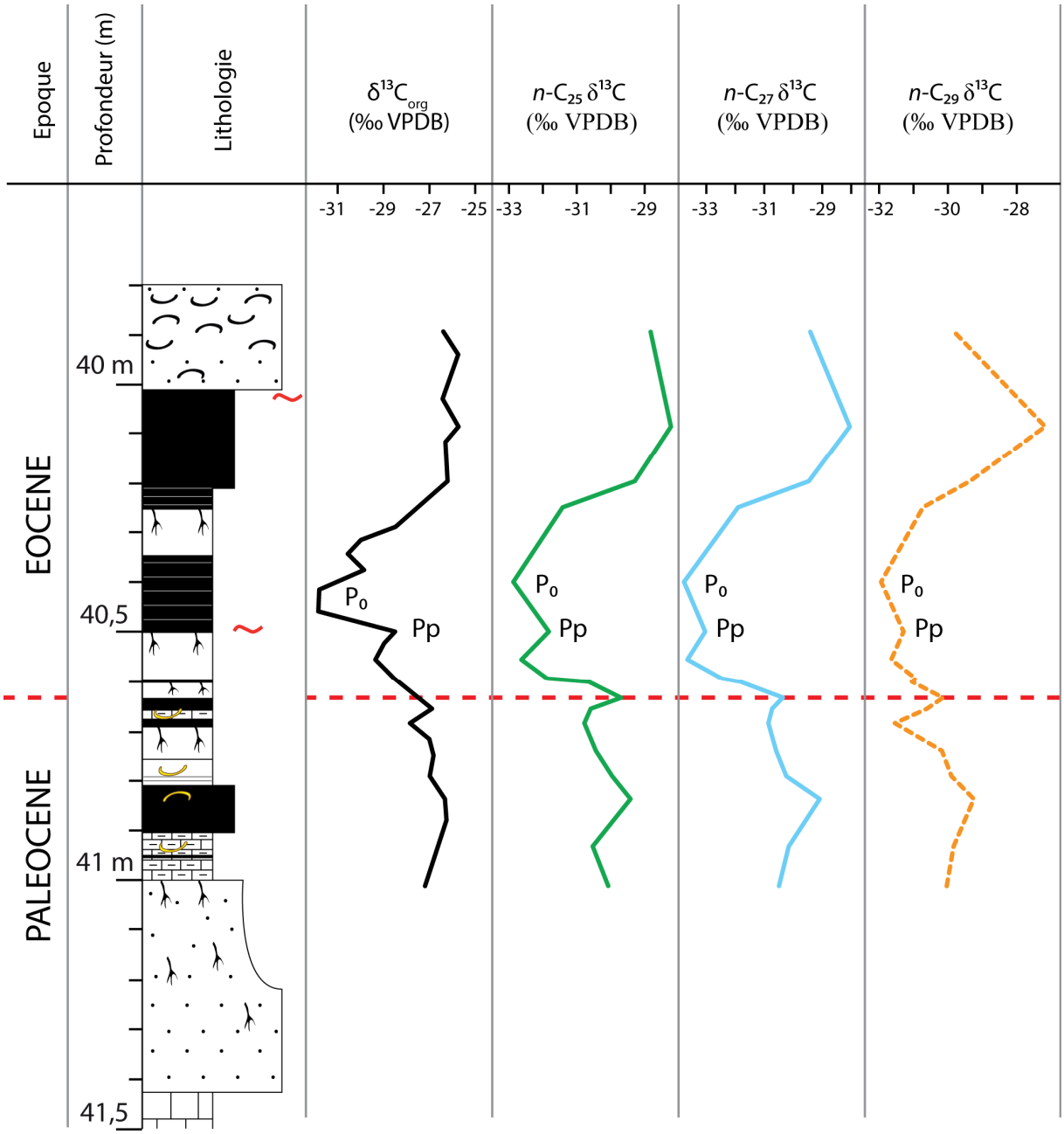


Figure VII.5 : Courbes des $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$ dans le complexe ligniteux L1 et la base des SAOM du forage du Phare d'Ailly. Les pics Pp et P_0 réfèrent à des évènements discutés dans le texte.

VII.2.1.3. Extension de la CIE et du PETM

Pour les deux sites du secteur du Cap d'Ailly, le $\delta^{13}C_{org}$ retourne à des valeurs pré-PETM au sommet du complexe ligniteux L1 (Figs. VII.3 et VII.5). Or, à Vasterival, on n'observe pas ce retour dans le cas du $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$, même si des valeurs plus positives marquent le sommet du L1 (Fig. VII.3). Un changement dans les concentrations relatives de biomarqueurs de végétaux supérieurs et une plus grande proportion de MO marine sont observés au sommet du L1 (cf. partie V.1), ce qui explique probablement que les valeurs de $\delta^{13}C$ de la MO et des *n*-alcanes soient plus positives à cet endroit.

En revanche, au Phare d'Ailly, les deux outils montrent une augmentation (1,5 ‰) des valeurs à la fin du complexe ligniteux L1, suggérant que la fin de la CIE serait située au sommet de ce complexe (Fig. VII.3). Toutefois, comme à Vasterival, l'acmé à dinoflagellés *Apectodinium*, un autre marqueur du PETM, est observé dès le sommet du complexe ligniteux L1. Or, Garel *et al.* (2013) ont montré que la CIE à Vasterival s'étendait au moins jusqu'au sommet de la coupe, dans les SAOM inf. (cf. partie V.1). En outre, les valeurs de $\delta^{13}C_{n\text{-}C29}$ observées à la base des SAOM sont comparables dans les deux sites (environ -30 ‰). On peut raisonnablement faire l'hypothèse que la $CIE_{n\text{-}alc}$ s'étend au moins jusqu'à la base des SAOM dans le secteur du Cap d'Ailly. Les plus fortes valeurs de $\delta^{13}C$ observées au sommet du L1 au Phare d'Ailly peuvent alors être expliquées par plusieurs faits :

- Dans ce site, le lignite qui marque la fin du L1 (entre 40,03 et 40,25 m de profondeur) est aussi caractérisé par une plus grande proportion de MO marine (Figs. VI.3 ; cf. chapitre VIII). Cette dernière étant généralement plus enrichie en ^{13}C que la MO terrestre (Fig. VII.2a ; Meyers, 1997), l'augmentation de la concentration en MO marine au sommet du L1 du Phare d'Ailly aurait donc pu causer l'augmentation des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$.

- La plus forte proportion de MO marine dans des sédiments continentaux implique qu'il y ait eu un apport d'eau salée dans l'environnement de dépôt. Or, lorsque la salinité de l'eau disponible pour les plantes augmente, ces dernières produisent de la MO, et donc des *n*-alcanes, plus enrichis en ^{13}C (Farquhar *et al.*, 1982 ; Ladd et Sachs, 2013). L'augmentation de la salinité de l'eau au moment du dépôt du sommet du L1 peut ainsi être la cause de l'augmentation des $\delta^{13}C$ au sommet du L1 du Phare d'Ailly.

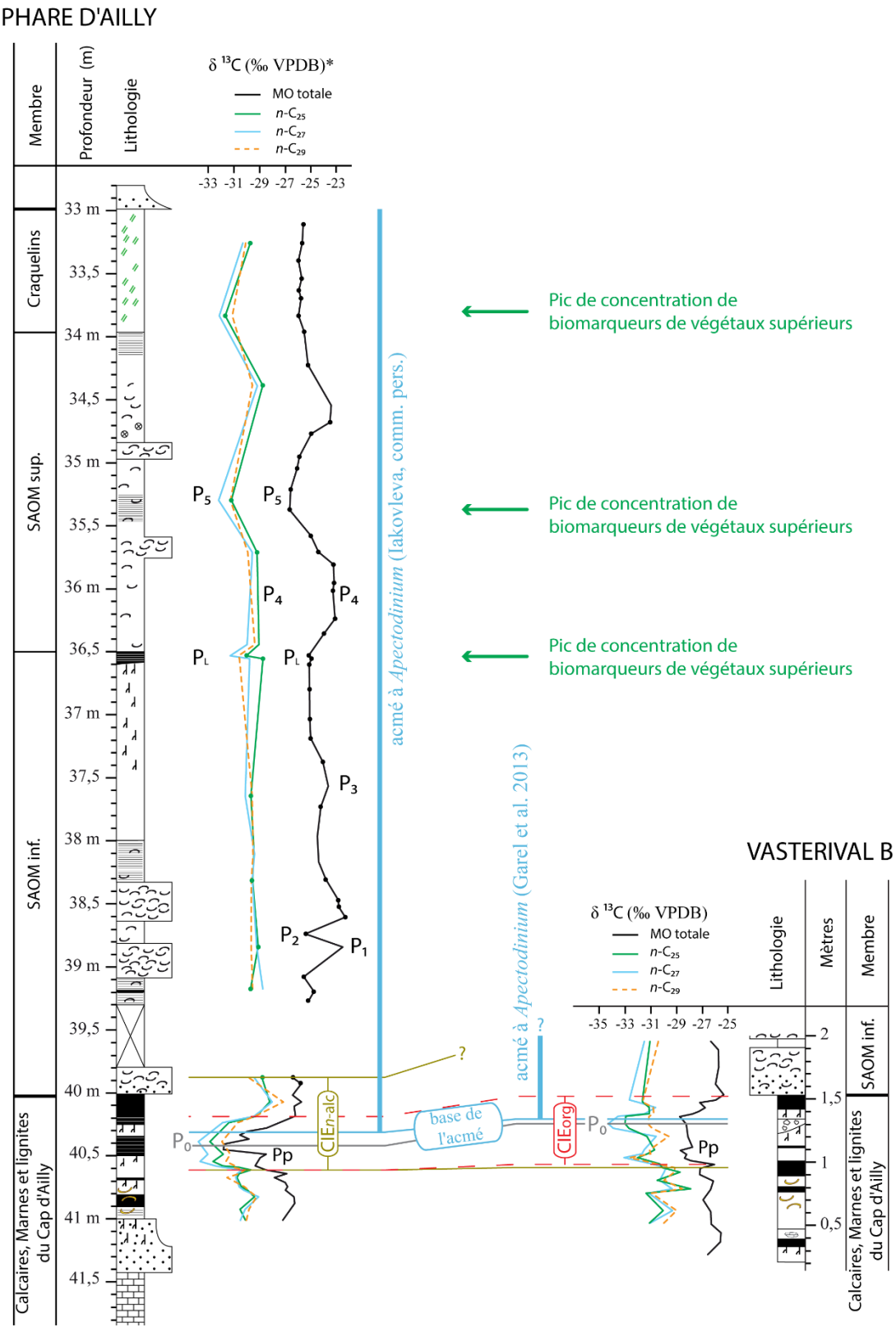


Figure VII.6 : Corrélations entre les sites du Phare d'Ailly et de Vasterival B basées sur le $\delta^{13}C$ de la MO totale et celui des *n*-alcanes C_{25}, C_{27} et C_{29}, ainsi que sur la base locale de l'acmé à *Apectodinium* (d'après Garel *et al.*, 2013 et Iakovleva comm. pers.). * afin d'observer la différence de résolution des courbes de $\delta^{13}C$ dans le Phare d'Ailly au-dessus du L1, les échantillons ont été indiqués par des points. Les pics négatifs (P_0 : onset de la CIE, P_2, P_L et P_5) et les pics positifs (P_1, P_3 et P_4) de $\delta^{13}C$ sont placés d'après Magioncalda (2004). Le pic positif Pp est discuté dans le texte.

- Comme à Vasterival (cf. partie V.2), le sommet du L1 au Phare d'Ailly est marqué par des variations dans l'abondance des biomarqueurs de végétaux supérieurs, et notamment un pic de concentrations des diterpanes tricycliques (Figs. VI.5 et VI.6), indiquant un changement de composition de la végétation. Or, Smith *et al.* (2007) ont montré que durant le PETM, la MO produite par des gymnospermes est plus enrichie en ^{13}C que celle produite par les angiospermes. Les diterpanes tricycliques étant les constituants majeurs des résines de conifères (Streibl et Herout, 1969; Noble *et al.*, 1985), le changement de végétation peut avoir contribué à la hausse des valeurs de $\delta^{13}C$ de la MO et des *n*-alcanes.

Dans notre cas, ces facteurs sont probablement tous impliqués dans la hausse des valeurs des différents $\delta^{13}C$. En effet, si les deux premiers sont directement liés à la transgression marine, de nombreuses espèces végétales ne supportant pas une salinité, même faible (Farquhar *et al.*, 1982), le changement floristique est probablement lié, comme à Vasterival (cf. partie V.2), à l'apport d'eau salée dans l'environnement.

Quant à la suite de la succession sparnacienne (i.e. suite des SAOM inf., SAOM sup. et Mb des Craquelins), on observe plusieurs caractéristiques stratigraphiques importantes au Phare d'Ailly :

- La forme en zigzag des courbes isotopiques (VII.6). Si cette forme de la courbe de $\delta^{13}C_{org}$ avec des pics positifs (P_1, P_3 et P_4) et négatifs (P_2, P_L et P_5) est caractéristique de certains faciès sparnaciens (Fig. VII.6 ; Thiry *et al.*, 1998 ; Steurbaut *et al.*, 2003 ; Magioncalda, 2004), elle n'est pas habituelle dans d'autres régions du monde (Fig. VII.I). Cette forme peut être expliquée par des variations de l'abondance en MO marine : une plus grande proportion de celle-ci entraînant un pic positif de $\delta^{13}C_{org}$ (Meyers, 1997). Cependant, les pics P_L, P_4 et P_5 sont aussi présents dans les courbes de $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$, ce qui invalide l'hypothèse précédente. Au Phare d'Ailly, les pics négatifs P_L et P_5 sont corrélés à des variations de concentration de biomarqueurs de végétaux supérieurs (Figs. VI.5, VI.6 et VII.6). Il est donc possible que ces baisses des $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$ soient la conséquence de changements floristiques, pouvant eux-mêmes êtres causés par des perturbations climatiques. Quant à l'absence des pics P_1 à P_3 dans la courbe de $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$, elle peut simplement être due à des changements de sources de la MO n'affectant que le $\delta^{13}C_{org}$ (i.e. variation des proportions de MO algaire), ou à la basse résolution de la courbe dans les SAOM inférieurs (Fig. VII.6).

- Des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ généralement plus positives que celles observées avant la CIE (1 ‰ de différence ; Fig. VII.6). Cette particularité n'est pas observée dans le $\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$, ce qui laisse penser qu'elle est causée par des facteurs locaux n'affectant que la MO totale. Avant la

CIE, la MO ne présente aucun indice d'une quelconque influence marine (p. ex. kystes de dinoflagellés ; Fig. VI.3), elle serait donc uniquement d'origine continentale : végétaux supérieurs et algues d'eau douce. En outre, les palynofaciès montrent que les SAOM et le Membre des Craquelins sont marqués par de fortes proportions de kystes de dinoflagellés marins et des proportions significatives de MO végétale gélifiée, suggérant que la MO est à la fois d'origine marine et continentale. Or, la MO marine est généralement plus enrichie en ^{13}C que celle produite sur les continents (Fig. VII.2 ; Meyers, 1997). Ainsi, la différence d'origine de la MO pré-CIE (continentale) comparée à celle post-$CIE_{\textit{n}\text{-alc}}$ (marine et continentale) peut expliquer les valeurs plus positives de $\delta^{13}C_{org}$ observées au-dessus du L1.

- Des $\delta^{13}C_{\textit{n}\text{-alc}}$ moyens proches de ceux observés avant la CIE (Fig. VII.6). Malgré les pics négatifs évoqués précédemment, les valeurs moyennes de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ sont du même ordre que celles observées avant la limite P/E (moins de 0,3 ‰ de différence pour chaque *n*-alcane). Ces valeurs comparables à celles de la fin du Paléocène laissent ainsi penser que le sommet des SAOM inf., les SAOM sup. et les Craquelins n'enregistrent pas la CIE. Ils se seraient donc déposés après le PETM.

- L'extension de l'acmé à dinoflagellés *Apectodinium* jusqu'au sommet de l'Argile des Craquelins (Fig. VII.6 ; Iakovleva, pers. comm.). Cette acmé est considérée comme un critère secondaire du PETM en Europe du Nord-Ouest (Bujak et Brinkhuis, 1998 ; Aubry *et al.*, 2007 ; Sluijs *et al.*, 2007a).

A partir de ces éléments, on peut émettre trois principales hypothèses quant à l'extension stratigraphique du PETM et de la CIE dans le secteur du Cap d'Ailly (Fig. VII.7) :

1. **La CIE et le PETM s'étendent jusqu'au sommet du Membre des Craquelins.** Les pics négatifs P_2, P_L et P_5 ainsi que le Membre des Craquelins présentent des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ inférieures à –25 ‰, comparables à celles d'autres sites lagunaires et marins où la CIE est enregistrée (entre –24 et –28 ‰ ; Dupuis *et al.*, 2003 ; Steurbaut *et al.* 2003 ; Magioncalda, 2004 ; John *et al.*, 2008 ; Sluijs *et al.*, 2008). De plus, les valeurs de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ des pics P_L et P_5 sont comparables à celles de la $CIE_{\textit{n}\text{-alc}}$ avec, respectivement, de –30 et –31,3 ‰ pour le *n*-C_{25}, de –31,3 et –32,2 ‰ pour le *n*-C_{27}, et de –30,7 et –31,3 ‰ pour le *n*-C_{29}. Ces valeurs ainsi que la présence de l'acmé à *Apectodinium* indiqueraient que le PETM s'étend jusqu'au sommet du Mb des Craquelins. Dans ce cas, les pics négatifs seraient le reflet de la composition isotopique du CO_2 atmosphérique, et les pics positifs seraient liés à des facteurs locaux augmentant les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$. Par exemple, les SAOM

sont caractérisés par des valeurs de Tmax généralement plus élevées (moyenne de 430 °C) que dans le L1 (moyenne de 420 °C), indiquant une MO plus mature et/ou dégradée (Espitalié *et al.* 1985a). Il est ainsi possible que les SAOM soient marqués par un remaniement de MO et de *n*-alcanes plus anciens, et à la composition isotopique plus positive. Hypothèse probable, dans la mesure où ces faciès sont aussi marqués par des apports détritiques importants.

Une situation similaire est observée dans la coupe Highway 16 (Wyoming ; Kraus et al., 2013) où la CIE semble se terminer avant la fin de la biozone à mammifères Wa0 et le retour à des conditions climatiques (température et précipitations) pré-PETM (Fig. VII.8). Plusieurs hypothèses d'extension stratigraphique du PETM peuvent y être énoncées. L'hypothèse 1 décrite ci-dessus peut ainsi y être appliquée : la remontée des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ serait précoce et causée par des changements de sources de la MO ; le retour à des températures moins élevées et la fin de la biozone Wa0 marqueraient donc la fin du PETM (Fig. VII.8).

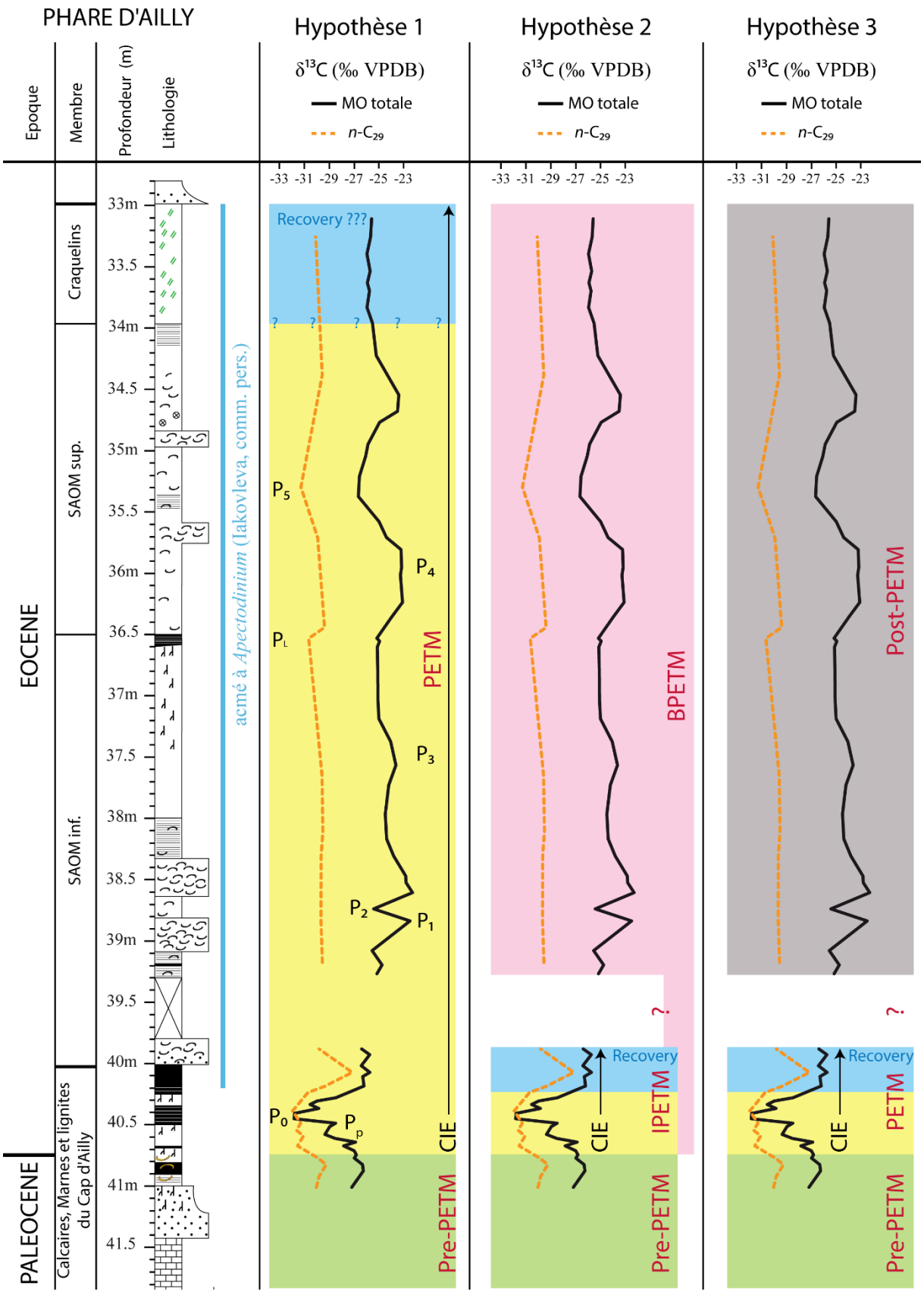


Figure VII.7 : Hypothèses d'extension de la CIE et du PETM dans le secteur du Cap d'Ailly. IPETM : Isotope Paleocene Eocene Thermal Maximum (Storme, 2013) ; BPETM : Bio Paleocene Eocene Thermal Maximum (Storme, 2013).

2. **La CIE s'étend jusqu'à la base des SAOM, le PETM jusqu'au sommet du Membre des Craquelins.** Plusieurs sites dans le monde montrent un décalage entre marqueurs bio-environnementaux (p. ex. acmé à *Apectodinium*, biozone à mammifère Wa0) et CIE (Fig. VII.9 ; Steurbaut *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2008 ; Kraus *et al.*, 2013). Dans sa thèse, Storme (2013) évoque la possibilité que les faunes et flores caractéristiques du PETM (p. ex. acmé à *Apectodinium* et mammifères de la biozone Wa0) aient persistées après la fin de la CIE. Il a ainsi divisé le PETM en deux parties :

    - **le PETM isotopique (IPETM)**, restreint à l'intervalle de la CIE qui correspondrait strictement à la période pendant laquelle le cycle du carbone est perturbé. Cet IPETM serait dédié aux interprétations stratigraphiques et aux discussions isotopiques.

    - **le PETM biologique (BPETM)**, qui s'étendrait jusqu'à la disparition des faunes et flores du PETM. Ce BPETM serait donc associé aux conséquences biologiques de cet évènement hyperthermique.

Dans certains sites, la période définie par le BPETM pourrait clairement être plus longue que celle définie par l'IPETM. En effet, il est possible que des communautés végétales et animales du PETM aient continué à vivre après la fin de la perturbation du cycle du carbone, et donc la fin de l'IPETM (Storme, 2013). Ceci implique que les conditions climatiques et environnementales qui régnaient durant la CIE aient persisté après la fin de l'IPETM pour permettre la survivance de ces espèces/taxons.

Dans le secteur du Cap d'Ailly, cette hypothèse sous-entend que le l'PETM se termine à la base des SAOM et que le BPETM continue jusqu'à la fin de l'acmé à *Apectodinium*, au sommet du Membre des Craquelins (Fig. VII.7). Selon l'hypothèse de Storme (2013), les valeurs de $\delta^{13}C$ après l'IPETM sont comparables à celle du Paléocène terminal. Dans ce cas, les pics négatifs P_2, P_L et P_5 au Phare d'Ailly ne reflèteraient pas la composition isotopique du CO_2 atmosphérique, mais seraient la conséquence de facteurs locaux post-CIE, tels des changements floristiques (Fig.VII.6).

Cette hypothèse, peut aussi être appliquée à la coupe Highway 16 (Fig. VII.8 ; Kraus et al., 2013) où les hautes températures et les conditions hydrologiques, mises en place au début de la CIE, persistent après la fin de l'IPETM, jusqu'à la fin de la biozone à mammifère Wa0. Dans ce site, il y aurait donc bien un découplage entre perturbation du cycle du carbone et effets biologiques et climatiques du PETM.

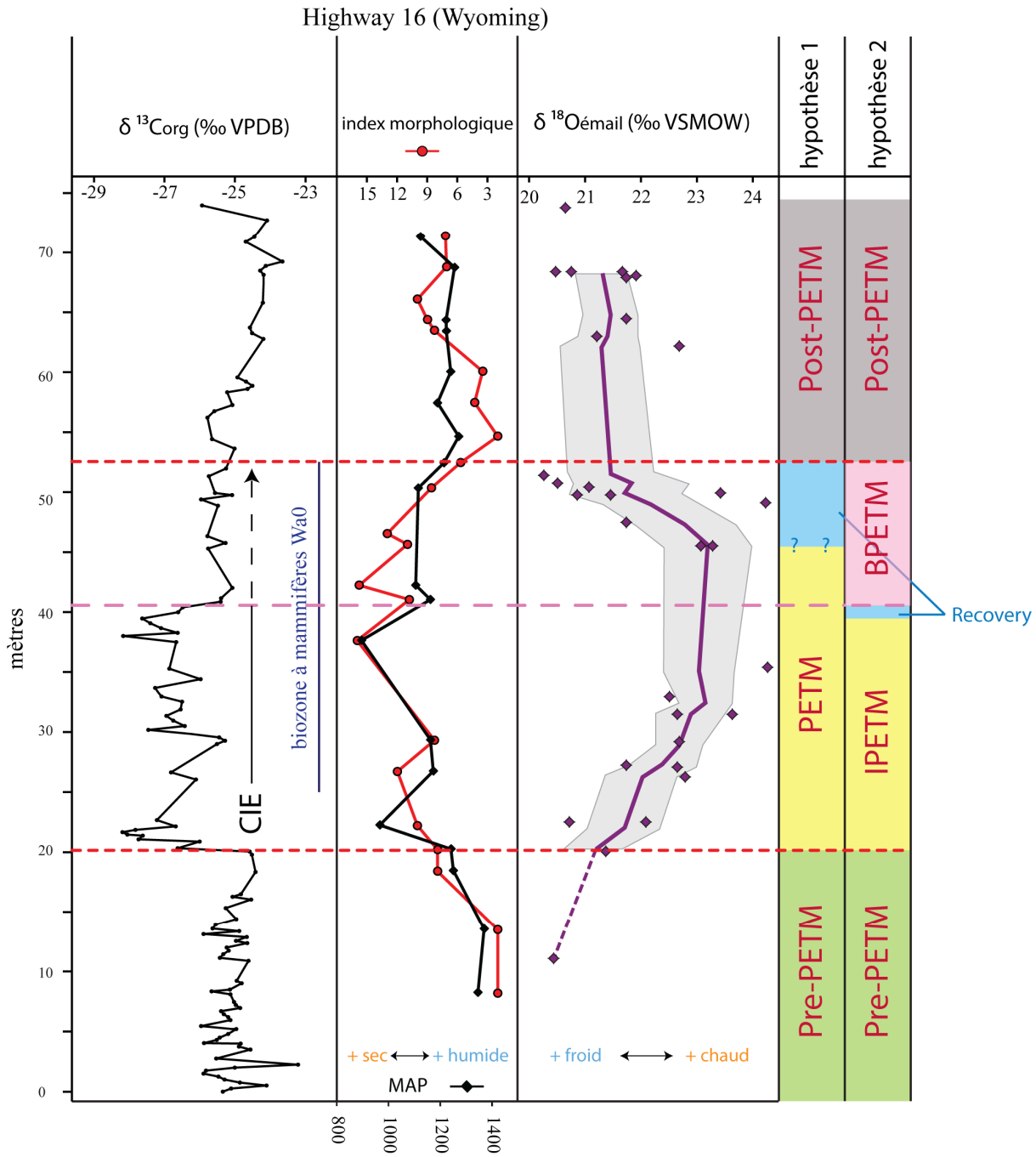


Figure VII.8 : $\delta^{13}C_{org}$, index morphologique des paléosols, précipitations annuelles moyennes (MAP ; Mean Annual Precipitation) et $\delta^{18}O$ de l'émail de dents de *Coryphodon* (d'après Kraus *et al.*, 2013). Les hypothèses 1 et 2 réfèrent à celles de la Figure VII.6.

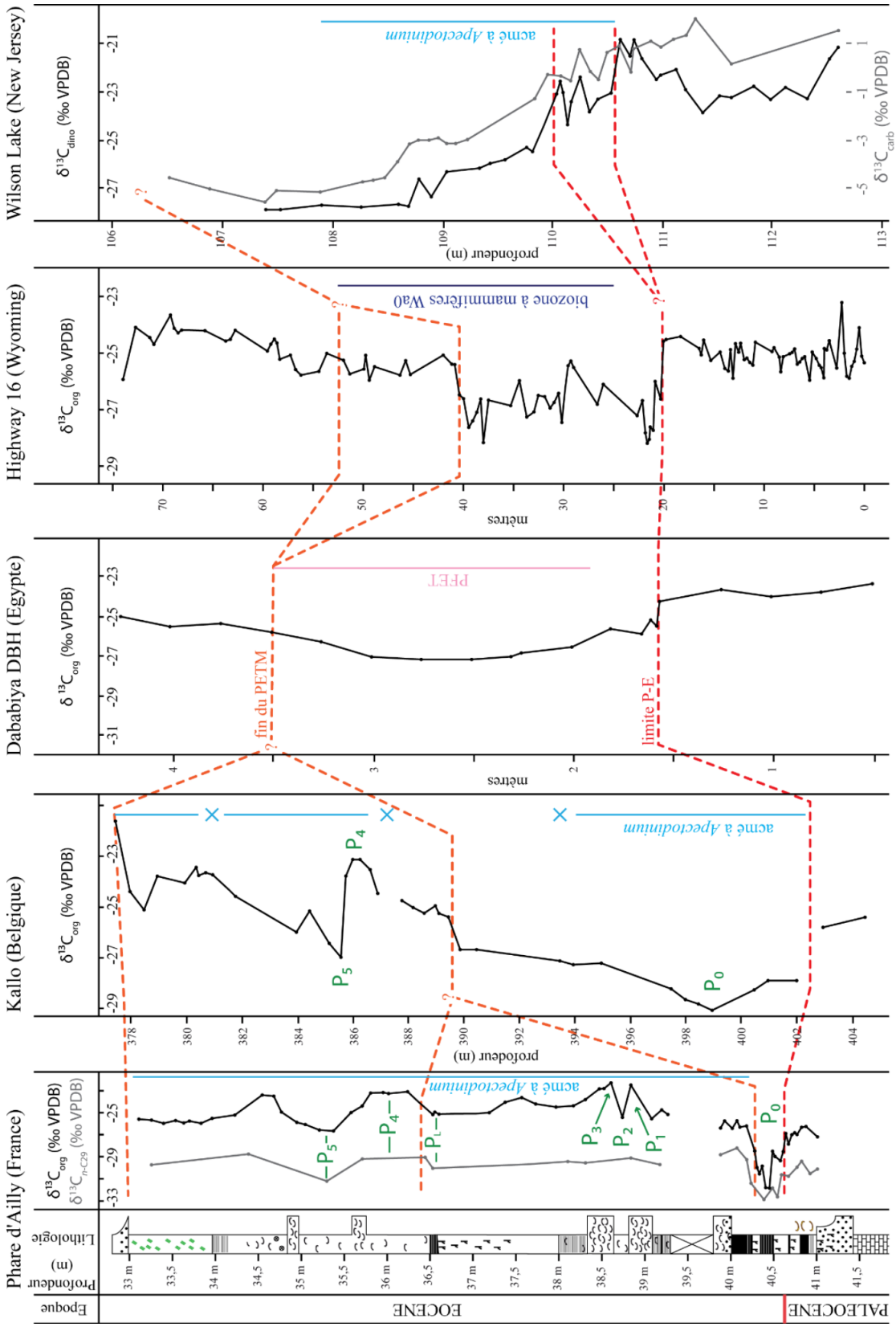


Figure VII.9 : Courbes isotopiques et extension des marqueurs biologiques du PETM de la carotte du Phare d'Ailly, de la carotte de Kallo (Belgique ; Steurbaut *et al.*, 2003), de la coupe de Dababiya DBH (Egypte ; Magioncalda *et al.*, 2004), de la coupe de Highway 16 (Wyoming ; Kraus *et al.*, 2013) et de la carotte de Wilson Lake (New Jersey ; Sluijs *et al.*, 2008)

3. **Le PETM et la CIE se terminent à la base des SAOM** (Fig.VII.7). Selon la définition de la CIE, un retour aux valeurs pré-PETM constituent la fin de l'excursion et donc du PETM (Aubry *et al.*, 2007 ; Sluijs *et al.*, 2007 ; McInerney et Wing, 2011). Il faut néanmoins expliquer la présence de l'acmé à dinoflagellés *Apectodinium* après la fin de la CIE. Les dinoflagellés de genre *Apectodinium* étaient des organismes thermophiles hétérotrophes, qui sont apparus à la limite Danien/Sélandien (Bujak et Brinkhuis, 1998 ; Crouch *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2007). En Europe du Nord-Ouest, ils sont observés jusque dans la biozone à nannofossiles NP11, environ 2 Ma après la fin du PETM (Fig. I.5 ; Bujak et Brinkhuis, 1998). La persistance de l'acmé à *Apectodinium* après la fin du PETM peut être liée à des conditions particulièrement favorables : températures élevées et forts apports en nutriments (Crouch *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2007). Ainsi, en Arctique, des dinoflagellés *Apectodinium* ont été observés dans des sédiments post-PETM, période où la température des eaux de surface atteignait 20°C (Sluijs *et al.*, 2006). Le secteur du Cap d'Ailly étant à plus basse latitude, il est probable que cette température devait y être plus élevée qu'au pôle Nord. De plus, au Phare d'Ailly, les palynofaciès montrent une forte proportion de dinoflagellés dans les SAOM (Fig. VI.3), indiquant des apports importants de nutriments dans le milieu de dépôt (Tyson, 1995 ; Crouch *et al.*, 2003). Les conditions étaient donc réunies au Phare d'Ailly pour qu'il puisse y avoir persistance de l'acmé à dinoflagellés *Apectodinium* après la fin du PETM. La forme en zigzag des courbes isotopiques serait alors due à des phénomènes environnementaux ou climatiques, régionaux ou globaux, qui se seraient produits après le PETM.

En l'état actuel des données, il est difficile de trancher définitivement en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses. La solution pourrait venir du secteur du Noyonnais, où les faciès représentent un milieu de dépôt presque exclusivement continental durant le ''Sparnacien'' (cf. partie II.3.2). Les courbes isotopiques seraient alors moins dépendantes de facteurs locaux et de la MO marine que dans le secteur du Cap d'Ailly, et donc plus représentative du CO_2 atmosphérique.

VII.2.2 Noyonnais

VII.2.2.1. Limite Paléocène-Eocène

A Beaurains et à Porquericourt, $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes à chaînes longues indiquent que la limite P/E se situe à la base du Membre de Muirancourt de la Formation du Soissonnais (Figs. VII.10, VII.11 et VII.12). Les deux paramètres sont en accord quant à la position de cette limite : à 5,6 m de profondeur à Beaurains (Fig. VII.10) et à environ 12,5 m de profondeur à Porquericourt (Fig. VII.11).

VII.2.2.2. Amplitude et extension stratigraphique de l'onset de la CIE

A Beaurains, un retour à des valeurs plus positives de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ (Pp) est observé à 4,4 m de profondeur, les $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ atteignant même des valeurs comparables au Paléocène terminal (Fig. VII.10). A Porquericourt, ce pic, à 11,7 m de profondeur (Fig. VII.11), n'est visible que pour le $\delta^{13}C_{org}$, ce qui est probablement dû au fait d'un pas d'échantillonnage moins resserré pour le $\delta^{13}C_{org}$ que pour les analyses isotopiques moléculaires. Dans les deux sites, le pic Pp est suivi plus haut par des valeurs plus négatives de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ (P_0 ; Figs. VII.10, VII.11 et VII.12). Comme dans le secteur du Cap d'Ailly et d'autres sites mondiaux, il est probable que ce pic marque la fin de l'onset de la CIE (Bains *et al.*, 1999 ; Bowen *et al.*, 2001 ; Zachos *et al.*, 2005).

Site	Amplitude de la CIE (méthode de Manners *et al.* 2013a)			
	$\delta^{13}C_{org}$	$\delta^{13}C_{n\text{-C25}}$	$\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$	$\delta^{13}C_{n\text{-C29}}$
Beaurains	3,81 ‰	1,55‰	2,13 ‰	1,18 ‰
Porquericourt	2,2 ‰	4,39 ‰	4,94 ‰	1,68 ‰

Tableau VII. 2 : Amplitudes des CIE_{org} et des $CIE_{n\text{-alc}}$ des sites de Beaurains et de Porquericourt

Cette hypothèse implique que, dans le Noyonnais, l'onset de la CIE s'étende sur environ 2,85 m à Beaurains et sur environ 2 m à Porquericourt, dans des sédiments qui se seraient déposés en moins de 23 000 ans selon les estimations de la durée de l'initiation de la CIE (Röhl *et al.*, 2007 ; Murphy *et al.*, 2010). Un tel taux de sédimentation peut paraitre important, cependant, d'autres sites montrent des épaisseurs de sédiments plus importantes déposées pendant l'onset de la CIE, notamment 5 m au Spitzberg (Charles *et al.*, 2011) et 15 m au Wyoming (Bowen *et al.*, 2001). Selon la méthode de Manners *et al.* (2013a), l'amplitude de la CIE_{org} serait de 3,8 ‰ à Beaurains et de 2,2 ‰ à Porquericourt (Tableau VII.2), des valeurs comparables à d'autre sites continentaux de la limite P/E (McInerney et Wing, 2011). Pour les *n*-alcanes, comme dans le secteur du Cap d'Ailly, les amplitudes les moins importantes dans le Noyonnais sont celles du $\delta^{13}C_{n\text{-C29}}$, les plus élevées étant celles du $\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ (Tableau VII.2). Les $\delta^{13}C_{n\text{-}}$

$_{C25}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ ayant des amplitudes similaires, les *n*-alcanes *n*-C_{25} et *n*-C_{27} ont probablement la même origine végétale (Smith *et al.*, 2007), celle du *n*-C_{29} serait différente.

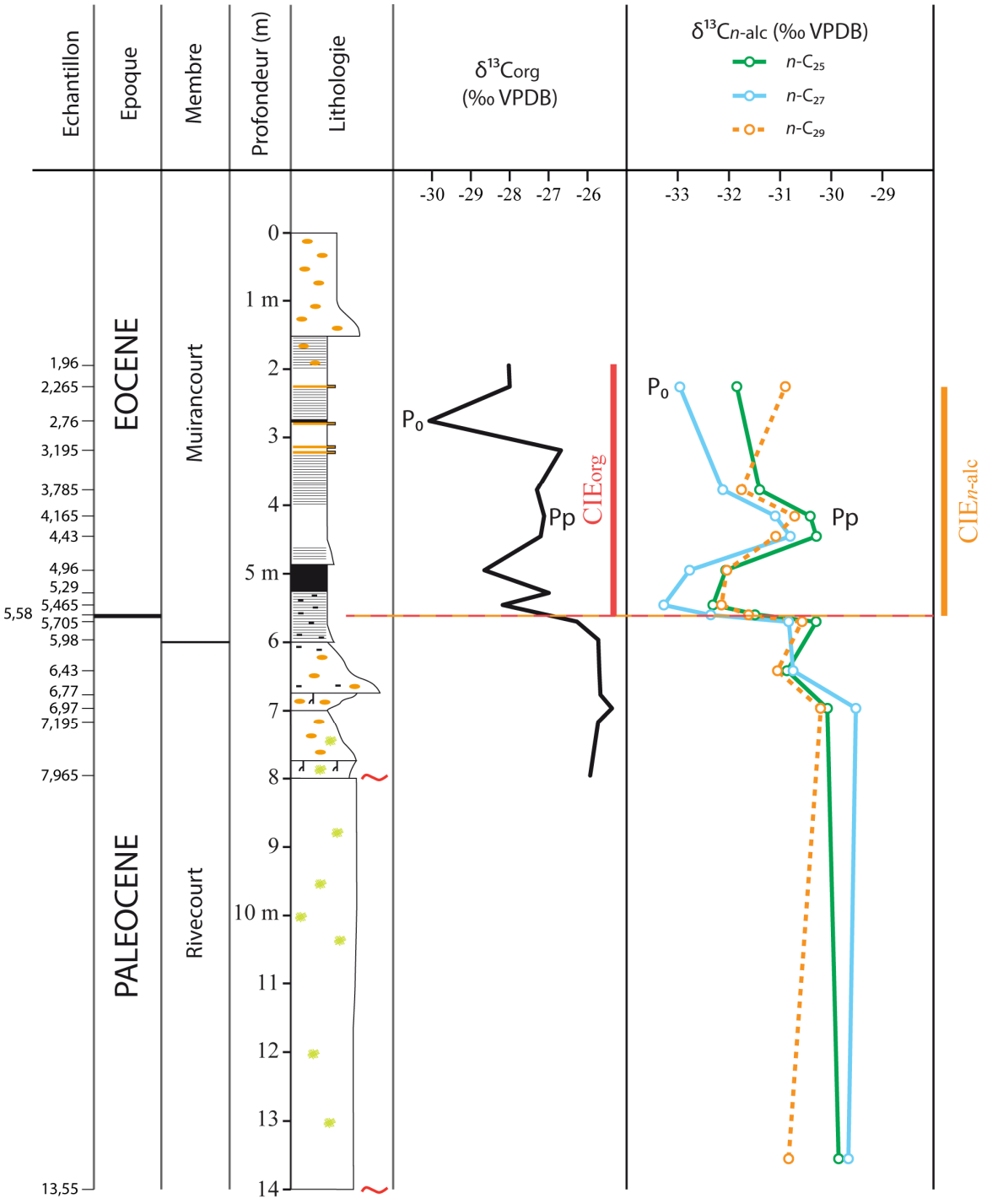


Figure VII.10 : extension des excursions isotopiques à Beaurains déduites de la matière organique sédimentaire (CIE_{org}) et des *n*-alcanes à 25, 27 et 29 atomes de carbone ($CIE_{n\text{-}alc}$). Les pics P_0 et Pp font référence à des évènements discutés dans le texte.

VII.2.2.3. Extension de la CIE et du PETM

A Beaurains, les $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ n'atteignent pas des valeurs pré-PETM après le pic P_0 (Fig. VII.10), ce qui impliquerait que la CIE s'étende au moins jusqu'à 1,96 m de profondeur.

A Porquericourt, au-dessus du pic P_0 le $\delta^{13}C_{org}$ montre des valeurs comparables à celles du Paléocène terminal dès 8,7 m (pic P_3 ; Fig. VII.11). Cependant, à cette profondeur, si les *n*-alcanes montrent bien des valeurs de $\delta^{13}C$ plus positives que celles enregistrées pour le pic P_0, elles restent inférieures à celles de la fin du PETM (Fig. VII.11). Les palynofaciès montrent un changement de composition de la MO à cette profondeur avec une augmentation de la proportion de MOA diffuse (Fig. VI.17), pouvant correspondre à de plus forts apports de MO algaire (Tyson, 1995). Cette dernière pourrait ainsi être la cause de la remontée de la courbe du $\delta^{13}C_{org}$.

La partie du Mb de Muirancourt inf. située au-dessus du P_0 est marquée par des valeurs de $\delta^{13}C_{n\text{-}C25}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ bien inférieures à celles de la fin du Paléocène (Fig. VII.11), qui suggèrent que ces dépôts enregistrent la CIE. Cependant, dans le même intervalle, le $\delta^{13}C_{n\text{-}C29}$ présente des valeurs moins négatives que celles du Paléocène terminal (Fig. VII.11), indiquant la fin de la CIE juste au-dessus du pic P_0. Une étude sur des plantes actuelles a montré que le *n*-alcane *n*-C_{29} est très majoritairement produit par les végétaux terrestres, contrairement aux *n*-C_{25} et *n*-C_{27} qui peuvent être produits par des macrophytes aquatiques et émergents (Ficken *et al.*, 2000). De plus, les plantes terrestres sont connues pour être soumises à une plus forte évapotranspiration que les plantes émergentes et aquatiques lors des périodes plus chaudes et/ou plus sèches (Sachse *et al.*, 2004 ; 2009 ; 2012). Or, une plus forte évapotranspiration cause un enrichissement en ^{13}C de la MO produite par les végétaux (Smith *et al.*, 2007). A Porquericourt, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (cf. partie VIII.3) indiquent justement une période plus sèche entre 10,7 et 8,6 m. Aussi, la différence observée à Porquericourt entre les courbes des $\delta^{13}C_{n\text{-}C25}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ d'un côté et de $\delta^{13}C_{n\text{-}C29}$ de l'autre serait liée à une plus forte évapotranspiration subie par les végétaux terrestres, et indirectement, à une période plus aride.

La base de la partie supérieure du Mb de Muirancourt est marquée par un pic positif des $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ qui marque la fin de la $CIE_{n\text{-alc}}$ à Porquericourt (Fig. VII.11). Ce pic positif de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ est corrélé à un pic négatif de $\delta^{13}C_{org}$ (Fig. VII.11). Or, entre 10 et 6 m de profondeur, le $\delta^{13}C_{org}$ montre une corrélation significative ($R^2 = 0,61$) avec la proportion de MOA diffuse (Fig. VI.17), dont l'origine peut aussi bien être algaire que végétale (Tyson, 1995). La quasi-disparition de la MOAd au début de la partie supérieure du Mb de Muirancourt indique un changement de composition de la MO. Ce dernier aurait impacté le $\delta^{13}C_{org}$, qui serait ici moins représentatif du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique que les $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$.

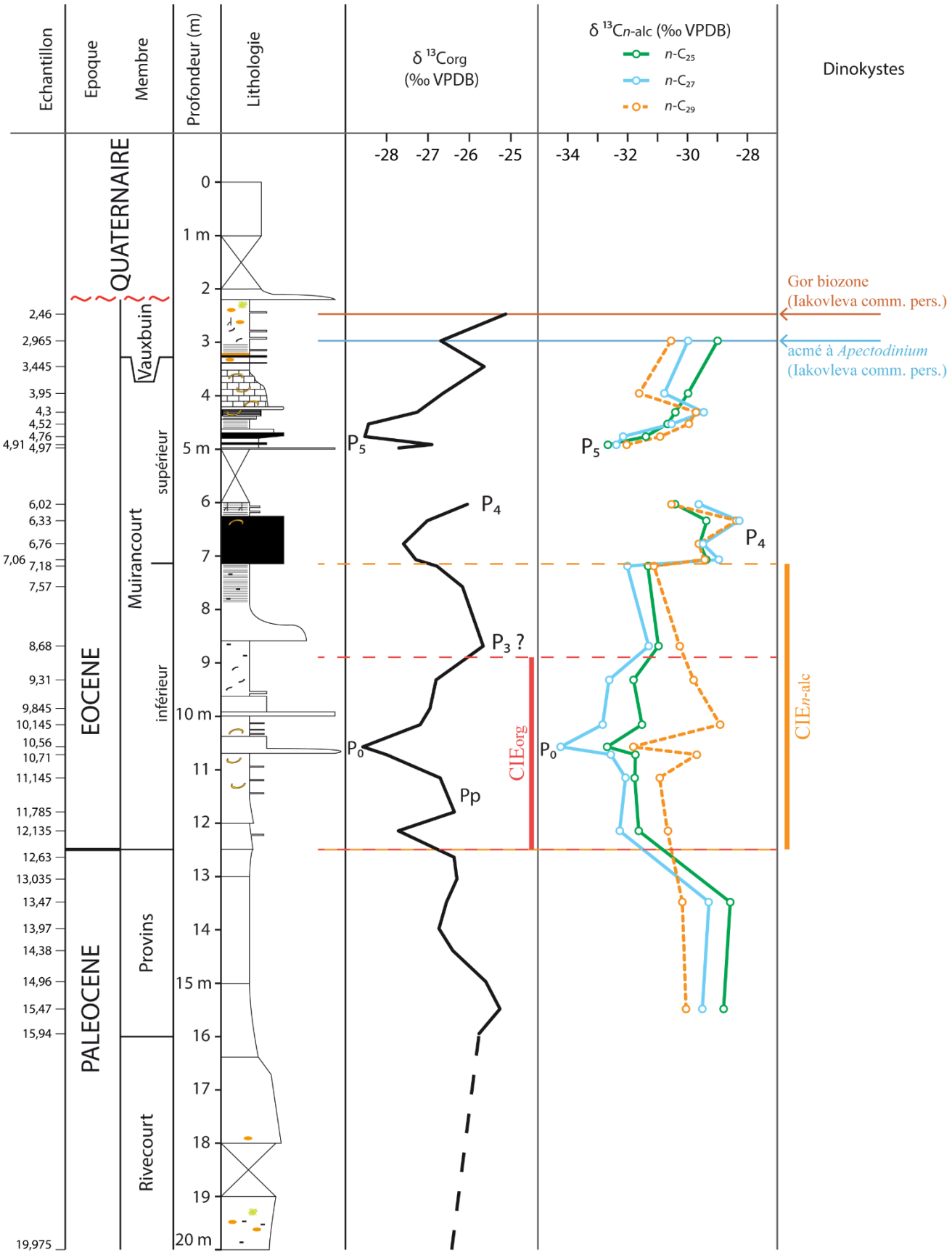


Figure VII.11 : Extension des excursions isotopiques à Porquericourt déduites de la matière organique sédimentaire (CIE_{org}) et des *n*-alcanes à 25, 27 et 29 atomes de carbone ($CIE_{n\text{-}alc}$). Les pics P_0, Pp, P_3, P_4 et P_5 font référence à des évènements discutés dans le texte.

L'amplitude du pic positif entre 7 et 6 m de profondeur est de l'ordre de 2,5 ‰, (Fig. VII.11) comparable à celle du pic P_4 observé dans le secteur du Cap d'Ailly (Fig. VII.6 ; Magioncalda, 2004). Une telle augmentation peut aussi bien refléter des changements affectant le CO_2 atmosphérique qu'être causée par une modification de la végétation et/ou du climat local (Meyer, 1997 ; Tappert *et al.*, 2013). A Porquericourt, le δD des *n*-alcanes montre des valeurs plus négatives à la base du pic P_4, suggérant la mise en place de conditions plus humides que dans la partie inférieure du Membre de Muirancourt (cf. partie VIII.3). Des conditions plus humides causant généralement une baisse du $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$, ceci suggère qu'un changement des conditions paléohydrologiques n'est pas responsable du pic P_4 à Porquericourt. En revanche, les biomarqueurs moléculaires indiquent des changements floristiques corrélés à ce pic P_4 (cf. partie VIII.3). Il semble alors hasardeux d'utiliser ce pic pour corréler les quatre sites étudiés ici, le P_4 pouvant correspondre pour chaque site à des changements locaux diachrones.

Au-dessus du P_4, une seconde excursion négative dont l'amplitude est d'environ 2,5 ‰ pour les $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$, est observée (Fig. VII.11). Cette amplitude est similaire à celle du pic P_5 observé au phare d'Ailly (Fig. VII.6). A Porquericourt, ce pic coïncide avec des changements floristiques et hydrologiques (cf. partie VIII.3). Pour les mêmes raisons que le pic P_4, il vaut mieux ne pas utiliser le P_5 pour corréler les deux secteurs d'étude.

Au-dessus du pic P_5, à la base du Membre de Vauxbuin, deux échantillons ont révélé la présence de dinokystes (Figs. VII.11 et VII.12). Le premier (2,965) est marqué par la présence de l'acmé à *Apectodinium* (Iakovleva, comm. pers. ; Fig. VII.11). Le deuxième (2,46) montre un assemblage de dinokystes caractéristique de la biozone Gor (Iakovleva, comm. pers. ; Fig. VII.11), qui est d'âge post-PETM (Fig. I.4 ; Vandenberghe *et al.*, 2012).

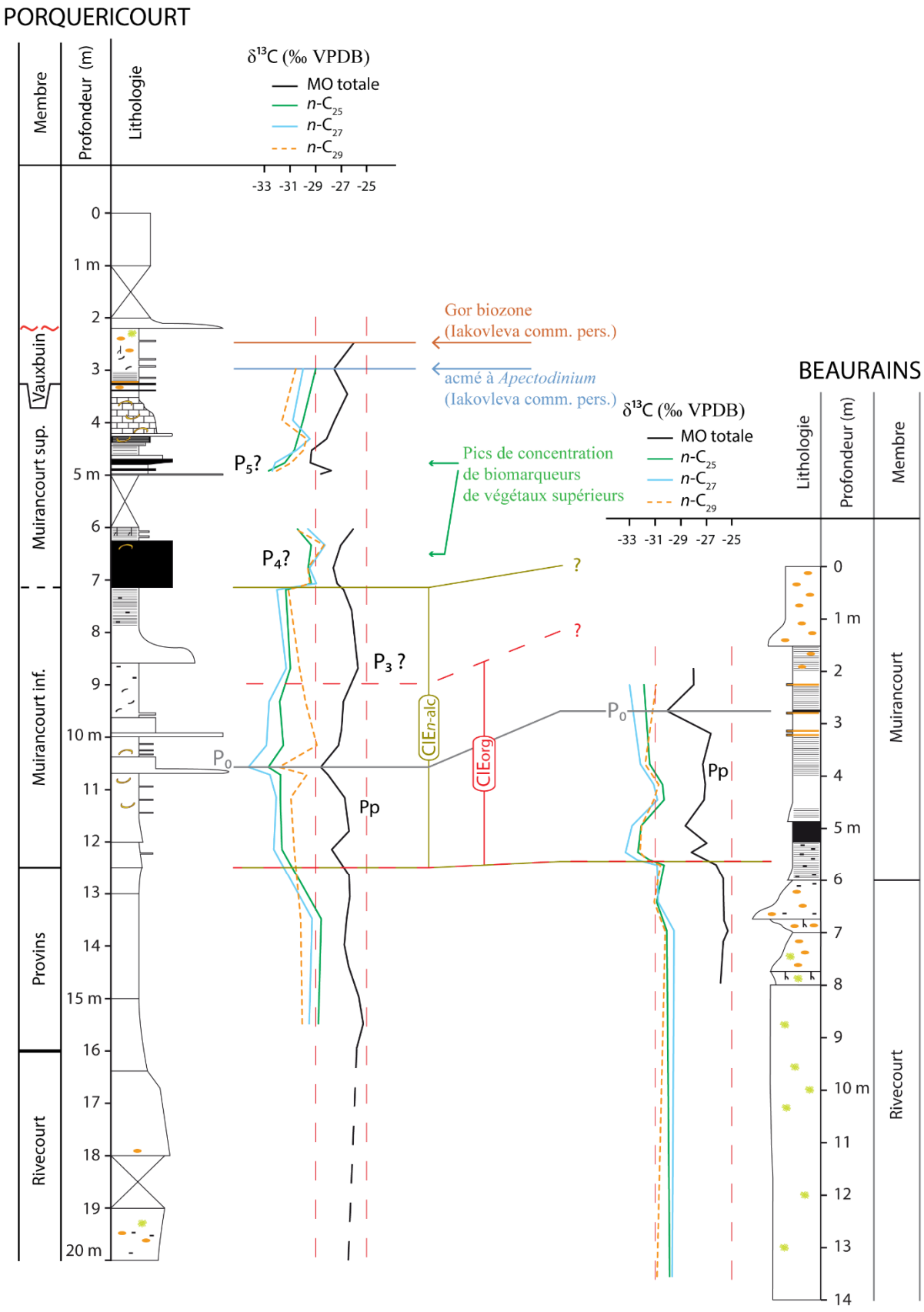


Figure VII.12 : Corrélations entre les sites de Beaurain et Porquericourt basées sur le $\delta^{13}C$ de la MO totale et celui des *n*-alcanes C_{25}, C_{27} et C_{29}. Les pics P_0 (onset de la CIE), Pp, P_4 et P_5 font référence à des évènements discutés dans le texte.

Ces différents éléments permettent d'établir trois hypothèses d'extension stratigraphique de la CIE et du PETM pour le Noyonnais, similaires à celles énoncées plus haut pour le Cap d'Ailly (Fig. VII. 13) :

1. **La CIE et le PETM s'étendent jusqu'à environ 2,5 m de profondeur.** Si on excepte le pic P_4, les valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes *n*-C_{25} et *n*-C_{27} ne retournent à des niveaux comparables à ceux du Paléocène terminal que dans le Membre de Vauxbuin (Fig. VII.12). De plus, pour le $\delta^{13}C_{org}$, les valeurs observées dans la partie supérieure du Membre de Muirancourt, excepté au pic P_4 et dans le dernier échantillon de ce membre (3,445), sont inférieures à –26,4 ‰, et donc à celles observées au Paléocène terminal à Porquericourt (Fig. VII.12). Si on ajoute à cela la présence de l'acmé à *Apectodinium* à la base du Membre de Vauxbuin, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que le PETM s'étend jusqu'à la base de la biozone Gor, qui est postérieure au PETM (Vandenberghe *et al.*, 2012). Les pics positifs de $\delta^{13}C$ (P_3 et P_4) seraient ainsi liés à des facteurs locaux, tel un changement de végétation, révélé ici par les données moléculaires (cf. chapitre VIII).

2. **La CIE s'étend jusqu'au sommet de la partie inférieure du Membre de Muirancourt, le PETM jusqu'à environ 2,5 m de profondeur.** Comme au Cap d'Ailly, il y aurait un découplage entre CIE et conséquences biologiques du PETM, en l'occurrence, l'acmé à *Apectodinium* (Fig. VII.13). A Porquericourt, l'IPETM (restreint à l'intervalle de la CIE) s'étendrait ainsi de la limite P/E au sommet de la partie inférieure du Membre de Muirancourt, tandis que le BPETM s'étendrait jusqu'à 2,5 m de profondeur environ. La durée pendant laquelle les espèces subsistent après le PETM pouvant probablement varier d'un site à l'autre, il serait hasardeux d'utiliser la fin du BPETM comme outil de corrélation. Selon l'hypothèse de Storme (2013) les valeurs de $\delta^{13}C$ après l'IPETM sont comparables à celle du Paléocène terminal. Dans ce cas, le pic négatif P_5 ne reflèterait pas la composition isotopique du CO_2 atmosphérique, mais serait la conséquence de facteurs locaux, tels des changements floristiques.

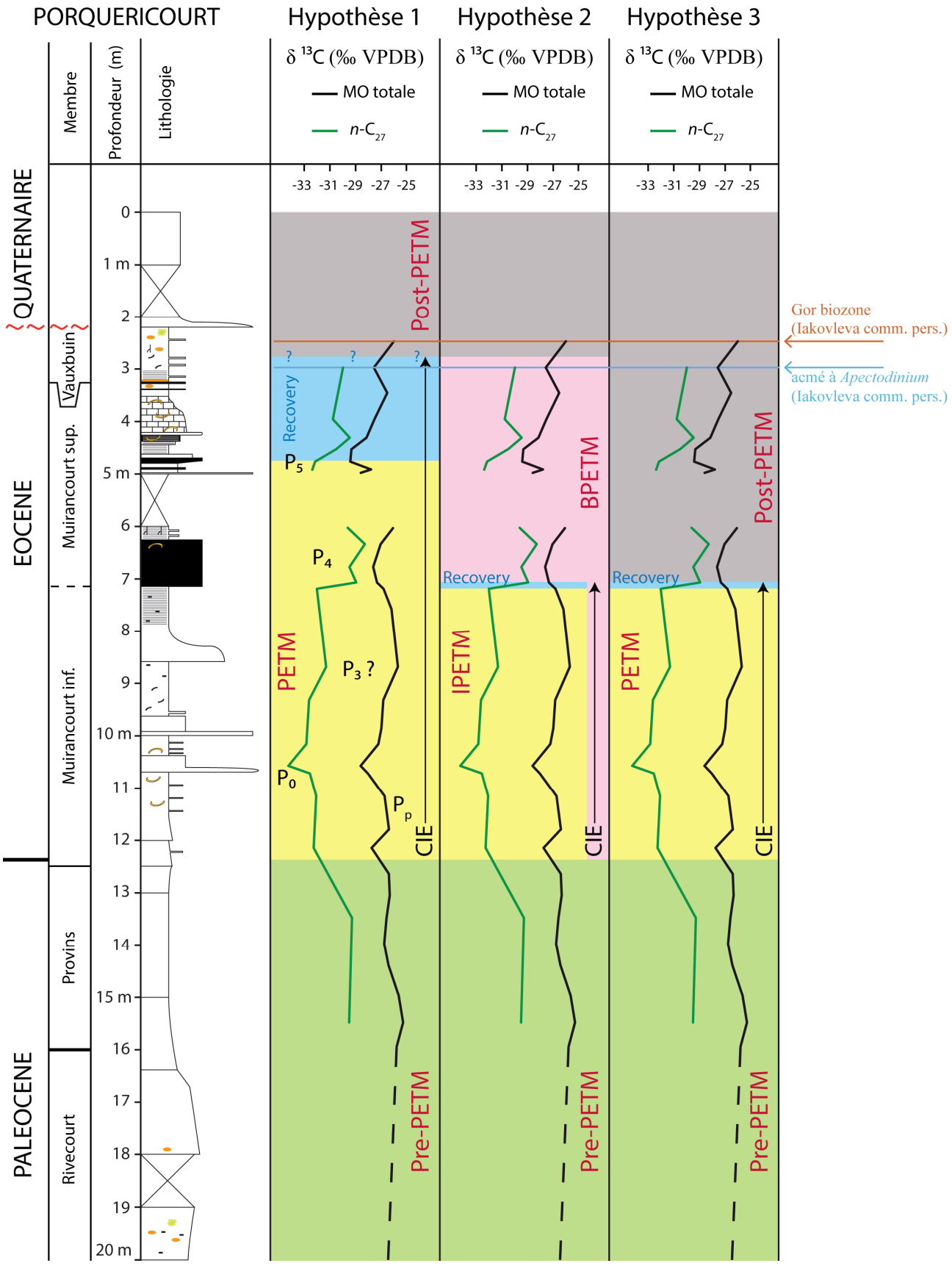


Figure VII.13 : Hypothèses d'extension de la CIE et du PETM dans le Noyonnais. IPETM : Isotope Paleocene Eocene Thermal Maximum (Storme, 2013) ; BPETM : Bio Paleocene Eocene Thermal Maximum (Storme, 2013).

3. **Le PETM et la CIE se terminent au sommet de la partie inférieure du Membre de Muirancourt.** Le PETM étant censé coïncider avec la CIE, la fin de cette dernière marquerait la fin de l'épisode hyperthermique (Aubry *et al.*, 2007 ; Sluijs *et al.*, 2007 ; McInerney et Wing, 2011). A Porquericourt, cela implique, comme au Cap d'Ailly, que les dinoflagellés *Apectodinium* aient pu persister après la fin du PETM. Pour ce faire, il fallait que des conditions favorables soient réunies : des eaux chaudes riches en nutriments (Crouch *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2007). En Arctique, des dinoflagellés *Apectodinium* auraient subsisté après le PETM, période où la température des eaux de surface atteignait 20°C (Sluijs *et al.*, 2006). Le Noyonnais étant situé à de plus basses latitudes, il est probable que la température des eaux de surface devait être favorable au développement des dinoflagellés *Apectodinium*. De plus, le Membre de Vauxbuin est caractérisé par des passées silteuses, indiquant des apports détritiques significatifs dans l'environnement de dépôt (Tucker, 2001). Ces derniers sont généralement associés à des apports en nutriments (Crouch *et al.*, 2003). Les conditions auraient donc été remplies à Porquericourt pour qu'il y ait continuité de l'acmé à dinoflagellés Apectodinium après la fin du PETM. Les pics négatifs et positifs des $\delta^{13}C$ seraient alors la conséquence de phénomènes environnementaux ou climatiques, régionaux ou globaux, post-PETM.

Ainsi, dans le Noyonnais, la CIE et le PETM s'étendent au moins jusqu'à la limite entre parties inférieures et supérieures du Mb de Muirancourt. En outre, les assemblages de dinoflagellés suggèrent qu'une partie du Mb de Vauxbuin est marqué par l'acmé à *Apectodnium*, un marqueur biologique du PETM (Aubry *et al.*, 2007). Néanmoins, les données isotopiques ne permettent pas de déterminer avec certitude la position de la fin de la CIE et/ou du PETM dans ce forage. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer l'extension réelle de CIE et du PETM dans les deux secteurs d'étude. Par exemple, l'étude de la composition isotopique de biomarqueurs moléculaires plus spécifiques que les *n*-alcanes (p. ex. certains triterpènes pentacycliques), permettrait d'exclure une partie des changements floristiques des causes des anomalies isotopiques. Pour ce qui est de déterminer l'extension stratigraphique du PETM, un outil retraçant les paléotempératures fait défaut dans notre cas. En domaine continental, l'analyse des tétraéthers glycérols dibiphytanyles glycérols (GDGT ; Sinninghe Damsté *et al.*, 2002) ou de la composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}O$) de coquilles de mollusques d'eau douce pourrait combler ce manque.

VII.3 Tentatives de corrélations des deux secteurs d'étude

L'étude de l'extension stratigraphique de la CIE et du PETM dans le secteur du Cap d'Ailly et dans le Noyonnais a révélé plusieurs critères communs qui serviront à corréler les deux secteurs étudiés : la position de la limite P/E, le rebond positif de l'onset de la CIE (Pp), la fin de l'initiation de la CIE (P_0), et, en fonction des hypothèses, la fin du PETM (hypothèses 1 et 3), la fin de l'IPETM (hypothèse 2) et de l'acmé à *Apectodinium* (hypothèse 3).

Pour les corrélations entre les sites des deux secteurs d'étude, ce sont les données de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ qui sont privilégiées lorsqu'il y a désaccord entre $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ et $\delta^{13}C_{org}$ (notamment pour la limite P/E et la fin de l'IPETM), et ce pour les raisons énoncées en partie VII.1. Cependant, le pas d'échantillonnage pour l'isotopie moléculaire n'étant pas assez serré entre 16 et 12 m de profondeur à Porquericourt, ce sont les données de $\delta^{13}C_{org}$ qui ont été retenues pour positionner la limite P/E. La Figure VII.15 montre les tentatives de corrélations effectuées entre les sites des deux secteurs. On peut noter que les parties inférieures des différents sites sont corrélées entre-elles à l'aide de trois critères (i.e. limite P/E, pics Pp et P_0) répartis sur moins de 50 cm dans le secteur du Cap d'Ailly, et sur moins de 3 m pour le Noyonnais (Fig. VII.14). Cette figure montre aussi que l'écart entre les valeurs de $\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ à la limite P/E et au pic P_0 est similaire dans les quatre sites (environ 2 ‰), ce qui suggère bien une cause commune, et probablement globale (Bains *et al.*, 1999 ; Bowen *et al.*, 2001 ; Zachos *et al.*, 2005), à cette anomalie.

Au-dessus du pic P_0, si les sites de Vasterival B et de Beaurains ne présentent plus de critère de corrélation, les corrélations entre les sites du Phare d'Ailly et de Porquericourt sont fondées sur les hypothèses énoncées dans la partie VII.2 (Fig. VII.14). La fin de la CIE représente toutefois un outil de corrélation entre les deux sites dans le cadre des hypothèses 2 (fin de l'IPETM) et 3 (fin du PETM). Quoi qu'il en soit, tant que des données ne permettront pas de valider une des trois hypothèses, il faudra rester prudent en comparant les parties supérieures des deux secteurs d'études.

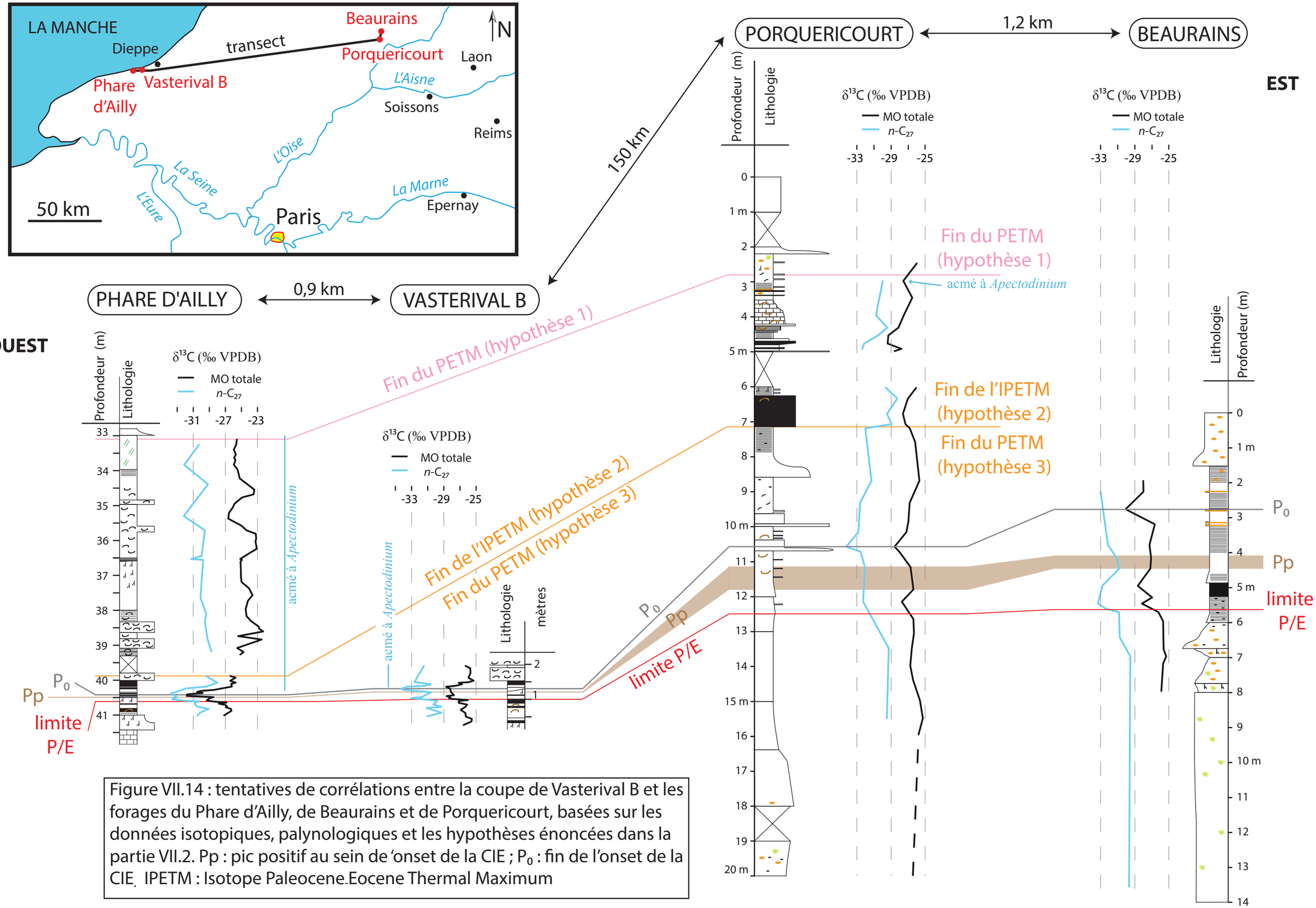


Figure VII.14 : tentatives de corrélations entre la coupe de Vasterival B et les forages du Phare d'Ailly, de Beaurains et de Porquericourt, basées sur les données isotopiques, palynologiques et les hypothèses énoncées dans la partie VII.2. Pp : pic positif au sein de 'onset de la CIE ; P_0 : fin de l'onset de la CIE. IPETM : Isotope Paleocene-Eocene Thermal Maximum

Résumé du chapitre

En dépit d'une grande variabilité latérale et verticale des dépôts sparnaciens, le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes à chaînes longues permet de s'affranchir des changements de producteurs et de la composition moléculaire de la MO, qui influencent le $\delta^{13}C$ de la MO totale. Sans pour autant remplacer le $\delta^{13}C_{org}$, le $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ peut venir en complément de ce dernier afin de vérifier l'extension et l'amplitude de la CIE.

L'étude de l'extension stratigraphique de la CIE et du PETM dans les quatre sites indique que les positions de la limite P/E, du pic positif au sein de l'onset de la CIE et de la fin de cet onset peuvent être clairement établies. La situation est plus confuse en ce qui concerne la fin de la CIE et du PETM car les courbes de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ montrent plusieurs anomalies positives et négatives, qui peuvent aussi bien être causées par des changements locaux que globaux, auxquelles s'ajoutent des données biostratigraphiques en désaccord avec les données isotopiques. Plusieurs hypothèses d'extension stratigraphique du PETM ont donc été formulées : (1) une extension du PETM et de la CIE jusqu'à la fin des marqueurs biostratigraphiques ; (2) un découplage du PETM isotopique (IPETM), restreint à la période de perturbation du cycle du carbone marquée par la CIE, et du PETM bio-environnemental (BPETM), qui s'étendrait jusqu'à la disparition des faunes et flores du PETM ; et (3) un PETM strictement associé à la première excursion isotopique négative du carbone, impliquant que certaines espèces animales et végétales aient persisté après le PETM. En l'état actuel des données obtenues et disponibles, aucune de ces trois hypothèses ne peut être favorisée. Des mesures de $\delta^{13}C$ réalisées sur des biomarqueurs plus spécifiques que les *n*-alcanes à chaînes longues associées à l'utilisation de paléothermomètres devraient aider à plaider en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Les corrélations entre les quatre sites d'étude ont montré que, si la partie inférieure des sites des deux secteurs disposait d'un cadre stratigraphique fiable, les parties supérieures ne sont corrélées entre-elles que sur la base des hypothèses susmentionnées. Ces dernières devront donc être comparées avec prudence lors de l'intégration régionale des données environnementales et climatiques. Néanmoins, le cadre stratigraphique clair donné par la limite P/E et l'onset de la CIE autorisera la comparaison des effets immédiats du PETM sur les milieux de dépôts, les végétations et les précipitations des deux secteurs étudiés.

VIII - Changements environnementaux et climatiques autour de la limite Paléocène-Eocène enregistrés dans les faciès continentaux et lagunaires du Cap d'Ailly et du Noyonnais

L'application des méthodes sélectionnées pour cette étude (cf. chapitre IV) aux sites du Cap d'Ailly et du Noyonnais a donné de nombreux résultats pouvant être interprétés en termes paléoenvironnementaux et paléoclimatiques, comme l'a démontré leur test sur le site de Vasterival B (cf. chapitre V). En associant ces interprétations environnementales et climatiques au cadre stratigraphique défini par l'utilisation couplée du $\delta^{13}C_{org}$ et du $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$, je pourrai préciser la chronologie de ces changements, et reconnaitre ceux qui sont contemporains du PETM.

Ici, je désigne par paramètres environnementaux tout ce qui a trait au milieu de dépôt (p. ex. oxygénation, quantité de nutriments) et aux organismes associés, algues et végétaux supérieurs notamment. La température de l'air, l'humidité de l'air, la saisonnalité et la quantité de précipitations sont, quant à eux, considérés comme des paramètres climatiques.

Dans l'éventail d'analyses sélectionné, l'isotopie moléculaire de l'hydrogène est une méthode utilisée depuis peu dans les reconstitutions climatiques (Sachse *et al.*, 2012). Si le δD des molécules de végétaux supérieurs semble principalement contrôlé par des facteurs climatiques, d'autres paramètres, d'ordre physiologique, peuvent brouiller le signal climatique (Sachse *et al.*, 2012). Il est donc nécessaire de vérifier la validité de cet outil dans chacun des sites sélectionnés avant d'en interpréter les résultats en termes paléoclimatiques.

Dans ce chapitre, je commencerai par détailler l'intérêt et les limites de l'utilisation du δD moléculaire pour reconstituer les paléoclimats associés aux faciès sparnaciens. Je discuterai ensuite des changements environnementaux et climatiques se produisant autour de la limite P/E dans chacun des secteurs étudiés.

VIII.1 Pertinence de l'utilisation de l'isotopie moléculaire de l'hydrogène pour reconstituer les paléoclimats

Depuis une dizaine d'années, la composition isotopique de l'hydrogène de biomarqueurs moléculaires est de plus en plus analysée dans le cadre d'études des climats du passé (Sachse *et al.*, 2012). Parmi ces molécules, les *n*-alcanes à chaînes longues dérivant de végétaux supérieurs sont les plus étudiés du fait de leur présence dans la majorité des sédiments, et, surtout, parce que leur δD montre une forte relation linéaire avec le δD des précipitations annuelles moyennes (Fig. VIII.1 ; Huang *et al.*, 2004 ; Sachse *et al.*, 2004 ; Hou *et al.*, 2008 ; Polissar et Freeman, 2010). Néanmoins, de nombreuses études ont montré que le δD des *n*-alcanes à chaînes longues ($\delta D_{n\text{-alc}}$) dépend de facteurs climatiques et physiologiques (Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Sachse *et al.*, 2006, 2009 ; Smith et Freeman, 2006), en plus de la composition isotopique de l'eau absorbée par les plantes (eau-source).

Avant d'interpréter les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ en termes paléohydrologiques, il faut préciser comment ces différents facteurs vont influencer le $\delta D_{n\text{-alc}}$ et l'importance relative de chacun de ces paramètres. Ceux-ci sont, par ordre d'importance décroissante :

- **Le δD des précipitations moyennes annuelles.** La moyenne de chaque $\delta D_{n\text{-alc}}$ par site apparait positivement corrélée au δD des précipitations annuelles moyennes reçues (δD_{PAM}) (Fig. VIII.1), ce qui indique que le δD_{PAM} est le facteur principal contrôlant les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Huang *et al.*, 2004 ; Sachse *et al.*, 2004 ; Hou *et al.*, 2008 ; Polissar et Freeman, 2010 ; Sachse *et al.*, 2012). Le δD_{PAM} dépend lui-même de plusieurs paramètres, dont :

    1. <u>La distance entre le site des précipitations et l'origine des nuages (ou effet continental)</u>. Les nuages perdant progressivement leur eau au-dessus des continents, la perte préférentielle de deutérium entraîne une baisse progressive du δD des précipitations au fur et à mesure que le nuage progresse plus à l'intérieur des terres (Figs VIII.2 et VIII.3 ; Gat, 1996).

    2. <u>La température de l'air au site des précipitations (ou effet température)</u>. Dans les régions caractérisées par une forte variation saisonnière des températures, le fractionnement isotopique entre vapeur et eau des précipitations diminue lorsque la température augmente (Fig. VIII.3 ; Gat, 1996 ; Sachse *et al.*, 2012). Ainsi, à 25 °C, l'eau de pluie présente des valeurs de δD plus hautes qu'à 5 °C. C'est cet effet

qui est à l'origine de l'anticorrélation nette entre latitude et δD des précipitations (Sachse *et al.*, 2012).

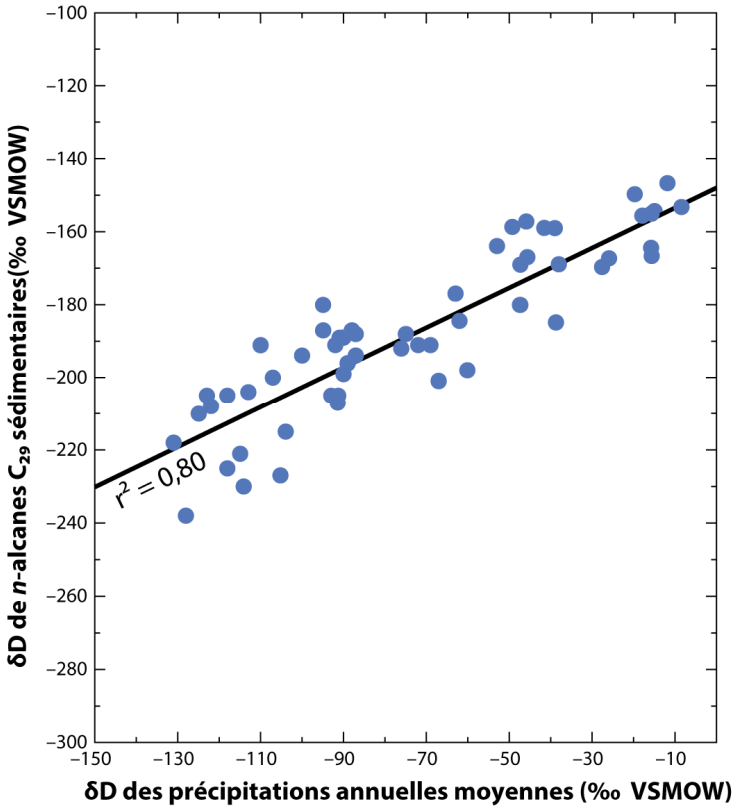


Figure VIII.1 : Relation entre la moyenne du δD du *n*-C_{29} extrait de sédiments et le δD des précipitations annuelles moyennes de différents sites mondiaux (modifiée d'après Sachse *et al.*, 2012). La droite de régression montre une corrélation nette entre les deux paramètres.

3. La quantité de précipitations reçue par le site (ou effet quantité). La composition isotopique des précipitations est fortement corrélée à la quantité de précipitations (Gat, 1996 ; Sachse *et al.*, 2012). Une augmentation de cette quantité entraîne ainsi une diminution du δD de l'eau de pluie (Fig. VIII.3).

- **L'ampleur de l'évaporation de l'eau du sol.** Si la composition isotopique de l'eau du sol est majoritairement influencée par celle des précipitations, le δD de l'eau des horizons superficiels des sols est aussi influencé par l'évaporation (Fig. VIII.3), qui dépend de la température et de l'humidité (Riley *et al.*, 2002). Une augmentation de la température ou une baisse de l'humidité entraîne un enrichissement en D de l'eau du sol, cet enrichissement étant optimal dans les climats arides (Riley *et al.*, 2002 ; Smith et Freeman, 2006).

- **L'ampleur de l'évapotranspiration**. Si le δD de l'eau contenue dans les troncs/tiges des plantes est généralement à l'équilibre avec celui de l'eau-source (i.e. en général l'eau du sol), les valeurs δD de l'eau des feuilles sont souvent bien plus hautes (Fig. VIII.2 ; Barbour *et al.*, 2004 ; Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Ceci est dû à l'évapotranspiration (Fig. VIII.3), qui est majoritairement influencée par la température et l'humidité (Barbour *et al.*, 2004).

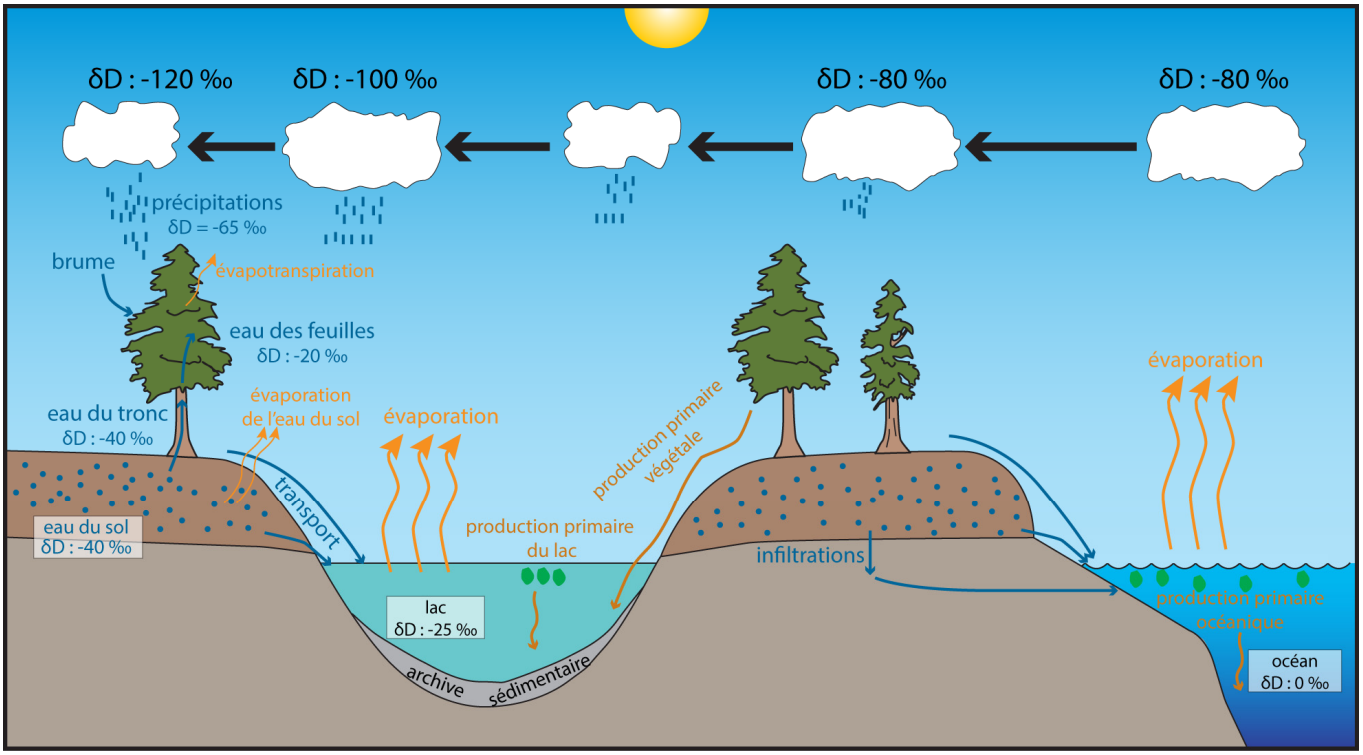


Figure VIII.2 : Schéma simplifié du cycle hydrologique marin et terrestre qui montre les principaux facteurs de fractionnement des isotopes de l'hydrogène et donne un exemple de la composition isotopique en hydrogène de différents réservoirs (d'après Gat, 1996 et Gleixner et Mügler, 2007).

- **La variabilité interspécifique**. Le fractionnement apparent entre le δD de l'eau-source utilisée par la plante et celui des *n*-alcanes produits diffère fortement d'une espèce à l'autre (jusqu'à 170 ‰ de différence ; Chikaraishi et Naraoka, 2007 ; Feakins et Sessions, 2010 ; Fig VIII.3). L'amplitude du fractionnement induit par une plante dépend essentiellement de son cycle photosynthétique (i.e. C3, C4 ou CAM), de sa physiologie (p. ex. monocotylédone ou dicotylédone) et de sa biochimie (p. ex. la voie biochimique utilisée pour produire les molécules organiques ; Smith et Freeman, 2006 ; Chikaraishi et Naraoka, 2007).

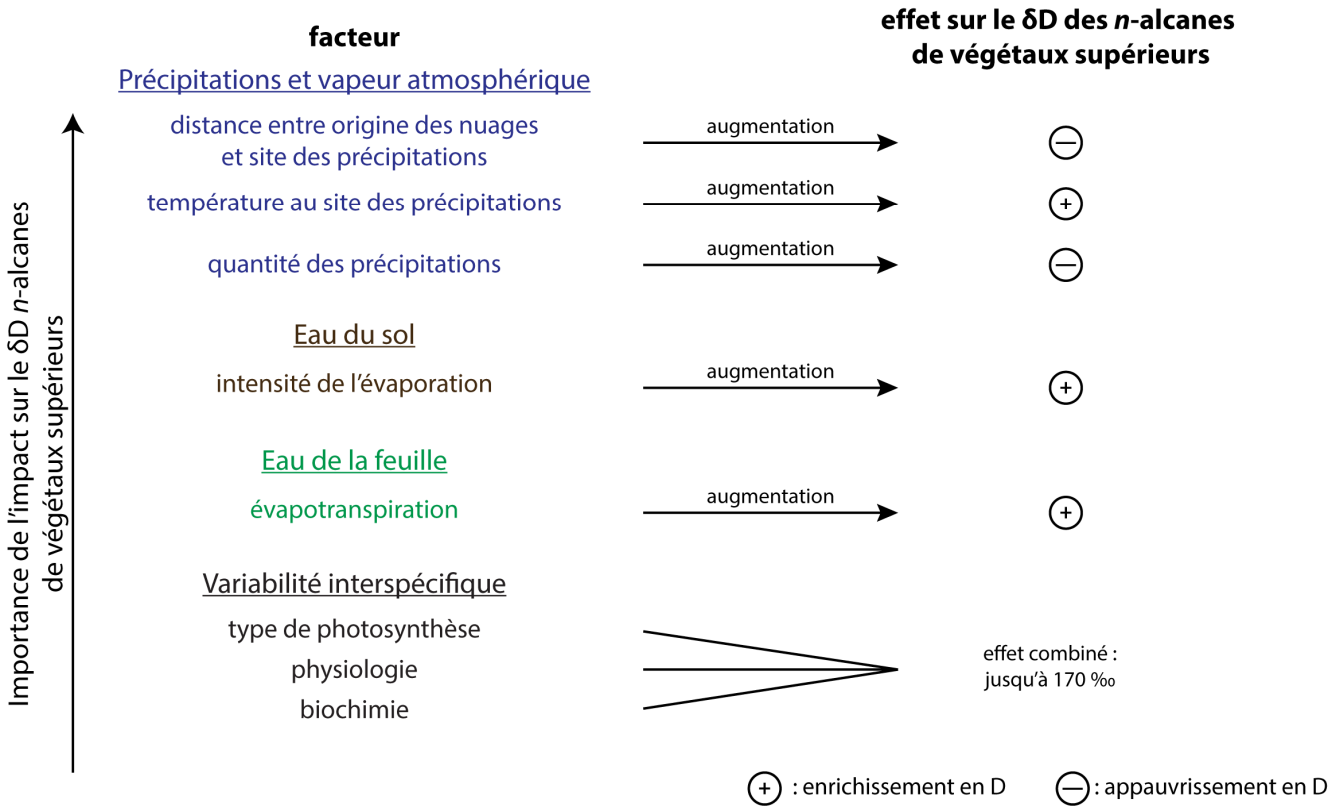


Figure VIII.3 : principaux facteurs influençant le δD des *n*-alcanes dérivant de végétaux supérieurs classés par importance relative décroissante (d'après Chikaraishi et Naraoka, 2007 et Sachse *et al.*, 2012).

Dans les sites étudiés, on peut déjà exclure un changement du type de photosynthèse comme cause des variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ dans la mesure où les végétaux du Paléocène et de l'Eocène effectuaient très vraisemblablement tous une photosynthèse de type C3 (Keeley et Rundel, 2005 ; Scheiter *et al.*, 2012).

La comparaison des données de $\delta D_{n\text{-C29}}$ des sites du Cap d'Ailly et du Noyonnais avec celles provenant d'autres localités où le PETM est connu met en évidence une corrélation significative entre les valeurs médianes de $\delta D_{n\text{-C29}}$ et la position latitudinale (Fig. VIII.4). Parmi les sites de moyennes latitudes, dans le Nord de la France les valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ observées sont proches de celles de Nouvelle-Zélande (Handley *et al.*, 2011), moins négatives que celles du Bassin de Bighorn (Wyoming ; Smith *et al.*, 2007), et plus négatives que celles d'Italie (Tipple *et al.*, 2011). Ce schéma peut être expliqué par le caractère intracontinental du Bassin de Bighorn (i.e. loin de l'origine des précipitations) et par le caractère marin profond du site italien (600 à 1000 m de profondeur ; Tipple *et al.*, 2011), dont les sédiments auraient ainsi pu intégrer des *n*-alcanes en provenance de latitudes plus basses, et donc au δD plus enrichi. Les sites de Nouvelle-Zélande et du Cap d'Ailly sont, eux, côtiers et donc proches de l'origine des précipitations, tandis que ceux du Noyonnais sont situés plus à l'intérieur des terres, à

environ 100 km des côtes du Cap d'Ailly (Fig. II.3). Actuellement, les δD des précipitations sont similaires dans les deux secteurs d'étude (waterisotopes.org). Il semble donc que la distance entre ces deux secteurs ne soit pas suffisante pour impliquer un effet continental significatif sur la composition de l'hydrogène des précipitations dans le Noyonnais. Les reconstitutions paléogéographiques ne montrant pas une augmentation importante de la distance entre les deux secteurs d'étude au cours du Cénozoïque (Guillocheau *et al.*, 2000), on peut considérer que l'effet continental sur le δD des précipitations du Noyonnais au Paléocène-Eocène était négligeable.

Les sites étudiés s'intégrant bien au schéma latitudinal du δD des précipitations à la fin du Paléocène et au début de l'Eocène (Fig. VIII.4 ; Bowen et Revenaugh, 2003), il est peu probable qu'un changement de la source des précipitations soit la cause des variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ observées dans nos sites. Néanmoins, la variabilité interspécifique ayant un effet important sur le $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.3), il faudra vérifier pour chaque site que des changements de végétation ne sont pas responsables des variations de ce paramètre avant de les interpréter en termes paléoclimatiques.

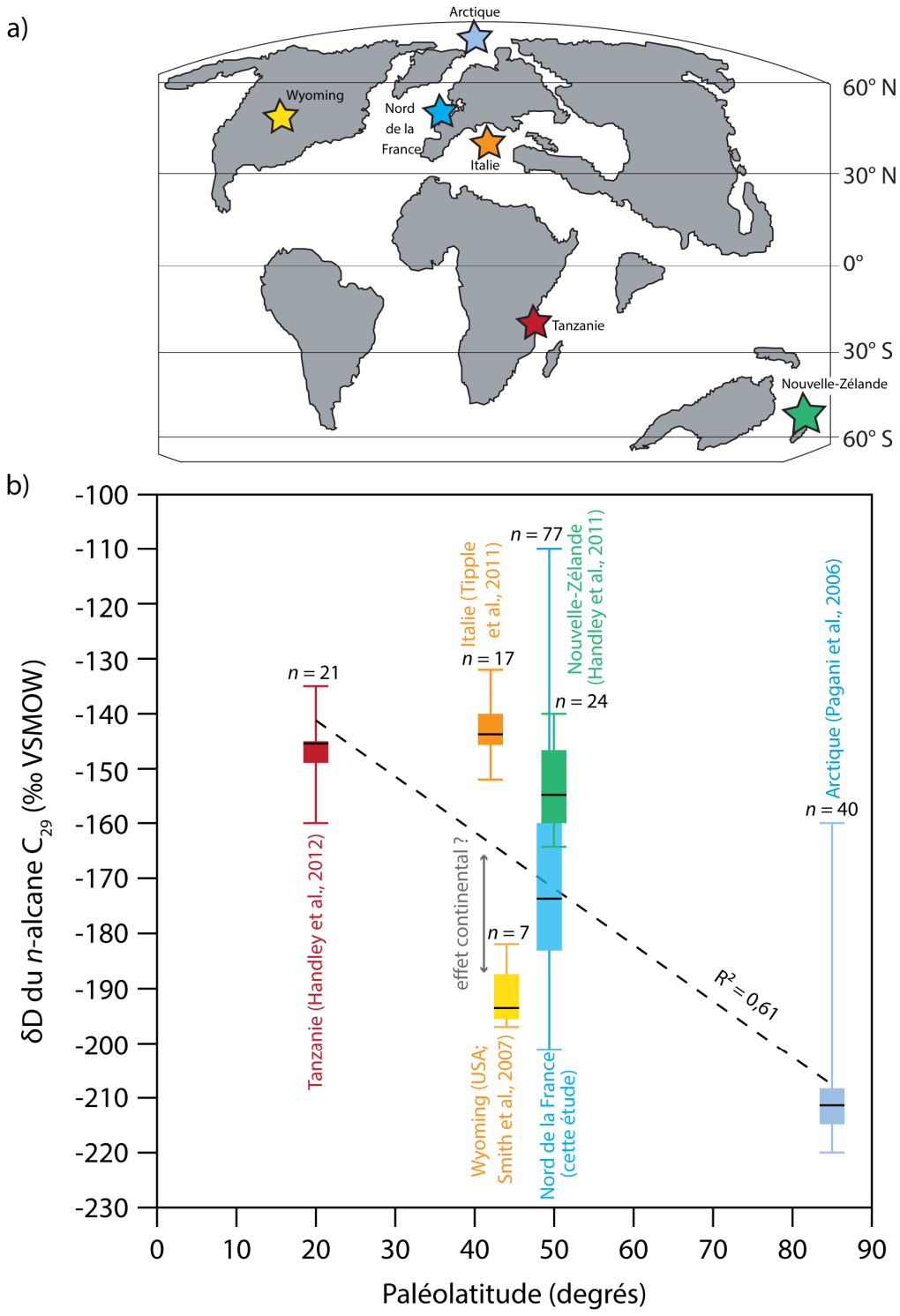


Figure VIII.4 : a) carte du monde à la limite Paléocène-Eocène avec position des sites enregistrant le PETM où des études du $\delta D_{n\text{-alc}}$ ont été effectuées. Le ''Nord de la France'' intègre tous les sites étudiés pour cette thèse ; b) Fourchette des valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ pour les sites montrés sur la carte rapportée à leur paléolatitude supposée (montrée par les lignes verticales). Les boites montrent : la médiane des valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ (trait horizontal), le quartile inférieur (rectangle du bas) et le quartile supérieur (rectangle du haut). Les extrémités des lignes verticales indiquent les valeurs minimales et maximales de $\delta D_{n\text{-C29}}$. Le nombre *n* d'échantillons est aussi précisé pour chaque site. La droite de régression est calculée à partir de la médiane des valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ de chaque site D'après Scotese et Golonka, 1992 ; Pagani *et al.*, 2006 ; Sluijs *et al.* 2007 ; Smith *et al.*, 2007 ; Handley *et al.*, 2011, 2012 et Tipple *et al.*, 2011.

VIII.2 Changements environnementaux et climatiques dans le secteur du Cap d'Ailly à la limite Paléocène-Eocène

Les conséquences du PETM à Vasterival ayant été traitées dans le chapitre IV, je vais me focaliser ici sur le forage du Phare d'Ailly, en commençant par les changements d'environnements de dépôts, puis en abordant les changements floristiques, et en concluant par les changements paléohydrologiques. De plus, j'insisterai sur les changements observés au sein du complexe ligniteux L1, car la limite P/E y est localisée

VIII.2.1 Evolution de l'environnement de dépôt

VIII.2.1.1. Complexe ligniteux L1

Le complexe ligniteux L1 du Cap d'Ailly s'est déposé dans un marécage côtier (Magioncalda *et al.*, 2001 ; Garel *et al.*, 2013). Néanmoins, des observations plus précises au Phare d'Ailly montrent une succession complexe de dépôts (Fig. VIII.5) subdivisée en lits de marnes (M1 et M2), lignites (nL1 à nL6), argiles et silts à racines (R1 à R4) et argiles organiques (A1). A noter que la marne M1 présente un lit d'argile noire médian, et que le lignite nL2 est séparé en deux par le lit marneux M2 (Fig. VIII.5).

D'un point de vue organique, la marne M1 se distingue des autres échantillons du Paléocène de par la présence d'une forte proportion de MO amorphe diffuse (MOAd ; Fig. VIII.5). Si celle-ci peut être le résultat d'une dégradation importante de la MO en milieu oxygéné (Tyson, 1995), le CO moyen de 8 % observé dans ce niveau suggère que le milieu de dépôt a permis la préservation de la MO. La MOAd peut aussi avoir une origine phytoplanctonique, hypothèse appuyée par une proportion significative de MO amorphe fluorescente d'origine algaire (MOAf ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996). Le M1 contient aussi des oogones de charophytes, plantes aquatiques submergées, généralement d'eau douce, qui ne peuvent vivre dans un milieu trop agité (Garcia, 1994). Cependant, la proportion de MO gélifiée (MOg), qui dérive des végétaux supérieurs (Batten, 1996), et le P_{aq} de 0,16 indiquent une contribution importante des macrophytes terrestres à la MO totale (Ficken *et al.*, 2000). Ces données suggèrent que le M1 s'est déposé dans une mare ou un étang dont la tranche d'eau et la faible agitation était suffisante pour le développement de charophytes et du phytoplancton, mais relativement proche du rivage, les végétaux terrestres contribuant significativement à la MO déposée. De plus, le fond du plan d'eau devait être anoxique pour permettre une bonne préservation de la MO.

Le lignite nL1 a un CO moyen de 36,8 %, et se débite sous formes de blocs durs. Ces deux caractéristiques suggèrent qu'il résulte de l'accumulation de tourbe autochtone (Diessel, 1992). Les tourbières sont notamment caractérisées par des conditions dysoxiques à anoxiques (Diessel, 1992).

La base de ce lignite montre une valeur d'IH supérieure à 350 mg d'HC/g COT (Fig. VIII.5), qui pourrait indiquer une contribution algaire significative (Espitalié *et al.*, 1985a). Il est néanmoins plus probable que cette valeur d'IH soit liée à une forte activité bactérienne, le nL1 étant marqué par une forte concentration en hopanes (6,01 ; Fig. VI.6), molécules communément utilisées comme traceurs de bactéries (Ourisson *et al.*, 1979 ; Rohmer *et al.*, 1980 ; Kannenberg et Poralla, 1999). La forte proportion de MOg appuie en ce sens, la gélification des particules végétales étant interprétée comme due à une dégradation bactérienne en milieu aqueux (Pacton *et al.*, 2011). Le P_{aq} de 0,19 (Fig. VIII.5) indique que les *n*-alcanes du nL1 proviennent de plantes émergées et terrestres (Ficken *et al.*, 2000).

L'argile A1 montre aussi des CO élevés (7 % de moyenne), suggérant un milieu de dépôt dysoxique à anoxique. La forte proportion de MOg (77 % ; Fig. VIII.5), indique une contribution dominante des végétaux supérieurs à la MO ainsi qu'une activité bactérienne importante (Batten, 1996 ; Pacton *et al.*, 2011). A la base de l'argile A1, la présence de valeurs d'IH plus élevées qu'au sommet (environ 100 mg d'HC/g COT de différence), ainsi qu'un pic de *Pediastrum* (Fig. VIII.5), suggèrent une contribution significative du phytoplancton à la MO totale (Espitalié *et al.* 1985a ; Batten, 1996). Dans cette argile, le P_{aq} est similaire à celui du nL1 (Fig. VIII.5), ce qui indique une contribution mixte des végétaux terrestres et émergés (Ficken *et al.*, 2000).

Les valeurs moyennes d'IH (66 mg d'HC/g COT) et d'IO (85 mg de CO_2/g COT) du lit R1 indiquent soit une MO de type végétale soit une de Type II ou III dégradée (Espitalié *et al.*, 1985a). Aucune donnée de palynofaciès n'est disponible pour le R1, néanmoins le CPI de 3,85 (Fig. VI.5) suggère que la MO est bien préservée et principalement d'origine végétale supérieure (Stefanova *et al.*, 1995 ; Peters *et al.*, 2005). Le P_{aq} y est plus élevé (0,25) que dans les niveaux précédents. Cette différence impliquerait une plus grande contribution des macrophytes émergés que dans les lits M1, nL1 et A1 (Ficken *et al.*, 2000).

Les lignites nL2 et nL3 présentent des CO similaires (33 % environ) qui signent un milieu de dépôt dysoxique à anoxique, mais ils diffèrent de plusieurs points de vue. Le nL2 montre un IH relativement fort (375 mg d'HC/g TOC) qui semble lié à une activité bactérienne intense, tant la concentration relative en hopanes bactériens est forte (7,93 ; Fig. VI.6 ; Ourisson *et al.*, 1979 ; Rohmer *et al.*, 1980). Une telle interprétation est renforcée par la dominance de la MOg dans ce lignite (Fig. VIII.5 ; Pacton *et al.*, 2011), qui indique aussi une MO principalement d'origine végétale supérieure (Batten, 1996). Le P_{aq} de 0,35 suggère que ces végétaux étaient principalement émergés (Ficken *et al.*, 2000). Enfin, la présence de racines dans le R1 sous-jacent, indique que le matériel tourbeux est autochtone (Bennett, 1964 ; Cohen, 1970 ; Diessel, 1992).

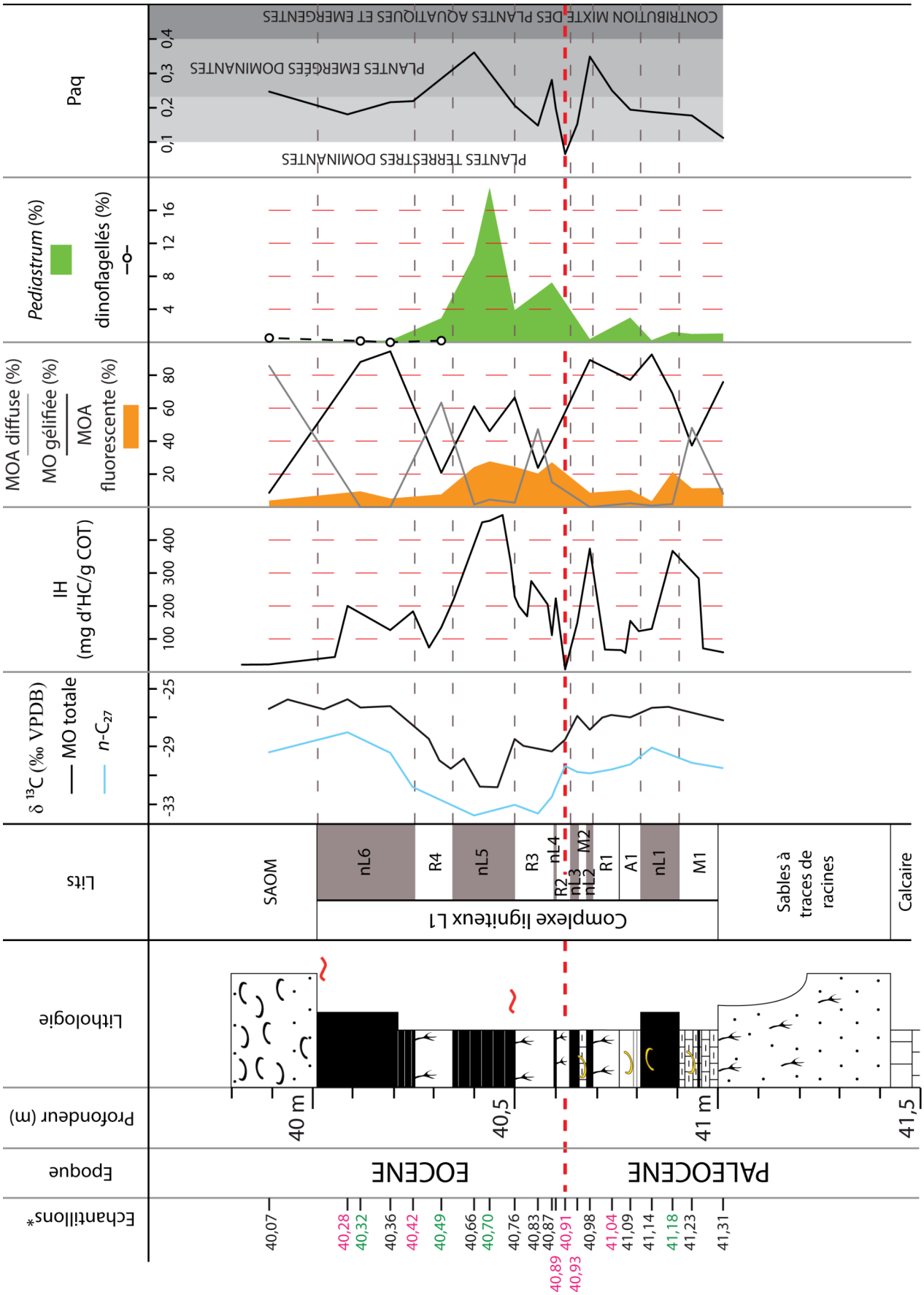


Figure VIII.5 : courbes d'IH, des proportions des principaux groupes de palynofaciès et du Paq comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du $n\text{-}C_{27}$ dans le complexe ligniteux L1 du Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en palynofaciès ou en géochimie moléculaire sont notés. Les couleurs des numéros d'échantillons correspondent à : vert : éch. analysé en palynofaciès ; rose : éch. analysé en géochimie moléculaire ; noir : éch. étudié par les deux méthodes.

Par ailleurs, le nL3 présente un IH de 135 mg d'HC/g TOC et une concentration relative en hopanes de 2,57, inférieure à la moyenne du complexe L1 (4,64). Le CPI de 3,54 (Fig. VI.5) indique que la MO est bien préservée et d'origine végétale supérieure (Stefanova *et al.*, 1995 ; Peters *et al.*, 2005). Le P_{aq} de 0,13 suggère que la contribution des macrophytes terrestres était plus importante que lors du dépôt du nL2 (Ficken *et al.*, 2000). L'absence de racines sous-jacentes ne permet pas d'affirmer avec certitude que ce lignite nL3 est constitué de matériel autochtone (Diessel, 1992).

La marne M2 n'a pas été échantillonnée pour des analyses de géochimie organique. Néanmoins, la présence d'oogones de charophytes établit qu'elle s'est déposée dans un milieu calme, avec une tranche d'eau probablement pas trop importante (Garcia, 1994).

Les données de palynofaciès et de P_{aq} ont révélé que, comme à Vasterival (cf. partie V.1), tous les sédiments pré-PETM du complexe L1 se sont probablement déposés dans un environnement marécageux calme et relativement clôt. Le type de sédimentation pourrait ainsi être régulé par : 1) le niveau de base : les marnes (M1 et M2) correspondraient à un milieu sensiblement plus profond privilégiant le développement de charophytes, tandis qu'un niveau d'eau plus bas serait favorable à l'accumulation de tourbe (nL1 à nL3) ; 2) le flux détritique : un flux trop important étant préjudiciable aux tourbières (Diessel, 1992) et aux charophytes (Garcia, 1994) ; en revanche, il favoriserait le dépôt d'argile plus ou moins organique (A1 et R1). Néanmoins, le caractère argileux de la sédimentation et la présence d'*Unio* (Fig. VIII.5), mollusque ne supportant pas une trop grande turbidité (Burky, 1983 ; Good, 2004), indiquent que les apports clastiques n'ont jamais été très importants dans le complexe L1 avant le début de l'Eocène.

La limite P/E coïncide avec des changements brusques de la distribution de la MO. Le R2, dont le palynofaciès n'a pas été étudié, est ainsi marqué par les valeurs d'IH (7,32 mg d'HC/g COT) et de P_{aq} (0,06) les plus basses du complexe L1 (Fig. VIII.5) qui correspondraient à un milieu de dépôt à faible tranche d'eau dominé par les macrophytes terrestres (Espitalié *et al.*, 1985a ; Ficken *et al.*, 2000). Dans les lits R3 et nL5, les palynofaciès sont marqués par d'importantes proportions de MOAf (moyenne de 25,2 %) et *Pediastrum* (moyenne de 9,3 % ; Fig. VIII.5) indiquant une forte contribution algaire (Tyson, 1995 ; Batten, 1996). De plus, de grandes quantités de *Pediastrum* indiquent généralement des eaux douces eutrophiques, et en conséquence, de forts apports détritiques saisonniers (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Guy-Ohlson, 1996). La disparition des *Unio* et des charophytes dans ces niveaux signalent aussi de forts apports détritiques, ces organismes ne supportant pas une trop grande turbidité de l'environnement (Burky, 1983 ; Garcia, 1994 ; Good, 2004). Par ailleurs, à partir du nL4, l'IH débute une hausse importante (moyenne de 279 mg d'HC/ g COT) qui culmine par un pic à 475 mg

d'HC/ g COT dans le nL5, coïncidant avec le maximum de *Pediastrum* (Fig. VIII.5), renforçant l'idée d'une forte contribution algaire (Espitalié *et al.*, 1985a). Le P_{aq} moyen de 0,24 dans les lits nL4, R3 et nL5 suggère un assemblage floristique dominé par les plantes émergées (Ficken *et al.*, 2000). Il apparaît ainsi que, comme à Vasterival, le début du PETM au Phare d'Ailly fut marqué par des apports d'eau plus importants favorisant la dominance des végétaux émergés et des proliférations algaires saisonnières, entraînant l'eutrophication du milieu de dépôt.

L'argile R4 diffère sensiblement des dépôts sous-jacents de par les faibles valeurs d'IH (moyenne de 100 mg d'HC/g COT), la dominance de la MOAd (63,4 %) et la diminution des proportions de MOAf (de 25 à 8 %) et de *Pediastrum* (de 10,5 à 2,9 % ; Fig. VIII.5). C'est aussi dans le R4 que les premiers dinokystes apparaissent (0,15 %), indiquant une influence marine significative sur le milieu de dépôt qui a probablement entraîné l'augmentation de la salinité. Les algues *Pediastrum* étant sténohalines (i.e. ne supportent pas des variations de salinités trop importantes ; Tyson, 1995), l'augmentation de la salinité serait à l'origine de la baisse de la proportion de MO algaire dans le R4.

Le lignite nL6 correspond à des dépôts de tourbes autochtones car il est massif, présente un CO moyen très élevé (35 %) et surmonte un niveau à traces de racines (Bennett, 1964 ; Diessel, 1992). Il contient aussi quelques dinokystes, caractéristiques d'une influence marine. Les lits R4 et nL6 se sont ainsi probablement déposés dans un marécage côtier saumâtre lié à un système deltaïque ou estuarien assurant la connexion avec la mer (Breyer, 1984 ; Schobert, 1995). Cette interprétation est en accord avec les gastéropodes estuariens observés au sommet du complexe L1 de la coupe du Phare d'Ailly (Magioncalda *et al.*, 2001), et avec les données de la coupe de Vasterival exposées chapitre V. De plus, cette influence marine croissante vient appuyer l'idée que la remontée des valeurs de $\delta^{13}C$ observées dans ce lignite soient liées à une plus grande salinité (cf. partie VII.2).

En résumé, le début du PETM au Phare d'Ailly est marqué par un changement environnemental important, marqué par le passage d'un milieu calme et relativement clôt à un milieu ouvert et eutrophique dominé par les plantes émergées et sujet aux proliférations algaires. Comme à Vasterival, cet environnement se trouve ensuite connecté indirectement à la mer, ce qui entraîne l'augmentation de la salinité, et donc, le déclin du phytoplancton d'eau douce. Le sommet du complexe ligniteux L1 est alors soumis à une influence marine croissante qui va se traduire par le passage graduel d'un marécage côtier saumâtre à un lagon ou lagune qui sera le lieu du dépôt des SAOM.

VIII.2.1.2. SAOM et Argile des Craquelins

Le pas d'échantillonnage dans les SAOM, L2 et Craquelins n'est pas assez serré pour parvenir à une reconstitution des paléoenvironnements aussi précise que pour le complexe ligniteux L1. Toutefois, les éléments réunis supportent de solides interprétations paléoenvironnementales.

La première partie des SAOM inférieurs, entre 40 et 38 m, est caractérisée par la dominance de la MOAd et des valeurs d'IH faibles (Fig. VIII.6) situées dans le domaine Type III (végétaux supérieurs) du diagramme de Van Krevelen modifié (Fig. VI.2). Si les palynomorphes terrestres (i.e. spores/pollen, *Botryococcus* et *Pediastrum*) constituent une part plus importante de la MO que les palynomorphes marins (i.e. dinokystes) dans l'échantillon 40,07 (respectivement 0,73 et 0,5 %), ces derniers dominent largement dans les autres échantillons avec une moyenne de 13,76 % (contre moins d'1 %). De plus, comme la dégradation de la MO entraîne généralement une diminution de son rapport H/C et de son IH (Espitalié *et al.*, 1985a), une MO marine dégradée peut acquérir des IH et IO caractéristiques d'une MO de Type III. Or cette partie des SAOM inf. est constituée de sables, lumachelles et argiles peu organiques (CO moyen de 0,33 %) indiquant un milieu de dépôt agité et bien oxygéné sous influence tidale (Dupuis *et al.*, 1998). Aussi est-Il vraisemblable que la MO de cette unité principalement marine à l'origine ait subie une dégradation importante.

Les dépôts situés entre 39 et 38 m montrent de fortes proportions de dinokystes, entre 8,8 et 27 % (Fig. VIII.6). Dans le secteur du Cap d'Ailly, les SAOM sont situés dans l'acmé à *Apectodinium* (Iakovleva, comm. pers.), dinoflagellés qui prolifèrent dans les zones côtières marquées par de forts apports détritiques et de nutriments (Crouch *et al.*, 2003 ; Sluijs *et al.*, 2007a). Il est donc vraisemblable que ces sédiments se soient déposés sous l'influence d'apports terrigènes plus marqués que lors du dépôt des SAOM inférieurs (entre 40 et 39 m).

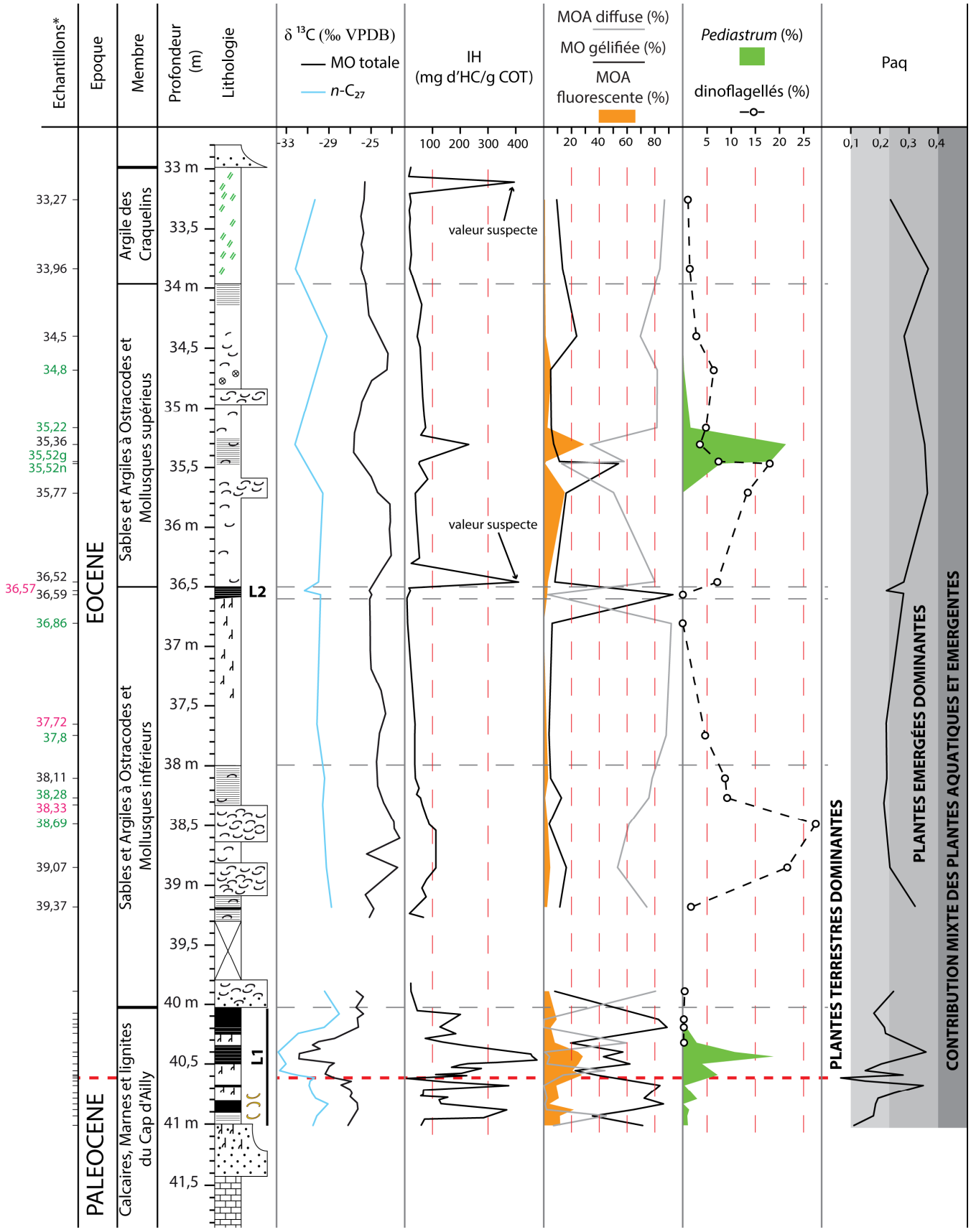


Figure VIII.6 : courbes d'IH, des proportions des principaux groupes de palynofaciès et du Paq comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} dans le complexe ligniteux L1 du Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en palynofaciès ou en géochimie moléculaire sont notés. Les couleurs des numéros d'échantillons ont les mêmes significations que dans la Fig. VIII.5.

Le paléosol sus-jacent est marqué par de très faibles valeurs d'IH (moyenne de 25 mg d'HC/g COT) et de CO (moyenne de 0,17 %) et la dominance de la MOAd (Fig VIII.6). La base de ce paléosol révèle une proportion significative de dinokystes (4,6 % ; Fig VIII.6), suggérant que la MO est principalement d'origine marine, mais dégradée (Tyson, 1995). Le sommet du paléosol est caractérisé par une MOAd grisâtre sous forme de ''nuages'', qui indiquerait logiquement une MO oxydée, et donc très dégradée (Tyson, 1995). Il est ainsi délicat de se prononcer quant à l'origine de cette MO. Les dépôts lagunaires affectés par le paléosol sont décalcifiés, comme c'est le cas dans toute le secteur du Cap d'Ailly (Dupuis *et al.*, 1998). Paléosol et décarbonatation sont considérés comme le résultat d'une nette baisse du niveau des nappes aquifères pendant la formation du paléosol et d'une émersion significative (Dupuis *et al.*, 1998).

Dans le forage du Phare d'Ailly, le complexe ligniteux L2 est relativement peu épais, comparé à d'autres coupes de la région où il peut atteindre plusieurs décimètres d'épaisseur (Dupuis *et al.*, 1998). Il est constitué d'alternances de quelques lits de silt et d'argile plus ou moins organiques dont le CO ne dépasse pas 4,5 %. La très forte dominance de la MOg (93 %), les faibles valeurs d'IH et l'absence de dinokystes et d'algues d'eau douce (Fig. VIII.6) indiquent une MO très majoritairement d'origine végétale supérieure (Batten, 1996). Les valeurs de P_{aq} supérieures à 0,2 (Fig. VIII.6) suggèrent une contribution dominantes des plantes émergées (Ficken *et al.*, 2000). Les sédiments du L2 se seraient déposés dans une mare ou un étang d'eau douce marqué par des apports détritiques relativement importants postérieurement au développement de végétaux supérieurs dont les racines sont conservées dans le paléosol sous-jacent.

Les SAOM supérieurs sont caractérisés par une nette augmentation des proportions de dinokystes allant jusqu'à 18,5 % dans l'échantillon 35,52n (Fig. VIII.6), indiquant des apports terrigènes importants dans le milieu de dépôt (Crouch *et al.*, 2003). Les échantillons 35,52n, 35,52g et 35,36 sont des dépôts finement stratifiés, suggérant un caractère tidal des SAOM supérieurs : les deux premiers, 35,52n et 35,52g, sont séparés d'environ 2 cm (Fig. VIII.7).

Les observations de palynofaciès ont révélé deux principales différences entre la lamine grise silteuse (35,52g) et la lamine noire argileuse (35,52n ; Tableau VIII.1) :

- Une dominance de la MOg dans la lamine noire, et de la MOAd dans la lamine grise (Tableau VIII.1).

- Des proportions de *Pediastrum* moins élevées que celles des dinoflagellés dans la lamine grise, l'inverse étant observé dans la lamine noire.

Pour ce qui est de l'échantillon 35,36, il montre comme le 35,52g de fortes proportions de MOAd et de *Pediastrum*, mais en diffère de par la proportion de MOA fluorescente qui atteint presque 30 % (Tableau VIII.1).

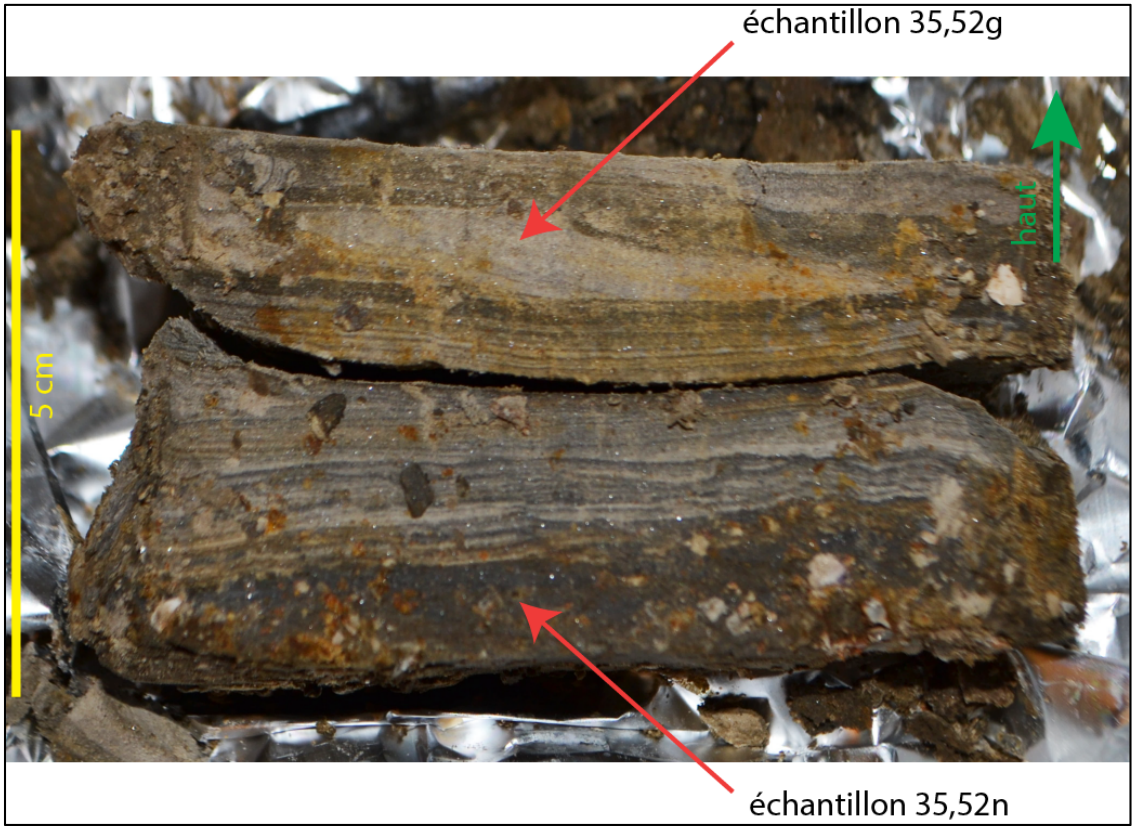


Figure VIII.7 : dépôts finement laminés des SAOM supérieurs et position des échantillons 35,52n et 35,52g.

échantillon	proportions (%)		
	35,36 lamine grise	35,52g lamine grise	35,52n lamine noire
fragments ligno-cellulosiques bruns	0,09	0,12	0,47
phytoclates opaques	0,31	1,49	1,76
phytoclates translucides	2,06	0,58	2,92
MOA diffuse	33,51	58,30	11,95
MOA fluorescente	29,29	1,67	1,40
MO gélifiée	7,50	11,84	54,37
ambre	0,00	0,20	0,02
Botryococcus	0,00	0,00	0,04
Pediastrum	21,39	17,97	7,78
spores/pollen	2,30	0,63	0,73
dinoflagellés	3,56	7,22	18,50
autres	0,00	0,00	0,04

Tableau VIII.1 : résultats de l'étude des palynofaciès des lamines noires et grises présentées Fig. VIII.7.

Les *Pediastrum* n'étant pas adaptés aux milieux marins (Tyson, 1995), ils proviennent forcément d'apports continentaux. Ceux-ci devaient tout particulièrement être abondants pendant le dépôt de la lamine grise, tant la proportion de ces algues d'eau douce est importante (Tableau VIII.1). Il est ainsi possible que ces dépôts laminés correspondent à un intervalle de temps pendant lequel un fleuve au régime particulier débouche dans le milieu lagunaire. Ainsi, les lamines grises correspondraient à des épisodes de crues apportant de grandes quantités de sédiments et de MO terrestre dans la lagune, tandis que les lamines noires seraient liées à des épisodes plus calmes, mais avec des apports du continent tout de même conséquents. La forte proportion de MOAf observée dans l'échantillon 35,36 serait alors liée soit à une production phytoplanctonique autochtone, soit à des apports algaires d'eau douce. L'abondance de *Pediastrum* indique aussi la présence d'un environnement eutrophique à terre, signe d'un climat aux saisons plus contrastées (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Guy-Ohlson, 1996). Il faut toutefois noter que le manque de contraintes stratigraphiques dans ces niveaux ne permet pas d'évaluer la durée de ces alternances lamine noire/grise qui pourraient aussi bien être saisonnières que pluriannuelles.

La seconde partie des SAOM supérieurs (entre 35,2 et 34 m) est marquée par la quasi disparition des *Pediastrum* (moyenne de 0,57 %), la forte dominance de la MOAd (moyenne de 77 %) et une représentation relativement faible des dinoflagellés (autour de 5 % ; Fig. VIII.6). Ces données manifestent sans doute une réduction des apports terrigènes dans la lagune, potentiellement liée à l'approfondissement du milieu de dépôt accompagnant la transgression (Dupuis *et al.*, 1998).

Dans l'Argile glauconieuse des Craquelins, les palynofaciès révèlent la dominance d'une MOAd grisâtre dégradée (moyenne de 85 % ; Fig. VIII.6) que l'on peut relier à un milieu relativement bien oxygéné (Tyson, 1995). En l'absence de données complémentaires, il serait imprudent d'interpréter le pic d'IH observé au sommet de ce Membre. Toutefois, une étude sédimentologique et palynologique a révélé que l'Argile glauconieuse des Craquelins se serait déposée dans un milieu marin ouvert profond épisodiquement sous influence des vagues de tempêtes (Dupuis, 2000).

Pour résumer, les SAOM inférieurs se sont déposés dans un environnement lagunaire recueillant des apports terrigènes variables et de fortes quantités de nutriments déclenchant la prolifération des dinoflagellés. Un épisode d'émersion lui fait suite pendant lequel se développe un paléosol de plus d'un mètre d'épaisseur. Le complexe L2 sus-jacent se serait probablement déposé dans un étang soumis à des apports détritiques relativement importants et dominé par les plantes émergées. La poursuite de la transgression entraîne le retour au milieu lagunaire des SAOM supérieurs. Celui-ci est d'abord marqué par de forts apports en provenance du continent, amenés

par un réseau hydrographique aux crues importantes. Le sommet des SAOM supérieurs enregistre une baisse des apports continentaux, conséquence de la continuation de l'approfondissement du milieu de dépôt. La transgression s'affirme encore avec le Membre des Craquelins, reflet d'un milieu marin ouvert, profond et relativement bien oxygéné, régulièrement sous l'action des vagues de tempêtes.

Une tentative de reconstitution des différents milieux de dépôts correspondant aux sédiments du secteur du Cap d'Ailly est proposée Fig. VIII.8.

Maintenant que les changements du milieu de dépôt autour de la limite P/E ont été retracés avec précision pour le forage du Phare d'Ailly, on peut s'interroger sur les relations de ces changements avec des variations de l'assemblage floristique.

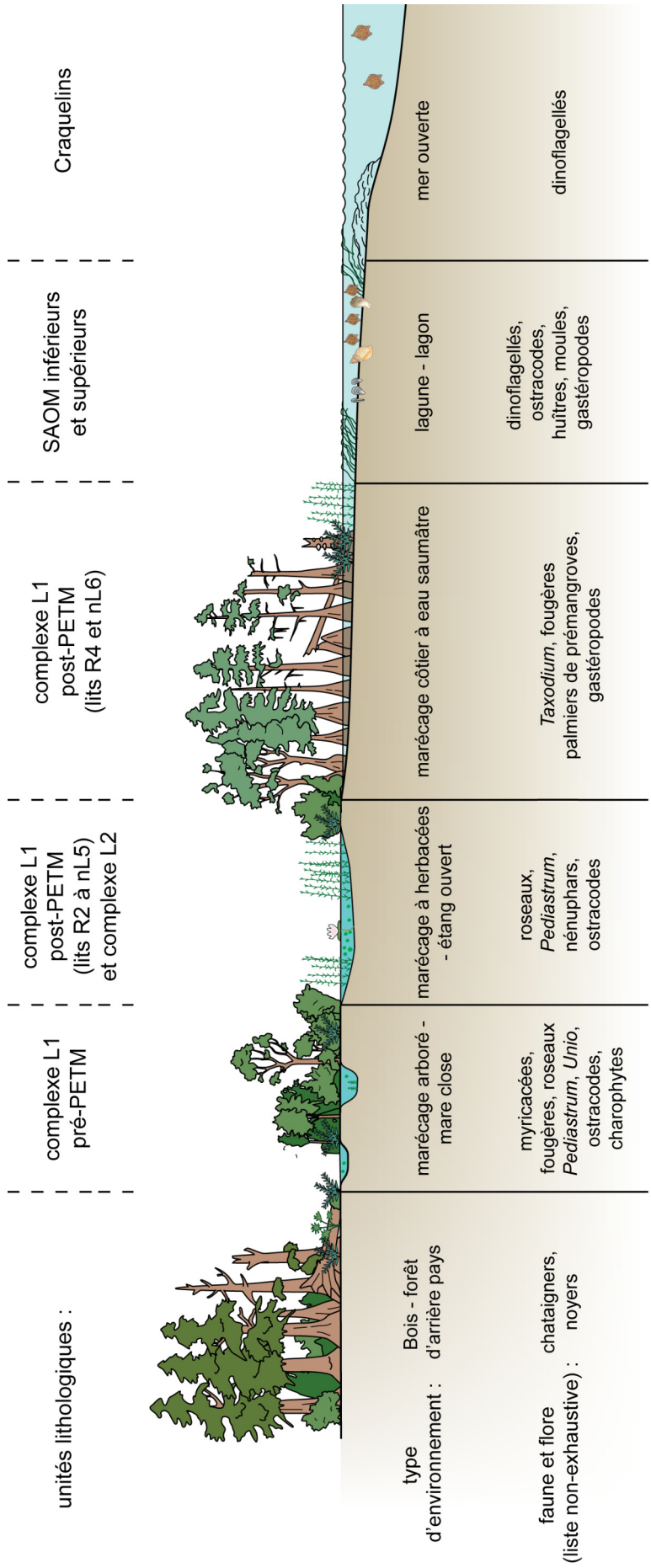


Figure VIII.8 : transect montrant les principaux milieux de dépôts correspondant aux faciès du Phare d'Ailly ainsi que la faune et la flore qui peuvent y être associées. Données exposées dans cette thèse et reportées sur le transect de Teichmüller, 1989.

VIII.2.2 Evolution de l'assemblage floristique

La faible distance entre les sites de Vasterival B et du Phare d'Ailly permet de faire l'hypothèse que les biomarqueurs identifiés dans les deux sites ont les mêmes origines. Au Phare d'Ailly, les diterpanes tricycliques DT1 à DT4 sont considérés comme biomarqueurs de gymnospermes ; les fernène C_{30} (Fer), des-A-fernène (DA5), neohop-13(18)-ène (Neo) et hop-17(21)-ène (Hop) comme traceurs de fougères ; et les des-A-triterpènes DA1 à DA4 et l'onocérane I (Ono) comme biomarqueurs d'angiospermes. A ces derniers, il faut ajouter le des-A-urs-13(18)-ène (DA6) et les oléanènes Ol1 à Ol3, qui sont absents de Vasterival et dont la structure de type ursane ou oléanane indique une origine angiospermique (Cranwell, 1984 ; Logan et Eglinton, 1994 ; Peters *et al.*, 2005 ; Jacob *et al.*, 2007).

Afin de discuter de l'évolution de chaque groupe, les proportions des traceurs spécifiques des fougères, gymnospermes et angiospermes rapportées à la somme des biomarqueurs de plantes vasculaires ont été calculées selon les équations suivantes :

Traceurs de fougères : (DA5 + Fer + Hop + Neo) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

Traceurs de gymnospermes : (DT1 + DT2 + DT3 + DT4) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

Traceurs d'angiospermes : (DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA6 + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

La dénomination de chaque biomarqueur réfère à l'annexe D.

VIII.2.2.1. Complexe ligniteux L1

A la fin du Paléocène, les proportions de biomarqueurs de fougères augmentent de 8,5 à 78,6 % entre les échantillons 41,31 et 41,04, puis baissent légèrement entre l'argile R1 et le lignite nL3 (Fig. VIII.9). La marne M1 exceptée, les biomarqueurs de fougères sont les plus abondants dans les échantillons du complexe L1 pré-PETM (moyenne de 57,76 % ; Fig. VIII.9). Les biomarqueurs de gymnospermes sont les moins abondants des échantillons de la fin du Paléocène avec une moyenne d'environ 3 %. Ils montrent néanmoins deux pics d'abondances : dans l'argile A1 (3,5 %) et dans le lignite nL2 (13,8 % ; Fig. VIII.9). Les traceurs d'angiospermes présentent une forte diminution de leurs proportions entre les échantillons 41,31 et 40,98, où elles atteignent 17 % (Fig. VIII.8). Au-dessus, le nL3 est marqué par une augmentation d'environ 15 % de ces proportions.

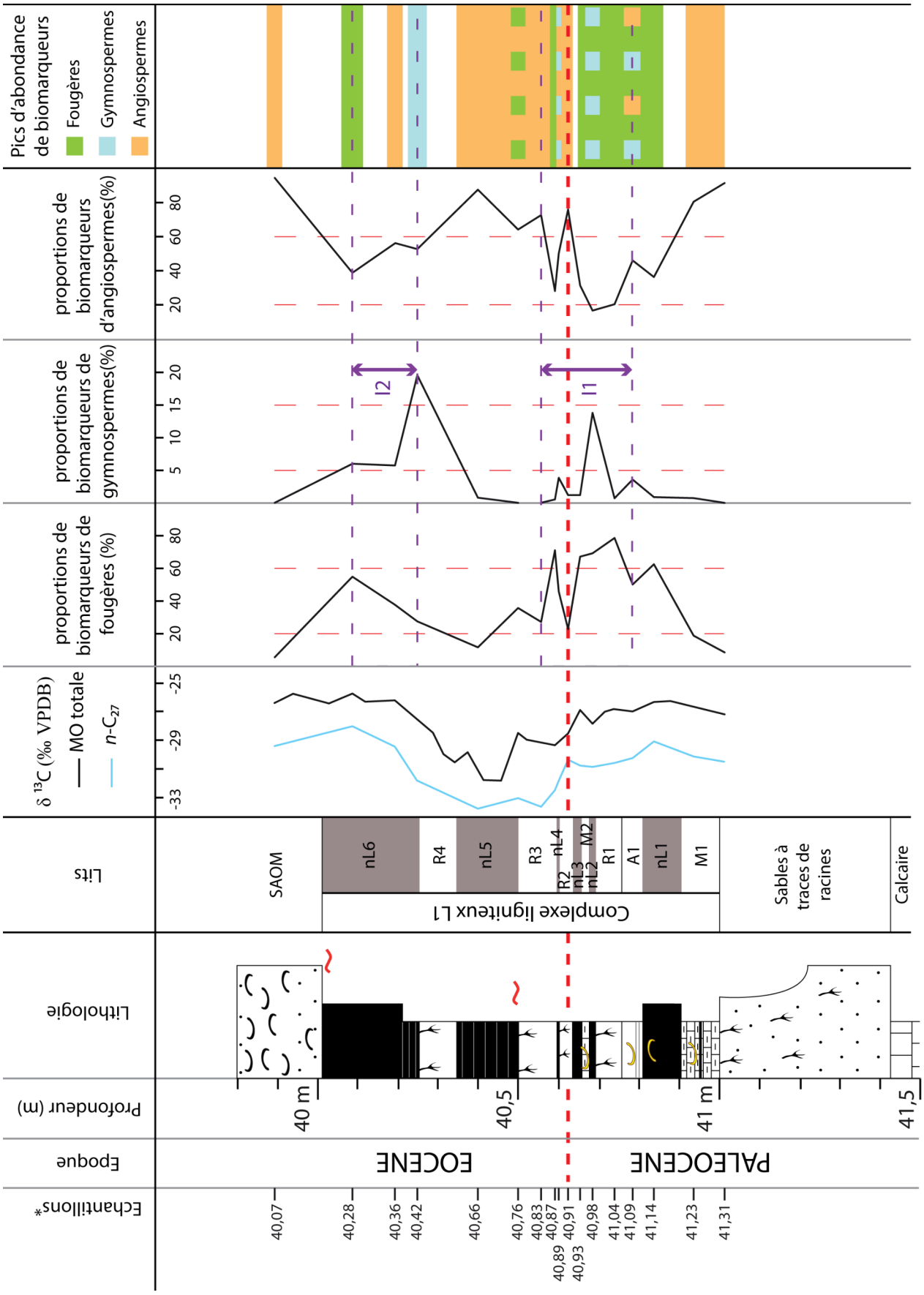


Figure VIII.9 : Concentrations relatives et pics d'abondance des biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiospermes comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} dans le complexe ligniteux L1 du Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés. I1 : intervalle un ; I2 intervalle 2

Le début du PETM montre une forte augmentation (près de 45 %) des proportions de biomarqueurs d'angiospermes se faisant au détriment de ceux de fougères qui atteignent environ 23 % (Fig. VIII.9). Ce changement est suivi par une succession de pics de proportions de biomarqueurs de : gymnospermes (3,8 %), fougères (71 %) et angiospermes (72,7 %) dans les lits R2 et nL4 (Fig. VIII.9). Entre les lits R3 et nL5, les biomarqueurs de gymnospermes sont inexistants ou presque, tandis que ceux de fougère montrent une baisse de leurs proportions, corrélée à une hausse de celles des traceurs d'angiospermes (Fig. VIII.9). Ces derniers sont d'ailleurs largement dominants pendant cet intervalle.

Enfin, le lignite nL6 est d'abord caractérisé par les plus fortes proportions de biomarqueurs de gymnospermes du site (19,6 %) et la forte baisse de celles d'angiospermes (Fig. VIII.9). Ce pic est suivi par une forte hausse des concentrations relatives de biomarqueurs de fougères culminant à 55 % dans l'échantillon 40,28.

Ces données indiqueraient qu'à la fin du Paléocène, la végétation du Phare d'Ailly est marquée par l'essor des fougères et le déclin des angiospermes. Le début du PETM se caractérise par le déclin des fougères, la quasi-disparition des gymnospermes et le renouveau des angiospermes. Une situation qui aurait perduré jusqu'au dépôt du lignite nL6, moment où la végétation semble être l'objet de nouveaux changements avec des proportions plus importantes de gymnospermes et de fougères.

Deux intervalles de changements floristiques majeurs peuvent ainsi être dégagés dans le complexe ligniteux L1 du Phare d'Ailly : I1 et I2 (Fig. VIII.9). L'I1, situé autour de la limite P/E, entre 41,09 et 40,83 m, s'accompagne de variations à haute fréquence des abondances relatives de biomarqueurs (de l'ordre de plusieurs dizaines de % ; Fig. VIII.9). De tels changements peuvent être dus à une instabilité climatique empêchant la pérennité d'un type donné de végétation. Cet intervalle de changements floristiques présente des caractéristiques similaires à celui observé autour de la limite P/E à Vasterival (cf. parties V.2 et VIII.2.4). Ceci signifie que toute la région du Cap d'Ailly a été l'objet de changements rapides de végétation autour de la limite P/E.

L'I2, restreint au lignite nL6, se singularise par des pics importants de proportions des biomarqueurs de fougères et de gymnospermes, séparés par un petit pic de concentration relative de biomarqueurs d'angiospermes (Fig. VIII.9). A Vasterival, les données palynologiques ont révélé que les pollen de gymnospermes sont dominés par ceux des Taxodiacées. Or, cette famille est actuellement connue pour supporter des eaux saumâtres, notamment dans la partie côtière des Everglades en Floride, une zone humide subtropicale (Willard *et al.*, 2001). Aussi, le pic de biomarqueurs de gymnospermes observé dans l'I2, pourrait être le résultat du développement d'une végétation à Taxodiacée coïncidant avec l'installation du marais côtier (cf. partie VIII.2.1).

A Vasterival, le sommet du I2 est aussi caractérisé par un pic important des proportions de biomarqueurs de fougères (partie V.2). Si les fougères sont généralement associées à des milieux humides et chaud, elles sont aussi adaptées aux habitats marginaux où des facteurs environnementaux limitent le développement des angiospermes (Mehltreter *et al.*, 2010). Le pic de biomarqueurs de fougères observés dans l'I2, correspondrait ainsi à un milieu de dépôt où la salinité devient telle que, les gymnospermes et les angiospermes ne pouvant se développer pleinement, libèrent la niche écologique pour les fougères. Ainsi, l'I2 correspondrait à l'établissement successif de végétations de plus en plus tolérantes à la salinité en réponse à la transgression marine menant au dépôt des SAOM.

VIII.2.2.2. SAOM et Membre des Craquelins

Les sédiments des SAOM et du Membre des Craquelins sont marqués d'une forte empreinte marine, en conséquence, les biomarqueurs de végétaux supérieurs que l'on y retrouve proviennent essentiellement des cours d'eau. Les molécules transportées par ces derniers représentent tout le bassin versant. Aussi, les biomarqueurs identifiés dans les SAOM et les Craquelins donneront des informations sur la végétation d'une superficie a priori beaucoup plus grande que celle correspondant aux biomarqueurs identifiés dans les complexes L1 et L2. Ces derniers correspondant à des environnements relativement restreints, les molécules végétales qui y sont archivées seront plutôt représentatives de la flore présente dans les environs immédiats du milieu de dépôt (Ficken *et al.*, 2002; Schwark *et al.*, 2002; Regnery *et al.*, 2013). Il serait donc hasardeux de comparer les données moléculaires obtenues dans le complexe L1 à celles des membres marins du Phare d'Ailly.

Le début des SAOM est marqué par la disparition des biomarqueurs de gymnospermes, qui ne seront plus retrouvés ensuite (Fig. VIII.10). Cette disparition en aval ne signifie pas pour autant celle des gymnospermes sur le continent. En effet, les diterpanes tricycliques étaient déjà peu abondants dans les échantillons du complexe ligniteux L1 pourtant riches en MO. Aussi, n'est-il pas impossible que leur absence dans les SAOM et le Membre des Craquelins soit reliée à la faible quantité de MO préservée dans ces sédiments.

Dans les SAOM inférieurs, ce sont les biomarqueurs d'angiospermes qui dominent avec une moyenne de 88 % (Fig. VIII.10). Entre 39,07 et 38,33 m, un léger pic d'abondance des biomarqueurs de fougères est visible qui coïncide avec les fortes proportions de dinokystes observés en palynofaciès (Fig. VIII.6). Les fougères étant très généralement associées à des milieux humides (Mehltreter *et al.*, 2010), la coïncidence de ces deux pics pourrait être liée à de plus fortes précipitations sur le continent,

qui apportent un matériel détritique plus important dans la lagune, causant une prolifération des dinoflagellés.

Le seul échantillon analysé dans le paléosol sus-jacent n'a révélé que des biomarqueurs d'angiospermes. Il n'est pas possible de savoir si ces molécules sont contemporaines du dépôt de la matrice argileuse de ce paléosol ou du développement du sol. Il est donc préférable de ne pas interpréter ces données en termes de paléovégétation.

La base du complexe L2 présente un pic de proportions de biomarqueurs de fougères (37,6 % ; Fig. VIII.10). Il est suivi par une baisse importante de plus de 30 % des mêmes traceurs qui indiquerait un changement de végétation significatif autour du milieu de dépôt.

Entre 36,5 et 35 m les SAOM sup. sont caractérisés par des proportions de biomarqueurs de fougères plus importantes que dans leurs homologues inférieures (20,3 % contre 11,5 % de moyenne ; Fig. VIII.10). Un pic de proportion (28,4 %) qui, dans l'échantillon 35,36, coïncide avec les fortes concentrations relatives d'algues *Pediastrum* et de MOAf observées en palynofaciès (Fig. VIII.6). Le contexte fluviatile particulier évoqué pour expliquer ces concentrations pourrait avoir été mis en place par des précipitations plus importantes, qui auraient aussi permis l'essor des fougères sur le continent.

Enfin, si la base du Membre des Craquelins montre une dominance des biomarqueurs de fougères (Fig. VIII.10), son sommet n'a révélé que des biomarqueurs d'angiospermes. Ce changement pourrait aussi être la conséquence d'un changement floristique important à terre.

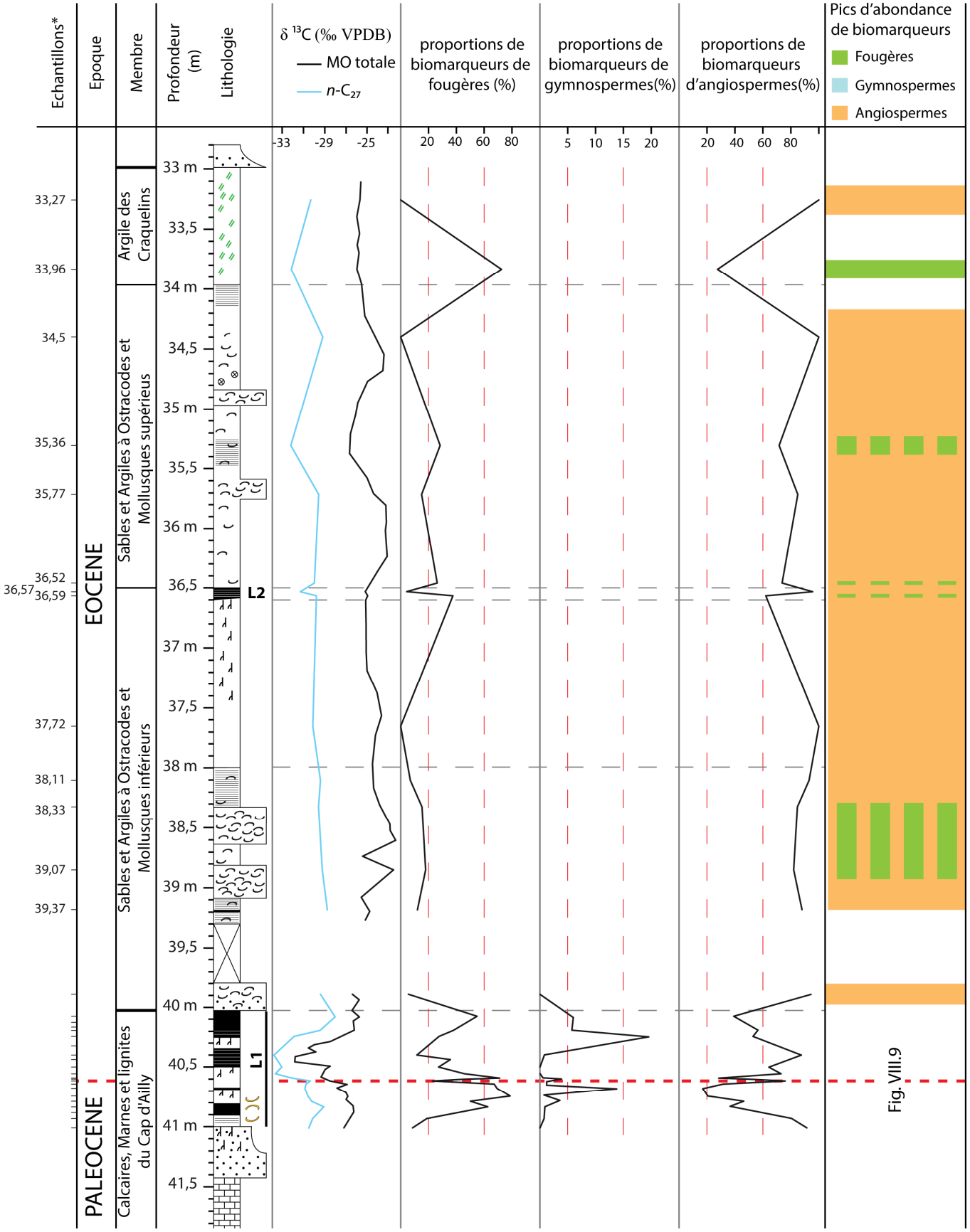


Figure VIII.10 : concentrations relatives et pics d'abondance des biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiospermes comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} du Phare d'Ailly.
* Seuls sont reportés les échantillons analysés en géochimie moléculaire.

L'étude des biomarqueurs végétaux du forage du Phare d'Ailly révèle, comme à Vasterival, deux intervalles de changements floristiques dans le complexe ligniteux L1. Le premier, situé autour de la limite P/E, montre des variations à haute fréquence des proportions de biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiosperme qui pourraient être liées à une phase d'instabilité climatique. Le second, localisé dans le dernier lignite du complexe L1, indiquerait l'établissement successif de végétations de plus en plus tolérantes à l'eau salée, conséquence de l'influence croissante de la mer dans l'environnement marécageux.

Dans les SAOM, les biomarqueurs, qui sont représentatifs de la végétation d'une plus grande superficie que ceux du complexe L1, révèlent deux intervalles de plus fortes proportions de biomarqueurs de fougères, une dans la partie inférieure, l'autre dans la partie supérieure. Ceux-ci correspondraient à des épisodes de précipitations plus intenses sur le continent. Il conviendrait cependant de vérifier que les marqueurs paléohydrologiques, tel le δD des *n*-alcanes à chaînes longues soient en accord avec ces interprétations.

VIII.2.3 Evolution paléohydrologique

La comparaison du δD du *n*-alcane *n*-C_{27} avec les proportions des biomarqueurs de végétaux supérieurs est illustrée Figure VIII.11. Elle indique qu'il n'y a aucune corrélation claire entre le δD du *n*-C_{27} et les proportions de biomarqueurs de fougères (R^2 = 0,17), de gymnospermes (R^2 = 0,13) ou d'angiospermes (R^2 = 0,2). Il est donc peu probable que les variations des valeurs de δD *n*-C_{27} soient causées par des changements de végétation au Phare d'Ailly. Le δD des *n*-alcanes *n*-C_{27} et *n*-C_{29} montrant des tendances similaires (Fig. VI.7), les variations du δD de ces deux composés peuvent donc être principalement interprétées comme causées par des changements paléohydrologiques.

VIII.2.3.1. Complexe ligniteux L1

Dans ce forage, la fin du Paléocène est marquée par des variations des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ dont les magnitudes atteignent jusqu'à 30 ‰ (Fig. VIII.12). Strictement interprétées en termes de quantités des précipitations, ces magnitudes indiqueraient une alternance de conditions sèches et humides (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010), une interprétation en accord avec les données de la coupe de Vasterival (cf. partie V.1). Le dernier échantillon du Paléocène (i.e. 40,91) est caractérisé par des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ moins négatives, qui suggèrent des conditions plus sèches. Une interprétation renforcée par les faibles proportions de *n*-C_{27} qui indiquent aussi une diminution de la quantité des précipitations (Rommerskirchen *et al.*, 2003).

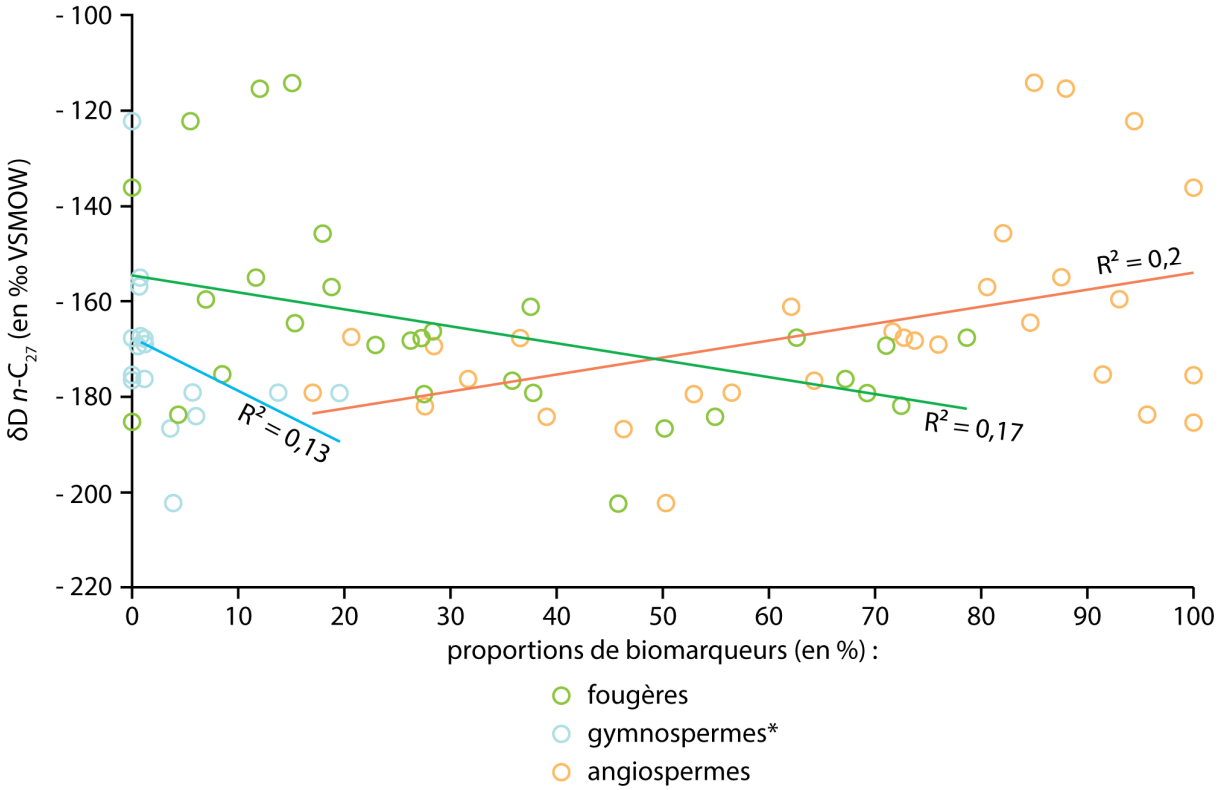


Figure VIII.11 : comparaison du δD du *n*-C_{27} avec les teneurs relatives des biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiospermes du forage du Phare d'Ailly. Les courbes de tendances et coefficients de corrélations sont données pour chaque comparaison. * pour les gymnospermes, seuls les échantillons du complexe L1 ont été pris en compte, les autres Membres ne présentant pas de diterpanes tricycliques.

Au Phare d'Ailly, la limite Paléocène-Eocène est caractérisée par une chute d'environ 30 ‰ (Fig. VIII.12) des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$, caractérisant des conditions plus humides (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Ce pic négatif est immédiatement suivi par une hausse des $\delta D_{n\text{-alc}}$ qui retrouvent des valeurs comparables à celles du Paléocène : –170 ‰ et –185 ‰, respectivement pour les *n*-C_{27} et *n*-C_{29}. Exception faite du le pic positif de l'échantillon 40,66, qui indique un climat plus sec, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ restent relativement stables dans le reste du complexe L1 (Fig. VIII.12). L'écart entre les moyennes des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ des échantillons pré- et post-PETM du L1 sont inférieures à 5 ‰ pour les deux *n*-alcanes. Ainsi, il semblerait qu'au Phare d'Ailly les quantités de précipitations aient été globalement les mêmes à la fin du Paléocène et au début de l'Eocène. Cependant, les hautes températures qui ont régné pendant le PETM ont très probablement accru l'évapotranspiration et l'évaporation de l'eau des sols. Or, une plus forte évapotranspiration et/ou évaporation entraîne l'augmentation des valeurs de δD (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Comme le $\delta D_{n\text{-alc}}$ intègre ces changements en plus de ceux des quantités de précipitations, attribuer les variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ uniquement à des modifications des précipitations sous-estimerait ces dernières. Aussi est-il probable que la quantité de précipitations reçue au Phare d'Ailly au début du PETM ait été plus forte

qu'à la fin du Paléocène. Cette hypothèse est corroborée par les fortes proportions de *Pediastrum* et de MOAf, (Fig VIII.5), ainsi que par les fortes concentrations relatives du *n*-C_{27} (Fig. VIII.12) observées au début du PETM (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996 ; Schwark *et al.*, 2002 ; Rommerskirchen *et al.*, 2003). Cependant, les fortes quantités de *Pediastrum* et MOAf, indiquent des proliférations algaires, qui sont généralement associées à des apports saisonniers de nutriments (Tyson, 1995 ; Batten, 1996 ; Sarmaja-Korjonen *et al.*, 2006). Un accroissement de la saisonnalité au début de l'Eocène ayant été déduite de données palynologiques et sédimentologiques du proche bassin de Paris (Cavagneto, 2000 ; Thiry *et al.*, 2006), il est très probable que le PETM au Phare d'Ailly ait aussi été caractérisé par des saisons plus contrastées.

L'intervalle de changements floristiques I1 est caractérisé par des variations à haute fréquence des conditions paléohydrologiques marquées par 6 pics, positifs et négatifs, de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.12). Il semblerait donc que ces changements de végétation soient dus à des facteurs climatiques. Cet intervalle étant situé autour de la limite P/E, il est très probable que ces changements hydrologiques soient liés au PETM et à son déclenchement. En effet, la fin du Paléocène est marquée par un évènement climatique avéré dans plusieurs sites mondiaux (Collinson *et al.*, 2007 ; Secord *et al.*, 2010 ; Garel *et al.*, 2013).

L'intervalle de changements de végétation I2 n'est pas marqué par des variations significatives (i.e. > 5 ‰) du $\delta D_{n\text{-alc}}$. Une modification de la quantité des précipitations n'est donc probablement pas la cause de ces changements. Aussi, l'hypothèse, évoquée dans la partie VIII.2.3, d'une adaptation de la végétation à une influence marine croissante semble d'autant plus probable.

VIII.2.3.2. SAOM et Membre des Craquelins

Comme pour les biomarqueurs de végétaux supérieurs, il est très probable que les *n*-alcanes des SAOM et du Membre des Craquelins soient représentatifs d'un bassin versant plus étendu que celui du complexe L1. Ainsi, leur δD reflètera les conditions hydrologiques ayant régné sur un plus vaste bassin versant. Aussi serait-il hasardeux de comparer les données du complexe L1 avec celles des SAOM et du Membre des Craquelins.

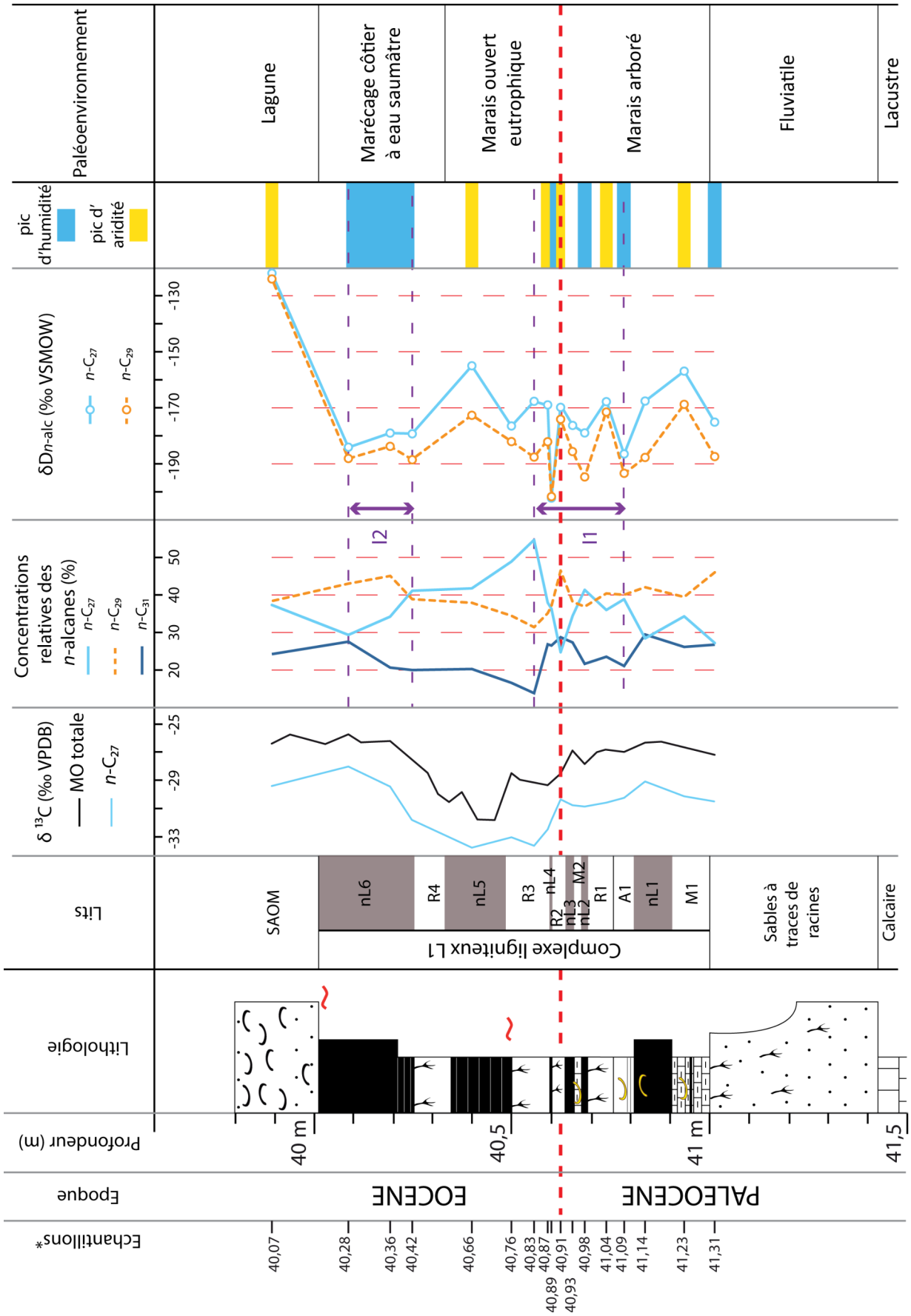


Figure VIII.12 : Concentrations relatives des *n*-alcanes $n\text{-}C_{27}$, $n\text{-}C_{29}$ et $n\text{-}C_{31}$ et δD des $n\text{-}C_{27}$ et $n\text{-}C_{29}$ comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du $n\text{-}C_{27}$ dans le complexe ligniteux L1 du Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés. I1 : intervalle 1; I2 : intervalle 2

La base des SAOM inf. montre deux échantillons avec des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ moins négatives, autour de –120 ‰ (Fig. VIII.13), très supérieures aux moyennes du site (–170 ‰). Les faibles valeurs de CPI (< 1,5) de ces échantillons indiqueraient une dégradation significative de la MO et des *n*-alcanes à chaines longues (Stefanova *et al.*, 1995). Cependant, des études de l'impact de la diagenèse sur le δD de *n*-alcanes à chaînes longues ont montré qu'elle n'a que peu d'effet, et que le fractionnement induit reste généralement inférieur à 5 ‰ (Pond *et al.*, 2002 ; Schimmelmann *et al.*, 2006). Une plus importante maturité thermique de la MO peut aussi entraîner une hausse des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Schimmelmann *et al.*, 2006). Néanmoins, dans ces échantillons, les valeurs de Tmax sont inférieures à 440 °C et indiquent que la MO est immature (Espitalié *et al.*, 1985a). Aussi, est-il très probable que ces valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ reflètent des conditions paléoclimatiques plutôt que diagenétiques.

Les SAOM inférieurs sont marqués par la baisse d'environ 45 ‰ des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ qui indiquerait une forte augmentation de la quantité de précipitations reçue sur le continent (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Cette interprétation est appuyée par les plus fortes proportions de dinokystes observées en palynofaciès, qui impliquent une augmentation des apports en nutriments dans le milieu de dépôt (Tyson, 1995).

Le complexe ligniteux L2 présente des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ variant entre –160 ‰ et –185 ‰, comparables à celles du complexe L1 (Fig. VIII.13). Entre la base et le sommet du L2, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ chutent d'environ 25 ‰, ce qui indiquerait une augmentation de la quantité de précipitations.

Entre 36,5 et 35,7 m, les SAOM sup. sont caractérisés par une très forte augmentation des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ de l'ordre de 55 ‰ (Fig. VIII.13). Ce pic de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (éch. 35,77) ne peut pas être relié à une plus grande maturité de la MO, la valeur de Tmax correspondante étant inférieure à 440 °C (Espitalié *et al.*, 1985a). Aussi est-il probable que cette hausse soit liée à une plus grande sécheresse sur le continent et/ou à une température plus importante (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Il est immédiatement suivi d'une forte baisse des $\delta D_{n\text{-alc}}$, coïncidant avec un pic de proportions de $n\text{-C}_{27}$ (Fig. VIII.13), qui indiqueraient des précipitations plus importantes sur le continent (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Cette interprétation est aussi appuyée par les fortes proportions de *Pediastrum*, de MOAf et de dinoflagellés relevées dans ces niveaux (Fig. VIII.6), qui confirment de forts apports en provenance du continent, conséquences d'importants changements paléohydrologiques régionaux.

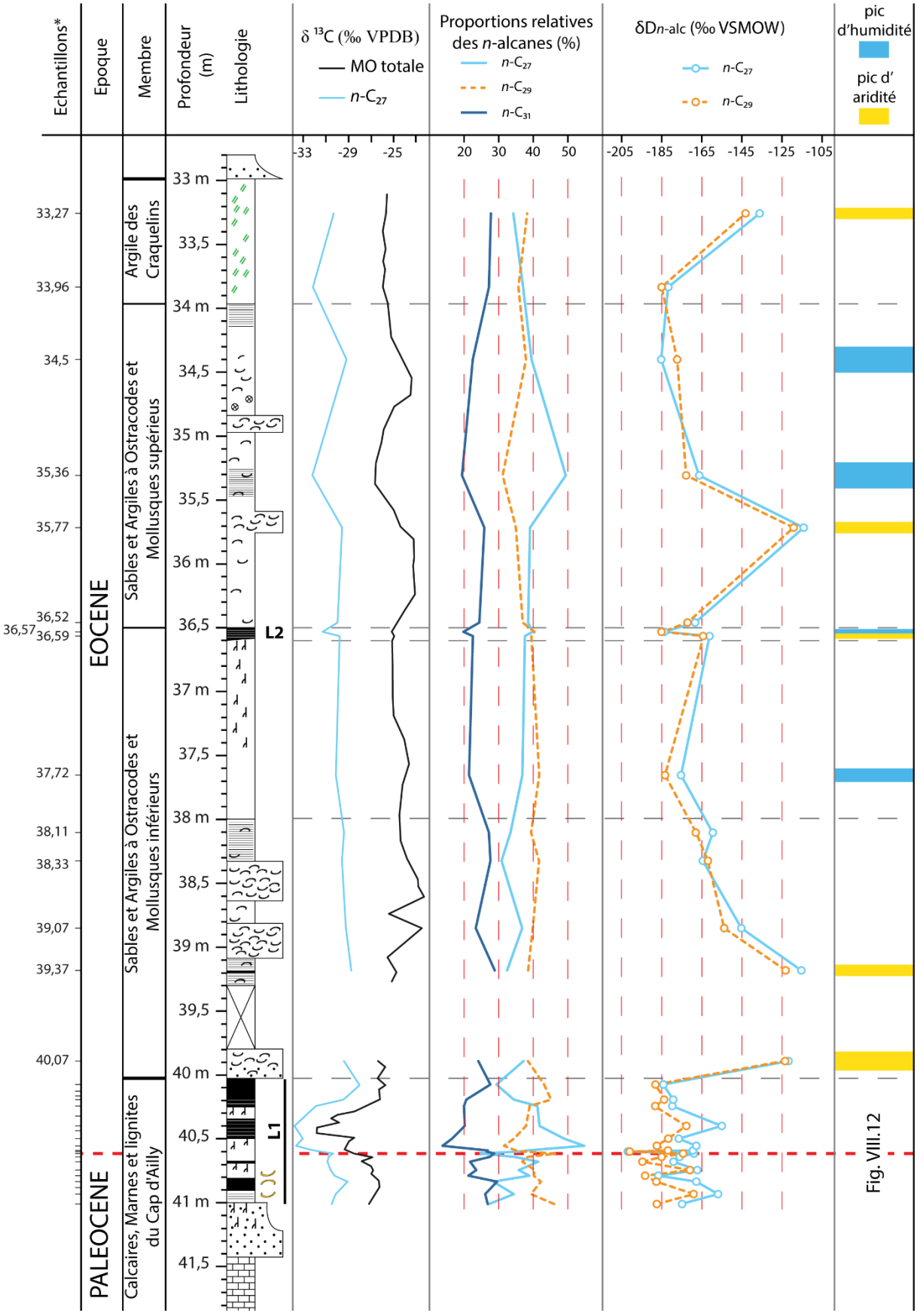


Figure VIII.13 : Concentrations relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} et δD des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} au Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés.

Entre sa base et son sommet, le Membre des Craquelins enregistre une hausse de l'ordre de 45 ‰ des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.13), qui traduirait une sécheresse plus importante sur le continent et/ou une augmentation de la température (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010).

L'étude de la composition isotopique des *n*-alcanes de végétaux supérieurs a montré que la fin du Paléocène et le début du PETM sont caractérisés par une alternance de climats secs et humides. Ces derniers, qui sont probablement liés au déclenchement du PETM, sont vraisemblablement la cause des changements floristiques qui se sont produits pendant cet intervalle. Le début du PETM est aussi caractérisé par un climat plus chaud et humide avec une forte saisonnalité qui serait la cause de l'eutrophisation du milieu marécageux.

Les valeurs des $\delta D_{n\text{-alc}}$ des SAOM inférieurs suggèrent une augmentation de la quantité de précipitations sur le continent au cours du temps, responsable du transfert de quantités de nutriments plus importantes dans la lagune, à l'origine de la prolifération des dinoflagellés.

Une tendance similaire est observée dans les SAOM supérieurs, si ce n'est que les apports de MO en provenance du continent sont parfois dominées par du phyoplancton d'eau douce. Dans ce cas, le changement des conditions hydrologiques aurait entraîné la mise en place à terre d'un système fluviatile marqué par de fortes crues régulières.

VIII.2.4 Synthèse des changements climatiques et environnementaux autour de la limite Paléocène-Eocène au Cap d'Ailly

La comparaison des principaux résultats obtenus dans le secteur du Cap d'Ailly met en évidence plusieurs similitudes et différences existant entre les sites de Vasterival B et du Phare d'Ailly (Fig. VIII.14) :

- La fin du Paléocène est marquée par deux pics positifs de valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$, séparés par un pic négatif (Fig. VIII.14). Les deux sites étant séparés de moins d'un kilomètre, il est probable que ces variations aient la même origine climatique. Ainsi, il est vraisemblable que tout le secteur du Cap d'Ailly ait été affecté par une succession de changements hydrologiques à la fin du Paléocène (Smith et Freemann, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010).

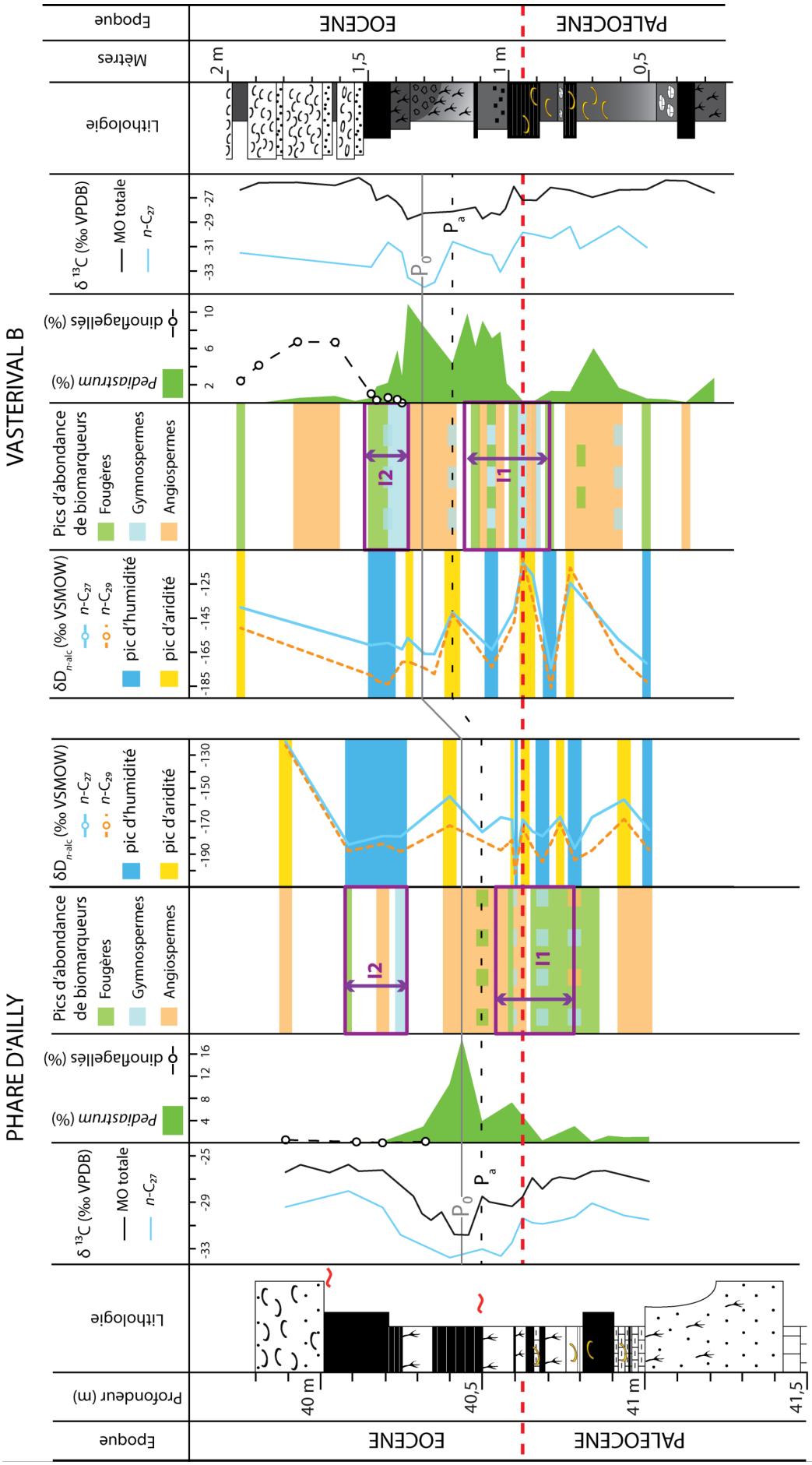


Figure VIII.14 : Comparaisons des données de palynofaciès (*Pediastrum* et dinoflagellés), des proportions de biomarqueurs végétaux et des δD des n-C_{27}, n-C_{29} des complexe ligniteux L1 et de la base des SAOM de Vasterival et du Phare d'Ailly. I1 : intervalle 1; I2 : intervalle 2.

- Des amplitudes de changements de $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus fortes à Vasterival B qu'au Phare d'Ailly (Fig. VIII.14). Ces variations ayant la même origine dans les deux sites, il est peu probable que les changements climatiques aient été plus forts à Vasterival qu'au Phare d'Ailly. A la fin du Paléocène, le dernier pic négatif de $\delta D_{n\text{-alc}}$ présente des valeurs comparables dans les deux sites (–175 ‰ pour le *n*-C_{27} et –190 ‰ pour le *n*-C_{29}). Les différences d'amplitudes des variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ seraient ainsi principalement dues à des pics ''positifs'' plus marqués à Vasterival. Pendant les phases plus sèches, la végétation de Vasterival a donc moins fractionné que celle du Phare d'Ailly. Ceci peut être dû à une disponibilité en eau pour les végétaux moins importante, et donc une plus forte évapotranspiration, à Vasterival qu'au Phare d'Ailly pendant les phases sèches (Sachse *et al.*, 2012).

- La fin du Paléocène et le début de l'Eocène sont marqués par des variations à haute fréquence des proportions de biomarqueurs de végétaux supérieurs dans les deux sites (I1 ; Fig. VIII.14). Ceci indiquerait qu'une grande partie du secteur du Cap d'Ailly est soumise à des changements de végétation pendant cet intervalle. Ce dernier étant aussi marqué par des variations à haute fréquence du $\delta D_{n\text{-alc}}$, ces changements de végétation sont probablement liés à des perturbations climatiques. Cependant, la nature de ces changements diffère d'un site à l'autre, la limite P/E étant marquée par un pic de biomarqueurs d'angiospermes au Phare d'Ailly et un de gymnospermes à Vasterival (Fig. VIII.14). Ces biomarqueurs sont généralement représentatifs de la végétation présente dans les environs immédiats du milieu de dépôt (Ficken *et al.*, 2002; Schwark *et al.*, 2002; Regnery *et al.*, 2013). La nature différente des changements de végétation peut ainsi être liée à des caractéristiques environnementales différentes entre les deux sites, telle la quantité d'eau disponible pour les végétaux.

- Dans les deux sites, le début du PETM est marqué par une forte augmentation des proportions d'algues *Pediastrum* (Fig. VIII.14). L'eutrophisation de l'environnement qu'elles indiquent (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996) serait donc un phénomène qui a affecté une grande partie des marais du Cap d'Ailly au début de l'Eocène. La prolifération de ces algues suggère aussi que la saisonnalité était plus importante au début du PETM

- Au début de l'Eocène, le pic de $\delta^{13}C$ P_a est associé à des conditions plus sèches à Vasterival, mais pas au Phare d'Ailly. Dans ce site, le pic P_a, qui n'est pas très prononcé

dans le $\delta^{13}C$ du *n*-C_{27} au Phare d'Ailly, est situé dans un intervalle où le pas d'échantillonnage des analyses moléculaires est moins resserré. Aussi, est-il possible que cette résolution plus basse n'ait pas permis d'établir la véritable position du P_a dans ce site.

- Un déclin des *Pediastrum*, qui coïncide avec l'apparition des premiers dinoflagellés, est observé juste au-dessus du pic de $\delta^{13}C$ P_0 dans les deux sites (Fig. VIII.1). Il correspondrait au début de l'incursion marine dans le marécage. De plus, cet évènement s'observe, à Vasterival et au Phare d'Ailly, dans un lit silteux situé sous le dernier lignite du complexe L1. On peut donc considérer que cette transgression marine est synchrone dans le secteur du Cap d'Ailly, et donc, que l'apparition des dinoflagellés puisse servir de point de corrélation dans ce secteur.

- Le sommet du complexe ligniteux L1 est caractérisé par une succession de pics de proportions de biomarqueurs (I2 ; Fig. VIII.14) indiquant des changements de végétation. Dans les deux sites, cette succession commence par un pic de traceurs de gymnospermes et finit par un de fougères, suggérant que la nature de ces changements floristiques sont les mêmes. De plus, elle n'est pas corrélée à des variations de δD_{n-alc}, et donc pas liée à des changements du régime des précipitations dans les deux sites. A Vasterival, le pas d'échantillonnage serré dans cet intervalle révèle une augmentation progressive de la proportion de dinoflagellés, qui indique une influence marine, et donc une certaine salinité dans le milieu de dépôt. Ceci est en accord avec l'hypothèse que ces changements de proportions de biomarqueurs correspondent à l'établissement successif d'une végétation de plus en plus tolérante à la salinité. Dans ce cas, le pic de diterpanes pourrait correspondre à un environnement dominé par des *Taxodiaceae* qui peuvent supporter des eaux saumâtres (Willard *et al.*, 2001) et dont les grains de pollen ont été observés à Vasterival (cf. partie V.2). Le pic de biomarqueurs de fougères concorderait avec la partie du marécage la plus proche de la mer, où les salinités ne sont plus tolérables que par des végétaux spécialistes, dont font partie certaines espèces de fougères (Mehltreter *et al.*, 2010).

La synthèse des résultats obtenus au-dessus du complexe ligniteux L1 est présentée Fig. VIII.15. On y observe notamment :

- Dans les SAOM inf., l'augmentation des proportions de dinoflagellés coïncidant avec un pic de biomarqueurs de fougères et la baisse des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$. Ceci indiquerait que la mise en place d'un climat plus humide sur le continent a entraîné un essor des fougères, ainsi que l'augmentation de la quantité de nutriments apportés dans la lagune. Cette dernière aurait été responsable de la prolifération de dinoflagellés.

- Dans les faciès laminés des SAOM sup., la corrélation des pics de MO algaire, de proportions de biomarqueurs de fougères et de pic négatif de $\delta D_{n\text{-alc}}$. Ces éléments seraient le reflet de la mise en place, sur le continent, d'un climat plus humide aux saisons contrastées, et, d'un système fluviatile aux crues très importantes. Ce dernier, apporterait, dans la lagune, une quantité importante de matériel continental, et notamment de la MO algaire.

Pour ce qui est des autres intervalles, se référer aux parties précédentes.

A partir des interprétations des données des deux sites, il est possible d'établir une chronologie des principaux changements de milieux de dépôt, floristiques et climatiques qui se sont produits à la fin du Paléocène et au début de l'Eocène dans le secteur du Cap d'Ailly (Fig. VIII.16).

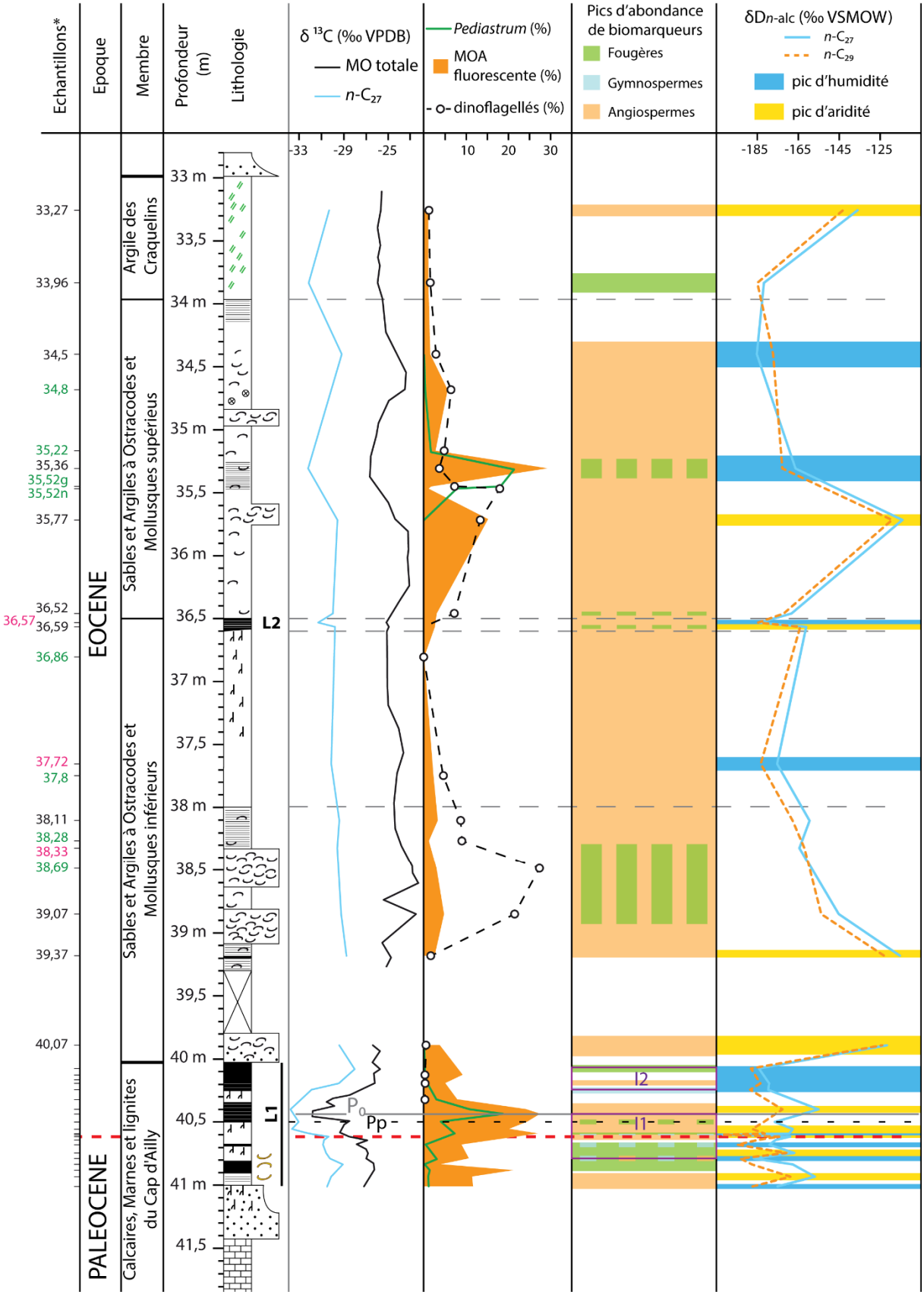


Figure VIII.15 : synthèse des principaux résultats obtenus dans le forage du Phare d'Ailly. * Seuls les échantillons analysés en palynofaciès ou en géochimie moléculaire sont notés. Les couleurs des numéros d'échantillons ont les mêmes significations que dans la Fig. VIII.5

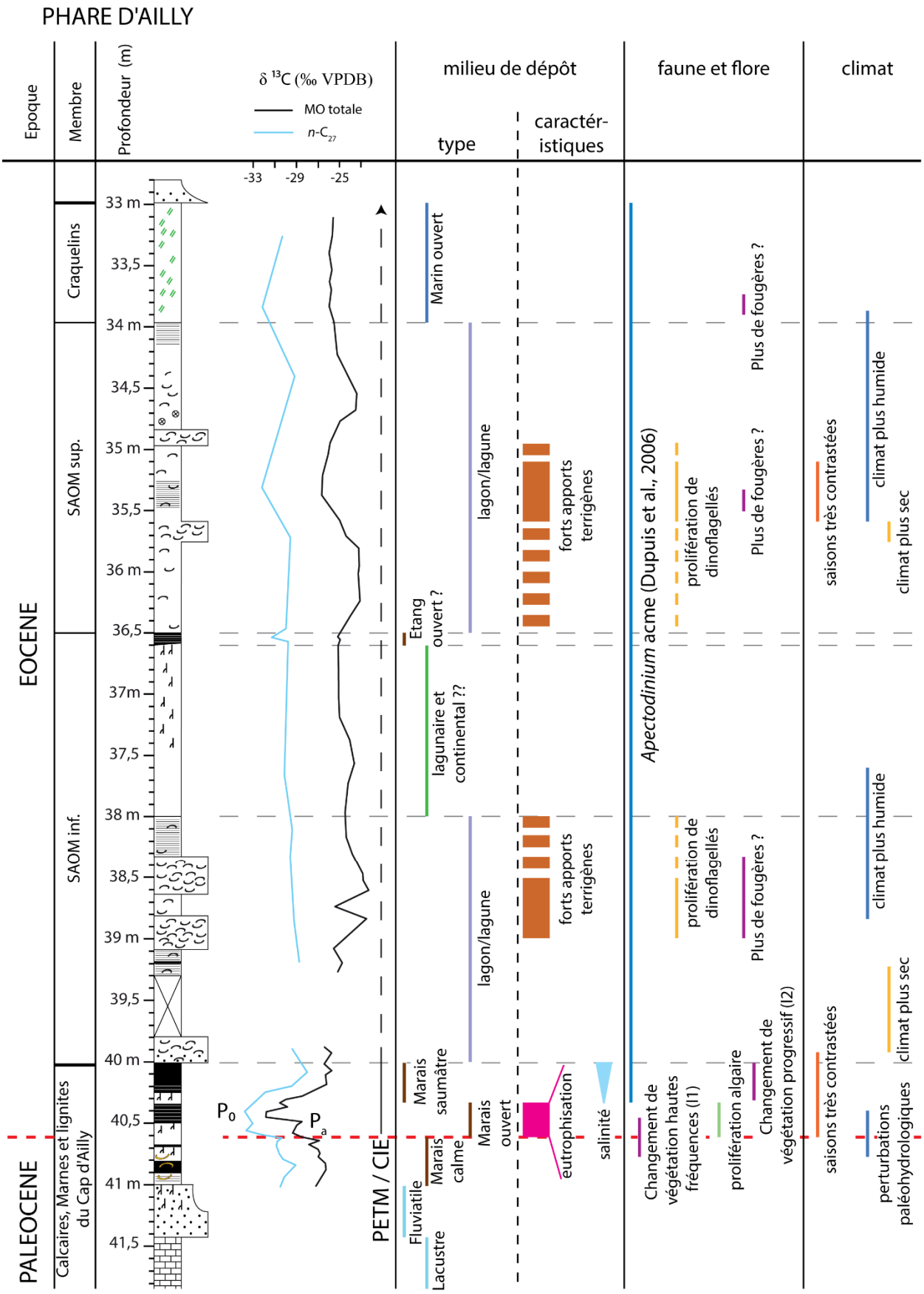


Figure VIII.16 : chronologie des principaux environnements de dépôts et des changements environnementaux et climatiques dans le secteur du Cap d'Ailly autour de la limite Paléocène-Eocène comparés aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} du Phare d'Ailly.

Ainsi, il apparait qu'au Paléocène terminal, l'environnement marécageux du Cap d'Ailly était soumis à de brusques changements du régime des précipitations entraînant des modifications de l'assemblage floristique. Ces changements vont se poursuivre pendant l'initiation du PETM qui instaure un climat chaud et humide à la saisonnalité plus marquée. Cet accroissement de la saisonnalité entraîne une augmentation des apports terrigènes et en nutriments qui permettent la prolifération algaire, et, *in fine*, l'eutrophisation du milieu marécageux. L'incursion d'eaux marines au début de l'Eocène va ensuite exercer une influence croissante sur le marécage côtier du Cap d'Ailly, qui devient saumâtre. L'augmentation de la salinité du milieu va entraîner le déclin des algues d'eau douce et induire un nouveau changement floristique caractérisé par le développement de végétaux de plus en plus tolérants à la salinité, d'abord dominés par des *Taxodiaceae* et des fougères de plus en plus abondantes à l'approche du littoral.

L'influence marine croissant, une lagune saumâtre envahit le marécage. Les dépôts sont caractérisés par des apports détritiques de plus en plus abondants, conséquences de l'intensification des précipitations sur le continent. Les apports de nutriments du continent entraînent la prolifération de dinoflagellés hétérotrophes, dont les *Apectodinium*. La sédimentation est ensuite interrompue par une baisse relative du niveau de la mer permettant le développement d'un sol. Une seconde transgression entraîne d'abord l'installation d'un milieu palustre au Cap d'Ailly, auquel succède une lagune caractérisée par de forts apports détritiques et la prolifération de dinoflagellés. Sur le continent, un système fluviatile, débouchant dans la lagune et caractérisé par des crues exceptionnelles régulières, se met en place consécutivement à l'intensification des précipitations et du fait d'un climat aux saisons plus contrastées. La lagune est alors marquée par de forts apports de matière organique continentale et, notamment, d'algues d'eau douce. La transgression se poursuivant, la région du Cap d'Ailly se trouve sous une mer relativement profonde dans un environnement de plateforme sous la limite de l'action des vagues de tempêtes.

VIII.3 Changements environnementaux et climatiques dans le Noyonnais à la limite Paléocène-Eocène

Dans cette partie, je traiterai des changements de milieux de dépôt, de végétation et des conditions climatiques, interprétés Membre par Membre, dans les sites de Beaurains et de Porquericourt. Une synthèse de ces changements pour le Noyonnais sera présentée à la fin de cette partie.

VIII.3.1 Evolution de l'environnement de dépôt

VIII.3.1.1. Membres de Rivecourt et de Provins

Le Membre de Rivecourt n'a été étudié en palynofaciès et en géochimie moléculaire que dans le forage de Beaurains. Il y présente deux couples de séquences granocroissante-granodécroissante, essentiellement composées de silt et de sable fin (Fig. VIII.17), indiquant un milieu fluviatile au débit relativement faible (Tucker, 2001). D'un point de vue organique, ce Membre est notamment caractérisé par de très faibles valeurs d'IH et une dominance de la MOAd (moyenne de 67 %), communément associées à des environnements bien oxygénés, comme les fleuves, qui empêchent une bonne préservation de la MO (Espitalié *et al.*, 1985a ; Batten, 1996). Le P_{aq} moyen de 0,37 dans ce Membre indique que la végétation alentour est dominée par les plantes émergées et aquatiques (Ficken *et al.*, 2000).

Le Membre de Provins, seulement observé à Porquericourt, est composé d'argile plastique homogène, excepté à la base et au sommet où elle est plus silteuse (Fig. VIII.18). Cette argile est riche en pyrite (Quesnel, comm. pers.), mais très pauvre en MO (CO moyen inférieur à 0,2 %). La présence de pyrite plaide pour un milieu anoxique (Tucker, 2001) favorisant la préservation de la MO. Les faibles valeurs de CO observées dans ce Membre pourraient alors être liées à une productivité primaire relativement faible (Killops et Killops, 2005). Le contenu organique est dominé par la MOAD (moyenne 80 %), mais présente une part significative de MOg (moyenne de 19 %), caractéristique d'une MO végétale dégradée en milieu hydromorphe (Batten, 1996 ; Pacton *et al.*, 2011). De plus, la quasi-absence de MO d'origine algaire (p. ex. MOAf, *Pediastrum*) suggère que la MO est principalement d'origine végétale supérieure. Le P_{aq}, qui montre des valeurs supérieures à 0,45, indique une dominance des plantes aquatiques et émergentes (Ficken *et al.*, 2000). Ces données suggèrent que l'argile du Mb de Provins s'est déposée dans une plaine d'inondation, constamment submergée et colonisée par des végétaux aquatiques et émergents, qui se met en place après la migration du chenal

correspondant au Mb de Rivecourt. La pureté de l'argile indiquerait que cet environnement était assez éloigné du cours d'eau l'alimentant pour qu'il ne soit pas marqué par des sédiments plus grossiers comme les silts (Tucker, 2001), sauf à la base et à son sommet.

VIII.3.1.2. Membre de Muirancourt

Forage de Beaurains

Pour simplifier la discussion, le Membre de Muirancourt à Beaurains est divisé en quatre sous-unités (M1 à M4 ; Fig. VIII.17). Il est à noter, qu'aucun échantillon n'a été analysé dans la M4.

La M1, qui enregistre la limite P/E, est composée d'argile plastique laminée et d'argile ligniteuse riches en MO (CO moyen de 10,1 %) et en pyrite (Quesnel, comm. pers.). Néanmoins, les valeurs de CO sont plus élevées au-dessus de la limite P/E (au-dessus de 7,5 %) qu'en-dessous (2,2 %). L'échantillon 5,705 de la fin du Paléocène est dominé par la MOAd, qui peut être d'origine végétale ou phytoplanctonique (Tyson, 1995). Cependant, l'IH de 71 mg d'HC/g COT dans cet échantillon n'est pas compatible avec une MO d'origine algaire bien préservée (Espitalié *et al.* 1985a). La MOAd peut aussi correspondre à une MO dégradée en milieu oxygéné (Tyson, 1995). Toutefois, la présence de pyrite et d'une part significative de MOg dans cet échantillon plaide pour un milieu de dépôt dysoxique voire anoxique (Batten, 1996 ; Tucker, 2001). Cette MOAd est donc probablement allochtone et aurait été dégradée au cours de son transport jusqu'au milieu de dépôt, vraisemblablement une plaine d'inondation submergée. Cette MOAd pourrait ainsi avoir été apportée au cours de crues plus importantes. Le P_{aq} de 0,42 est indicateur d'une végétation dominée par les plantes aquatiques et émergées (Ficken *et al.*, 2000).

Le début du PETM coïncide avec une hausse des valeurs d'IH et une inversion des proportions de MOAd et de MOg (Fig. VIII.17) indiquant une MO majoritairement végétale supérieure et autochtone, déposée dans un milieu hydromorphe (Batten, 1996 ; Pacton *et al.*, 2011). Néanmoins, le pic de MOAf observé dans l'échantillon suggère une contribution significative du phytoplancton (Batten, 1996). La baisse des valeurs de P_{aq}, de 0,4 à 0,3 à la limite P/E, indique de plus faibles apports des végétaux aquatiques et émergents (Ficken *et al.*, 2000), probablement liés à une baisse du niveau de l'eau. Tous ces éléments suggèrent que le M1 se serait déposé en contexte de plaine d'inondation submergée, anoxique et colonisée par des végétaux émergents et aquatiques. Les lamines silteuses à la base indiqueraient que cet environnement était assez proche du cours d'eau pour qu'il apporte du matériel détritique plus grossier pendant les crues (Tucker, 2001). Toutefois, vue la forte proportion de MO autochtone, le milieu devait être moins marqué par les crues qu'à la fin du Paléocène.

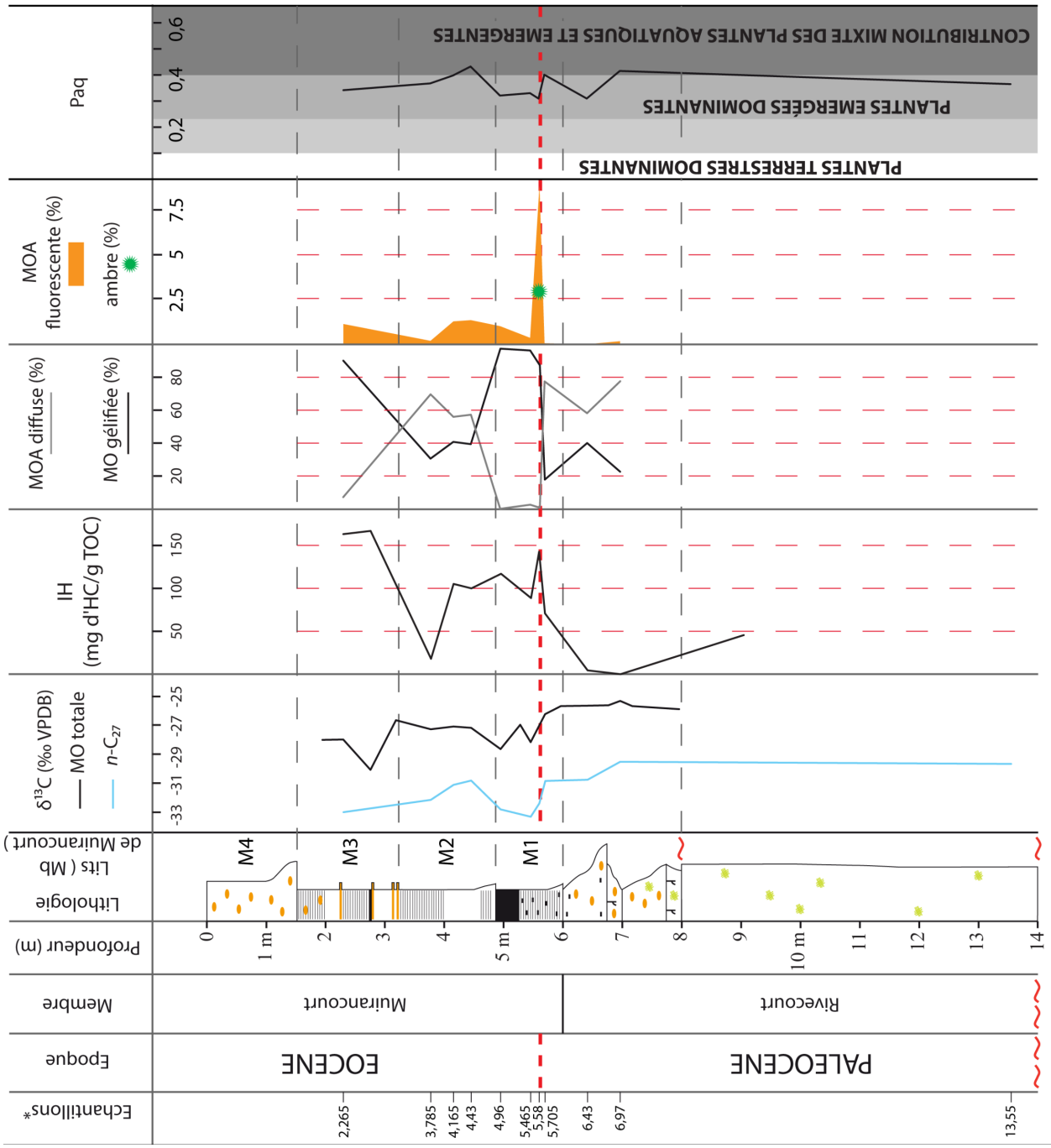


Figure VIII.17 : courbes d'IH, des proportions des principaux groupes de palynofaciès et du Paq comparées aux $\delta^{13}C$ de la MO totale et du $n\text{-}C_{27}$ du forage de Beaurains. M1 à M4 : sous unités du Mb de Muirancourt à Beaurains. * Seuls les échantillons analysés en palynofaciès ou en géochimie moléculaire sont notés.

La sous-unité M2 est constituée de deux ensembles d'argile à lamines silteuses séparés par une argile plastique massive (Fig. VIII.17). L'échantillon d'argile laminée (3,785) présente des caractéristiques similaires au 5,705 (i.e. faible IH, MOAd dominante et P_{aq} important), qui indiqueraient une plaine d'inondation submergée marquée par des apports de MO allochtone. L'argile massive (échs. 4,43 et 4,96), bien que dominée par la MOAd, présente des valeurs d'IH plus élevées et un peu de MOAf, suggérant un milieu de dépôt similaire à l'argile laminée, mais moins affecté par les crues et avec une production algaire autochtone limitée (Batten, 1996). Dans cette sous-unité, les valeurs de P_{aq} supérieures à 0,35 indiquent une végétation dominée par les plantes émergentes et aquatiques.

La sous-unité M3 présente une alternance de lits d'argiles massives oxydées et de lits d'argile pyriteuse à lamines de silt (Fig. VIII.17 ; Quesnel, comm. Pers.). Ces derniers sont caractérisés par des valeurs d'IH supérieures à 150 mg d'HC/g COT et la dominance de la MOg qui indiquent une contribution majeure des végétaux supérieurs (Espitalié *et al.*, 1985a ; Batten, 1996). Le CO de 6 % et la présence de pyrite suggèrent un milieu réducteur, probablement là aussi une plaine d'inondation submergée et colonisée par des végétaux émergents, comme l'indique le P_{aq} supérieur à 0,3 (Ficken *et al.*, 2000 ; Tucker, 2001). Cependant, les lits d'argile oxydée correspondent probablement à des phases d'émersion (Tucker, 2001). Le M3 se serait donc déposé dans une plaine d'inondation alternativement submergée et subaérienne.

Ainsi, à Beaurains, le début du PETM est marqué par une augmentation de la distance entre le milieu de dépôt et le cours d'eau l'alimentant. Durant le PETM, l'environnement est d'abord une plaine d'inondation submergée dominée par les végétaux émergents et aquatiques et plus ou moins marquée par des apports fluviatiles. Elle se retrouve ensuite périodiquement émergée entraînant l'oxydation des sédiments déposés au cours des crues.

Forage de Porquericourt

Pour simplifier la discussion, la partie inférieure du Membre de Muirancourt à Porquericourt est divisée en trois sous-unités (Mi1 à Mi3 ; Fig. VIII.18).

La Mi1 est caractérisée par une alternance de silt et d'argile plastique riches en pyrite, présentant des coquilles de mollusques d'eau douce (*Unio* ; Quesnel, comm. Pers.), entrecoupée par un niveau à graviers carbonatés (Fig. VIII.18). D'un point de vue organique, la limite P/E est marquée par l'inversion des proportions de MOAd et de MOg, indiquant une MO principalement d'origine végétale (Batten, 1996). L'IH et la proportion de MOAf augmentent entre les échantillons 12,135 et 10,71 où un pic de concentration de *Pediastrum* (4 %) est observé. Ceci indiquerait une augmentation de la quantité de MO d'origine phytoplanctonique (Espitalié *et al.*, 1985a ; Batten, 1996). De plus, de

fortes proportions de MO algaire (*Pediastrum* et MOAf) sont généralement associées à des milieux d'eau douce eutrophiques (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Guy-Ohlson, 1996). Dans le même intervalle, le P_{aq} augmente jusqu'à dépasser 0,4, suggérant ainsi une contribution plus importante des végétaux aquatiques et émergents (Ficken *et al.*, 2000). Ces données suggèrent que le niveau de l'eau a augmenté pendant le dépôt de la base du Mi1. De plus, la présence de pyrite et les valeurs de CO supérieures à 7,5 % observées dans les échantillons 11,145 et 10,71 indiquent un milieu de dépôt dysoxique, voire anoxique. Ces sédiments se seraient ainsi déposés dans une plaine d'inondation submergée, voire un marécage de plus en plus profond.

L'échantillon 10,56 du Mi1 se distingue des autres par son IH relativement important (286 mg d'HC/ g COT) et la dominance de la MOAd (Fig. VIII.18), qui suggère une proportion importante de MO phytoplanctonique et/ou bactérienne (Espitalié *et al.*, 1985a ; Tyson, 1995). La quasi-absence de MOAf et de *Pediastrum* ne plaide pas pour une origine phytoplanctonique de la MOAd. De plus, la concentration relative de hopanes (2,4) est inférieure à celles des échantillons sous-jacents (de 2,5 à 4,2), ce qui ne va pas dans le sens d'une contribution bactérienne plus importante (Ourisson *et al.*, 1979 ; Rohmer *et al.*, 1980). Ce pic d'IH semble donc suspect, d'autant plus que le COT du Rock-Eval (0,97 %) est sensiblement inférieur au CO du Leco (2,2 %), considéré comme plus fiable (Espitalié *et al.*, 1985a). Or, l'IH étant calculé à partir de la quantité d'hydrocarbures produite au cours de la pyrolyse (S2) et du COT, l'obtention d'une mauvaise valeur de COT (p. ex. lié au dysfonctionnement d'une des cellules infrarouge du Rock-Eval) peut causer des valeurs d'IH artificiellement hautes ou basses, indépendamment du S2 (Espitalié *et al.*, 1985a). Or dans l'échantillon 10,56, le S2 est de 2,8 g d'HC/g, bien inférieur à celui des échantillons 10,71 et 11,145 (respectivement 14 et 22 g d'HC/g) dont la part significative de MO algaire est indiquée par les résultats de palynofaciès (cf. ci-dessus). Le pic d'IH de l'échantillon 10,56 semble donc bien être un artefact, la MOAd serait alors le résultat d'une dégradation en milieu oxygéné (Tyson, 1995). Cependant, la proportion de MOg de 42 % observée dans cet échantillon et la présence de pyrite indiquent une contribution végétale supérieure importante et un milieu de dépôt dysoxique, voire anoxique (Batten, 1996 ; Tucker, 2001 ; Pacton *et al.*, 2011). La MOAd de cet échantillon serait alors allochtone.

Enfin, l'échantillon 10,145 présente des caractéristiques similaires aux échantillons 10,71 et 11,145, indiquant le même milieu de dépôt. Les sédiments du Mi1 correspondraient donc à une plaine d'inondation submergée voire un marécage avec une tranche d'eau relativement importante permettant le développement de plantes émergées et aquatiques et de phytoplancton. Cet environnement a néanmoins été marqué par une crue exceptionnelle, entraînant le dépôt de silt et de graviers et l'apport de MO allochtone (échantillon 10,56).

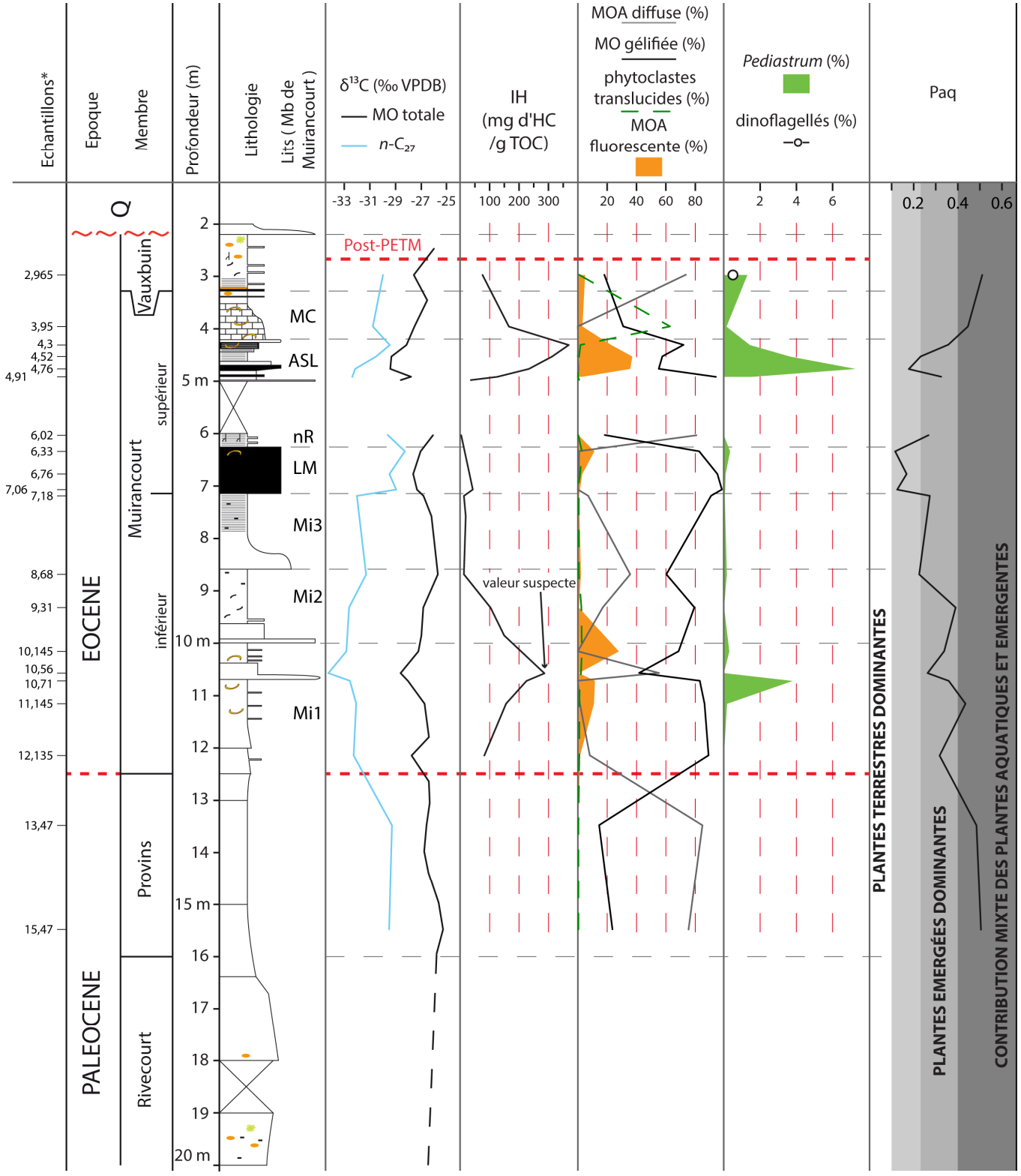


Figure VIII.18 : courbes d'IH, des proportions des principaux groupes de palynofaciès et du Paq comparées aux courbes de δ 13C de la MO totale et du n-C_{27} dans le forage de Porquericourt. Le nom des lits du Mb de Muirancourt réfèrent au texte. * Seuls les échantillons analysés en palynofaciès ou en géochimie moléculaire sont notés. Q : Quaternaire.

Le Mi2 est caractérisé par un niveau à graviers à la base suivi par des silt et argile plastique à coquilles de mollusques d'eau douce, tandis que le Mi3 présente une séquence granodécroissante allant des sables moyens à de l'argile plastique laminée (Fig. VIII.18). La présence de pyrite dans tous les dépôts de ces unités, exceptés les sables et graviers (Quesnel, comm. Pers.), et les valeurs de CO relativement élevées (moyenne de 2,4 %) indiquent un environnement de dépôt dysoxique voire anoxique. Dans ces lits, les valeurs d'IH et de P_{aq} montrent une tendance décroissante, tandis que les proportions de MOg augmentent. Ceci indique une contribution végétale de plus en plus importante et terrestre (Espitalié *et al.*, 1985a ; Batten, 1996 ; Ficken *et al.*, 2000), et probablement une baisse du niveau d'eau dans le milieu. L'environnement était alors vraisemblablement une plaine d'inondation submergée, située proche du cours d'eau l'alimentant et marquée par des deltas de rupture de levée (Quesnel, pers. comm.).

La partie supérieure du Membre de Muirancourt est composée, de bas en haut, d'un lignite massif (LM), d'argile et silt à racines (nR), d'une alternance d'argile, silt, marne et lignite (ASL) et d'une marne calcaire (MC ; Fig. VIII.18).

Le LM est dominé par la MOg et présente les plus faibles valeurs de P_{aq} du site (< 0,17 ; Fig. VIII.18). Ces données suggèrent que le LM correspond à une tourbière dont la MO provient quasi-exclusivement des végétaux terrestres et émergents (Batten, 1996 ; Ficken *et al.*, 2000), un environnement incompatible avec de forts apports détritiques et un niveau d'eau trop élevé (Diessel, 1992). L'établissement de cette tourbière s'inscrirait alors dans le contexte de baisse du niveau de base qui aurait eu lieu après le dépôt des Mi2 et Mi3.

Le nR, est caractérisé par un P_{aq} supérieur à 0,2 (Fig. VIII.18) indiquant une végétation dominée par les plantes émergentes (Ficken *et al.*, 2000), et donc un niveau d'eau plus haut que lors du dépôt du LM. De plus, la présence de lits de silt indique des apports détritiques plus importants qui sont peut-être à l'origine de la fin du développement de la tourbière. Le CO de 4,4 % et la présence de pyrite indiquent un milieu de dépôt dysoxique, voire anoxique, vraisemblablement une plaine d'inondation submergée.

Dans l'ASL, l'augmentation des valeurs d'IH coïncide avec celle des proportions de MOAf et de *Pediastrum* (Fig. VIII.18), suggérant une contribution significative de la MO algaire, et probablement une eutrophisation du milieu (Espitalié *et al.*, 1985a ; Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996). La MO a néanmoins principalement été produite par des plantes terrestres et émergées, tel qu'indiqué par la dominance de la MOg et les valeurs de P_{aq} variant entre 0,15 et 0,4 (Batten, 1996 ; Ficken *et al.*, 2000). Les fortes valeurs de CO (moyenne de 28,4 %) suggèrent un milieu de dépôt favorisant la préservation de la MO, vraisemblablement un étang relativement peu profond. Les

variations du niveau de base et des apports détritiques devaient contrôler le type de sédiment déposé dans le milieu (i.e. argile, silt, etc.) : l'accumulation de tourbe correspondrait ainsi à une faible tranche d'eau et peu d'apports détritiques, tandis que les niveaux de silt seraient amenés lors de crues plus fortes qui entraîneraient l'eutrophisation du milieu.

Enfin, la MC est une marne calcaire, sableuse à la base et à lamellibranches d'eau douce non identifiés, dont le seul échantillon analysé est caractérisé par un CO faible (< 0,4 %) et une dominance des phytoclastes translucides mal préservés (Fig. VIII.18). De telles proportions sont généralement associées à des environnements à relativement haute énergie (Nagy *et al.*, 1984 ; Tyson, 1995). De plus, le P_{aq} y est supérieur à 0,4, indiquant une végétation dominée par les plantes aquatiques (Ficken *et al.*, 2000), et une tranche d'eau probablement plus haute que lors du dépôt de l'ASL. En domaine continental, les organismes producteurs de carbonates sont très majoritairement le phytoplancton, les mollusques et les charophytes (Tucker, 2001). Dans la MC, les très faibles proportions de MOAf et de *Pediastrum*, ainsi que l'IH de 165, ne plaident pas pour une contribution significative du phytoplancton (Espitalié et al., 1985a ; Batten, 1996). De plus, aucun fossile de charophyte n'a été observé dans le MC. Enfin, si ce niveau montre des lamellibranches d'eau douce, le calcaire n'est pas uniquement composé de débris de coquilles. Il est donc probable que la marne ait précipité suite à une sursaturation en carbonate de l'eau du milieu. La MC s'est ainsi vraisemblablement déposée dans un étang d'eau douce peu profond relativement bien oxygéné, sursaturé en carbonate et marqué par des apports détritiques significatifs. Il est possible que cette sursaturation ai été causée par des facteurs climatiques (p. ex. climat plus aride).

A Porquericourt, le début du PETM est marqué par l'installation d'un milieu marécageux eutrophique plus profond et plus proche du cours d'eau l'alimentant qu'à la fin du Paléocène. Cet environnement aurait été colonisé par des végétaux aquatiques et émergents. Le niveau d'eau va ensuite baisser progressivement dans le milieu, qui passe d'une plaine d'inondation submergée à une tourbière dominée par les plantes terrestres et émergentes. L'augmentation des apports détritiques et du niveau d'eau entraîneront le déclin de la tourbière et l'installation d'une plaine d'inondation submergée. Cette dernière va ensuite être remplacée par un étang d'eau douce de plus en plus profond, d'abord marqué par des proliférations algaires, puis par une sursaturation en carbonates et une colonisation par les plantes aquatiques.

VIII.3.1.3. Membre de Vauxbuin

A Porquericourt, le Mb de Vauxbuin est composé d'une succession d'argiles et silts oxydés (Fig. VIII.18) à coquilles de mollusques lagunaires (p. ex. *Ostrea* et *Corbicula* ; Quesnel, comm. pers.). Le seul échantillon de ce Membre est caractérisé par la dominance d'une MOAd grisâtre et sous forme de "nuage" indiquant une dégradation significative de la MO en milieu oxygéné (Tyson, 1995), ce qui est appuyé par l'IH faible (76 mg d'HC/g COT). La présence de dinoflagellés en plus faibles proportions que les *Pediastrum* et la proportion de MOg (15 %) indiquent des apports significatifs en provenance du continent. Ce Membre étant majoritairement argileux, il a néanmoins dû se déposer dans un contexte relativement calme.

Une tentative de reconstitution des différents milieux de dépôts correspondant aux sédiments déposés en milieu continental des sites du Noyonnais est présentée Fig. VIII.19.

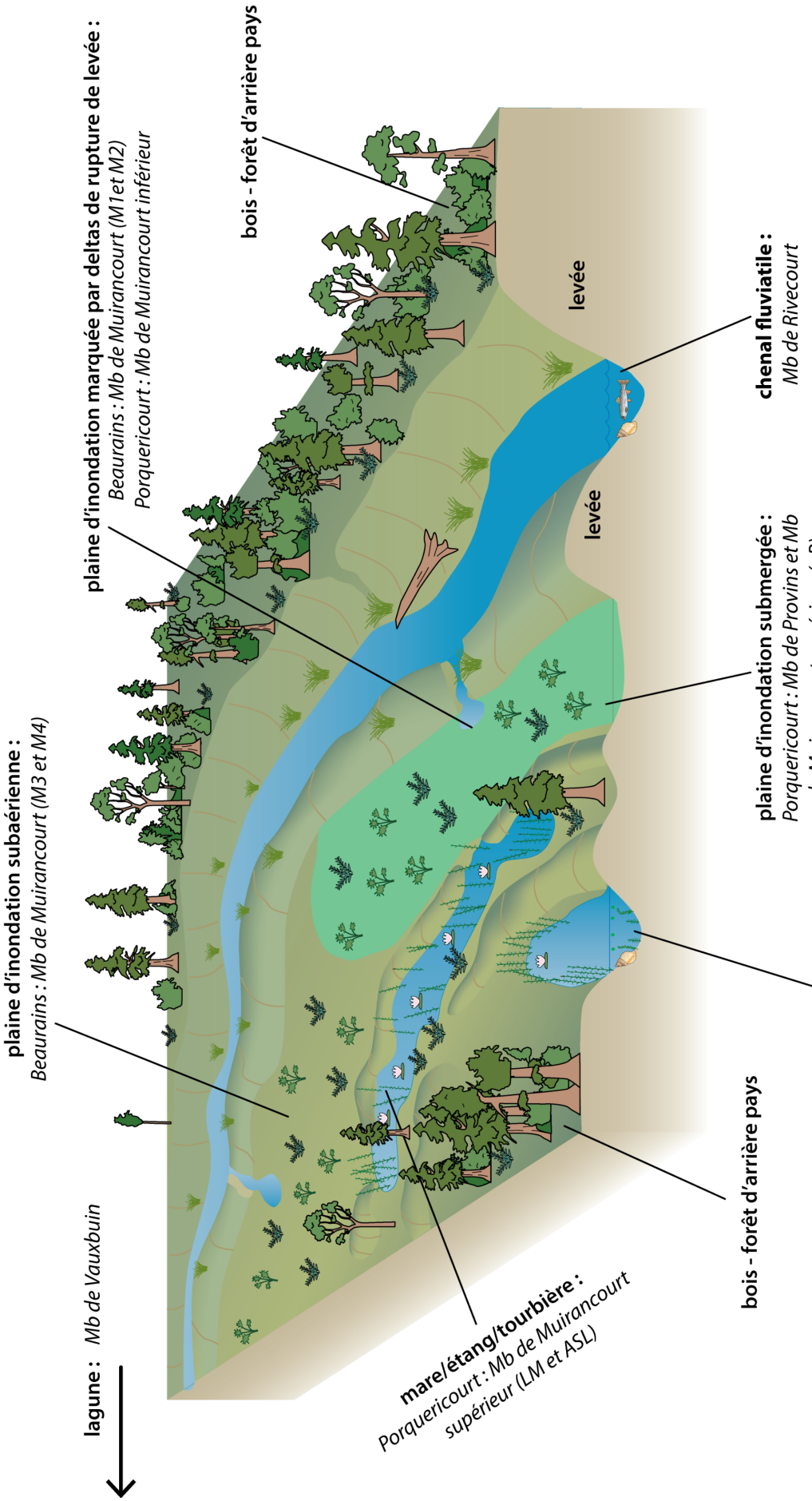


Figure VIII.19 : bloc 3D montrant les principaux milieux de dépôts (en gras) correspondant aux faciès des sites du Noyonnais (en italique). Données acquises au cours de cette thèse reportées sur le diagramme de Saxby *et al.* (2005).

VIII.3.2 Evolution de l'assemblage floristique

Avant de discuter des changements floristiques dans le Noyonnais, il faut discuter de l'origine de chacun des biomarqueurs spécifiques qui ont été identifiés.

Les diterpanes tricycliques sont surtout produits par les gymnospermes (Streibl et Herout, 1969 ; Noble *et al.*, 1985), mais se retrouvent aussi dans les résines d'angiospermes, notamment de la famille des *Fabaceae* (Cunningham *et al.*, 1973 ; 1983 ; Tappert *et al.*, 2013).

Les fernènes communément retrouvés dans les fougères (Ageta *et al.*, 1968 ; Ourisson *et al.*, 1979), peuvent aussi être produites par les graminées et les bactéries (Ohmoto *et al.*, 1970 ; Brassell et Eglinton, 1983 ; Volkman *et al.*, 1986 ; Hauke *et al.*, 1992). Dans le Noyonnais, aucun pollen de graminées n'a été observé dans les faciès sparnacien (Roche et Quesnel, comm. pers.). De plus, la comparaison des concentrations relatives de hopanes, biomarqueurs bactériens (Ourisson *et al.*, 1979 ; Rohmer *et al.*, 1980; Kannenberg et Poralla, 1999), avec celles du fernène C_{30} (Fer) et du des-A-fernène (DA5) de Porquericourt ne montre aucune corrélation significative (Fig VIII.20a et b). Aussi, le Fer et le DA5 sont-ils considérés comme des traceurs de fougères dans le forage de Porquericourt.

Les Hop-17(21)-ène (Hop) et neohop-13(18)-ène (Neo), qui peuvent avoir une origine bactérienne, ont aussi été isolés dans des espèces de fougères (Ageta *et al.*, 1968 ; Shiojima et Ageta, 1990 ; Shiojima *et al.*, 1992). A Porquericourt, la comparaison des concentrations relatives de hopanes avec celles de Hop ne montre aucune corrélation significative (Fig. VIII.20c). De plus, les concentrations de Hop et Neo montrent une corrélation nette (Fig. VIII.20), qui suggère que ces deux composés sont des biomarqueurs de fougères à Porquericourt.

L'onocérane I (Ono) est un composé dont les précurseurs ont pu être produits par les fougères et les angiospermes (Pearson et Obaje, 1999 ; Jacob *et al.*, 2004). Cependant, la comparaison des concentrations relatives d'Ono avec celles de Fer à Porquericourt ne montre aucune corrélation (Fig. VIII.20e). L'Ono peut donc être considéré comme biomarqueur d'angiosperme dans ce site.

Les triterpènes pentacycliques avec une structure de type lupane, oléanane et ursane, ainsi que leurs dérivés diagénétiques (p. ex. des-A-triterpènes), sont classiquement utilisés comme traceurs d'angiospermes (Cranwell, 1984 ; Logan et Eglinton, 1994 ; Peters *et al.*, 2005 ; Jacob *et al.*, 2007).

Enfin, les triterpènes pentacycliques avec une structure de type arborane, et leurs dérivés diagénétiques (ici le des-A-arborène ; DA7), peuvent aussi bien avoir une origine angiospermienne que bactérienne (Albrecht et Ourisson, 1969 ; Ohmoto *et al.*, 1970 ; Ourisson *et al.*, 1982 ; Jaffé et Haussmann, 1995). A Porquericourt, la comparaison des concentrations relatives de DA7 avec celles

des hopanes montre une droite de corrélation au R^2 de 0,55. De plus, les concentrations relatives de DA7 ne montrent aucune corrélation avec celles de n'importe quel traceur d'angiosperme reporté ci-dessus (R^2 toujours inférieur à 0,35). Aussi, est-il vraisemblable que le DA7 a une origine bactérienne à Porquericourt.

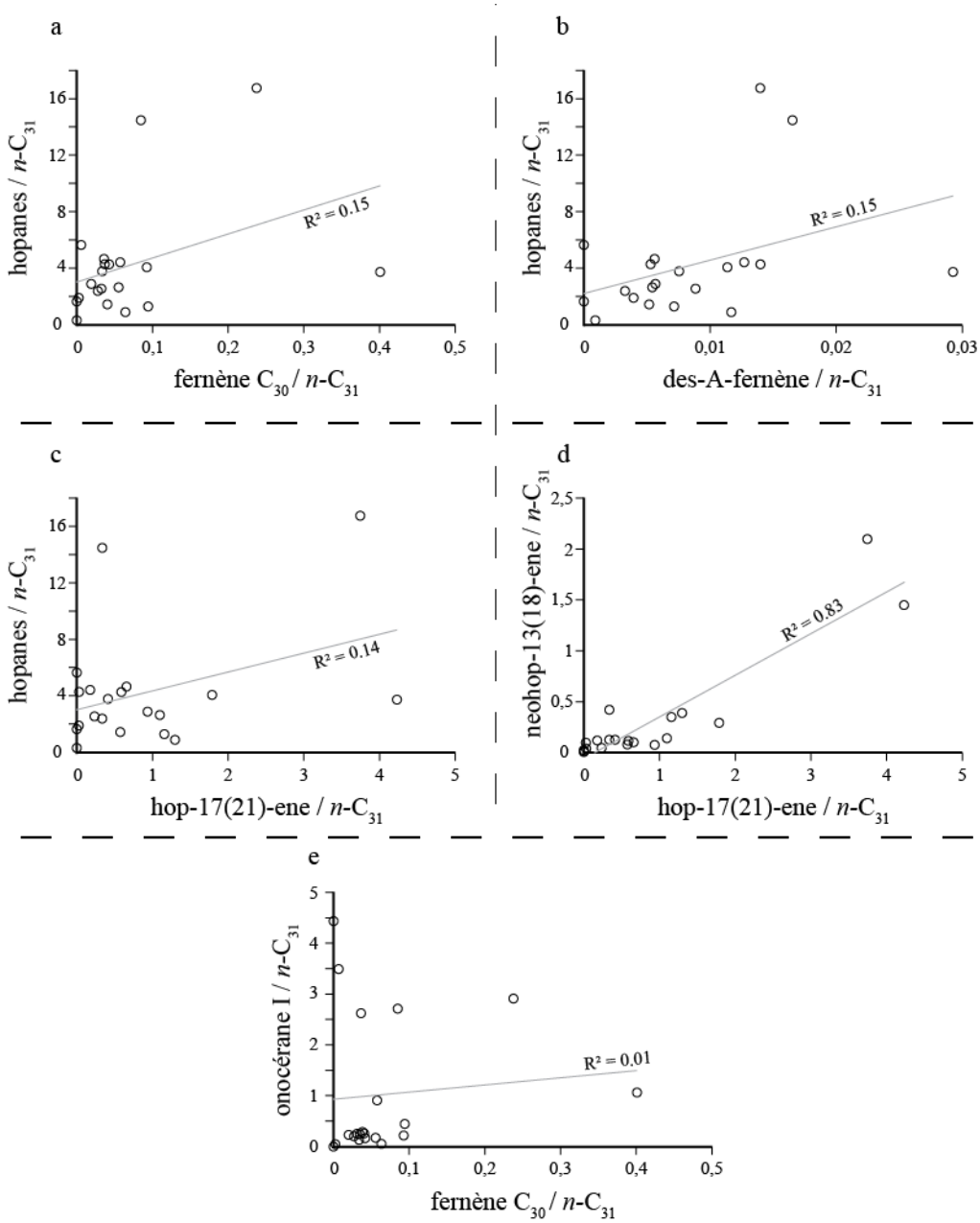


Figure VIII.20 : corrélation entre les concentrations relatives de hopanes et de (a) fernène C_{30} ; (b) des-A-fernène ; et (c) hop-17(21)-ene ; et corrélations entre les concentrations relatives de (d) hop-17-21-ene et neohop-13(18)-ene ; et de (e) onocérane I et fernène C_{30} à Porquericourt.

La faible distance entre les sites de Porquericourt et de Beaurains permet de faire l'hypothèse que les biomarqueurs végétaux identifiés dans les deux sites ont une origine commune. Ainsi, dans le

Noyonnais, les diterpanes tricycliques DT1 à DT4, DT6 et DT7 sont considérés comme biomarqueurs de gymnospermes ; les Fer, DA5, Neo et Hop comme traceurs de fougères ; et les des-A-triterpènes DA1 à DA4 et DA6 ainsi que l'onocérane I (Ono) et les oléanènes Ol1 à Ol3 comme biomarqueurs d'angiospermes.

Afin de discuter de l'évolution de chaque groupe, les proportions des traceurs spécifiques des fougères, gymnospermes et angiospermes rapportées à la somme des biomarqueurs de plantes vasculaires ont été calculées selon les équations suivantes :

Traceurs de fougères : (DA5 + Fer + Hop + Neo) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DT6 + DT7 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

Traceurs de gymnospermes : (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DT6 + DT7) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

Traceurs d'angiospermes : (DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA6 + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono) x 100 / (DT1 + DT2 + DT3 + DT4 + DT6 + DT7 + DA1 + DA2 + DA3 + DA4 + DA5 + DA6 + Fer + Hop + Neo + Ol1 + Ol2 + Ol3 + Ono)

La dénomination de chaque biomarqueur réfère à l'annexe E.

VIII.3.2.1. Membres de Rivecourt et de Provins

A Beaurains, le Mb de Rivecourt est caractérisé par des proportions de biomarqueurs d'angiospermes toujours supérieures à 97 %, l'absence de biomarqueurs de gymnospermes et les très faibles proportions de traceurs de fougères (Fig. VIII.21). Ces concentrations restent relativement stables dans ce Membre, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de changements floristiques importants pendant son dépôt.

Le Mb de Provins du forage de Porquericourt présente une baisse des proportions de biomarqueurs de fougères, passant de 15 à 3 % (Fig. VIII.22). Ce Membre est aussi dominé par les biomarqueurs d'angiospermes (moyenne de 90 %) et n'a révélé aucun biomarqueur de gymnosperme. Ces données suggèrent un essor des angiospermes au détriment des fougères.

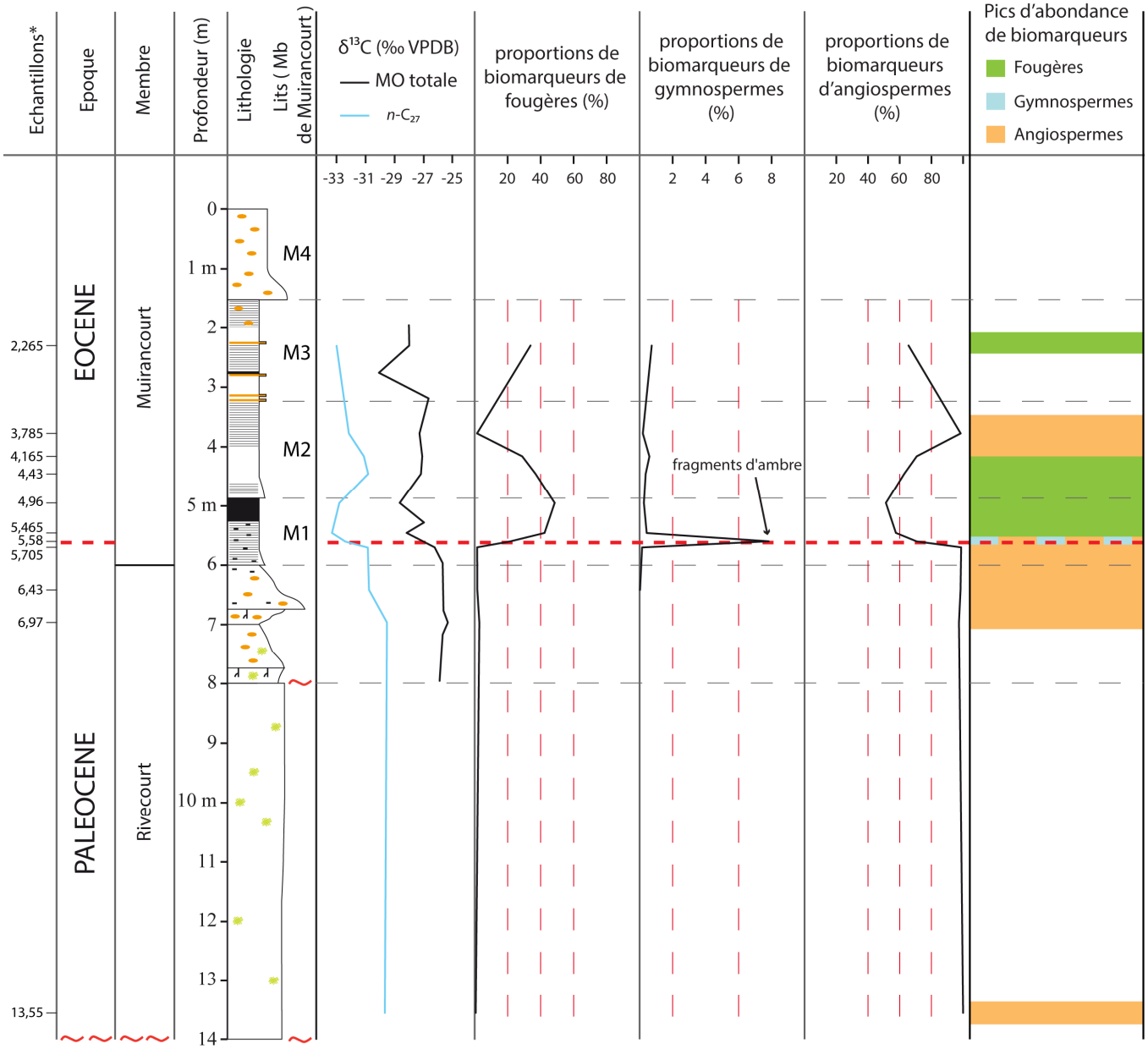


Figure VIII.21 : Concentrations relatives et pics d'abondance des biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiospermes comparées aux courbes des $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} dans le forage de Beaurains. M1 à M4 : sous unités du Mb de Muirancourt à Beaurains.* Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés.

VIII.3.2.2. Membres de Muirancourt et de Vauxbuin

Forage de Beaurains

Le seul échantillon d'âge Paléocène du Mb de Muirancourt (5,705) est comparable à ceux du Mb de Rivecourt avec une proportion de biomarqueurs d'angiospermes de plus de 98 %, opposée à celle des biomarqueurs de fougères qui est très faible (1,5 % ; Fig. VIII.21). Il s'en différencie néanmoins par la présence, en très faibles quantités, de biomarqueurs de gymnospermes.

Le début du PETM coïncide avec un pic (éch. 5,58) des proportions de biomarqueurs de gymnospermes qui atteignent 7,8 % (Fig. VIII.21). Cependant, une étude palynologique préliminaire a révélé que les pollen de gymnospermes ne représentent qu'une part négligeable (< 2 %) des assemblages sporopolliniques de Beaurains (Roche et Quesnel, comm. pers.). De plus, c'est dans cet échantillon qu'a été récupéré un morceau d'ambre macroscopique (Fig. II.12e). Cet échantillon présente aussi une quantité significative de fragments d'ambre observés en palynofaciès (Fig. VIII.17). Qu'elles soient produites par des angiospermes ou des gymnospermes, les résines sont généralement riches en diterpanes (Streibl et Herout, 1969 ; Cunningham *et al.*, 1973 ; 1983 ; Noble *et al.*, 1985 ; Tappert *et al.*, 2013). Dans les sites sparnaciens de Rivecourt, du Quesnoy et de La Plaine, situés à une quarantaine de kilomètres de Beaurains, les ambres récoltées ont été produites par des angiospermes, et leur analyse moléculaire a révélé de fortes quantités de diterpanes (Annexe F ; Cavagnetto, 2000 ; De Franceschi *et al.* 2000 ; De Franceschi et De Ploëg, 2003). Toutes ces informations suggèrent que le pic de biomarqueurs de gymnospermes observé à la limite P/E à Beaurains est lié à la présence d'ambre, et non à un plus grand nombre de gymnospermes dans la végétation alentour.

Le début du PETM est aussi marqué par une augmentation importante des proportions de biomarqueurs de fougères, qui se fait au détriment de celles des angiospermes (Fig. VIII.21), indiquant un changement considérable au sein de la végétation de l'époque. Après un pic au sommet de l'unité M1, les proportions de biomarqueurs de fougères diminuent dans le M2 pour atteindre des valeurs comparables à celles de la fin du Paléocène dans l'échantillon 3,785. Elles augmentent ensuite pour atteindre 34 %. Pour ce qui est des biomarqueurs de gymnospermes, au-dessus du pic à la limite P/E, leurs proportions sont négligeables (< 1 %).

Aussi, il semble qu'à Beaurains la végétation du Paléocène était dominée par les angiospermes. Le début du PETM coïncide avec un changement floristique important : l'essor des fougères et l'apparition d'espèces d'angiospermes productrices de résines. La végétation alentour est alors quasi-exclusivement composée d'angiospermes et de fougères, dont les proportions varient jusqu'au sommet de l'unité M3.

Forage de Porquericourt

La limite P/E est marquée par la très forte augmentation (plus de 70 %) des proportions de biomarqueurs de fougères se faisant au détriment de celles des traceurs d'angiospermes (Fig. VIII.22), ce qui indique là aussi un changement important dans la végétation. Si l'on excepte l'échantillon 10,56 les biomarqueurs de fougères sont d'ailleurs dominants dans l'unité Mi1. Dans le Mi2 leurs proportions

diminuent pour atteindre un minimum dans l'échantillon 8,68 (14 %), où la proportion de biomarqueurs d'angiospermes est de 86 %. L'échantillon du Mi3 est caractérisé par des quantités de biomarqueurs d'angiospermes et de fougères similaires (environ 50 %).

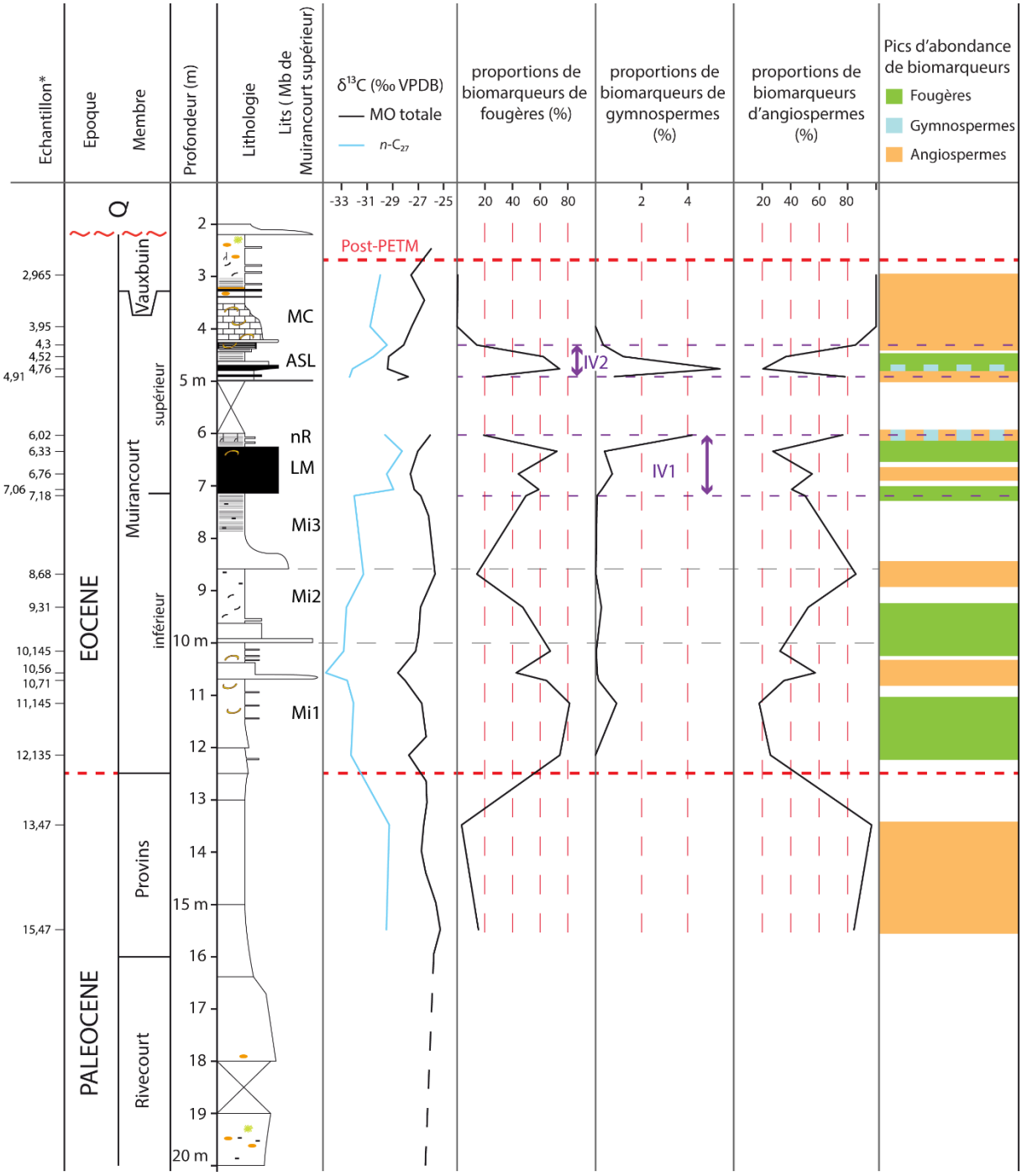


Figure VIII.22 : concentrations relatives et pics d'abondance des biomarqueurs de fougères, gymnospermes et angiospermes comparées aux courbes de $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} du forage de Porquericourt. * Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés. Q : Quaternaire. IV1 et IV2 : intervalle de changements floristiques 1 et 2.

La partie inférieure du Mb de Muirancourt est aussi marquée par l'apparition des biomarqueurs de gymnospermes, dont les proportions restent néanmoins inférieures à 1 % (Fig VIII.22), indiquant que les conifères ne représentaient pas une grande part de la végétation alentour.

Il semble donc que la végétation était dominée par les fougères et les angiospermes pendant le dépôt de cette partie du Mb de Muirancourt. Les proportions de ces deux groupes variant de façon significative jusqu'au sommet du Mi3. La comparaison des proportions de biomarqueurs de fougères avec les valeurs de P_{aq} montre une corrélation plutôt significative avec un R^2 de 0,57. Ceci suggère que les variations floristiques étaient contrôlées, au moins partiellement, par des changements du niveau d'eau dans la plaine d'inondation.

Dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt, le LM et une partie de l'ASL sont dominés par les biomarqueurs de fougères, tandis que les sous-unités nR et MC sont dominées par les biomarqueurs d'angiospermes (Fig. VIII.22). Plus précisément, le LM et le nR sont caractérisés par une succession de pics de proportions de biomarqueurs de : fougères (60 %), angiospermes (55 %), fougères (72 %) et angiospermes et gymnospermes (respectivement 77 et 4 %). Néanmoins, le LM montre globalement une hausse des proportions de biomarqueurs de fougères au détriment de celles des traceurs d'angiospermes.

L'ASL est aussi caractérisé par une succession de pics de proportions de biomarqueurs d'angiospermes (78 %), de fougères et de gymnospermes (respectivement 74 et 5,5 %) et angiospermes (85 %). Si l'on excepte la chute à la base de cette sous-unité, l'ASL est globalement marqué par la hausse progressive des proportions de biomarqueurs d'angiospermes (Fig. VIII.22). Au-dessus les biomarqueurs d'angiospermes dominent et leurs proportions restent stables.

En ce qui concerne les pics de proportions de biomarqueurs de gymnospermes, l'absence de fragments d'ambre macroscopiques et microscopiques dans ces échantillons laisse supposer qu'ils ont bien été produits par des conifères.

Dans cette partie du Mb de Muirancourt, la comparaison du P_{aq} et des proportions de biomarqueurs de fougères montrent une anticorrélation nette (R^2 = 0,8). Ceci indiquerait que, contrairement aux espèces de fougères qui se sont développées pendant le dépôt de la partie inférieure du Mb de Muirancourt, celles de la partie supérieure colonisaient préférentiellement les milieux à faible profondeur.

Toutes ces données indiqueraient que, au moment du dépôt du LM, la végétation à Porquericourt est marquée par l'essor des fougères et le déclin des angiospermes. Ces derniers semblent dominer les assemblages floristiques jusqu'au début du dépôt de l'ASL, qui est marqué par le renouveau des fougères. Situation qui s'interrompt lorsque la sédimentation devient majoritairement carbonatée au moment du dépôt du sommet de l'ASL, les angiospermes dominent alors la végétation, et ce, au moins jusqu'au début de l'installation de la lagune (i.e. Mb de Vauxbuin).

De plus, deux intervalles de changements floristiques à hautes fréquences peuvent être dégagés dans cette partie du forage : IV1 et IV2 (Fig. VIII.22). L'IV1, qui représente un intervalle allant de la base du LM jusqu'au nR, montre des variations de proportions de biomarqueurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de %. L'IV2, situé au sein de l'ASL, présente des variations de ces proportions de plus fortes amplitudes que l'IV1. Ce dernier est peut être lié aux changements environnementaux importants qui caractérisent l'ASL. L'IV1 correspondant à un milieu de dépôt plus stable, les changements haute fréquence qui le caractérisent sont peut être liés à une instabilité climatique.

Aussi, il semble qu'à Porquericourt, la végétation du Paléocène était dominée par les angiospermes. Le début du PETM coïncide avec l'essor des fougères ; la végétation est alors dominée alternativement par les fougères et les angiospermes. L'essor de l'un ou l'autre groupe de végétal est contrôlé par le niveau de base dans la plaine d'inondation, un niveau d'eau plus élevé semblant favoriser les fougères.

Dans la partie supérieure du Mb de Muirancourt, c'est l'inverse qui est constaté, les fougères dominant les milieux à faible hauteur d'eau. De plus, le dépôt de ces sédiments semble correspondre à un épisode d'instabilité de la végétation avec deux intervalles de changements floristiques à haute fréquence. Le premier, situé dans le LM et le nR est peut être lié à une phase d'instabilité climatique. Le second, restreint à l'ASL, coïncide avec des variations importantes du type de milieu de dépôt. L'installation de l'étang carbonaté correspondant au MC coïncide avec le déclin des fougères. La végétation est alors dominée par les angiospermes, une situation qui semble durer au moins jusqu'à l'incursion marine dans le Noyonnais.

Les marqueurs paléohydrologiques, comme le δD des *n*-alcanes à chaînes longues, nous indiqueront si ces changements sont associés à des perturbations climatiques ou non.

VIII.3.3 Evolution paléohydrologique

La comparaison des valeurs de δD du *n*-C_{27} avec les proportions de biomarqueurs de fougères et d'angiospermes du forage de Beaurains ne montre pas de corrélation claire (Fig. VIII.23a). Il est donc peu probable que les variations des valeurs de δD *n*-C_{27} soient causées par des changements de végétation à Beaurains. Les variations des δD des *n*-alcanes peuvent donc être principalement interprétées comme causées par des changements paléohydrologiques.

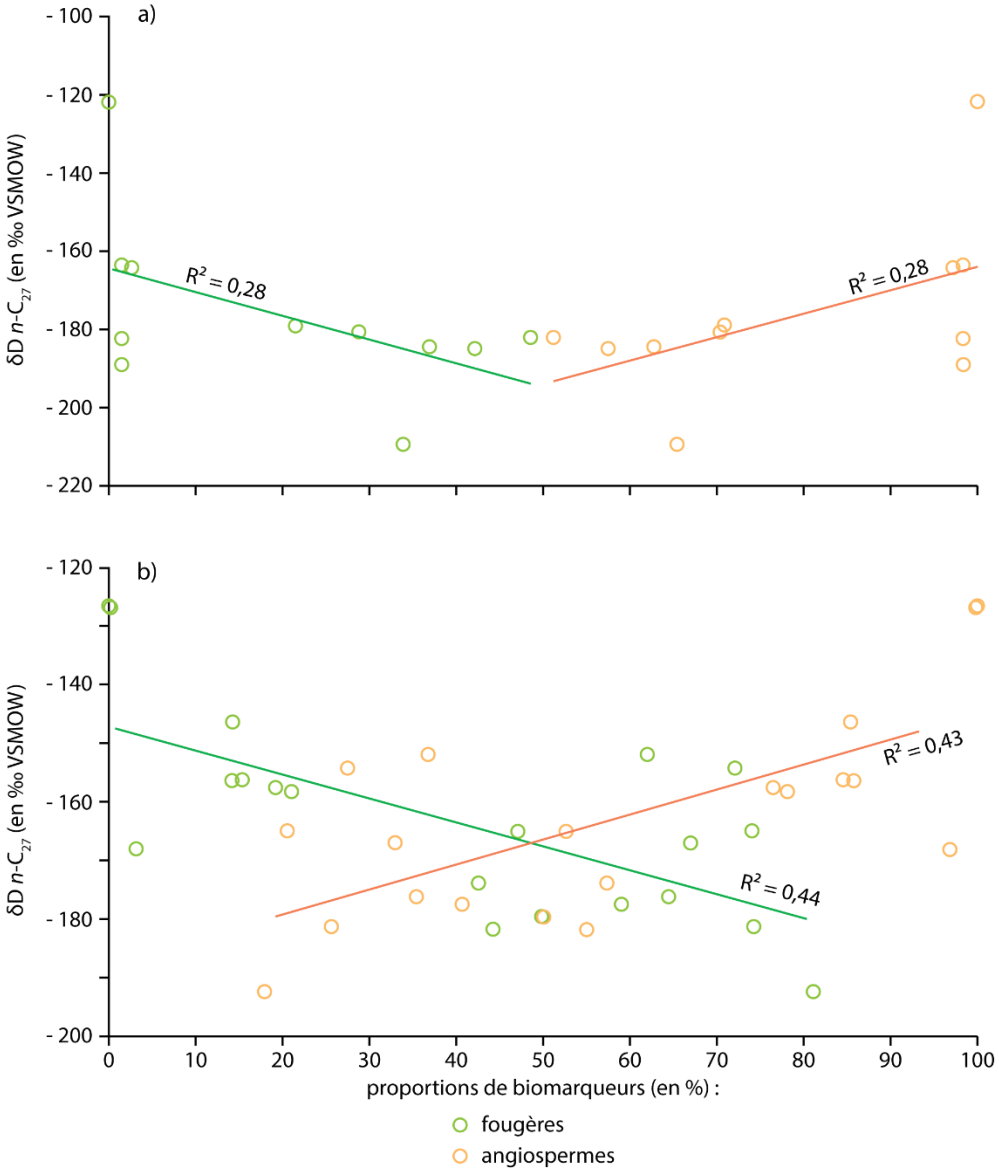


Figure VIII.23 : comparaison du δD du *n*-C_{27} avec les proportions des biomarqueurs de fougères et d'angiospermes des forages de a) Beaurains et b) Porquericourt. Les courbes de tendances et coefficients de corrélations sont données pour chaque comparaison.

La même comparaison effectuée sur les échantillons de Porquericourt montre des coefficients de corrélations plus élevés avec un R^2 d'environ 0,44 pour les deux types de biomarqueurs (Fig.

VIII.23b). Ceci suggère qu'il y ait un lien de cause à effet, même mineur, entre les variations de proportions de biomarqueurs et celles du δD *n*-C_{27} à Porquericourt. Ce lien sera discuté en détail ci-dessous. Quoi qu'il en soit, les interprétations paléohydrologiques pour ce site devront être énoncées avec prudence.

Dans cette partie, les interprétations paléohydrologiques seront présentées site par site.

VIII.3.3.1. Forage de Beaurains

Dans ce site, entre la fin du Paléocène et l'échantillon 2,265, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ montrent une diminution claire dont la magnitude varie entre 70 et 90 ‰ (Fig. VIII.24). Strictement interprétée en termes de quantité des précipitations, cette baisse indiquerait un passage progressif d'un climat sec à un climat humide (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Dans le même intervalle, la diminution des proportions de *n*-C_{27} indiquerait un milieu plus sec (Rommerskirchen *et al.*, 2003). Cependant, le *n*-C_{27} est produit par les végétaux émergés et terrestres (Ficken *et al.*, 2000). La baisse de ces proportions peut ainsi être expliquée par de moindres abondances des végétaux émergés, tel qu'indiqué par le P_{aq} (Fig. VIII.17), et non par un climat plus sec.

Dans le détail, le début du PETM est marqué par un pic négatif des valeurs de δD des *n*-alcanes *n*-C_{29} et *n*-C_{31} (éch. 5,465), suivi par un pic positif (4,96) dont les magnitudes sont d'environ 20 ‰ (Fig. VIII.24). Si ces magnitudes sont strictement interprétées en termes de quantités des précipitations, elles indiqueraient la mise en place d'un climat plus humide, puis plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Toutefois, la M1 s'étant déposée dans une plaine d'inondation submergée, le climat n'a jamais été assez sec pour y entraîner l'émersion de l'environnement. Ces variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ coïncident avec l'essor des fougères pendant le dépôt du M1. Ce changement floristique est donc vraisemblablement lié aux changements paléohydrologiques.

Dans la M2, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ sont relativement stables (Fig. VIII.24). Le déclin des fougères pendant le dépôt de cette sous-unité n'est donc pas causé par un changement des conditions paléohydrologiques. Dans le M2, les plus faibles proportions de biomarqueurs de fougères sont observées dans l'argile laminée (Fig. VIII.21). Cette dernière correspond à un milieu de dépôt plus proche du fleuve l'alimentant que les dépôts sous-jacents (cf. partie VIII.3.1). Aussi est-il est possible que les apports fluviatiles plus importants aient limité le développement des fougères.

L'échantillon 2,265 du M3 présente les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ les plus négatives, suggérant une augmentation de la quantité des précipitations par rapport au M2 (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins

et Sessions, 2010). Ce changement pourrait alors être la cause du renouveau des fougères au moment du dépôt du M3.

La comparaison de la succession des milieux de dépôts avec les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.24) suggère que le passage d'un milieu de dépôt à un autre n'est pas directement contrôlé par des facteurs paléohydrologiques à Beaurains. Ces changements sont vraisemblablement sous contrôle du système fluviatile et des variations du niveau de base, une modification de son cours pouvant notamment entraîner un changement de la quantité d'apports détritiques dans l'environnement de dépôt.

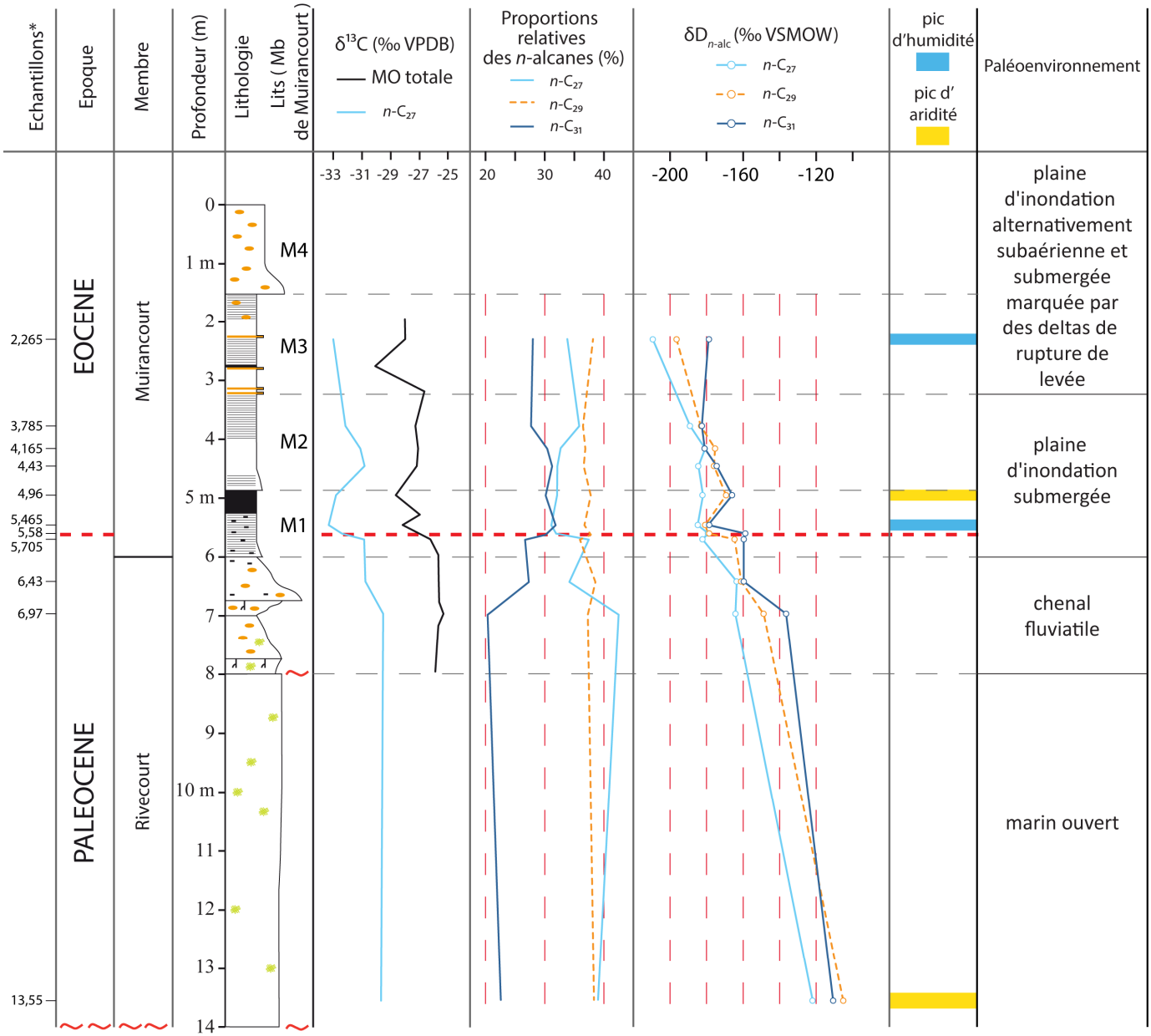


Figure VIII.24 : Concentrations relatives des *n*-alcanes $n\text{-}C_{27}$, $n\text{-}C_{29}$ et $n\text{-}C_{31}$ et δD des $n\text{-}C_{27}$, $n\text{-}C_{29}$ et $n\text{-}C_{31}$ comparées aux courbes de $\delta^{13}C$ de la MO totale et du $n\text{-}C_{27}$ dans le forage de Beaurains. M1 à M4 : sous unités du Mb de Muirancourt à Beaurains.
* Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés.

A Beaurains, si le début du PETM est marqué par des changements paléohydrologiques à haute fréquence, celles-ci s'inscrivent dans une longue transition d'un climat relativement sec à la fin du Paléocène à un climat plus humide pendant le PETM. Ces perturbations hydrologiques, probablement liées au déclenchement du PETM, semblent être la cause des changements floristiques qui se sont produits pendant le dépôt des sous-unités M1 et M3. Néanmoins, les changements de milieu de dépôt ne sont vraisemblablement pas directement contrôlés par des variations de la quantité de précipitation, mais plutôt par les changements du niveau de base et le cours du fleuve qui alimente la plaine d'inondation.

VIII.3.3.2. Forage de Porquericourt

A Porquericourt, la comparaison de la position des pics de proportions de biomarqueurs de fougères avec les pics positifs et négatifs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.25) montre que les traceurs de fougères dominent aussi bien des échantillons aux valeurs de δD très négatives que ceux aux valeurs plus positives. Les proportions de biomarqueurs de fougères étant anticorrélées à celles d'angiospermes, il semble que les variations de $\delta D_{n\text{-alc}}$ ne soient pas principalement contrôlées par les changements de végétation. Les valeurs de δD des *n*-alcanes peuvent donc être principalement interprétées en termes paléohydrologiques.

A Porquericourt, les fortes variations de valeurs de P_{aq} peuvent être reliées à des changements du niveau de base : des valeurs faibles indiquent un milieu terrestre tandis que des valeurs élevées correspondent à un milieu aquatique relativement profond (Ficken *et al.*, 2000). Dans ce forage, le P_{aq} indique que ce sont les macrophytes émergés qui sont dominants (Ficken *et al.*, 2000). Or, une part significative des *n*-C_{27} proviennent de ces végétaux (Ficken *et al.*, 2000). Une variation du niveau de base pouvant entraîner une augmentation ou une diminution de la quantité de macrophytes émergés, la concentration relative de *n*-C_{27} peut être impactée par des changements du niveau marin relatif. Ainsi, Il serait hasardeux d'interpréter les variations des proportions de *n*-alcanes à chaînes longues en termes paléoclimatiques.

Dans ce site, la limite P/E est marquée par une baisse importante des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (amplitude entre 25 et 60 ‰), qui s'inscrit dans une tendance ayant commencé à la fin du Paléocène (Fig VIII.25). Interprétées strictement en termes de quantité de précipitations, ces magnitudes indiquent que le début du PETM coïncide avec la mise en place d'un climat plus humide (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Ce changement climatique pourrait ainsi être à l'origine du changement de végétation qui survient au début du PETM.

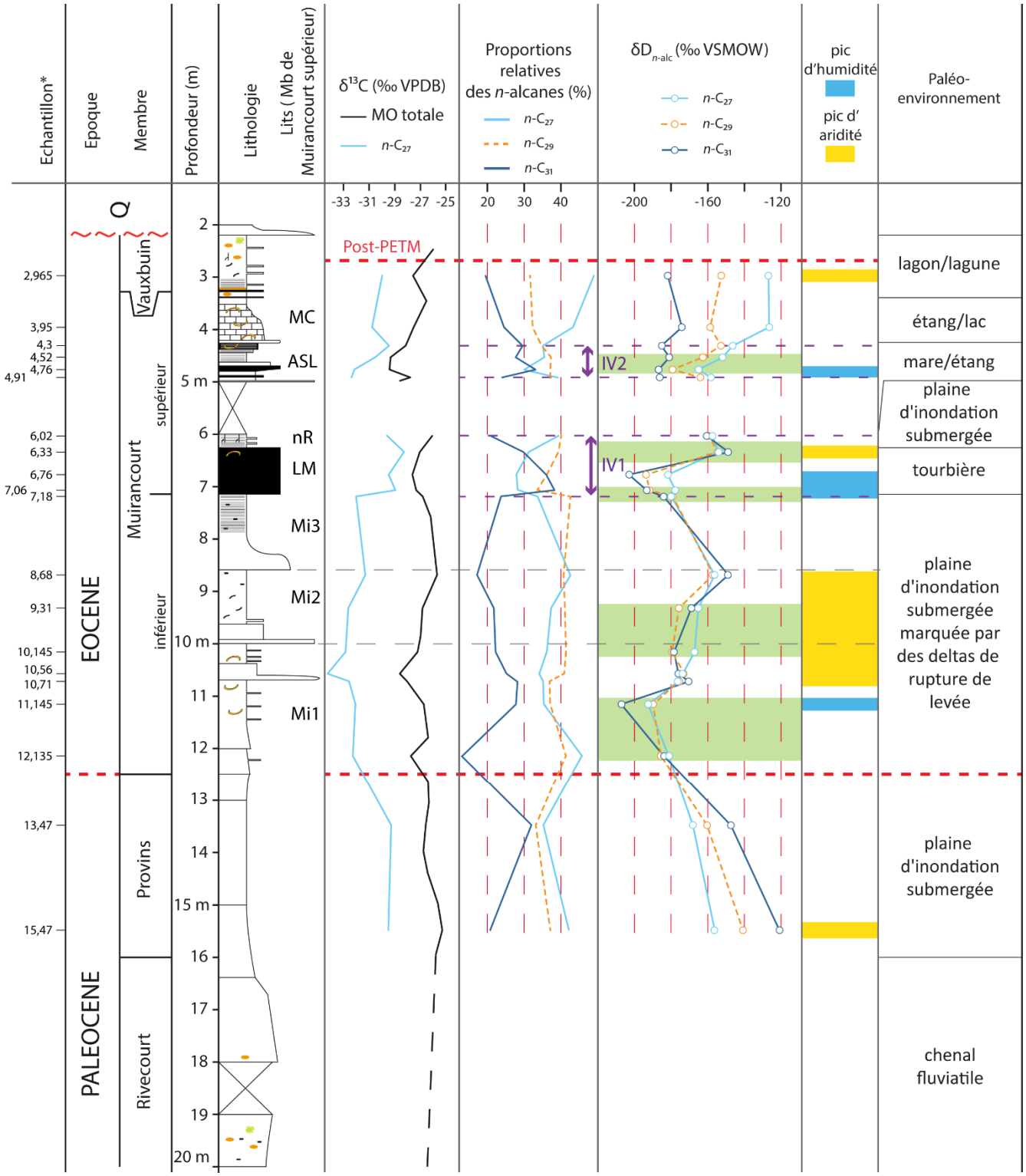


Figure VIII.25 : Concentrations relatives des *n*-alcanes *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} et δD des *n*-C_{27} et *n*-C_{29} comparées aux courbes de $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} au Phare d'Ailly. Les rubans verts correspondent aux pics de proportions de biomarqueurs de fougères. * Seuls les échantillons analysés en géochimie moléculaire sont notés. Q : Quaternaire. IV1 et IV2 : intervalle de changements floristiques 1 et 2.

Les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ montrent ensuite une brusque hausse d'une amplitude de 15 (*n*-C_{27} et *n*-C_{29}) à 40 ‰ (*n*-C_{31}) suivie d'une hausse progressive jusqu'au sommet du Mi2 où les valeurs sont toutes supérieures à –160 ‰ (Fig. VIII.25). Ces valeurs indiqueraient un climat de plus en plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010), dont la mise en place semble coïncider avec les premiers dépôts de crues exceptionnelles (cf. partie III.1.2). Cette simultanéité pourrait être le reflet d'un climat aux saisons plus contrastées : une année globalement plus sèche mais avec une saison marquée par de très fortes pluies, entraînant les crues des cours d'eau. Cette interprétation est en accord avec les conclusions d'autres études de la limite Paléocène-Eocène dans le Bassin parisien (Cavagneto, 2000 ; Thiry *et al.*, 2006 ; Garel *et al.*, 2013).

A partir du sommet du Mi2, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ diminuent jusqu'au sein du lignite LM où elles sont toutes inférieures à –180 ‰ (Fig. VIII.25). Le sommet du LM est marqué par une augmentation de ces valeurs qui sont alors supérieures à –155 ‰, et qui ne diminuent que très légèrement entre les échantillons 6,33 et 6,02. Ces données indiqueraient la mise en place progressive d'un climat plus humide, suivie par un passage brusque à des conditions plus sèches (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Ces variations coïncident avec l'intervalle de changements floristiques IV1. Les deux premiers pics de ce dernier (i.e. échs. 7,06 et 6,76) ne semblent pas correspondre à un changement significatif de la quantité de précipitations, les $\delta D_{n\text{-alc}}$ ne montrant que des variations inférieures à 10 ‰. Il est ainsi possible que ce changement floristique, qui est de faible amplitude (variations < 10 % ; Fig. VIII.22), soit lié à des facteurs locaux tel la hauteur de la tranche d'eau, le P_{aq} augmentant légèrement entre les deux échantillons (Fig. VIII.18). Le pic de proportions de biomarqueurs de fougères observé au sommet du LM est potentiellement lié à un changement paléohydrologique d'envergure. Enfin, le déclin des fougères pendant le dépôt du nR, ne semble pas causé par un changement de la quantité de précipitations, étant donné la stabilité des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$. Ce déclin pourrait alors être lié au changement d'environnement de dépôt, la tourbière laissant la place à une plaine d'inondation submergée. Aussi, semble-t-il que la majeure partie des changements floristiques de l'IV1 ne soient pas directement liées à des changements du régime des précipitations.

Entre 4,9 et 2,9 m, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ montrent une augmentation dont l'amplitude varie de 10 et 40 ‰, respectivement pour le *n*-C_{31} et le *n*-C_{27} (Fig. VIII.25). Ceci indiquerait la mise en place d'un climat plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Dans le même intervalle, les valeurs de P_{aq} augmentent (Fig. VIII.18), suggérant une part de plus en plus importante de végétaux aquatiques et émergés (Ficken *et al.*, 2000), et donc un niveau d'eau de plus en plus haut. Cette apparente contradiction entre ces deux paramètres peut être expliquée par la mise en place d'un climat plus sec dans un contexte de transgression marine. En effet, l'augmentation progressive du

niveau de la mer entraîne l'approfondissement du milieu de dépôt, qui passe d'une mare à un lac, puis à une lagune, et ce, malgré les précipitations moins importantes.

C'est dans ce contexte que survient la plupart des changements floristiques de l'intervalle IV2 (Fig. VIII.25). La base de celui-ci montre des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ relativement stables, si l'on excepte le *n*-C_{29} (Fig. VIII.25), ce qui indiquerait que la forte augmentation des proportions de biomarqueurs de fougères qui y est observée n'est pas liée à un changement des quantités de précipitation. Elle serait plutôt causée par un changement du niveau d'eau dans l'environnement, tel qu'indiqué par la baisse du P_{aq} (VIII.18). Pour ce qui est des autres changements floristiques, il est difficile de déterminer si c'est la hausse du niveau d'eau ou le climat plus sec qui en est la principale cause. Il est toutefois probable que les deux évènements ont eu une influence sur ces changements.

L'ASL est aussi marqué par de fortes proportions de MOAf et de *Pediastrum*, indiquant une prolifération algaire et une eutrophisation du milieu (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Batten, 1996). Ces conditions sont généralement liées à une saisonnalité accrue avec de fortes pluies pendant la saison humide.

Enfin, la MC s'inscrit dans une tendance à la hausse des valeurs de δD des *n*-C_{27} et *n*-C_{29}, qui indiquerait un climat de plus en plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Ce climat plus sec aurait ainsi pu favoriser une plus forte évaporation et causer la sursaturation en carbonate responsable du dépôt de cette sous-unité.

La composition isotopique des *n*-alcanes de végétaux supérieurs a montré qu'à Porquericourt, la fin du Paléocène et le début du PETM étaient marqués par la mise en place progressive d'un climat de plus en plus humide, causant l'essor des fougères au sein de la végétation. Il s'ensuit le passage brusque à un climat plus sec et contrasté avec une saison humide marquée par de fortes pluies entraînant des crues importantes. Le climat devient ensuite progressivement plus humide jusqu'au dépôt du sommet du LM, pendant lequel les conditions étaient plus sèches. Les derniers faciès sparnaciens correspondent à une phase pendant laquelle la saisonnalité est forte et les précipitations sont de moins en moins abondantes.

Les importants changements floristiques, indiqués par les biomarqueurs moléculaires, qui se sont produits pendant le dépôt de la partie supérieure du Mb de Muirancourt, n'ont, pour la plupart d'entre eux, pas été principalement causés par des changements du régime des précipitations. Ainsi, ceux de l'IV1 semblent essentiellement liés à des changements du milieu de dépôt, tandis que ceux de l'IV2 sont vraisemblablement causés par l'augmentation de la profondeur du milieu, conséquence de la transgression marine qui a lieu à cette époque.

Il semble ainsi, que ce ne sont pas les changements des régimes des précipitations qui ont causé la plupart des changements floristiques et du milieu de dépôt à Porquericourt à la limite P/E, mais plutôt la distance entre l'environnement et le fleuve l'alimentant, ainsi que le niveau de base.

VIII.3.4 Synthèse des changements environnementaux et climatiques autour de la limite Paléocène-Eocène dans le Noyonnais

La comparaison des principaux résultats obtenus dans le Noyonnais montre plusieurs similitudes et différences entre les sites de Beaurains et de Porquericourt (Fig. VIII.26) :

- Les échantillons de la fin du Paléocène des deux sites sont marqués par de très fortes proportions de biomarqueurs d'angiospermes (Fig. VIII.26). Il est probable qu'elles soient le reflet d'une végétation dominée par les angiospermes pendant cet intervalle.

- Dans le Noyonnais, la limite P/E coïncide avec une forte augmentation des proportions de biomarqueurs de fougères et une importante baisse des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ (Fig. VIII.26). Le début du PETM y aurait été marqué par l'essor des fougères vraisemblablement lié à la mise en place d'un climat plus humide (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010).

- Entre la limite P/E et le pic de $\delta^{13}C$ Pp, un pic positif de valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ est observé à Beaurains mais pas à Porquericourt (Fig. VIII.26). Etant donné la proximité des deux sites, il est peu probable que l'absence de ce pic à Porquericourt soit due à des conditions climatiques différentes. Il est plus vraisemblable qu'elle soit liée au faible pas d'échantillonnage dans cet intervalle à Porquericourt.

- De fortes proportions de MOAf algaire (> 10 %) sont observées à Porquericourt entre les pics de $\delta^{13}C$, Pp et P_0 (Fig. VIII.26). Elles sont beaucoup plus faibles à Beaurains. Les fortes proportions de MO algaire indiquent des apports importants en nutriments dans le milieu de dépôt, qui devient eutrophique (Nielsen et Sørensen, 1992 ; Tyson, 1995 ; Guy-ohlson, 1996). Aussi, cette différence entre les deux sites serait liée à un environnement de dépôt marqué par moins d'apports en nutriments à Beaurains qu'à Porquericourt au début du PETM.

- Un pic de proportions de biomarqueurs d'angiospermes est observé dans les deux sites immédiatement sous le pic de $\delta^{13}C$ P_0 (Fig. VIII.26). A la fin de l'initiation du PETM, la végétation du Noyonnais serait ainsi marquée par l'essor des angiospermes.

- Le pic de $\delta^{13}C$ P_0 est associé à des valeurs plus positives de $\delta D_{n\text{-alc}}$ à Porquericourt, une tendance qui n'est pas visible à Beaurains (Fig. VIII.26). Dans ce site, le pic P_0, qui n'est visible que dans la courbe du $\delta^{13}C_{org}$, ne correspond à aucun échantillon étudié en géochimie moléculaire. Aussi, est-il probable que l'absence de ces valeurs moins négatives de $\delta D_{n\text{-alc}}$ soit liée au pas d'échantillonnage trop grand dans cette partie du forage de Beaurains.

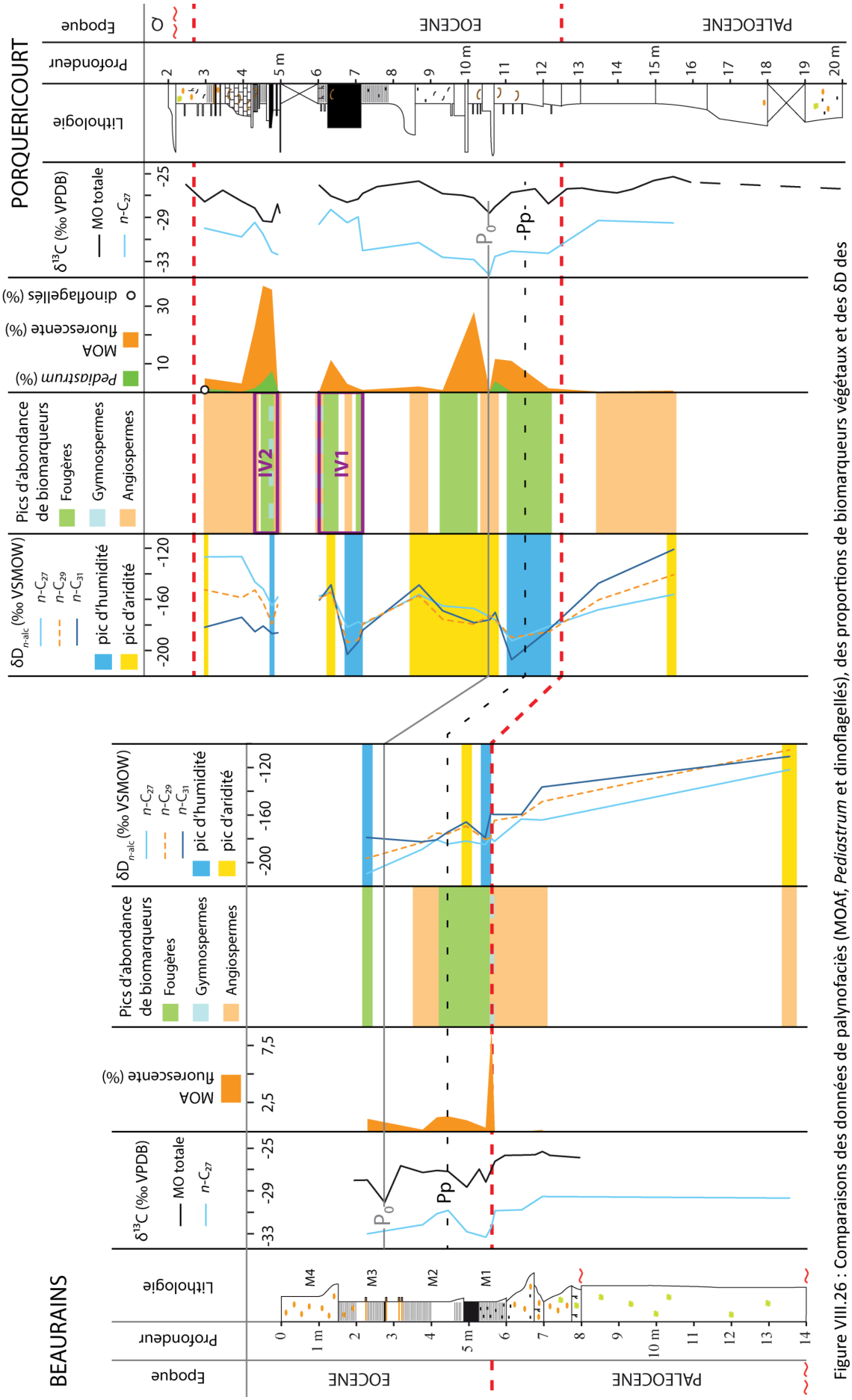


Figure VIII.26 : Comparaisons des données de palynofaciès (MOAf, *Pediastrum* et dinoflagellés), des proportions de biomarqueurs végétaux et des δD des n-C_{27}, n-C_{29} et n-C_{31} des sites de Beaurains et Porquericourt. IV1 et IV2 : intervalle de changements floristiques 1 et 2.

- Un pic de proportions de biomarqueurs de fougères est observé au-dessus du P_0 dans les deux sites (Fig. VIII.26), ce qui indiquerait un nouvel essor des fougères. Ainsi, Porquericourt et Beaurains montrent les mêmes successions de pics de proportions de biomarqueurs entre les échantillons de la fin du Paléocène et ceux du début de l'Eocène. En outre, la similitude des valeurs de P_{aq} entre les deux sites (autour de 0,35) dans cet intervalle suggère que les végétations des deux sites étaient relativement semblables et qu'elles ont subi les mêmes changements.

A partir des interprétations des données des deux sites, il est possible d'établir une chronologie des principaux changements de milieux de dépôt, floristiques et climatiques qui se sont produits à la fin du Paléocène et au début de l'Eocène dans le Noyonnais (Fig. VIII.27).

Il semble donc qu'à la fin du Paléocène, la plaine alluviale submergée du Noyonnais ait été soumise à des précipitations de plus en plus intenses. Cette tendance se poursuit jusqu'au début du PETM où elle entraîne l'essor des fougères, probablement aquatiques, dans une végétation jusque-là dominée par les angiospermes. La fin de l'initiation du PETM coïncide avec la mise en place d'un climat globalement plus sec aux saisons contrastées. Les crues du fleuve alimentant la plaine alluviale sont alors plus fortes, de sorte qu'elles apportent une quantité suffisante de nutriments pour permettre la prolifération d'algues dans une partie de l'environnement. Ensuite, la baisse progressive du niveau de base et de l'influence fluviatile ainsi que le climat plus humide permettent le développement d'une tourbière à Porquericourt. L'assemblage floristique, alors dominé par les macrophytes terrestres, montre de profonds changements liés à des variations de la hauteur d'eau et du régime des précipitations. Ces changements paléohydrologiques entraînent l'ennoiement de la tourbière et le retour à un environnement de plaine d'inondation submergée.

L'augmentation progressive de la hauteur d'eau, liée à une transgression marine, et la mise en place d'un climat plus sec aux saisons contrastées causent une modification de l'environnement de dépôt qui passe à un étang marqué par des proliférations algaires. Des changements importants affectent alors la végétation alentour, qui verra, *in fine*, le déclin des fougères. L'étang s'agrandit ensuite pour former un lac d'eau douce sursaturé en carbonates dissous et marqué par des apports détritiques de moins en moins importants. Finalement, la poursuite de la transgression permet l'installation d'un milieu lagunaire dans le Noyonnais.

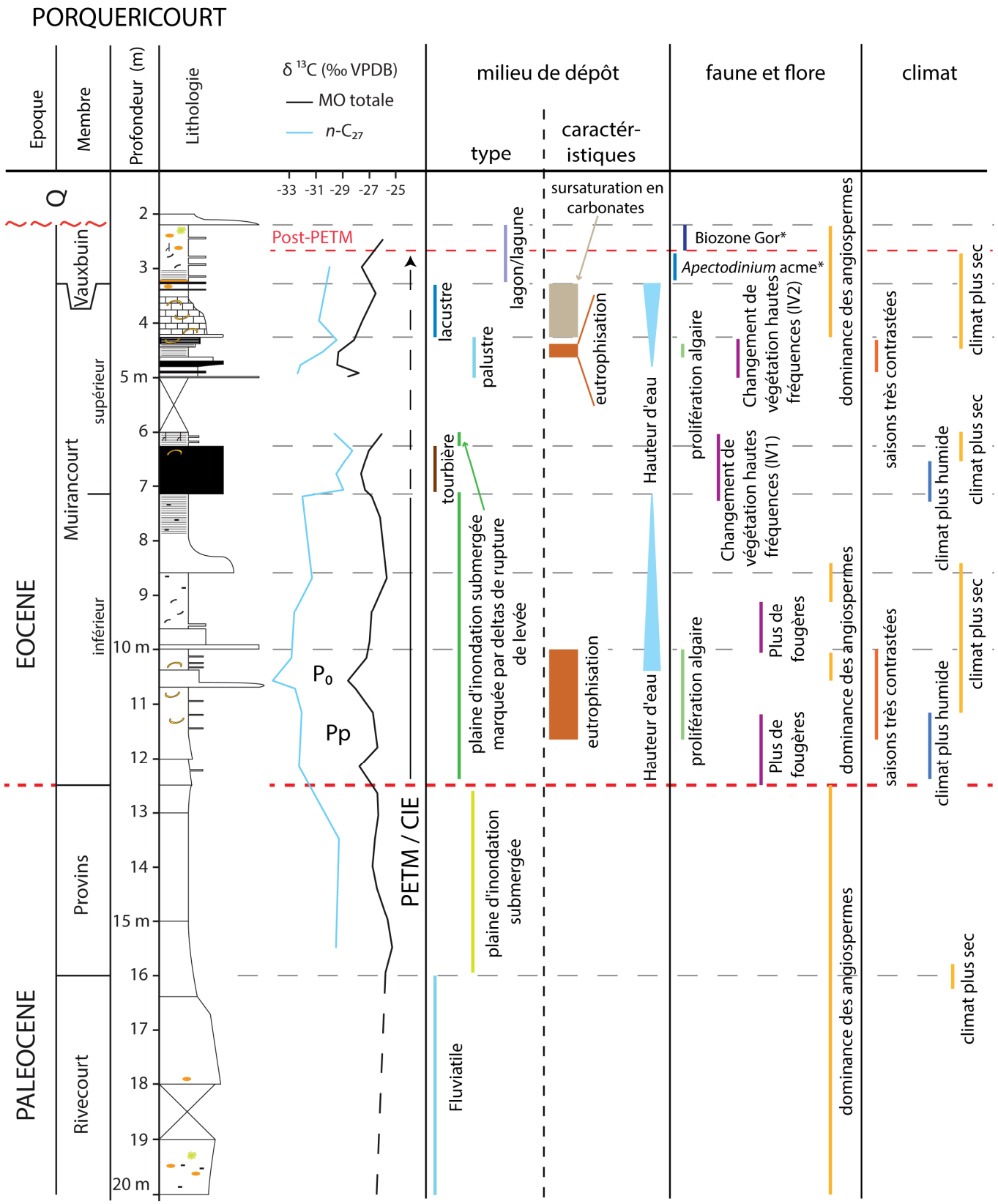


Figure VIII.27 : chronologie des principaux environnements de dépôts et des changements environnementaux et climatiques dans le Noyonnais autour de la limite Paléocène-Eocène comparés aux courbes de $\delta^{13}C$ de la MO totale et du *n*-C_{27} du forage de Porquericourt. * Iakovleva (comm. pers.)

Résumé du chapitre

Les données de Rock-Eval, de palynofaciès, de biomarqueurs moléculaires et d'isotopie ont permis de nombreuses interprétations paléoenvironnementales et paléoclimatiques pour chaque site étudié. Ces interprétations ont ensuite été synthétisées pour chaque secteur étudié.

Secteur du Cap d'Ailly

Au Cap d'Ailly, le Paléocène terminal est caractérisé par un environnement marécageux relativement fermé et soumis à une alternance de climats secs et humides causant des changements de végétation. Ces changements de végétation se poursuivent durant l'initiation du PETM, laquelle entraîne la mise en place d'un climat chaud et humide aux saisons plus contrastées. Cet accroissement de la saisonnalité provoque une augmentation des apports en nutriments dans le milieu, causant des proliférations algaire et l'eutrophisation du milieu marécageux. Ce dernier est ensuite marqué par des apports croissants d'eau marine, provoquant le déclin des algues d'eau douce. Le marécage saumâtre est alors caractérisé par l'établissement successif de végétations de plus en plus tolérantes à la salinité alors que le climat est désormais plus sec.

La transgression se poursuivant, le milieu marécageux fait place à une lagune saumâtre caractérisée par des apports détritiques de plus en plus importants coïncidant avec la mise en place d'un climat plus humide sur le continent. L'augmentation de la quantité de nutriments disponibles qui en résulte entraîne la prolifération de dinoflagellés hétérotrophes. Il s'ensuit une baisse du niveau marin relatif qui cause l'émersion du milieu et le développement d'un sol. Un second épisode transgressif ennoie de nouveau le secteur du Cap d'Ailly qui passe d'un milieu palustre à une lagune marquée par de forts apports détritiques causant la prolifération de dinoflagellés.

L'installation d'un climat plus humide à la saisonnalité accrue entraîne alors la mise en place, à terre, d'un système fluviatile débouchant sur la lagune du Cap d'Ailly, et caractérisé par des crues exceptionnelles régulières. Les apports du continent sont tels, que la MO de la lagune est composée d'une part importante d'algues d'eau douce et de débris végétaux. L'environnement s'approfondit ensuite peu à peu, jusqu'à correspondre à une mer ouverte, relativement profonde, dans un environnement de plateforme sous la limite de l'action des vagues de tempêtes.

Noyonnais

Dans le Noyonnais, le Paléocène terminal est caractérisé par un milieu sous influence fluviatile largement dominé par les angiospermes. Le climat, initialement sec, va devenir de plus en plus humide, et ce, jusqu'au début du PETM. L'environnement est alors une plaine d'inondation subaquatique marquée par l'essor des fougères. La fin de l'initiation du PETM coïncide avec la mise en place d'un climat plus sec à la saisonnalité accrue. Le fleuve voisin est alors marqué par des crues importantes apportant une quantité suffisante de nutriments pour causer des proliférations algaires dans la partie la plus proximale de la plaine d'inondation.

Ensuite, la baisse relative du niveau de base et de l'influence fluviatile et la mise en place d'un climat plus sec vont transformer une partie de la plaine d'inondation en tourbière dominée par les végétaux terrestres. La végétation montre alors de profonds changements, causés à la fois par des variations du niveau de base et de la quantité de précipitations reçue. Ces changements vont entraîner l'ennoiement progressif de la tourbière, qui devient une plaine d'inondation subaquatique. La transgression continuant, cette plaine laisse place à un étang marqué par des proliférations algaires, conséquences de a mise en place d'un climat à la saisonnalité accrue. Des changements importants affectent alors la végétation alentour, qui voit, *in fine*, le déclin des fougères. L'étang s'approfondit ensuite pour former un lac d'eau douce. Le climat relativement aride d'alors est responsable d'une évaporation intense, causant la sursaturation du lac en carbonates dissous, et donc, la précipitation de calcaire. Finalement, la poursuite de la transgression permet l'installation d'un milieu lagunaire dans le Noyonnais.

IX - Variabilité spatiale des effets du maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène

Grâce aux corrélations stratigraphiques effectuées dans le chapitre VII, les changements de milieu de dépôt, floristique et paléohydrologiques qui se sont produits à la limite P/E dans chaque secteur étudié peuvent être comparés. Cette comparaison est nécessaire pour déterminer l'impact du PETM à l'échelle régionale. De plus, les évènements qui s'avèrent régionaux peuvent aider à améliorer les corrélations entre les secteurs étudiés, voire entre les deux bassins. Dans la mesure où les sites du Phare d'Ailly et de Porquericourt présentent des changements paléohydrologiques et paléoenvironnementaux généralement similaires à ceux de Vasterival et de Beaurains, respectivement, ces deux forages sont considérés comme représentatifs de leur secteur respectif.

Pour avoir un aperçu de l'hétérogénéité des effets du PETM sur les environnements continentaux, une comparaison avec des données publiées d'autres sites d'Europe du Nord-Ouest et du monde sera ensuite effectuée.

IX.1 Comparaison des secteurs étudiés

Dans cette partie je me focaliserai d'abord sur les milieux de dépôt et les changements de végétation des deux secteurs étudiés, avant d'aborder les changements paléoclimatiques. Je discuterai ensuite de l'implication de ces comparaisons sur les corrélations entre Cap d'Ailly et Noyonnais. Enfin, je ferai une synthèse de tous les changements constatés dans ces deux secteurs.

IX.1.1 Evolution des milieux de dépôt et des végétations

La figure IX.1 présente les évolutions des milieux de dépôt et les changements floristiques des forages du Phare d'Ailly et de Porquericourt. Dans les deux sites, l'initiation du PETM (i.e. entre la limite P/E et le pic de $\delta^{13}C$ P_0) est marquée par un changement du milieu de dépôt accompagné de proliférations algaires caractéristiques d'un environnement eutrophique et d'apports détritiques saisonniers (Tyson, 1995 ; Batten, 1996 ; Guy-Ohlson, 1996). Si l'on y ajoute les nombreux calcrètes et les données palynologiques du bassin de Paris (Bignot, 1984 ; Cavagnetto, 2000 ; Thiry *et al*., 2006) et du Bassin de Dieppe-Hampshire (cf. partie V.2), il semblerait qu'une grande partie des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire ait été sujette à une plus forte saisonnalité au début du PETM.

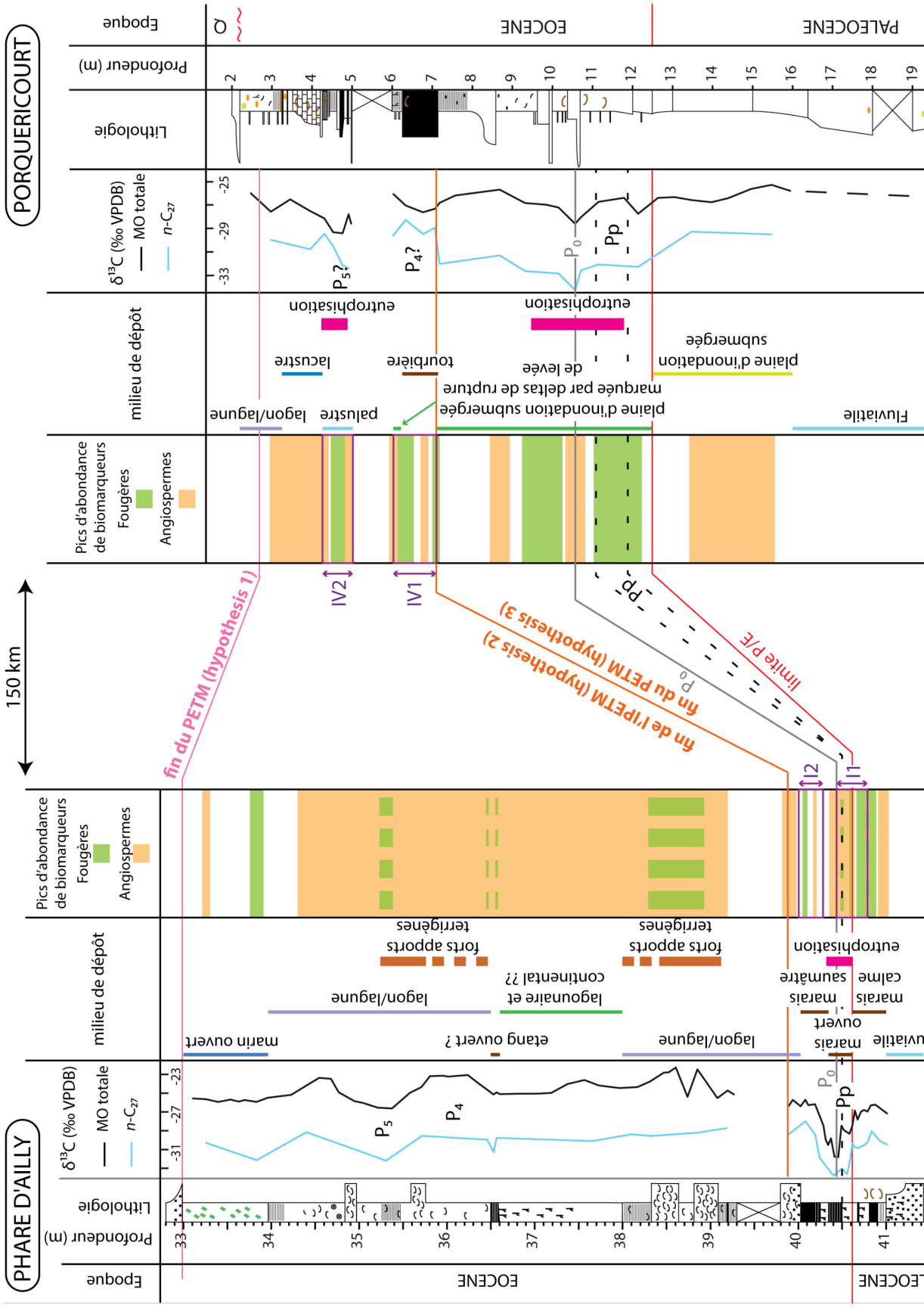


Figure IX.1 : Comparaisons des paléoenvironnements et des pics d'abondances des biomarqueurs de végétaux supérieur des sites du Phare d'Ailly et de Porquericourt. Pp et P_0 à P_5 : pics positifs et négatifs du $\delta^{13}C$. I1 et I2 : intervalles de changements floristiques au Cap d'Ailly; IV1 et IV2 : intervalles de changements floristiques à Porquericourt. IPETM : PETM isotopique

De plus, l'initiation du PETM est caractérisée dans les deux secteurs par une modification de l'assemblage floristique révélée par les biomarqueurs moléculaires (Fig. IX.1). Néanmoins, la nature et la fréquence de ces changements diffèrent d'un secteur à l'autre. Ainsi, dans le Noyonnais, le début du PETM est marqué par l'essor des fougères, un groupe qui semble plutôt décliner dans le secteur du Cap d'Ailly. Cette différence peut être liée à des spécificités propres à chaque environnement de dépôt (i.e. marécage et plaine d'inondation), comme le type de sol ou les variations du niveau de base. De plus, ces changements floristiques montrent une fréquence élevée et débutent dès la fin du Paléocène au Phare d'Ailly, ce qui n'est pas le cas dans le Noyonnais. Cette particularité peut être la conséquence d'une plus grande vulnérabilité aux changements environnementaux de la végétation du Cap d'Ailly de sorte que, par exemple, une légère modification de la quantité des précipitations entraîne un changement floristique. Il ne peut cependant pas être exclu que cette différence soit liée au faible pas d'échantillonnage dans le Noyonnais, qui empêcherait donc d'observer des changements floristiques à haute fréquence.

Dans les deux sites, le milieu de dépôt semble relativement stable jusqu'au-dessus du pic P_0, qui coïncide avec de fortes proportions de biomarqueurs d'angiospermes (Fig. IX.1).

Plus haut, l'intervalle I2 de changements floristiques au Cap d'Ailly n'est corrélé à aucun évènement semblable à Porquericourt (Fig. IX.1). Dans ce cas, si la différence de pas d'échantillonnage peut être évoquée pour expliquer cette dissemblance, il est plus probable que l'I2 corresponde à un changement floristique propre au secteur du Cap d'Ailly dans la mesure où il serait lié à l'augmentation de la salinité du milieu de dépôt, et qu'aucun indice allant dans ce sens n'a pu être constaté dans le Noyonnais, la transgression marine y parvenant plus tard.

De la même façon, les intervalles de changements floristiques IV1 et IV2, observés au niveau de ce qui semble être les pics P_4 et P_5 à Porquericourt, ne sont pas corrélés à des évènements similaires au Cap d'Ailly (Fig. IX.1). Il faut cependant relativiser cette différence car, à partir du pic P_4, le pas d'échantillonnage est plus faible au Phare d'Ailly qu'à Porquericourt. De plus, le milieu lagunaire du Phare d'Ailly capte des biomarqueurs provenant de tout le bassin versant du fleuve qui les a apportés jusqu'à la mer, tandis que les biomarqueurs retrouvés dans les faciès équivalent du Noyonnais sont vraisemblablement représentatifs d'une surface végétalisée beaucoup moins importante. Il serait donc hasardeux d'interpréter cette différence en termes paléofloristiques.

Toutefois, il faut noter que, dans les deux sites, un pic de proportions de biomarqueurs de fougères, coïncidant avec le pic négatif de $\delta^{13}C$ P_5, est corrélé à de plus forts apports détritiques (Fig. IX.1). Aussi, est-il possible que ces caractéristiques soient liées à un évènement régional.

IX.1.2 Paléoclimats

La comparaison des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ des sites du Phare d'Ailly et de Porquericourt est montrée Figure IX.2. Alors que la fin du Paléocène et le début du PETM, jusqu'au pic Pp, sont marqués par un climat de plus en plus humide dans le Noyonnais, les données du Phare d'Ailly indiquent des perturbations paléohydrologiques à haute fréquence au cours du même intervalle. Comme pour les changements de biomarqueurs observés dans ce même intervalle, ces changements à haute fréquence ont pu affecter le Noyonnais, mais la basse résolution des analyses à Porquericourt n'aurait pas permis de les observer. Aussi, si la limite P/E a bien été marquée par un changement du régime des précipitations dans les deux secteurs d'étude, est-il possible que les conséquences aient été différentes pour chaque secteur.

La comparaison des valeurs pré-CIE du $\delta^{13}C_{org}$ et du $\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ (Tableau IX.1) des deux secteurs étudiés montre des valeurs moins négatives dans le Noyonnais par rapport au Cap d'Ailly. Une différence similaire est constatée pour les valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ (Tableau IX.2). Ces données indiqueraient que dans le Noyonnais à la fin du Paléocène régnait un climat plus sec et/ou plus chaud comparé à celui du secteur du Cap d'Ailly (Meyers, 1997 ; Smith et Freeman, 2006 ; Smith *et al*., 2007 ; Feakins et Sessions, 2010)

	Cap d'Ailly		Noyonnais	
	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ (‰ VPDB)
moyenne pré-CIE	–26,6	–30,2	–25,9	–29,8
moyenne amplitude CIE	3,8	4,0	3,3	4,3
moyenne valeurs CIE post-P_0	–28,9	–32,5	–27,4	–32,0
moyenne amplitude Pp	0,85	1,55	0,95	1,35
maximum P_4*	–23,2	–29,6	–26,1	–28,3
amplitude P_4*	2,0	1,7	1,5	3,0
minimum P_5*	–26,7	–32,2	–28,5	–32,4
amplitude P_5*	3,5	2,6	2,4	2,6

Tableau IX.1 : Moyennes des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{n\text{-C27}}$ des principaux intervalles et maxima et minima des pics observés ainsi que leurs amplitudes dans les sites des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais. Les amplitudes sont calculées selon la méthode de Manners *et al*. (2013a ; cf. chapitre VI). * dans cette étude, les pics P_4 et P_5 ne sont observés qu'au Phare d'Ailly et à Porquericourt.

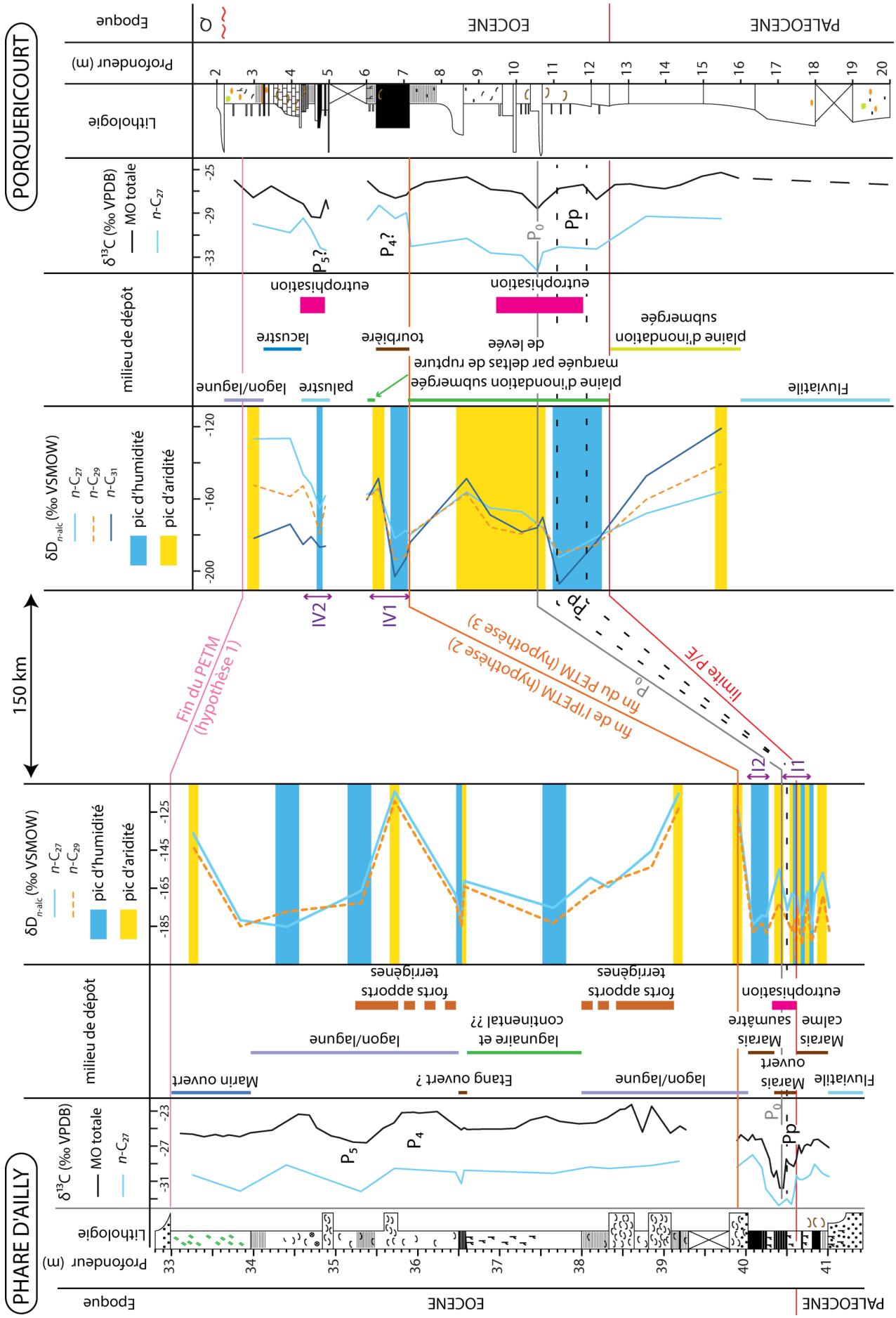


Figure IX.2 : Comparaisons des paléoenvironnements, des courbes de $\delta D_{n\text{-}alc}$ et des pics d'aridité des sites du Phare d'Ailly et de Porquericourt. Pp et P_0 à P_5: pics positifs et négatifs du $\delta^{13}C$. IPETM : PETM isotopique.

Dans les deux sites, le pic P_0 coïncide avec des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus positives (Fig. IX.2) indiquant un climat globalement plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Alors qu'à Porquericourt ces conditions climatiques semblent presque perdurer jusqu'à la fin de l'IPETM, au Phare d'Ailly elles sont entrecoupées d'un intervalle qui aurait été plus humide. Celui-ci coïncide avec l'environnement marécageux saumâtre de la fin du L1. Ce milieu étant connecté à la mer, il est probable que les végétaux alentours aient disposé d'eau en abondance, ce qui entraîne une baisse du δD des *n*-alcanes produits (Sachse *et al*., 2012). Il n'est pas improbable que les précipitations aient été alors moins abondantes, ce manque ayant pu être compensé par des apports d'eau de mer. Ainsi, est-il possible que l'intervalle entre le pic P_0 et la fin de l'IPETM ait été marqué par un climat globalement plus sec et aux saisons contrastées dans les secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais.

	$\delta D_{n\text{-C29}}$ (‰ VSMOW)	
	Cap d'Ailly	Noyonnais
moyenne pré-CIE	–166.1	–147.5
moyenne intervalle limite P/E - Pp	–171.4	–181.7
moyenne intervalle Pp - P_0	–174.4	–181.8
moyenne CIE	–173.6	–178.3
moyenne CIE post-P_0	–168.5	–168.4
moyenne post IPETM*	–162.2	–166.7

Tableau IX.2 : Moyennes des valeurs de $\delta D_{n\text{-C29}}$ des principaux intervalles observés dans les sites des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais. * Seuls les forages du Phare d'Ailly et de Porquericourt présentent des échantillons post-IPETM.

Les amplitudes du pic Pp sont comparables dans les deux secteurs étudiés (Tableau IX.1). Or, chacun de ces secteurs est marqué par des changements paléohydrologiques et paléofloristiques qui lui semblent propres. Ceci indique que malgré les différents changements qui ont lieu durant cet intervalle, le $\delta^{13}C$ de la MO végétale a évolué de façon similaire dans les deux secteurs étudiés, et donc que ces changements ne sont pas à l'origine du pic Pp. Une observation qui est en accord avec l'hypothèse plaidant pour une origine globale de ce pic positif du $\delta^{13}C$.

Entre le pic P_0 et la fin de l'IPETM, les valeurs moyennes de $\delta^{13}C$ sont sensiblement moins négatives et les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus négatives dans le Noyonnais qu'au Cap d'Ailly (Tableaux IX.1 et IX.2). Ceci indiquerait un climat globalement moins humide dans ce dernier secteur (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). La différence de valeurs de $\delta^{13}C$ observée dans cet intervalle ne peut donc être la conséquence d'une plus grande sécheresse à l'intérieur des terres (i.e. Noyonnais) que sur la côte (i.e. Cap

d'Ailly). En revanche, il est possible qu'elle soit due à des écarts de températures entre les deux régions, un climat plus chaud entraînant une plus forte évapotranspiration ainsi qu'une baisse du $\delta^{13}C$ de la MO produit par les végétaux supérieurs (Tappert *et al*., 2013). Ceci indiquerait qu'à la limite P/E, le secteur du Noyonnais était soumis à des températures plus élevées que celles du Cap d'Ailly.

Pour ce qui est des variations observées dans les SAOM inf. au Phare d'Ailly, il est difficile de les comparer à celles de Porquericourt à cause du manque de critères de corrélations.

Au Phare d'Ailly, il n'y a qu'une valeur de $\delta D_{n\text{-alc}}$ associée au pic P_4, empêchant ainsi la mise en évidence d'éventuelles corrélations entre changements paléohydrologiques et variations du $\delta^{13}C$. En revanche, à Porquericourt, le P_4 coïncide avec des pics négatifs et positifs de $\delta D_{n\text{-alc}}$, indiquant un changement des conditions paléohydrologiques (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). En outre, ce pic positif de $\delta^{13}C$ coïncide avec l'intervalle de changements floristiques IV1 (Fig. IX.2). Or, à Porquericourt, les valeurs de $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$ restant relativement stables malgré ces changements paléohydrologiques et floristiques (i.e. intervalle IV1), il semble que le P_4 ne soit pas causé par des changements climatiques et/ou floristiques locaux. Compte tenu du fait que ce pic a été identifié avec une amplitude similaire dans plusieurs sites du Bassin de Paris et d'Europe (Magioncalda, 2004), il est probable que le pic P_4 ait une cause régionale voire globale. Néanmoins, rien ne permet d'affirmer avec certitude s'il est contemporain ou non du PETM.

D'un point de vue climatique, il faut noter que le sommet du pic positif de $\delta^{13}C$ P_4 des deux sites est marqué par des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus positives (Fig. IX.2), qui indiqueraient un climat régional plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010).

L'excursion négative de $\delta^{13}C$ P_5 est caractérisée dans les deux sites par des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus négatives et similaires : environ –165 et –175 ‰, respectivement pour le *n*-C_{27} et le *n*-C_{29} (Fig. IX.2). Au Phare d'Ailly, le P_5 coïncide avec de fortes proportions d'algues d'eau douce et de dinoflagellés marins indiquant des apports terrigènes très importants dans le milieu lagunaire. A Porquericourt, ce pic est aussi corrélé à de fortes proportions de MO algaire correspondant à un milieu eutrophique caractérisé par de forts apports détritiques. Ces ressemblances suggèrent que le Pic P_5 a une cause régionale, voire globale, et qu'il correspond, dans les régions étudiées, à un intervalle globalement plus humide et aux saisons contrastées, avec une saison humide tout particulièrement marquée, engendrant de fortes crues des rivières.

Il faut toutefois noter qu'une augmentation des quantités de précipitations entraîne généralement une baisse du $\delta^{13}C$ de la MO produite par les végétaux (Tyson, 1995 ; Meyers, 1997). Or, le P_5 coïncidant avec des $\delta D_{n\text{-alc}}$ plus négatives dans les deux secteurs étudiés (Fig. IX.2), il est possible qu'il résulte de précipitations plus abondantes dans le Bassin de Paris et pas d'un changement global. Il faut donc rester prudent avant de corréler cette excursion négative P_5 avec celle observée dans d'autres sites, comme à Kallo en Belgique

(Magioncalda, 2004). Une meilleure résolution des analyses $\delta D_{n\text{-alc}}$ dans les secteurs étudiés pourrait permettre de vérifier le caractère régional ou global du P_5.

Le dernier échantillon d'âge PETM (selon l'hypothèse 1) de chaque site est caractérisé par des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ très positives indiquant un climat plus sec (Smith et Freeman, 2006 ; Feakins et Sessions, 2010). Néanmoins, les données actuelles ne sont pas suffisantes pour déterminer si ces deux échantillons ont un âge comparable.

Enfin, il faut noter que les moyennes des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ post-IPETM sont comparables pour les deux sites (Tableau IX.2). Les *n*-alcanes des sédiments lagunaires du Cap d'Ailly proviennent d'un bassin versant plus étendu que ceux des sédiments lacustres et palustres du Noyonnais (cf. chapitre VIII). Les valeurs de δD des premiers intègreraient donc les conditions paléohydrologiques de tout ce bassin. Or, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ post-IPETM comparables dans les deux sites suggèrent que les conditions paléohydrologiques étaient similaires dans le Noyonnais et dans le bassin versant susmentionné.

Ces comparaisons ont donc mis en évidence d'autres critères de corrélations entre les deux secteurs étudiés, de sorte qu'il est nécessaire de mettre à jour les corrélations effectuées dans les chapitre VII.

IX.1.3 Mise à jour des corrélations stratigraphiques

Grâce aux interprétations paléoenvironnementales et paléoclimatiques, les pics P_4 et P_5 ont été reconnus comme ayant une origine régionale ou globale. Ils peuvent donc être utilisés comme critères de corrélations entre les deux secteurs étudiés (Fig. IX.3). Dans cette figure, les forages du Phare d'Ailly et de Porquericourt sont considérés comme représentatifs de leur secteur respectif.

L'une des caractéristiques mise en évidence par cette figure est la différence d'épaisseur de l'intervalle situé entre la fin de l'IPETM et le début du pic P_4 : 10 cm dans le Noyonnais, 3,5 m au Cap d'Ailly (Fig. IX.3). Cette différence peut être expliquée par un taux de sédimentation bien plus important au Phare d'Ailly pendant cet intervalle, voire la présence d'un hiatus à Porquericourt. Il est aussi possible que la fin de l'IPETM (ou fin du PETM de l'hypothèse 3) soit mal placée dans le forage du Phare d'Ailly. Ainsi, au regard des données isotopiques de Porquericourt et de travaux antérieurs (Magioncalda, 2004), elle serait située immédiatement sous le pic P_4, à la limite entre complexe ligniteux L2 et SAOM sup.

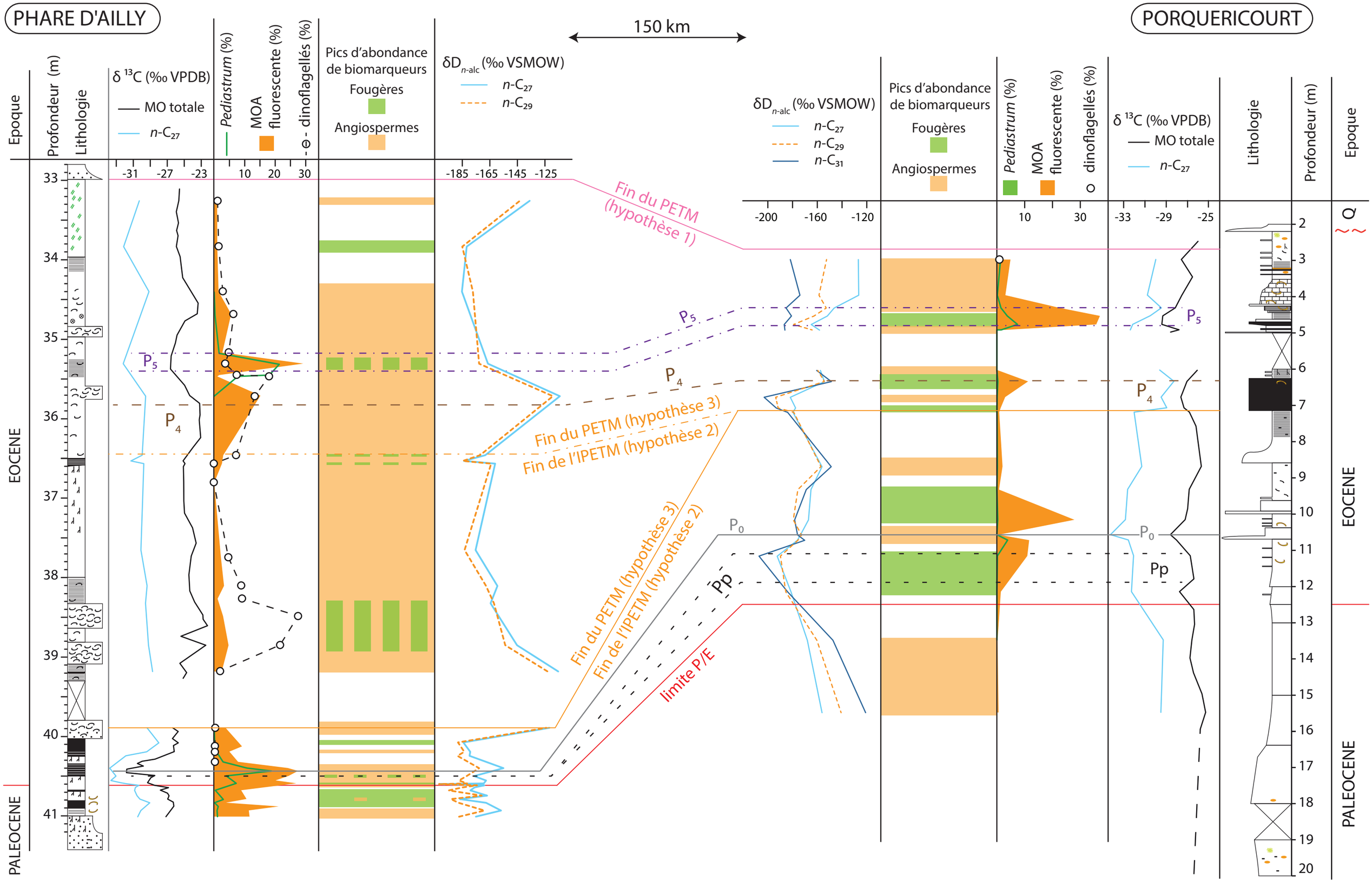


Figure IX.3: tentatives de corrélations entre les forages du Phare d'Ailly et de Porquericourt, respectivement représentatifs de la zone du Cap d'Ailly et du Noyonnais. Les corrélations sont basées sur les données isotopiques (δ ^{13}C et δD), de paynofaciès, des biomarqueurs de végétaux supérieurs et les hypothèses énoncées dans la partie VII.2. Pp, P_0, P_1, P_4 et P_5 : pics de δ ^{13}C correspondant à des évènements discutés dans le texte. IPETM : Isotope Paleocene.Eocene Thermal Maximum

En gardant cette hypothèse, une mise à jour de la séquence isotopique synthétique proposée par Magioncalda (2004), pour les sites sparnaciens du Sud de la Mer du Nord, peut être effectuée (Fig. IX.4). Cette séquence reprend ainsi les pics dont l'origine a été considérée comme régionale voire globale : Pp, P_0, P_4 et P_5. Par rapport à la séquence isotopique établie par Magioncalda (2004), les pics négatifs P_1 et P_3 ainsi que le pic positif P_2 n'ont pas été intégrés, car non-visibles dans les sites du Noyonnais, ce qui empêche de vérifier leur origine régionale, et donc, leur pertinence en tant que critère de corrélation. Pour ce faire, il faudrait effectuer des analyses à plus haute résolution sur les échantillons du forage de Porquericourt.

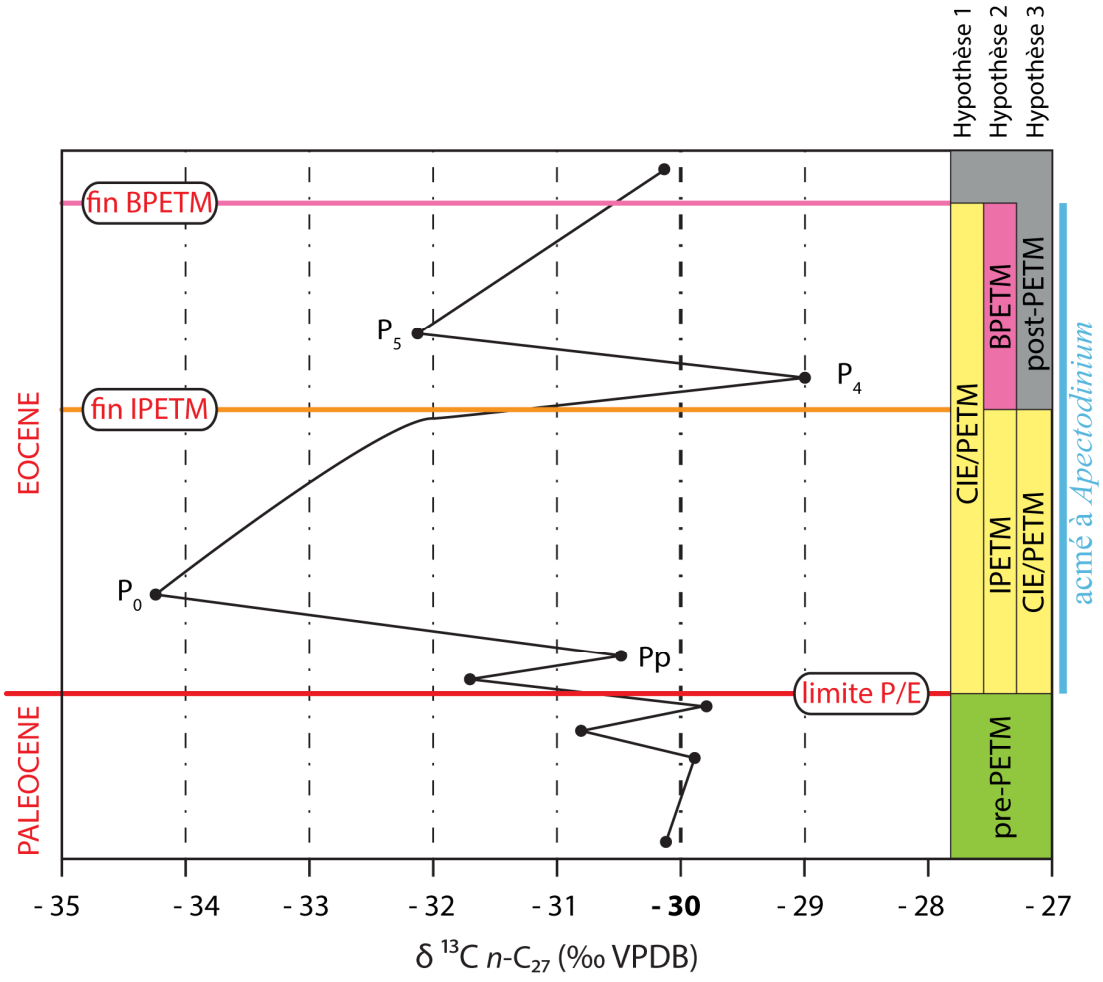


Figure IX.4 : séquence isotopique synthétique pour les secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais et extension de l'acmé à *Apectodinium*. La courbe correspond ici aux valeurs moyennes de $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ pour chaque pic et intervalle des deux secteurs étudiés. Les hypothèses font références à celles énoncées au chapitre VII. Les pics Pp, P_0, P_4 et P_5 correspondent à des évènements discutés dans le texte. Il n'y a pas d'échelle verticale.

Grâce à cette séquence synthétique, une corrélation rapide des différentes unités lithostratigraphiques des sites d'étude peut être effectuée (Fig. IX. 5). L'étude isotopique des faciès sparnaciens du Sud de la Mer du Nord ayant révélé plusieurs localités avec une telle forme de la courbe du $\delta^{13}C$ (Thiry et Dupuis, 1998 ; Magioncalda, 2004), cette séquence peut aussi être utilisée pour corréler ces sites à ceux étudiés ici (cf. partie IX.2).

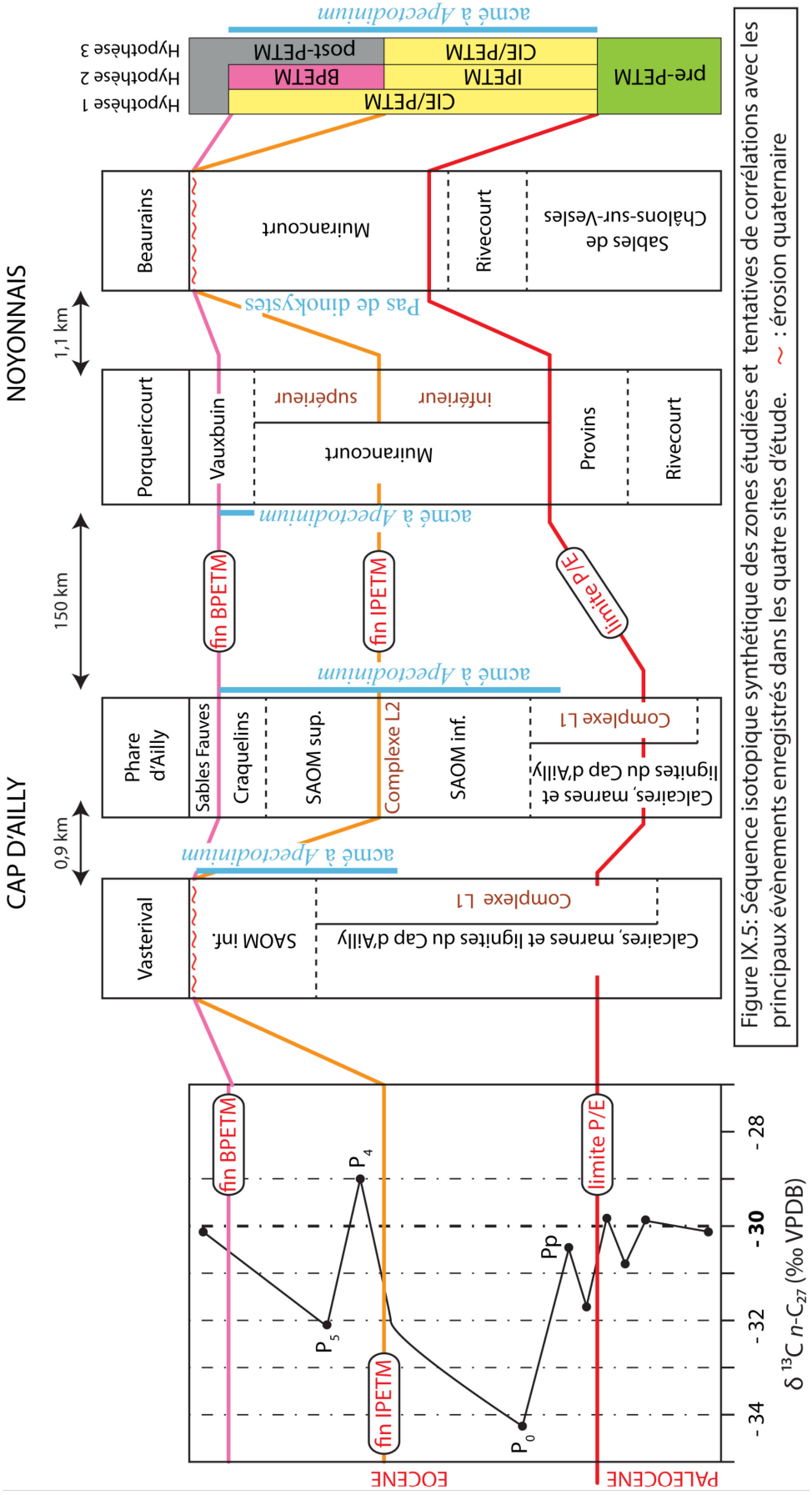


Figure IX.5: Séquence isotopique synthétique des zones étudiées et tentatives de corrélations avec les principaux évènements enregistrés dans les quatre sites d'étude. ~ : érosion quaternaire

IX.1.4 Synthèse des changements environnementaux et climatiques à la limite Paléocène-Eocène au Cap d'Ailly et dans le Noyonnais

Disposant d'un outil de corrélation, je peux désormais synthétiser les changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux qui se sont produits autour de la limite Paléocène-Eocène dans les secteurs étudiés (Fig. IX.6).

D'un point de vue régional, les principaux changements sont concentrés sur deux intervalles :

- le premier s'étend du Paléocène terminal jusqu'au-delà du pic P_0 (Fig. IX.6), et est très vraisemblablement lié au PETM. A l'échelle régionale, la fin du Paléocène est surtout marquée par un changement des conditions paléohydrologiques. Ensuite, pendant l'initiation du PETM, les environnements de la région sont caractérisés par des proliférations algaires et un climat à plus forte saisonnalité. Cet intervalle coïncide aussi avec des changements de végétation, des milieux de dépôts et des microclimats, changements dont les natures diffèrent d'un site à l'autre (voir plus bas). Peu avant le pic P_0, cette partie de l'Europe est marquée par des conditions plus arides.

- Le deuxième s'étend de la fin de l'IPETM jusqu'au-delà du pic P_5 (Fig. IX.6). Il est surtout marqué par une succession de changements paléohydrologiques et de milieux de dépôt dans les deux secteurs. A cela, il faut ajouter, pour le Pic P_5 des proliférations d'algues d'eau douce, liées à une plus forte saisonnalité, une plus grande proportion de fougères et la mise en place d'un climat plus humide aux saisons contrastées.

D'un point de vue local, les deux intervalles de changements susmentionnés sont représentés par plusieurs changements d'ordre climatiques et environnementaux. Ainsi, le changement paléohydrologique régional à la limite P/E s'exprime par des perturbations climatiques à haute fréquence au Cap d'Ailly et l'établissement d'un climat plus humide dans le Noyonnais. De même, le changement floristique évoqué à la limite P/E n'est pas le même dans les deux secteurs : changements à haute fréquence de la végétation pour le Cap d'Ailly et essor des fougères dans le Noyonnais. **Ces éléments indiquent que, si le PETM a eu des conséquences climatiques et environnementales importantes dans la région, l'effet de celui-ci diffèrera d'un secteur à l'autre, et ce malgré leur relative proximité à l'échelle du continent.**

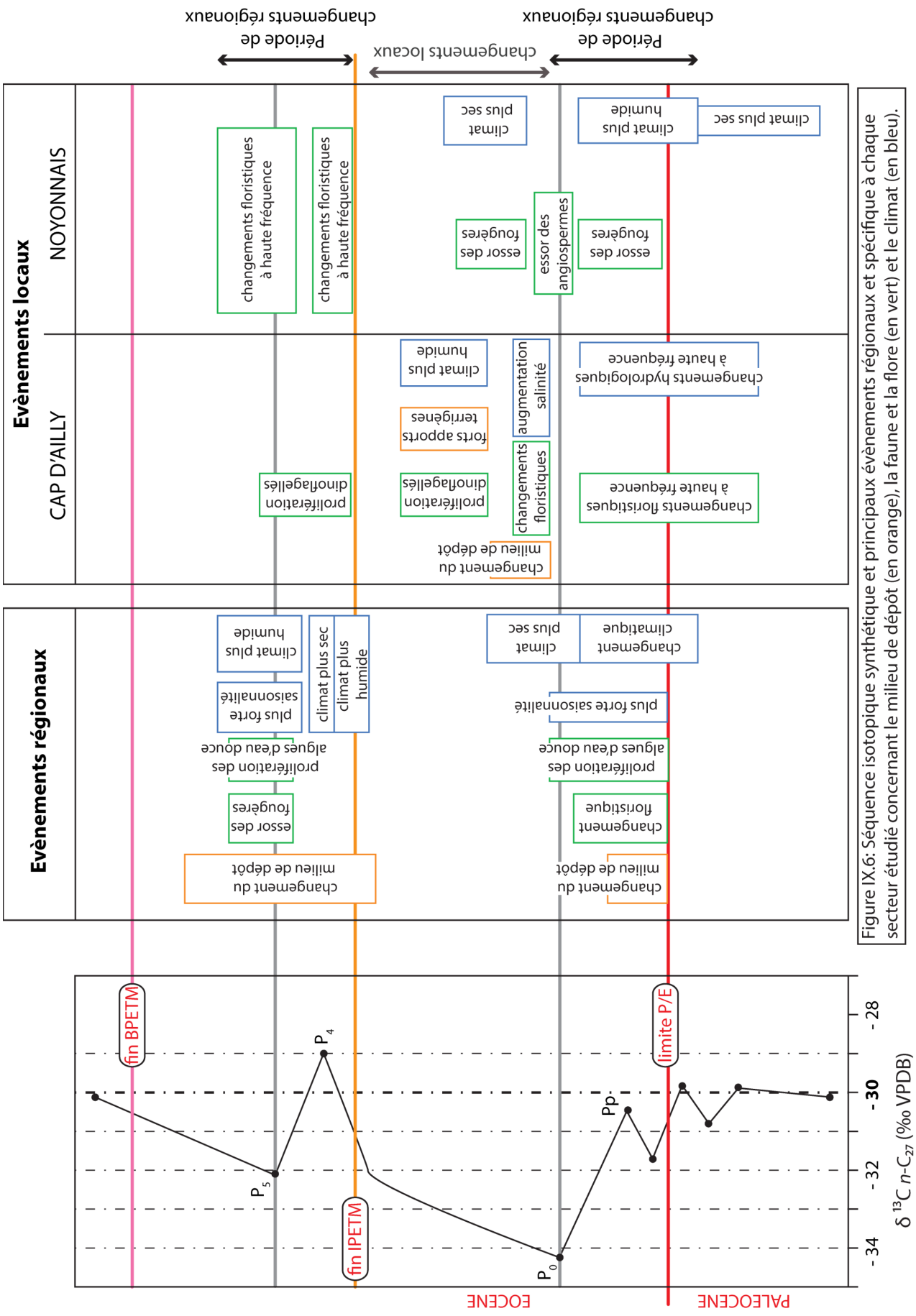


Figure IX.6: Séquence isotopique synthétique et principaux évènements régionaux et spécifique à chaque secteur étudié concernant le milieu de dépôt (en orange), la faune et la flore (en vert) et le climat (en bleu).

Il faut noter que ces deux intervalles sont principalement corrélés à des excursions négatives du $\delta^{13}C$ (CIE et P_5 ; Fig. IX.6). Si le premier correspond à l'évènement global qu'est le début du PETM, l'origine du deuxième doit être précisée, ne serait-ce qu'en vérifiant qu'elle n'est pas la conséquence du climat plus humide qui se met en place durant cette phase. Il n'est toutefois pas exclu que l'excursion négative P_5 soit liée à un évènement global, potentiellement inclus dans le PETM.

L'intervalle situé entre les deux phases de changements régionaux est marqué par plusieurs évènements locaux, principalement dans le secteur du Cap d'Ailly (Fig. IX.6). Dans ce secteur, les conséquences de la transgression marine marquant la fin du L1 (p. ex. augmentation de la salinité) sont situées à la base de cet intervalle. Ces conséquences ne sont d'ailleurs corrélées qu'à de rares changements floristiques dans le Noyonnais, indiquant que la transgression n'a eu qu'un impact limité sur les environnements de ce secteur.

La suite de cet intervalle intermédiaire est caractérisée par un climat plus humide et de forts apports terrigènes dans la lagune des SAOM inf. du Cap d'Ailly (Fig. IX.6). L'absence d'indicateurs de telles conditions dans les sites du Noyonnais peut être expliquée par une différence des conditions paléohydrologiques des deux secteurs. **Ces éléments suggèrent que le climat régional est resté relativement stable durant cet intervalle, contrairement au microclimat propre à chaque secteur.**

Enfin le deuxième intervalle de changements régionaux n'est pas marqué par de profondes différences entre les deux secteurs (Fig. IX.6). En effet, l'absence de dinoflagellés marins dans le Noyonnais et celle de changements floristiques à hautes fréquence dans le Cap d'Ailly peuvent être expliquées par le type de milieu de dépôt de chaque secteur : un lagon pour le Cap d'Ailly qui est relativement stable par rapport au milieu palustre à lacustre du Noyonnais. Ces différences exclues, tous les changements coïncidant avec cet intervalle sont partagés par les deux secteurs. **Ceci appuie l'hypothèse suggérant que les secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais étaient marqués par des systèmes fluviatiles semblables pendant cet intervalle, la MO se déposant au Cap d'Ailly ayant des propriétés similaires à celle du Noyonnais. De plus, ceci indique que le régime de précipitations régnant à l'intérieur des terres a été profondément modifié, provoquant ainsi des changements environnementaux importants, telle l'eutrophisation de certains milieux.**

Les comparaisons des évolutions environnementales et climatiques des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais a d'abord permis l'amélioration des corrélations inter-secteurs, notamment en prouvant le caractère régional, voire global, des pics de $\delta^{13}C$ P_4 et P_5 définis par Magioncalda (2004), et entraînant une révision des hypothèses d'extension du PETM et de la CIE au Cap d'Ailly énoncées au chapitre VII.

Ces comparaisons ont aussi révélé deux intervalles de changements majeurs régionaux autour de la limite Paléocène-Eocène. Le premier, qui coïncide avec la limite P/E et le début du PETM, est marqué par la mise en place d'un climat à plus forte saisonnalité entraînant des proliférations algaires dans les deux secteurs. Elles sont accompagnées de modifications paléohydrologiques, paléofloristiques et du milieu de dépôt. Néanmoins, la nature de ces changements est variable d'une région à l'autre, indiquant une végétation et un microclimat propre à chacune.

Le second intervalle de changements majeurs régionaux s'étend de la fin de l'IPETM de l'hypothèse 2, à au-delà du pic P_5. Il est d'abord caractérisé par des changements des milieux de dépôt et des changements paléohydrologiques à haute fréquence, suivis par la mise en place d'un climat plus humide aux saisons contrastées. Celui-ci coïncide avec la prolifération d'algues d'eau douce et des changements floristiques importants sur le continent, ainsi que des proliférations de dinoflagellés en mer. Ces similitudes seraient le résultat de la mise en place régionale de réseaux fluviatiles marqués par de fortes crues régulières. Si ces changements sont probablement le reflet d'une perturbation climatique majeure régionale, voire globale, aucun élément ne permet actuellement d'affirmer avec certitude si elle est contemporaine du PETM ou pas.

Ces deux intervalles de changements régionaux sont entrecoupés d'une phase caractérisée par des changements climatiques et environnementaux locaux. Ceux-ci seraient marqués par une stabilité du climat régional et seraient causés par des changements des microclimats et, pour le Cap d'Ailly, par la transgression marine qui a lieu à ce moment.

Afin d'avoir une vision plus globale des changements dus au PETM, une comparaison des conséquences de cet évènement en domaine continental à l'échelle globale doit être effectuée.

IX.2 Comparaison avec d'autres études de la limite Paléocène-Eocène en Europe du Nord-Ouest

Des études isotopiques et stratigraphiques ont mis en évidence que plusieurs sites sparnaciens de l'Europe du Nord-Ouest présentaient une courbe isotopique complexe avec une succession de pics positifs et négatifs au sein même de la CIE (Sinha, 1997 ; Thiry et Dupuis, 1998 ; Magioncalda, 2004 ; Thiry *et al*., 2006). Sont notamment concernés les pics P_4 et P_5, définis dans le secteur du Cap d'Ailly (Magioncalda, 2004), et observés à Porquericourt. Si certaines de ces anomalies isotopiques sont probablement d'origine locale, les résultats obtenus au cours de cette thèse ont montré le caractère au moins régional des pics P_4 et P_5. En

faisant le postulat que les pics identifiés comme étant les P_4 et P_5 dans plusieurs sites d'Europe par Magioncalda (2004) correspondent effectivement à ceux discutés plus haut, la séquence isotopique synthétique (Fig. IX.4) peut être appliquée pour corréler ces sites entre eux. Même si, en toute rigueur, il faudrait utiliser pour tous les sites des courbes du $\delta^{13}C_{n\text{-alc}}$, au vu des amplitudes comparables de ces deux pics dans les courbes du $\delta^{13}C_{org}$ de chacun des sites reportés ici, cette hypothèse ne semble pas invraisemblable.

Une tentative de reconstitution des évolutions paléogéographiques et paléoclimatiques de l'Europe du Nord-Ouest a alors été effectuée en s'intéressant à 4 intervalles clés : le Paléocène terminal (Fig. IX.7a), le début de la CIE (Fig. IX.7b), le pic P_4 (Fig. IX.7c) et le pic P_5 (Fig. IX.7d).

Au Paléocène terminal, les reconstitutions paléoenvironnementales indiquent qu'une grande partie de la région est marquée par un milieu de dépôt continental (Fig. IX.7a). Ainsi, le bassin de Paris est-il caractérisé par des réseaux fluviatiles à plaine d'inondation, comme dans le Noyonnais, qui sont éventuellement connectés à des lacs dans l'arrière-pays. Les Bassins de Londres et de Dieppe-Hampshire semblent alors dominés par un marécage côtier.

D'un point de vue paléoclimatique, cet intervalle est marqué par une disparité des conditions paléohydrologiques (Fig. IX.7a). Ainsi, à Cobham, dans le Bassin de Londres, un climat relativement sec à forte saisonnalité est indiqué par l'apparition d'une végétation de savane adaptée à des feux de forêts saisonniers (Collinson *et al*., 2007 ; 2009). En revanche, le secteur du Cap d'Ailly est plutôt marqué par un régime des précipitations très variable indiqué par des changements à haute fréquence des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$. Ce même δD indique un climat relativement sec dans le Noyonnais, en accord avec la présence de calcrètes à l'ouest du bassin de Paris, ces derniers plaidant aussi pour une saisonnalité plus importante durant cet intervalle (Thiry *et al*., 1998 ; 2006).

A la limite P/E, au début de la CIE (Fig. IX.7b), la région est encore dominée par les environnements continentaux majoritairement fluviatiles et marécageux. Il faut toutefois noter que, dans le Bassin belge (sites côtiers de Doel et Kallo), le début d'une phase transgressive se traduit par le dépôt de sédiments lagunaires (Steurbaut *et al*., 2003).

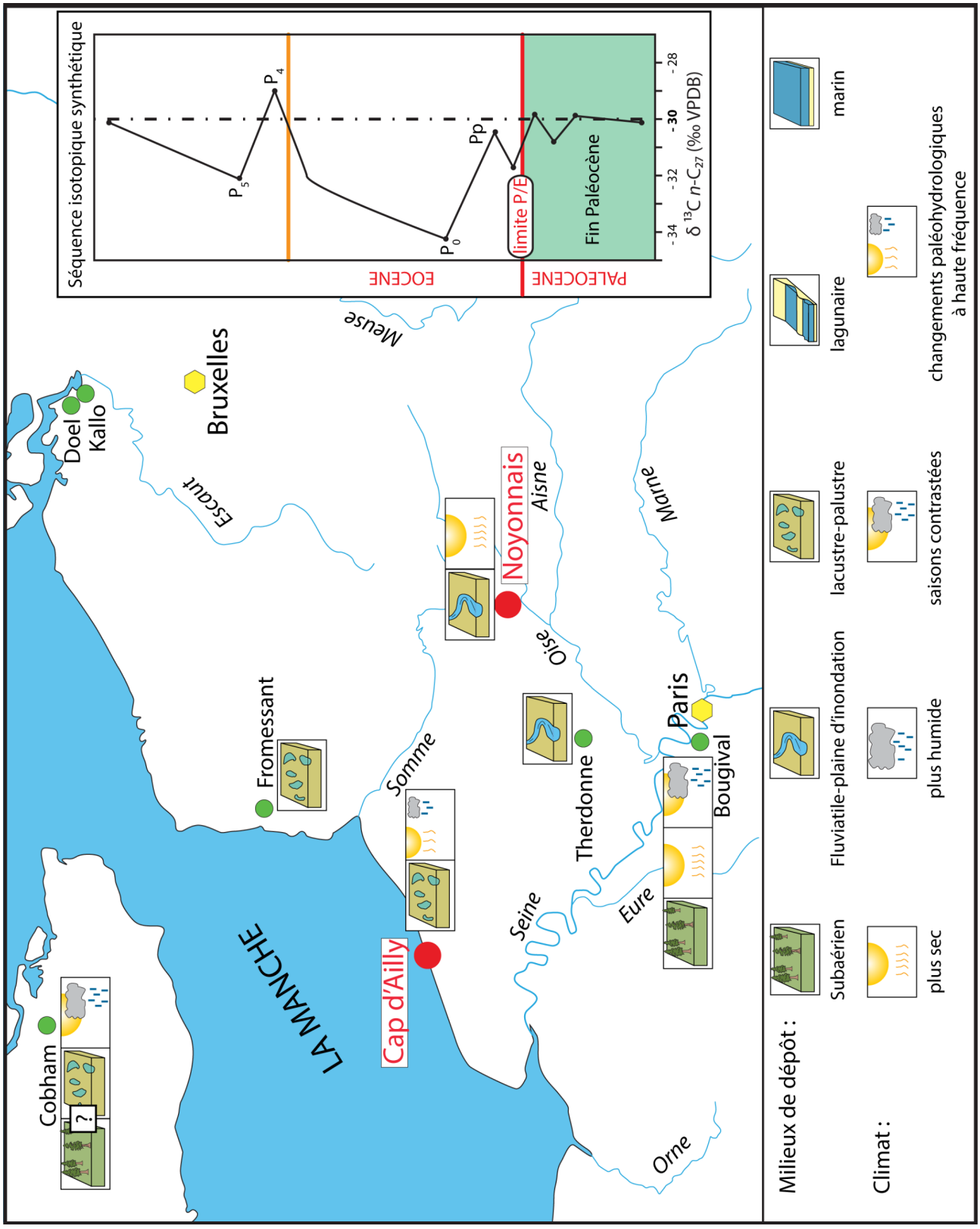


Figure IX.7a : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de l'Europe du Nord-Ouest au Paléocène terminal. Les points rouges correspondent aux secteurs étudiés dans cette thèse, les points verts à des sites présentés dans des études antérieures. Pour ces derniers, les interprétations sont basées sur les données de Thiry *et al*. (1998), Steurbaut *et al*. (2003), Magioncalda (2004) et Collinson *et al*. (2007 ; 2009). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux intervalles antérieurs et/ou postérieurs. '' ?'' : incertitude sur les interprétations.

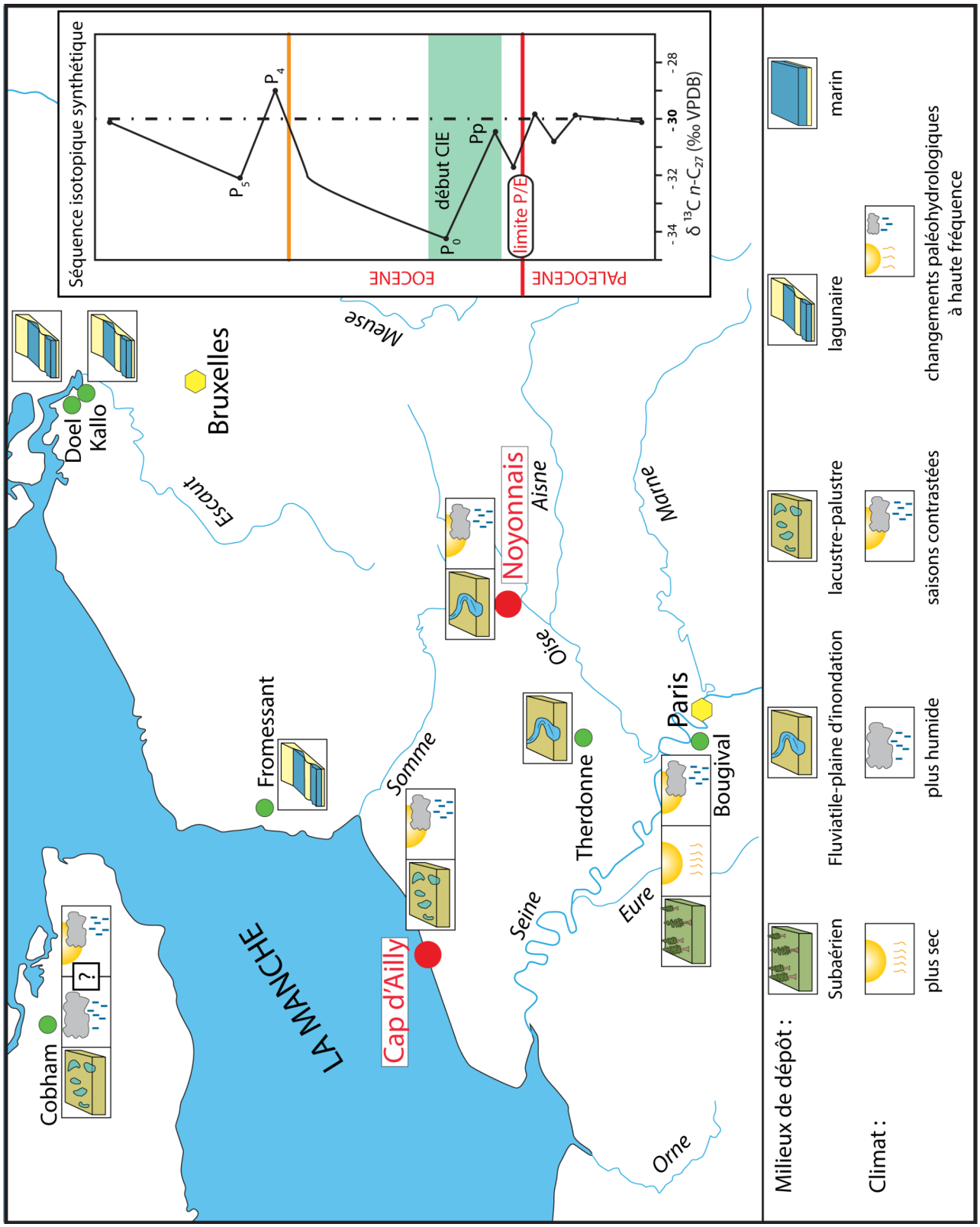


Figure IX.7b : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de l'Europe du Nord-Ouest au début de la CIE. Les points rouges correspondent aux secteurs étudiés dans cette thèse, les points verts à des sites présentés dans des études antérieures. Pour ces derniers, les interprétations sont basées sur les données de Thiry *et al*. (1998), Steurbaut *et al*. (2003), Magioncalda (2004) et Collinson *et al*. (2007 ; 2009). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux intervalles antérieurs et/ou postérieurs. '' ?'' : incertitude sur les interprétations.

Pendant cet intervalle, tous les sites présentant des données d'ordres paléoclimatiques indiquent un climat aux saisons contrastées en Europe du Nord-Ouest (Fig IX.7b). Dans le Bassin de Londres, si la végétation adaptée à des feux de forêts réguliers disparaît, elle laisse place à une flore de milieu humide caractéristique d'un climat à la saisonnalité marquée (Collinson *et al*., 2009). Il est aussi intéressant de noter que, comme au Cap d'Ailly, un déclin des fougères est constaté au début du PETM dans ce site (Collinson *et al*., 2009). Au Cap d'Ailly et dans le Noyonnais, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ et les indices de proliférations algaires et d'eutrophisation du milieu amènent à la même conclusion. Enfin, le développement de calcrètes à l'Ouest du bassin de Paris est un bon indicateur d'un climat à la saisonnalité très marquée (Thiry *et al*.,2006). Il semble ainsi que le début du PETM coïncide avec un climat caractérisé par une variabilité saisonnière importante dans toute la région.

Après un cycle de transgression-régression, une nouvelle phase de transgression, contemporaine du Pic de $\delta^{13}C$ P_4, se produit. Elle se traduit par des dépôts globalement marins et lagunaires en Europe du Nord-Ouest (Fig. IX.7c), de sorte que parmi les sites reportés ici et dans l'étude de Magioncalda (2004), seul le secteur du Noyonnais reste clairement continental pendant cet intervalle.

Malheureusement, le manque de données d'ordre paléoclimatique pour cet intervalle ne permet pas d'avoir un aperçu de l'hétérogénéité (ou de l'homogénéité) des conditions climatiques. Néanmoins, les données $\delta D_{n\text{-alc}}$ des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais suggèrent qu'une grande partie des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire était probablement soumis à des changements paléohydrologiques à haute fréquence à ce moment.

Enfin, dans toute l'Europe du Nord-Ouest, les paléoenvironnements deviennent plus proximaux pendant l'intervalle correspondant au Pic P_5 comparé à celle du Pic P_4 (Fig. IX.7d), traduisant une phase de régression. Ainsi, à Kallo, la lagune laisse place à un environnement palustre-lacustre, tandis que dans l'Ouest du bassin de Paris, cet intervalle coïncide avec une nouvelle phase de développement de paléosols (Magioncalda, 2004).

Ces changements de milieux de dépôt coïncident avec la mise en place d'un climat globalement plus humide et aux saisons contrastées dans une partie des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire (Fig. IX.7d), comme le montrent les fortes proportions de MO algaire, les forts apports détritiques et les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ des secteurs du Cap d'Ailly et du Noyonnais. Il est intéressant de noter que dans le forage de Kallo, en Belgique, ce Pic P_5 est accompagné de fortes proportions d'algues *Pediastrum* (Steurbaut *et al*., 2003), indiquant un milieu eutrophique et une saisonnalité très marquée (Tyson, 1995). Ces données suggèrent donc que le changement paléoclimatique qui a lieu à ce moment n'est pas restreint au bassin de Paris, mais qu'il impacte aussi le Bassin de Dieppe-Hampshire et au moins une partie du Bassin belge, renforçant l'idée qu'un évènement régional, voire global, est lié à cette anomalie négative du $\delta^{13}C$.

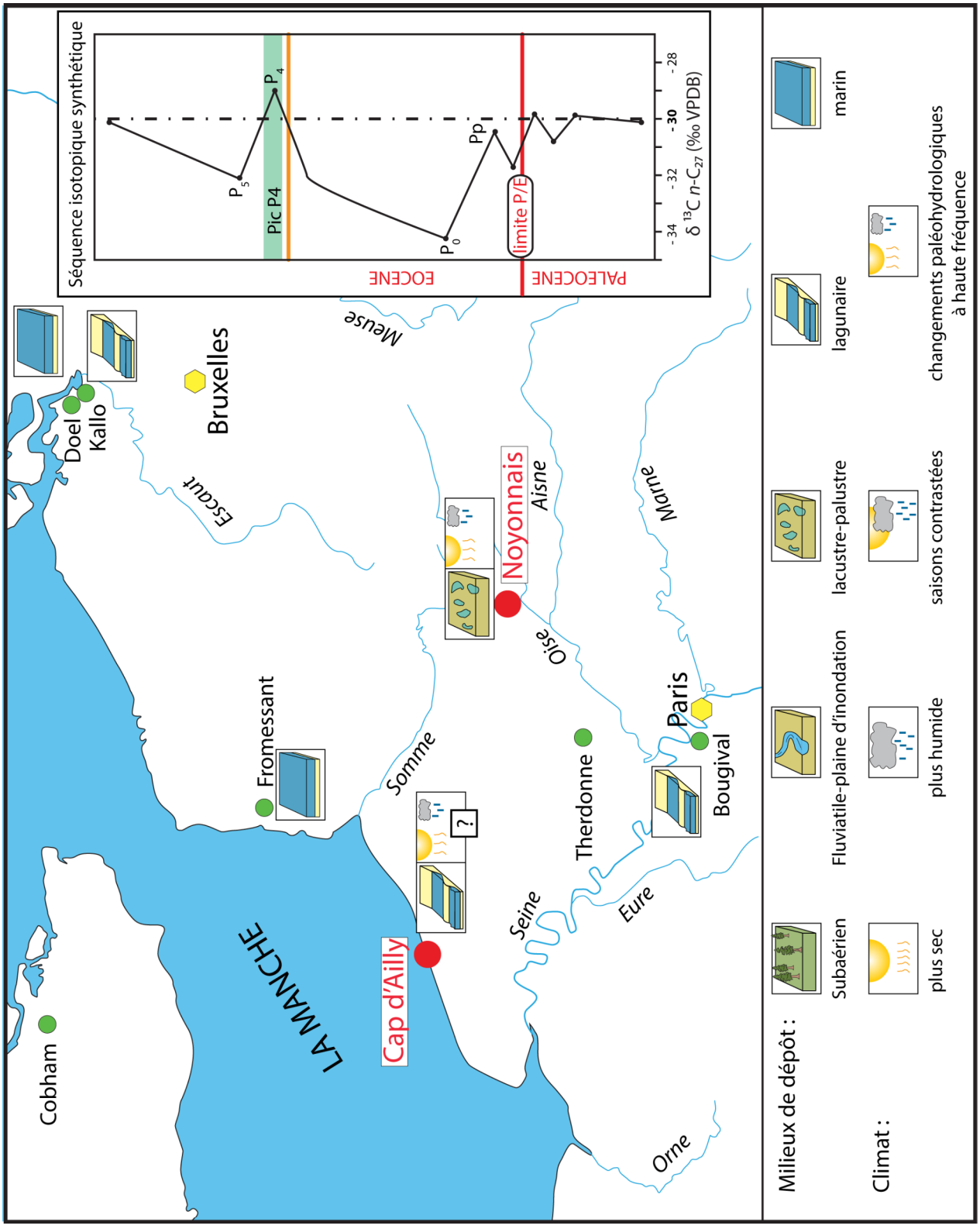


Figure IX.7c : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de l'Europe du Nord-Ouest au début de l'Eocène (Pic P_4). Les points rouges correspondent aux secteurs étudiés dans cette thèse, les points verts à des sites présentés dans des études antérieures. Pour ces derniers, les interprétations sont basées sur les données de Thiry *et al*. (1998), Steurbaut *et al*. (2003), Magioncalda (2004) et Collinson *et al*. (2007 ; 2009). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux intervalles antérieurs et/ou postérieurs. '' ?'' : les conditions paléohydrologiques dans le secteur du Cap d'Ailly reflètent probablement celles de l'intérieur des terres (cf. chapitre VIII)

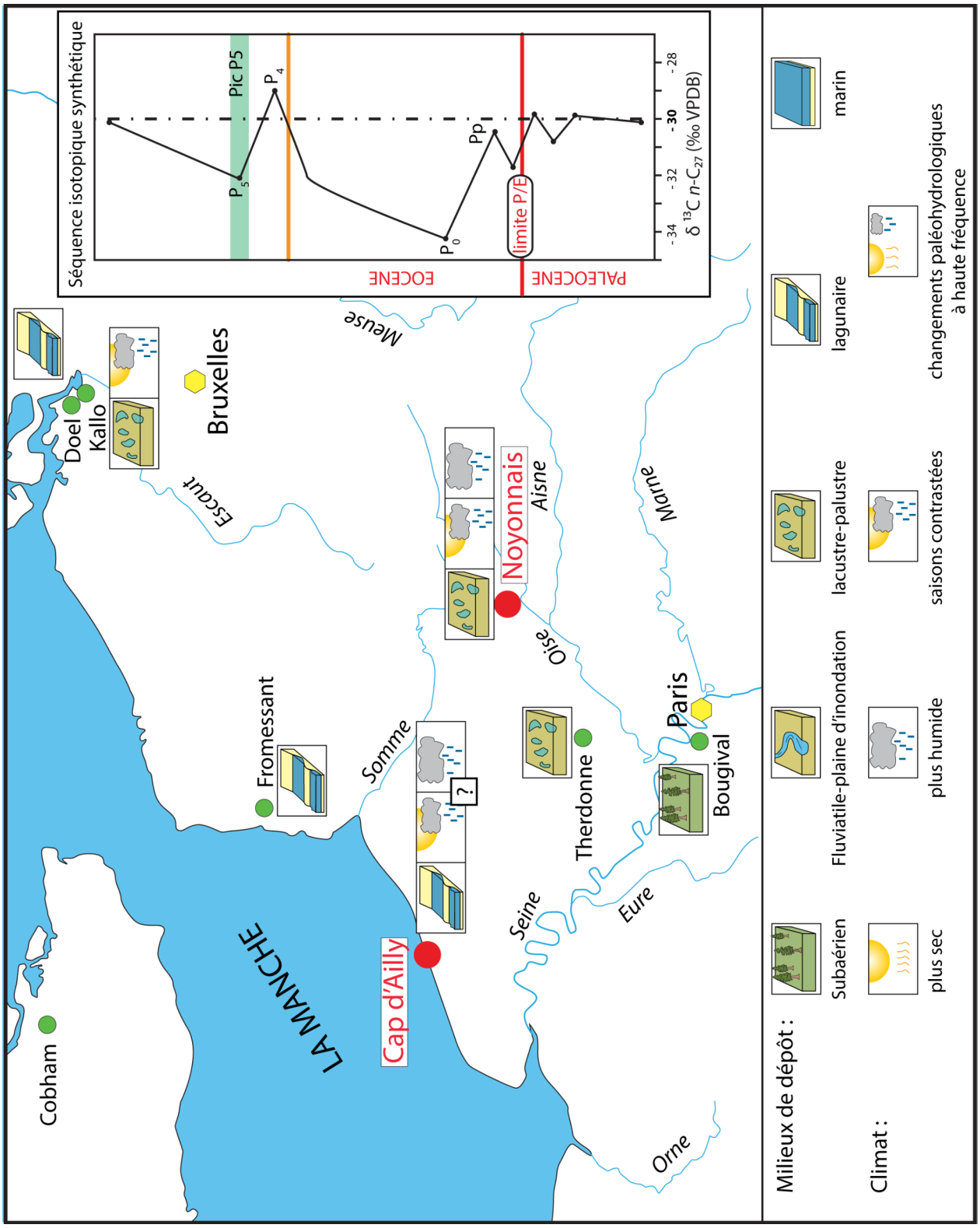


Figure IX.7d : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de l'Europe du Nord-Ouest au début de l'Eocène (Pic P_5). Les points rouges correspondent aux secteurs étudiés dans cette thèse, les points verts à des sites présentés dans des études antérieures. Pour ces derniers, les interprétations sont basées sur les données de Thiry *et al*. (1998), Steurbaut *et al*. (2003), Magioncalda (2004) et Collinson *et al*. (2007 ; 2009). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux intervalles antérieurs et/ou postérieurs. '' ?'' : les conditions paléohydrologiques dans le secteur du Cap d'Ailly reflètent probablement celles de l'intérieur des terres (cf. chapitre VIII)

Toute la région est ensuite recouverte par la transgression yprésienne qui envahira la grande majorité des paysages marécageux et lagunaires sparnaciens de l'Europe du Nord-Ouest (Dupuis et Gruas-Cavagnetto, 1985), et marque la fin de l'intervalle de la limite Paléocène-Eocène dans cette région du globe.

En Europe du Nord-Ouest, il semblerait que la fin du Paléocène était caractérisée par des environnements continentaux marqués par des conditions climatiques variables. Ainsi, le bassin de Paris était marqué par des conditions relativement arides, tandis que le Bassin de Dieppe-Hampshire était associé à des changements hydrologiques à haute fréquence. Le début du PETM semble amener une homogénéisation des conditions climatiques de cette partie du globe avec la mise en place d'un climat aux saisons très contrastées. Cette homogénéisation est accompagnée, dans la plupart des sites, par des changements de milieux de dépôt.

Plus tard, la transgression associée au Pic P_4 entraîne l'ennoiement par la mer de la majeure partie de la région, le secteur du Noyonnais étant l'un des rares à rester continental. Cette hausse du niveau marin du début de l'Eocène, notée en Mer du Nord depuis longtemps (Knox, 1996), est globale (Sluijs *et al*, 2006) et accompagnée, dans une partie du bassin de Paris, par des changements hydrologiques à haute fréquence.

Enfin, le Pic P_5 est associé à une phase de régression, de sorte qu'une grande partie des bassins de Paris et de Belgique se retrouve temporairement à l'émersion. Les lagunes laissent alors place à des environnements lacustres, marécageux ou subaériens. Cette régression est accompagnée dans une partie des bassins de Paris et de Belgique par une intensification des précipitations et un accroissement de la saisonnalité, entraînant une plus forte érosion des surfaces continentales et des proliférations algaires. Le Pic P_5 serait ainsi lié à un évènement régional, voire continental, dont la nature reste à déterminer.

IX.3 Hétérogénéité des conséquences du PETM à l'échelle du globe

A l'échelle du globe, la majorité des études chémostratigraphiques de la limite P/E ont mis en évidence des courbes de $\delta^{13}C$ avec une CIE sans pics positifs et négatifs comparables à ceux de l'Europe du Nord-Ouest (McInerney et Wing, 2011). Aussi, pour comparer les changements climatiques et paléoenvironnementaux de différents sites mondiaux, faut-il n'utiliser que les points de corrélations les plus fiables : la limite P/E et la fin de l'initiation de la CIE.

Une tentative de reconstitution des évolutions paléogéographiques et paléoclimatiques de sites mondiaux, marqués (au moins partiellement) par des apports continentaux, a alors été effectuée en s'intéressant au Paléocène terminal (Fig. IX.8a) et au début de la CIE (Fig. IX.8b).

Au Paléocène terminal, les reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques indiquent que le milieu fluviatile en Catalogne était marqué par des conditions semi-arides (Fig. IX.8a ; Schmitz et Pujalte, 2007). En outre, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ obtenues sur une coupe marine en Italie, plaident pour un milieu relativement aride sur le continent (Tipple *et al*., 2011). Ces valeurs sont d'ailleurs généralement plus positives que celles observées dans les sites du Noyonnais et du secteur du Cap d'Ailly (cf. chapitre VIII). Ainsi, il semble que l'Europe du Sud est caractérisée par un climat relativement sec par rapport à l'Europe du Nord-Ouest au Paléocène terminal. De plus, les sites marins égyptiens (p. ex. la coupe de Dababiya DBH), présentent des caractéristiques sédimentologiques, minérales et paléontologiques qui suggèrent l'existence d'un climat aride sur le continent au Paléocène terminal (Dupuis *et al*., 2003 ; Schulte *et al*., 2011). Au vu de ces trois sites, il semble que le pourtour Téthysien était marqué par des conditions arides à semi-arides à la fin du Paléocène.

Pendant le même intervalle, les $\delta D_{n\text{-alc}}$ des sites continentaux tempérés que sont le Wyoming et la Nouvelle-Zélande indiquent des changements paléohydrologiques à haute fréquence pour le premier (Smith *et al*., 2007) et des conditions relativement arides pour le second (Handley *et al*., 2011).

Les deux sites équatoriaux exposés ici (Colombie-Vénezuela et Inde) correspondent à des milieux fluviatiles (Fig. IX.8a). Des études palynologiques ont révélé que la végétation du Paléocène de ces deux régions du globe était adaptée à un climat tropical très humide (Jaramillo *et al*., 2010 ; Samantha *et al*., 2013).

Dans l'hémisphère sud, les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ observées dans le site côtier de Tanzanie suggèrent que le climat devait être humide sur le proche continent (Handley *et al*., 2008 ; 2012).

Enfin, une carotte marine prélevée dans l'Arctique a révélé des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ indiquant un climat humide sur les terres (Pagani *et al*., 2006).

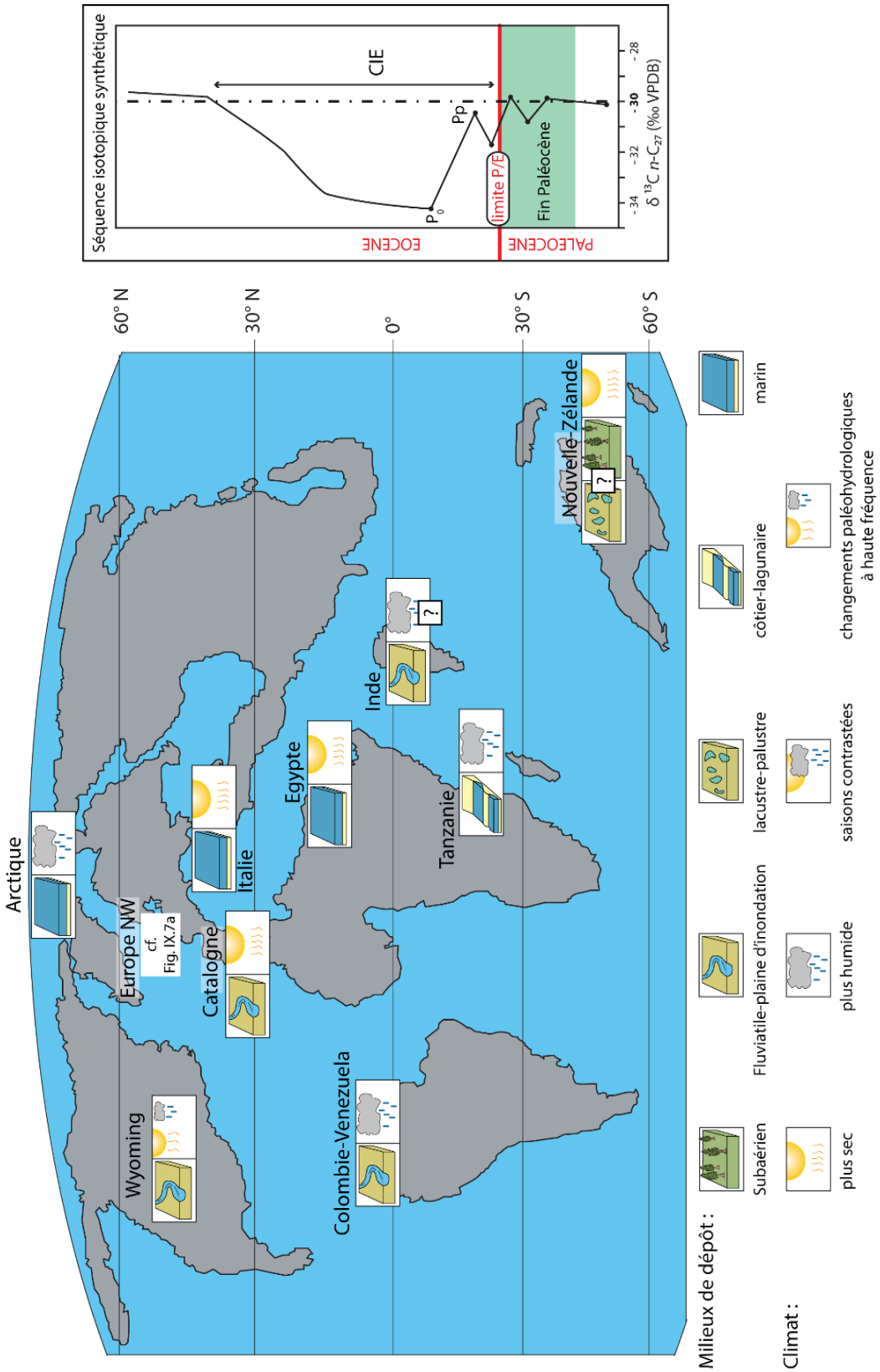


Figure IX.8a : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de différents sites mondiaux au Paléocène terminal. Les interprétations sont basées sur les données de Dupuis *et al*. (2003), Wing *et al*. (2005), Pagani *et al*. (2006), Schmitz et Pujalte (2007), Smith *et al*. (2007), Handley *et al*. (2008 ; 2011 ; 2012), Jaramillo *et al*. (2010), Schulte *et al*. (2011), Tipple *et al*. (2011), Foreman *et al*. (2012) Kraus *et al*. (2013) et Samantha *et al*. (2013). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux périodes antérieures et/ou postérieures. '' ?'' : incertitude sur les interprétations.

Il faut cependant noter que le Paléocène terminal est marqué, dans plusieurs sites mondiaux, par des changements climatiques progressifs. Ainsi, sont constatés : une augmentation progressive de la sécheresse et des températures dans le Wyoming (Secord *et al*., 2010 ; Kraus *et al*., 2013), des conditions de plus en plus humides en Nouvelle-Zélande (Handley *et al*., 2011) et de plus en plus arides en Italie (Tipple *et al*., 2011). A cela s'ajoutent les changements paléohydrologiques à haute fréquence observés au Cap d'Ailly et dans le Noyonnais (cf. chapitre VIII) et la mise en place d'un climat aux saisons contrastées marqué par des feux de forêts en Angleterre (Collinson *et al*., 2007 ; 2009). La coïncidence de ces changements implique qu'ils aient une origine globale commune, qui pourrait être la cause du déclenchement du PETM. En l'occurrence, ceci est en accord avec l'hypothèse d'une activité volcanique accrue dans l'Atlantique Nord au Paléocène terminal qui aurait progressivement augmenté la concentration de CO_2 dans l'atmosphère, et donc, la température globale (Secord *et al*., 2010 ; Garel *et al*., 2013). Ce réchauffement progressif aurait, *in fine*, déstabilisé les clathrates contenus dans les fonds océaniques (Dickens, 1995 ; 1997), déclenchant ainsi la crise hyperthermique que représente le PETM.

Parmi les sites discutés ici, les seuls qui présentent un changement environnemental majeur à la limite P/E sont ceux de Nouvelle-Zélande, qui passe d'un milieu continental a un milieu marin (Handley *et al*., 2011), et d'Inde où le milieu fluviatile est remplacé par un marécage côtier régulièrement envahi par la mer (Samantha *et al*., 2013). En revanche, d'un point de vue climatique, ils sont tous affectés par des changements plus ou moins importants (Fig. IX.8b).

Une certaine homogénéité est constatée entre les deux sites équatoriaux, où les données sédimentologiques et palynologiques suggèrent une augmentation de la quantité de précipitations reçues au début du PETM, et ce, dans un environnement déjà humide au Paléocène (Jaramillo *et al*., 2010 ; Samantha *et al*., 2013). De plus, les données palynologiques indiquent une forte augmentation de la biodiversité végétale dans la forêt équatoriale d'Amérique du Sud (Jaramillo *et al*., 2010).

En Catalogne et en Egypte, une forte augmentation des apports détritiques à la limite P/E suggèrent une plus forte saisonnalité (Dupuis *et al*., 2003 ; Schmitz et Pujalte, 2007 ; Schulte *et al*., 2011). En revanche, en Italie, la baisse des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ suggère la mise en place d'un climat plus humide sur le continent. Aussi, il semble qu'au début du PETM, le pourtour téthysien et le Sud de l'Europe ne présentent plus des conditions climatiques homogènes comme au Paléocène terminal.

En Nouvelle-Zélande, les très fortes abondances de dinoflagellés *Apectodinium* suggèrent une eutrophisation du milieu causée par de forts apports détritiques (Crouch *et al*., 2003). De même, les observations palynologiques et les valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ obtenues en Arctique indiqueraient de plus forts apports d'eau douce et de matériel détritique dans le milieu marin, conséquences de la mise en place d'un climat à saisonnalité accrue (Pagani *et al*., 2006).

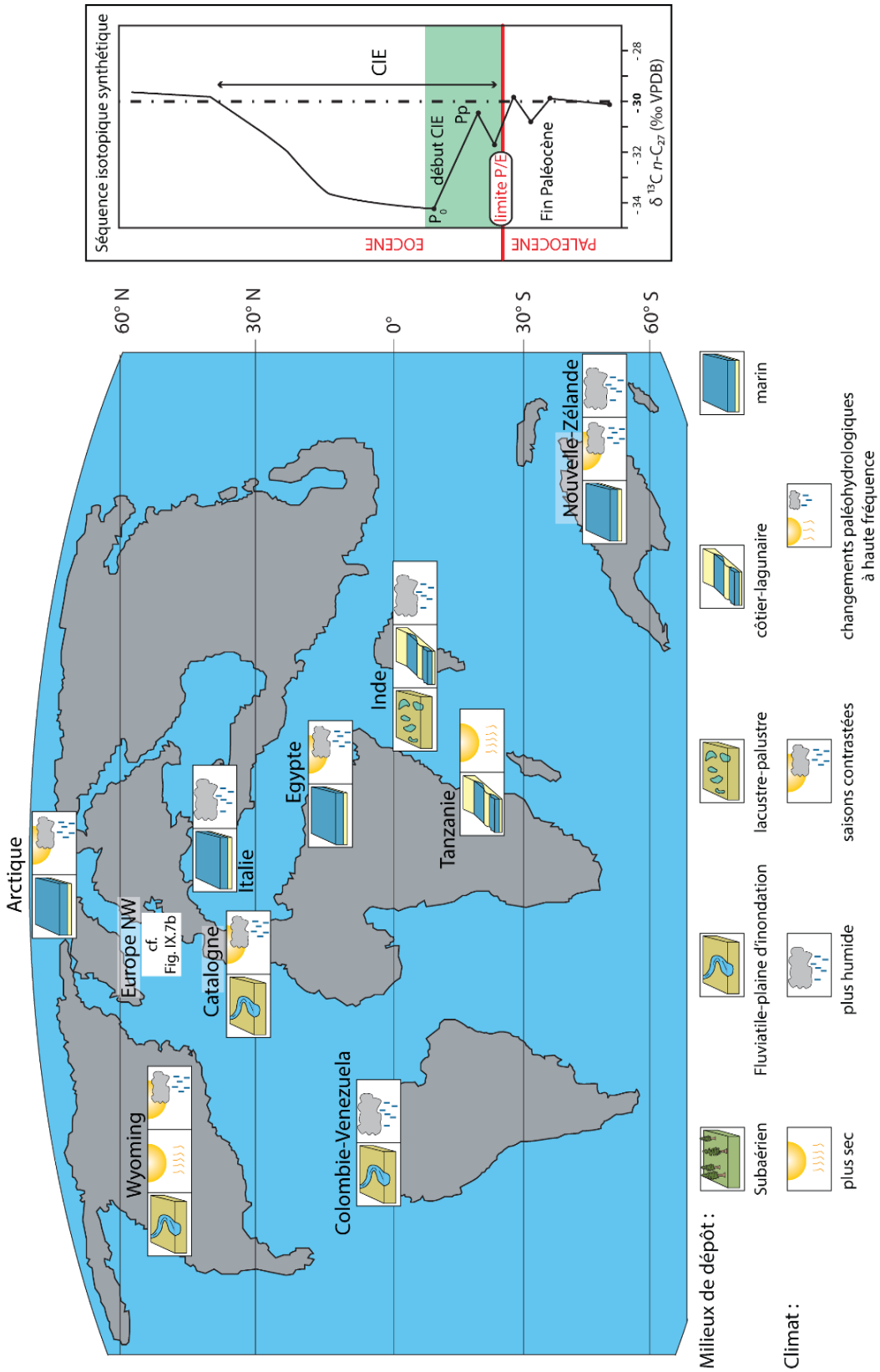


Figure IX.8b : Contexte paléogéographique et paléoclimatique de différents sites mondiaux au début de la CIE. Les interprétations sont basées sur les données de Dupuis *et al*. (2003), Wing *et al*. (2005), Pagani *et al*. (2006), Schmitz et Pujalte (2007), Smith *et al*. (2007), Handley *et al*. (2008 ; 2011 ; 2012), Jaramillo *et al*. (2010), Schulte *et al*. (2011), Tipple *et al*. (2011), Foreman *et al*. (2012), Kraus *et al*. (2013) et Samantha *et al*. (2013). Les reconstitutions paléohydrologiques sont données en humidité/sécheresse relative par rapport aux périodes antérieures et/ou postérieures. '' ?'' : incertitude sur les interprétations.

Au début du PETM, le site continental du Wyoming présente des types de paléosols et des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ caractéristiques d'un climat semi-aride (Smith *et al*., 2007 ; Kraus *et al*., 2013). En outre, l'étude de dépôts fluviatiles au Sud du Wyoming a révélé une très forte augmentation des apports détritiques qui indiquerait une saisonnalité accrue à la limite P/E (Foreman *et al*., 2012). Ce changement climatique est accompagné de modifications de l'assemblage floristique qui indiquent une migration du Sud vers le Nord de certaines espèces subtropicales (Wing *et al*., 2005).

Au passage de la limite P/E, le site lagunaire de Tanzanie présente une augmentation significative des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ qui indiquent le passage à un climat plus sec.

Aussi, il semble que tous les sites mondiaux étudiés ont subi des changements climatiques et/ou environnementaux à la limite Paléocène-Eocène. Néanmoins, il apparaît que, à l'exception des sites équatoriaux, la nature de ces changements est très variable d'une région du globe à l'autre, même lorsque le climat est initialement comparable. L'exemple du pourtour téthysien illustre bien ce dernier point avec un climat semi-aride voire aride à la fin du Paléocène, et une saisonnalité marquée à l'Est et à l'Ouest mais pas dans la partie centrale au début du PETM.

De plus, il semble qu'aucune logique latitudinale ne contrôle la nature des changements climatiques. Ceux-ci sont vraisemblablement guidés principalement par des caractéristiques locales telles la proximité de barrière géographique, l'éloignement à la source des précipitations et le régime des vents.

Résumé du chapitre

Les comparaisons des évolutions environnementales et climatiques des deux secteurs d'étude a d'abord permis l'amélioration des corrélations entre celles-ci, notamment en établissant une séquence isotopique synthétique régionale.

De plus, ces comparaisons ont révélé deux intervalles de changements régionaux majeurs : (i) le premier, à la limite Paléocène-Eocène et au tout début du PETM, est caractérisé par la mise en place d'un climat à plus forte saisonnalité accompagnée de changements floristiques et hydrologiques propres à chaque secteur ; (ii) le deuxième, s'étendant du début du Pic positif de $\delta^{13}C$ P_4 jusqu'à la fin de l'excursion négative P_5, est d'abord caractérisé par des changements hydrologiques à haute fréquence suivis par la mise en place d'un climat plus humide aux saisons contrastées entraînant des proliférations algaires sur le continent et de dinoflagellés en mer. Cependant, aucun élément ne permet actuellement d'affirmer avec certitude si ce deuxième intervalle est contemporain du PETM ou pas.

Ces deux intervalles sont entrecoupés d'une phase de stabilité du climat régional, mais aussi marquée par des changements climatiques et environnementaux locaux.

En comparant ces résultats à ceux d'autres sites d'Europe du Nord-Ouest, il semblerait, qu'à la fin du Paléocène, les sous-bassins de la Mer du Nord étaient caractérisés par des environnements continentaux marqués par des conditions climatiques variables. Toutefois, le PETM semble causer la mise en place d'un climat aux saisons contrastées dans toute cette région du globe et des changements des milieux de dépôt.

Plus tard, la transgression associée au Pic de $\delta^{13}C$ P_4 entraîne l'ennoiement par la mer de la majeure partie de la région. Cette phase est suive d'une baisse du niveau marin relatif, qui coïncide avec le Pic P_5, et entraîne l'émersion la majeure partie des bassins de Paris et de Belgique. Cette régression est accompagnée dans une partie de l'Europe du Nord-Ouest par une intensification des précipitations et un accroissement de la saisonnalité, entraînant une plus forte érosion et des proliférations algaires à terre et de dinoflagellés en mer. L'excursion négative P_5 serait ainsi le reflet d'un évènement continental, dont la nature reste à déterminer.

Enfin, à l'échelle globale, les conséquences du PETM sont variables d'une région du globe à l'autre. De plus, à l'exception des sites équatoriaux qui montrent une intensification des précipitations à la limite P/E, les effets du PETM et ne semblent pas obéir à un schéma latitudinal. La nature des changements climatiques liés au PETM est probablement principalement contrôlée par des caractéristiques locales, allant du régime des vents à la proximité ou non d'une barrière géographique.

Conclusions générales et perspectives

A la limite Paléocène-Eocène (P/E), la Terre est marquée par un brusque et fort réchauffement climatique : le maximum thermique de la limite Paléocène-Eocène (PETM), qui est caractérisé par une excursion négative du carbone (CIE ; Aubry *et al.*, 2007 ; McInerney et Wing, 2011). Des études récentes effectuées sur les faciès continentaux et lagunaires sparnaciens des bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire ont détecté la CIE (Sinha, 1997 ; Thiry et Dupuis, 1998 ; Magioncalda, 2004). Or, si les conséquences du PETM sur les environnements marins commencent à être bien connues, son effet sur les écosystèmes continentaux et côtiers est encore largement méconnu.

Aussi, le principal objectif de ce travail de recherche de trois ans était de **documenter la nature et l'importance des changements hydrologiques, floristiques et de milieux de dépôt qui se sont produits autour de la limite Paléocène-Eocène dans les bassins de Paris et de Dieppe-Hampshire**. A celui-ci, il faut ajouter la nécessité de **préciser les positions stratigraphiques des dépôts continentaux et lagunaires sparnaciens** afin d'**évaluer la variabilité spatiale de l'impact du PETM sur ces deux bassins**.

Un c**ouple de sites représentatifs de chaque bassin** a d'abord été **sélectionné** : la coupe de Vasterival et le forage du Phare d'Ailly pour le secteur du Cap d'Ailly du Bassin de Dieppe-Hampshire ; et les forages de Beaurains et Porquericourt pour le Noyonnais du bassin de Paris. Ces sites répondent à **plusieurs critères primordiaux** : (1) **la présence de la CIE y a été identifiée ou supposée** ; (2) **ils présentent des dépôts riches en matière organique** (MO) ; (3) **ils représentent un large éventail d'environnements continentaux et lagunaires**. Ainsi, les sites du secteur du Cap d'Ailly sont constitués de dépôts marécageux côtiers et lagunaires, tandis que ceux du Noyonnais présentent des faciès principalement fluviatiles, palustres et lacustres.

Les compositions chimique, isotopique, moléculaire et particulaire de la MO sont justement indicatrices des conditions environnementales et climatiques du passé. Ainsi, un éventail de méthodes d'analyses de la MO a été sélectionné et appliqué afin d'obtenir des informations :

- **stratigraphiques,** à l'aide des valeurs de $\delta^{13}C$ de la MO et de certains biomarqueurs moléculaires (*n*-alcanes à chaîne longue),
- sur la **quantité et l'origine de la MO,** grâce aux analyses Rock-Eval et de géochimie moléculaire, et à l'étude des palynofaciès,
- sur les **milieux de dépôt** avec l'étude des palynofaciès et la géochimie moléculaire,

- **paléofloristiques** à l'aide de l'étude des biomarqueurs moléculaires,
- et **paléoclimatiques** grâce à la géochimie moléculaire et au δD des biomarqueurs spécifiques.

En testant cet éventail d'analyses sur la coupe de Vasterival, j'ai obtenu un des résultats majeurs de ma thèse : **la preuve que les méthodes choisies avaient un fort potentiel dans le cadre d'études paléoenvironnementales et paléoclimatiques**.

J'ai ensuite appliqué cet éventail d'analyses à d'autres sites, de sorte que plus de 200 échantillons ont été analysés par au moins deux méthodes d'analyses. Les résultats obtenus ont des implications dans plusieurs domaines.

Stratigraphie

Les dépôts sparnaciens sont caractérisés par de fréquentes variations latérales et verticales de faciès qui peuvent être accompagnées de changements de producteurs de la MO, et donc, influencer son $\delta^{13}C$ ($\delta^{13}C_{org}$) et entraîner la mésestimation de l'extension de la CIE et/ou du PETM. Dans ce contexte particulier, l'utilisation du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes à chaîne longue ($\delta^{13}C_{n\text{-}alc}$), biomarqueurs de végétaux supérieurs, a permis de s'abstraire des changements de producteurs et de la composition de la MO totale.

A la lecture des courbes isotopiques du carbone, il apparaît que **les positions de la limite P/E et de la fin de l'initiation de la CIE (P_0) ont pu être précisément établies**. De plus, cette initiation se fait en deux temps, **un pic positif de $\delta^{13}C$ (Pp) étant observé entre la limite P/E et le P_0**. Ce pic positif étant observé dans de nombreux sites mondiaux enregistrant le PETM (p. ex. Sluijs et Dickens, 2012 ; Wright et Schaller, 2013), il est probable qu'il ait une origine globale liée au déclenchement du PETM. **Le Pp est donc un critère de corrélation fiable, qui vient s'ajouter à la limite P/E et au P_0**.

La suite des courbes présente plusieurs anomalies positives et négatives du $\delta^{13}C$, parmi lesquelles, un pic positif (P_4) et un pic négatif (P_5) de fortes amplitudes (environ 2,5 ‰). Les deux secteurs d'étude montrant des caractéristiques environnementales et climatiques similaires coïncidant avec ces pics, **ils ont probablement une cause régionale, voire globale**. Au contraire, les autres anomalies (P_1, P_2, P_3 et P_L), qui sont presque exclusivement observées au Phare d'Ailly, semblent correspondre à des changements environnementaux locaux et ne peuvent donc être utilisées comme critères de corrélation.

En ce qui concerne l'**extension de la CIE et du PETM** dans les sites d'étude, il apparaît que les **données isotopiques et biostratigraphiques sont en désaccord**. Plusieurs hypothèses d'extension stratigraphique du PETM et de la CIE ont donc dû être formulées : (1) **une extension du PETM et de la CIE jusqu'à la fin des marqueurs biostratigraphiques restreints au PETM** ; (2) **un découplage du PETM isotopique** (**IPETM** ; Storme, 2013) s'étendant **jusqu'au pic positif P_4** et qui serait **restreint à la période de perturbation du cycle de carbone marqué par la CIE**, et du **PETM bio-environnemental** (**BPETM**), qui s'étendrait **jusqu'à la disparation des faunes et flores caractéristiques du PETM** ; et (3) un **PETM strictement associé à l'excursion isotopique négative du carbone qui finirait au Pic positif P_4**, ce qui implique que certains animaux et végétaux du PETM aient vécu après la fin du PETM. En l'état actuel des données, aucune hypothèse ne peut être favorisée.

Néanmoins, bien que la fin du PETM n'ait pas pu être identifiée précisément dans les sites étudiés, **les données isotopiques ont dessiné un cadre stratigraphique fiable** utilisable pour les **corrélations globales** grâce à la **limite P/E** et aux **anomalies isotopiques Pp et P_0**, et **régionales** grâce à une séquence isotopique synthétique comprenant les **pics P_4 et P_5**.

Changements environnementaux et climatiques…

… dans les secteurs étudiés

Les données de palynofaciès, de géochimie moléculaire et d'isotopie moléculaire ont mis en évidence **trois intervalles de changements environnementaux et climatiques importants** dans les secteurs étudiés :

Limite Paléocène-Eocène

Dans les quatre sites, **le Paléocène terminal** coïncide avec des **variations des valeurs de δD** des ***n*-alcanes** ($\delta D_{n\text{-alc}}$), indiquant des **changements paléohydrologiques rapides au Cap d'Ailly** et le **passage progressif d'un climat sec à plus humide dans le Noyonnais**. Au Cap d'Ailly, ces changements climatiques sont **accompagnés de variations haute fréquence des abondances relatives de biomarqueurs de végétaux supérieurs**, indiquant des **modifications importantes de l'assemblage floristique**.

Dans les deux secteurs, **la limite P/E est synonyme de changements de milieux de dépôt** avec **le passage d'un marais calme et clos à un marécage ouvert soumis à de forts apports détritiques au**

Cap d'Ailly ; et une **augmentation des apports terrigènes dans la plaine d'inondation du Noyonnais**. Ces changements sont accompagnés, dans les deux secteurs, par :

- **Une eutrophisation des milieux** indiquée par de fortes proportions de MO algaire.
- **De profonds changements floristiques**, déduits des fortes variations des abondances relatives de biomarqueurs de végétaux supérieurs. **La nature de ceux-ci diffère d'un secteur à l'autre** avec : des **variations haute fréquence menant, *in fine*, à la quasi disparition des fougères et gymnospermes au Cap d'Ailly** ; et **l'essor des fougères dans le Noyonnais**.
- **D'importants changements paléohydrologiques** indiqués par les variations des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$. Cela se traduit par des c**hangements rapides dans le régime des précipitations au Cap d'Ailly**, et par la **mise en place d'un climat humide dans le Noyonnais**.
- **Une saisonnalité accrue**, indiquée par les proliférations algaires saisonnières et la forte augmentation des apports détritiques.

Ainsi, **l'initiation du PETM est accompagnée par de profonds changements paléohydrologiques, paléofloristiques et des milieux de dépôt régionaux**, dont **la nature est variable d'un secteur à l'autre**, indiquant **une végétation et un microclimat propre à chacun**. Cet **intervalle** de **transition climatique** et **environnementale** se **termine** par la **mise en place** d'un **climat plus sec** dans les deux secteurs.

Intervalle $P_0 – P_4$

L'intervalle situé **entre les pics de $\delta^{13}C$ P_0 et P_4** est **marqué** par **plusieurs évènements locaux**, **essentiellement observés** dans le secteur du **Cap d'Ailly**. Dans celui-ci, **cette période commence** par l'**ennoiement progressif** du **milieu marécageux** par la **transgression marine**, qui mènera, *in fine* à l'**installation d'un milieu lagunaire**. Ce **changement progressif** est **accompagné** de **modifications** de l'**assemblage floristique**, indiquées par les biomarqueurs, avec l'**essor** d'une **végétation** de **plus en plus adaptée** à une **eau saumâtre**. De **tels changements** ne sont **pas observés** dans le **Noyonnais**, suggérant que la **transgression** n'a eu que des **conséquences limitées sur** les **environnements** de ce **secteur**.

La **suite** de cet **intervalle** est **caractérisée** par un **climat plus humid**e et de **forts apports terrigènes** dans la **lagune** du **Cap d'Ailly**, qui **entrainent** des **proliférations** de **dinoflagellés hétérotrophes**. L'**absence** d'**indicateurs** de **telles conditions** dans les sites du **Noyonnais** peut être

expliquée par des **conditions paléohydrologiques différentes** d'un **secteur à l'autre pendant** cette **période**.

Cet **intervalle** se **termine** par une **régression marine entraînant** la **mise en place** d'un **milieu** de dépôt **subaérien** dans le secteur du **Cap d'Ailly**.

Ces **éléments suggèrent** qu'**après** les **perturbations climatiques** et **environnementales liées** à l'**initiation** du **PETM**, le **climat régional** est **resté** relativement **stable pendant l'intervalle $P_0 - P_4$**. Néanmoins, des **changements environnementaux** et **climatiques propres** à **chaque secteur** sont **constatés**.

Intervalle $P_4 - P_5$

L'**anomalie** positive de **$\delta^{13}C$ P_4 correspond** au **début** d'un **intervalle** de **changements climatiques** avec des valeurs de $\delta D_{n\text{-alc}}$ indiquant un **climat régional d'abord humide**, **puis plus sec**. Ils sont **accompagnés** de **modifications** des **milieux de dépôt** qui **passent** d'un **étang côtier à** une **lagune** au **Cap d'Ailly**, et d'une **tourbière à** une **plaine d'inondation submergée** dans le **Noyonnais**. De plus, ils **coïncident** avec des **changements** de **végétation** à **haute fréquence** dans le **Noyonnais** et de **prolifération** de **dinoflagellés** dans la **lagune** du **Cap d'Ailly**.

Ces **changements** sont **suivis**, au moment du **Pic P_5**, par la **prolifération d'algues d'eau douce** et des **changements floristiques importants** à **hautes fréquences sur** le **continent**, ainsi que des **proliférations** de **dinoflagellés en mer**. Ces **évènements coïncident** avec des valeurs plus négatives de $\delta D_{n\text{-alc}}$ suggérant des **conditions plus humides**. Toutes ces **caractéristiques indiquent** que le **Pic P_5 correspond** à un **intervalle marqué** par des **précipitations intenses** et la **mise en place** d'un **climat** aux **saisons très contrastées**. De plus, **sur** le **continent**, il **correspond** à **l'établissement** de **systèmes fluviatiles**, **caractérisés par** des **crues exceptionnelles régulières**, qui **débouchent** sur la **lagune** du **Cap d'Ailly** et **alimentent** le **milieu palustre** du Noyonnais.

Ces éléments suggèrent que la **période correspondant** aux **anomalies** de $\delta^{13}C$ **P_4 et P_5** est **caractérisée par** des **changements hydrologiques** et **environnementaux régionaux** qui sont le **reflet** d'une **perturbation climatique majeure régionale**, **voire globale**. Néanmoins, l'**âge de ces pics de $\delta^{13}C$** n'étant **pas déterminé avec certitudes**, il n'est **pas** encore **possible d'affirmer** que ces **changements** sont **liés** au **PETM**.

Après cet **intervalle**, les **deux secteurs** sont **marqués par** une **transgression régionale entraînant** le **passage** d'un **milieu lagunaire** à un **milieu marin ouvert** au **Cap d'Ailly**, et la **mise en**

place progressive **d'une lagune** dans le **Noyonnais coïncidant** avec un **climat de plus en plus sec** et le **déclin** des **fougères**.

… en Europe du Nord-Ouest

Plusieurs **études isotopiques** et **stratigraphiques** sur des **sites sparnaciens** de l'**Europe du Nord-Ouest** ont **mis en évidence** une **courbe** de **$\delta^{13}C$ marquée par** une **succession d'anomalies positives** au **début** de l'**Eocène** (Thiry et Dupuis, 1998 ; Magioncalda, 2004 ; Thiry et al., 2006), de sorte que la **séquence isotopique synthétique définie ici** peut être **utilisée** pour **corréler** ces **sites**.

Ces **comparaisons** ont **montré** qu'au **Paléocène terminal**, cette **partie du globe** est **caractérisée** par des **dépôts continentaux** allant des marécages côtiers des Bassins de Londres et de Dieppe-Hampshire, aux plaines d'inondation du bassin de Paris. Concernant les **conditions paléoclimatiques**, cet **intervalle** est **marqué** par de **fortes disparités**. Ainsi, le bassin de Paris semble caractérisé par un climat sec aux saisons contrastées, tandis que le Bassin de Dieppe-Hampshire est caractérisé par des changements hydrologiques à haute fréquence et que le Bassin de Londres est soumis à une saisonnalité très marquée.

Au cours de l'**initiation** du **PETM**, si la **majeure partie** de l'**Europe du Nord-Ouest** est **caractérisée** par des **dépôts continentaux**, la **bordure nord** du **Bassin Belge** et l'**est** du **Bassin** de **Dieppe-Hampshire** sont **caractérisés** par des **milieux lagunaires**, **reflets** de **positions plus avales** dans le **Bassin** de la **Mer du Nord lors** de la **transgression marine** du **début** de l'**Eocène**. Les **données paléoclimatiques** disponibles **indiquent** toutes la **mise en place** d'un **climat** aux **saisons contrastées dans** cette **partie du globe** au **début** du **PETM**. Cependant, si le **climat** était **globalement plus humide dans** le **Bassin de Londres**, il était **plutôt sec** à l'**ouest** du **bassin de Paris**.

Plus tard, la **transgression associée** au **Pic** de $\delta^{13}C$ **P_4 entraîne** l'**ennoiement** de la **majeure partie** de la **région**, le **Noyonnais étant un** des **rares secteurs** à **rester continental**. Cette **transgression** est **accompagnée dans une partie du Bassin** parisien **par** des **perturbations paléohydrologiques**.

Enfin, le **Pic P_5** est **associé** à une **chute** du **niveau marin relatif entraînant** l'**émersion** d'**une grande partie** des **bassins** de **Paris** et de **Belgique**, les **lagunes laissant** alors **place** à des **milieux lacustres**, **marécageux** ou **subaériens**. Cette **régression** est **accompagnée** dans une **partie des bassins parisien** et **belge** par une **intensification** des **précipitations** et un **accroissement** de la **saisonnalité**, **causant** une **plus forte érosion** et des **proliférations algaires**. Le **Pic P_5 correspondrait** donc à un **évènement régional**, **voire continental**, dont la nature reste à déterminer.

… dans le monde

A l'**échelle** du **globe**, la **séquence isotopique synthétique proposée** dans **cette étude** n'est **pas applicable**. Cependant, la **CIE permet** la **corrélation** des **dépôts** du **Paléocène terminal** et du **début** du **PETM**.

La **comparaison** de **sites mondiaux** de la **limite P/E** situés à différentes latitudes **montre** que le **PETM** est **partout associé** à des **changements climatiques et/ou environnementaux**. Il apparaît cependant que ces **changements** sont **très variables d'une région du globe à l'autre**, et ce, **même lorsque** la **position latitudinale** est **comparable**. Ainsi, pour les **sites** de **moyennes latitudes** de l'**hémisphère Nord**, si l'**Europe de l'Ouest** est **caractérisé** par une **saisonnalité plus marquée** au **début** du **PETM**, le **Wyoming** est **marqué** par une **plus grande aridité** et l'**Europe du Sud** par une **augmentation** de la **quantité des précipitations**.

Ces comparaisons indiquent que les conséquences climatiques sur une partie du globe d'un réchauffement global suivent un schéma complexe qui dépend de caractéristiques régionales, voire locales, telles la proximité de barrières géographiques, l'éloignement à la source des précipitations et le régime des vents.

Ainsi, toutes les régions du globe ont connu des changements climatiques et environnementaux suite au PETM, dont la nature peut être très différente d'un secteur à l'autre. Extrapolées au réchauffement climatique actuel, ces conclusions laissent penser qu'il faudra multiplier les études régionales, voire locales, pour déterminer avec précision les mesures à prendre afin de limiter les conséquences du réchauffement climatique actuel.

Perspectives

Préciser l'extension verticale de la CIE et du PETM dans les faciès sparnaciens

Si la limite Paléocène-Eocène est bien définie par la base de la CIE dans les dépôts sparnaciens, les extensions verticales exactes de la CIE et du PETM restent à préciser. En effet, ces faciès présentent tous une courbe isotopique marquée par des anomalies positives et négatives et des marqueurs biostratigraphiques mènent parfois à des interprétations en désaccord avec les données isotopiques. Ces caractéristiques, bien qu'utiles pour les corrélations régionales, limitent les comparaisons entre sites de l'Europe du Nord-Ouest et ceux du reste du monde.

Pour préciser l'extension de la CIE, des analyses du $\delta^{13}C$ de biomarqueurs plus spécifiques que les *n*-alcanes tels les diterpanes tricycliques, biomarqueurs de gymnospermes, ou de triterpènes pentacycliques ayant une signature angiospermique peuvent être conduites. Néanmoins, si les anomalies isotopiques observées en Europe du Nord-Ouest ont une origine climatique régionale, il est peu probable que de telles analyses puissent résoudre ce problème, dans la mesure où ces molécules enregistreraient aussi ces changements.

Pour ce qui est de l'extension du PETM, dans la mesure où cet évènement est un réchauffement global, l'utilisation d'un paléothermomètre peut être utile. En domaine continental, les meilleurs candidats sont vraisemblablement les tétraéthers glycérols dibiphytanyles glycérols (GDGT ; Sinninghe Damsté et al., 2002), des biomarqueurs de bactéries et d'archées dont la distribution dépend notamment de la température des sols, et les tests de mollusques d'eau douce dont la composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}O$) dépend principalement de la température de l'eau.

Application des méthodes sélectionnées à d'autres sites d'étude

Au vu du bilan positif de l'application de la méthodologie choisie pour cette étude à la reconstitution des paléoenvironnements et paléoclimats, son application à des sites sparnaciens représentatifs d'autres environnements continentaux que ceux des sites étudiés ici augmenterait notre connaissance des effets du PETM sur ce type d'environnements. De plus, cela permettrait de déterminer plus précisément l'hétérogénéité des conséquences du PETM sur les bassins du Sud de la Mer du Nord.

Pour des raisons similaires, il serait intéressant d'appliquer cet éventail d'analyses à des sites continentaux de la limite P/E mondialement connus comme ceux du Bassin de Bighorn dans le Wyoming ou ceux d'Amérique du Sud , voire d'Asie, d'Australie et d'Afrique où très peu de données sont encore disponibles.

Améliorer la résolution des analyses géochimiques dans les sites étudiés

Si la résolution des analyses autour de la limite P/E dans les sites du Cap d'Ailly est suffisante pour identifier des changements climatiques et floristiques à haute fréquence, elle est moins élevée pour les sites du Noyonnais, de sorte que l'absence de tels changements peut être simplement liée à une différence de pas d'échantillonnage. A l'inverse, pour les anomalies de $\delta^{13}C$ P_4 et P_5 la résolution des analyses géochimiques est bien meilleure pour le forage Porquericourt que pour celui du Phare d'Ailly. Aussi, pour effectuer des comparaisons plus robustes entre les deux secteurs, il faut améliorer la résolution des analyses dans les deux secteurs étudiés.

Réaliser des études statistiques

Etant donné la grande quantité de résultats obtenus au cours de cette thèse, il est très vraisemblable que des informations importantes m'aient échappé. Un moyen d'aller encore plus loin avec ces données serait de les analyser statistiquement et notamment à l'aide d'analyses à composante principale. Ces dernières permettent d'avoir une meilleure idée des traceurs/proxies et échantillons qui sont corrélés entre eux.

Préciser l'affinité biologique des biomarqueurs végétaux

Les sites d'étude ont révélé de nombreux biomarqueurs de végétaux supérieurs. Si la plupart d'entre eux ont pu être attribué aux fougères, gymnospermes ou angiospermes, une détermination plus précise de leur origine n'a pas été possible. Pourtant, en comparant l'évolution des concentrations relatives des différents biomarqueurs de chaque groupe, ils ne montrent pas parfaitement les mêmes tendances, suggérant que certains sont spécifiques à un genre, voire une famille de végétaux.

En multipliant les comparaisons, à la même échelle, des données sporopolliniques et moléculaires dans les sites avec des dépôts sparnaciens, il est probable que les origines de biomarqueurs très spécifiques pourront être déterminées plus précisément. Ceci aiderait grandement les interprétations paléofloristiques des dépôts riches en biomarqueurs mais pauvres en spores et pollen tels certains lignites.

Bibliographie

Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1968. Fern constituents: neohopene, hopene-II, neohopadiene, and fernadiene isolated from Adiantum species. Chemical Communications, 1105–1107.

Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1987. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 35, 2705–2716.

Albrecht, P., Ourisson, G., 1969. Triterpene Alcohol Isolation from Oil Shale. Science 163, 1192–1193.

Amorosi, A., 1995. Glaucony and Sequence Stratigraphy; a Conceptual Framework of Distribution in Siliciclastic Sequences. J. Sediment. Res. 65, 419–425.

Amundson, R., Austin, A.T., Schuur, E.A.G., Yoo, K., Matzek, V., Kendall, C., Uebersax, A., Brenner, D., Baisden, W.T., 2003. Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen. Glob. Biogeochem. Cycles 17, 1031.

Andrieu, V., de Beaulieu, J.-L., Ponel, P., Reille, M., 1997. Les distorsions de l'enregistrement pollinique de l'histoire de la végétation du dernier cycle climatique: exemples de séquences lacustres du Sud de la France. Geobios 21, 195–202.

Aranibar, J.N., Otter, L., Macko, S.A., Feral, C.J.W., Epstein, H.E., Dowty, P.R., Eckardt, F., Shugart, H.H., Swap, R.J., 2004. Nitrogen cycling in the soil–plant system along a precipitation gradient in the Kalahari sands. Global Change Biology 10, 359–373.

Aubry, M.-P., 2000. Where Should the Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the Paleocene/Eocene Boundary Be Located? Bulletin de la Société Géologique de France 171, 461–476.

Aubry, M.-P., Cramer, B.S., Miller, K.G., Wright, J.D., Kent, D.V., Olsson, R.K., 2000. Late Paleocene event chronology; unconformities, not diachrony. Bulletin de la Société Géologique de France 171, 367–378.

Aubry, M.-P., Berggren, W.A., Van Couvering, J.A., Ali, J.R., Brinkhuis, H., Cramer, B.S., Kent, D.V., Swisher, C.C., Dupuis, C., Gingerich, P.D., Heilmann-Clausen, C., King, C., Ward, D.J., Knox, R.W.O., Ouda, K., Stott, L.D., Thiry, M., 2003. Chronostratigraphic terminology at the Paleocene-Eocene boundary. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds), Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Papers 369, 551–566.

Aubry, M.-P., Thiry, M., Dupuis, C., Berggren, W.A., 2005. The Sparnacian deposits of the Paris

Aubry, M.-P., Ouda, K., Dupuis, C., Berggren, W.A., Van Couvering, J.A., Ali, J., Brinkhuis, H., Gingerich, P.R., Heilmann-Clausen, C., Hooker, J., Kent, D.V., King, C., Knox, R.W.O.B., Laga, P., Molina, E., Schmitz, B., Steurbaut, E., Ward, D.R., 2007. The Global Standard Stratotype-section and Point (GSSP) for the base of the Eocene Series in the Dababiya section (Egypt). Episodes 30, 271–286.

Austin, A.T., Vitousek, P.M., 1998. Nutrient dynamics on a precipitation gradient in Hawai'i. Oecologia 113, 519–529.

Aziz, H.A., Hilgen, F.J., van Luijk, G.M., Sluijs, A., Kraus, M.J., Pares, J.M., Gingerich, P.D., 2008. Astronomical climate control on paleosol stacking patterns in the upper Paleocene–lower Eocene Willwood Formation, Bighorn Basin, Wyoming. Geology 36, 531–534.

Bains, S., Corfield, R.M., Norris, R.D., 1999. Mechanisms of Climate Warming at the End of the Paleocene. Science 285, 724–727.

Bains, S., Norris, R.D., Corfield, R.M., Bowen, G.J., Gingerich, P.D., Koch, P.L., 2003. Marine terrestrial linkages at the Paleocene–Eocene boundary. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds), Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Papers 369, pp. 1–9.

Barbour, M.M., Roden, J.S., Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., 2004. Expressing leaf water and cellulose oxygen isotope ratios as enrichment above source water reveals evidence of a Péclet effect. Oecologia 138, 426–435.

Batten, D.J., 1996. Chapter 26A. Palynofacies and paleoenvironmental interpretation, in: Jansonius, J. & McGregor, D.C. (ed.), Palynology: Principles and Applications, American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation. pp. 1011–1064.

Baudin, F., Tribovillard, N.-P., Trichet, J., 2007. Géologie de la matière organique. Vuibert.

Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A., Püttmann, W., 2002. Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin, Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment. International Journal of Coal Geology 51, 31–57.

Béhar, F., Beaumont, V., De B. Penteado, H.L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil & Gas Science and Technology 56, 111–134.

Bennett, A.J.R., 1964. Origin and formation of coal seams. Coal Research CSIRO 22, 9–18.

Berger, A., 1992. Le climat de la Terre: un passé pour quel avenir ? De Boeck Supérieur.

Berggren, W.A., Kent, D.V., Swisher, C.C., Aubry, M.-P., 1995. A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy, in: Berggren, W. A., Kent, D. V., Aubry, M.-P. and Hardenbol, J. (eds.), Geochronology Time Scales and Global Stratigraphic Correlation, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication. pp. 129–212.

Berggren, W.A., Aubry, M.-P., 1998. The Paleocene/Eocene epoch/series boundary : chronostratigraphic framework and estimated geochronology. In: Aubry, M.-P., Lucas, S.G., Berggren, W.A. (Eds.), Late Paleocene - Early Eocene Climatic and Biotic Events in the Marine and Terrestrial Records. Columbia University Press, New York, pp. 18-36.

Bignot, G., 1965. Le gisement éocène du Cap d'Ailly (près de Dieppe Seine-Maritime). Bulletin de la Société Géologique de France série 7, 273–283.

Bignot, G., 1971. Carte géologique de la France à 1/50 000, Feuille 42 (Dieppe Ouest), et notice explicative, 11 p.

Bignot, G., 1984. Le calcrète de la base des faciès sparnaciens de la région de Reims est également présent au Cap d'Ailly (76-Haute Normandie). Bull. Inf. Géologues Bassin Paris 21, 3–8.

Bossard, N., Jacob, J., Le Milbeau, C., Lallier-Vergès, E., Terwilliger, V.J., Boscardin, R., 2011. Variation in δD values of a single, species-specific molecular biomarker: a study of miliacin throughout a field of broomcorn millet (Panicum miliaceum L.). Rapid Communication in Mass Spectrometry 25, 2732–2740.

Bowen, G.J., 2013. Up in smoke: A role for organic carbon feedbacks in Paleogene hyperthermals. Global and Planetary Change 109, 18–29.

Bowen, G.J., Koch, P.L., Gingerich, P.D., Norris, R.D., Bains, S., Corfield, R.M., 2001. Refined isotope stratigraphy across the continental Paleocene-Eocene boundary on Polecat Bench in the northern Bighorn Basin. In: Gingerich, P.D. (Ed.), Paleocene–Eocene Stratigraphy and Biotic Change in the Bighorn and Clarks Fork Basins, Wyoming. University of Michigan Museum of Paleontology, Ann Arbor, MI, pp. 73–88.

Bowen, G.J., Revenaugh, J., 2003. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. Water Resources Research 39, 13 PP.

Brassell, S.C., Eglinton, G., 1983. Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, 1981. J. Wiley and Sons, New York, pp. 684–697.

Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochimica et Cosmochimica Acta 22, 2–15.

Breyer, J.A., 1984. Tide-dominated delta model for coal-bearing Wilcox strata in south Texas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 68, 457–484.

Brunet, M.-F., Le Pichon, X., 1982. Subsidence of the Paris Basin. Journal of Geophysical Research 87, 8547–8560.

Bujak, J.P., Brinkhuis, H., 1998. Global warming and dinocyst changes across the Paleocene/Eocene boundary. In: Aubry, M.-P., Lucas, S.G., Berggren, W.A. (Eds.), Late Paleocene - Early Eocene

Climatic and Biotic Events in the Marine and Terrestrial Records. Columbia University Press, New York, pp. 277–295.

Burky, A.J., 1983. Physiological Ecology Of Freshwater Bivalves, in: Russell-Hunter (ed) The Mollusca Ecology. New York.

Cabaniss, S.E., Madey, G., Leff, L., Maurice, P.A., Wetzel, R., 2005. A Stochastic Model for the Synthesis and Degradation of Natural Organic Matter. Part I. Data Structures and Reaction Kinetics. Biogeochemistry 76, 319–347.

Caldeira, K., Wickett, M.E., 2003. Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. Nature 425, 365–365.

Carvajal-Ortiz, H., Mora, G., Jaramillo, C., 2009. A molecular evaluation of bulk organic carbon-isotope chemostratigraphy for terrestrial correlations: An example from two Paleocene-Eocene tropical sequences. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 277, 173–183.

Cavagnetto, C., 2000. La palynoflore d'un gisement d'ambre de l'Eocène basal du Bassin Parisien (Le Quesnoy, France). Palaeontographica Abteilung B 255, 147–171.

Cavelier, C., Pomerol, C., 1979. Chronologie et interprétation des évènements tectoniques cénozoïques dans le Bassin de Paris. Bulletin de la Société Géologique de France 7, 33–48.

Cerling, T.E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. Earth and Planetary Science Letters 71, 229–240.

Cerling, T.E., Quade, J., 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. Climate Change in Continental Isotopic Rececords, Geophysical Monograph 78, 217–231.

Chaffee, A.L., 1983. The organic geochemestry of Australian coals. PhD thesis, University of Melbourne, 798 pp.

Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K., 1986. Biological markers extractable from coal, in: R.B. Johns, Editor, Biological Markers in the Sedimentary Record. Amsterdam, pp. 311–347.

Charles, A.J., Condon, D.J., Harding, I.C., Pälike, H., Marshall, J.E.A., Cui, Y., Kump, L., Croudace, I.W., 2011. Constraints on the numerical age of the Paleocene-Eocene boundary. Geochemistry Geophysics Geosystems 12.

Chateauneuf, J.-J., Gruas Cavagnetto, C., 1968. Etude palynologique du Paléogène de quatre sondages du bassin parisien (Chaignes, Montjavoult, Le Tillet, Ludes). Mémoires du BRGM 59, 113–162.

Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2003. Compound-specific δD–δ13C analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. Phytochemistry 63, 361–371.

Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2007. $\delta^{13}C$ and δD relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants. Organic Geochemistry 38, 198–215.

Cline, J.D., Kaplan, I.R., 1975. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical north pacific ocean. Marine Chemistry 3, 271–299.

Cohen, A.D., 1970. An Allochthonous Peat Deposit from Southern Florida. Geological Society of America bulletin 81, 2477 –2482.

Cojan, I., Moreau, M.-G., Stott, L.E., 2000. Stable Carbon Isotope Stratigraphy of the Paleogene Pedogenic Series of Southern France as a Basis for Continental-Marine Correlation. Geology 28, 259–262.

Coleman, M., Raiswell, R., 1981. Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of N.E. England. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 329–340.

Collinson, M.E., Hooker, J.J., Griicke, D.R., 2003. Cobham lignite bed and penecontemporaneous macrofloras of southem England: A record of vegetation and fire across the Paleocene-Eocene Thermnal Maximum. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds), Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Papers 369, pp. 333–350.

Collinson, M.E., Steart, D.C., Scott, A.C., Glasspool, I.J., Hooker, J.J., 2007. Episodic fire, runoff and deposition at the Palaeocene-Eocene boundary. Journal of the Geological Society of London 164, 87–97.

Collinson, M.E., Steart, D.C., Harrington, G.J., Hooker, J.J., Scott, A.C., Allen, L.O., Glasspool, I.J., Gibbons, S.J., 2009. Palynological evidence of vegetation dynamics in response to palaeoenvironmental change across the onset of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum at Cobham, Southern England. Grana 48, 38–66.

Combaz, A., 1964. Les palynofaciés. Rev. Micropaléontologie 7, 205–218.

Combaz, A., 1980. Les kérogènes vus au microscope. in: Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks (ed. B. Durand). Paris, pp. 55–111.

Corbet, B., Albrecht, P., Ourisson, G., 1980. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. Journal of the American Chemical Society 102, 1171–1173.

Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. Progress in Lipid Research 21, 271–308.

Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. Organic Geochemistry 7, 25–37.

Crepet, W.L., Daghlian, C.P., 1981. Lower Eocene and Paleocene Gentianaceae: Floral and Palynological Evidence. Science, New Series 214, 75–77.

Crouch, E.M., Dickens, G.R., Brinkhuis, H., Aubry, M.-P., Hollis, C.J., Rogers, K.M., Visscher, H., 2003. The Apectodinium acme and terrestrial discharge during the Paleocene-Eocene thermal maximum: new palynological, geochemical and calcareous nannoplankton observations at Tawanui, New Zealand. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 194, 387–403.

Cunningham, A., Martin, S.S., Langenheim, J.H., 1973. Resin acids from two amazonian species of Hymenaea. Phytochemistry 12, 633–635.

Cunningham, A., Gay, I.D., Oehlschlager, A.C., Langenheim, J.H., 1983. 13C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers. Phytochemistry 22, 965–968.

Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436–468.

Dawson, T.E., Mambelli, S., Plamboeck, A.H., Templer, P.H., Tu, K.P., 2002. Stable Isotopes in Plant Ecology. Annual Review of Ecology and Systematics 33, 507–559.

De Franceschi, D., Dejax, J., De Ploëg, G., 2000. Extraction du pollen inclus dans l'ambre [Sparnacien du Quesnoy (Oise), bassin de Paris] : vers une nouvelle spécialité de la paléo-palynologie. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Serie IIA - Earth and Planetary Science Letters 330, 227–233.

De Franceschi, D., De Ploëg, G., 2003. Origine de l'ambre des faciès sparnaciens (Éocène inférieur) du Bassin de Paris : le bois de l'arbre producteur. Geodiversitas 25, 633–647.

DeConto, R.M., Galeotti, S., Pagani, M., Tracy, D., Schaefer, K., Zhang, T., Pollard, D., Beerling, D.J., 2012. Past extreme warming events linked to massive carbon release from thawing permafrost. Nature 484, 87–91.

Dickens, G.R., 2003. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. Earth and Planetary Science Letters 213, 169–183.

Dickens, G.R., Oneil, J.R., Rea, D.K., Owen, R.M., 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon-isotope excursion at the end of the Paleocene. Paleoceanography 10, 965–971.

Dickens, G.R., Castillo, M.M., Walker, J.C.G., 1997. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. Geology 25, 259.

Diefendorf, A.F., Mueller, K.E., Wing, S.L., Koch, P.L., Freeman, K.H., 2010. Global patterns in leaf 13C discrimination and implications for studies of past and future climate. Proceedings of the National Academy of Sciences 107, 5738 –5743.

Diessel, C.F.K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer-Verlag, Berlin.

Djerassi, C., Budzikiewicz, H., Wilson, J.M., 1962. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. Unsaturated pentacyclic triterpenoids. Tetrahedron Letters 3, 263–270.

Dollfus, G.F., 1877. Les Sables de Sinceny. Note sur le contact des lignites du Soissonnais et des Sables de Cuise. Annales de la Société Géologique du Nord 5, 5–41.

Dollfus, G.F., 1880. Essai sur l'étendue des terrains tertiaires dans le bassin anglo-parisien. Bulletin de la Société Géologique de Normandie 6, 584–605.

Dumont, A.H., 1849. Rapport sur la carte géologique du Royaume. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique Classe des Sciences 16, 351–373.

Dupuis, C., 1979. Esquisse paleogéographique du nord et du nord-ouest du Bassin de Paris au Paléocène et à l'Eocène inférieur. Incidences structurales. Comptes Rendus Académie Sci. Paris Série 288, 1587–1590.

Dupuis, C., 2000. L'intervalle Paléocène-Eocène au Cap d'Ailly (Haute Normandie) et les paléoaltérations à la base des faciès sparnaciens. Bulletin d'information de l'Association des Géologues du Bassin de Paris 37, 10–14.

Dupuis, C., Gruas-Cavagnetto, C., 1985. Les Woolwich Beds et le London Clay de Newhaven (East Sussex), données stratigraphiques et palynologiques nouvelles. Bulletin d'information de l'Association des Géologues du Bassin de Paris 22, 19–33.

Dupuis, C., Steurbaut, E., 1987. Altérites, sables marins (NP8, NP9) et fluviatiles, silicification et stromatolites dans le Paléocène supérieur entre Criel et le Cap d'Ailly (Haute-Normandie). Annales de la Société Géologique du Nord 105, 233–242.

Dupuis, C., Thiry, M., 1998. Geological frame of the "Sparnacian". PaleoceneEocene Bound. In: Thiry, M., Dupuis, C. (Eds), The Paleocene/Eocene Boundary in the Paris Basin: The Sparnacian Deposits. Field Trip Guide. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mémoire des Sciences de la Terre 34, 3–12.

Dupuis, C., Steurbaut, E., De Coninck, J., Riveline, J., 1998. The Western Argiles à Lignites facies. In: Thiry, M., Dupuis, C. (Eds), The Paleocene/Eocene Boundary in the Paris Basin: The Sparnacian Deposits. Field Trip Guide. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mémoire des Sciences de la Terre 34, Paris, pp. 60–71.

Dupuis, C., Aubry, M.-P., Steurbaut, E., Berggren, W.A., Ouda, K., Magioncalda, R., Cramer, B.S., Kent, D.V., Speijer, R.P., Heilmann-Clausen, C., 2003. The Dababiya Quarry Section: Lithostratigraphy, Clay Mineralogy, Geochemistry and Paleontology. Micropaleontology 49, 41–59.

Dupuis, C., Quesnel, F., Iakovleva, A., Storme, J.Y., Yans, J., Magioncalda, R., 2011. Sea level changes in the Paleocene-Eocene interval in NW France Evidence of two major drops encompassing the PETM, in: Conference Program and Abstracts. Presented at the Climate and Biota of the Early Paleogene, Salzburg, p. 68.

Durand, B., 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions TECHNIP.

Edwards, T.W.D., Graf, W., Trimborn, P., Stichler, W., Lipp, J., Payer, H.D., 2000. δ13C response surface resolves humidity and temperature signals in trees. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 161–167.

Eglinton, G., Gonzalez, A.G., Hamilton, R.J., Raphael, R.A., 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic survey. Phytochemistry 1, 89–102.

Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. Science 156, 1322–1335.

Eglinton, T.I., Eglinton, G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. Earth and Planetary Science Letters 275, 1–16.

Epstein, S., Yapp, C.J., 1976. Climatic implications of the D/H ratio of hydrogen in C-H groups in tree cellulose. Earth and Planetary Science Letters 30, 252–261.

Erdtman, G., 1960. The acetolysis method, a revised description. Svensk Botanisk Tidskrift 54, 561–564.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, deuxième partie. Rev. Inst. Français Pétrole 40, 755–784.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, première partie. Rev. Inst. Français Pétrole 40, 563–579.

Faegri, K., Iversen, J., 1989. Textbook of pollen analysis. J. Wiley and Sons, New York.

Farley, K.A., Eltgroth, S.F., 2003. An alternative age model for the Paleocene-Eocene thermal maximum using extraterrestrial ^{3}He. Earth and Planetary Science Letters 208, 135–148.

Farquhar, G.D., Ball, M.C., Caemmerer, S. von, Roksandic, Z., 1982. Effect of salinity and humidity on δ13C value of halophytes—Evidence for diffusional isotope fractionation determined by the ratio of intercellular/atmospheric partial pressure of CO2 under different environmental conditions. Oecologia 52, 121–124.

Feakins, S.J., Sessions, A.L., 2010. Controls on the D/H ratios of plant leaf waxes in an arid ecosystem. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2128–2141.

Feugueur, L., 1963. L'Yprésien du bassin de Paris: essai de monographie stratigraphique, Mémoires pour servir à l'explication de la carte géologique détaillée de la France. Imprimerie nationale, Paris.

Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry 31, 745–749.

Ficken, K.., Wooller, M.., Swain, D.., Street-Perrott, F.., Eglinton, G., 2002. Reconstruction of a subalpine grass-dominated ecosystem, Lake Rutundu, Mount Kenya: a novel multi-proxy approach. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 177, 137–149.

Foreman, B.Z., Heller, P.L., Clementz, M.T., 2012. Fluvial response to abrupt global warming at the Palaeocene/Eocene boundary. Nature 491, 92–95.

Fritel, P. H., 1910. Etude sur les végétaux fossiles de l'étage Sparnacien du bassin de Paris. Mémoire de la Société Géologique de France 40, 40 pp.

García, A., 1994. Charophyta: their use in paleolimnology. Journal of Paleolimnology 10, 43–52.

Garel, S., 2010. Impact de l'optimum thermique de la limite Paléocène-Eocène sur les environnements continentaux. mémoire de Master 2, Université Paris 6, 51 pp.

Garel, S., Schnyder, J., Jacob, J., Dupuis, C., Boussafir, M., Le Milbeau, C., Storme, J.-Y., Iakovleva, A.I., Yans, J., Baudin, F., Fléhoc, C., Quesnel, F., 2013. Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene–Eocene boundary (Normandy, France). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 376, 184–199.

Gat, J.R., 1996. Oxygen and Hydrogen Isotopes in the Hydrologic Cycle. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 24, 225–262.

Gavrilov, Y.O., Kodina, L.A., Lubchenko, I.Y., Muzylöv, N.G., 1997. The Late Paleocene anoxic event in epicontinental seas of Peri-Tethys and formation of the sapropelite unite: Sedimentology and geochemistry. Lithology and Mineral Resources 5, 492–517.

Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oró, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. Phytochemistry 9, 603–612.

Gingerich, P.D., 1989. New earliest Wasatchian mammalian fauna from the Eocene of northwestern Wyoming: composition and diversity in a rarely sampled high-floodplain assemblage. University of Michigan Papers on Paleontology 28, 1–97.

Gingerich, P.D., 2003. Mammalian responses to climate change at the Paleocene-Eocene boundary: Polecat Bench record in the northern Bighorn Basin, Wyoming. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds), Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Papers 369, 463–478.

Gingerich, P.D., 2006. Environment and evolution through the Paleocene–Eocene thermal maximum. Trends in Ecology and Evolution 21, 246–253.

Gleixner, G., Mügler, I., 2007. Compound-specific hydrogen isotope ratios of biomarkers: Tracing climatic changes in the past, in: Stable Isotopes as Indicators of Environmental Change. Dawson, T. & R. Siegwolf, Amsterdam, pp. 249–267.

Godinot, M., 1982. Aspects nouveaux des échanges entre les faunes mammaliennes d'europe et d'amérique du nord a la base de l'éocène. Geobios 15, Supplement 1, 403–412.

Good, S.C., 2004. Paleoenvironmental and paleoclimatic significance of freshwater bivalves in the Upper Jurassic Morrison Formation, Western Interior, USA. Sedimentary Geology 167, 163–176.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., 2004. A Geologic Time Scale 2004. Cambridge University Press.

Graham, L.E., Graham, J.M., Wilcox, L.W., 2005. Plant Biology. Benjamin Cummings, Pinceton New Jersey.

Gruas-Cavagnetto, C., 1966. Complexes sporo-polliniques du Sparnacien du Phare d'Ailly (Ouest de Dieppe, Seine-Maritime). Revue de Micropaléontologie 9, 57–67.

Gruas-Cavagnetto, C., 1968. Étude palynologique de divers gisements du Sparnacien du bassin de Paris. Mémoire de la Société Géologique de France 110, 1–144.

Gruas-Cavagnetto, C., 1978. Étude palynologique de l'Eocène du Bassin anglo-parisien. Mémoire de la Société Géologique de France 131, 1–60.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodinamica Acta 13, 189–245.

Guy-Ohlson, D., 1996. Chapter 7B. Prasinophycean algae., in: Jansonius, J.; McGregor, D.C. (ed.). Palynology: Principles and Applications., American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation. pp. 181–189.

Hagemann, H.W., Hollerbach, A., 1980. Relationship between the macropetrographic and organic geochemical composition of lignites. Physics and Chemistry of the Earth 12, 631–638.

Han, J., Calvin, M., 1969. Hydrocarbon Distribution of Algae and Bacteria, and Microbiological Activity in Sediments. Proc. Natl. Acad. Sci. 64, 436–443.

Handley, L., Crouch, E.M., Pancost, R.D., 2011. A New Zealand record of sea level rise and environmental change during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 305, 185–200.

Handley, L., O'Halloran, A., Pearson, P.N., Hawkins, E., Nicholas, C.J., Schouten, S., McMillan, I.K., Pancost, R.D., 2012. Changes in the hydrological cycle in tropical East Africa during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 329–330, 10–21.

Handley, L., Pearson, P.N., McMillan, I.K., Pancost, R.D., 2008. Large terrestrial and marine carbon and hydrogen isotope excursions in a new Paleocene/Eocene boundary section from Tanzania. Earth and Planetary Science Letters 275, 17–25.

Handley, L.L., Austin, A.T., Stewart, G.R., Robinson, D., Scrimgeour, C.M., Raven, J.A., Heaton, T.H.E., Schmidt, S., 1999. The ^{15}N natural abundance ($\delta^{15}N$) of ecosystem samples reflects measures of water availability. Functional Plant Biology 26, 185–199.

Haq, B.U., Schutter, S.R., 2008. A Chronology of Paleozoic Sea-Level Changes. Science 322, 64–68.

Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., de Graciansky, P.C., Vail, P., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins, in: Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins: SEPM Special Publication. pp. 3–13.

Harrington, G.J., Clechenko, E.R., Clay Kelly, D., 2005. Palynology and organic-carbon isotope ratios across a terrestrial Palaeocene/Eocene boundary section in the Williston Basin, North Dakota, USA. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 226, 214–232.

Harrington, G.J., Jaramillo, C.A., 2007. Paratropical floral extinction in the Late Palaeocene-Early Eocene. Journal of the Geological Society 164, 323–332.

Harrington, G.J., Kemp, S.J., 2001. US Gulf Coast vegetation dynamics during the latest Palaeocene. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 167, 1–21.

Haug, E., 1911. Traité de Géologie - Les Périodes Géologiques. Paris Fasc.

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Gülaçar, F.O., Buchs, A., Eakin, P.A., 1992. Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part II. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 3595–3602.

Hayes, J.., 1993. Factors controlling 13C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. Marine Geology 113, 111–125.

Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Marine Chemistry 49, 81–115.

Henderson, W., Wollrab, V., Eglinton, G., 1969. Identification of steranes and triterpanes from a geological source by capillary gas liquid chromatography and mass spectrometry. In: Schenck, P.A., Havenaar, I. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1968. Pergamon, Oxford, pp. 181–207.

Higgins, J.A., Schrag, D.P., 2006. Beyond methane: Towards a theory for the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Earth and Planetary Science Letters 245, 523–537.

Hou, J., D'Andrea, W.J., Huang, Y., 2008. Can sedimentary leaf waxes record D/H ratios of continental precipitation? Field, model, and experimental assessments. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 3503–3517.

Huang, Y., Shuman, B., Wang, Y., Webb, T., 2004. Hydrogen isotope ratios of individual lipids in lake sediments as novel tracers of climatic and environmental change: a surface sediment test. Journal of Paleolimnology 31, 363–375.

IPCC (intergovernmental panel on climate change) - Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.), 2007. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland.

Jacob, J., 2003. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Université d'Orléans.

Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Ledru, M.-P., Spadano Albuquerque, A.L., Sifeddine, A., Turcq, B., 2004. Onocerane attests to dry climatic events during the Quaternary in the tropics. Organic Geochemistry 35, 289–297.

Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Spadano Albuquerque, A.L., Sifeddine, A., Turcq, B., 2005. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caço, Brazil). Organic Geochemistry 36, 449–461.

Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Spadano Albuquerque, A.L., Sifeddine, A., Turcq, B., 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caço reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. Organic Geochemistry 38, 180–197.

Jaffé, R., Hausmann, K.B., 1995. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. Organic Geochemistry 22, 231–235.

Jansen, B., de Boer, E.J., Cleef, A.M., Hooghiemstra, H., Moscol-Olivera, M., Tonneijck, F.H., Verstraten, J.M., 2013. Reconstruction of late Holocene forest dynamics in northern Ecuador from biomarkers and pollen in soil cores. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 386, 607–619.

Jaramillo, C., Ochoa, D., Contreras, L., Pagani, M., Carvajal-Ortiz, H., Pratt, L.M., Krishnan, S., Cardona, A., Romero, M., Quiroz, L., Rodriguez, G., Rueda, M.J., De La Parra, F., Morón, S., Green, W., Bayona, G., Montes, C., Quintero, O., Ramirez, R., Mora, G., Schouten, S., Bermudez, H., Navarrete, R., Parra, F., Alvarán, M., Osorno, J., Crowley, J.L., Valencia, V., Vervoort, J., 2010. Effects of Rapid Global Warming at the Paleocene-Eocene Boundary on Neotropical Vegetation. Science 330, 957–961.

John, C.M., Banerjee, N.R., Longstaffe, F.J., Sica, C., Law, K.R., Zachos, J.C., 2012. Clay assemblage and oxygen isotopic constraints on the weathering response to the Paleocene-Eocene thermal maximum, east coast of North America. Geology 40, 591–594.

John, C.M., Bohaty, S.M., Zachos, J.C., Sluijs, A., Gibbs, S., Brinkhuis, H., Bralower, T.J., 2008. North American continental margin records of the Paleocene-Eocene thermal maximum: Implications for global carbon and hydrological cycling. Paleoceanography 23.

Juignet, P., 1974. La transgression crétacée sur la bordure orientale du Massif armoricain: aptien, albien, cénomanien de Normandie et du Maine (Thèse de doctorat). Université de Caen. UER des sciences de la terre et de l'aménagement régional, France.

Kaiho, K., Arinobu, T., Ishiwatari, R., Morgans, H.E.G., Okada, H., Takeda, N., Tazaki, K., Zhou, G., Kajiwara, Y., Matsumoto, R., Hirai, A., Niitsuma, N., Wada, H., 1996. Latest Paleocene benthic

foraminiferal extinction and environmental changes at Tawanui, New Zealand. Paleoceanography 11, 447–465.

Kannenberg, E.L., Poralla, K., 1999. Hopanoid Biosynthesis and Function in Bacteria. Naturwissenschaften 86, 168–176.

Karamanos, R.E., Voroney, R.P., Rennie, D.A., 1981. Variation in Natural N-15 Abundance of Central Saskatchewan Soils. Soil Science Society of America Journal 45, 826–828.

Keeley, J.E., Rundel, P.W., 2005. Fire and the Miocene expansion of C4 grasslands. Ecology Letters 8, 683–690.

Kelly, D.C., Bralower, T.J., Zachos, J.C., 1998. Evolutionary consequences of the latest Paleocene thermal maximum for tropical planktonic foraminifera. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 141, 139–161.

Kender, S., Stephenson, M.H., Riding, J.B., Leng, M.J., Knox, R.W.O., Peck, V.L., Kendrick, C.P., Ellis, M.A., Vane, C.H., Jamieson, R., 2012. Marine and terrestrial environmental changes in NW Europe preceding carbon release at the Paleocene–Eocene transition. Earth and Planetary Science Letters 353–354, 108–120.

Kent, D.V., Cramer, B. S., Lanci, L., Wang, D., Wright, J. D., Van der Voo, R., 2003, A case for a comet impact trigger for the Paleocene/Eocene thermal maximum and carbon isotope excursion, Earth and Planetary Science Letters 211, 13–26.

Kennett, J.P., Stott, L.D., 1991. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. Nature 353, 225–229.

Killops, S. D., Killops, V.J., 2005. An Introduction to Organic Geochemistry, second ed. Wiley-Blackwell, Oxford.

Kimble, B., 1972. The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons. Ph. D. thesis, University of Bristol.

Kimble, B.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P., Eglinton, G., 1974. Identification of steranes and tritepanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. Chemical Geology 14, 173–198.

Knott, S.D., Burchell, M.T., Jolley, E.J., Fraser, A.J., 1993. Mesozoic to Cenozoic plate reconstructions of the North Atlantic and hydrocarbon plays of the Atlantic margins, in: Petroleum Geology of Northwest Europe. Parker, J. R., London, pp. 953–974.

Knox, R.W.O., 1996. Correlation of the early Paleogene in northwest Europe: an overview. Geological Society London Special Publications 101, 1–11.

Knox, R.W.O., 1998. The tectonic and volcanic history of the North Atlantic region during the Paleocene-Eocene trasition: implications for NW European and global biotic events. In: Aubry, M.-P., Lucas, S.G., Berggren, W.A. (Eds.), Late Paleocene - Early Eocene Climatic and

Biotic Events in the Marine and Terrestrial Records. Columbia University Press, New York, 91–102.

Koch, P.L., Zachos, J.C., Gingerich, P.D., 1992. Correlation between isotope records in marine and continental carbon reservoirs near the Palaeocene/Eocene boundary. Nature 358, 319–322.

Kramer, M.G., Sollins, P., Sletten, R.S., Swart, P.K., 2003. N Isotope Fractionation and Measures of Organic Matter Alteration during Decomposition. Ecology 84, 2021–2025.

Kraus, M.J., McInerney, F.A., Wing, S.L., Secord, R., Baczynski, A.A., Bloch, J.I., 2013. Paleohydrologic response to continental warming during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum, Bighorn Basin, Wyoming. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 370, 196–208.

Kraus, M.J., Riggins, S., 2007. Transient drying during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM): Analysis of paleosols in the bighorn basin, Wyoming. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 245, 444–461.

Krutzsch, W., 1957. Sporen- und Pollengruppen aus der Oberkreide und dem Tertiär Mitteleuropas und ihre stratigraphische Verteilung. Zeitschrift Für Angewandte Geologie 3, 509–548.

Krutzsch, W., Vanhoorne, R., 1977. Die Pollenflora von Epinois und Loksbergen in Belgien. Palaeontographica Abteilung B 163, 1–110.

Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. Chemical Geology 161, 181–198.

Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A., 2003. Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles. Paleoceanography 18, 14 PP.

Kvenvolden, K.A., 1993. Gas hydrates—geological perspective and global change. Reviews of Geophysics 31, 173.

Ladd, S.N., Sachs, J.P., 2013. Positive correlation between salinity and n-alkane δ13C values in the mangrove Avicennia marina. Organic Geochemistry 64, 1–8.

Lasseur, E., Coueffe, R., Congrès Français de Sédimentologie, 2007. Sédimentologie de faciès stratigraphie séquentielle et géométries de la craie de Haute-Normandie. Association des Sédimentologistes Français, Paris.

Lavrieux, M., Jacob, J., Le Milbeau, C., Zocatelli, R., Masuda, K., Bréheret, J.-G., Disnar, J.-R., 2011. Occurrence of triterpenyl acetates in soil and their potential as chemotaxonomical markers of Asteraceae. Organic Geochemistry 42, 1315–1323.

Le Milbeau, C., Lavrieux, M., Jacob, J., Bréheret J.-G., Zocatelli, R., Disnar, J.-R., 2013. Methoxy-serratenes in a soil under conifers and their potential use as biomarkers of Pinaceae. Organic Geochemistry 55, 45-54.

Leavitt, S.W., Newberry, T., 1992. Systematics of stable-carbon isotopic differences between gymnosperm and angiosperm trees. Plant Physiology Life Science Advances 11, 257–262.

Leriche, M., 1939. Les terrains tertiaires des massifs de Varengeville et de Sotteville-sur-Mer (Seine-Inférieure). Annales de la Société Géologique du Nord 64, 150–182.

Liu, W., Wang, Z., 2008. Nitrogen isotopic composition of plant-soil in the Loess Plateau and its responding to environmental change. Chinese Science Bulletin 54, 272–279.

Liu, X., Wang, G., 2010. Measurements of nitrogen isotope composition of plants and surface soils along the altitudinal transect of the eastern slope of Mount Gongga in southwest China. Rapid Communication in Mass Spectrometry 24, 3063–3071.

Logan, G.A., Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. Organic Geochemistry 21, 857–870.

Loureiro, M.R.B., Cardoso, J.N., 1990. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. Organic Geochemistry 15, 351–359.

Magioncalda, R., 2004. Chémostratigraphie de la limite Paléocène/Eocène (CIE) fondée sur l'étude de la composition isotopique du carbone organique (δ13corg ‰ PDB). Application pour la mise en corrélation de successions continentales, lagunaires et marines. Faculté Polytechnique de Mons, Mons.

Magioncalda, R., Dupuis, C., Blamart, D., Fairon-Demaret, M., Perreau, M., Renard, M., Riveline, J., Roche, M., Keppens, E., 2001. L'excursion isotopique du carbone organique (δ13Corg) dans les paléoenvironnements continentaux de l'intervalle Paleocene/Eocene de Varangeville (Haute-Normandie). Bulletin de la Société Géologique de France 172, 349–358.

Magioncalda, R., Dupuis, C., Smith, T., Steurbaut, E., Gingerich, P.D., 2004. Paleocene-Eocene carbon isotope excursion in organic carbon and pedogenic carbonate: Direct comparison in a continental stratigraphic section. Geology 32, 553–556.

Manners, H.R., Grimes, S.T., Sutton, P.A., Domingo, L., Leng, M.J., Twitchett, R.J., Hart, M.B., Dunkley Jones, T., Pancost, R.D., Duller, R., Lopez-Martinez, N., 2013a. Magnitude and profile of organic carbon isotope records from the Paleocene–Eocene Thermal Maximum: Evidence from northern Spain. Earth and Planetary Science Letters 376, 220–230.

Manners, H.R., Grimes, S.T., Sutton, P.A., Jones, T., Jardine, P., Pancost, R.D., Domingo, L., Leng, M.J., Hart, M., Taylor, K.W.R., 2013b. An organic geochemical multi-proxy study of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Evidence from northern Spain, Poster. Presented at the IMOG 2013, Tenerife, Spain.

McInerney, F.A., Wing, S.L., 2011. The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A Perturbation of Carbon Cycle, Climate, and Biosphere with Implications for the Future. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 39, 489–516.

McPhilemy, B., 1988. The value of fluorescence microscopy in routine palynofacies analysis: Lower carboniferous successions from counties Armagh and Roscommon, Ireland. Review of Palaeobotany and Palynology 56, 345–359.

Mégnien, C., 1980. Synthèse géologique du Bassin de Paris, I, stratigraphie et paléogéographie, Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières

Mehltreter, K., Walker, L.R., Sharpe, J.M., 2010. Fern ecology, Cambridge university press. ed. Cambridge.

Meyers, P.A., 1992. Changes in organic carbon stable isotope ratios across the K/T boundary: global or local control? Chemical Geology Isotope Geoscience Section 101, 283–291.

Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry 27, 213–250.

Moore, E.A., Kurtz, A.C., 2008. Black carbon in Paleocene-Eocene boundary sediments: A test of biomass combustion as the PETM trigger. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 267, 147–152.

Murphy, B.H., Farley, K.A., Zachos, J.C., 2010. An extraterrestrial 3He-based timescale for the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM) from Walvis Ridge, IODP Site 1266. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 5098–5108.

Nagy, J., Dypvik, H., Bjaerke, T., 1984. Sedimentological and Paleontological Analysis of Jurassic North Sea Deposits from Deltaic Environments. Journal of Petroleum Geology 7, 169–187.

Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Bardoux, G., Mariotti, A., 2004. Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant n-alkanes. Organic Geochemistry 35, 317–329.

Nielsen, H., Sørensen, I., 1992. Taxonomy and stratigraphy of late-glacial Pediastrum taxa from Lysmosen, Denmark — a preliminary study. Review of Palaeobotany and Palynology 74, 55–75.

Noble, R., Alexander, R., Kagi, R., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 2141–2147.

Norris, R.D., Röhl, U., 1999. Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. Nature 401, 775–778.

Ohmoto, T., Ikuse, M., Natori, S., 1970. Triterpenoids of the gramineae. Phytochemistry 9, 2137–2148.

Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. Organic Geochemistry 26, 105–115.

Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 3505–3527.

Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review. The Botanical Review 67, 141–238.

Ourisson, G., 1990. The general role of terpenes and their global significance. Pure and Applied Chemistry 62, 1401–1404.

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The Hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure and Applied Chemistry 51, 709–729.

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry — from molecular fossils to procaryotic membranes. Trends in Biochemical Sciences 7, 236–239.

Pacton, M., Gorin, G.E., Vasconcelos, C., 2011. Amorphous organic matter — Experimental data on formation and the role of microbes. Review of Palaeobotany and Palynology 166, 253–267.

Pagani, M., Pedentchouk, N., Huber, M., Sluijs, A., Schouten, S., Brinkhuis, H., Sinninghe Damsté, J.S., Dickens, G.R., Expedition 302 Scientists, 2006. Arctic hydrology during global warming at the Palaeocene/Eocene thermal maximum. Nature 442, 671–675.

Parry, C.C., Whitley, P.K.J., Simpson, R.D.H., 1981. Integration of palynological and sedimentological methods in facies analysis of the Brent Formation, in: Illing L. V., Hobson G. D., (Eds.), Petroleum Geology of the Continental Shelf of North-West Europe, Institute of Petroleum, London, pp. 202–215.

Paull, R., Michaelsen, B.H., McKirdy, D.M., 1998. Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in Dicroidium-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. Organic Geochemistry 29, 1331–1343.

Pearson, M.J., Obaje, N.G., 1999. Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications. Organic Geochemistry 30, 583–592.

Pelet, R., 1985. Sédimentation et évolution géologique de la matière organique. Bulletin de la Société Géologique de France 8, 1075–1086.

Peters, K., Walters, C., Moldowan, M., 2005. The biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, vol. 2, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.

Pflug, H., 1952. Palynologie und Stratigraphie der eozänen Braunkohlen von Helmstedt. Paläontologische Zeitschrift 26, 112–136.

Pflug, H., 1953. Zur Entstehung und Entwicklung des angiospermiden Pollens in der Erdgesichte. Palaeontographica B 95, 60–171.

Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers – Applications and Spectra. Elsevier, New York.

Polissar, P.J., Freeman, K.H., 2010. Effects of aridity and vegetation on plant-wax δD in modern lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 5785–5797.

Pomerol, C., 1969. Rapport sur la limite Paléocène-Eocène. Mémoires du BRGM 69, 447–449.

Pomerol, C., 1977. La limite Paléocène-Eocène en Europe occidentale. C R Sommaires de la Société Géologique de France 4, 199–202.

Pomerol, C., 1978. Evolution paléogéographique et structurale du bassin de Paris, du Précambrien à l'actuel, en relation avec les régions avoisinantes. Geologie En Mijnbouw 57, 533–543.

Pomerol, B., Renard, M., Riveline, J., 1977. Données nouvelles sur le Thanétien supérieur du Nord du Bassin de Paris. La limite Paléocène-Éocène dans les bassins nordiques et sa corrélation avec les bassins mésogéens. Bulletin de la Société Géologique de France 7, 155–164.

Pond, K.L., Huang, Y., Wang, Y., Kulpa, C.F., 2002. Hydrogen Isotopic Composition of Individual *n*-Alkanes as an Intrinsic Tracer for Bioremediation and Source Identification of Petroleum Contamination. Environmental Science & Technology 36, 724–728.

Postma, D., 1982. Pyrite and Siderite Formation in Brackish and Freshwater Swamp Sediments. American Journal of Science 282, 1151–1183.

Powell, A.J., 1992. Dinoflagellate cysts of the Tertiary System, in: In A. J. Powell (Ed.), A Stratigraphic Index of Dinoflagellate Cysts. London: Chapman & Hall, pp. 155–252.

Prestwich, J., 1850. On the structure of the strata between the London Clay and the Chalk in the London and Hampshire Tertiary Systems, Part I. Quaterly Journal of the Geological Society of London 8, 235–264.

Prestwich, J., 1852. On the structure of the strata between the London Clay and the Chalk in the London and Hampshire Tertiary Systems, Part III: The Thanet Sands. Quaterly Journal of the Geological Society of London 8, 235–264.

Prestwich, J., 1854. On the structure of the strata between the London Clay and the Chalk in the London and Hampshire Tertiary Systems, Part II: The Woolwich and Reading Series 10, 75–170.

Quesnel, F., 1997. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris. Université de Rouen.

Quesnel, F., Bourdillon, C., Laignel, B., 1996. Maastrichtien supérieur au Nord-Ouest du Bassin de Paris (France). Témoins résiduels en Seine-Maritime. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 322, 1071–1077.

Quesnel, F., Bourdillon, C., et al., 2007. Résidus à silex del'Ouest du bassin de Paris (Normandie et Perche). Du terrain à la typologie des faciès, Biostratigraphie des silex résiduels, Cartographie

numérique, Modélisation géométrique, évolution des profils d'altération sur le Crétacé supérieur, Field trip Guide., in: ASF Publications. p. 88.

Raiswell, R., 1988. Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobic methane oxidation. Geology 16, 641 –644.

Regnery, J., Püttmann, W., Koutsodendris, A., Mulch, A., Pross, J., 2013. Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial. Organic Geochemistry 61, 73–84.

Renevier, E., 1873. Tableau des terrains sédimentaires formés pendant les époques de la phase organique du globe terrestre. Bulletin de la Société Vaudoise de Sciences Naturelles 13, Table III.

Retallack, G.J., 2005. Pedogenic carbonate proxies for amount and seasonality of precipitation in paleosols. Geology 33, 333.

Revsbech, N.P., Sørensen, J., Blackburn, T.H., Lomholt, J.P., 1980. Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes. Limnology and Oceanography 25, 403–411.

Riegel, W., Wilde, V., Lenz, O. K., 2012. The Early Eocene of Schöningen (N-Germany) - an interim report, Austrian Journal of Earth Sciences 105/1, 88–109.

Riley, W.J., Still, C.J., Torn, M.S., Berry, J.A., 2002. A mechanistic model of H218O and C18OO fluxes between ecosystems and the atmosphere: Model description and sensitivity analyses. Global Biogeochemical Cycles 16, 42–1–42–14.

Roberts, K.A., Xu, C., Hung, C.-C., Conte, M.H., Santschi, P.H., 2009. Scavenging and fractionation of thorium vs. protactinium in the ocean, as determined from particle-water partitioning experiments with sediment trap material from the Gulf of Mexico and Sargasso Sea. Earth and Planetary Science Letters 286, 131–138.

Roche, E., 1970. Flores du Paléocène et de l'Eocène inférieur des bassins sédimentaires anglais, belge et parisien: intérets climatique et phytogéographique. Bulletin de l'Association Nationale des Professeurs de Biologie de Belgique 3, 109–134.

Roche, E., 1973. Marqueurs stratigraphiques (pollen et spores) du Paléocène et de l'Eocène inférieur de Belgique. Académie Royale de Belgique. Bulletin de la classe des Sciences 59, 959–969.

Roche, E., 1983. Les Normapolles du Paléocène et de l'Eocène de Belgique, stratigraphie et paléoécologie. Physio-Géo 6, 13–26.

Roche, E., Dupuis, C., Stambouli-Essassi, S., Russo-Ermolli, E., De Putter, T., Nicaise, N., Fairon-Demaret, M., 2008. Phytostratigraphie et paléoenvironnements du Néogène de l'Entre-Sambre-et- Meuse et du Condroz (Belgique). Evolution paléoclimatique du subtropical humide au tempéré froid. Geo-Eco-Trop 32, 101–130.

Roche, E., Quesnel, F., Dupuis, C., 2009. Tentative high resolution palynostratigraphy of the Early Eocene in the southern North Sea Basin. Abstract. International congress on Climatic and Biotic Events of the Paleogene, Wellington, New Zealand, p.140.

Röhl, U., Westerhold, T., Bralower, T.J., Zachos, J.C., 2007. On the duration of the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM). Geochemistry Geophysics Geosystems 8, Q12002.

Rohmer, M., Anding, C., Ourisson, G., 1980. Non-specific Biosynthesis of Hopane Triterpenes by a Cell-Free System from Acetobacter pasteurianum. European Journal of Biochemistry 112, 541–547.

Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., Rullkötter, J., 2003. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific δ13C land plant biomarker and pollen records. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 4, 1101–1129.

Sachse, D., Radke, J., Gleixner, G., 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 4877–4889.

Sachse, D., Radke, J., Gleixner, G., 2006. δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. Organic Geochemistry 37, 469–483.

Sachse, D., Kahmen, A., Gleixner, G., 2009. Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (Fagus sylvativa and Acer pseudoplatanus). Organic Geochemistry 40, 732–742.

Sachse, D., Billault, I., Bowen, G.J., Chikaraishi, Y., Dawson, T.E., Feakins, S.J., Freeman, K.H., Magill, C.R., McInerney, F.A., van der Meer, M.T.J., Polissar, P., Robins, R.J., Sachs, J.P., Schmidt, H.-L., Sessions, A.L., White, J.W.C., West, J.B., Kahmen, A., 2012. Molecular Paleohydrology: Interpreting the Hydrogen-Isotopic Composition of Lipid Biomarkers from Photosynthesizing Organisms. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 40, 221–249.

Sackett, W.M., Eckelmann, W.R., Bender, M.L., Bé, A.W.H., 1965. Temperature Dependence of Carbon Isotope Composition in Marine Plankton and Sediments. Science 148, 235–237.

Saliot, A., Méjanelle, L., 1994. Biogéochimie organique marine, Oceanis. Institut océanographique, Paris.

Samanta, A., Bera, M.K., Ghosh, R., Bera, S., Filley, T., Pande, K., Rathore, S.S., Rai, J., Sarkar, A., 2013. Do the large carbon isotopic excursions in terrestrial organic matter across Paleocene–Eocene boundary in India indicate intensification of tropical precipitation? Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 387, 91–103.

Sarmaja-Korjonen, K., Seppänen, A., Bennike, O., 2006. Pediastrum algae from the classic late glacial Bolling So site, Denmark: response of aquatic biota to climate change. Review of Palaeobotany and Palynology 138, 95–107.

Sass, E., Bein, A., Almogi-Labin, A., 1991. Oxygen-isotope composition of diagenetic calcite in organic-rich rocks: Evidence for 18O depletion in marine anaerobic pore water. Geology 19, 839–842.

Sauer, P.E., Eglinton, T.I., Hayes, J.M., Schimmelmann, A., Sessions, A.L., 2001. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 213–222.

Saxby, T., Jones, A., Carruthers, T., Dennison, B., 2005. Symbols for diagrams courtesy of the Integration and Application Network, University of Maryland Center for Environmental Science.

Scheiter, S., Higgins, S.I., Osborne, C.P., Bradshaw, C., Lunt, D., Ripley, B.S., Taylor, L.L., Beerling, D.J., 2012. Fire and fire-adapted vegetation promoted C4 expansion in the late Miocene. New Phytologist 195, 653–666.

Schidlowski, M., 1988. A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. Nature 333, 313–318.

Schimmelmann, A., Sessions, A.L., Mastalerz, M., 2006. Hydrogen Isotopic (d/H) Composition of Organic Matter During Diagenesis and Thermal Maturation. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 34, 501–533.

Schimper, W.P., 1874. Traité de Paléontologie Végétale ou la Flore du Monde Primitif dans ses Rapports avec les Formations Géologiques, J. B. Ballière et Fils. ed. Paris.

Schmitz, B., Pujalte, V., 2003. Sea-level, humidity, and land-erosion records across the initial Eocene thermal maximum from a continental-marine transect in northern Spain. Geology 31, 689.

Schmitz, B., Pujalte, V., 2007. Abrupt increase in seasonal extreme precipitation at the Paleocene-Eocene boundary. Geology 35, 215–218.

Schobert, H.H., 1995. Lignites of North America, Elsevier Scientific Publishing Co. ed. Amsterdam.

Schouten, S., Woltering, M., Rijpstra, W.I.C., Sluijs, A., Brinkhuis, H., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. The Paleocene-Eocene carbon isotope excursion in higher plant organic matter: Differential fractionation of angiosperms and conifers in the Arctic. Earth and Planetary Science Letters 258, 581–592.

Schulte, P., Scheibner, C., Speijer, R.P., 2011. Fluvial discharge and sea-level changes controlling black shale deposition during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in the Dababiya Quarry section, Egypt. Chemical Geology 285, 167–183.

Schwark, L., Zink, K., Lechterbeck, J., 2002. Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. Geology 30, 463–466.

Scotese, C.P., Golonka, J., 1992. PALEOMAP Paleogeographic Atlas, PALEOMAP Progress Report No. 20. Department of Geology, University of Texas at Arlington, Arlington, Texas.

Secord, R., Gingerich, P.D., Lohmann, K.C., MacLeod, K.G., 2010. Continental warming preceding the Palaeocene-Eocene thermal maximum. Nature 467, 955–958.

Shearer, G., Kohl, D., 1986. N_2-Fixation in Field Settings: Estimations Based on Natural ^{15}N Abundance. Functional Plant Biology 13, 699–756.

Shearer, G., Kohl, D.H., 1988. ^{15}N method of estimating N_2 fixation, in: Stable Isotopes in Ecological Research. Rundel, Ehleringer, Nagy, New York, pp. 342–374.

Shearer, G., Kohl, D.H., 1993. Natural abundance of ^{15}N: fractional contribution of two sources to a common sink and use of isotope discrimination, in: Nitrogen Isotope Techniques. Knowles, Blackburn, p. 89.

Shiojima, K., Ageta, H., 1990. Fern Constituents: Two New Triterpenoid Hydrocarbons, Hop-16-ene and Isohop-22(29)-ene, Isolated from Davallia mariesii. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 38, 347–349.

Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Takase, Y., Ageta, T., Ageta, H., 1992. Mass Spectra of Pentacyclic Triterpenoids. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 40, 1683–1690.

Simoneit, B.R.., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta 41, 463–476.

Simoneit, B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. Mass Spectrometry Review 24, 719–765.

Sinha, A., 1997. Systematics of carbon isotopic exchange among the ocean, atmosphere, and terrestrial biosphere : implications for global stratigraphic correlation. Thèse de Doctorat, U.S.C.University of Southern California, Los Angeles.

Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. Organic Geochemistry 16, 1077–1101.

Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Reichart, G., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record II. Evidence from Arabian Sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2737–2754.

Sluijs, A., Schouten, S., Pagani, M., Woltering, M., Brinkhuis, H., Sinninghe Damsté, J.S., Dickens, G.R., Huber, M., Reichart, G.-J., Stein, R., Matthiessen, J., Lourens, L.J., Pedentchouk, N., Backman, J., Moran, K., Expedition 302 Scientists, 2006. Subtropical Arctic Ocean temperatures during the Palaeocene/Eocene thermal maximum. Nature 441, 610–613.

Sluijs, A., Bowen, G.J., Brinkhuis, H., Lourens, L., Thomas, E., 2007a. The Palaeocene-Eocene Thermal Maximum super greenhouse: biotic and geochemical signatures, age models and mechanisms of global change., in: Deep-Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies. M Williams, AM Haywood, FJ Gregory, DN Schmidt, London, pp. 323–349.

Sluijs, A., Brinkhuis, H., Schouten, S., Bohaty, S.M., John, C.M., Zachos, J.C., Reichart, G.-J., Sinninghe Damsté, J.S., Crouch, E.M., Dickens, G.R., 2007b. Environmental precursors to rapid light carbon injection at the Palaeocene/Eocene boundary. Nature 450, 1218–1221.

Sluijs, A., Brinkhuis, H., Crouch, E.M., John, C.M., Handley, L., Munsterman, D., Bohaty, S.M., Zachos, J.C., Reichart, G.-J., Schouten, S., Pancost, R.D., Damsté, J.S.S., Welters, N.L.D., Lotter, A.F., Dickens, G.R., 2008. Eustatic variations during the Paleocene-Eocene greenhouse world. Paleoceanography 23, PA4216.

Sluijs, A., Dickens, G.R., 2012. Assessing offsets between the δ13C of sedimentary components and the global exogenic carbon pool across early Paleogene carbon cycle perturbations. Global Biogeochemical Cycles 26.

Smith, F.A., Freeman, K.H., 2006. Influence of physiology and climate on δD of leaf wax n-alkanes from C3 and C4 grasses. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 1172–1187.

Smith, F.A., Wing, S.L., Freeman, K.H., 2007. Magnitude of the carbon isotope excursion at the Paleocene-Eocene thermal maximum: The role of plant community change. Earth and Planetary Science Letters 262, 50–65.

Smith, J.J., Hasiotis, S.T., Kraus, M.J., Woody, D.T., 2008. Naktodemasis Bowni: New Ichnogenus and Ichnospecies for Adhesive Meniscate Burrows (AMB), and Paleoenvironmental Implications, Paleogene Willwood Formation, Bighorn Basin, Wyoming. Journal of Paleontology 82, 267–278.

Smith, T., Rose, K.D., Gingerich, P.D., 2006. Rapid Asia–Europe–North America geographic dispersal of earliest Eocene primate Teilhardina during the Paleocene–Eocene thermal maximum. Proceedings of the Natural Academy of Sciences 103, 11223–11227.

Smith, T., Dupuis, C., Folie, A., Quesnel, F., Storme, J.-Y., Iacumin, P., Riveline, J., Missiaen, P., Ladevèze, S., Yans, J., 2011. A new terrestrial vertebrate site just after the Paleocene-Eocene boundary in the Mortemer Formation of Upper Normandy, France. Comptes Rendus Palevol 10, 11–20.

Snowdon, L.R., 1978. Organic geochemistry of the Upper Cretaceous/Tertiary delta complexes of the Beaufort-Mackenzie Basin. Ph. D. Thesis, Rice University.

Solau, J.-L., Pomerol, B., Maucorps, J., Pomerol, C., Bourse, C., Prian, J.-P., 1976. Carte géologique de la France à 1/50 000, Feuille 82 (Chauny), et notice explicative, 22 p.

Stefanova, M., Magnier, C., Velinova, D., 1995. Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes. Organic Geochemistry 23, 1067–1084.

Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005. Biomarkers in the fossils from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. Bulletin of Geosciences 80, 93–97.

Stetter, K.O., 2006. Hyperthermophiles in the history of life. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 361, 1837–1843.

Steurbaut, E., Magioncalda, R., Dupuis, C., van Simaeys, S., Roche, E., Roche, M., 2003. Palynology, paleoenvironments, and organic carbon isotope evolution in lagoonal Paleocene-Eocene boundary settings in North Belgium. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds.), Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Papers 369, pp. 291–317.

Stockey, R. A., Manchester,S. R., 1988. A fossil flower with in situ Pistillipollenites from the Eocene of British Columbia. Canadian Journal of Botany 66, 313–318.

Storme, J.Y., 2013. Organic Carbon and Nitrogen Isotopes of the Palaeocene-early Eocene: Implications on Stratigraphy, Paleoenvironment and Paleoclimatology. Université de Namur.

Storme, J.-Y., Devleeschouwer, X., Schnyder, J., Cambier, G., Baceta, J.I., Pujalte, V., Di Matteo, A., Iacumin, P., Yans, J., 2012a. The Palaeocene/Eocene boundary section at Zumaia (Basque-Cantabric Basin) revisited: new insights from high-resolution magnetic susceptibility and carbon isotope chemostratigraphy on organic matter (δ13Corg). Terra Nova 24, 310–317.

Storme, J.-Y., Dupuis, C., Schnyder, J., Quesnel, F., Garel, S., Iakovleva, A.I., Iacumin, P., Di Matteo, A., Sebilo, M., Yans, J., 2012b. Cycles of humid-dry climate conditions around the P/E boundary: new stable isotope data from terrestrial organic matter in Vasterival section (NW France). Terra Nova 24, 114–122.

Stott, L.D., 1992. Higher temperatures and lower oceanic pCO2: A climate enigma at the end of the Paleocene Epoch. Paleoceanography 7, 395.

Stott, L.D., Sinha, A., Thiry, M., Aubry, M.-P., Berggren, W.A., 1996. The transfer of 12C changes from the ocean to the terrestrial biosphere across the Paleocene/Eocene boundary : criteria for terrestrial-marine correlation. Knox Al Eds – Correl. Early Paleogene Northwest Eur. – Geological Society London Special Publications 101, 38&–399.

Streibl, M., Herout, V., 1969. Terpenoids. Especially oxygenated mono-, sesqui- di- and triterpenes. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Eds.): Organic Geochemistry. Methods and Results. Springer Verlag, Berlin, pp. 401–424.

Summons, R.E., Jahnke, L.L., Roksandic, Z., 1994. Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: Relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2853–2863.

Svensen, H., Planke, S., Malthe-Sørenssen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Rasmussen Eidem, T., Rey, S.S., 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. Nature 429, 542–545.

Svensen, H., Planke, S., Corfu, F., 2010. Zircon dating ties NE Atlantic sill emplacement to initial Eocene global warming. Journal of the Geological Society of London 167, 433–436.

Swap, R.J., Annegarn, H.J., Suttles, J.T., King, M.D., Platnick, S., Privette, J.L., Scholes, R.J., 2003. Africa burning: A thematic analysis of the Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000). Journal of Geophysical Research 108, 8465.

Tappert, R., McKellar, R.C., Wolfe, A.P., Tappert, M.C., Ortega-Blanco, J., Muehlenbachs, K., 2013. Stable carbon isotopes of C3 plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic. Geochimica et Cosmochimica Acta 121, 240–262.

Tegelaar, E.., de Leeuw, J.., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 3103–3106.

Teichmüller, M., 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. International Journal of Coal Geology 12, 1–87.

Thiry, M., 1981. Sédimentation continentale et altérations associées: calcitisations, ferruginisations et silicifications, Sciences géologiques. Mémoire. Éditions de l'Institut de géologie, Strasbourg, France.

Thiry, M., Dupuis, C., 1998. The Paleocene/Eocene Boundary in the Paris Basin: The Sparnacian Deposits. Field Trip Guide. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mémoire des Sciences de la Terre 34, Paris.

Thiry, M., Dupuis, C., Sinha, A., Aubry, M.-P., Stott, L.D., Berggren, W.A., 1998. Carbon isotopic signature of sparnacian deposits, n: Thiry, M., Dupuis, C. (Eds), The Paleocene/Eocene Boundary in the Paris Basin: The Sparnacian Deposits. Field Trip Guide. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mémoire des Sciences de la Terre 34, 28–38.

Thiry, M., Aubry, M.-P., Dupuis, C., Sinha, A., Stott, L.D., Berggren, W.A., 2006. The Sparnacian deposits of the Paris Basin: d13C Isotope stratigraphy. Stratigraphy 3, 119–138.

Thomas, E., 1998. Biogeography of the Late Paleocene benthic foraminiferal extinction. In: Aubry, M.-P., Lucas, S.G., Berggren, W.A. (Eds.), Late Paleocene - Early Eocene Climatic and Biotic Events in the Marine and Terrestrial Records. Columbia University Press, New York, 214–243.

Tipple, B.J., Pagani, M., Krishnan, S., Dirghangi, S.S., Galeotti, S., Agnini, C., Giusberti, L., Rio, D., 2011. Coupled high-resolution marine and terrestrial records of carbon and hydrologic cycles variations during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum (PETM). Earth and Planetary Science Letters 311, 82–92.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation Occurence, 2 Rev Enl. ed. Springer-Verlag Telos.

Traverse, A., 1988. Paleopalynology. Unwin Hyman, Boston.

Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. Tetrahedron 45, 4457–4470.

Tschudy, R.H., 1961. Palynomorphs as indicators of facies environments in Upper Cretaceous and Lower Tertiary strata, Colorado and Wyoming. Presented at the Wyoming Geological Society 16th Annual Field Conference, Guidebook, pp. 53–59.

Tucker, M.E., 2001. Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks, 3rd ed. Wiley-Blackwell.

Tyson, R.V., 1984. Palynofacies investigation of Callovian (Middle Jurassic) sediments from DSDP Site 534, Blake-Bahama Basin, Western Central Atlantic. Marine Petroleum Geology 1, 3–13.

Tyson, R.V., 1995. Sedimentary Organic Matter. Organic Facies and Palynofacies, Chapman and Hall. ed.

Van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1997. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments—I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. Organic Geochemistry 26, 117–135.

Van Dongen, B.E., Talbot, H.M., Schouten, S., Pearson, P.N., Pancost, R.D., 2006. Well preserved Palaeogene and Cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania. Organic Geochemistry 37, 539–557.

Vandenberghe, N., Hilgen, F.J., Speijer, R.P., 2012. The paleogene period, in: The Geological Time Scale 2012. Gradstein et Al. (Eds.). Elsevier Science Ltd, Amsterdam, pp. 855–921.

Visser, J.M., Sasser, C.E., 2009. The effect of environmental factors on floating fresh marsh end-of-season biomass. Aquatic Botany 91, 205–212.

Volkman, J.K., Allen, D.I., Stevenson, P.L., Burton, H.R., 1986. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ace Lake. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1985. Pergamon Press, Oxford, pp. 671–681.

Von Koenen, A., 1885. Über eine Palaocäne Fauna von Kopenhagen. Abh. Köngliche Ges. Wiss. 32, 1–128.

Westerhold, T., Röhl, U., Raffi, I., Fornaciari, E., Monechi, S., Reale, V., Bowles, J., Evans, H.F., 2008. Astronomical calibration of the Paleocene time. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 257, 377–403.

Whelan, T., Roberts, H.H., 1973. Carbon isotope composition of diagenetic carbonate nodules from freshwater swamp sediments. Journal of Sedimentary Research 43, 54–58.

Willard, D.A., Weimer, L.M., Riegel, W.L., 2001. Pollen assemblages as paleoenvironmental proxies in the Florida Everglades. Review of Palaeobotany and Palynology 113, 213–235.

Willumsen, P.S., Schultz, B. P., Sylvester, R., 2013. Rapid warming at the PETM and its influence on vegetation in Denmark. Strati 2013, 1st International Congress on Stratigraphy, Lisboa, Cienças Da Terra, Volume Especial 7, 29.

Wing, S.L., Harrington, G.J., Bowen, G.J., Koch, P.L., 2003. Floral change during the Initial Eocene Thermal Maximum in the Powder River Basin, Wyoming. In: Wing, S.L., Gingerich, P.D., Schmitz, B., Thomas, E. (Eds.), Causes and Consequences of early Paleogene Warm Climates. Geological Society of America Special Papers 369, pp. 49–64.

Wing, S.L., Harrington, G.J., Smith, F.A., Bloch, J.I., Boyer, D.M., Freeman, K.H., 2005. Transient Floral Change and Rapid Global Warming at the Paleocene-Eocene Boundary. Science 310, 993–996.

Wood, H.E., Chaney, R.W., Clark, J., Colbert, E.H., Jepsen, G.L., Reeside, J.B.J., Stock, C., 1941. Nomenclature and correlation of the North American continental Tertiary. Geological Society of America Bulletin 52, 1–48.

Wright, J.D., Schaller, M.F., 2013. Evidence for a rapid release of carbon at the Paleocene-Eocene thermal maximum. Proceedings of the National Academy of Sciences 110, 15908–15913.

Yans, J., Strait, S.G., Smith, T., Dupuis, C., Steurbaut, E., Gingerich, P.D., 2006. High-resolution carbon isotope stratigraphy and mammalian faunal change at the Paleocene-Eocene boundary in the Honeycombs area of the southern Bighorn Basin, Wyoming. American Journal of Science 306, 712.

Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. Science, 292, 686–693.

Zachos, J.C., Wara, M.W., Bohaty, S., Delaney, M.L., Petrizzo, M.R., Brill, A., Bralower, T.J., Premoli-Silva, I., 2003. A Transient Rise in Tropical Sea Surface Temperature during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Science, New Series 302, 1551–1554.

Zachos, J.C., Röhl, U., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D.C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I., Lourens, L.J., McCarren, H., Kroon, D., 2005. Rapid Acidification of the Ocean during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. Science 308, 1611–1615.

Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. Nature 451, 279–283.

Zocatelli, R., Jacob, J., Turcq, B., Boussafir, M., Sifeddine, A., Bernardes, M.C., 2010. Biomarker evidence for recent turf cultivation in Northeast Brazil (Lagoa do Boqueirão, RN State). Organic Geochemistry 41, 427–430.

Sites internet

WaterIsotopes.org, URL http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/

Annexes

Annexe A : Choix du critère définissant la limite Paléocène-Eocène

En 1989, un Groupe de Travail est chargé par la sous-commission internationale de stratigraphie du Paléogène (ISPS, International Subcommission on Paleogene Stratigraphy, de proposer des critères pour fixer la limite Paléocène-Eocène (P/E). Après plusieurs années de recherche, ce Groupe de Travail estime que le stratotype international de la limite P/E doit être localisé dans un intervalle de temps s'étendant sur 2 Ma entre les magnétochrones C25n et C24r (Aubry, 2000). Dans cet intervalle plusieurs évènements géologiques intéressants d'un point de vue global ou régional ont été inventoriés (Fig. A1).

Parmi ceux-ci, 7 vont être retenus comme critères potentiels de limite P/E dont le point d'inflexion de l'excursion isotopique négative du carbone, la limite des biozones à nannofossiles calcaires NP10/NP11 et l'extinction globale majeure des foraminifères benthiques (Aubry, 2000).

En août 2000, les membres votant de l'ISPS se sont réunis à Rio de Janeiro et ont choisi le point d'inflexion de l'excursion isotopique négative du carbone comme le critère pour corréler la limite P/E (le compte rendu du vote est montré Figure A2).

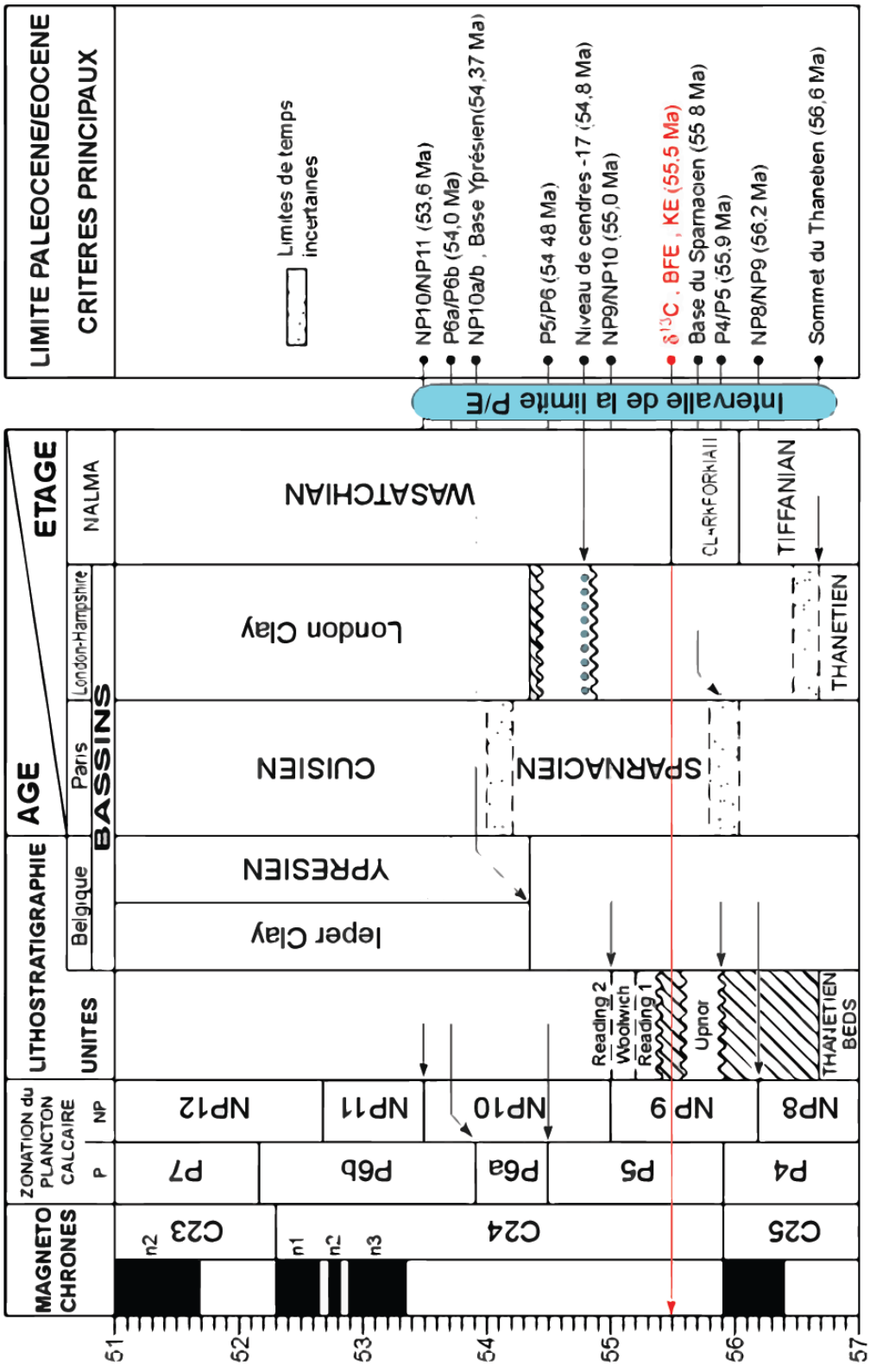


Fig A1 : Position stratigraphique et chronologique estimée des évènement majeurs caractérisant l'intervalle Paléocène-Eocène. Modifiée d'après Berggren et Aubry, 1998.

Decision of the Voting Members of the International Subcommission on Paleogene Stratigraphy on the Criterion for the Recognition of the Paleocene/Eocene Boundary

In May 2000, the Bureau of the International Subcommission of the International Subcommission on Paleogene Stratigraphy (ISPS) has decided to poll its 18 Voting Members on the criterion for the recognition of the Paleocene/Eocene (P/E) Boundary and to ask them the following question:

Do you agree that the base of the Carbon Isotope Excursion (CIE) is the criterion for the recognition of the Paleocene/Eocene Boundary? yes/no.

The result of the ballot which was closed on July 31, 2000, is as follows:

14 yes	(77.8%)
3 no	(16.7%)
1 abstention	(5.5%).

Figure A2: Compte rendu du vote des Membres votant de l'ISPS pour le choix du critère de reconnaissance de la limite Paléocène-Eocène. Merci à Christian Dupuis pour m'avoir fourni ce document insolite.

Aubry, M.-P., 2000. Where Should the Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the Paleocene/Eocene Boundary Be Located? Bull. Soc. Geol. Fr. 171, 461–476.

Berggren, W.A., Aubry, M.-P., 1998. The Paleocene/Eocene epoch/series boundary : chronostratigraphic framework and estimated geochronology. Aubry Al Eds Late Paleocene- Early Eocene Clim. Biot. Events Mar. Terr. Rec. Columbia Univ Press.

Annexe B : Méthode de séparation des extraits lipidiques à l'aide d'un ASPEC

L'ASPEC GX – 271 (Photo B1) est un appareil qui peut séparer les fractions lipidiques de manière automatique. Dans le cadre de ma thèse, j'ai, avec l'aide de Jérémy Jacob, programmé l'appareil de sorte qu'il puisse effectuer les séparations des neutres acides et polaires. Nous l'avons ensuite configuré pour qu'il sépare lipides neutres afin de récolter les hydrocarbures aliphatiques. Dans cette annexe sont reportés les méthodes de préparation des échantillons et la programmation de l'appareil.



Photo B1 : l'ASPEC GX – 271 de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.

B.1 Séparation des extraits totaux en lipides neutres-acides-polaires

Solvants :

Seuls les emplacements à solvants de gauche sont utilisés pour cette séparation. Les solvants utilisés sont, du fond vers l'avant de la hotte :

❶- DCM : isopropanol 2:1,

❷- Ether : Acide Formique 9:1,

❸- Ether,

❹- Méthanol.

Vérifier également que la bouteille d'heptane (au fond à gauche de la hotte) n'est pas vide

Préparation des mini-colonnes :

Préparer les colonnes de la façon suivante : placer 2 filtres au fond de chaque mini-colonne à l'aide d'une pipette longue et d'une pince pince. Remplir la colonne avec la silice à l'aide d'une pipette coupée. La quantité de silice dépend de la richesse estimée de l'échantillon. Installer les mini colonnes sur les portoirs mobiles (seulement sur la première ligne et de gauche à droite). Sur les portoirs du dessous, mettre les neutres, acides et polaires correspondants sur, dans l'ordre, la première ligne, la deuxième ligne et la troisième ligne.

Dépose :

Reprendre l'extrait total sec dans une solution de❶ de la façon suivante : Reprendre dans 300 µl de ❶, déposer. Reprendre dans 300 µl de ❶, déposer. Reprendre dans 400 µl de ❶, déposer.

1ml de ❶ a donc été utilisé pour la dépose. Fermer la colonne avec un bouchon (forcer un peu, pour que ce soit hermétique). Rincer abondamment la seringue de dépose au ❶. Bien vérifier que les ''ailes'' de la tête de colonne soient disposés vers le fond et l'avant de la hotte.

Méthode ASPEC :

Dans le sous-menu ''Application'', créez une nouvelle séquence (bouton ''new''). Charger le bed layout ''séparation NAP'' (en haut à droite de l'écran). Ajouter autant de lignes qu'il y a d'échantillons (max 12), appliquer la méthode ''séparation NAP avec airpush'' à chaque échantillon et notez les échantillons de 1 à 12 (le numéro 1 correspondant à la colonne la plus à gauche). Vérifiez que le mode soit ''S'' pour chaque ligne.

Enregistrez la séquence, donnez un nom de ''run'' (en haut de l'écran). Repoussez les portoirs mobiles vers le fond de la hotte et lancez la séquence avec le bouton 'run''.

Programmation de l'ASPEC :

Dans le cadre de cette méthode de séparation, l'appareil ne fait que de élutions et des ''air push''. Dans la méthode NAP, l'appareil va effectuer les séparations pour chaque échantillon un par un, et ce, en plusieurs étapes :

1. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
2. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon ''Neutres'' et utilise 3 ml de ❶ à un débit de 3 ml/min pour éluer les neutres.
3. Afin de récupérer tous les neutres, l'appareil fait ensuite un ''air push'' : il augmente la pression dans la mini-colonne pour que le solvant s'écoule plus vite dans la fiole. L'air push s'effectue à un débit de 4 ml/min et dure 1 min.
4. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
5. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon ''Acides'' et utilise 500 µl ❷ à un débit de 3 ml/min pour acidifier le support dans la mini-colonne.
6. L'appareil utilise ensuite 3 ml de ❸ à un débit de 3 ml/min pour éluer les acides.
7. L'APEC effectue ensuite un air push avec un débit de 4 ml/min qui dure 1 min.
8. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
9. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon 'Polaires'' et utilise 4 ml de ❹ à un débit de 3 ml/min pour éluer les polaires.
10. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.

B.1 Séparation de la fraction neutre des extraits lipidiques

Solvants :

❶- Heptane

❷- Heptane-toluène 3 :1

❸- Méthanol.

Seuls les emplacements à solvants de gauche sont utilisés pour cette séparation. Les solvants utilisés sont, du fond vers l'avant de la hotte :

Préparation des mini-colonnes :

Préparer les colonnes de la façon suivante : placer 2 filtres au fond de chaque colonne à l'aide d'une pipette longue et d'une pince pince. A l'aide d'une pipette coupée, remplir la mini colonne avec de la silice activée à 120 °C pendant 24 h et désactivée à l'aide de 5 % d'eau. La quantité de silice dépend de la richesse estimée de l'échantillon. De l'heptane doit être régulièrement ajoute à la colonne afin d'éviter l'asséchement de la silice et la formation de bulles d'air qui ralentiraient le processus de séparation.

Installer les mini-colonnes sur les portoirs mobiles (seulement sur la première ligne et de gauche à droite). Sur les portoirs du dessous, mettre les fractions F1, F2 et F3-8 correspondants sur, dans l'ordre, la première ligne, la deuxième ligne et la troisième ligne.

Dépose :

La dépose se fait avec le premier solvant d'élution (heptane). 500 µl sont nécessaire pour la dépose. Verser 200 ul d'heptane dans le flacon contenant la fraction neutre. Récupérer à la pipette Pasteur et déposer en tête de colonne. Refaire la manip avec les 300 µl restants. Ne pas hésiter à bien, bien rincer le flacon.

Méthode ASPEC :

Dans le sous-menu ''Application'', créez une nouvelle séquence (bouton ''new''). Charger le bed layout ''séparation neutres Sylvain'' (en haut à droite de l'écran). Ajouter autant de lignes qu'il y a d'échantillons (max 12), appliquer la méthode ''séparation neutres Sylvain avec airpush'' à chaque échantillon et notez les échantillons de 1 à 12. Vérifiez que le mode soit ''S'' pour chaque ligne. Attention, au vu des risques d'assèchement de la silice des mini-colonnes, je conseille de ne pas faire plus de 4 – 5 séparations des neutres à la fois.

Enregistrez la séquence, donnez un nom de ''run'' (en haut de l'écran). Repoussez les portoirs mobiles vers le fond de la hotte et lancez la séquence avec le bouton 'run''.

Programmation de l'ASPEC :

Dans le cadre de cette méthode de séparation, l'appareil ne fait que de élutions et des ''air push''. Il faut cependant noter que, cette séparation étant plus délicate (i.e. principalement basée sur le temps de rétention des molécules), l'air push est à proscrire pour les premières fractions. Dans la méthode ''séparation neutres Sylvain'', l'appareil va effectuer les séparations pour chaque échantillon un par un, et ce, en plusieurs étapes :

1. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
2. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon 'F1'' et utilise 2 ml de ❶ à un débit de 3 ml/min pour éluer les hydrocarbures aliphatiques.
3. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
4. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon ''F2'' et utilise 1 ml de ❶, puis 2 ml de ❷ à un débit de 3 ml/min pour éluer les hydrocarbures aromatiques.
5. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.
6. L'appareil place la mini-colonne au-dessus du flacon ''F3'' et utilise 4 ml de ❸, à un débit de 3 ml/min pour éluer les lipides restants.
7. L'APEC effectue ensuite un air push avec un débit de 4 ml/min qui dure 1 min.
8. Rinçages externe et interne de la seringue avec de l'heptane.

Annexe C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) ''

Les Tableaux présentés ici montrent les résultats de Rock-Eval, de palynofaciès, de géochimie moléculaire et d'isotopie moléculaire utilisés pour l'article de la partie V.1.

Annexe C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) ''

Samples	Position (cm)	Bulk geochemistry				
		TOC Leco (%)	TOC RE(%)	Tmax C°	HI	OI
07VAST27	27	0.49	0.49	430	29	127
07VAST37	37	33.50	19.81	420	60	30
07VAST44	44	0.73	0.20	357	15	1035
07VAST51	51	6.16	4.78	423	29	152
07VAST61	61	4.47	3.19	430	81	11
07VAST70	70	2.90	2.26	419	27	186
10VAST74	74					
07VAST78	78	15.20	9.42	430	141	23
07VAST85	85	2.87	2.07	408	28	191
07VAST90	90	14.72	11.98	422	124	175
10VAST 91	91					
07VAST95	95	32.00	25.38	422	241	17
07VAST98	98	18.00	10.32	410	63	21
07VAST101	101	3.08	2.56	420	46	99
07VAST103	103	2.06	1.83	424	107	91
07VAST106	106	1.66	1.50	429	127	83
07VAST109	109	2.44	1.83	434	180	0
07VAST112	112	14.50	13.74	432	272	11
07VAST115	115	0.69	0.34	417	6	0
07VAST120	120	0.37	0.35	431	20	229
10VAST127g	127		1.7		82	
10VAST127n	130	5.51	4.73	432	177	96
07VAST136	136	4.02	1.94	433	176	0
07VAST138	138	1.68	1.52	459	74	130
07VAST140	140	4.53	4.72	420	53	1
07VAST143	143	24.93	20.83	404	35	140
07VAST147	147	42.70	38.60	410	111	109
07VAST149	149	34.60	28.02	415	108	31
07VAST155	155	0.71	0.18	418	44	500
07VAST162	162	1.65	0.69	428	51	171
07VAST175	175	1.33	0.54	424	50	200
07VAST189	189	1.26	0.22	418	23	627
07VAST196	196	1.53	0.94	436	82	0

Samples	Position (cm)	Palynofacies : proportion of particles type (surface %)						
		Brown Wood	Gelified phytoclasts	Black phytoclasts and charcoal	Cuticles	Diffuse AOM	Gelified AOM	Fluorescent AOM
07VAST27	27	7.4	3.5	0.7	5.2	66.5	5.2	4.4
07VAST37	37	0.1	21.4	0.9	0.0	0.9	73.9	2.7
07VAST44	44	1.4	5.0	0.3	1.5	84.5	6.9	0.0
07VAST51	51	0.9	16.5	1.2	3.7	17.9	57.0	1.1
07VAST61	61	1.6	14.2	0.3	1.4	53.8	24.6	0.6
07VAST70	70	0.8	9.1	1.1	1.1	15.6	62.4	0.2
10VAST74	74							
07VAST78	78	0.1	8.4	0.7	0.1	23.0	64.5	1.0
07VAST85	85	0.6	18.5	0.7	3.6	19.8	51.9	1.5
07VAST90	90	0.0	43.5	0.1	1.2	3.4	49.7	1.0
10VAST 91	91							
07VAST95	95	1.0	38.9	0.2	0.4	0.3	48.1	8.1
07VAST98	98	1.8	11.6	0.0	0.3	19.9	61.7	2.4
07VAST101	101	0.2	9.2	0.2	6.8	56.5	19.4	4.9
07VAST103	103	0.5	7.0	0.4	0.8	50.3	12.0	20.9
07VAST106	106	0.3	3.6	0.4	1.3	72.3	5.6	8.4
07VAST109	109	0.1	4.6	0.7	2.4	58.0	5.8	17.9
07VAST112	112	0.1	6.3	0.8	1.4	24.7	36.2	22.8
07VAST115	115	0.4	15.4	0.2	1.2	63.6	8.0	1.3
07VAST120	120	0.1	9.1	0.1	1.2	75.2	9.4	0.5
10VAST127g	127							
10VAST127n	130	0.7	6.6	1.0	2.5	48.8	24.9	7.0
07VAST136	136	1.0	5.0	1.6	0.9	55.7	20.8	2.8
07VAST138	138	0.9	7.3	0.3	1.0	66.8	14.9	4.6
07VAST140	140	0.0	10.6	0.6	0.6	35.5	39.3	5.1
07VAST143	143	4.2	13.1	0.2	0.1	2.9	72.7	2.0
07VAST147	147	2.2	21.5	1.1	0.4	0.5	65.5	5.4
07VAST149	149	0.2	11.6	0.0	1.5	0.0	83.9	1.4
07VAST155	155	0.1	9.3	1.0	4.4	67.2	12.8	0.3
07VAST162	162	0.5	3.2	0.2	4.5	70.7	11.3	1.2
07VAST175	175	0.2	3.2	0.6	4.6	66.4	16.3	0.7
07VAST189	189	0.0	1.0	0.5	0.7	88.8	4.1	0.0
07VAST196	196	0.6	2.0	1.5	3.7	81.4	6.1	0.2

Annexe C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) ''

Samples	Position (cm)	Palynofacies : proportion of particles type (surface %)						
		Botryococcus spp.	*Pediastrum* spp.	Spores and pollens	Dinoflagellates	Number of dinoflagellates counted	Number of *Apectodinium* spp. counted	*Apectodinium* spp. / dinoflagellates (%)
07VAST27	27	4.3	2.7	0.2	0.0	0	0	–
07VAST37	37	0.0	0.1	0.0	0.0	0	0	–
07VAST44	44	0.0	0.4	0.0	0.0	0	0	–
07VAST51	51	0.2	0.5	0.9	0.0	0	0	–
07VAST61	61	1.1	1.7	0.7	0.0	–	–	–
07VAST70	70	3.1	6.1	0.5	0.0	0	0	–
10VAST74	74					–	–	–
07VAST78	78	0.3	1.3	0.7	0.0	–	–	–
07VAST85	85	1.3	1.3	0.6	0.0	–	–	–
07VAST90	90	0.0	0.1	1.0	0.0	0	0	–
10VAST 91	91					–	–	–
07VAST95	95	1.7	0.2	0.3	0.0	–	–	–
07VAST98	98	0.5	1.3	0.7	0.0	0	0	–
07VAST101	101	0.0	2.1	0.7	0.0	–	–	–
07VAST103	103	0.2	7.8	0.1	0.0	0	0	–
07VAST106	106	0.0	7.1	0.9	0.0	–	–	–
07VAST109	109	0.3	9.0	0.9	0.0	–	–	–
07VAST112	112	0.4	6.1	1.0	0.0	0	0	–
07VAST115	115	0.0	9.8	0.0	0.0	–	–	–
07VAST120	120	0.0	4.4	0.1	0.0	0	0	–
10VAST127g	127					–	–	–
10VAST127n	130	0.2	8.3	0.1	0.0	–	–	–
07VAST136	136	0.3	10.9	0.9	0.0	5	5	100
07VAST138	138	0.2	2.9	1.2	0.0	31	29	93.55
07VAST140	140	0.5	5.8	0.9	0.4	–	–	–
07VAST143	143	1.0	2.2	0.2	0.5			
07VAST147	147	1.3	1.9	0.4	0.0	–	–	–
07VAST149	149	0.0	0.6	0.7	0.0			
07VAST155	155	0.0	0.2	1.2	3.5	205	96	46.83
07VAST162	162	0.0	0.8	0.9	6.7	–	–	–
07VAST175	175	0.0	0.5	0.7	6.7			
07VAST189	189	0.0	0.0	0.6	4.1	–	–	–
07VAST196	196	0.4	0.0	1.5	2.5	245	69	28.16

Annexe C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) ''

Samples	Position (cm)	*n*-alkanes ratio					
		CPI	ACL 25-33	Paq	$n\text{-}C_{27}/(n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29}+n\text{-}C_{31})$	$n\text{-}C_{29}/(n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29}+n\text{-}C_{31})$	$n\text{-}C_{31}/(n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29}+n\text{-}C_{31})$
07VAST27	27	1.43	27.92	0.46	0.40	0.37	0.23
07VAST37	37	2.03	28.68	0.11	0.27	0.47	0.25
07VAST44	44	1.11	28.64	0.09	0.32	0.42	0.26
07VAST51	51	3.92	28.22	0.20	0.38	0.42	0.20
07VAST61	61	2.36	28.33	0.13	0.37	0.44	0.19
07VAST70	70	3.26	28.18	0.19	0.40	0.40	0.19
10VAST74	74	4.23	28.36	0.17	0.36	0.43	0.21
07VAST78	78	1.55	28.17	0.14	0.41	0.41	0.18
07VAST85	85	4.43	28.12	0.20	0.42	0.41	0.18
07VAST90	90	3.27	28.14	0.18	0.43	0.39	0.18
10VAST 91	91	1.91	28.46	0.13	0.35	0.42	0.23
07VAST95	95	2.66	28.32	0.10	0.40	0.42	0.19
07VAST98	98	2.10	28.36	0.14	0.36	0.43	0.21
07VAST101	101						
07VAST103	103	4.07	27.69	0.27	0.56	0.29	0.15
07VAST106	106	3.93	27.47	0.34	0.60	0.29	0.12
07VAST109	109	3.42	28.11	0.21	0.44	0.35	0.21
07VAST112	112	4.57	27.69	0.14	0.56	0.31	0.14
07VAST115	115						
07VAST120	120	2.97	27.77	0.16	0.56	0.33	0.10
10VAST127g	127	4.12	27.67	0.22	0.58	0.31	0.11
10VAST127n	130	4.19	27.56	0.27	0.60	0.29	0.11
07VAST136	136	3.99	27.63	0.26	0.57	0.31	0.12
07VAST138	138	2.47	28.10	0.17	0.46	0.36	0.18
07VAST140	140						
07VAST143	143	4.31	28.52	0.15	0.32	0.42	0.26
07VAST147	147	4.61	28.26	0.17	0.38	0.42	0.20
07VAST149	149	5.55	28.18	0.14	0.40	0.45	0.15
07VAST155	155						
07VAST162	162	2.03	28.55	0.22	0.30	0.38	0.32
07VAST175	175						
07VAST189	189						
07VAST196	196	2.61	27.91	0.30	0.44	0.36	0.20

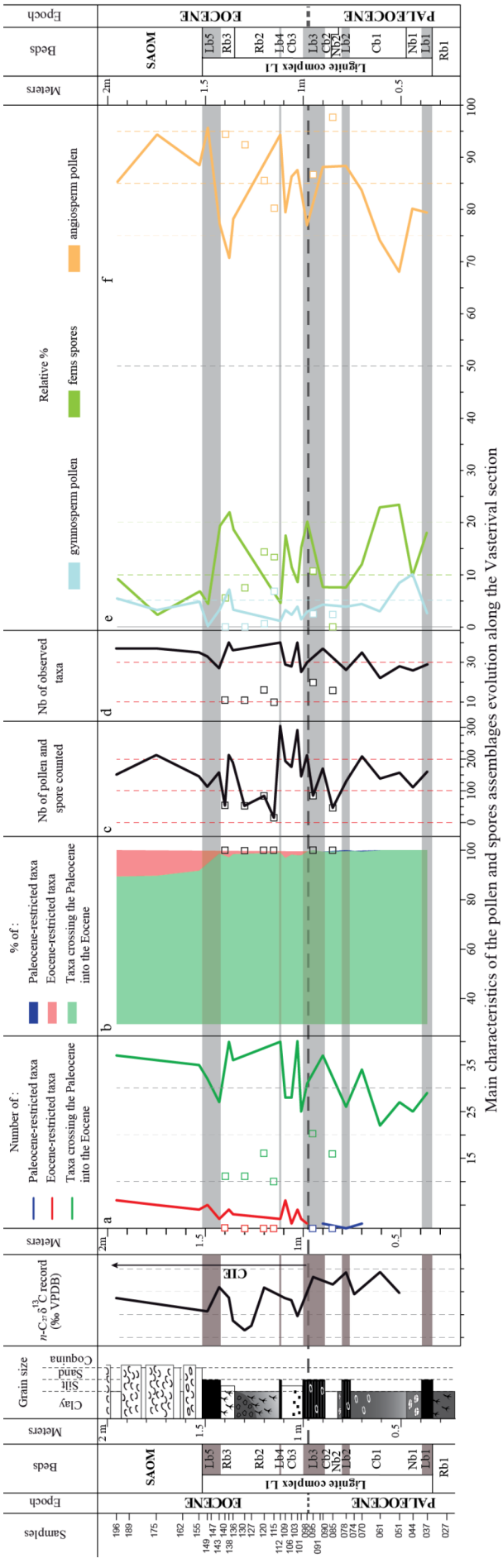
Samples	Position (cm)	*n*-alkane $\delta^{13}C$					
		n-C_{25} mean	*n*-C_{25} stdev	*n*-C_{27} mean	*n*-C_{27} stdev	*n*-C_{29} mean	*n*-C_{29} stdev
07VAST27	27						
07VAST37	37						
07VAST44	44						
07VAST51	51	-31.09	0.30	-31.07	0.17	-29.99	0.22
07VAST61	61	-30.05	0.56	-29.34	0.17	-28.98	0.04
07VAST70	70						
10VAST74	74	-31.38	0.32	-31.08	0.06	-30.98	0.04
07VAST78	78	-27.92	0.30	-29.35	0.33	-28.57	0.61
07VAST85	85	-30.53	0.19	-30.34	0.14	-29.99	0.02
07VAST90	90						
10VAST 91	91	-29.01	0.82	-29.99	0.43	-29.17	0.30
07VAST95	95	-30.13	0.05	-29.84	0.32	-29.14	0.11
07VAST98	98	-30.34	0.12	-30.96	0.25	-30.56	0.16
07VAST101	101						
07VAST103	103	-32.04	0.43	-33.09	0.11	-32.63	0.00
07VAST106	106	-31.29	0.11	-31.70	0.12	-31.01	0.18
07VAST109	109	-30.73	0.05	-31.52	0.07	-31.09	0.04
07VAST112	112						
07VAST115	115						
07VAST120	120	-31.28	0.20	-30.58	0.15	-29.62	0.19
10VAST127g	127	-32.71	0.23	-33.91	0.22	-30.92	0.09
10VAST127n	130	-33.02	0.08	-34.31	0.15	-31.24	0.15
07VAST136	136	-32.93	0.31	-33.55	0.31	-31.12	0.15
07VAST138	138	-31.13	0.33	-31.48	0.54	-30.76	0.11
07VAST140	140						
07VAST143	143	-31.14	0.46	-30.63	0.31	-30.80	0.14
07VAST147	147	-31.60	0.54	-31.99	0.77	-31.59	0.25
07VAST149	149	-31.64	0.04	-32.67	0.39	-31.58	0.20
07VAST155	155						
07VAST162	162						
07VAST175	175						
07VAST189	189						
07VAST196	196	-31.07	0.17	-31.49	0.14	-30.42	0.05

Annexe C : données supplémentaires de l'article '' Paleohydrological and paleoenvironmental changes recorded in terrestrial sediments of the Paleocene-Eocene boundary (Normandy, France) ''

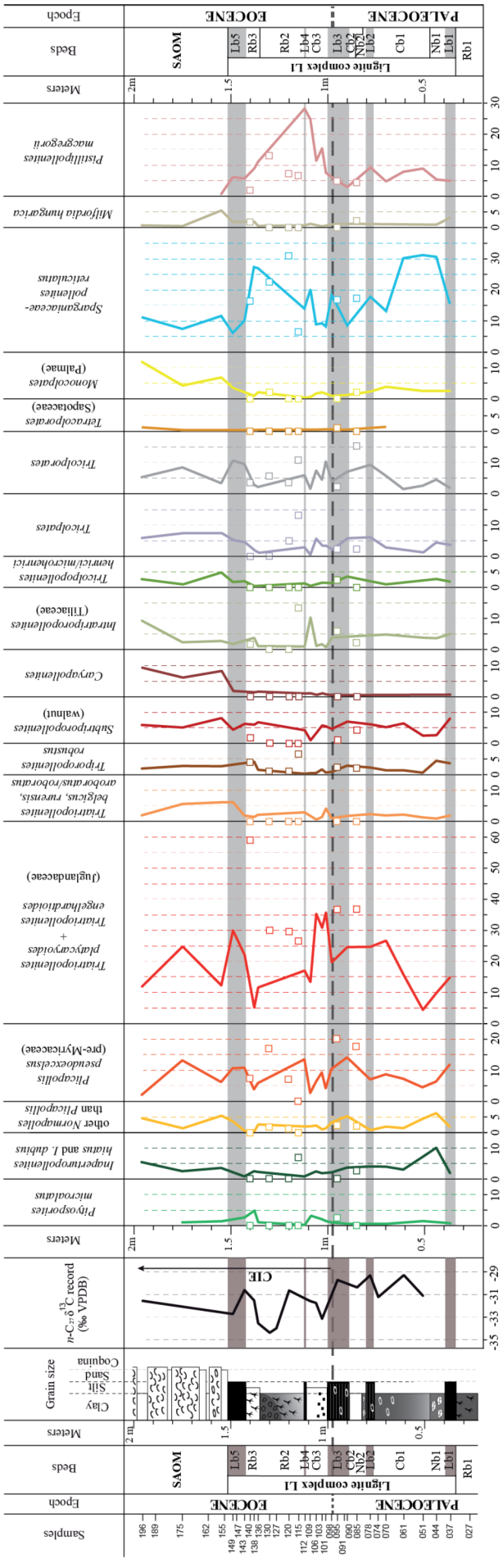
Samples	Position (cm)	*n*-alkane δD			
		n-C_{27} mean	*n*-C_{27} stdev	*n*-C_{29} mean	*n*-C_{29} stdev
07VAST27	27				
07VAST37	37				
07VAST44	44				
07VAST51	51	-171.50	3.87	-182.31	7.07
07VAST61	61	-157.81	3.29	-167.29	3.30
07VAST70	70				
10VAST74	74				
07VAST78	78	-124.37	7.24	-115.43	8.76
07VAST85	85	-174.29	5.61	-185.84	7.04
07VAST90	90				
10VAST 91	91	-119.85	13.04	-134.25	10.80
07VAST95	95	-112.48	2.62	-110.26	2.28
07VAST98	98	-139.86	2.27	-147.09	2.64
07VAST101	101				
07VAST103	103				
07VAST106	106	-163.54	9.87	-173.77	1.84
07VAST109	109				
07VAST112	112				
07VAST115	115				
07VAST120	120	-141.77	4.66	-142.78	9.22
10VAST127g	127	-166.24	5.76	-177.90	5.06
10VAST127n	130	-166.12	5.74	-174.33	4.06
07VAST136	136	-156.65	1.91	-170.40	2.06
07VAST138	138	-163.23	3.75	-170.80	7.19
07VAST140	140				
07VAST143	143	-159.55	5.65	-183.74	6.63
07VAST147	147	-160.56	3.78	-181.61	3.69
07VAST149	149	-160.79	5.32	-178.51	10.68
07VAST155	155				
07VAST162	162				
07VAST175	175				
07VAST189	189				
07VAST196	196	-138.72	2.83	-150.81	7.62

Annexe D : données supplémentaires de l'article ''High frequency floral changes at the Paleocene-Eocene boundary revealed by comparative biomarkers and palynological studies ''

La Figure D1 présentes les variations d'abondances des principaux taxons végétaux observés autour de la limite P/E à Vasterival.



Main characteristics of the pollen and spores assemblages evolution along the Vasterival section



Evolution of selected gymnosperm and angiosperm taxa or families along the Vasterival section (% of pollen and spores counts)

Same legend as Fig. 2

Les Tableaux présentés ci-dessous montrent les principaux résultats de géochimie moléculaire et palynologiques acquis sur la coupe de Vasterival B. Les résultats par taxons ne sont pas présentés ici.

sample's number	pimarane/*n*-C31 (DT1)	sandaracopimarane/*n*-C31 (DT2)	diterpane C20/*n*-C31 (DT3)	diterpane C20/*n*-C31 (DT4)	phyllocladane /*n*-C31 (DT5)	des a-olean-13(18)-ene/*n*-C31 (DA1)	des a-olean-12-ene/*n*-C31 (DA2)	des a-urs-12-ene/*n*-C31 (DA3)
196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
189								
175	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.02
162	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
155								
149	0.06	0.00	0.06	0.03	0.03	0.28	0.01	0.09
147	0.12	0.01	0.10	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03
143	0.31	0.03	0.20	0.05	0.12	0.11	0.03	0.05
140								
138	0.04	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01
136	0.01	0.01	0.03	0.00	0.04	0.46	0.01	0.02
130	0.01	0.01	0.03	0.00	0.05	0.05	0.02	0.03
127	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.04	0.01	0.01
120	0.00	0.01	0.02	0.01	0.04	0.06	0.01	0.02
115								
112	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
109	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
106	0.02	0.02	0.08	0.04	0.04	0.03	0.01	0.02
103	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
101								
98	0.01	0.03	0.18	0.01	0.05	0.04	0.02	0.01
95	0.01	0.01	0.07	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02
91	0.00	0.01	0.05	0.01	0.03	0.08	0.02	0.03
90	0.01	0.03	0.17	0.02	0.08	0.02	0.03	0.01
85	0.01	0.02	0.10	0.01	0.05	0.05	0.02	0.02
78	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.10	0.02	0.03
74.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
61	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.05	0.02	0.02
51	0.01	0.02	0.04	0.00	0.05	0.08	0.03	0.06
44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
37	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Les échantillons en orange sont très pauvres en biomarqueurs, ceux en gris n'ont pas été analysés en géochimie moléculaire

sample's number	des a-lup-ane/*n*-C31 (DA4)	des-a fernène/ *n*-C31 (DA5)	C30 fernene/*n*-C31 (Fer)	hop-17(21)-ene/*n*-C31 (Hop)	onocerane 1 /*n*C31 (Ono)	neohop-13(18)-ene/*n*C31 (Neo)	relative proportion (%)		
							angiosperm biomarker	gymnosperm biomarker	fern biomarker
196	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	30.00	0.00	70.00
189									
175	0.14	0.01	0.11	0.00	0.52	0.00	83.87	2.81	13.32
162	0.07	0.01	0.12	3.16	0.44	0.00	78.06	0.00	21.94
155									
149	0.08	0.14	0.90	5.54	0.18	1.69	9.43	2.70	87.87
147	0.03	0.17	1.42	4.57	0.49	2.04	6.02	3.14	90.83
143	0.14	0.12	0.66	0.74	0.49	0.56	11.05	9.70	79.25
140									
138	0.06	0.02	0.06	0.96	0.73	0.12	42.55	9.08	48.37
136	0.17	0.02	0.15	0.00	2.19	0.20	66.63	2.21	31.15
130	0.19	0.04	0.17	0.22	2.26	0.23	77.21	2.68	20.11
127	0.11	0.03	0.12	0.26	1.47	0.17	72.30	2.12	25.58
120	0.05	0.07	0.18	0.06	1.13	0.15	70.19	4.29	25.52
115									
112	0.00	0.00	0.00	0.17	0.01	0.01	5.63	0.00	94.37
109	0.08	0.02	0.05	0.01	0.82	0.06	85.81	0.53	13.66
106	0.31	0.06	0.29	1.34	1.32	0.99	37.05	4.27	58.68
103	0.13	0.01	0.06	0.00	0.20	0.03	75.43	0.00	24.57
101									
98	0.04	0.08	0.81	2.85	1.81	0.78	24.50	3.52	71.98
95	0.03	0.02	0.22	1.10	1.31	0.13	57.24	5.31	37.45
91	0.07	0.07	0.27	0.54	2.04	0.36	62.65	2.76	34.59
90	0.05	0.13	0.65	0.19	2.09	0.26	58.69	8.37	32.94
85	0.13	0.07	0.67	4.26	0.59	1.97	10.18	2.33	87.50
78	0.05	0.09	0.21	0.05	1.23	0.15	72.32	2.63	25.04
74.5	0.07	0.04	0.16	0.00	0.17	0.08	49.67	1.07	49.26
70	0.08	0.04	0.17	0.00	0.21	0.03	58.14	0.30	41.56
61	0.10	0.04	0.13	0.09	0.41	0.11	59.18	4.36	36.46
51	0.14	0.10	0.61	2.85	0.75	0.54	20.13	2.25	77.63
44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	100.00	0.00	0.00
37	0.05	0.04	0.20	0.01	1.17	0.03	79.71	2.95	17.34
27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	100.00	0.00	0.00

Les échantillons en orange sont très pauvres en biomarqueurs, ceux en gris n'ont pas été analysés en géochimie moléculaire

sample's number	Nb of spore and pollen counted	Nb of observed taxa	relative proportion (%)		
			angiosperm pollen	gymnosperm pollen	fern spores
196	151	37	85.43	5.30	9.27
189					
175	213	36	94.37	3.29	2.35
162					
155	146	35	88.36	4.79	6.85
149	113	32	95.58	0.00	4.42
147					
143	158	27	77.22	3.16	19.62
140	54	11	94.44	0.00	5.56
138	213	40	70.89	7.04	22.07
136	189	36	78.31	3.17	18.52
130	53	11	92.45	0.00	7.55
127					
120	84	16	85.71	0.00	14.29
115	15	10	80.00	6.67	13.33
112	304	40	94.41	0.99	4.61
109	194	28	79.38	3.09	17.53
106	175	28	86.29	2.29	11.43
103	291	40	87.63	3.78	8.59
101	145	25	83.45	1.38	15.17
98	212	30	76.89	2.83	20.28
95	84	20	86.90	2.38	10.71
91					
90	170	37	88.24	4.12	7.65
85	46	16	97.83	2.17	0.00
78	129	26	88.37	3.88	7.75
74.5					
70	209	34	83.73	4.31	11.96
61	139	22	74.10	2.88	23.02
51	157	27	68.15	8.28	23.57
44	111	25	80.18	9.91	9.91
37	161	29	79.50	2.48	18.01
27					

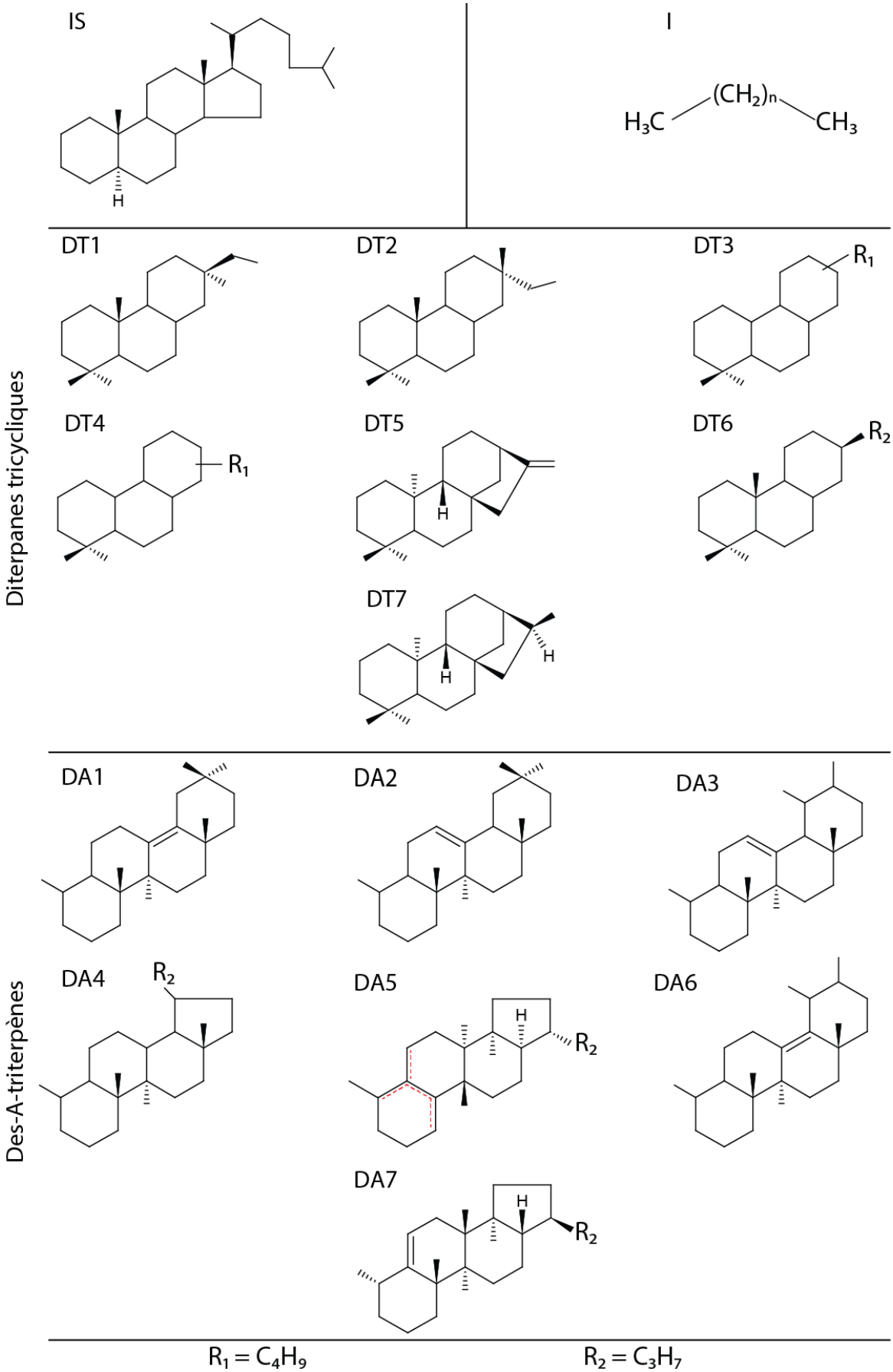
Les échantillons en gris sont extrêmement pauvres en pollen/spores, ceux en bleu n'ont pas été étudiés en palynologie, et moins de 100 spore/pollen ont été comptés dans les échantillons orangés

Annexe E : structures et ions spécifiques des biomarqueurs discutés dans cette thèse.

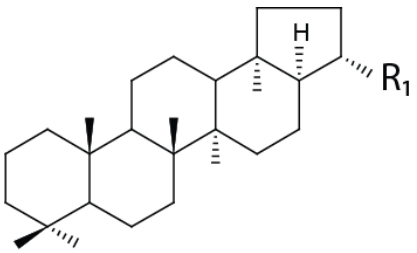
Le tableau ci-dessous présente les noms, structures, ions moléculaires, ions spécifiques et référence bibliographique associé à chaque molécule discutée dans cette thèse.

n°	nom du groupe ou du composé	poids moléculaire	ions significatifs (m/z; ordre décroissant d'abondance)	références
IS	5α cholestane	372	217	
	***n*-alcanes**			
I	C14-C37	210 - 476	55, 71, 85	
	Diterpènes Tricycliques			
DT1	Pimarane	276	163, 191, 247	Otto *et al.*, 1997
DT2	Sandaracopimarane ?	276	163, 191, 247	Snowdon, 1978
DT3	Diterpane C20	276	191, 163, 261	Philp, 1985
DT4	Diterpane C20	276	191, 163, 123	Philp, 1985
DT5	Phyllocladene ?	274	123, 259, 231	Philp, 1985
DT6	Abietane ?	276	163, 191, 123	Chaffee, 1983
DT7	Kaurane	274	123, 259, 274	Noble *et al.*, 1985
	Des - A - Triterpènes			
DA1	Des-A-olean-13(18)-ène	328	189, 204, 313,	Corbet, *et al.*, 1980; Logan et Eglinton, 1994
DA2	Des-A-olean-12-ène	328	203, 218, 189	Corbet, *et al.,* 1980; Logan et Eglinton, 1994
DA3	Des-A-urs-12-ène	328	218, 313, 189	Corbet, *et al.*, 1980; Logan et Eglinton, 1994
DA4	Des-A-lup-ane	330	163, 149, 191	Corbet, *et al.*, 1980; Philp, 1985
DA5	Des-A-fernène	328	231, 313, 243	Loureiro et Cardoso, 1990
DA6	Des-A-urs-13(18)-ène	328	313, 189, 161	Corbet, *et al.,* 1980; Logan et Eglinton, 1994
DA7	Des-A-arbor-9(11)-ène	328	161, 313, 175	Jaffé et Hausmann, 1995
TRITERPENES PENTACYCLIQUES				
	Hopanes			
H1	17α-trisnorhopane	370	191, 149	Allan *et al.*, 1977
H2	17α, 21β-norhopane	398	191, 177	Allan *et al.*, 1977
H3	17β, 21α-norhopane	398	177, 191	Allan *et al.*, 1977
H4	17β, 21β-norhopane	398	177, 191	Henderson *et al.*, 1969
H5	17α, 21β-hopane	412	191	Kimble, 1972
H6	17β, 21α-hopane	412	191	Bauer *et al.*, 1983
H7	17β, 21β-hopane	412	191	Kimble, 1972
H8	17α, 21β-homohopane	426	191, 205	Philp, 1985
H9	17β, 21β-homohopane	426	205, 191	Huc, 1978
H10	17α, 21β-bishomohopane	440	191, 219	McEvoy et Giger, 1986
H11	17β, 21β-bishomohopane	440	219, 191	McEvoy et Giger, 1986
Hop	Hop-17(21)-ène	410	161, 367, 231	Ageta *et al.*, 1987
Neo	Neohop-13(18)-ène	410	191, 218, 203	Ageta *et al.*, 1987
	Fernènes			
Fer	Fernène C30	410	255, 243, 257	Paull *et al.*, 1998
	Oléanenes			
Ol1	Olean-13(18)-ène	410	205, 203, 218	Ageta *et al.*, 1987
Ol2	Olean-12-ène	410	218, 203	Ageta *et al.*, 1987
Ol3	Olean-18-ène	410	204, 189, 218	Ageta *et al.*, 1987
	Autres			
Ono	Onocérane I	414	123, 191, 399	Pearson and Obaje, 1999

Les structures de ces molécules sont présentées sur les deux figures suivantes.

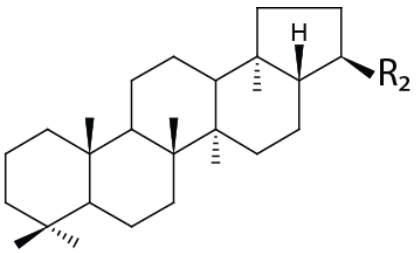


Hopanes



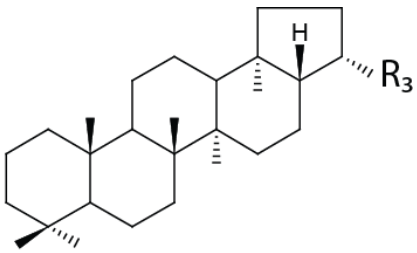
R_1 =

Ho1 : H
Ho2 : C_2H_5
Ho5 : C_3H_7
Ho8 : C_4H_9
Ho10: C_5H_{11}



R_2 =

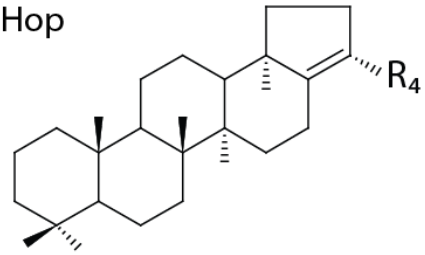
Ho3 : C_2H_5
Ho6 : C_3H_7



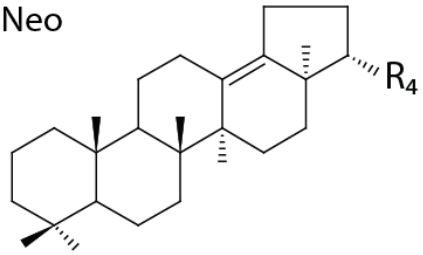
R_3 =

Ho4: C_2H_5
Ho7 : C_3H_7
Ho9 : C_4H_9
Ho11 : C_5H_{11}

Hop

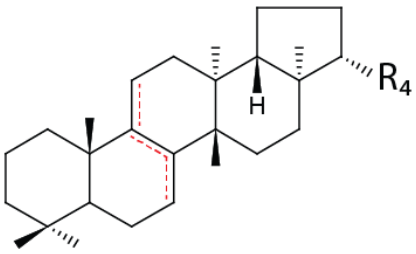


Neo

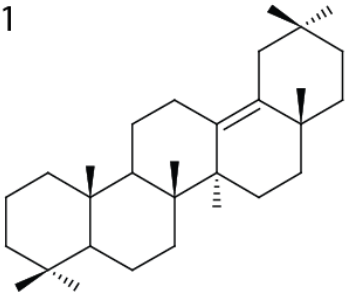


Autres triterpènes pentacycliques

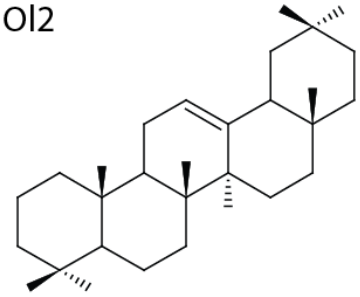
Fer



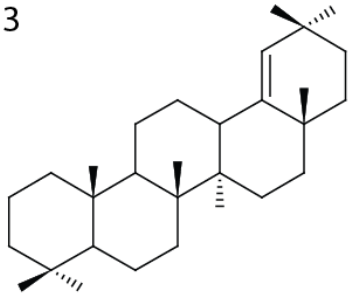
Ol1



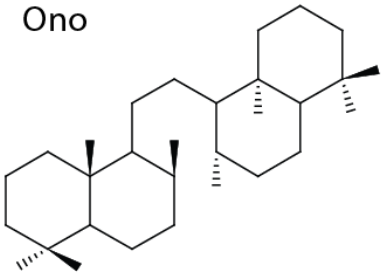
Ol2



Ol3



Ono



$R_4 = C_3H_7$

Bibliographie

Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1987. Acid-Induced Rearrangement of Triterpenoid Hydrocarbons Belonging to the Hopane and Migrated Hopane Series. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 35, 2705–2716.

Allan, J., Bjoroy, M., Douglas, A.G., 1977. Variation in the content and distribution of high molecular weight hydrocarbons in a series of coal macerals of different ranks., in: In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1975. Enadimsa, Madrid, pp. 633–654.

Bauer, P.E., Dunlap, N.K., Arseniyadis, S., Watt, D.S., Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1983. Synthesis of biological markers in fossil fuels. 1. 17.alpha. and 17.beta. isomers of 30-norhopane and 30-normoretane. J. Org. Chem. 48, 4493–4497.

Chaffee, A.L., 1983. The organic geochemestry of Australian coals. University of Melbourne.

Corbet, B., Albrecht, P., Ourisson, G., 1980. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. J. Am. Chem. Soc. 102, 1171–1173.

Henderson, W., Wollrab, V., Eglinton, G., 1969. Identification of steranes and triterpanes from a geological source by capillary gas liquid chromatography and mass spectrometry, in: In: Schenck, P.A., Havenaar, I. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1968. Pergamon, Oxford, pp. 181–207.

Huc, A.Y., 1978. Géochimie organique des schistes bitumineux du Toarcien du bassin de Paris. Louis Pasteur, Strasbourg.

Jaffé, R., Hausmann, K.B., 1995. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. Org. Geochem. 22, 231–235.

Kimble, B.J., 1972. The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons. Ph. D. thesis University of Bristol.

Logan, G.A., Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. Org. Geochem. 21, 857–870.

Loureiro, M.R.B., Cardoso, J.N., 1990. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. Org. Geochem. 15, 351–359.

McEvoy, J., Giger, W., 1986. Origin of hydrocarbons in triassic serpiano oil shales: Hopanoids. Org. Geochem. 10, 943–949.

Noble, R., Alexander, R., Kagi, R., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 2141–2147.

Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. Org. Geochem. 26, 105–115.

Paull, R., Michaelsen, B.H., McKirdy, D.M., 1998. Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in Dicroidium-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. Org. Geochem. 29, 1331–1343.

Pearson, M.J., Obaje, N.G., 1999. Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications. Org. Geochem. 30, 583–592.

Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra. Elsevier Science Ltd.

Snowdon, L.R., 1978. Organic geochemistry of the Upper Cretaceous/Tertiary delta complexes of the Beaufort-Mackenzie Basin. Rice University.

Annexe F : Rapport d'analyse de l'échantillon d'ambre de Rivecourt

Sylvain GAREL [a, b, c, d, e], Florence Quesnel [d, e], Claude Le Milbeau [b, c, d], Jérémy Jacob [b, c, d]

[a] UPMC Univ Paris 06 et CNRS, UMR 7193 ISTeP, 4 place Jussieu, 75005 Paris

[b] Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans

[c] CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans

[d] BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans

[e] BRGM GéoRessources/GAT, 45060 Orleans Cedex 2

Résumé :

La structure moléculaire de l'échantillon d'ambre provenant de couches sparnaciennes du site de Rivecourt – Les 15 Mines (Oise) a été analysée en géochimie moléculaire afin d'en déterminer l'origine botanique. L'analyse du pyrogramme a révélé que l'échantillon est une résinite de classe Ib ou Ic selon la classification d'Anderson et al. (1992). L'analyse des fractions lipidiques de l'échantillon montre que les molécules d'origine gymnospermique (i.e. diterpanes tricycliques) sont dominantes. Cependant des analyses moléculaires sur des ambres angiospermiens du même âge récoltés dans la même zone (p. ex. Le Quesnoy) ont révélé qu'ils étaient composés en grande partie de diterpanes tricycliques. Aussi est-il probable que l'ambre de Rivecourt ait aussi été produit par une angiosperme.

Méthodes :

Toutes les analyses décrites ci-dessous ont été effectuées à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

Extraction, séparation des fractions lipidiques et analyses GC-MS

L'objectif de ces analyses est d'identifier des molécules spécifiques présentes dans l'ambre afin d'en déduire son affinité botanique.

Environ 1,2 g d'échantillon (Fig. 1) a été prélevé. Après grattage de la couche superficielle, celui-ci a été broyé au mortier. La fraction lipidique de l'échantillon a ensuite été extraite à l'aide d'un ASE 200 (Dionex©) en utilisant un mélange de dichlorométhane et de méthanol comme solvant organique. Les extraits lipidiques totaux ont ensuite été séparés par une extraction en phase solide à l'aide d'un ASPEC GX-271 (Gilson©) en une fraction neutre, une fraction acide et une fraction polaire. La fraction neutre a fait l'objet d'une seconde séparation qui a donné 6 fractions (F1 : hydrocarbures aliphatiques, F2 : hydrocarbures aromatiques, F3 : éthers, F4-5 : cétones et alcénones, F6-7 : alcools et stérols, F8 : composés polaire) et qui a été effectuée en utilisant des colonnes de silice de type Kieselgel et une gamme de solvants organiques.

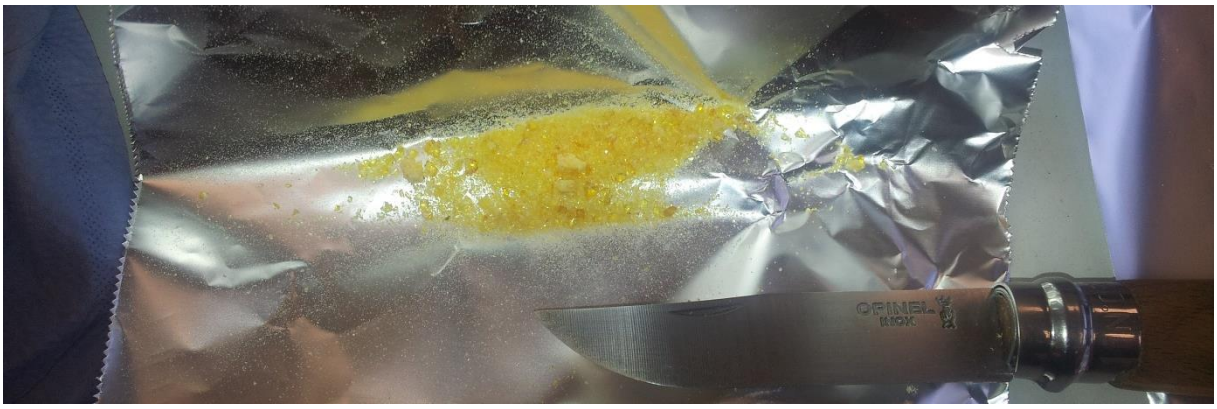


Figure 1 : Photo de l'ambre de Rivecourt après nettoyage et concassage

Les fractions F1, F2 et F6-7 ont été analysées en utilisant un chromatographe à phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS) Thermo-Finnigan TRACE-PolarisGCQ. Le GC possédait une colonne capillaire de type Rtx-5 MS (30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm) avec 5 m de pré-colonne. Le MS opérait en mode ''electron ionization'' à 70 eV et scannait les m/z entre 50 et 650 Da. Les fractions F1 et F2 ont été diluées dans du toluène, tandis que la fraction F6-7 a été sylilée 2 h avant injection.

Analyse Py-GC-MS

L'objectif de cette analyse est de déterminer à quelle classe de résinite appartient l'ambre analysé en identifiant certaines molécules clés produites après la pyrolyse.

Quelques centaines de milligrammes d'ambre ont été prélevés puis broyés grossièrement. La poudre obtenue a ensuite été insérée dans une colonne de quartz, entre deux bouchons de coton de silice. 20 µL de TMAH (i.e. Tetramethylammonium hydroxide) ont ensuite été injecté dans la colonne. L'échantillon a ensuite été pyrolysé à l'aide d'une Pyroprobe 5000 Series (CDS©), les produits de pyrolyse étant ensuite redirigés vers le GC-MS décrit ci-dessus.

Résultats et discussion :

Analyses des fractions neutres

Le chromatogramme de la fraction F1 (Figure 1) montre une dominance des *n*-alcanes à chaines longues et de nombreuses espèces de diterpanes tricycliques, qui sont caractéristiques des gymnospermes et des résines de toute origine (Killops et al., 1995). Parmi ces derniers, le norabietane et le phyllocladane α ont pu être identifiés (Otto and Wilde, 2001).

Le chromatogramme de la fraction F2 (Figure 1) est dominé par des dérivés d'abietane, des molécules spécifiques aux gymnospermes. Du bisnordehydroabietane a notamment pu être identifié, un composé dérivant du pimarane.

La fraction F6-F7 montre, outre des alcools diterpenoïques, la présence d'une quantité non négligeable d'α-amyrine, un composé caractéristique des angiospermes (Logan et Eglinton, 1994). La présence d'α-amyrine indiquerait donc que l'ambre est d'origine angiospermienne.

Analyses Py-GC-MS

Anderson et al. (1992) ont proposé une classification des résines fossiles basée sur le cortège moléculaire observable dans le pyrogramme d'un échantillon d'ambre. Le pyrogramme de l'échantillon d'ambre montre la présence de dérivés d'acides carboxyliques de type labdatriene, qui est caractéristique des résinites de type I (Figure 2), les plus abondantes dans la géosphère (Anderson et al., 1992). Cette classe d'ambres a des affinités botaniques avec plusieurs familles de végétaux et surtout avec les Araucariacées, les Légumineuses, les Cupressacées et les Taxodiacées.

Afin de rapprocher les résinites de cette vaste classe à des gisements d'ambres bien connus, Anderson et al. (1992) ont introduit 3 sous classes (i.e Ia, Ib et Ic). L'absence de dérivés d'acide succinique dans le pyrogramme de l'échantillon ''Ambre 7'' exclut qu'il puisse être du type Ia (Anderson et al., 1992). Le critère qui différencie les classes Ib et Ic est le temps d'élution des dérivés d'acides carboxyliques de type labdatriene, qui est sensiblement plus important pour les résinites de classe Ic (Anderson et al., 1992). Au vu des temps d'élution obtenus, il semblerait que l'échantillon appartienne à la classe Ic, une classe qui se rapproche des ambres retrouvés au Mexique, en République Dominicaine et dans certains endroits d'Afrique (Anderson et al., 1992).

Cependant, l'appareillage utilisé par Anderson et al., (1992) est sensiblement différent de celui utilisé au cours de la présente étude, de sorte qu'un doute subsiste quant à l'appartenance de l'échantillon à la classe Ic. Aussi, des analyses complémentaires sur des ambres, dont la classe est déjà connue, sont nécessaires.

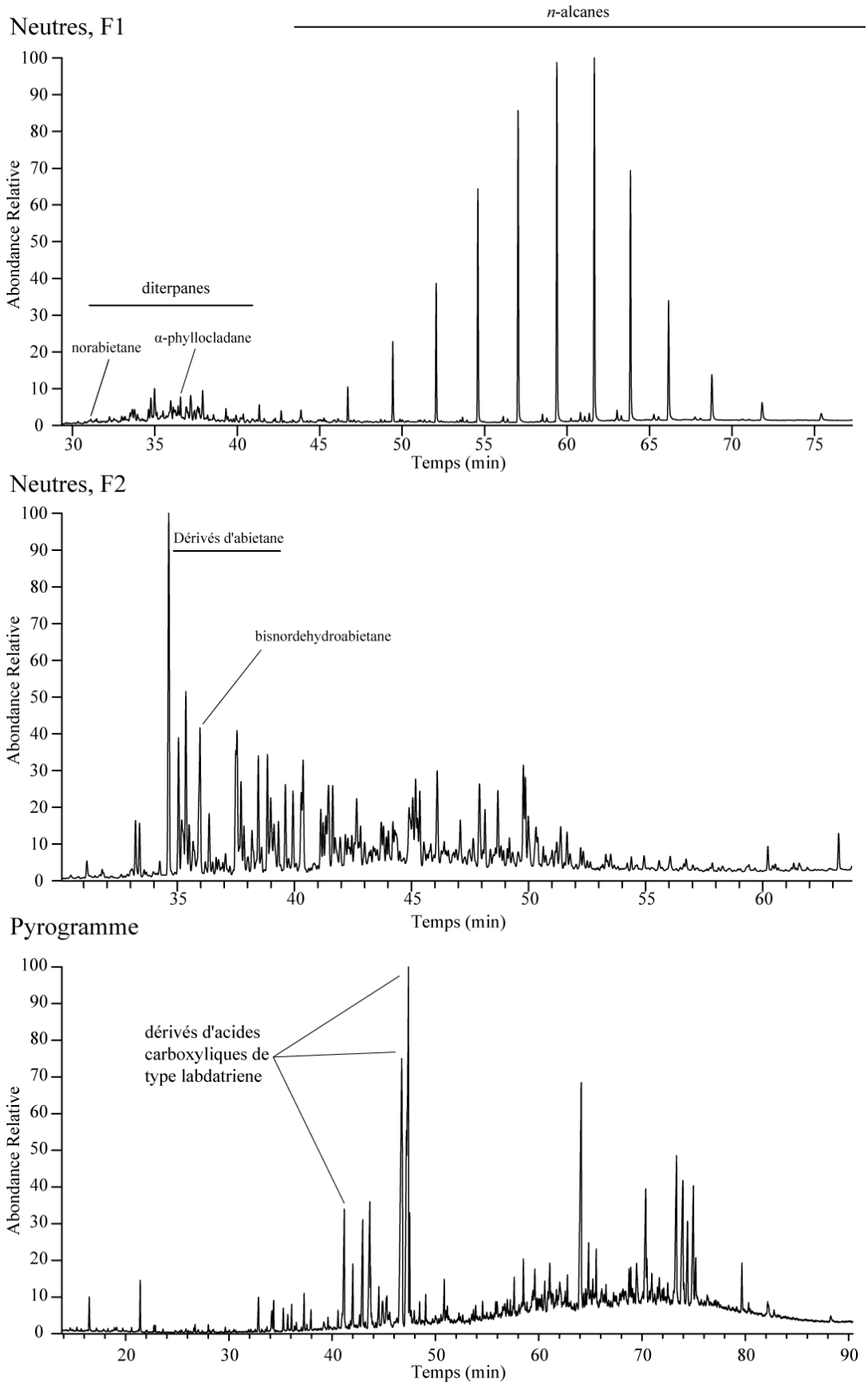


Figure 2 : Chromatogrammes des fractions neutres F1 et F2 et pyrogramme de l'échantillon d'ambre de Rivecourt – Les 15 Mines

Origine végétale

Des analyses moléculaires d'ambres récoltées dans les sites sparnaciens du Quesnoy et de La Plaine, proches de Rivecourt, ont-elles aussi révélées des diterpanes tricycliques en abondance (De Franceschi *et al.* 2000 ; De Franceschi et De Ploëg, 2003). Le Quesnoy a notamment révélé un fossile exceptionnel avec un morceau d'ambre encore rattaché à son bois d'origine (De Franceschi et De Ploëg, 2003). L'étude de ce bois a révélé que l'ambre avait été produit par une *Cesalpiniaceae* (angiospermes, eudicotylédone), et plus précisément par *Aulacoxylon sparnacense* (De Franceschi et De Ploëg, 2003). Si l'on ajoute à cela, le fait qu'une étude palynologique récente des faciès sparnaciens de la zone d'étude n'a pas révélé de proportions significatives de gymnospermes, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que l'ambre 7 de Rivecourt a une origine angiospermienne.

Perspectives

Des analyses géochimiques complémentaires peuvent être effectuées sur l'échantillon afin de préciser quelles espèces d'angiospermes auraient pu le produire.

De plus, étant donné les nombreux sites sparnaciens du Bassin de Paris riches en ambre, il serait intéressant d'analyser des échantillons de ces sites afin d'avoir une vision plus complète des producteurs de résine dans le Bassin de Paris à l'Eocène basal.

Bibliographie

Anderson, K.B., Winans, R.E., Botto, R.E., 1992. The nature and fate of natural resins in the geosphere—II. Identification, classification and nomenclature of resinites. Organic Geochemistry 18, 829–841.

Cavagnetto, C., 2000. La palynoflore d'un gisement d'ambre de l'Eocène basal du Bassin Parisien(Le Quesnoy, France). Palaeontographica Abteilung B 255, 147–171.

De Franceschi, D., Dejax, J., De Ploëg, G., 2000. Extraction du pollen inclus dans l'ambre [Sparnacien du Quesnoy (Oise), bassin de Paris] : vers une nouvelle spécialité de la paléo-palynologie. Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci. 330, 227–233.

De Franceschi, D., De Ploëg, G., 2003. Origine de l'ambre des faciès sparnaciens (Éocène inférieur) du Bassin de Paris : le bois de l'arbre producteur. Geodiversitas 25, 633–647.

Killops, S.D., Raine, J.I., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., 1995. Chemostratigraphic evidence of higher-plant evolution in the Taranaki Basin, New Zealand. Organic geochemistry 23, 429–445.

Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review. The Botanical Review 67, 141–238.