Impact de la transition climatique Eocène - Oligocène sur les écosystèmes continentaux : Etude du bassin de Rennes

Julie Ghirardi

▶ **To cite this version:**

Julie Ghirardi. Impact de la transition climatique Eocène - Oligocène sur les écosystèmes continentaux : Etude du bassin de Rennes. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2093 . tel-02441344

HAL Id: tel-02441344
https://theses.hal.science/tel-02441344

Submitted on 15 Jan 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.

Centre Val de Loire UNIVERSITÉ

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

UNIVERSITE D'ORLEANS

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Bureau de Recherche Géologiques et Minières (BRGM)

Institut des sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)

THÈSE présentée par :

Julie GHIRARDI

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université d'Orléans

Soutenue publiquement le 04 novembre 2016

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

Impact de la transition climatique Eocène-Oligocène sur les écosystèmes continentaux

Etude du Bassin de Rennes

THÈSE dirigée :

Hugues BAUER	Co-encadrant, Ingénieur-chercheur, BRGM
Christian DI GIOVANNI	Directeur de thèse, Professeur, Université d'Orléans
Jérémy JACOB	Co-encadrant, Chargé de Recherche, CNRS-ISTO
Florence QUESNEL	Co-encadrant, Ingénieur-chercheur, BRGM

RAPPORTEURS :

Jean-François DECONINCK	Professeur, Université de Bourgogne
Guillemette MENOT	Professeur, ENS de Lyon

JURY:

François BAUDIN	Professeur, Université de Paris 6
Hugues BAUER	Ingénieur-chercheur, BRGM
Jean-François DECONINCK	Professeur, Université de Bourgogne
Christian DI GIOVANNI	Professeur, Université d'Orléans
Vincent GROSSI	Directeur de recherche, CNRS- LGLTPE
Jérémy JACOB	Chargé de Recherche, CNRS-ISTO
Guillemette MENOT	Professeur, ENS de Lyon
Florence QUESNEL	Co-encadrant, Ingénieur-chercheur, BRGM

à Augustin, et à nos deux curieux, Zacharie et Lenny ;

à mes parents et grands parents ;

à Amélie ;

à André.

Les travaux présentés dans ce manuscript ont pu être menés à bien grâce au soutien financier de la Région Centre ainsi que de l'UMR BRGM-ISTO.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude au jury de cette thèse. A Mme Guillemette Menot et à Mr Jean-François Deconinck pour avoir accepté de rapporter ce travail et à Mr François Baudin et Vincent Grossi pour avoir accepter d'évaluer ce travail.

Je tiens ensuite à remercier mon directeur de thèse, Christian Di Giovanni pour sa présence, son calme, son aide précieuse (et minutieuse) à la rédaction ainsi que pour son esprit de synthèse. Christian, merci de m'avoir appris à aller droit au but ! Je te remercie aussi d'avoir su m'écouter et me conseiller à certains moments difficiles.

Je remercie mes trois encadrants de thèse : Florence Quesnel, Hugues Bauer et Jérémy Jacob. Florence, merci pour tous les moment passés ensemble ; pour ta présence à n'importe quelle heure et malgré la distance. Pour Ferrara :les répétitions, les encouragements permanents (et en général durant la thèse) et les visites (+ les glaces!).

A toi Hugo, merci pour les discussions stratigraphiques (et cyclo!), pour ta présence et nos nombreux échanges ainsi que pour le super terrain en Espagne !

Enfin Jérémy, que te dire ? Malgré des moments parfois difficiles, merci, de m'avoir fais découvrir le monde merveilleux de la géochimie orga ! D'avoir échangé, tant sur le travail que sur d'autres sujets de conversations (divers et... variés!), de m'avoir encouragé dans toutes mes idées farfelues. Enfin de m'avoir formé à une sorte de rigueur de travail que je n'avais pas… . En tous cas, tu avais raison, après avoir travaillé avec toi, je peux travailler avec n'importe qui !

Merci Claude, pour les discussions, ton aide à la détermination et les petits cafés dans ton bureau ;

Merci à Olivier Serrano de m'avoir accueilli dans son unité et merci aux unités GBS et GAT de m'avoir soutenue juqu'au jour J!

Merci à Hubert de m'avoir accueilli dans son unité, le temps du broyage de mes échantillons et merci à Christine pour la découverte de l'isotopie ;

Merci à Marielle, Anaëlle et Christian pour la préparation des échantillons palyno et pour la détermination ;

Merci à Arnaud et Christelle pour la découverte des GDGTs et la préparation des échantillons ;

Merci Luigi pour la découpe de mes portions de carotte...un grand moment !;

Merci à Fayçal et Anne-Lyse pour la préparation et l'analyse de mes portions laminés ;

Merci à Slah et Bruno pour les discussions cyclostratigraphiques ;

Merci à Roland pour l'accueil et la découverte de l'analyse de surface ;

Merci à Casimir pour la découverte du Velay ;

Enfin, merci à Jean-Jacques Chateuneuf, de m'avoir accueilli chez lui et fait découvrir le monde des pollens. Merci pour nos très nombreuses discussions, nos essais de comparaison et votre connaissance de la transition.

Je tiens à remercier Jean-Francois, Pierre, Mathieu et Ludo pour la découverte du monde de la recherche. Sans vous, je n'en serais pas arrivée là. Merci Paco ! Merci pour la merveilleuse découverte de la cyclo, du traitement de données, des bases de la programmation...pour les relectures, les coups de téléphone, le soutien jusqu'au dernier moment…tu es un véritable grand frère et je t'en remercie !

Mes deux autres frères sont Adoum et Sylvain, co-bureau et véritables soutiens au quotidien. Merci Adoum pour ta patience et pour ta sagesse. Tu as su absorber mes angoisses et m'écouter. Surtout ne change pas.

Merci Sylvain ! Moins pour ta patience, mais pour la forme de sagesse que tu possèdes ! Tes pics et taquineries, ta mauvaise foi évidente…mais ton aplomb qui m'ont fait de nombreuses fois douter ou me questionner...merci, tu es super !

Merci Benoit et Claire...merci pour votre soutien...et bien plus encore ! Effectivement, il y a une autre vie après la thèse ! Et nous aurons l'occasion d'en reparler… !

Merci Renata !!! et merci Myriam ! Vous êtes géniales ! (à quand un petit resto?)

Merci Olivia et Chloé, grâce à vous, j'ai pu voyager gratuitement en absurdie durant les pauses !!! Des super moments à vous écouter !

Enfin, merci à Tram's, Nicolas, Fred, Léo, Typhaine, Kevin, Maxime, Fabien, Seb, Virginie, et tant d'autre que j'oublie...merci !

Parce que je ne serai pas ici sans ma famille : merci à mes parents pour leur soutien, l'écoute et l'aide dans les moments difficiles...Merci ma sœur, toujours à l'écoute et à Nico ! Merci à mes grands parents et à ma tante Gloube. Enfin, merci à mes beaux parents, ma belle famille et mes très nombreux cousins !!!

Pour finir, MERCI à toi Augustin.

A tous...**Merci.**

Bureau (1881), à propos de la flore du bois Gouët, Bassin de Saffré (proche du Bassin de Rennes):

« Peut-être un Gulf-Stream de ce temps-là, rencontrant le continent Atlantique dont l'existence est si probable, se repliait-il déjà vers notre côte occidentale, dont il modifiait comme aujourd'hui la température et l'hygrométrie. Hypothèse sans doute ! Questions prématurées, mais non pas insolubles et sur lesquelles la flore du Bois-Gouët, jusqu'ici à peine entrevue, mais certainement, d'après le peu d'échantillons que nous connaissons, bien conservée, riche et intéressante, pourrait bien, quand on l'interrogera avec persistance, jeter un jour inattendu »

Table des matières

Table des matières 5
Liste des illustrations 11
Liste des Tableaux 23

Introduction 27

Partie I – Contexte scientifique et géologique 35

A. Contexte scientifique 35

A.1. La limite Eocène-Oligocène et la transition Eocène-Oligocène 35
A.1.1. Présentation générale 35
A.1.2. Positionnement stratigraphique. 36
A.2. Evènements enregistrés 39
A.2.1. Au niveau global (domaine marin) 39
A.2.1.1. Une chute des températures. 40
A.2.1.2. La mise en place de la glaciation antarctique 40
A.2.1.3. Une chute du niveau eustatique qui entraîne des hiatus sédimentaires, des érosions et des changements minéralogiques 40
A.2.1.4. Une augmentation de la profondeur de compensation des carbonates (Calcite Compensation Depth, CCD) 43
A.2.1.5. Une modification de la circulation thermohaline et de la ventilation des océans 44
A.2.1.6. Des impacts sur la faune marine : une augmentation de la productivité et des extinctions . 44
A.2.2. Au niveau régional (domaine continental) 45
A.2.2.1. Un changement faunistique et floristique majeur : la Grande Coupure 45
A.2.2.2. Des changements climatiques, une augmentation du gradient latitudinal et la mise en place de saisons contrastées 46
A.3. Causes 49
A.3.1. Une chute de la pCO_2 49
A.3.2. Des ouvertures océaniques 51
A.3.3. Des positions orbitales favorables 51
A.4. Objectifs de la thèse 51

B. Contexte géologique et site d'étude choisi 55

B.1. Les enregistrements sédimentaires continentaux d'âge Eocène-Oligocène en Europe 55
B.1.1. Les bassins d'avant pays alpins (Figure I-B.1) 56
B.1.1.1. Le Bassin Aquitain 56
B.1.1.2. Les bassins péri-alpins 56
B.1.1.3. Le bassin du Sud Est 56
B.1.1.4. La péninsule ibérique 56
B.1.2. Les bassins de rift 58
B.1.2.1. Le Fossé Rhénan 58
B.1.2.2. Les Limagnes 58
B.1.2.3. Le Massif Armoricain 58
B.1.3. Les marges continentales 59
B.1.3.1. La Mer du Nord et la Mer Celtique 59
B.1.3.2. Le pourtour téthysien 60
B.1.4. Les bassins intracratoniques 60
B.1.4.1. Le Bassin Anglo-parisien 60
B.1.4.2. Le Bassin de Rennes 60

B.2. Les sédiments étudiés 63
B.2.1. Description des Formations 64
B.2.2. Environnements de dépôt 67
B.2.3. Découpage séquentiel 69
B.2.4. Modèle d'âge 70
B.2.5. Evolution des assemblages minéralogiques et polliniques 71
B.2.6. Les échantillons étudiés 71

Partie II – Clefs de lecture et méthodes 77

A. Clefs de lecture 77
A.1. Variation de l'apport de chaleur et répartition de la chaleur à la surface de la terre 77
A.1.1. Apports de chaleur externe à la Terre et conséquences climatiques 78
A.1.1.1. Les variations d'insolation : la modulation des paramètres orbitaux 78
A.1.1.2. Variation de l'activité solaire 82
A.1.2. Modulation de la répartition de la chaleur à la surface de la Terre : mécanismes climatiques impliqués 83
A.1.3. La modulation d'enregistrement des paramètres orbitaux dans les sédiments : une information paleoenvironnementale 84
A.1.3.1. Une influence des paramètres orbitaux sur le niveau marin ? 84
A.1.3.2. Des modifications du cycle dominant liées à des modifications du système climatique terrestre ? 85
A.1.3.3. Une sélectivité du cycle dominant enregistré selon les supports ? 85
A.2. L'enregistrement des paléoclimats et des paléoenvironnements dans la matière organique sédimentaire lacustre 86
A.2.1. Reconstitution des conditions physico-chimiques et de l'environnement de dépôt 87
A.2.2. Informations sur les sources biologiques de la MO 88
A.2.2.1. La MO autochtone 88
A une échelle microscopique, ... 88
A.2.2.2. La MO allochtone 89
A.2.3. Informations sur les paléoclimats 91
A.2.3.1. Reconstitutions de tendances climatiques générales 91
A.2.3.2. Reconstitution des températures 92
A.2.3.3. Reconstitution des conditions hydrologiques 93

B. Méthodes 94
B.1. Analyses du contenu organique 94
B.1.1. La pyrolyse Rock Eval 94
B.1.2. Le comptage palynofaciès 96
B.1.3. Identification et quantification des biomarqueurs lipidiques 98
B.1.4. Mesure des compositions isotopiques en carbone et en hydrogène 101
B.1.4.1. Détermination du $\delta^{13}C_{org}$ 101
B.1.4.2. Détermination du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{2}H$ des *n*-alcanes et du $\delta^{13}C$ de la miliacine 102
B.2. Analyses non destructives des faciès laminés 103
B.2.1. L'analyse semi quantitative par microfluorescence des rayons X 103
B.2.2. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol 105
B.2.3. L'extraction du niveau de gris 105
B.3. L'analyse spectrale 106
B.3.1. Élimination de la tendance générale et technique de filtrage du signal 109
B.3.2. La méthode 2π-MTM 111
B.3.3. La Calibration orbitale 111

B.3.4. Vérification de la pertinence de la calibration : la méthode temps-fréquence 112
B.3.4.1. Les spectrogrammes d'amplitude 112
B.3.4.2. Les ondelettes 115

Partie III - Résultats *121*

A. Résultats de l'étude du contenu organique des dépôts dans le cas d'analyses climatique 121
A.1. Résultats des analyses Rock Eval 121
A.1.1. Tmax 121
A.1.2. COT 121
A.1.3. IH 122
A.1.4. IO 122
A.2. Résultats des comptages palynofaciès 123
A.3. Résultats de l'analyse du δ13C sur la matière organique totale 124
A.4. Résultats de l'analyse des biomarqueurs 125
A.4.1. Biomarqueurs identifiés dans la fraction aliphatique 125
A.4.1.1. Les n-alcanes 129
A.4.1.1.1. La Carbone Preference Index, ou CPI (Bray et Evans, 1961) 129
A.4.1.1.2. Le Paq 131
A.4.1.1.3. L'ACL (Average Chain Lengh) 131
A.4.1.1.3. La somme des *n*-alcanes 131
A.4.1.2. Les dérivés de triterpènes pentacycliques : les des-A triterpènes 131
A.4.1.3. Les fernènes 133
A.4.1.4. L'onocérane 133
A.4.1.5. Les hopanes 133
A.4.1.6. Les stéranes 135
A.4.2. Biomarqueurs identifiés dans la fraction aromatique 137
A.4.2.1. Les diterpènes tricycliques aromatiques 138
A.4.2.2. Les triterpènes pentacycliques aromatiques 139
A.4.2.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 142
A.4.3. Biomarqueurs identifiés dans la fraction cétones 143
A.4.3.1. Les diterpènes tricycliques 143
A.4.3.2. Les triterpènes pentacycliques 144
A.4.3.3. Les hopanones 146
A.4.3.4. Les stéranones 148
A.4.4. Biomarqueurs identifiés dans la fraction polaire : les GDGTs 148
A.5. Résultats des analyses isotopiques sur composés spécifiques 150
A.5.1. $\delta^{2}H$ des *n*-alcanes 150
A.5.2. $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes et de la miliacine 150
A.5.1.1. $\delta^{13}C$ des n-alcanes 150
A.5.1.2. $\delta^{13}C$ de la miliacine 153

B. Résultats de l'étude du sédiment laminé 154
B.1. Analyse statistiques des résultats de l'analyse du contenu élémentaire et de l'extraction du niveau de gris 154
B.2. Analyse de portions au ToF-SIMS 158
B.2.1. Prospection des éléments et molécules présentes dans les échantillons et cartographie 158
B.2.2. Caractérisation de quelques particules organiques par ToF-SIMS 160

Partie IV - Discussion *165*

A. Etude temporelle à basse et à haute fréquence 165

A.1. Etude temporelle à basse fréquence et définition du modèle d'âge 165
A.1.1. Rappel de la position des bornes par biostratigraphie et par magnétostratigraphie dans l'enregistrement de Rennes 165
A.1.2. L'analyse spectrale et la calibration orbitale 167
A.1.2.1. Analyse spectrale du signal Gamma Ray 167
A.1.2.2. La calibration orbitale 168
A.1.2.3. Pertinence des calibrations orbitales obtenues et calibration provisoire retenue 171
A.1.3. Discussion autour du modèle d'âge proposé 173
A.1.3.1. Comparaison du modèle d'âge retenu sur le même site 173
A.1.3.2. Comparaison du modèle d'âge retenu avec ceux réalisés sur d'autres sites 175
A.2. Etude temporelle à très haute fréquence : caractérisation du sédiment laminé 177
A.2.1. Description des sédiments laminés 178
A.2.2. Utilisation du niveau de gris et description de la démarche adoptée : la cyclostratigraphie gigogne 178
A.2.2.1. Utilisation du niveau de gris 178
A.2.2.2. La cyclostratigraphie gigogne 178
A.2.3. L'analyse spectrale et l'attribution des fréquences sédimentaires aux fréquences solaires 179
A.2.4. Discussion autour de la pertinence des cycles identifiés 180

B. Préservation et sources de la MO 187
B.1. Etat de préservation de la MO 187
B.1.1. Maturité thermique 187
B.1.2. Diagenèse précoce et préservation de la MO 188
B.1.3. Diagenèse tardive : indice de combustion 192
B.2. Sources de la MO 192
B.2.1. Identification des sources principales de la MO 192
B.2.2. Comparaison statistique biomarqueurs - pollen 197

C. Evolution de la végétation, de l'environnement de dépôt, du climat et impact du climat sur la végétation et sur l'environnement de dépôt 201
C.1. Evolutions de la végétation 201
C.2. Evolution des environnements de dépôts 208
C.2.1. Rappel des conclusions environnementales issues des etudes précédemment menées 208
C.2.2. Etude de la MO 210
C.2.2.1. Description et caractérisation des « classes » d'environnement de dépôt déduites de l'étude de la MO 210
C.2.2.2. Caractérisation des « classes » d'environnement basées sur la description de la phase minérale et de la teneur en COT 217
C.2.2.3. Confrontation des « classes » d'environnement basées sur la description de la MO et de la phase minérale. 219
C.2.3. Confrontation des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée MO-minéralogie avec les données antérieures 223
C.3. Evolution du climat 226
C.3.1. Evolution des températures 226
C.3.1.1. Températures obtenues 226
C.3.1.2. Comparaison des températures obtenues avec celles déduites de l'utilisation d'équations de transfert basées sur la palynologie 227
C.3.2. Evolution des conditions hydrologiques 228
C.3.2.1. Interprétation du signal δ^2H 230
C.3.2.2. Discrimination des effets température/hydrologie 231

C.3.2.2.1. Effet du type de plante sur le δ^2H des *n*-alcanes 231
C.3.2.2.1. Effet de la température sur le δ^2H des *n*-alcanes..... 231
C.3.2.2.1. Evolution des conditions hydrologiques 232
C.3.3. Discussion de la déconvolution des évolutions hydrologiques et critiques de la méthode 234
C.3.3.1. Pertinence de la déconvolution : comparaison du signal brut ($\delta^2H_{n\text{-}C29}$), du signal déconvolué ($\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$), du signal $\delta^{15}N$ et palynologique..... 234
C.3.3.2. Limites de la méthode utilisée..... 236
C.4. Impact du climat sur l'environnement de dépôt et sur l'évolution de la végétation..... 236
C.4.1. Comparaison des évolutions climatiques à celles de l'environnement de dépôt et aux signaux minéralogique et palynologique 236
C.4.1.1. Comparaison des évolutions climatiques avec les environnements de dépôt..... 236
C.4.1.2. Comparaison des évolutions climatiques avec le signal minéralogique..... 238
C.4.2. Comparaison des évolutions climatiques à celles de la végétation 239
C.4.2.1. Impacts du climat sur la végétation..... 239
C.4.2.2. Recherche de niveaux seuil climatiques expliquant les variations de végétation..... 239
C.4.2.3. Mise en place de l'Intervalle de Transition Environnementale (ITE) fini-Priabonien 242
C.4.3 Conclusions et problèmes soulevés 244

D. Recherche des forçages climatiques à l'origine des changements enregistrés à Rennes 247

D.1. Extension spatiale des forçages climatique : comparaison avec les enregistrements mondiaux et régionaux..... 247
D.1.1. Comparaison des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux locaux avec les changements enregistrés à l'échelle globale 248
D.1.2. Comparaison des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux locaux avec les changements enregistrés à l'échelle régionale (en domaine continental)..... 251
D.1.3. Extension spatiale des changements..... 251
D.2. Forçages à l'origine de la variabilité environnementale 253
D.2.1. Expression des cycles orbitaux sur l'enregistrement 253
D.2.1.1. Expression des cycles orbitaux dans la MO : explication des variations rythmiques de végétation..... 253
D.2.1.1. Expression des cycles orbitaux dans la MO : explication des variations rythmiques de végétation..... 256
D.2.2. Variabilité pluriannuelle et impacts sur la sédimentation..... 259
D.2.3. Comparaison de l'expression des cycles basses fréquences et des cycles hautes fréquences ... 261
D.3. Comparaison de l'expression des forçages avec les mises en place de courants océaniques et conclusions 261

Conclusion Générale 269

Perspectives.....273

Bibliographie 279

ANNEXE 1 - Article en preparation pour une soumission à Nature.....315

ANNEXE 2 - Tableaux de valeurs.....337

Liste des illustrations

Introduction.....*27*

Figure Intro-1 : Modélisations des changements de températures suivant les quatre scénarii établis par le GIEC. Le graphique en haut à gauche montre les changements modélisés à la surface des continents ; le graphique en haut à droite montre les changements modélisés à la surface des océans. Les cartes montrent les changements de températures modélisés à la surface du globe suivant le scenario RCP4.5, sur 3 périodes de temps (en ligne) et suivant la variabilité à 25%, 50% et 75% (en colonne). Les zones hachurées représentent les aires régionales dont les moyennes sur 20 ans possèdent des écarts inferieurs à la déviation standard établie pour ce modèle, 5ème rapport du GIEC, 2012..... 27

Figure Intro-2 : Modélisations des changements de précipitations suivant les quatre scénarii établis par le GIEC. Le graphique en haut à gauche montre les changements modélisés à la surface des continents ; le graphique en haut à droite montre les changements modélisés à la surface des océans. Les cartes montrent les changements de précipitations modélisées à la surface du globe suivant le scenario RCP4.5, sur 3 périodes de temps (en ligne) et suivant la variabilité à 25%, 50% et 75% (en colonne). Les zones hachurées représentent les aires régionales dont les moyennes sur 20 ans possèdent des écarts inferieurs à la déviation standard établie pour ce modèle, 5ème rapport du GIEC, 2012..... 28

Figure Intro-3 Paléogéographie à l'Oligocène d'après les cartes de Ron Blakey (lien internet : https://www2.nau.edu/rcb7/35moll.jpg). La paléogéographie est relativement proche de l'actuelle : les masses continentales sont à leur place, l'Eurasie est encore morcelée..... 29

Partie I – Contexte scientifique et géologique.....*35*

Figure I-A.1 Evolution du δ18O des foraminifères benthiques, position des principaux évènements isotopiques et des modes climatiques au cours du Cénozoïque, modifié par Huyghe (2010) d'après Zachos et al. (2008). 35

Figure I-A.2 Chronozones, magnétozones et biozones (à foraminifères planctoniques, à nannofossiles calcaires et à mammifères européens) de l'Eocène supérieur à l'Oligocène inférieur. Geological Time Scale 2012, Time Scale Creator 5.4 (https://engineering.purdue.edu/Stratigraphy/tscreator/index/index.php)..... 37

Figure I-A.3. Courbes compilées de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ de Cramer et al. (2009) au regard des évènements isotopiques définis par Katz *et al.* (2008). Le bandeau orange représente l'extension de la TEO définie par Lear *et al.* (2008). 38

Figure A-1.4. Localisation des enregistrements de la transition Eocène-Oligocène en domaine marin. Localisation des forages ODP (noir), DSDP (bleu foncé) ainsi que des forages du Tanzania Drilling Project, de la coupe de Massignano et des sites de Siwa Oasis dont les études sont citées dans ce chapitre de thèse. Les fonds de carte et la localisation des points proviennent du site de l'Ocean Drilling Program (http://www-odp.tamu.edu/sitemap/sitemap.html)..... 39

Figure I-A.5 Refroidissements/mises en place de calottes et évolution eustatiques. a) évolution des températures au cours de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène inférieur, déduits du paléothermomètre $\delta^{18}O$; b) refroidissements enregistrés; c) propositions de mises en place de

calotte; d) chutes eustatiques enregistrées; e) évolution du niveau marin enregistré au large du New Jersey, Kominz *et al.* (2008); f) évolution eustatique et séquences, courbe de Haq et Schutter (2008). Le bandeau orange représente l'extension de la TEO définie par Lear *et al.* (2008). La position des évènements isotopiques est indiquée dans l'encadré a. 41

Figure I-A.6 Evolution de la profondeur de compensation des carbonates (CCD) et impacts de la circulation océanique sur la CCD. a) profondeur de compensation des carbonate, modifiée d'après Pälike et al. (2012) sur l'intervalle d'étude; b) évolution de la CCD d'après Pälike et al. (2012) montrant les évènements d'approfondissement de la CCD au cours des derniers 55 Ma; c) impacts des changements de circulations océaniques sur la CCD, d'après Pälike et al. (2012). 43

Figure I-A.7. Propositions de mise en place des courants océaniques au cours de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène, d'après la littérature. 45

Figure I-A.8 Gradient latitudinal des températures, d'après Feakins *et al.* (2014). 46

Figure I-A.9. Carte des variations paléoclimatique constatées en domaine continental (fond paléogéographique de Blakey). 47

Figure I-A.10 Position de la Grande Coupure, interprétations climatiques de résultats palynologiques et données de température en Europe de l'Ouest (domaine continental). 48

Figure I-A.11 Evolutions de la pCO2, d'après Pearson *et al.* (2009). 49

Figure I-A.12 Rétroactions du carbone et oscillations. a) Schéma général de la boucle de rétroactions du cycle carbone proposée à la TEO ; b) modélisations des perturbations du cycle du carbone et de la température après l'installation des premières calottes, d'après de Zachos et Kump (2005) ; c) modélisations du volume de glace et des aires exposées à l'érosion après les premières installations de calotte, d'après de Zachos et Kump, (2005). A noter les oscillations, puis les amortis de la pCO_2, de la température, du volume de glace ainsi que des aires exposées à l'érosion à la suite des premières installations de calottes. 50

Figure I-B.1. Paléogéographie et situation des bassins oligocènes européens, *modifié d'après Meulenkamp et Sissingh (2003).* 57

Figure I-B.2. Situation des principaux bassins oligocènes de la partie NW européen, modifié d'après Ollivier-Pierre et al. (1993). 59

Figure I-B.3. Historique de l'étude géologique du Bassin de Rennes : Carte des coupes étudiées et coupe géologique *par Lebesconte (1879).* 61

Figure I-B.4 Situation géographique et carte géologique des formations cénozoïques du Bassin de Rennes, *d'après Bauer et al. (2016).* 63

Figure I-B.5. Log détaillé de la série cénozoïque du forage CDB1, Saint-Marc, 2011. 65

Figure I-B.6 Photographies des faciès laminé (a) et massif (b). 67

Figure I-B.7 Evolution des environnements de dépôts, *modifié d'après Saint-Marc (2011).* 68

Figure I-B.8 Bloc diagramme montrant les environnements de dépôts associés aux faciès du Bassin de Rennes, *modifié d'après Saint-Marc (2011).* 68

Figure I-B.9 Découpage séquentiel, *modifié d'après Bauer, comm. pers*. 69

Figure I-B.10 Compilation des résultats de l'étude magnétostratigraphique (Dupont-Nivet *comm. pers.*), séquentielle (séquences de 4ème ordre, Bauer, *comm. pers*.), minéralogique (cortège argileux et minéralogie bulk, Salpin, 2012), de l'interprétation paléoclimatique d'après les données palynologiques (Châteauneuf, *comm. pers.)* et position des échantillons choisis pour l'étude en géochimie organique. Pour la légende du log, se référer à la Figure I-B.5..... 73

***Partie II – Clefs de lecture et méthodes*.....77**

Figure II-A.1 Les paramètres orbitaux terrestres: a) Précession axiale; b) Précession du périhélie; c) Obliquité et d) Excentricité, *modifié d'après Martinez (2013).* 79

Figure II-A.2 Impacts des paramètres orbitaux sur la répartition de l'insolation: a) Impact de l'obliquité sur le contraste saisonnier; b) Impact de la combinaison précession/excentricité sur le contraste saisonnier; c) Répartition géographique de l'influence de l'obliquité et de la combinaison précession/excentricité sur l'insolation. La courbe de l'excentricité (rouge) forme une enveloppe sur laquelle évolue l'indice de précession. Ceci représente la modulation d'amplitude de la précession par l'excentricité. Cette modulation évolue nettement sur des périodes d'environ 100 ka et 400 ka, *modifié d'après Martinez (2013).* 80

Figure II-A.3 Enregistrement des cycles orbitaux dans les paramètres contrôlant la sédimentation et exemples d'enregistrement de proxies associés, *modifié d'après Strasser et al. (2006).* 82

Figure II-A.4 Palynofaciès et environnements de dépôt associés. AOM: matière organique amorphe; TLC: tissus ligno-cellulosiques ; GP: particules gélifiées. *Modifiée d'après Sebag et al. (2006)*..... 87

Figure II-A.5 Sources et environnement de dépôt des biomarqueurs. 90

Figure II-B.1 Diagramme pseudo-Van Krevelen, modifié d'après Espitalié *et al.* (1985)..... 95

Figure II-B.2 Courbes et bornes d'intégration des paramètres Rock Eval, modifié d'après Behar *et al.* (2001). 96

Figure II-B.3. Planche photo de quelques particules comptées : a) MOA grise ; b) Particules opaques ; c) MOAr ; d) TLC translucides ; e) TLC gélifiée et f) débris gélifiés indifférenciés. 98

Figure II-B.4 Protocole de séparation des fractions organiques.....100

Figure II-B.5 Position des portions laminées analysées par XRF. 104

Figure II-B.7 Décomposition d'un signal théorique par analyse de Fourier et spectre d'analyse correspondant. 108

Figure II-B.8 Illustrations a) de la fréquence de Nyquist et b) du phénomène d'aliasing. 108

Figure II-B.9 Effet de la tendance générale. a) Effet d'une tendance générale linéaire sur l'amplitude du signal théorique et b) périodogramme associé. c) Effet d'une tendance générale sinusoïdale sur l'amplitude du signal théorique et d) périodogramme associé. L'effet de la tendance générale se matérialise par la présence d'un pic proche de zéro sur les périodogrammes. 109

Figure II-B.10 Exemples d'utilisation des filtres Gaussien et de Taner sur des signaux théorique et appliqué. a) Signal théorique et b) signal appliqué (SM Serre Chaitieu, Ghirardi et al., 2014) avec tendances générales (en rouge). c) et d) Spectres 2π-MTM des signaux théorique et appliqué, et

position des filtres de Taner (en rouge) et gaussiens (en orange). e) et f) signaux dé-trendés (en gris) et filtres de Taner (en rouge) et gaussien (en orange). 110

Figure II-B.11 Spectrogramme d'amplitude de la courbe d'évolution théorique des paramètres astronomiques (ETP). a) Variation de l'ETP entre -38 Ma et -31 Ma calculé d'après la solutions Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004), b) Spectre et spectrogramme d'amplitude de la solution Laskar04, c) Spectre et spectrogramme d'amplitude évolutif de la solution Laskar04. 113

Figure II-B.12 Enregistrements des modulations de la sédimentation par l'analyse en spectrogramme d'amplitude: a) signal non perturbé; b) enregistrement d'un hiatus; c) enregistrement d'un changement de taux de sédimentation. 114

Figure II-B.13 Découpage du plan temps fréquence: a) par la méthode des spectrogrammes d'amplitude; b) par la méthode de l'analyse en ondelettes (*d'après Weedon, 2003*).....116

Figure II-B.14 Analyse en ondelettes de l'ETP. a) Variation de l'ETP entre -38 Ma et -31 Ma calculé d'après la solutions Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004), b) Spectre et analyse en ondelettes de la solution Laskar04.....116

Partie III - Résultats.....121

Figure III-A.1 Evolution des valeurs du T_{max}, du COT, et des IH et IO. Les valeurs supérieures à 440°C pour le T_{max} sont considérées comme reflétant une MO mature ou ayant subi une diagenèse importante. Les intervalles riches en MO sont surlignés en rose. Les valeurs supérieures à 450 mg de CO_2/g de COT sont surlignées en gris. 122

Figure III-A.2 Distribution des classes de particules dans chaque échantillons et disposition des échantillons analysés en regard du log 124

Figure III-A.3 Evolution du δ13Corg. 125

Figure III-A.4 Exemple de chromatogramme de la fraction aliphatique (échantillon CDB1-1272). 129

Figure III-A.5 Evolution de la concentration des *n*-alcanes. 130

Figure III-A.6 Paramètres calculés à partir des n-alcanes. a) Chromatogramme des ions spécifiques de l'échantillon CDB1-577 présentant une dominance des chaines carbonées impaires sur les chaines paires des n-alcanes ; b) Chromatogramme des ions spécifiques de l'échantillon CDB1-735 présentant une forte proportion de chaines paires relativement aux chaines impaires des n-alcanes; c) Evolution du paramètre CPI ; d) Evolution du paramètre Paq ; e) Evolution du paramètre ACL ; f) Evolution de la somme des n-alcanes. 132

Figure III-A.7 Identification et évolution des triterpènes pentacycliques et de leurs dérivés diagénétiques. a) Chromatogramme des masses spécifiques des des-A triterpènes ; b) chromatogramme des masses spécifiques de l'onocérane ; c) Chromatogramme des masses spécifiques des fernènes ; d) Evolution des triterpènes pentacycliques. 134

Figure III-A.8.Comparaison du a) spectre de masse du composé #9 attribué à un des isomères du fernène avec les b) spectres de masse des isomères du fernène d'après Shiojima *et al.* (1992).135

Figure III-A.9 Identifications et évolutions des hopanes de la fraction aliphatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des hopanes ; b) Evolutions des concentrations des hopanes le long de l'enregistrement. 136

Figure III-A.10 Identifications et évolutions des stéranes de la fraction aliphatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des stéranes ; b) Evolutions des concentrations des stéranes le long de l'enregistrement. 137

Figure III-A.11 : Chromatogramme de la fraction aromatique. 138

Figure III-A.12 Identifications et évolutions des diterpènes tricycliques de la fraction aromatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des diterpènes tricycliques ; b) Evolutions des concentrations des diterpènes tricycliques le long de l'enregistrement. 139

Figure III-A.13 Identifications et évolutions des triterpènes pentacycliques de la fraction aromatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des dérivés diagénétiques de triterpènes pentacycliques; b) Evolutions des concentrations des triterpènes pentacycliques le long de l'enregistrement. 140

Figure III-A.14 Identifications et évolutions des HAP. a) Chromatogramme des ions spécifiques des HAP; b) Evolutions des concentrations des HAP le long de l'enregistrement. 142

Figure III-A.15 : Chromatogramme de la fraction cétone. 143

Figure III-A.16 Identifications et évolutions des diterpènes tricycliques. a) Chromatogramme des ions spécifiques des diterpènes tricycliques; b) Evolutions des concentrations des diterpènes tricycliques le long de l'enregistrement 144

Figure III-A.17 Identifications et évolutions des triterpènes pentacycliques de la fraction cétone. a) Chromatogramme des ions spécifiques des triterpènes pentacycliques; b) Chromatogramme des ions spécifiques des composés #58 et #59 ; c) Spectres des masse des composés #58 et #59 ; d) Spectres de masses des 24,25-bisnorallobétula-1,3,5(10)-triène et du 24,25-Bisnoroxyallobetula-1,3,5(10)-triène ; e) Evolutions des concentrations des triterpènes pentacycliques le long de l'enregistrement. 144

Figure III-A.18 Identifications et évolutions des hopanones. a) Chromatogramme des ions spécifiques des hopanones; b) Evolutions des concentrations des hopanones le long de l'enregistrement. 147

Figure III-A.19 Identifications et évolutions des stéranones. a) Chromatogramme des ions spécifiques des stéranones; b) Evolutions des concentrations des stéranones le long de l'enregistrement. 148

Figure III-A.20 Evolutions des températures calculées à partir des équations de calibration des GDGTs de Weijers *et al.* (2007), Tierney *et al.* (2010), Pearson *et al.* (2011), Loomis *et al.* (2012), Peterse *et al.* (2012) et de Günther *et al.* (2014). 149

Figure III-A.21 Evolutions des valeurs de δ^2H des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}. 151

Figure III-A.22 Evolutions des valeurs de δ^{13}C des *n*-alcanes *n*-C_{23}, *n*-C_{25}, *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}. ...152

Figure III-A.23 Valeurs du δ^{13}C de la miliacine. a) Tableau de l'ensemble des valeurs obtenues et moyennes, écart type et erreur pour les échantillons possédant au minimum 2 valeurs ; b) Position des valeurs obtenues le long de l'enregistrement. 153

Figure III-B.1 Evolution des éléments Al, Si, S, Fe et Ti sur les échantillons C44-18494, C45-18692, C47-19318 et C101-34155 155

Figure III-B.2 Analyse en composantes principales des résultats de l'analyse XRF. a) Distribution des variances selon les dimensions ; b) Distribution des variables ; et c) Distribution des échantillons selon les dimensions 1 et 2, distribution des échantillons selon d) Leur pas d'analyse ; e) La largeur de la fenêtre d'analyse ; f) Le faciès (laminé ou massif) ; et g) L'âge Eocène ou Oligocène. 157

Figure III-B.3 Analyse en ToF-SIMS. a) Position des zones d'analyse en ToF-SIMS de l'échantillon C44 et b) Spectre total de la zone 1. 158

Figure III-B.4 Cartographie d'ions Mg^{2+}et Al^{3+}, du Fe^{2+} et des masses spécifiques de *n*-alcanes..160

Figure III-B.5 a) Spectre de masse des particules palynofaciès identifiées et b) Distribution des masses identifiées dans les zones analysées. 161

Partie IV - Discussion*.....*165

Figure IV-A.1 Rappel de la position des magnétochrons (Dupont-Nivet, *comm. pers*.) et de la première occurrence de *B. hohli* (biostratigraphie, Châteauneuf, *comm. pers*.; *Bauer et al., 2016*). 166

Figure IV-A.2 Attribution des fréquences orbitales par comparaison des ratios de fréquences : a) Spectre du signal GR et définition des fréquences significatives ; b) Spectre du signal ETP et position des fréquences orbitales ; c) Tableau des ratios de fréquences orbitales ; d) Tableau des ratios de fréquences sédimentaires. En rouge, les ratios de fréquences coïncidents entre les ratios de fréquences orbitales et les ratios de fréquences sédimentaires.....169

Figure IV-A.3 : Comparaison des différentes calibrations. a) Spectre du signal Gamma Ray et position des filtres isolés pour soustraire la tendance générale et pour isoler la fréquence à 17,1 m utilisée pour la calibration; b) Spectre du COT avec position des filtres utilisés pour isoler la fréquence à 17,1 m et signal du COT avec filtre du cycle à 17,1 m; c) Calibration orbitale «Sol A» avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004); d) Calibration orbitale «Sol B» avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004). Les chiffres en oranges réfèrent aux cycles comptés, les flèches orange indiquent la position des différences entre les calibrations.171

Figure IV-A.4 Comparaison des différentes calibrations : a) et b) Spectres des signaux GR calibrés avec les calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» ; c) et e) Spectrogrammes d'amplitudes des calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» et d) et f) Spectrogrammes d'amplitudes évolutifs des calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» ; h) Durées obtenue par les calibrations « Sol A » et « Sol B ». 172

Figure IV-A.5 Modèle d'âge proposé par Boulila *et al.* (2013) sur le site de Rennes. a) Spectre du signal Gamma Ray et position des filtres isolés pour soustraire la tendance générale et pour isoler la fréquence à 17,1 m utilisée pour la calibration; b) Calibration orbitale proposée par Boulila et al. (2013) avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar et al., 2004); c) Spectres du signal GR calibrés ; d) Spectrogrammes d'amplitudes des calibrations respectives et spectrogrammes d'amplitudes

évolutifs ; e) Comparaison des durées obtenue par les calibrations « Sol B » et celle de Boulila et al., 2013. 175

Figure IV-A.6 : Comparaison des durées obtenues par cyclostratigraphie pour les magnétochrons, entre les données de la littérature (cellules grises), et les différentes calibrations proposées pour l'enregistrement de Rennes (en cellules orange: les résultats issus du traitement de données dans cette thèse et en cellules grisées à liseré vert : les résultats de la calibration de Boulila *et al.* (2013).....176

Figure IV-A.7 Position des échantillons sur l'enregistrement calibré. 177

Figure IV-A.8 Principe de la cyclostratigraphie gigogne. a) Etape 1 : analyse spectrale des portions de GR calibrées et catalogue des fréquences qui s'expriment, b) Analyse spectrale des portions de niveaux de gris et catalogue des fréquences qui s'expriment. En rouge, les fréquences choisis pour l'étape 3 de calibration ; c) Etape 3 : calibration orbitale ; d) Etape 4 : analyse spectrale des portions de niveaux de gris calibrés : analyse en ondelette et expression des cycles à 1500 ans et spectre 2π-MTM des fréquences entre 0 et 0.15 cycle/an. 181

Figure IV-A.9 Expression des cycles très hautes fréquence des portions calibrées. a) Spectrogramme en ondelette des portions calibrées. Le cycle à 1500 ans est surligné pour chacune des portions analysées, b) Spectre 2π-MTM des portions analysées. Les cycles recherchés à 90 ans, 22 ans, 11 ans et 7-8 ans sont surlignés en rouge. Pour chacune des analyse, l'expression des cycles est symbolisée par des encadrés colorés : en orange une mauvaise expression des cycles, en vert clair une expression modérée est soulignée et en vert une bonne expression est mise en évidence. 183

Figure IV-B.1 Evolution des valeurs de T_{max} le long de l'enregistrement. L'ensemble des valeurs obtenues sont présentées avec des points gris. Les valeurs présentées avec des points rouges représentent les échantillons qui ont vu leur contenu lipidique analysé. 188

Figure IV-B. 2 Evolutions du T_{max}, de la CPI, du rapport ββ hopanes / αβ hopanes+ βα hopanes et du COT. Les points en rouges sont ceux ayant des valeurs de T_{max} supérieures à 440°C. 190

Figure IV-B.3 Diagrammes confrontant : a) COT (%) vs T_{max} (°C), b) COT (%) vs CPI, c) COT (%) vs rapport ββhopanes/αβhopanes+ βαhopanes, d) Somme des particules gélifiées (cuticules + débris non identifiés) vs somme des des-A-triterpènes, e) COT (%) vs somme des des-A-triterpènes et f) COT (%) vs AAR. 191

Figure IV-B.4 Disposition des échantillons dans un diagramme pseudo Van-Krevelen, modifié d'après Espitalié *et al.*, 1985. 193

Figure IV-B.5 Disposition des échantillons riches a) En 4-méthyl-stéranes et b) En *n*-alcanes de végétaux supérieurs dans le diagramme pseudo Van-Krevelen. 194

Figure IV-B.6 Diagramme de corrélation a) Entre les proportions de Matière Organique Amorphe grise (MOAg) et les concentrations en 4-méthyl-stéranes et b) Entre les proportions de MOAg et les valeurs d'Indice d'Hydrogène (IH). 195

Figure IV-B.8 Diagramme de comparaison des grains de pollen et des composés lipidiques. a) Simonellite vs pollen de *Pinaceae*, b) Fernènes vs spores, c) Miliacine vs pollen de *Gramineae* et d) Biomarqueurs de *Cupressaceae-Taxodiaceae* vs pollen de *Cupressaceae-Taxodiaceae.* 199

Figure IV-C.1 Evolution des abondances relatives des biomarqueurs d'angiospermes (I_{angio}), de gymnospermes (I_{gymno}) et de fougères (I_{fern}). 204

Figure IV-C.2 Comparaison des évolutions des indices de la végétation et des indices ACL et $\delta^{13}C$ *n*-C_{27}. Encadré violet : intervalle présentant des variations rythmiques de la végétation. 205

Figure IV-C.3 Comparaison des indices de végétation et de l'indice ACL. a) Corrélations entre les valeurs d'indices de végétation et de l'indice ACL; b) Distribution des valeurs d'ACL suivant la richesse en marqueurs de végétaux supérieurs. Les échantillons «riches» sont représentés par ceux ayant leur valeur supérieures au 3ème quartile, les échantillons «pauvres» sont ceux ayant leur valeur inférieure au 1er quartile. 206

Figure IV-C.4 Comparaison de l'évolution du δ^{13} issus de la compilation de Cramer *et al.* (2009) avec les évolutions du $\delta^{13}C_{org}$ et du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes ($\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$). Encadré violet : intervalle présentant des variations rythmiques dans le signal $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$. 207

Figure IV-C.5 Diagramme de corrélation entre l'ACL et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes. 208

Figure IV-C.6 Rappel des précédentes études permettant d'aboutir à une compréhension des environnements de dépôts et liens entre ces études 209

Figure IV-C.7. Résultats de l'analyse en composante principale des données issues de l'analyse de la MO. 211

Figure IV-C.8 Distribution des échantillons dans l'arbre hiérarchique ascendant et représentation de l'inertie totale et de la hauteur de coupe optimale. 212

Figure IV-C.9 Classes retenues de l'analyse statistique des indices contenus dans la MO et environnements de dépôt proposés. a) Description des classes retenues, b) Tableau de caractérisation des classes c) Environnement s de dépôt associés et d) Distribution des classes. 215

Figure IV-C.10. Classes statistiques retenues de l'analyse du contenu minéralogique. a) Distribution statistique des classes à l'issue de l'analyse du contenu total, b) caractérisation des classes et c) distribution des classes le long de l'enregistrement. 218

Figure IV-C.11 Couplage des deux approches statistiques caractérisant les conditions environnementales et le type d'apport permettant de déduire les environnements de dépôt. a) Résultats du couplage des deux approches; b) Bloc diagramme montrant la distribution des nouveaux environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée. 220

Figure IV-C.12 Distribution des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée du contenu organique et du contenu minéral. 221

Figure IV-C.13 Comparaison des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée du contenu organique et du contenu minéral avec les environnements de dépôt déduits de la lecture façiologique de Saint-Marc (2011) et au découpage séquentiel proposé par Bauer, *comm. pers.* 225

Figure IV-C.14 Températures obtenues par l'utilisation des équations de calibration de distribution des GDGTs de Weijers *et al.* (2007) et de Peterse *et al*. (2012). 227

Figure IV-C.15 Comparaison des températures obtenues par a) La méthode de coexistence d'espèces végétales (Utescher, *comme. pers*.) et b) Les GDGTs. CMT pour Cold Month

Temperature; MAT pour Mean Annual Temperature et MAAT pour Mean Annual Air Temperature 228

Figure IV-C.16 Evolutions des conditions hydrologiques déduites des variations du δ^2H *n*-C_{27} et du δ^2H *n*-C_{29}..... 229

Figure IV-C.17 Bilan évapotranspiration-précipitation calculé à partir de la différence entre le $\delta^2H_{n\text{-}C25}$ et le $\delta^2H_{n\text{-}C29}$. 230

Figure IV-C.18 Déconvolution du signal δ2Hn-C29. a) Déconvolution de la part imputable aux variations de la végétation ; b) Déconvolution de la part attribuable au fractionnement dû aux variations de température ; c) Evolution du δ2Hn-C29décon après soustraction des effets de la végétation et de la température..... 233

Figure IV-C.19 Comparaison des évolutions de $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ et du $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$ avec les variations du signal $\delta^{15}N$. 234

Figure IV-C.20 Comparaison de l'évolution des conditions climatiques avec celle des environnements de dépôt..... 237

Figure IV-C.21 Comparaison des conditions climatiques avec la distribution des cortèges argileux et du quartz..... 238

Figure IV-C.22 Comparaisons de l'évolution des indices de végétation avec celle les conditions climatiques..... 240

Figure IV-C.23 Distribution des indices de végétation suivant les températures et les conditions hydrologiques..... 241

Figure IV-C.24 Comparaison de l'expression de la miliacine avec les indices du climat. 243

Figure V-D.1 Synthèse des températures, des conditions hydrologiques et position de l'Intervalle de Transition Environnementale fini-Priabonien. 248

Figure IV-D.2 Comparaison des températures, des conditions hydrologiques et de l'Intervalle de Transition Environnementale fini-Priabonien avec l'évolution des températures, les refroidissements et les hypothèses de glaciations à l'échelle globale. 250

Figure IV-D.3 Comparaison des enregistrements climatiques et environnementaux à Rennes avec les indices du climat et de la végétation enregistrés à l'échelle de l'Europe de l'Ouest. 252

Figure IV-D.4. Cohérence fréquentielle entre les différents indices de la végétation et la grande excentricité extraite de la solution proposée par Laskar et al.(2004). a) Spectres des signaux GR et de la grande excentricité; b) Cohérence fréquentielle entre les indices; c) Relation de phase entre les indices de la végétation et de la grande excentricité: l'ACL et les angiospermes sont en phase avec l'excentricité, tandis que les fougères sont en antiphase avec l'E..... 254

Figure IV-D.5 Comparaison des indices de végétation et du paramètre de la grande excentricité tiré de Laskar *et al.* (2004)..... 255

Figure IV-D.6 Expression des paramètres orbitaux dans le signal de Gamma Ray. a) Spectre du signal calibré et distribution des fréquences orbitales, b) Filtres des fréquences orbitales en regard des synthèses climatiques et environnementales. Les flèches rouges indiquent les changements dans les amplitudes d'enregistrement des paramètres orbitaux 257

Figure IV-D.7 Comparaison de la synthèse de l'expression des cycles basses et hautes fréquences avec les conditions climatiques et l'intervalle de transition environnementale fini-Priabonien.260

Figure IV-D.8 Confrontation des conditions climatiques, environnementales et de l'enregistrement des cycles basses et hautes fréquences avec les évènements climatiques globaux et proposition de scénarios. 264

Liste des Tableaux

Partie I – Contexte scientifique et géologique *35*

Tableau I-B.1 Synthèse litho- et chronostratigraphique de l'enregistrement CDB1. Les côtes en italiques sont approximatives. Les âges en italiques font référence à la nomenclature du Bassin parisien. Modifié d'après Bauer et al. (2016). **70**

Partie III - Résultats *121*

Tableau III-A.1 Classes des particules identifiées et comptées par analyse des palynofaciès **123**

Tableau III-A.2 : Tableau des biomarqueurs identifiés et quantifiés dans la fraction neutre. Les chiffres entre parenthèses dans les références renvoient aux biomarqueurs de ces mêmes références **127**

Tableau III-B.1 Tableau des masses observées par analyse ToF-SIMS. **159**

Partie IV - Discussion *165*

Tableau IV-A.1 Tableaux des matrices de corrélations montrant les coefficients de corrélations dont la p (significativité) est supérieure à 95% (test de significativité de Pearson dont les valeurs sont ajustées selon la méthode de Holm). Matrice de corrélation : a) Entre les proportions des minéraux argileux et le GR ; b) Entre les proportions des minéraux et le GR et c) Entre les proportions de la composition totale du sédiment (proportion minérale et COT) et le GR. **167**

ANNEXE 2 - Tableaux de valeurs *337*

INTRODUCTION

Introduction

L'impact de l'activité humaine sur le climat est aujourd'hui largement suspecté Les scenarii climatiques établis par le GIEC (5ème rapport du GIEC, 2012) suggèrent, du plus optimiste au plus pessimiste une augmentation globale des **températures** de 1°C à 5°C en domaine continental et un réchauffement moindre de 1°C à 3,7°C pour le domaine océanique à l'horizon 2081-2100 (**Figure Intro-I**). Cette hétérogénéité de réponse au réchauffement global est également perceptible au sein même du domaine continental. En effet, dans le cas du scénario le plus pessimiste et à l'horizon 2081-2100, les régions de l'Hémisphère nord pourraient subir un réchauffement plus important (entre 3°C et 4°C) alors que les régions de l'Hémisphère sud connaitraient un réchauffement moindre (entre 2°C et 3°C).

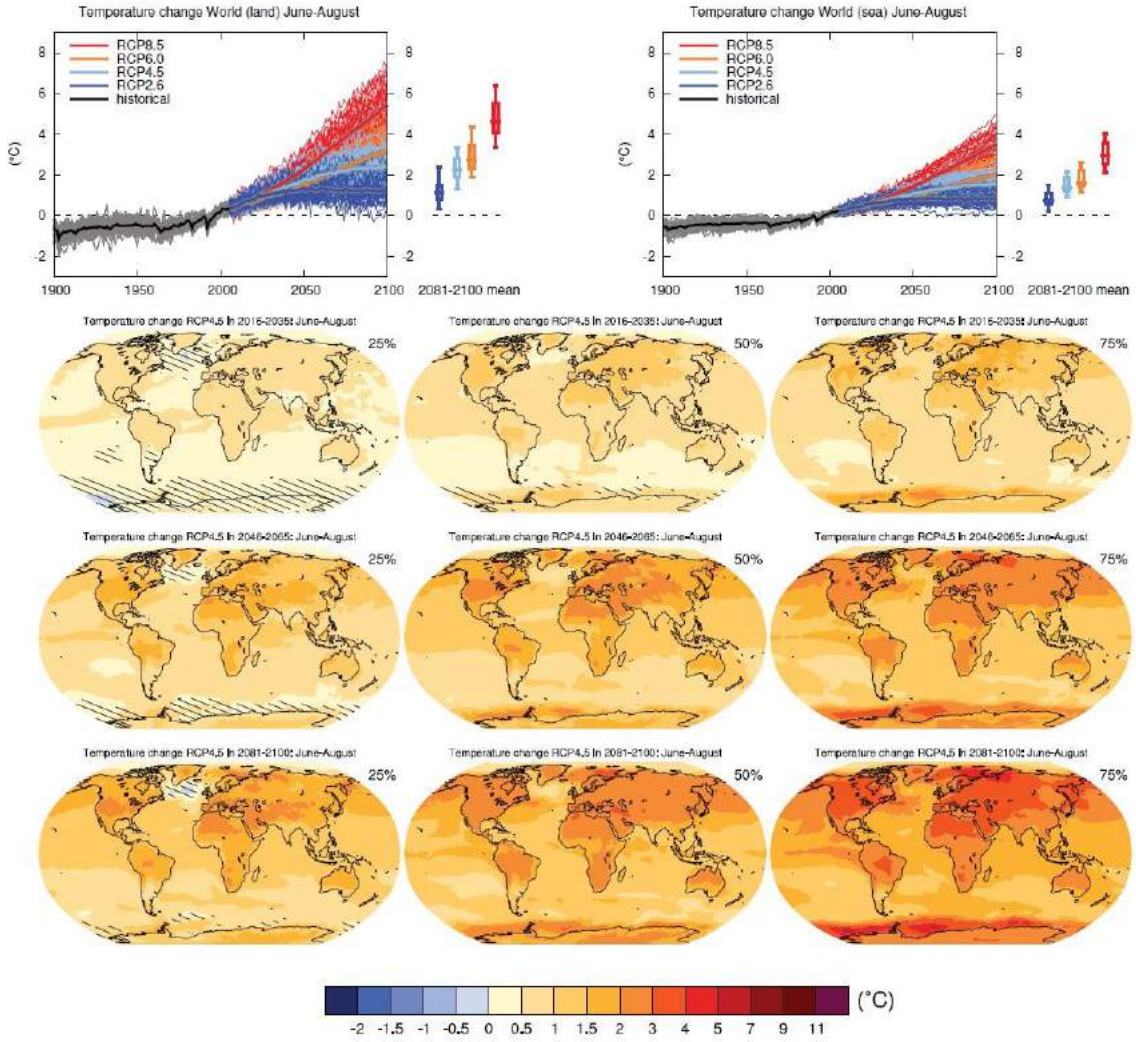


Figure Intro-1 : Modélisations des changements de températures suivant les quatre scénarii établis par le GIEC. Le graphique en haut à gauche montre les changements modélisés à la surface des continents ; le graphique en haut à droite montre les changements modélisés à la surface des océans. Les cartes montrent les changements de températures modélisés à la surface du globe suivant le scenario RCP4.5, sur 3 périodes de temps (en ligne) et suivant la variabilité à 25%, 50% et 75% (en colonne). Les zones hachurées représentent les aires régionales dont les moyennes sur 20 ans possèdent des écarts inferieurs à la déviation standard établie pour ce modèle, 5ème rapport du GIEC, 2012.

Cette hétérogénéité spatiale de réponse est également perçue dans la distribution des **précipitations** (Figure Intro-2). Celle-ci montre que le changement climatique pourrait débuter par une aridification globale. Cependant, des nuances régionales sont envisagées. Les pôles présenteraient une légère augmentation des précipitations au contraire du reste du globe. Dans la dernière partie de notre siècle (2081-2100), le scénario médian (entre le plus optimiste et le plus pessimiste) RCP4.5 montre une augmentation générale des précipitations, avec cette fois, une plus forte augmentation dans les régions méridionales que dans les régions polaires.

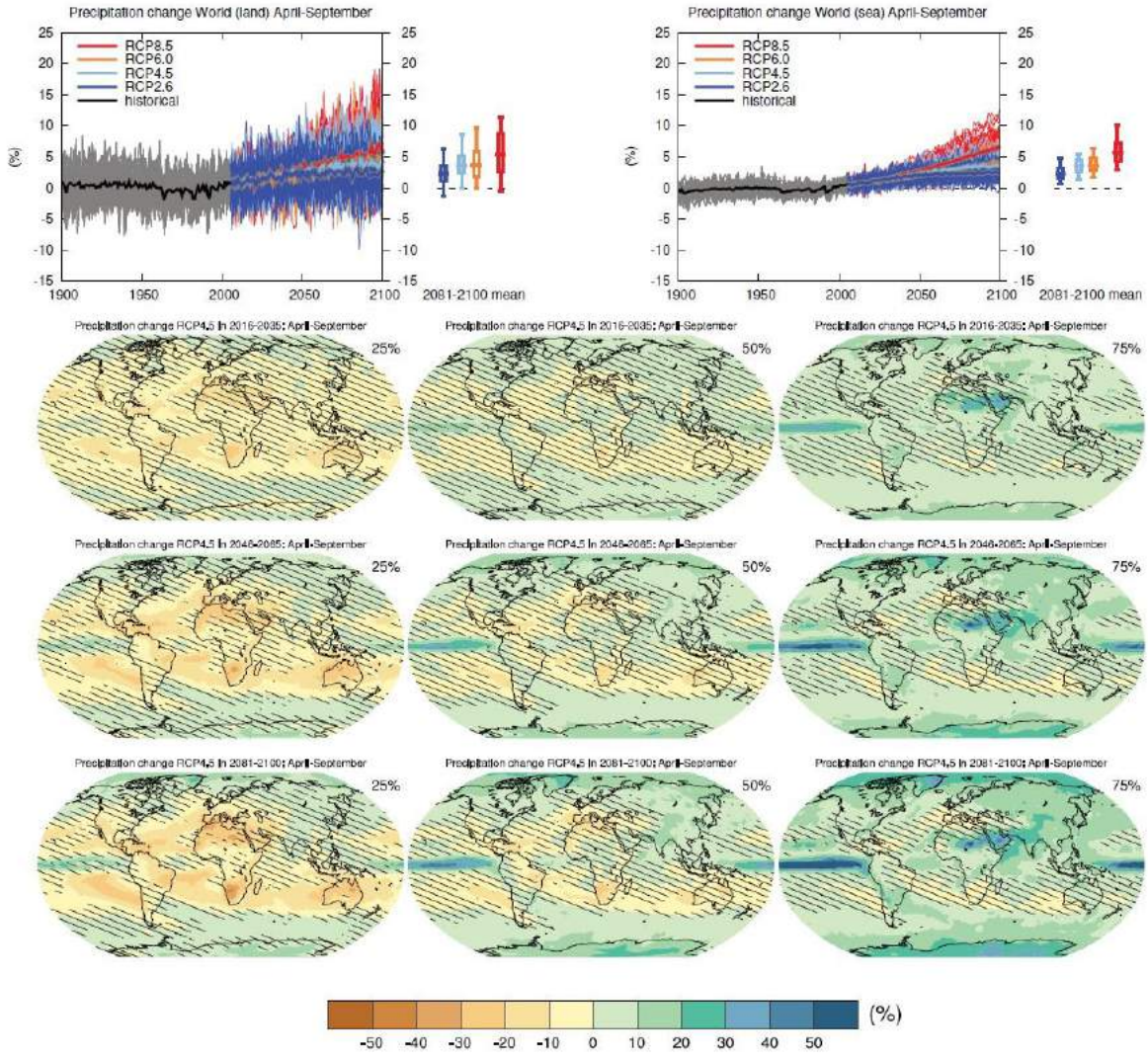


Figure Intro-2 : Modélisations des changements de précipitations suivant les quatre scénarii établis par le GIEC. Le graphique en haut à gauche montre les changements modélisés à la surface des continents ; le graphique en haut à droite montre les changements modélisés à la surface des océans. Les cartes montrent les changements de précipitations modélisées à la surface du globe suivant le scenario RCP4.5, sur 3 périodes de temps (en ligne) et suivant la variabilité à 25%, 50% et 75% (en colonne). Les zones hachurées représentent les aires régionales dont les moyennes sur 20 ans possèdent des écarts inferieurs à la déviation standard établie pour ce modèle, 5ème rapport du GIEC, 2012.

Notons que les incertitudes de prévisions augmentent avec la période de temps. En effet, sur la période 2081-2100, les moyennes des changements calculées présentent des écarts supérieurs à la

déviation standard établie pour chacun des deux modèles. Cela signifie que plus la période de temps s'éloigne de l'Actuel, moins les prévisions sont fiables.

Nous le voyons, un même changement climatique global peut avoir des conséquences climatiques régionales très variées. Comprendre ces phénomènes constitue aujourd'hui un questionnement d'intérêt sociétal majeur pour notre avenir. En effet, quelles que soient nos connaissances et/ou suppositions sur le changement climatique à venir à une échelle locale ou globale, une question fondamentale est : quelle sera la réponse de notre environnement à ce forçage en termes de nature, intensité ou cinétique ?

L'objectif du travail présenté ici est de répondre en partie à cette question. Il vise à étudier et à comprendre l'impact d'un **changement paléoclimatique global bien documenté, en termes de sensibilité et de vitesse de réaction du milieu, à l'échelle d'une région.**

Pour y parvenir, nous nous proposons de nous focaliser sur une crise climatique très bien documentée, et dans un contexte géographique proche de l'Actuel (**Figure Intro-3**). En l'occurrence, le refroidissement marqué lors de la transition entre l'Eocène et l'Oligocène (Cénozoïque), plus communément appelée TEO (EOT en Anglais pour *Eocene-Oligocene Transition*).

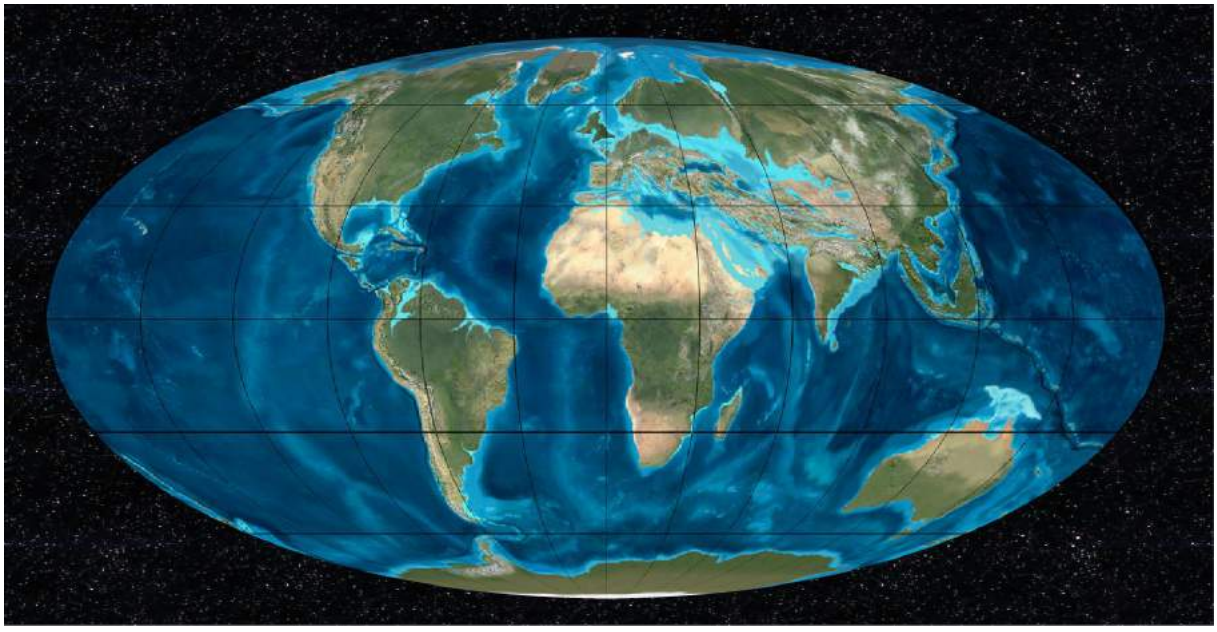


Figure Intro-3 Paléogéographie à l'Oligocène d'après les cartes de Ron Blakey (lien internet : https://www2.nau.edu/rcb7/35moll.jpg). La paléogéographie est relativement proche de l'actuelle : les masses continentales sont à leur place, l'Eurasie est encore morcelée.

Ce refroidissement de près de 4 °C peut aussi être considéré comme étant un des plus importants parmi les nombreux changements climatiques qui ont ponctué le Cénozoïque. En effet, le climat global passe du mode sans glace aux pôles (mode *greenhouse)* au mode avec des glaces aux pôles (mode *icehouse*, **Zachos *et al.*, 2001**). Ce refroidissement se fait en plusieurs étapes, relativement bien datées sur des enregistrements océaniques (**Lear *et al.*, 2008**). Le dernier des refroidissements est synchrone d'une aridification globale (**Zachos *et al.*, 2001**).

La première partie de ce manuscrit présente le changement climatique Eocène-Oligocène et précise les questions relatives à cet état de l'art. Le site d'étude est ensuite justifié et présenté.

La seconde partie expose une revue des forçages du climat et de leurs enregistrements dans les écosystèmes continentaux. Les méthodes analytiques utilisées dans ce travail sont également présentées.

La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus sur les fractions minérales et organiques des sédiments étudiés.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à la discussion de ces résultats en termes de reconstitutions paléoclimatiques, paléoenvironnementales et en la recherche des forçages à l'origine des changements enregistrés, le tout dans un cadre temporel particulièrement précis (calage orbital).

PARTIE I

-

CONTEXTES SCIENTIFIQUE ET GEOLOGIQUE

Partie I – Contexte scientifique et géologique

Dans ce chapitre, nous posons le contexte général de la thèse, qui s'articule autour de la limite Eocène-Oligocène. Puis nous présenterons le site d'étude choisi et ses particularités.

A. Contexte scientifique

Nous distinguerons et présenterons dans un premiers temps la limite Eocène –Oligocène et la transition Eocène-Oligocène. Nous détaillerons leurs enregistrements en domaines marin et continental, et exposerons les causes supposées. Nous terminerons sur les questions restant en suspens et positionnerons notre questionnement scientifique.

A.1. La limite Eocène-Oligocène et la transition Eocène-Oligocène

A.1.1. Présentation générale

C'est au cours du Cénozoïque que les prémices du climat actuel vont s'établir. Le mode *greenhouse* (*i.e*. sans glaces aux pôles) installé durant le Mésozoïque va faire place au mode *icehouse* (*i.e.* avec glaces aux pôles) que nous connaissons actuellement. La transition progressive entre les deux modes s'opère durant un intervalle enregistrant de nombreux déséquilibres climatiques : la période « *doubthouse* » (**Pälike *et al.*, 2001 ; Figure I-A.1**).

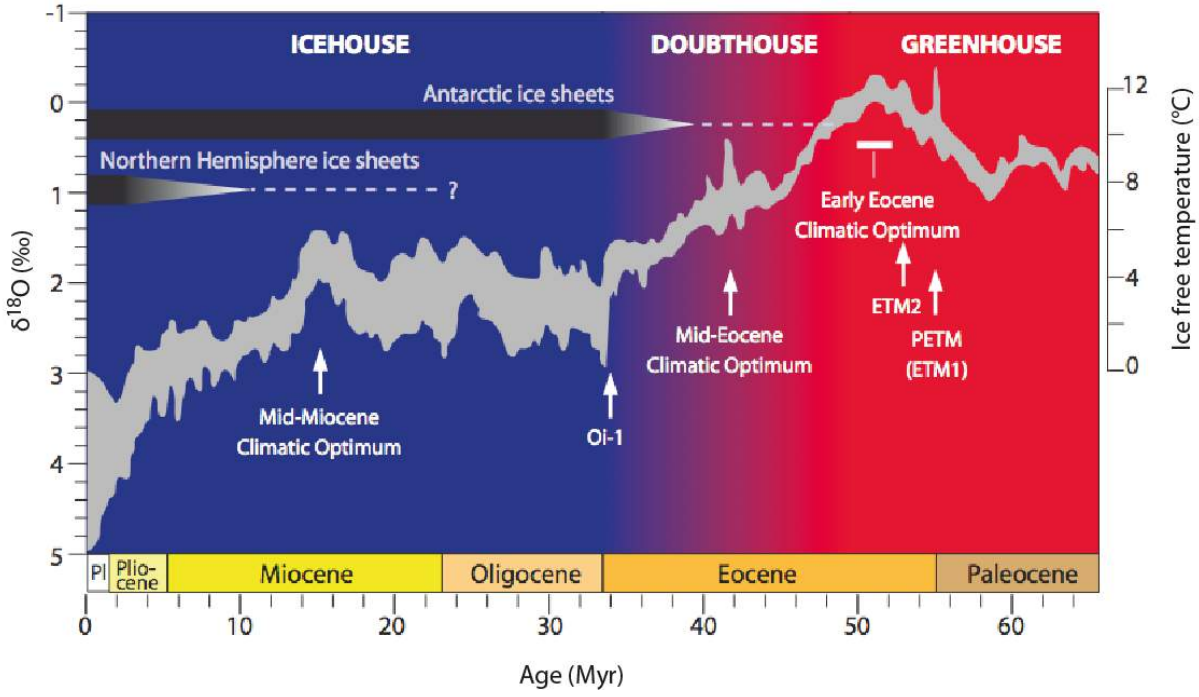


Figure I-A.1 Evolution du $\delta_{18}O$ des foraminifères benthiques, position des principaux évènements isotopiques et des modes climatiques au cours du Cénozoïque, modifié par Huyghe (2010) d'après Zachos et al. (2008).

La diminution des températures est effective depuis l'Optimum Climatique de l'Eocène inférieur (*Early Eocene Climatic Optimum*, EECO ; **Zachos *et al.*, 2001 ; Bohaty et Zachos, 2003 ; Bijl *et al.*, 2009 ; Figure I-A.1**) et résulte de la longue décroissance de la pCO_2 durant le Cénozoïque. Consécutivement à cette longue décroissance, les premières glaces s'installent aux pôles (en Antarctique dans un premier temps) et entraînent des changements climatiques et environnementaux en cascade : refroidissement global (**Lear *et al.*, 2008**), modifications des circulations océaniques et atmosphériques (**Borrelli *et al.*, 2014**), changements faunistiques et floristiques majeurs (cf. revue historique de **Hooker, 2010**), *etc.* De nombreux changements se produisent au cours de la transition entre l'Eocène (littéralement : « l'aube du nouveau » en référence à l'apparition de nouvelles espèces de mammifères à cette période) et l'Oligocène (littéralement : « peu nouveau » en référence à la quasi absence de nouveaux groupes de mammifère, **Beyrich, 1854**).

A.1.2. Positionnement stratigraphique.

La limite Eocène-Oligocène est une limite entre deux époques au sens chronostratigraphique du terme. Elle correspond à la limite entre les étages du Priabonien (Eocène supérieur) et Rupélien (Oligocène inférieur). Conventionnellement, on décrit un étage ou une époque par sa limite inférieure. C'est pourquoi nous présentons ci-après la définition internationale du Rupélien.

Le Rupélien, correspondant à la première des deux subdivisions de l'époque de l'Oligocène, a été défini par Dumont, en 1849, dans la Formation des Boom Clay affleurant le long des rivières Rupel et Scheldt, en Belgique (*cf.* la brève revue historique dans la Geological Time Scale, GTS, **Vandenberghe *et al.*, 2012**). Par corrélations et études chimiostratigraphiques et biostratigraphiques (**Figure I-A.2**), la base du Rupélien a ensuite été proposée entre les zones à nannoplancton NP21 et NP22 (**Figure I-A.2**) et est associée à deux évènements majeurs : 1) l'excursion isotopique Oi-1 et 2) la Grande Coupure (changement faunistique et floristique majeur sur le continent). Après définition du GSSP (*Global boundary Stratotype Section and Point*) à Massignano (Italie), la base du Rupélien a été définie comme correspondant stratigraphiquement à l'extinction du foraminifère benthique *Hantkenina alabamensis* et constitue alors également la limite entre l'Eocène et l'Oligocène (EOb pour *Eocene-Oligocene boundary*). L'extinction de ce foraminifère est calibrée comme équivalente au chron C13r.86 (c'est-à-dire à 86% de la durée du C13r, et donc 14% avant le passage au chron C13n) sur le GSSP (**Silva et Jenkyns, 1993 ; Vandenberghe *et al.*, 2012**). Elle est actuellement proposée à 33.9 Ma (**Vandenberghe *et al.*, 2012**). En domaine continental et en Europe de l'Ouest, elle coïncide peu ou prou avec l'apparition de la forme pollinique *Boelhensipolli hohli* (Eleagnaceae, **Sittler et Schuler, 1976**).

La GTS ayant subi des révisions régulières, l'âge de l'EOb utilisé dans les études a évolué. Dans le cadre de notre étude, il sera proposé : 1) de mettre un zéro relatif marquant l'EOb; 2) d'utiliser l'échelle temporelle de la GTS en vigueur (**Vandenberghe et al., 2012, Figure I-A.2**), positionnant de ce fait l'EOb à 33,9 Ma. Ainsi, ce travail pourra être réutilisé de façon indépendante de l'évolution de l'âge numérique de la limite.

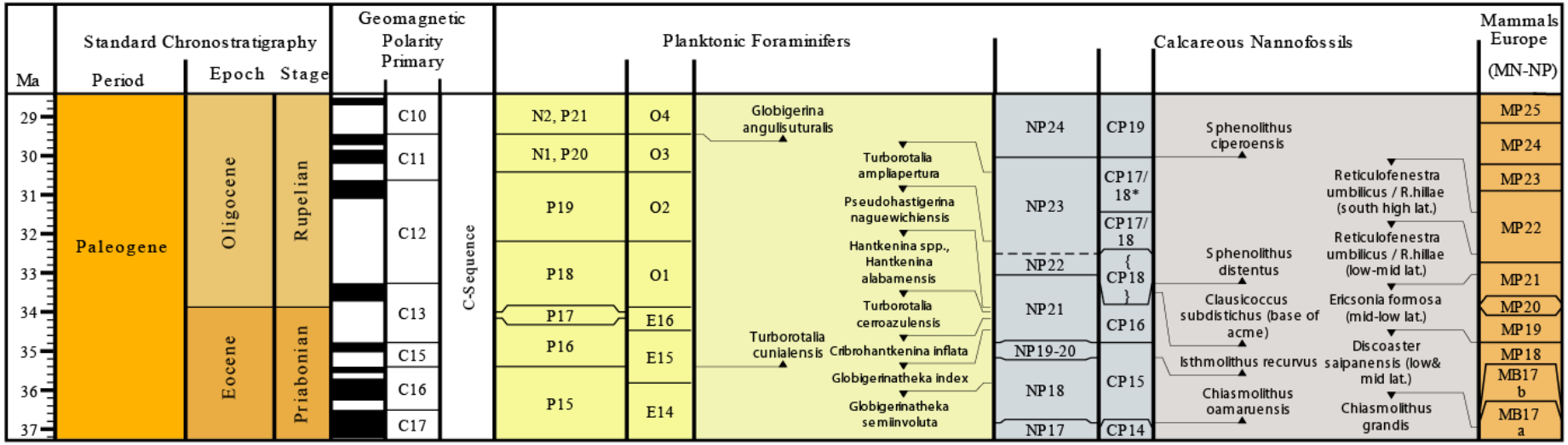


Figure I-A.2 Chronozones, magnétozones et biozones (à foraminifères planctoniques, à nannofossiles calcaires et à mammifères européens) de l'Eocène supérieur à l'Oligocène inférieur. Geological Time Scale 2012, Time Scale Creator 5.4 (https://engineering.purdue.edu/Stratigraphy/tscreator/index/index.php).

La transition Eocène-Oligocène (TEO) a été définie entre 33,48 Ma et 34,02 Ma sur la GTS de 1995 (**Berggren *et al.*, 1995**), soit entre +220 ka et -320 ka de l'EOb (**Figure I-A.3, Lear *et al.*, 2008**). Elle est associée à de nombreux événements isotopiques corrélables stratigraphiquement, dont l'Oi-1 (pour *Oligocene isotope cooling event*) à 33,545 Ma sur la GTS 1995 (soit 155 ka post EOb), défini par **Miller *et al.* (1991)** et qui représente un enrichissement isotopique de 1 ‰ du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques. Cet évènement est précédé de trois autres évènements isotopiques définis par **Katz *et al.* (2008)** sur la GTS de 1995 (utilisant de ce fait une limite EO positionnée à 33,7 Ma) :

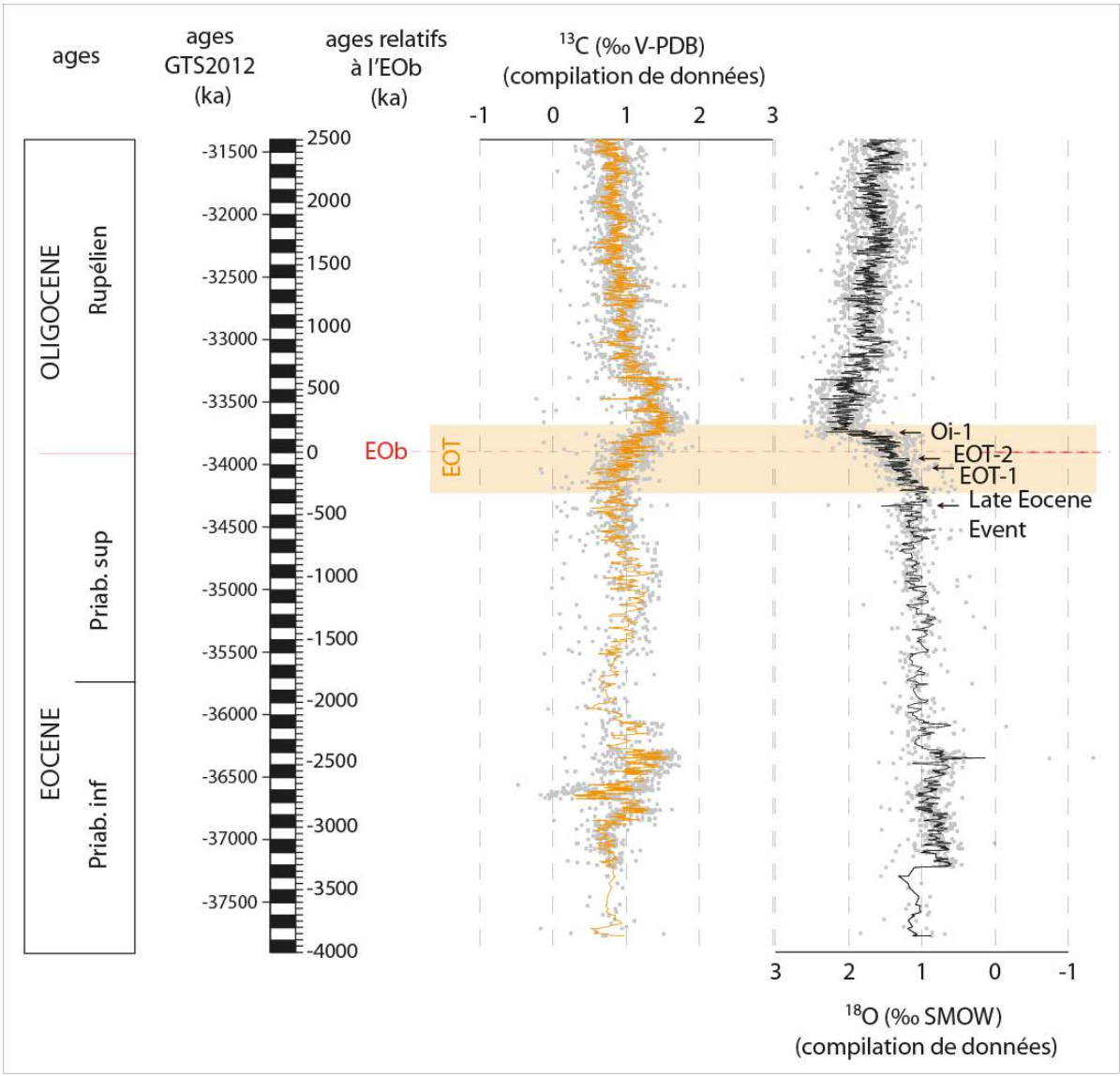


Figure I-A.3. Courbes compilées de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ de Cramer et al. (2009) au regard des évènements isotopiques définis par Katz *et al.* (2008). Le bandeau orange représente l'extension de la TEO définie par Lear *et al.* (2008).

- Le *Late Eocene Event* (à 34,1 Ma avec l'EOb à 33,7 Ma, soit 400 ka pré-EOb) identifié sur quelques enregistrements marins non affectés par des hiatus (sites 1218 et 522, **Figure I-A.3**, **Katz et *al.*, 2008**). Il est marqué par un enrichissement de 0,5 ‰ du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques ;

- L'EOT-1 (pour *Eocene-Oligocene Transition event* -1, à 33,8 Ma avec l'EOb à 33,7 Ma, soit 100 ka pré-EOb, **Figure I-A.3**) représente une augmentation de 0,9 ‰ du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques ;
- L'EOT-2 (pour *Eocene-Oligocene Transition event* 2, à 33,63 Ma avec l'EOb à 33,7 Ma, soit 70 ka pré-EOb, **Figure I-A.3**) est marqué par un enrichissement isotopique de 0,8 ‰ du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques.

A.2. Evènements enregistrés

Les changements environnementaux et climatiques caractérisant la TEO ont été perçus au niveau global (domaine marin) et au niveau régional (domaine continental).

A.2.1. Au niveau global (domaine marin)

De nombreuses études de la TEO existent en domaine marin. Les sites d'études investigués sont compilés sur la carte de la **Figure A-1.4**. En domaine marin, sont enregistrés :

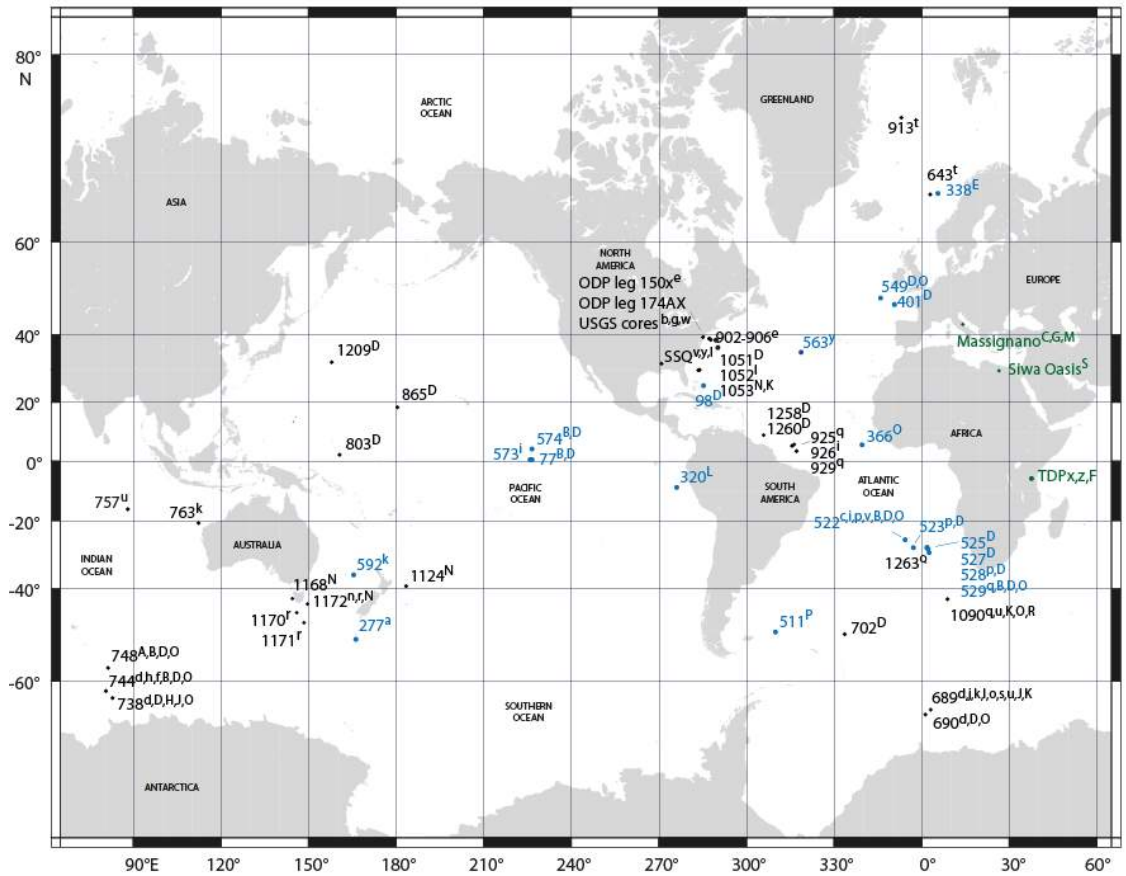


Figure A-1.4. Localisation des enregistrements de la transition Eocène-Oligocène en domaine marin. Localisation des forages ODP (noir), DSDP (bleu foncé) ainsi que des forages du Tanzania Drilling Project, de la coupe de Massignano et des sites de Siwa Oasis dont les études sont citées dans ce chapitre de thèse. Les fonds de carte et la localisation des points proviennent du site de l'Ocean Drilling Program (http://www-odp.tamu.edu/sitemap/sitemap.html).

A.2.1.1. Une chute des températures.

Le long refroidissement qui affecte le Cénozoïque depuis l'EECO (**Bijl *et al.*, 2009**) va être accéléré durant la TEO. Les températures sont déduites de l'utilisation du paléothermomètre Mg/Ca (**Lear et al., 2008** ; **Wade et al., 2012**), de l'interprétation des données $\delta^{18}O$ (**Katz *et al.*, 2008 ; Lear *et al.*, 2008 ; Miller *et al.*, 2009 ; Wade *et al.*, 2012**), de l'utilisation du Tex_{86} (**Wade *et al.*, 2012**), de l'utilisation de l'$U^{K'}_{37}$ (**Plancq *et al.*, 2014**) et de l'interprétation des assemblages fossiles (nannofossiles : **Vila et al., 2008** ; dinoflagellés : **Houben *et al.*, 2012**). Elles montrent pour la plupart que le refroidissement affectant la TEO se produit en plusieurs étapes, dont certaines sont concomitantes avec les évènements isotopiques précédemment définis (Late Eocene Event, EOT-1, EOT-2 et Oi-1 ; **FigureA-1.5.b**).

Bien que les amplitudes de variation des températures au cours de chaque évènement soient largement discutées dans les études (**FigureA-1.5.b**), un refroidissement de 3 à 8°C des eaux superficielles et de 2 à 4°C des eaux profondes au cours de l'EOT est généralement suggéré (**Zachos *et al.*, 2001 ; Lear *et al.*, 2008** ; **Katz *et al.*, 2008; Miller *et al.*, 2009 ; Wade *et al.*, 2012 ; Plancq *et al.*, 2014**).

A.2.1.2. La mise en place de la glaciation antarctique

La présence de calotte glaciaire est déduite des apports détritiques issus du continent antarctique, dont la minéralogie évolue, témoignant du passage d'un mode altérant (lessivage purement chimique) à un mode érosif (**Erhman et Mackenson, 1992 ; Salamy et Zachos, 1999 ; Basak et Martin, 2013**). Le calendrier de la mise en place de la calotte antarctique enregistrée par le paléothermomètre $\delta^{18}O$ (Eocène supérieur vs Oligocène inférieur, **FigureA-1.5.c**) et le volume de glace produit à chaque refroidissement (Late Eocene Event, EOT-1, EOT-2 et Oi-1) font largement débat. Ceci est en partie lié au fait que le $\delta^{18}O$ enregistre à la fois les changements de température de l'eau de mer, mais aussi les variations de la composition isotopique des océans, dépendante du volume de glace. Afin de remédier à ce problème, certains auteurs (**Lear *et al.*, 2000, 2008 ; Miller *et al.*, 2009**) ont proposé de déconvoluer les signaux de $\delta^{18}O$ avec un autre *proxy* de température, indépendant de la salinité : le rapport Mg/Ca des foraminifères benthiques. Ils en concluent que des deux « étapes » composant la TEO, seule la première antérieure à l'EOb est associée à une chute réelle des températures comprise entre 2°C et 4°C, tandis que la seconde étape, postérieure à l'EOB, est uniquement le résultat d'une croissance de la calotte.

A.2.1.3. Une chute du niveau eustatique qui entraîne des hiatus sédimentaires, des érosions et des changements minéralogiques

Suite à l'installation de la calotte glaciaire, plusieurs chutes du niveau marin sont considérées. Les amplitudes et le calendrier des changements marins sont, comme pour la température et le volume de glace, largement discutés dans la littérature. Les estimations varient entre 20 m et 100 m selon deux ou trois paliers (**Katz *et al.*, 2008 ; Kominz *et al.*, 2008** ; **Miller *et al.*, 2009, Houben *et al.*, 2012, Figure I-A.5.d,e et f**). Plusieurs sites de marges passives et côtiers-continentaux enregistrent des hiatus sédimentaires (**Miller *et al.*, 1990, 2008, 2009 ; Hooker *et al.*, 2007 ; Bosboom *et al.*, 2014**) ou des changements minéralogiques résultant d'une augmentation de l'érosion consécutive à la chute du niveau de base (**Deconinck et Vanderaveroet, 1996 ; Brown *et al.*, 2009**).

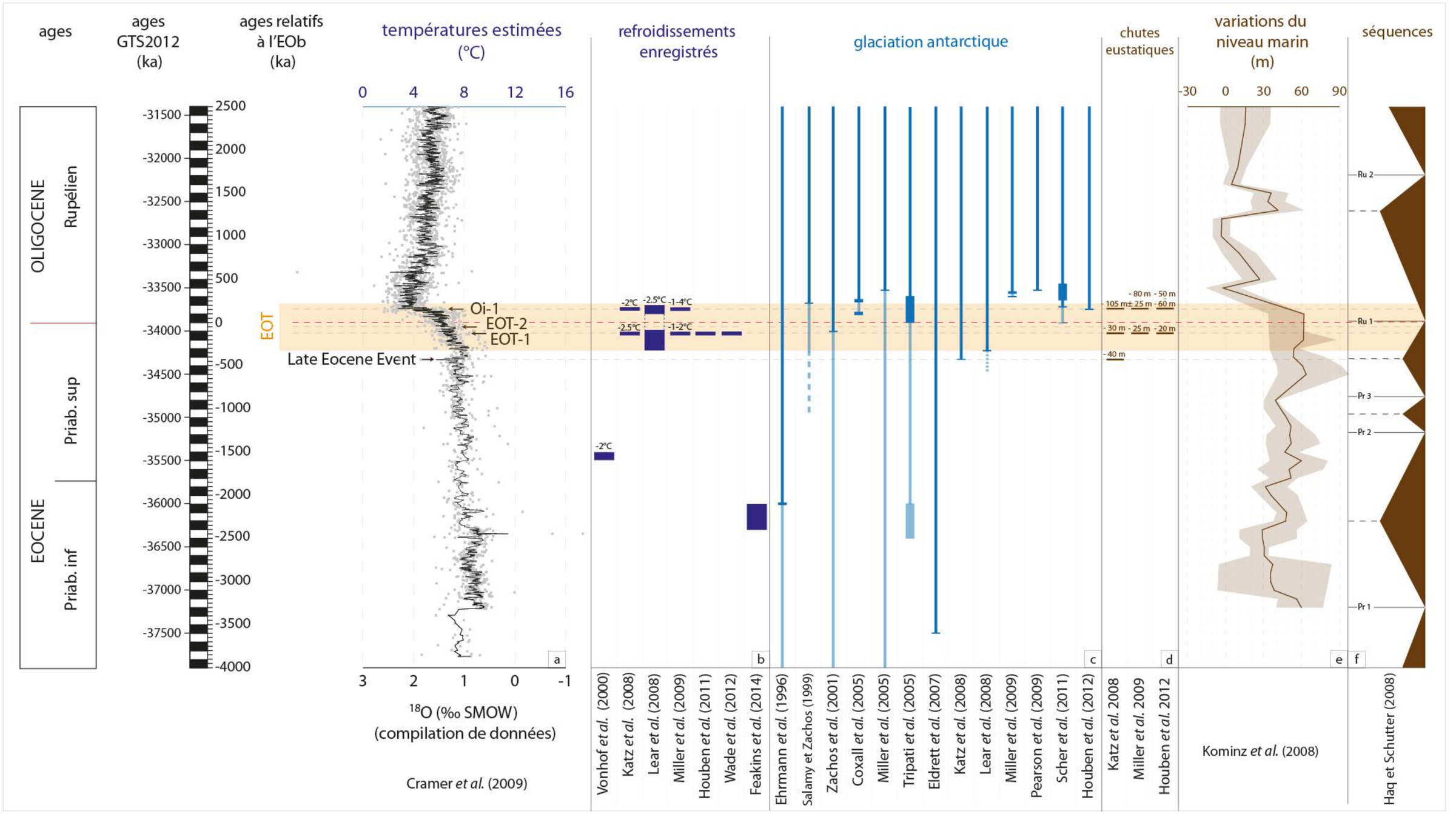


Figure I-A.5 Refroidissements/mises en place de calottes et évolution eustatiques. a) évolution des températures au cours de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène inférieur, déduits du paléothermomètre $\delta^{18}O$; b) refroidissements enregistrés; c) propositions de mises en place de calotte; d) chutes eustatiques enregistrées; e) évolution du niveau marin enregistré au large du New Jersey, Kominz *et al.* (2008); f) évolution eustatique et séquences, courbe de Haq et Schutter (2008). Le bandeau orange représente l'extension de la TEO définie par Lear *et al.* (2008). La position des évènements isotopiques est indiquée dans l'encadré a.

A.2.1.4. Une augmentation de la profondeur de compensation des carbonates (Calcite Compensation Depth, CCD)

La CCD est la profondeur à laquelle les carbonates se dissolvent dans les océans. Bien qu'ayant fluctuée au cours du Cénozoïque, la CCD s'est brutalement approfondie durant l'EOT (**FigureI-A.6.a et b ; Pälike *et al.*, 2012**). Un approfondissement de près de 1km, lié aux les variations du niveau marin, est alors suggéré (**Coxall *et al.*, 2005 ; Merico *et al.*, 2008 ; Pälike *et al.*, 2012**). Certaines modélisations (**Merico *et al.*, 2008 ; Pälike *et al.*, 2012**) ont proposé que les brutales chutes du niveau marin conduisaient : 1) au déplacement des zones de production des carbonates des marges continentales vers les océans profonds et à leur remplacement par des dépôts silicoclastiques résultant de l'érosion continentale (**Miller *et al.*, 1998**) ; 2) à l'érosion des marges continentales carbonatées alors exondées, modifiant ainsi la quantité de $CaCO_3$ apportée aux océans.

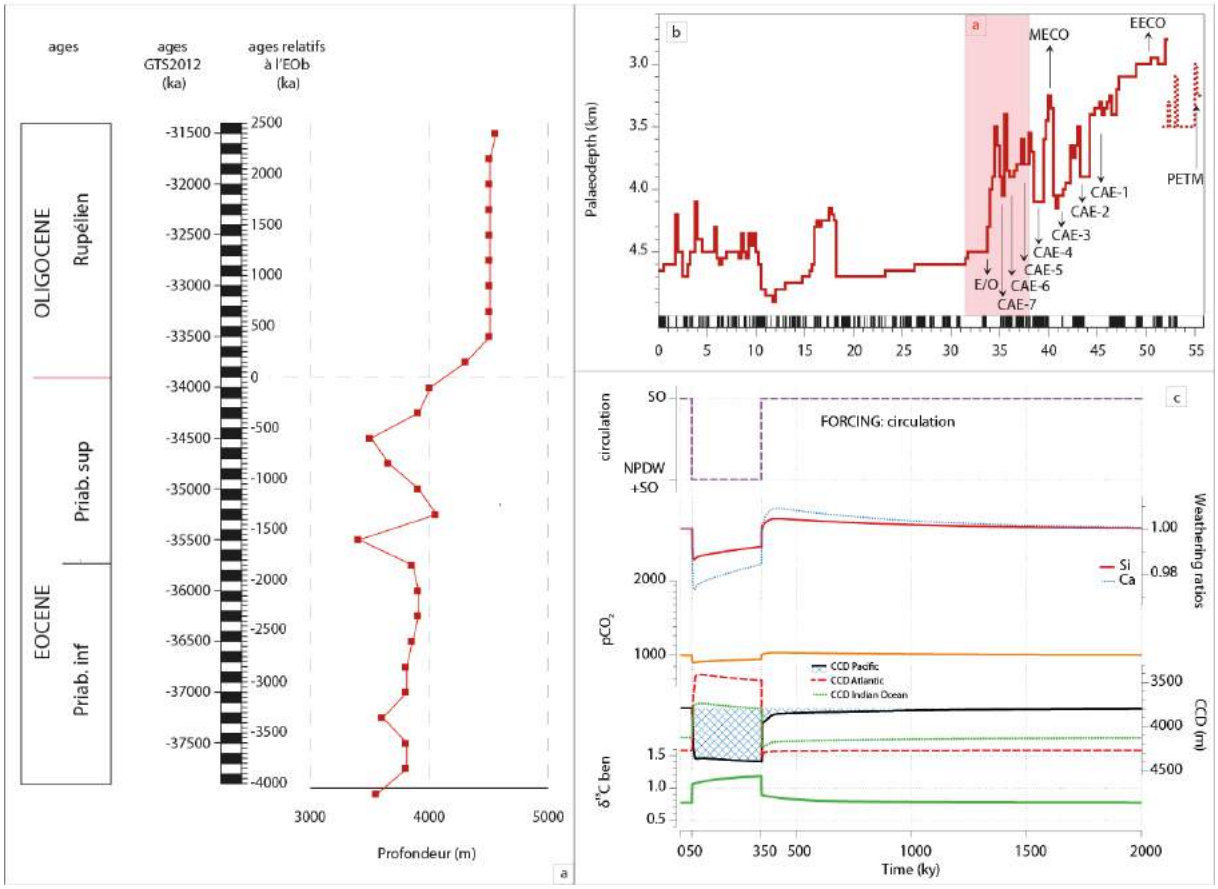


Figure I-A.6 Evolution de la profondeur de compensation des carbonates (CCD) et impacts de la circulation océanique sur la CCD. a) profondeur de compensation des carbonate, modifiée d'après Pälike et al. (2012) sur l'intervalle d'étude; b) évolution de la CCD d'après Pälike et al. (2012) montrant les évènements d'approfondissement de la CCD au cours des derniers 55 Ma; c) impacts des changements de circulations océaniques sur la CCD, d'après Pälike et al. (2012).

En changeant l'alcalinité de l'eau de mer, ces deux mécanismes conduisent à une chute brutale de la CCD. Bien que l'approfondissement de la CCD à l'EOT soit synchrone entre les différents bassins (i.e. Pacifique et Atlantique), **Tripati *et al.* (2005)** montrent que plusieurs évènements

d'approfondissement surviennent au cours de l'Eocène supérieur et qui se distinguent entre les bassins Atlantique et Pacifique.
Ces dynamiques différentes s'expliquent par l'impact des courants marins sur la CCD. En effet, la modélisation de **Pälike *et al.* (2012, *supp information***) suggère que la mise en place du courant profond Nord Pacifique (North Pacifique Deep Water, NPDW) provoque une chute de la CCD dans le Pacifique, tandis qu'elle entraîne une augmentation de la CCD en Atlantique et dans l'océan Indien. Pour les mêmes raisons, **Miller *et al.* (2009)** proposent que ce soit la mise en place des courants océaniques qui cause une modification de l'acidité des océans et une chute de la CCD (**Figure I-A.6.c**).

A.2.1.5. Une modification de la circulation thermohaline et de la ventilation des océans

A la fin de l'Eocène et au début de l'Oligocène, la réorganisation de la circulation océanique est globalement admise (**Toggweiller et Samuels, 1995 ; Hubert et Nof, 2006 ; Borrelli *et al.,* 2014**). Elle débute par la mise en place du courant circumpolaire (ACC pour *Antartic Circumpolar Current*). Pour certains auteurs, il serait la conséquence d'ouvertures océaniques (Passage de Drake et de Tasmanie ; **Toggweiller et Samuels, 1995 ; Scher et Martin, 2006 ; Lagabrielle *et al.,* 2009**). Pour d'autres, c'est le refroidissement progressif de l'Antarctique qui, en refroidissant les eaux le bordant, va créer ce courant (**Goldner *et al* ., 2014**). Il est néanmoins admis que, une fois ce courant en place : 1) il va participer activement à l'isolement thermique de l'Antarctique, accélérant et /ou entretenant ainsi le refroidissement (par un effet de rétroaction positive**, Barker et Thomas, 2004 ; Lefevbre *et al.,* 2013**) ; 2) il va augmenter la circulation thermohaline (**Wright et Miller, 1996 ; Miller *et al.,* 2009 ; Borrelli *et al.,* 2014**) et, de ce fait, activer en continu la divergence Antarctique et conduire à la mise en place des autres courants océaniques comme le *Northern Component Water* (NCW ; **Miller *et al.,* 2009**), l'*Antarctic Bottom Water* (AABW ; **Miller *et al.,* 2009**) *le Northern Atlantic Deep Water* (NADW, **Zachos *et al.,* 1996** ; **Lagabrielle *et al.,* 2009**), l'*Antartic Meridional Overtuning Circulation* (l'AMOC, **Borrelli *et al.,* 2014**) ou encore un paléo Gulf-Stream (**Brewster-Wingard *et al*., 1997**). Tous ces courants sont des acteurs de la circulation thermohaline actuelle, il est donc proposé que la TEO corresponde à la mise en place des grands traits de la circulation océanique que l'on connait aujourd'hui. Le calendrier de mise en place de ces courants est très discuté (**Figure I-A.7**). Nous y reviendrons dans la **Partie IV** de ce manuscrit.

A.2.1.6. Des impacts sur la faune marine : une augmentation de la productivité et des extinctions

Les apports en nutriments vont être accrus au cours de la TEO sous l'effet de : 1) l'intensification de la circulation thermohaline et de l'augmentation des vents polaires, qui vont déclencher des upwellings (**Zachos *et al.,* 1996 ; Diester-Haas et Zahn, 2001 ; Bordiga *et al.*, 2015**) ; 2) l'augmentation de l'érosion physique des continents dans l'Hémisphère Sud et de la chute du niveau de base (**Salamy et Zachos, 1999 ; Woods *et al.,* 2014**). Ces apports en nutriments vont augmenter localement la productivité et ainsi contribuer activement au stockage du CO_2 (entraînant, de ce fait, une rétroaction positive, **Zachos et Kump, 2005 ; Erhart *et al.,* 2013 ; Plancq *et al.,* 2014**).

Bien que la productivité augmente, certains auteurs notent de nombreux changements faunistiques tels que l'extinction des larges foraminifères benthiques (les genres *Nummulites*, *Sphaerogypsina*, *Asterocyclina*, *Grzybowskia*, *Silvestriella* et *Discocyclina*) et de quelques

foraminifères planctoniques (dont la famille des Hantkeninidae), conséquences des changements environnementaux (**Vonhof *et al.*, 2000 ; Pearson *et al.*, 2009 ; Orabi *et al.*, 2015**).

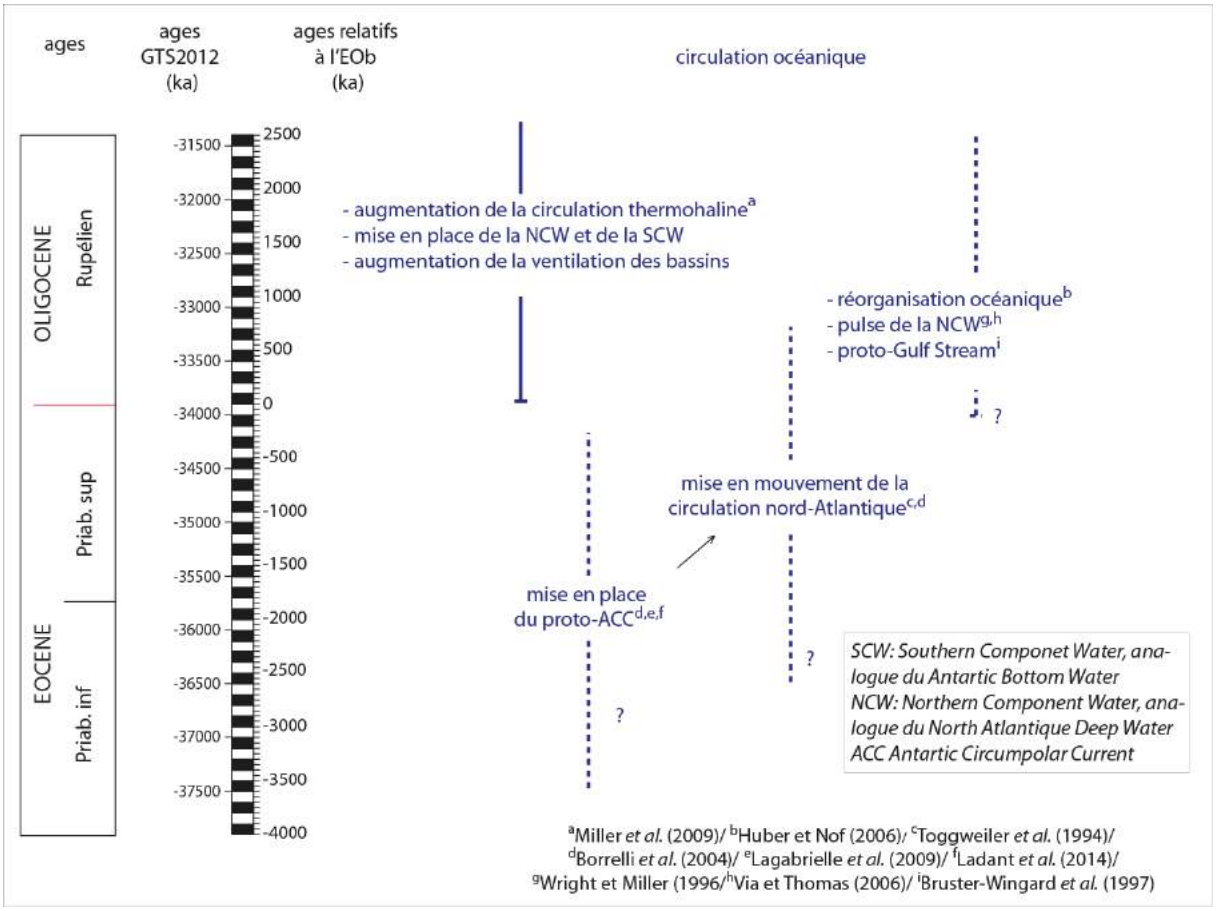


Figure I-A.7. Propositions de mise en place des courants océaniques au cours de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène, d'après la littérature.

A.2.2. Au niveau régional (domaine continental)

Il existe également de nombreuses études de la TEO pour le domaine continental. Y sont enregistrés :

A.2.2.1. Un changement faunistique et floristique majeur : la Grande Coupure

Historiquement, la première conséquence de la TEO a été détectée en domaine continental par l'enregistrement d'un soudain changement de la faune et de la flore endémique à l'Europe au profit des faunes asiatiques. Durant l'Eocène, la faune européenne est dominée par les Périssodactyles, des Artiodactyles, des primates et des rongeurs. A partir de l'Oligocène, les faunes « actuelles » font leurs apparitions. Parmi elles, la famille des Rhinocerdidae comprenant le rhinocéros actuel et celles des suidés, hippopotames et ruminants, apparaissent également. Par contre, disparaissent totalement les genres *Palaeotherium* et *Anoplotherium* et les familles Xiphodontidae et Amphimerycidae (**Hooker *et al.*, 2004**). Cet évènement faunistique majeur affectant l'Europe a été nommé la « Grande Coupure » (**Stehlin, 1909,** cf. revue historique de **Hooker *et al.*, 2004**). Synchrone à cette Grande Coupure, un important changement faunistique a également été enregistré en Asie et se marque par

la disparition des grands Périssodactyles au profit de petits rongeurs et lagomorphes (**Meng et McKenna, 1998 ; Sun *et al.,* 2014**). Par contre, tout parait moins clair sur le continent nord-américain. Certains auteurs proposent en effet que ce changement faunistique soit enregistré, et marqué par des modification importantes dans l'ordre des Périssodactyles (**Hutchisson *et al.,* 1992 ; Evanoff *et al.,* 1992**), alors que d'autres n'y voient aucune crise mais une lente évolution purement darwinienne des espèces (**Prothero *et al.*, 1996**). Une grande majorité des espèces nord-américaines persiste d'ailleurs après la transition considérée, malgré l'enregistrement d'un drastique changement climatique et floristique (**Prothero *et al.*, 1996**).

A.2.2.2. Des changements climatiques, une augmentation du gradient latitudinal et la mise en place de saisons contrastées

Les changements floristiques ont été interprétés comme résultant du changement climatique affectant la TEO (**Châteauneuf, 1980 ; Cavelier *et al.,* 1981 ; Riveline, 1984 ; Collinson *et al.,* 1992 ; Mosbrugger *et al.*, 2005**). Conséquemment au changement de circulation océanique et au refroidissement global, une augmentation du gradient latitudinal de température est enregistrée au cours de la TEO (**Figure I-A.8, Bignot et Pomerol, 2010 ; Feakins *et al.,* 2014**). Ce changement a pour conséquence d'augmenter le contraste saisonnier (**Ivany *et al.,* 2000 ; Terry, 2001 ; Eldrett *et al.,* 2009 ; Wade *et al.,* 2012**).

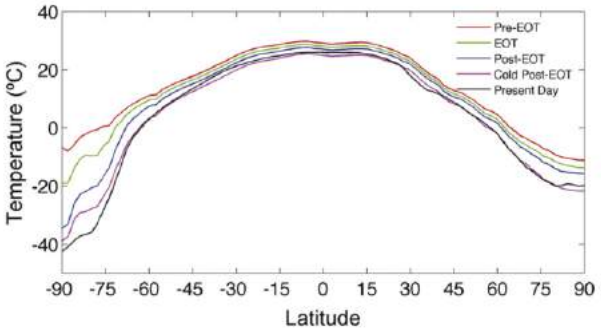


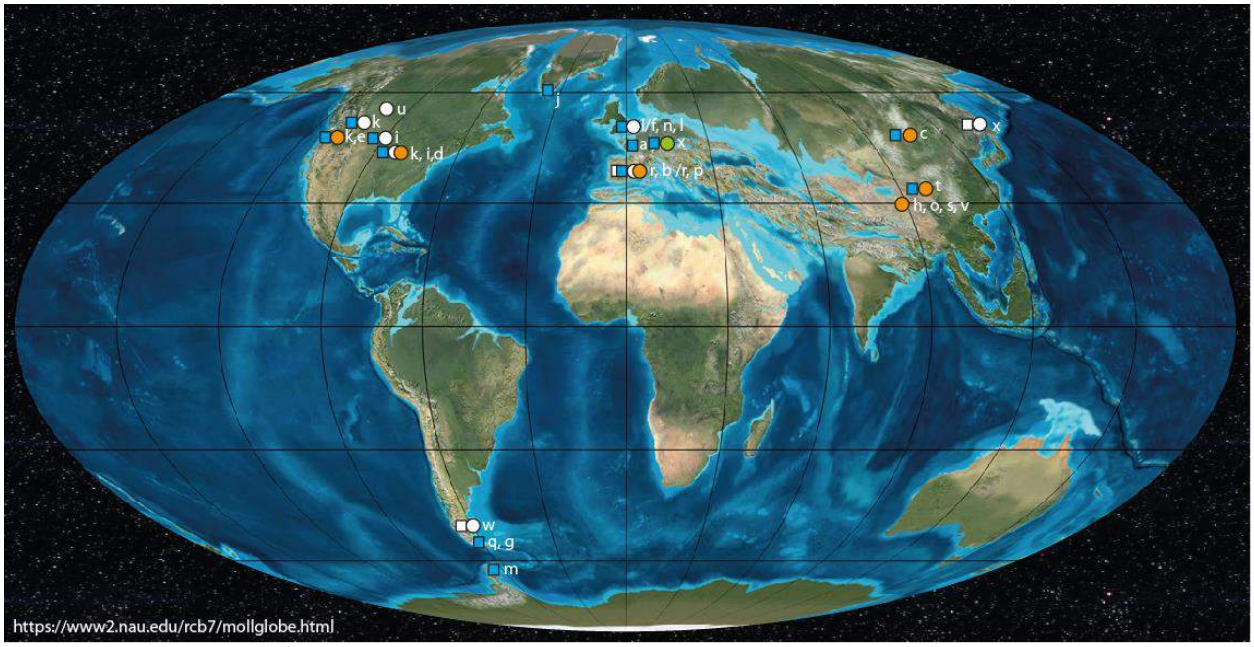
Figure I-A.8 Gradient latitudinal des températures, d'après Feakins *et al.* (2014).

Du fait de la saisonnalité, les contrastes climatiques régionaux augmentent expliquant ainsi l'hétérogénéité de réponses climatiques au changement global à l'EOT (**Figure I-A.9**).

Les changements climatiques énumérés ci-après résultent de la lecture climatique de multiples traceurs et *proxies* dans différentes archives, plus ou moins directs et rarement univoques : l'interprétation d'enregistrements sédimentaires, l'interprétation des données palynologiques et l'utilisation de fonctions de transfert (**Mosbrugger *et al.*, 2007** ; **Utescher *et al.,* 2015**), l'interprétation des évolutions du cortège argileux, l'interprétation des données paléontologiques, des calculs par fonctions de transferts des quantités de précipitations et des températures nécessaires à la mobilisation d'éléments minéraux dans les sols (**Sheldon *et al.*, 2009, 2012**) ou de la reconstitution des températures par l'utilisation du paléothermomètre Δ_{47} de l'aragonite des coquilles de gastropodes d'eau douce (**Hren *et al.,* 2013**). D'autres études utilisent des *proxies*

dépendant a priori de moins de paramètres climatiques ; c'est le cas de celle de **Schouten *et al.* (2008)** qui reconstitue les températures à l'aide des GDGTs (*proxy* dépendant de la température et du pH, voir la **Partie II-Clef de lecture et méthodes**). Ces différences d'utilisation de *proxies* vont avoir une incidence sur les températures proposées et il est important de remarquer que certains sites présentent des résultats discordants.

C'est le cas notamment des sites espagnols et anglais qui par palynologie, paléontologie, géochimie et sédimentologie sont interprétés comme enregistrant des changements climatiques (pour l'Espagne : **Anadon *et al.*,1989a et b ; Costa *et al.*, 2011** et pour l'Angleterre : **Hooker *et al.*, 2004 ; Grimes *et al.*, 2005 ; Hren *et al.*, 2013**), alors que l'utilisation des fonctions de transfert des éléments Al et Si dans les sols, dont la mobilisation est dépendante des conditions hydrologiques et des températures, ne montre aucun changement (en Espagne : **Sheldon *et al.*, 2012**; en Angleterre : **Sheldon *et al.*, 2009b**).



conditions plus sèches
pas de changements de conditions hydrologiques
conditions plus humides

refroidissement
pas de changements de température

a-Chateauneuf (1980) ; b-Anadon *et al.* (1989) ; c-Meng *et al.* (1998) ; d-Terry *et al.* (2001) ; e-Retallack *et al.* (2004) ; f-Grimes *et al.* (2005) ; g-Thorn et DeConto (2006) ; h-Dupont-Nivet *et al.* (2007) ; i-Zanazzi *et al.* (2007) ; j-Shouten *et al.* (2008) ; k-Sheldon *et al.* (2009)a ; l- Sheldon *et al.* (2009)b ; m-Francis *et al.* (2009) ; n-Hooker *et al.* (2009) ; o-Xiao *et al.* (2010) ; p-Costa *et al.* (2011) ; q-Le Roux *et al.* (2012) ; r-Sheldon *et al.* (2012) ; s-Bosboom *et al.* (2014) ; t-Sun *et al.* (2014) ; u-Zanazzi *et al.* (2014) ; v-Zhang et Guo (2014) ; w-Kohn *et al.* (2015) ; x-Utesher *et al.* (2015)

Figure I-A.9. Carte des variations paléoclimatique constatées en domaine continental (fond paléogéographique de Blakey).

Nous remarquons que les résultats obtenus pour un même site d'étude peuvent être différents suivant la méthode d'analyse utilisée. Il convient donc de rester critique quant aux méthodes employées. Cependant, malgré ces quelques difficultés, notons que parmi les grandes tendances de température en domaine continental, sont enregistrés :

- un refroidissement et une aridification en Asie (**Dupond-Nivet *et al.*, 2007 ; Sun *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2014**), en Amérique du Nord (**Retallack *et al.*, 2004 ; Zanazzi *et al.*, 2007 ; Sheldon *et al.*, 2009**), en Amérique du Sud et sur la péninsule Antarctique (**Thorn et De**

Conto, 2006; Le Roux *et al.*, 2012; Kohn *et al.*, 2015), au Groenland (Schouten *et al.*, 2008) et en Europe (Roche et Schuler, 1976 ; Châteauneuf, 1980 ; Schuler, 1988 ; Anadon *et al.*, 1989a et b ; Hooker *et al.*, 2004 ; Mosbrugger *et al.*, 2005 ; Grimes *et al.*, 2005 ; Costa *et al.*, 2011 ; Hren *et al.*, 2013 ; Utescher *et al.*, 2015). Les données spécifiques à l'Europe de l'Ouest sont synthétisées dans la Figure I-A.10. Elles montrent que des prémices du changement climatique EO sont enregistrées avant la limite Eocène-Oligocène, à la transition entre le Priabonien inférieur et le Priabonien supérieur. Dans le Bassin de Paris, il existe un changement très net de la végétation sur quelques mètres entre le sommet de la Formation des Marnes supra-gypseuses et la base de la Formation des Argiles vertes de Romainville avec la disparition d'un certain nombre de formes tropicales d'Asie du sud-est que l'on ne reverra plus dans ce bassin (Châteauneuf, 1980).

- aucun changement de température en Espagne (Sheldon *et al.*, 2012), en Angleterre : (Sheldon *et al.*, 2009) et en Russie (Utescher *et al.*, 2015). Aucun changement d'humidité relative non plus au Canada (Zanazzi *et al.*, 2014), au Montana (Sheldon *et al.*, 2009), au Wyoming et au Nebraska (Zanazzi *et al.*, 2007), en Espagne (Sheldon *et al.*, 2012), en Russie (Utescher *et al.*, 2015), et en Patagonie (Kohn *et al.*, 2015).

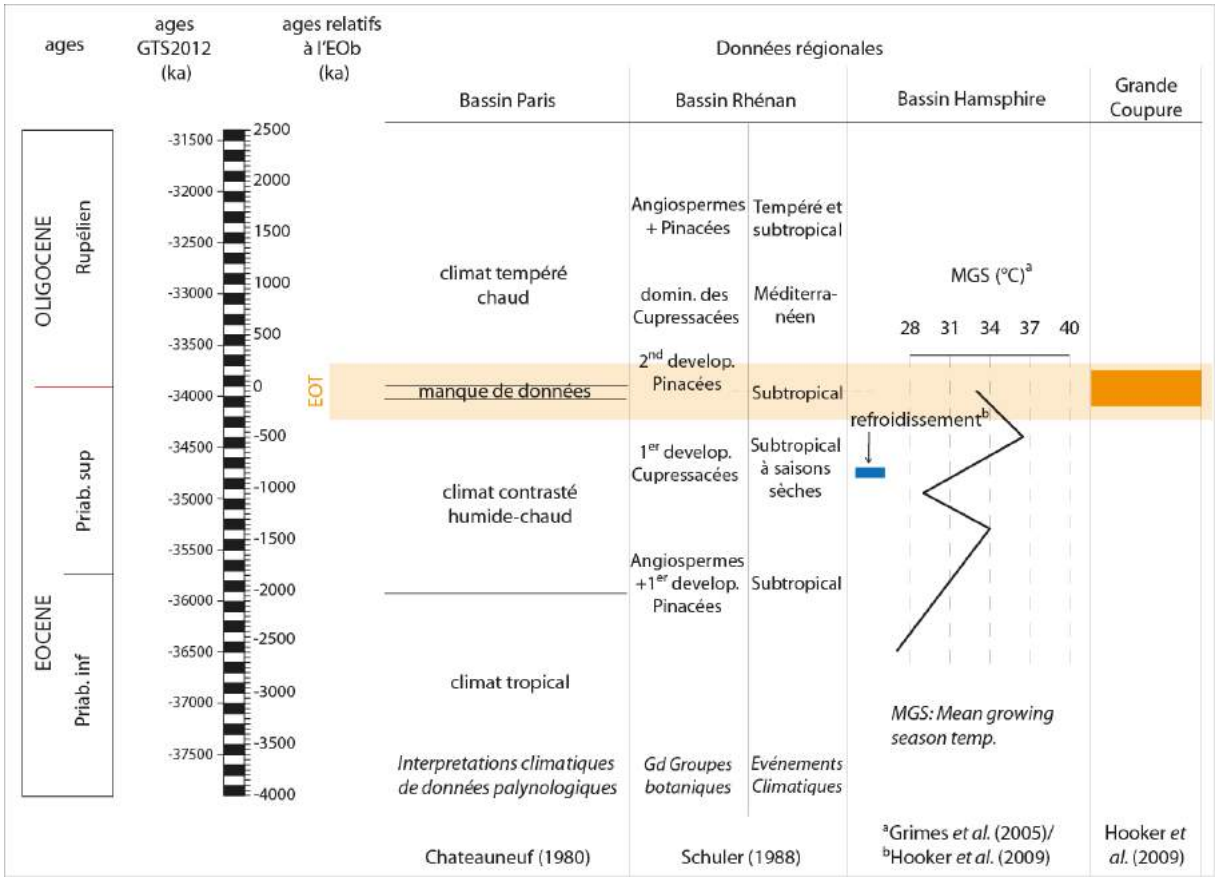


Figure I-A.10 Position de la Grande Coupure, interprétations climatiques de résultats palynologiques et données de température en Europe de l'Ouest (domaine continental).

A.3. Causes

Trois évènements déclencheurs sont proposés pour expliquer le changement climatique : 1) la baisse de la pCO_2 atmosphérique, 2) l'ouverture de passages océaniques, 3) la configuration orbitale favorable. L'hypothèse des ouvertures océaniques comme principal déclencheur a été proposée en premier (**Kennett *et al.*, 1976**), puis des études récentes, basées pour la plupart sur des modélisations, ont tenté de montrer le rôle prépondérant de la pCO_2 atmosphérique (**Goldner *et al.*, 2014**) et de son couplage avec une position orbitale favorable (**De Conto et Pollard, 2003 ; Pearson *et al.*, 2009**) sur l'installation de la calotte antarctique.

A.3.1. Une chute de la pCO_2

L'atteinte d'un niveau seuil compris entre 750 et 900 ppm de CO_2 atmosphérique consécutive à la longue décroissance de la pCO_2 affectant le Cénozoïque (**Bijl *et al.*, 2009**), et la chute de température en résultant, ont été proposées comme conditions essentielles à la mise en place de la calotte antarctique à la TEO (**De Conto et Pollard, 2003 ; De Conto et Pollard, 2008 ; Pearson *et al.*, 2009 ; Pagani *et al*. 2011 ; Ladant *et al.*, 2014a ; Figure I-A.11**). Trois hypothèses sont généralement proposées pour l'expliquer : 1) la consommation de CO_2 par l'érosion des silicates, notamment ceux issus de la surrection himalayenne qui s'amorce alors (**Licht *et al.*, 2014**) ; 2), la consommation de CO_2 par l'altération des basaltes de la province du Deccan, alors sous des conditions climatiques favorables (dans la zone de convergence intertropicale ; **Kent et Muttoni, 2008, 2013** ; **Lefevbre *et al.*, 2013**) ; 3) la réduction de l'apport atmosphérique en CO_2 par une baisse des activités volcaniques : cette dernière hypothèse est d'ailleurs celle choisie comme principale car elle met en jeu des quantités de carbone plus importantes dans un laps de temps plus court (**Lefevbre *et al.*, 2013**).

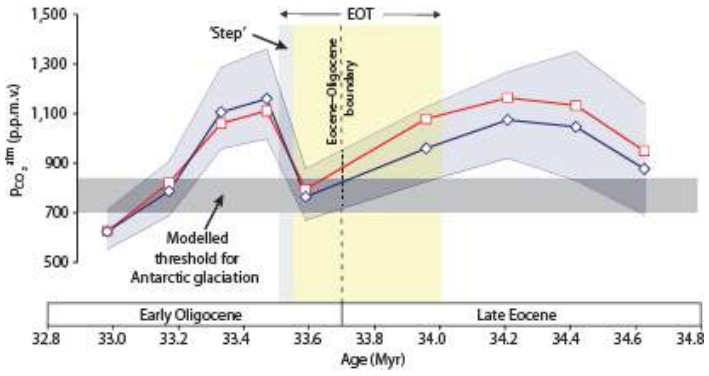


Figure I-A.11 Evolutions de la pCO_2, d'après Pearson *et al.* (2009).

Le calendrier de l'atteinte de ces valeurs seuils fait encore une fois largement débat dans la littérature (**Pearson *et al.*, 2009 ; Heureux et Rickably, 2015**). Cependant, il est admis qu'une fois la calotte en place, une série de rétroactions va déstabiliser le cycle du carbone :

- Les surfaces alors englacées et le changement de végétation en Antarctique (*i.e*. le passage d'un environnement forestier à une toundra) induisent une augmentation de l'albédo (rétroaction positive, **Thorn et De Conto, 2006 ; Liakka *et al.*, 2014**) ;

- L'installation de la calotte conduit, provisoirement, à une diminution du taux d'érosion des silicates (érosion chimique) en Antarctique et induit une baisse de la consommation de carbone (rétroaction négative, **Zachos et Kump, 2005**). En revanche, sur le long terme, l'installation de la calotte s'accompagne d'une aridification en zone périglaciaire qui entraine une baisse de la couverture végétale et est propice à la remobilisation du sédiment par érosion physique (phénomène de biorhexistasie) ;
- L'augmentation de la circulation océanique induit une augmentation de la productivité et un stockage actif du carbone (rétroaction positive, **Zachos et Kump, 2005**) ;
- Les impacts météoritiques enregistrés en domaine marin (**Vonhof *et al.*, 2000**) sont également proposés comme facteur augmentant les apports en nutriments et la productivité (rétroaction positive) ***;***
- L'approfondissement sur le long terme de la CCD conduit à l'entretien de la décroissance de pCO_2 atmosphérique (rétroaction positive ; **Pälike *et al.*, 2012**).

L'ensemble de ces rétroactions induit des déstabilisations du cycle du carbone sous forme d'oscillations de la pCO_2 (**Zachos et Kump, 2005 ; Figure I-A.12**). Ces oscillations sont susceptibles d'affecter le climat global après les premières mises en place de glace antarctique.

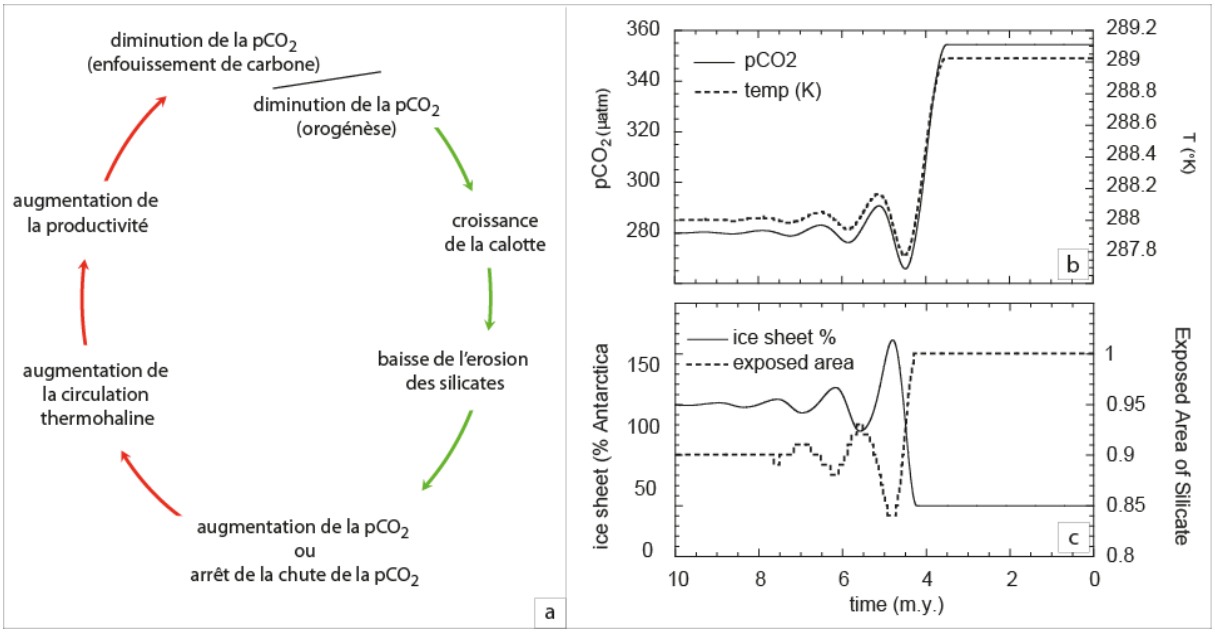


Figure I-A.12 Rétroactions du carbone et oscillations. a) Schéma général de la boucle de rétroactions du cycle carbone proposée à la TEO ; b) modélisations des perturbations du cycle du carbone et de la température après l'installation des premières calottes, d'après de Zachos et Kump (2005) ; c) modélisations du volume de glace et des aires exposées à l'érosion après les premières installations de calotte, d'après de Zachos et Kump, (2005). A noter les oscillations, puis les amortis de la pCO_2, de la température, du volume de glace ainsi que des aires exposées à l'érosion à la suite des premières installations de calottes.

A.3.2. Des ouvertures océaniques

La mise en place de l'ACC et l'isolation thermique de l'Antarctique sous l'effet des ouvertures progressives des passages de Drake et de Tasmanie sont proposés comme participant au refroidissement, notamment en agissant sur l'intensification des autres courants. Bien que le calendrier de ces ouvertures soit très largement débattu, il est proposé que le passage de Tasmanie soit complètement ouvert à 35,5 Ma après un approfondissement débutant il y a 50 Ma. Il est également suggéré qu'une connexion entre le passage de Tasmanie et de Drake débute vers 35,8 Ma et se mette totalement en place entre 33,5 et 30,2 Ma (**Stickley *et al.,* 2004 ; Lagabrielle *et al.,* 2009 ; Cristini *et al.,* 2012 ; Egan *et al.,* 2013 ; Scher *et al.,* 2015**).

A.3.3. Des positions orbitales favorables

Une diminution temporaire de la saisonnalité durant la TEO, c'est à dire la présence d'étés relativement frais permettant une diminution des fontes estivales sous contrainte de positions orbitales favorables (*i.e*. des amplitudes d'Excentricité et d'Obliquité faibles), est avancée comme étant le dernier déclencheur de la glaciation antarctique (**Coxall *et al.*, 2005 : Pollard et De Conto, 2005 ; Thorn et De Conto, 2006; Dupont-Nivet *et al.,* 2007**).

A.4. Objectifs de la thèse

Cette revue bibliographique permet de dresser le portrait actuel des connaissances sur la transition climatique Eocène-Oligocène et de ses principaux impacts supposés sur les domaines marins et continentaux (Figure I-A.13). Cependant, des questions restent en suspens, aussi bien dans le domaine marin, pourtant riche d'enregistrements, que dans le domaine continental. Les principales conclusions, avancées et interrogations peuvent être décrites de la façon suivante :

➔ Les études en domaine marin permettent de comprendre le changement climatique Eocène-Oligocène dans son ensemble et à une échelle globale. Elles mettent en évidence les brusques refroidissements affectant la TEO et succédant au long refroidissement global depuis l'EECO. Elles participent également à la compréhension de leurs principales conséquences, notamment sur la productivité et le cycle du carbone ou sur les modifications de circulations océaniques (**Figure I-A.13**). Bien que le système climatique soit globalement compris, des questions sur le calendrier exact de mise en place des circulations océaniques et de leurs impacts sur les écosystèmes restent irrésolues. Certaines réponses peuvent alors être apportées par les modélisations, qui testent l'influence de chaque facteur du climat sur le climat global, comme par exemple la mise en place de courants océaniques, et proposent des degrés de changement climatiques et environnementaux. En revanche, ces mêmes modélisations apportent moins de réponses sur le calendrier que les enregistrements sédimentaires. L'impact de la mise en place des circulations océaniques peut être enregistré en domaine continental, où les écosystèmes sont particulièrement sensibles aux variations climatiques. Et sur un enregistrement possédant un modèle d'âge de qualité, il est théoriquement possible de remonter aux phénomènes océano-atmosphériques à l'origine de ces perturbations.

➔ Les études en domaine continental ont mis en évidence des changements climatiques (climats régionaux) et écologiques (modification des faunes et des flores) en réponse au changement climatique global. Toutefois, des incertitudes demeurent:

- la majorité de ces études ne discrimine pas les *proxies* du climat de ceux permettant de reconstituer les écologies. Aussi, certaines conclusions climatiques découlent d'interprétations d'évolutions de la végétation. Bien que évolution de la végétation et évolution du climat soient liés, les réponses de la végétation au changement climatique ne sont pas toujours directes et ne permettent pas de rendre compte finement des variations ;
- le domaine continental souffre d'un manque d'archives et /ou de modèle d'âge contraints. Beaucoup d'études se sont intéressées uniquement à la TEO (et généralement sans calendrier précis) et peu d'études permettent de comprendre finement le calendrier des modifications enregistrées avant, durant, et après la TEO **;**
- la réponse de l'environnement au forçage climatique est très peu expliquée. Ainsi, les liens entre les changements climatiques régionaux et le changement global ne sont, du fait d'âges peu contraints, que peu développés. Certaines études ont par exemple mis en évidence des changements précédant la transition climatique et ont proposé des forçages globaux (**Abels *et al.*, 2011 ; Zhang et Guo, 2014**), mais elles restent encore peu nombreuses ;
- l'hétérogénéité de réponse climatique entre les différents sites fait toujours l'objet de débat.

Ces quelques rappels montrent que, malgré une multitude d'études menées sur la TEO depuis des années, sur des enregistrements sédimentaires marins et/ou continentaux, de nombreuses questions se posent encore aujourd'hui. Elles peuvent être résumées de la façon suivante :

Concernant le signal climatique et la réponse environnementale **:**

- **Existe-t-il des évènements climatiques ou environnementaux enregistrés en amont et en aval de la TEO ? Quels mécanismes doivent être invoqués ? Quel est le calendrier précis de leur mise en place ?**
- **Quelles sont leurs conséquences sur le domaine continental ? Comment expliquer l'hétérogénéité de réponse que celui-ci propose ?**

Concernant les enregistrements respectifs du climat et de la réponse environnementale,

Peut-on sur un enregistrement sédimentaire donné, retrouver des évolutions de la végétation et du climat, reconstruites de façon indépendantes par des proxies spécifiques ?

Le présent travail a pour objectif de répondre à ces questions et plus généralement d'aborder la question de l'impact d'un changement climatique global sur les environnements.

Pour y parvenir nous avons pour ambition :

- **de distinguer les évolutions du climat de celles de la végétation par l'utilisation de *proxies* climatiques de conditions hydrologiques (δ^2H), de températures (GDGTs) et des paramètres de végétations (biomarqueurs de plantes vasculaires) ;**
- **de préciser ensuite la part de l'impact des changements climatiques globaux précédant/affectant et succédant à l'EOT sur les écosystèmes en domaine continental ;**

- **enfin, de comprendre les liens étroits et complexes entre un changement climatique global et l'évolution des environnements continentaux (mise en place de circulations océaniques et influences atmosphériques/augmentation du contraste latitudinal et saisonnalité/ *etc*) ainsi que leur calendrier.**

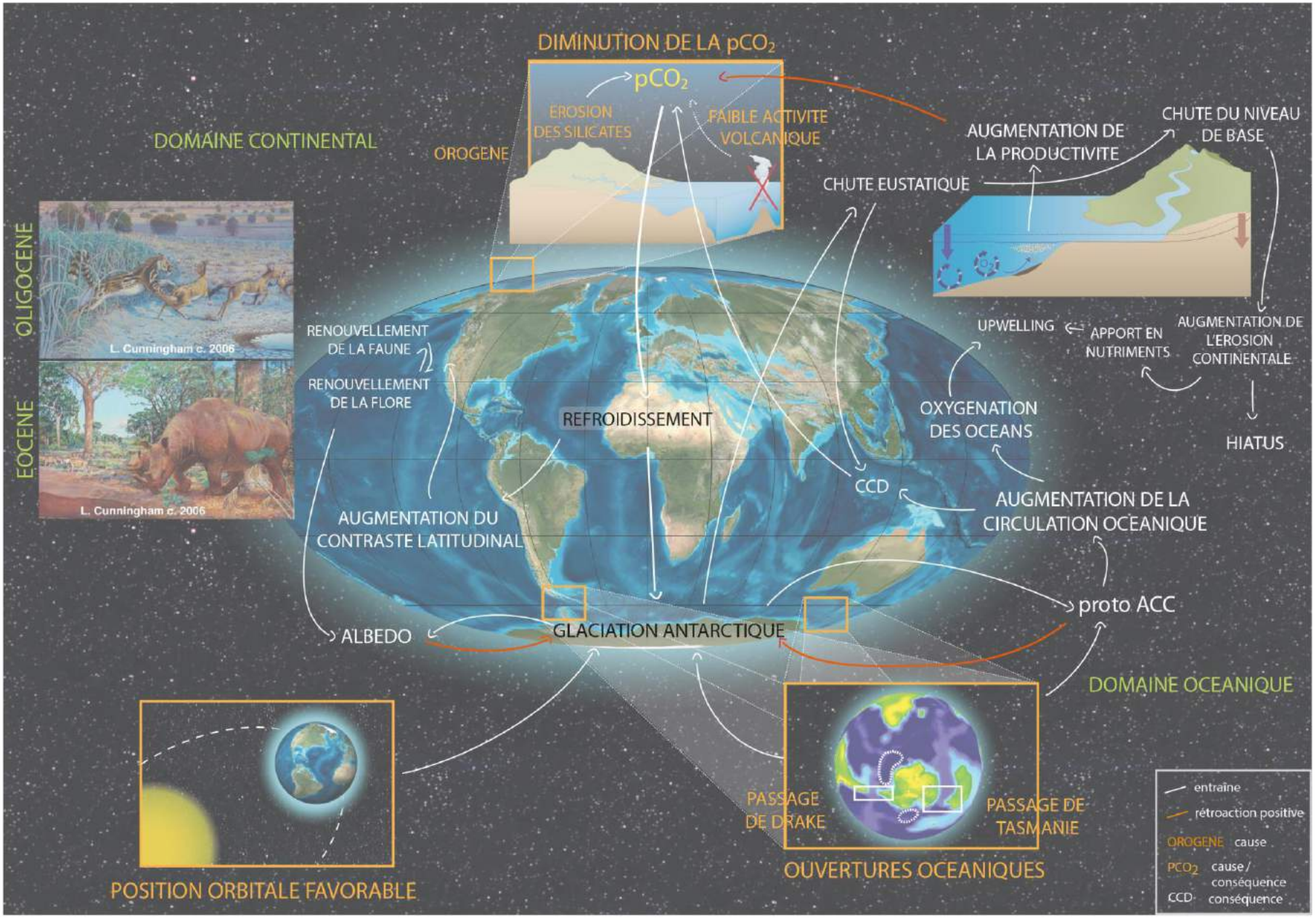


Figure I-A.13 Synthèse des causes et effets, en domaine marin comme continental, de la Transition Eocène-Oligocène (TEO).

B. Contexte géologique et site d'étude choisi

Dans la première partie de ce paragraphe, nous proposerons une brève revue des enregistrements continentaux européens d'âge Eocène et Oligocène. Dans la seconde partie, nous justifierons et présenterons le site d'étude.

B.1. Les enregistrements sédimentaires continentaux d'âge Eocène-Oligocène en Europe

Trois événements géodynamiques majeurs vont structurer l'Europe de l'Ouest au Paléogène et conditionner la naissance et l'évolution de bassins continentaux d'âge Eocène-Oligocène (**Ziegler, 1990, Meulenkamp et Sissingh, 2003**) :

- l'ouverture de l'Atlantique Nord, qui va contraindre la structuration de la Mer du Nord notamment ;
- la convergence fini-crétacée à fini-bartonienne des plaques africaine, eurasiatique et de la microplaque ibérique, aboutissant à la formation des Pyrénées et de bassins d'avant-chaîne (Aquitaine, bassin de l'Ebre) ;
- la distension priabo-oligocène, résultant du flambage lithosphérique sous l'effet des contraintes compressives : les deux grandes hypothèses proposées par ces auteurs relèvent soit de la migration des bassins flexuraux d'avant-chaîne, et donc de la réponse lithosphérique en avant de cette migration, soit du « *rollbak* » du *slab* apulien, qui conduit à la formation des bassins de rift (bassins Rhénan, de la Bresse, de la Saône, du Rhône, des Limagnes et de nombreux autres bassins de l'Ouest de l'Europe).

Des dépôts continentaux à lagunaires sont également enregistrés dans des bassins intracontinentaux (bassin anglo-belgo-parisien; bassins du Tajo et du Duero en Espagne) et sur certaines marges continentales (Mer du Nord, Mer Celtique et pourtour téthysien, **Figure I-B.1**).

Parmi la multitude et la diversité de bassins brièvement évoqués ayant fonctionné à cette époque (bassins d'avant pays, bassins de rift, marges continentales et bassins intracratoniques,), gardons en mémoire que le bassin que nous proposons d'étudier doit répondre à trois principaux critères sélectifs :

- L'enregistrement de la transition Eocène-Oligocene (E/O) en domaine continental ;
- un enregistrement de cette transition qui soit la plus continue possible, impliquant de ce fait une stratigraphie bien contrainte ;
- la présence d'indices du climat et de la végétation permettant des reconstitutions indépendantes de ces deux paramètres environnementaux. La matière organique (MO) sédimentaire étant susceptible de fournir ce type d'informations, c'est cette dernière qui est sera prospectée dans les bassins.

Différents bassins sédimentaires ont été prospectés.

B.1.1. Les bassins d'avant pays alpins (Figure I-B.1)

B.1.1.1. Le Bassin Aquitain

La sédimentation débute au Paléocène. Le Sud du bassin est soumis aux apports molassiques et conglomératiques des Pyrénées. Il existe ainsi dans le bas-Languedoc une sédimentation en contexte de forte subsidence de molasse d'eau douce à multiples intercalations de poudingues. A l'Oligocène, la tectonique compressive cesse et entraîne le dépôt de limons et de calcaires lacustres avec localement des conglomérats et des évaporites (Bassin de Sigean-Narbonne ; **Lorenz, 1980**). Le Nord du Bassin aquitain est le siège d'une sédimentation essentiellement continentale. Ainsi, les contreforts du Massif central enregistrent des dépôts alluviaux et lacustres. La présence de sédiments d'âge Oligocène inférieur est attestée par l'apparition du taxon *Boelhensipolli. hohli* et par les biozones à mammifères MP19 et MP20. Ce vaste domaine continental est soumis aux apports alluviaux et aux variations saisonnières climatiques. A l'Oligocène, une importante transgression marine pénètre les zones molassiques (**Dubreuilh, 1987 ; Capdeville, 1991 ; Serrano *et al.*, 2006**). Ce bassin, ne présentant pas *a priori* un fort potentiel organique, n'a pas été choisi comme site d'étude.

B.1.1.2. Les bassins péri-alpins

Dans les bassins péri-alpins (Préalpes suisses, Jura français), la sédimentation continentale débute seulement à l'Oligocène et est essentiellement constituée de molasse d'eau douce dans un premier temps, puis est soumise à des influences marines (**Lorenz, 1980 ; Sissingh, 2006**). L'absence de sédimentation continentale à la TEO nous contraint à ne pas choisir les bassins péri-alpins pour notre étude.

B.1.1.3. Le bassin du Sud Est

L'histoire du Bassin du Sud Est (SE) est marquée par le télescopage des orogenèses pyrénéo-provençale et alpine, entre lesquelles s'intercale un bref épisode lacustre, le plus souvent à sédimentation carbonatée (bassin de Digne-Valensole par ex.). Il existe une lacune de sédimentation à l'Eocène Supérieur à cause de la mise en place des massifs de la Nerthe, de l'Etoile et de la Sainte Victoire. Puis à l'Oligocène, les nouveaux bassins de Marseille et Saint Zacharie (riches en lignite) sont marqués par une subsidence (**Nury, 1987**). De ce fait, le bassin du SE n'enregistre pas en continuité l'histoire Eocène-Oligocène. Dans les coupes continues du bassin provençal, ainsi qu'à l'Ouest du bassin, dans les Corbières, seul l'Oligocène affleure (**Szulc *et al.*, 1991 ; Châteauneuf et Nury, 1995**). A l'Est du bassin, dans les Alpes Maritimes, c'est l'Eocène qui affleure, mais il est marin ou conglomératique (**Bodelle et Cambrepon, 1969 ; Medus et Pairis, 1990**). Sur le seul constat de l'absence de sédiments continentaux présents en continu le long de la TEO, ce basin peut également être rejeté.

B.1.1.4. La péninsule ibérique

Les bassins de la péninsule Ibérique enregistrent un grand nombre de dépôts cénozoïques. La sédimentation y a opéré dans différents bassins intracontinentaux et d'avant pays. Les principaux bassins enregistrant des dépôts E/O en domaine continental sont ceux de l'Ebre, du Duero et du Tajo (**De Vicente *et al.*, 2011**).

Le bassin du Tajo est situé au sud de Madrid. Il enregistre une grande diversité de dépôts lacustres évaporitiques et carbonatés. Peu de données bibliographiques existent sur l'âge des dépôts et la présence de la limite E/O n'y est pas précisée (**Arribas, 1986 ; Anadon *et al.,* 1989b**).

Dans le bassin du Duero en Espagne, la sédimentation apparaît carbonatée durant la TEO (**Carballeira et Pol, 1986**). Des dépôts continentaux fluviaux-lacustres sont bien enregistrés. Cependant la transition E/O est marquée par une discontinuité érosive suite à la réactivation des éventails deltaïques (**Corrochano et Armenteros, 1989**).

Le bassin de l'Ebre s'individualise durant l'Eocène supérieur et enregistre près de 4000 m de sédiments (**Anadon *et al.,* 1989b**). A partir de l'Eocène supérieur, la sédimentation apparaît essentiellement continentale (**Crusafont *et al.,* 1964 ; Anadon *et al.,* 1989a**). Par sa proximité avec la chaine pyrénéenne et sous en influence de son extension, d'importants changements latéraux de faciès sont enregistrés. Ainsi, l'Ouest du bassin est très marqué par la tectonique pyrénéenne, et la sédimentation apparaît surtout conglomératique et fluviale (**Ingles *et al.,* 1998**). En revanche, l'Est du bassin contient des sédiments évaporitiques, carbonatés et silicoclastiques déposés en contexte fluvial, alluvial et en domaine lacustre (**Cabrera et Saez, 1987 ; Anadon *et al.,* 1989a, Cabrera *et al.,* 1995**). Les coupes du bassin de l'Ebre ont fait l'objet de nombreuses études et disposent d'un calage biostratigraphique (charophytes, palynologie, zones de mammifères : **Sanjuan et Martin-Closas, 2012**) et paléomagnétique (**Anadon *et al.,* 1992 ; Barbera *et al.,* 2001**) de bonne qualité. Notons dans l'ensemble de ces exemples l'absence de MO en grande quantité dans le sédiment. Ces sites ne seront pas retenus pour notre étude.

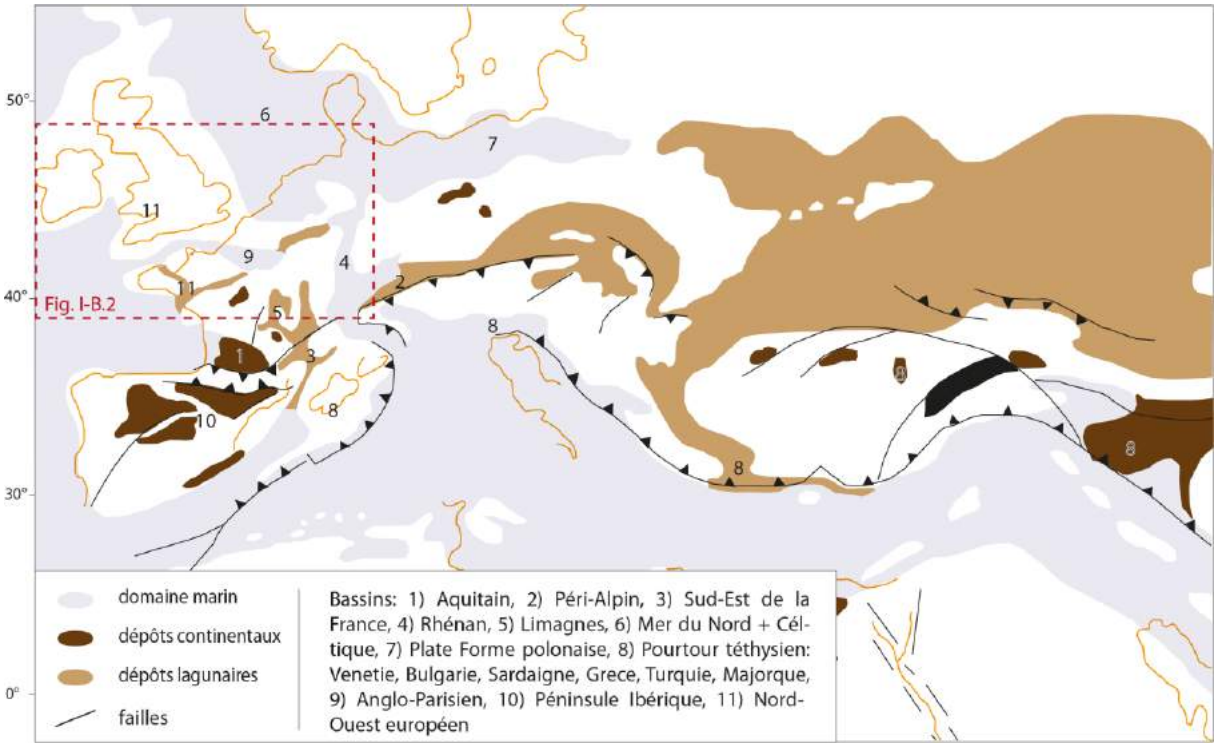


Figure I-B.1. Paléogéographie et situation des bassins oligocènes européens, *modifié d'après Meulenkamp et Sissingh (2003).*

B.1.2. Les bassins de rift

B.1.2.1. Le Fossé Rhénan

A l'Eocène, l'Est de la France est en partie émergé et subit quelques incursions marines dès le Bartonien. C'est ensuite à l'Oligocène que des zones de subsidence s'individualisent plus nettement. Ainsi, les bassins du Rhin, de Mayence, de la Bresse et du Rhône s'ouvrent progressivement (**Lorenz, 1980**). Ils enregistrent également des dépôts continentaux salifères. La présence du sel résulte dans un premier temps de la remontée du sel triasique, puis elle est la conséquence de la transgression rupélienne (**Sissingh, 2006**). Ainsi, les bassins de la Hesse, de Mayence et de la Bresse enregistrent des dépôts marins (**Sittler, 1965**), tandis que le Bassin Rhénan enregistre des dépôts salifères et conglomératiques côtiers (**Duringer, 1988** ; **Roussé, 2006 ; Hinsken *et al.*, 2007**). L'absence de dépôts continentaux permet d'éliminer ces bassins de notre recherche de sites d'étude.

B.1.2.2. Les Limagnes

Les Limagnes regroupent plusieurs bassins ouverts durant le rifting ouest européen dans le Massif Central. Elles sont le siège d'une sédimentation essentiellement continentale, développée depuis l'Eocène jusqu'au Miocène (**Wattinne, 2004**). A l'Eocène, très peu de dépôts ont été identifiés. Pourtant, la présence de la limite Eocène-Oligocène est proposée par **Gorin (1974)** qui note la présence de taxons spécifiques de l'Eocène (**Riveline *et al.*, 1988**) dans un des forages situé à St Beauzire (Puy-de-Dôme)**.** La limite E/O serait également présente dans le bassin du Puy-en-Velay (**Gabis, 1963 ; Larqué et Weber, 1978 ; Larqué *et al.*, 1980**). Le manque de données stratigraphiques et de MO nous ont fait renoncer à ces sites d'étude.

B.1.2.3. Le Massif Armoricain

La phase d'extension fini-éocène va réactiver des accidents hercyniens de direction N140°-N160° et conduire à la création de petits bassins d'effondrement. (**Figure I-B.2 ; Estéoule-Choux *et al.*, 1988).** C'est dans ces bassins que l'Eocène supérieur est reconnu et préservé **(Thomas, 1999 ; Bessin, 2015).** Les nombreux bassins parsemant le Massif Armoricain, principalement à l'Ouest de la faille de Quessoy-Nort-sur-Edre, dont le bassin de Rennes (**Figure I-B.2**) appartiennent à cet ensemble et enregistrent la TEO.

Le Bassin de Rennes appartient à l'ensemble des petits bassins tertiaires parsemant le Massif Armoricain (**Figure I-B.2**). Il est situé le long de la faille de Pont-Péan, orientée N160°, exploitée pour ses ressources minières (Pb-Zn-Ag) depuis le 19ème siècle et, pour ces raisons, est géologiquement bien décrit (cf. §: **2.1. Histoire de l'étude du bassin**). Comme pour les autres bassins orientés le long de ces failles, il enregistre des dépôts à partir de l'Eocène supérieur. Les dépôts sont lacustres, continus et riches en MO (**Estéoule-Choux *et al.*, 1988**), ce qui fait de ce bassin un bon candidat pour notre étude.

Le Bassin du Hampshire n'est pas aligné sur les accidents N120°, car il est rattaché au bassin de Dieppe et donc ceux de Paris-Londres. Tout comme eux, il enregistre des dépôts continentaux d'âges éocène et oligocène, mais compte tenu du contexte de subsidence très faible, ce bassin oscille entre dépôts fluvio-estuariens et laguno-lacustres carbonatés et siliciclastiques. Les indices

stratigraphiques ont conduit à une vive discussion sur la position exacte de la limite sur les affleurements de l'Ile de Wight. De plus, la présence de discontinuités est probable dans ces sédiments (**Hooker *et al.*, 2004, 2007, 2010 ; Gale *et al.*, 2006 ; Armenteros et Edwards, 2012**) ce qui de ce fait, élimine ce bassin dans la recherche de sites d'étude.

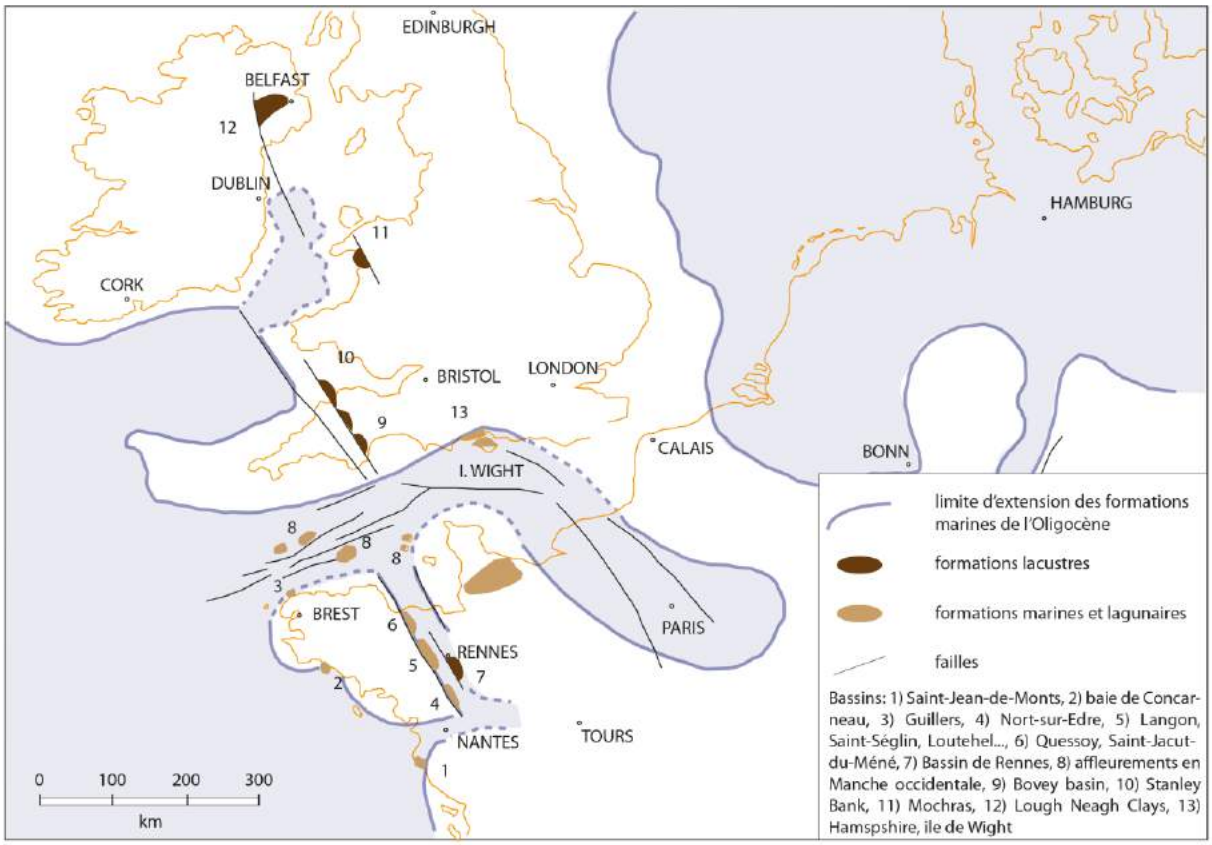


Figure I-B.2. Situation des principaux bassins oligocènes de la partie NW européen, modifié d'après Ollivier-Pierre et al. (1993).

B.1.3. Les marges continentales

B.1.3.1. La Mer du Nord et la Mer Celtique

L'ensemble des marges continentales est le siège d'une sédimentation marine franche, accentuée par un approfondissement généralisé des fosses. La Mer Celtique enregistre des dépôts carbonatés de plateforme, comme pour le Bassin de la Mer du Nord, qui voit l'installation de la plateforme polonaise, affleurant en Allemagne et en Pologne. Seul le sud de la Mer du Nord connait un épisode régressif conduisant à des dépôts continentaux plus ou moins continus stratigraphiquement (**Porrenga, 1968 ; Ziegler, 1990 ; Eissmann, 2001 ; Saeys *et al.*, 2004 ; Van Simaeys et Vandenberghe, 2006**).L'absence de dépôts continentaux élimine l'étude de ces bassins dans l'objectif de répondre à nos questions.

B.1.3.2. Le pourtour téthysien

En Vénétie (Italie), quelques dépôts continentaux sont enregistrés et datés approximativement de l'Eocène supérieur-Oligocène inférieur par une faune crocodilienne (**Kotsakis *et al.*, 2004**). Toujours sur les pourtours de la Téthys, quelques conglomérats existent en Sardaigne (**Murru et Salvadori, 1988**).

En Grèce, les dépôts continentaux correspondent à la sédimentation du Bassin de Thrace. À l'Eocène, ils sont riches en lignites qui sont exploitées. A l'Oligocène, les dépôts sont fluviatiles. Il est très probable que la limite E/O soit enregistrée en Grèce ou en Turquie dans des dépôts riches en MO. Cependant peu d'études permettent de placer précisément la TEO (**Palmer *et al.*, 2004**) et l'évince de la recherche de bassins.

Les systèmes continentaux du Priabonien et du Rupélien sont bien développés à Majorque. Ce sont des dépôts lacustres-palustres riches en MO. Les études montrent cependant une discontinuité liée à la transgression de la limite Priabonien-Rupélien (**Hermite, 1879 ; Ramos *et al.*, 2001**). La discontinuité, amplifiée par des jeux tectoniques à Majorque, est cependant marquée dans d'autres bassins bétiques (**Pomar *et al.*, 1983 ; Ramos *et al.*, 2001**) et empêche une étude continue de la TEO.

Enfin, en Egypte actuelle, représentant l'extrême Sud du pourtour téthysien, des dépôts continentaux s'enregistrent, mais il s'agit de dépôts calcaires pauvres en MO (**Rasmussen *et al.*, 1987 ; Murray, 2004**). Ils ne représentent donc pas un grand intérêt pour cette étude.

B.1.4. Les bassins intracratoniques

B.1.4.1. Le Bassin Anglo-parisien

Les dépôts continentaux sont représentés en région parisienne et en Brie par les Formations du Calcaire de Champigny, des marnes supra-gypseuses (Marne bleue d'Argenteuil et Marne Blanche de Pantin), auxquelles succède l'Argile verte de Romainville. Ils sont visibles surtout à l'Est et au Centre tertiaire du bassin (**Cavelier, 1964**). La stratigraphie de ces dépôts est bien contrainte par des études palynologiques et de la flore à charophytes (**Cavelier, 1979*;* Châteauneuf *et al.*, 1980, Riveline, 1984, Briais, 2015**). Ce bassin intracratonique (**Guillocheau, 2000**) enregistre une tendance au confinement à l'Eocène (épisode régressif) avant la transgression stampienne. De ce fait, près de 22 hiatus y sont remarqués durant l'Eocène (**Briais, 2015**). L'Oligocène inférieur et le nord du bassin sont marqués par une lacune sédimentaire à la transition E/O (**Lorenz, 1980 ; Gely et Lorenz, 1991 ; Dugué *et al.*, 2009**). Enfin, il existe quelques dépôts d'âge Eocène supérieur et d'Oligocène inférieur dans le seuil du Cotentin (Marnes à Bithynies et Argiles à Corbules, **Dugué *et al*, 2009** et **Quesnel *et al, in prep***). La présence de discontinuités sédimentaires et de calage stratigraphique indépendant (magnétostratigraphie) nous contraint à éliminer ce bassin pour notre étude qui se veut continue sur la TEO.

B.1.4.2. Le Bassin de Rennes

Exploités pour la confection de chaux hydrauliques et d'engrais pour l'amendement des sols depuis plusieurs siècles, les sédiments tertiaires du Massif Armoricain ont commencé à être étudiés il

y a près de 200 ans. Les dépôts des vallées de la Vilaine et de la Rance ont été attribués pour la première fois au Tertiaire par **Desnoyer (1832)**. Puis, **Tournouer (1868)** reprend ces travaux et signale la présence de «l'étage des sables de Fontainebleau» aux environs de Rennes, dépôts alors attribués à l'Eocène dans le bassin de Paris, confirmant ainsi l'âge tertiaire des dépôts.

Viennent ensuite les travaux de **Lebesconte (1879)** et de **Delage (1879),** qui reposent sur des analyses pétrologiques et paléontologiques des carrières de Lormandière en Bruz et des Grands Fours (près de Chartes-de-Bretagne ; **Figure I-B.3**). **Vasseur (1881)** reprend leurs travaux et propose une origine lacustre aux dépôts tongriens (équivalent du Priabonien) du sud de Rennes.

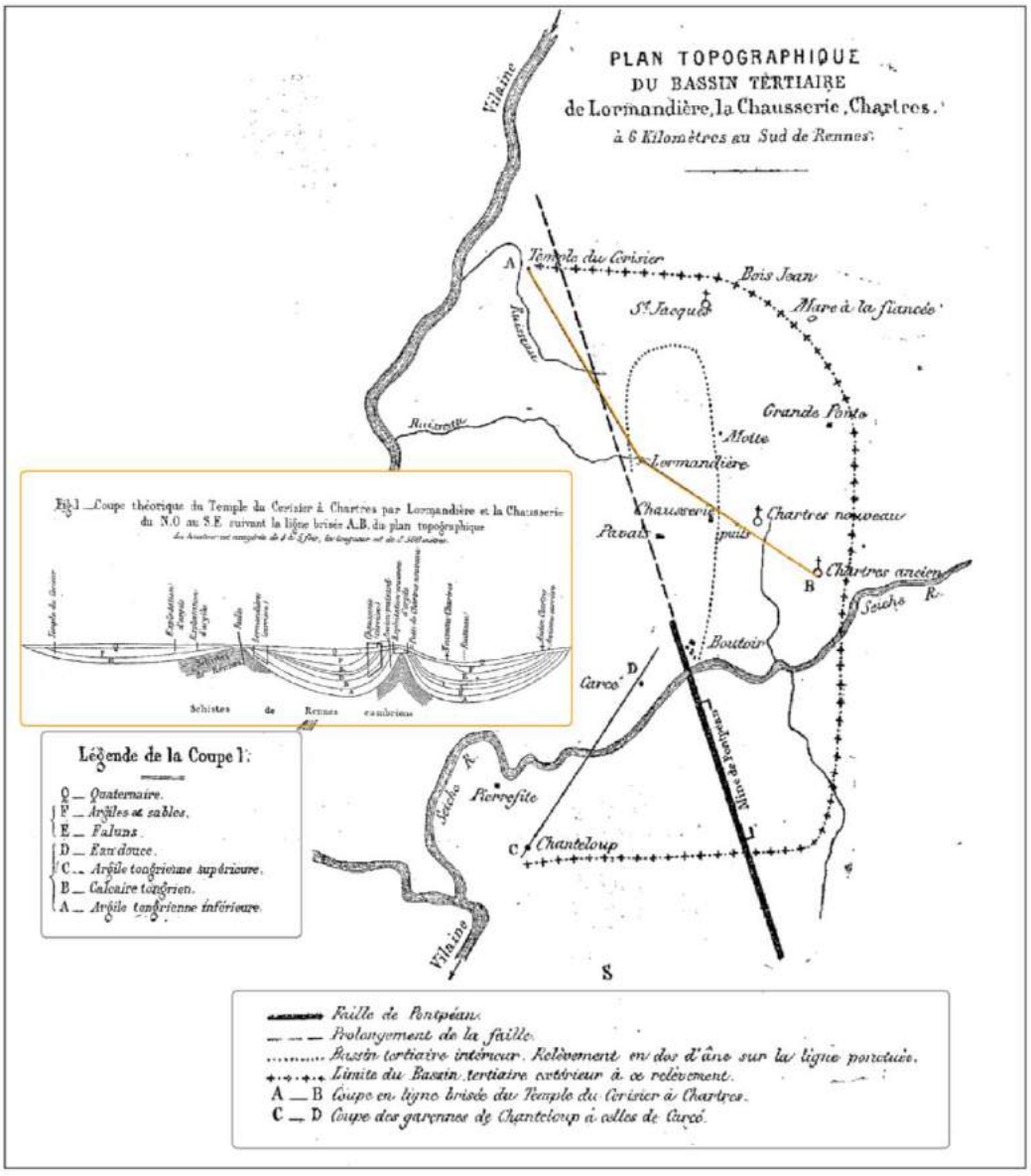


Figure I-B.3. Historique de l'étude géologique du Bassin de Rennes : Carte des coupes étudiées et coupe géologique *par Lebesconte (1879).*

L'étude de la série stratigraphique du Bassin de Rennes a ensuite été complétée par **Bezier (1902)** puis par **Milon et Dangeard (1922),** qui sont les premiers à proposer une interprétation paléoenvironnementale déduite des dépôts observés : ils notent la présence d'un ruban d'argiles

noires, qu'ils attribuent à des dépôts de sapropèles accumulés dans un «lac d'eau noire chargé de matière humique et dont les eaux sont périodiquement diluées par des pluies saisonnières». C'est ensuite **Milon (1936)** qui, après à la découverte d'argiles noires inférieures, envisage la sédimentation oligocène dans son ensemble et propose les termes de Sapropèles Inférieurs et Sapropèles Supérieurs pour décrire la série.

Durand (1957, 1960) revisite ensuite la stratigraphie établie et donne un âge éocène aux Argiles à *Mohria*, inférieures aux Sapropèles, complétant ainsi la série stratigraphique de **Milon (1936)**. Par son étude combinée de la sédimentologie, de la minéralogie des argiles et de l'analyse palynologique, elle présente une approche paléoenvironnementale complète dans plusieurs bassins tertiaires et va notamment proposer que la prédominance d'associations végétales soit le reflet de l'influence des fluctuations de la nappe aquifère. Puis, **Estéoule-Choux (1967, 1968)** propose des relations entre climat-évolution de la végétation et minéralogie des argiles. Elle propose ainsi un scenario paléoclimatique relativement complet et note l'enregistrement d'un changement climatique important à l'Eocène Supérieur marqué par une aridification. La connaissance paléoenvironnementale et paléoclimatique de la région va être complétée par les études palynologiques de sondages d'**Estéoule-Choux et Ollivier-Pierre (1973)** et d'**Ollivier-Pierre *et al.* (1988),** puis d'un forage réalisé par le BRGM en 1970 au Sud de la commune de Chartres-de-Bretagne (**Ollivier-Pierre *et al.,* 1993**). Ce forage d'une puissance de 140 m a été daté à sa base du Rupélien par analyse micropaléontologique (spores, pollen, Foraminifères, Ostracodes).

En parallèle, la couverture gravimétrique du Massif Armoricain, acquise dans les années 1950 (**Bollo *et al.,* 1958 ; Jaeger et Corpel, 1968**), a permis d'étudier la géométrie des petits bassins d'effondrement. Elle a notamment montré que, de tous les bassins étudiés, celui de Rennes montre l'anomalie gravimétrique légère la plus forte (-8.5 mgal), interprétée comme un maximum de profondeur pour le toit du substratum, estimé ainsi à 500 m, au centre du bassin, à une dizaine de kilomètres au sud de Rennes (**Jaeger et Corpel, 1968**). L'interprétation des résultats acquis lors de la campagne sismique de 2000 (programme GeoFrance 3D) a permis d'illustrer le remplissage polyphasé du bassin, dont la profondeur est estimée entre 390 m et 640 m (**Wyns *et al.,* 2002**). Ces résultats ont permis une meilleure compréhension de la géométrie du bassin.

Les interrogations sur la profondeur du bassin et sur son potentiel en ressource en eau et géothermique, ont conduit le BRGM en 2010 à lancer le projet CINERGY « **C**onnaissance de la géologie profo**N**de du bassin t**E**rtiaire de **R**ennes, à visée **G**eothermique et h**Y**drogéologique ». Les objectifs de ce projet étaient aussi bien d'exploiter le potentiel en eau géothermale du socle altéré sous-jacent aux dépôts cénozoïques que d'apporter des réponses quant à la question scientifique concernant la nature et l'âge des dépôts sédimentaires (**Bauer, *et al.* 2016**). Sur les critères de la présence de MO et de l'enregistrement stratigraphiquement continue de la TEO, le bassin de Rennes a été sélectionné.

B.2. Les sédiments étudiés

Le forage CDB1 a été réalisé sur la commune de Chartes-de-Bretagne, dans la zone estimée la plus profonde du bassin, proche du forage décrit dans les travaux **d'Ollivier-Pierre *et al.* (1993)** et du profil sismique réalisé en 2000 (**Wyns *et al.*, 2002 ; Figure I-B.4**).

Ce forage, qui atteint la profondeur de 675 m, recoupe la pile sédimentaire sur 405 m puis rencontre le socle par un contact net et érosif et le traverse sur 270 m. Au cours du forage, des opérations de diagraphies ont été menées, dont des mesures de Gamma Ray. Les carottes ont ensuite été photographiées et scannées afin d'en conserver l'aspect visuel. Enfin les carottes ont été décrites et les informations consignées dans un log au 1/20ème (**Saint-Marc, 2011 ; Figure I-B.5**).

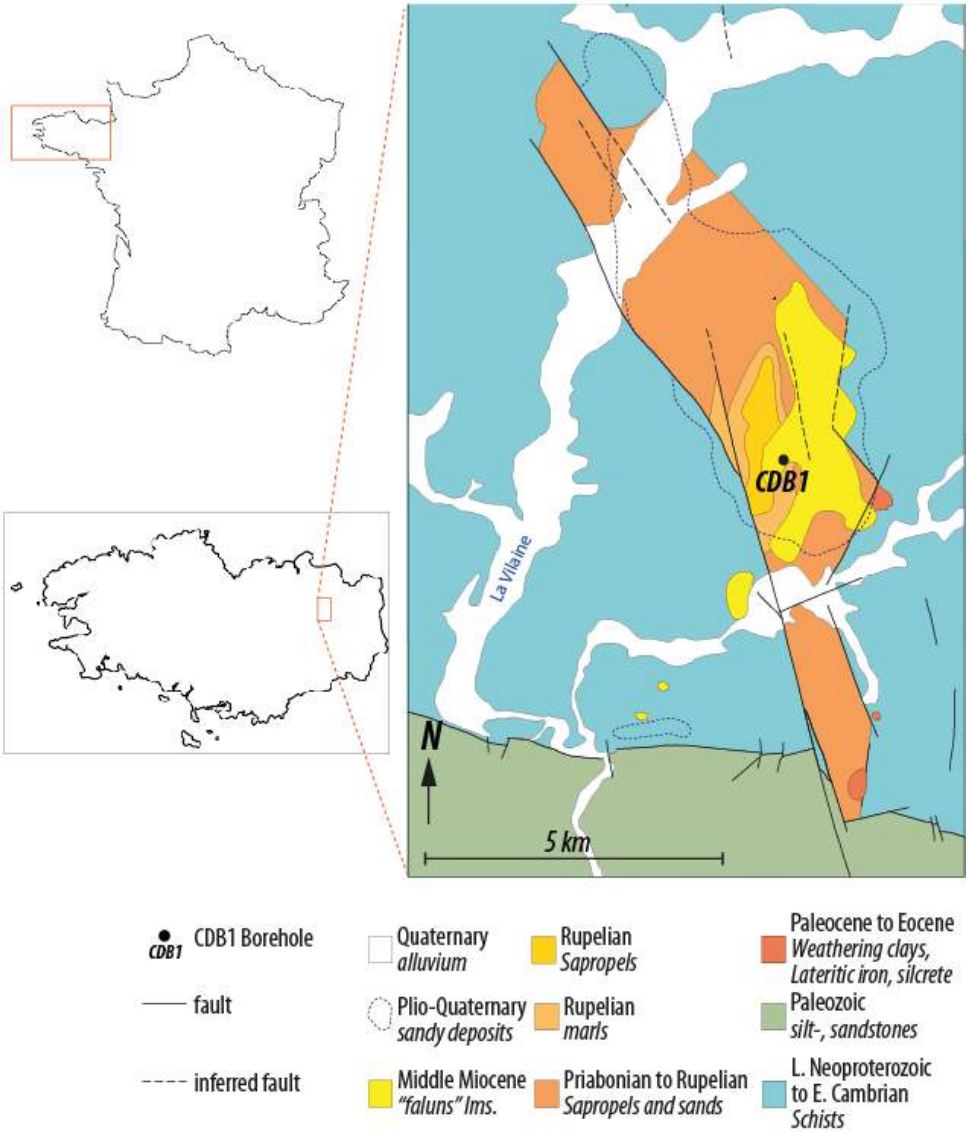


Figure I-B.4 Situation géographique et carte géologique des formations cénozoïques du Bassin de Rennes, *d'après Bauer et al. (2016).*

B.2.1. Description des Formations

La description lithologique, le regroupement en unités puis en formation est le fruit de la lecture sédimentaire effectuée par Hugues Bauer et Pierre Saint-Marc (**Saint-Marc, 2011; Bauer *et al.*, 2016 ; Figure I-B.5**), puis du calage biostratigraphique sur la base de l'étude palynologique et micropaléontologique réalisée par Chantal Bourdillon et Jean-Jacques Châteauneuf (**Bourdillon *et al.*, 2011 ; Bauer *et al.*, 2016**). Le remplissage sédimentaire a été divisé en trois unités, avec du haut vers le bas : 1) une unité majoritairement carbonatée de 85 m, 2) une unité composée de 290 m d'argile et 3) une unité de 30 m sablo-argileuse comprenant un conglomérat à la base. Les formations ont été définies en fonction de la lithologie et de celles décrites par **Ollivier-Pierre *et al.* (1993)**, mais avec deux nouveautés : l'ajout d'une formation basale et l'intégration des Argiles à *Mohria* dans les Sapropèles inférieurs. Elles se découpent comme suit (de bas en haut) :

- la Formation de Chartres-de-Bretagne (de 404,92 m à 375,40 m), d'âge Bartonien inférieur à Bartonien supérieur,
- les Sapropèles inférieurs (de 375,40 m à 85,15 m), d'âge Priabonien et Rupélien inférieur,
- les Marnes à *Natica crassatina* (de 85,15 m à 57 m), d'âge Rupélien supérieur,
- les Calcaires à *Archiacina* (de 57 m à 33 m), d'âge Rupélien supérieur,
- les Sapropèles supérieurs (de 33 m à 25,5 m), d'âge Rupélien supérieur,
- les Faluns et calcaires à *lithothamnium* (de 25,5 m à 4 m), d'âge Miocène moyen,
- les Sables pliocènes (de 4 m à 0 m).

L'analyse biostratigraphique (**Bourdillon *et al.*, 2011**) a permis de montrer que seuls la Formation de Chartres-de-Bretagne et les Sapropèles inférieurs correspondent avec les étages stratigraphiques ayant un intérêt pour ce travail. Leurs descriptions lithologiques (**Saint-Marc, 2011**) sont brièvement reprises ici :

- La Formation de Chartres-de-Bretagne débute par une semelle conglomératique érodant le substratum briovérien altéré, suivie de sables argileux sur quelques mètres où s'intercale un dépôt ligniteux, puis passe à une première séquence alternant dépôts argileux massifs et finement laminés, qui annonce la dynamique lacustre à venir. Le sommet de la formation est marqué par quelques mètres de sables meubles côtiers ;

- La Formation des sapropèles inférieurs est marquée par des séquences rythmées d'argiles massives, de couleur variées, et d'argiles finement laminées, de teinte beige clair à noire, selon la quantité de MO présente (**Figure I-B.6**). Ces alternances s'organisent en séquences asymétriques, débutant par les faciès laminés, qui montrent des bréchifications et des traces de pédogénèse vers le sommet, passant progressivement à un faciès massif (faciès « *blocky* » des paléosols), empreint de traces de racines. Le sommet de la séquence est tronqué par de nouveaux dépôts laminés. Ces séquences sont interprétées comme des phases d'approfondissement ou d'extension brutale du système lacustre, progressivement comblé ou dont l'extension se réduit. La sédimentation de ces systèmes est exclusivement argilo-organique, les faciès carbonatés étant rarissimes (quelques mudclasts, un nodule pédogénétique et un calcrète singulier). La formation est tronquée au sommet par un calcaire marin fortement affecté par une diagénèse précoce, marquant le passage aux Marnes à *Natica*, d'environnement de vasière littorale.

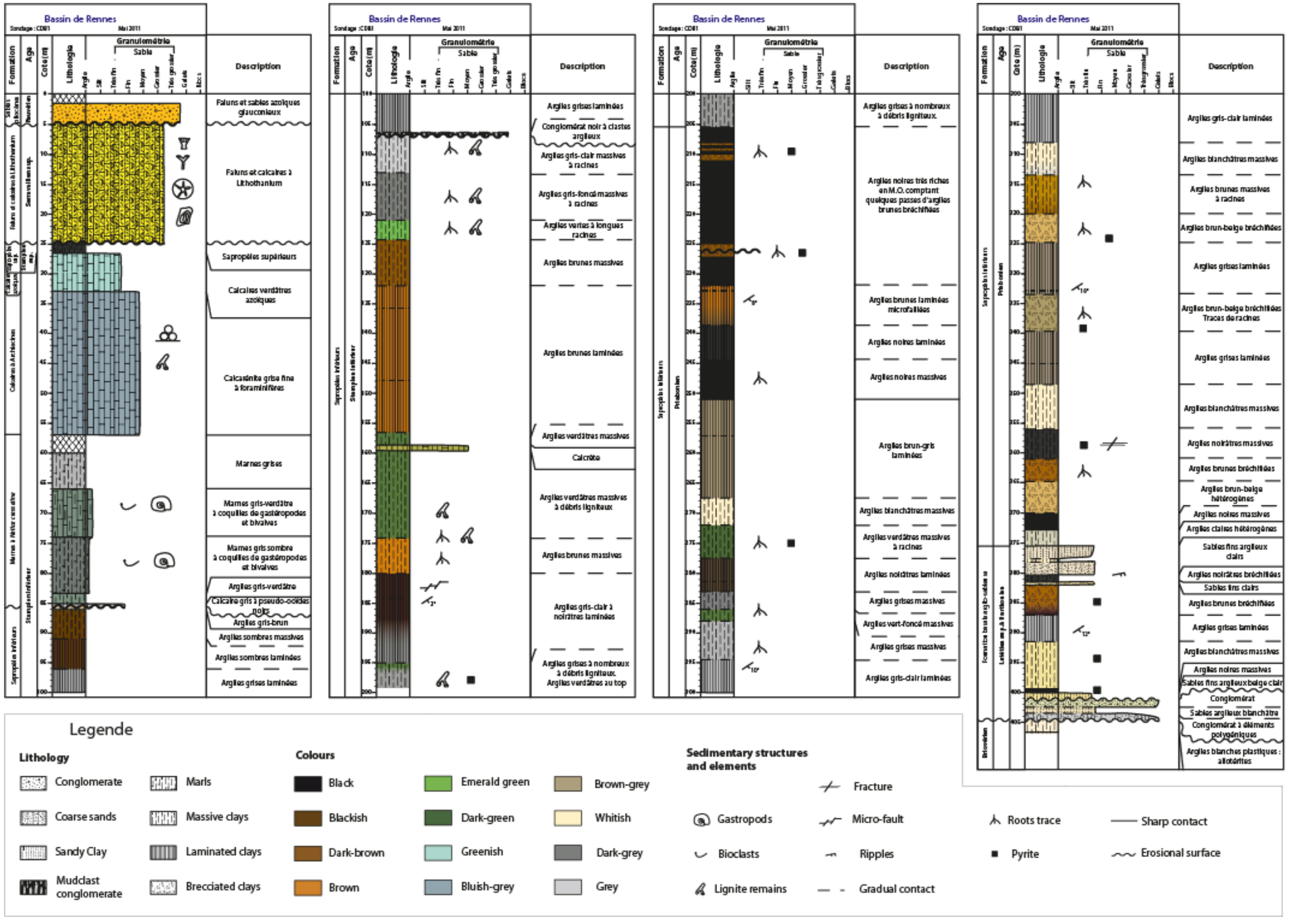


Figure I-B.5. Log détaillé de la série cénozoïque du forage CDB1, Saint-Marc, 2011.

Figure I-B.6 Photographies des faciès laminé (a) et massif (b).

B.2.2. Environnements de dépôt

La description détaillée des faciès a permis une interprétation des environnements de dépôt (**Saint-Marc, 2011**). Les conglomérats et grès de base sont attribués à des dépôts fluviatiles, les sables meubles à des dépôts d'environnement côtier (dune éolienne, plage) tandis que les argiles sont assignées à des dépôts lacustres. Les argiles à fines lamines contrastées sont attribuées à des dépôts lacustres profonds, et celles à lamines peu contrastées, à un environnement lacustre intermédiaire. Les argiles massives grises-blanches correspondent à des dépôts de plaine d'inondation. Les argiles massives sapropéliques se seraient déposées en bordure de lac comme les argiles vertes à empreintes de racines et brunes-noires massives bréchifiées, qui correspondent à des environnements de bordure de lac ou palustre. Sur la base de ces interprétations, une évolution de l'environnement de dépôts est proposée par **Saint-Marc** (**2011, Figure I-B.7 et I-B.8**).

A la question de la formation des argiles laminées et massives, les différentes études minéralogiques (**Salpin, 2012**) et palynologiques (**Châteauneuf, *pers. comm.* ; Bourdillon *et al.*, 2011**) ont révélé que les argiles laminées contiennent beaucoup de quartz, sont riches en pollen extra-palustres et en algue *Botryococcus*. Au contraire, les argiles massives contiennent une plus grande diversité minéralogique (quartz, kaolinite, smectite), mais très peu de pollen extra-palustres au profit de pollen locaux. Le faciès laminé a été interprété comme reflétant un milieu lacustre ouvert (profundal zone), avec des apports éoliens et/ou fluviatiles légers, mais sans activité biologique (milieu suboxique à anoxique). Le faciès massif est interprété comme résultant d'un milieu de dépôt plus confiné (littoral zone), avec un tapis végétal flottant à la surface, pouvant sédimenter en d'épais tapis tourbeux. L'activité pédologique ne permet pas la préservation des lamines, et l'écran végétal protège les sédiments des arrivées éoliennes et fluviatiles.

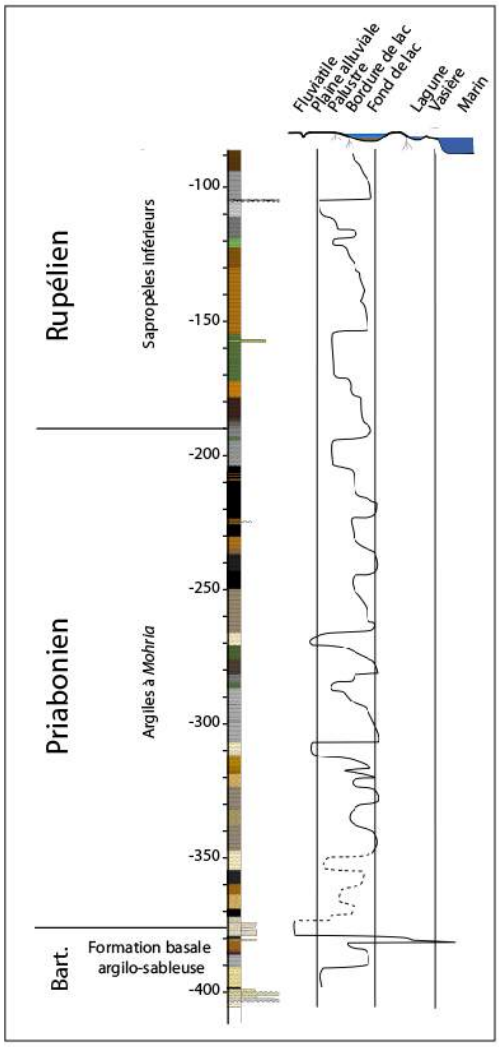


Figure I-B.7 Evolution des environnements de dépôts, *modifié d'après Saint-Marc (2011).*

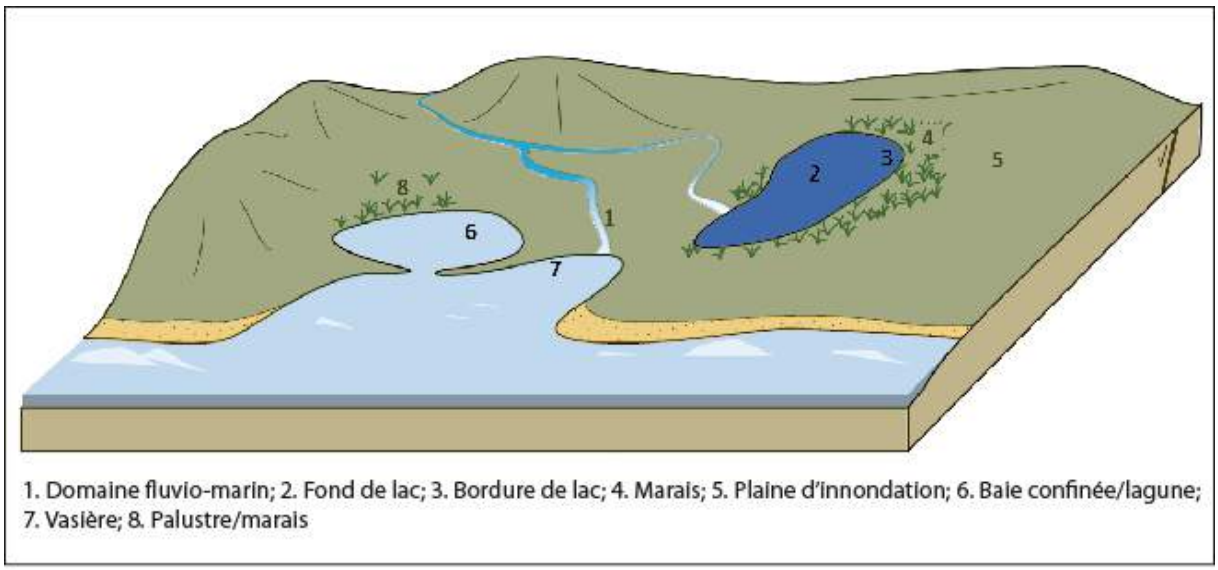


Figure I-B.8 Bloc diagramme montrant les environnements de dépôts associés aux faciès du Bassin de Rennes, *modifié d'après Saint-Marc (2011).*

B.2.3. Découpage séquentiel

Sur la base de l'étude façiologique (dont la couleur et la texture), H. Bauer (**Bauer, *comm. pers***) a proposé un découpage séquentiel faisant ressortir des séquences de différents ordres (**Figure I-B.9**). Douze séquences élémentaires complètes (4ème ordre sensu **Vail, 1991**) font entre 13,4 et 51,5 m et suivent un motif élémentaire progradant, depuis des faciès de lac profond (faciès laminé) à des faciès littoraux/palustres (faciès pédoturbés/massifs) en passant par des faciès transitionnels (« bréchifiés »). Le contact sharp entre le sommet d'un faciès massif et la base des faciès laminé indique la polarité de la séquence élémentaire. Celles-ci se « stackent » en 3,5 séquences rétrogradantes/progradantes (3ème ordre sensu **Vail, 1991**), fonction de la proportion des faciès profonds en regard de l'épaisseur totale des séquences élémentaires. Enfin, à l'échelle du forage, un grand demi-cycle transgressif (2ème ordre sensu **Vail, 1991**) est observé depuis la base des Sapropèles inférieurs jusqu'aux calcaires à Archiacines. Si l'on se rapporte aux chartes eustatiques de **Haq et Schutter (2008)** ou de **Hardenbol *et al.* (1998)**, on retrouve ces cycles bien que leur expression soit modulée par la tectonique locale. On associe ainsi le grand demi-cycle transgressif à la combinaison de deux cycles T-R de **Hardenbol *et al.* (1998)**, puisque l'enregistrement de Rennes n'exprime guère la limite de séquence Ru-1, correspondant à l'EOb.

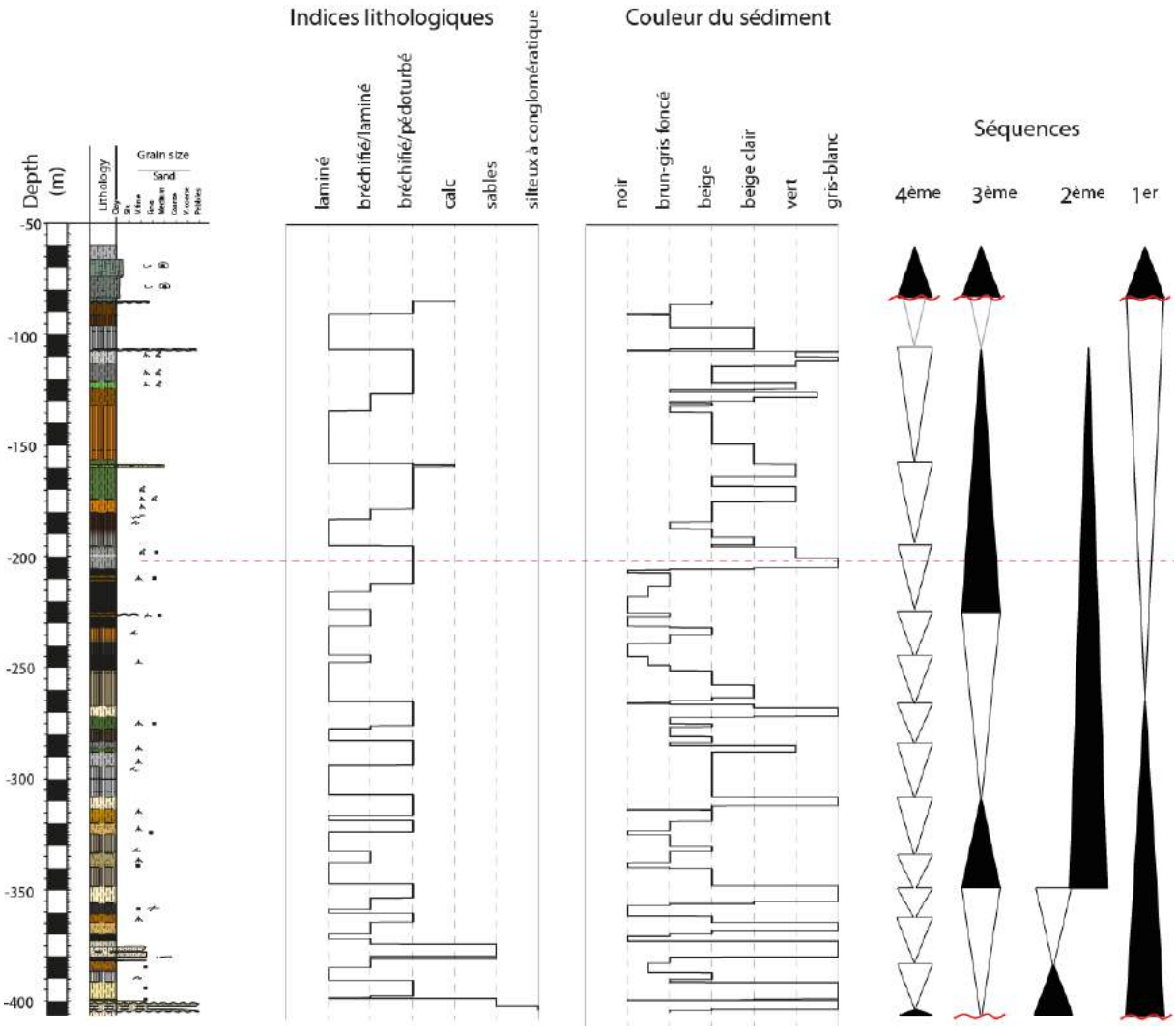


Figure I-B.9 Découpage séquentiel, *modifié d'après Bauer, comm. pers*.

A ce jour, la relation entre le découpage séquentiel et la composition minérale (voir le paragraphe B.2.5 sur les évolutions des assemblages minéralogiques et la Figure I-B.10) n'a pas été compris.

B.2.4. Modèle d'âge

Un modèle d'âge a été proposé suite à l'analyse des assemblages polliniques (Tableau I-B.1, Bauer *et al.,* 2016). L'apparition massive de la forme *Boelhensipolli holhi* à 195,26 m marque la base de l'Oligocène

Une étude magnétostratigraphique (Lin, 2012) a ensuite été menée et a permis de réviser la position de la limite EO, stratigraphiquement équivalente au chron C13r.86, à 202,28 m (Figure I-B.9).

Depth (m)		Thick. (m)	Formation	Age	Index fossils Biozones	Drilling material	Lithology
Top	Base						
0.00	4.00	4.00	Azoic Sands	Pliocene	-	Cuttings	Sand
4.00	25.50	21.50	Faluns and Lithothamniids Limestone	Late Langhian to Serravallian	*P. serrata*		Limestone
25.50	33.00	7.50	Upper Sapropels	Rupelian / *Late Stampian*	SBZ22 SBZ21		Marl and clay
33.00	57.00	24.00	*Archiacina* Limestone	Rupelian / *Early Stampian*	SBZ21		Limestone
57.00	85.15	28.15	*Natica crassatina* Marls		SBZ21 & D14na	Cuttings / cores	Marl, clay, limestone
85.15	*195.26*	110.11	Lower Sapropels		FO of *B. hohli*	Cores	Clay
195.26	*278.00*	82.74		Late Priabonian / *Late Ludian*	*T.raguhnensis T.ludensis T.rhombus*		
278.00	375.40	97.40		Late Bartonian to Early Priabonian / *Ludian*	LO of Burmaniaceae, *T. duvigneaudi*, *S. tenuis* and *A. cyclops acme*		
375.40	404.92	29.52	Chartres-de-Bretagne	Bartonian	*C. parisiensis*, *C. columnatortilis*, *A. kerfornei*, *V. globularis* and *Valvulina sp.* *P. subhercynicus (pollen)*		Clay, sand, conglomerate

Tableau I-B.1 Synthèse litho- et chronostratigraphique de l'enregistrement CDB1. Les côtes en italiques sont approximatives. Les âges en italiques font référence à la nomenclature du Bassin parisien. Modifié d'après Bauer et al. (2016).

Une étude cyclostratigraphique (Boulila *et al.,* 2013) basée sur le signal gamma ray (GR) complète ce modèle d'âge. Cependant cette calibration orbitale est uniquement fondée sur le contenu minéral du sédiment, et n'intègre pas les fortes proportions de MO du forage. Cette étude préliminaire doit donc être affinée en prenant en compte les quantités de MO sédimentée.

B.2.5. Evolution des assemblages minéralogiques et polliniques

Les résultats des analyses minéralogiques (total et du cortège de minéraux argileux, **Salpin, 2012**) sont présentés dans la **Figure I-B.10.** Ils montrent dans le cortège argileux, la brutale apparition de la smectite à la base de l'Oligocène. Sans occurrence connue de smectite dans le bassin versant, cette brutale apparition est interprétée comme résultant du phénomène de néoformation de smectite dans un bassin en confinement (monosiallitisation, **Salpin, 2012**). L'évolution du cortège minéralogique total montre de très grandes fluctuations des proportions de quartz qui varient entre 15% et 60% selon des cycles variables, calqués sur les alternances façiologiques (faciès laminés riches en quartz et inversement ; **Salpin, 2012**). Ces fluctuations montrent également que la proportion en quartz est plus importante à l'Oligocène qu'à l'Eocène. Ce quartz possédant une petite taille granulométrique (20-30µm) est interprété comme résultant d'apports fluviatiles.

L'étude palynologique a permis dans un premier temps de proposer un cadre stratigraphique, puis de présenter une première interprétation paléoclimatique et environnementale. Les résultats montrent la transition entre un climat tropical régnant au Priabonien inférieur à un climat plus contrasté au Priabonien supérieur (**Bauer *et al.*, 2016 ; Figure I-B.10**). Cette transition climatique est également connue dans l'ensemble du Bassin parisien, puisqu'elle permet le découpage stratigraphique du Priabonien (**Châteauneuf, 1980**). L'autre transition climatique notable déduite du contenu palynologique est celle affectant la transition Eocène-Oligocène. Elle est en effet notée par la disparition en masse des espèces thermophiles, la brutale dégradation depuis un climat contrasté chaud à l'Eocène vers un climat tempéré chaud à l'Oligocène. Cette transition est également marquée par un défaut d'enregistrement de données palynologiques sur un petit intervalle à la base de l'Oligocène. La quasi absence de pollen sur cet intervalle, nommé intervalle à *Vanwrejkei* (**Bauer *et al.*, 2016**), est expliquée par la manifestation d'un climat aride empêchant une bonne préservation du contenu pollinique (**Châteauneuf, *comm. pers.***). Cet intervalle est de portée régionale car il est également marqué dans le Bassin parisien (absence de contenu palynologique dans les marnes Blanches de Pantin, **Châteauneuf *et al.*, 1980**).

B.2.6. Les échantillons étudiés

Afin de répondre aux questions précédemment évoquées, 112 échantillons ont été prélevés indépendamment des faciès le long du forage, à l'Eocène et à l'Oligocène. Souhaitant reconstituer finement les événements affectant la TEO, le pas d'échantillonnage a été volontairement resserré autour de cette limite (entre -260 m et -170 m). Ainsi, 61 échantillons ont été régulièrement prélevés avec un pas moyen de 1,4 m sur l'intervalle -260 m à -170 m et 51 échantillons avec un pas de moyen de 4,3 m sur les intervalles -400 m à -260 m et -170 m à -80 m.

En parallèle et afin de caractériser la structure et le contenu (organique et inorganique) du faciès laminé à très haute fréquence, 8 portions de carotte présentant les faciès massifs et laminés ont été prélevées le long de l'enregistrement. Le choix de ces portions s'est fait en partie suivant l'état de tenue de la carotte lors du prélèvement puis lors du sciage. En effet, certaines portions étant déshydratées et le matériel ayant perdu de sa cohésion, les structures ont été en partie détruites.

Les positions des échantillons choisis pour l'ensemble des analyses sont indiquées dans la **Figure I-B.10**.

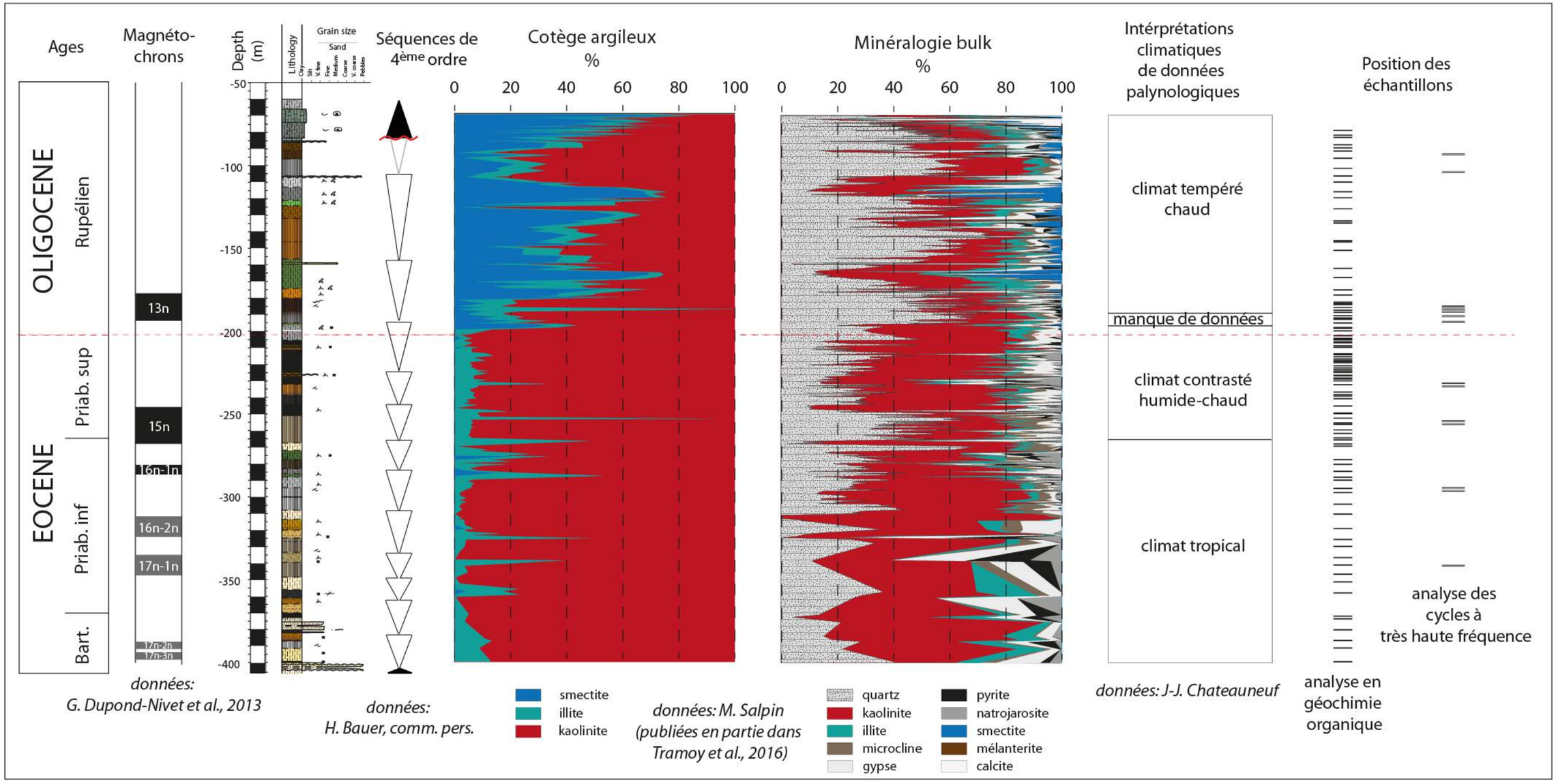


Figure I-B.10 Compilation des résultats de l'étude magnétostratigraphique (Dupont-Nivet *comm. pers.*), séquentielle (séquences de 4ème ordre, Bauer, *comm. pers.*), minéralogique (cortège argileux et minéralogie bulk, Salpin, 2012), de l'interprétation paléoclimatique d'après les données palynologiques (Châteauneuf, *comm. pers.)* et position des échantillons choisis pour l'étude en géochimie organique. Pour la légende du log, se référer à la Figure I-B.5.

PARTIE II

-

CLEFS DE LECTURE ET METHODES

Partie II – Clefs de lecture et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les clefs de lecture utilisées pour déduire les forçages impactant la sédimentation. Celles-ci justifieront les méthodes, présentées dans un second temps, que nous utiliserons dans le cadre de ce travail pour décrire les sédiments.

A. Clefs de lecture

La variabilité climatique terrestre est sous contrôle d'un ensemble de facteurs forçant. Une partie des forçages du climat est externe (forçage primaire) au système terrestre, l'autre partie de ces forçages est constituée de l'ensemble des modifications du signal primaire externe qui va amplifier, atténuer ou ignorer ce forçage primaire au moyen de mécanismes physiques tels que les boucles de rétroaction, des effets de résonances, des effets seuils, des boucles d'hystérésis, *etc.* (**Debret, 2008**). Les climats en résultant modifient les processus d'érosion, de transport et de sédimentation des particules minérales et organiques retrouvées dans les sédiments. Les modifications climatiques impactent aussi les écosystèmes. En se dégradant, les organismes peuplant ces écosystèmes laissent leur empreinte organique dans les sédiments.

La première partie de ce paragraphe a pour objectif de discuter de la variabilité climatique au travers des forçages externes au système terrestre, c'est-à-dire les modifications d'apport de chaleur résultant des variations d'insolation et d'intensité solaire. Nous expliquerons dans un premier temps la mise en place des transferts de chaleurs via les couplages océan-atmosphère, qui représentent une des réponses du système climatique aux forçages externes. Nous aborderons ensuite l'enregistrement sédimentaire de ces forçages. Dans une seconde partie, quelques clefs de lecture du sédiment seront approchées. Nous présenterons notamment les indices organiques témoignant des environnements de dépôt, des climats et de la végétation.

A.1. Variation de l'apport de chaleur et répartition de la chaleur à la surface de la terre

C'est l'apport d'énergie et son transport à la surface de la Terre qui définissent le climat et expliquent les variabilités climatiques. Cette énergie est de deux natures : interne et externe. Face à un flux de chaleur interne moyen de 87 mW/m², le flux externe (380 W/m² en moyenne, **Berger, 1981**), d'origine solaire, joue un rôle prépondérant sur le climat. L'énergie dépendante de la position Terre-Soleil s'appelle l'insolation. Elle fluctue au cours de l'année mais aussi sur des très grandes périodes de temps (de 20 000 ans à 9 Ma), sous contrôle des modulations des paramètres orbitaux tels que l'excentricité, l'obliquité et la précession. L'activité solaire est l'énergie émise par le Soleil, elle dépend du développement des taches solaires selon des cycles de 11 ans à 200 ans (*cf.* la synthèse de **Berger, 1981**).

Les deux enveloppes fluides de la Terre, l'atmosphère et l'hydrosphère, jouent le rôle de distributeur de l'énergie reçue à la surface de la Terre. Cette redistribution est réalisée par les

circulations océaniques et atmosphériques, très souvent couplées, qui possèdent leurs variabilités temporelles propres telles que le cycle d'El Niño (ENSO pour *El Niño Southern Oscillation*) ou celui des Oscillations Nord Atlantique (NAO pour *North Atlantic Oscillation*) à des fréquences comprises entre 2 et 7 ans.

A.1.1. Apports de chaleur externe à la Terre et conséquences climatiques

Les variations d'insolation et de l'activité solaire modulent l'apport d'énergie à la Terre. Ces variations jouent un rôle prépondérant dans les contrastes saisonniers, régulant de ce fait le climat global. Les mécanismes à l'origine de ces variations de chaleur externe sont décrit ci-après.

A.1.1.1. Les variations d'insolation : la modulation des paramètres orbitaux

Les paramètres orbitaux contrôlent la position de la Terre par rapport au Soleil et, par conséquent, la répartition de l'insolation sur Terre. Ils sont le résultat d'interactions gravitationnelles entre la Terre, le Soleil, la Lune et les autres planètes du système solaire (**Figure II-A.1**) :

- La précession des équinoxes est constituée de deux mouvements : la précession axiale qui est la rotation de la Terre sur une orbite conique (**Figure II -A.1.a**) et la précession de l'orbite terrestre qui correspond à la rotation du grand axe de l'orbite terrestre (**Figure II -A.1.b**). Ces deux paramètres constituent la précession climatique et possèdent des périodes actuelles respectives de 26 ka (pour la précession axiale) et de 23 et 19 ka pour la précession de l'orbite terrestre (**Laskar *et al.*, 2004**) ;
- Les variations de l'obliquité correspondent au changement d'angle de l'axe de rotation de la Terre par rapport au plan de l'écliptique (= au plan sur lequel la Terre tourne autour du Soleil ; **Fig. II-A.1.c**). Cet angle varie entre 21.5° et 24.5° selon une période actuelle principale de 41 ka et deux période secondaires de 29 ka et 53 ka. L'obliquité voit son amplitude modulée par un cycle à plus haute fréquence de 1.2 Ma (**Laskar *et al.*, 2004**) ;
- L'excentricité est le degré d'aplatissement de l'ellipse décrite par la Terre autour du Soleil (**Figure II -A.1.d**). Ce degré varie entre 0 et 7% selon des périodes de 95 ka et 124 ka pour la petite excentricité, notée « e », et 405 ka pour la grande excentricité, notée « E ». Elle est également modulée par un cycle à 2.4 Ma (**Laskar *et al.*, 2004**).

Ces paramètres ont une incidence sur les climats de la Terre. Leur étude a d'ailleurs conduit au développement de la « théorie astronomique des paléoclimats ». Cette théorie fut développée au 19ème siècle suite aux travaux du géologue suisse **Agassiz (1838)** qui montra l'évidence de glaciations passées. Ses travaux furent repris par **Adhémar** (mathématicien français) en **1842** qui identifia le mouvement de la précession comme cause principale des glaciations récurrentes. Puis **Croll (1875)**, expliqua l'occurrence des glaciations multiples à partir de la variation des trois paramètres orbitaux : l'excentricité de l'orbite, la précession et l'obliquité. Il supposa aussi que la réponse climatique aux variations des paramètres orbitaux n'est pas linéaire et qu'il existe des phénomènes de rétroactions positives ou négatives, tel l'albédo (cf. revue historique de **Berger et Loutre, 2004** et de **Hilgen, 2010**). Il faut attendre **1941** pour qu'une première théorie astronomique complète soit proposée par **Milutin Milankovitch**. Il calcula l'évolution de l'insolation (énergie solaire reçue par unité de surface) à la latitude 65°N et corréla les minima d'insolation avec les périodes glaciaires au Quaternaire. Il montra que le paramètre important pour l'entrée en glaciation est la valeur de l'insolation estivale

dans l'Hémisphère Nord. Une insolation faible dans l'Hémisphère Nord entraîne un été doux et permet la préservation de la neige tombée en hiver, ce qui a pour conséquence l'accumulation de glace aux hautes latitudes.

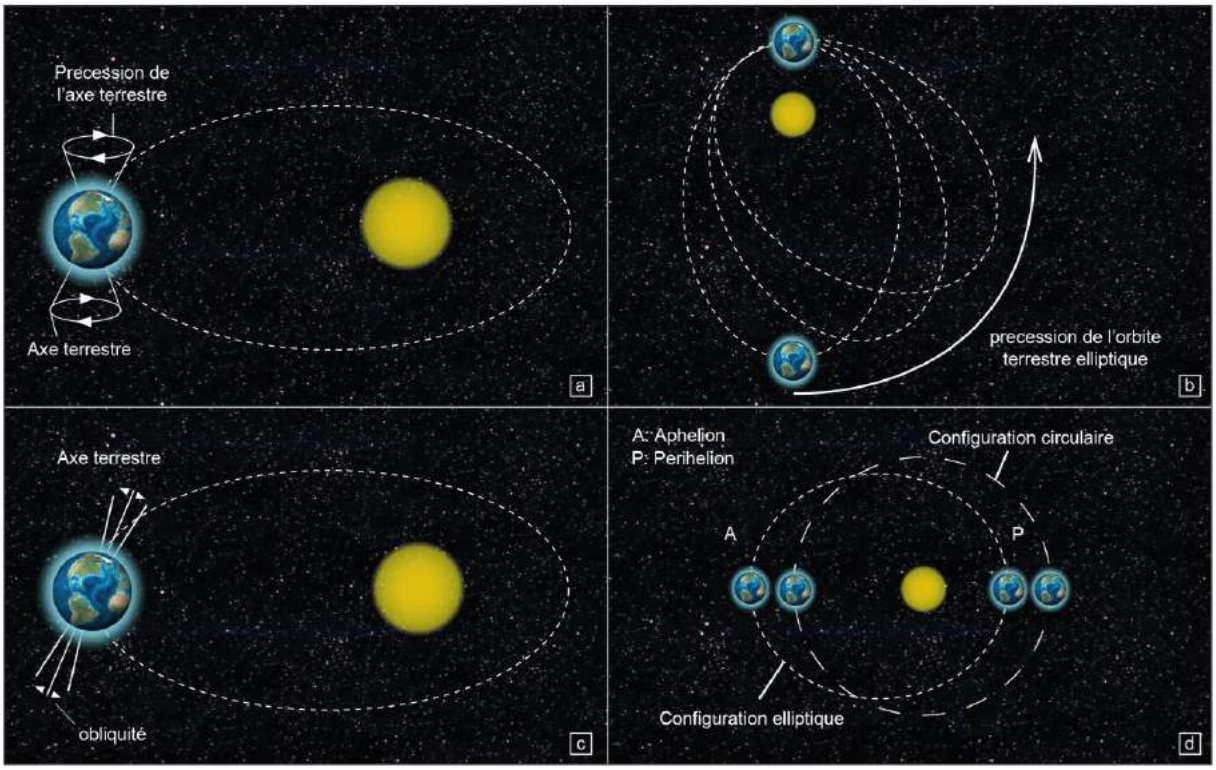


Figure II-A.1 Les paramètres orbitaux terrestres: a) Précession axiale; b) Précession du périhélie; c) Obliquité et d) Excentricité, *modifié d'après Martinez (2013).*

De façon plus précise, les variations des cycles orbitaux modulent l'insolation terrestre et impactent le climat selon deux modalités :

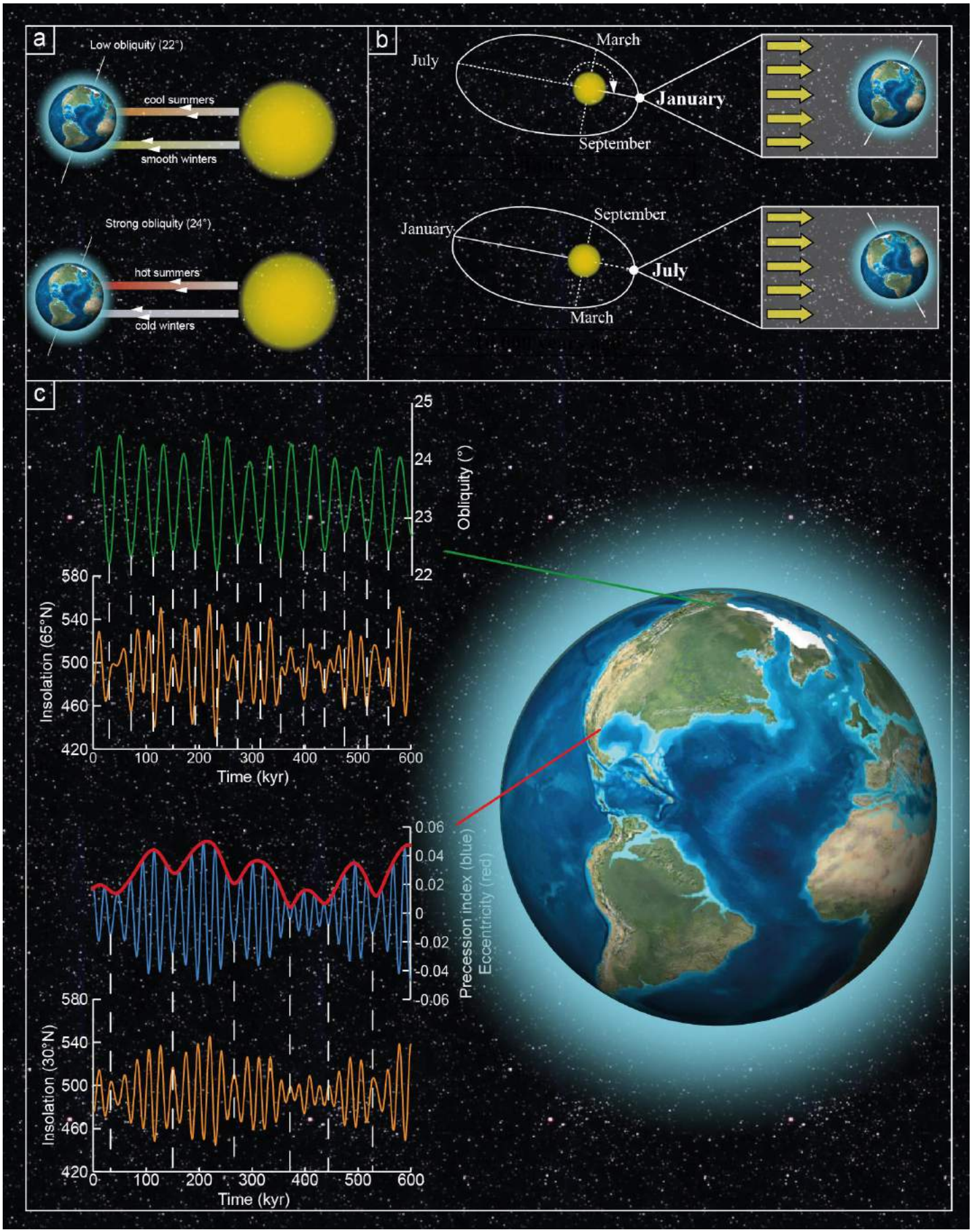
- Les variations de l'obliquité terrestre contrôlent les différences d'insolation entre les hautes et les basses latitudes au cours de l'année, modulant de ce fait le contraste saisonnier. L'obliquité détermine également la position latitudinale des tropiques et des cercles polaires (respectivement égaux à la valeur de l'obliquité et à 90° moins la valeur de l'obliquité) et est à l'origine de la durée du jour et de la nuit en un point donné du globe. L'impact de l'obliquité est plus important là où le contraste saisonnier est le plus fort, c'est à dire aux hautes latitudes (**Berger et Loutre, 1991 ; Berger et Loutre, 2004 ; Loutre *et al.*, 2004 ; Figure II -A.2**).

- La quantité d'énergie reçue par jour à un point du globe est variable au cour de l'année et dépend de la précession (**Berger et Loutre, 2004 ; Loutre *et al.*, 2004**). L'orbite terrestre n'étant pas circulaire mais légèrement oblique, il existe un point ou la Terre est plus proche du soleil (périhélie) et un point où elle est éloignée (aphélie). Actuellement, la Terre est au périhélie au mois de janvier, donc durant l'hiver en Hémisphère Nord et l'été de l'Hémisphère Sud. L'hiver est ainsi relativement doux (durée du jour courte et insolation forte) dans l'Hémisphère Nord tandis que l'été est chaud dans l'Hémisphère Sud (durée du

jour longue et insolation forte). Un demi-cycle de précession avant (environ 10 ka), la situation était inverse : le périhélie avait lieu durant l'été de l'Hémisphère Nord, augmentant ainsi le contraste saisonnier de cet Hémisphère, au contraire de l'Hémisphère Sud. Ce cycle de précession est par ailleurs modulé par l'excentricité, qui en faisant varier la géométrie de l'orbite, module le contraste saisonnier des deux hémisphères. Les cycles de précession et d'excentricité sont très bien exprimés aux basses latitudes (**Berger et Loutre, 1991 ; Figure II -A.2**).

Page suivante :

Figure II-A.2 Impacts des paramètres orbitaux sur la répartition de l'insolation: a) Impact de l'obliquité sur le contraste saisonnier; b) Impact de la combinaison précession/excentricité sur le contraste saisonnier; c) Répartition géographique de l'influence de l'obliquité et de la combinaison précession/excentricité sur l'insolation. La courbe de l'excentricité (rouge) forme une enveloppe sur laquelle évolue l'indice de précession. Ceci représente la modulation d'amplitude de la précession par l'excentricité. Cette modulation évolue nettement sur des périodes d'environ 100 ka et 400 ka, *modifié d'après Martinez (2013).*


a
Low obliquity (22°)
cool summers
smooth winters
Strong obliquity (24°)
hot summers
cold winters
b
March
July
January
September
January
September
July
March
c
Obliquity (°)
25
24
23
22
Insolation (65°N)
580
540
500
460
420
0
100
200
300
400
500
600
Time (kyr)
Precession index (blue)
Eccentricity (red)
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
-0.04
-0.06
Insolation (30°N)
580
540
500
460
420
0
100
200
300
400
500
600
Time (kyr)

L'enregistrement des paramètres orbitaux dans les sédiments a été pour la première fois démontré par **Hays *et al.* (1976)** dans l'étude de l'évolution du $\delta^{18}O$, de la température et de l'abondance en radiolaires des sédiments marins du Pléistocène. Depuis, de nombreuses études ont montré que les paramètres orbitaux pouvaient s'enregistrer dans les sédiments (**Figure II -A.3**). Les mécanismes à l'origine de cet enregistrement sont décrit dans la **Partie A.2.**

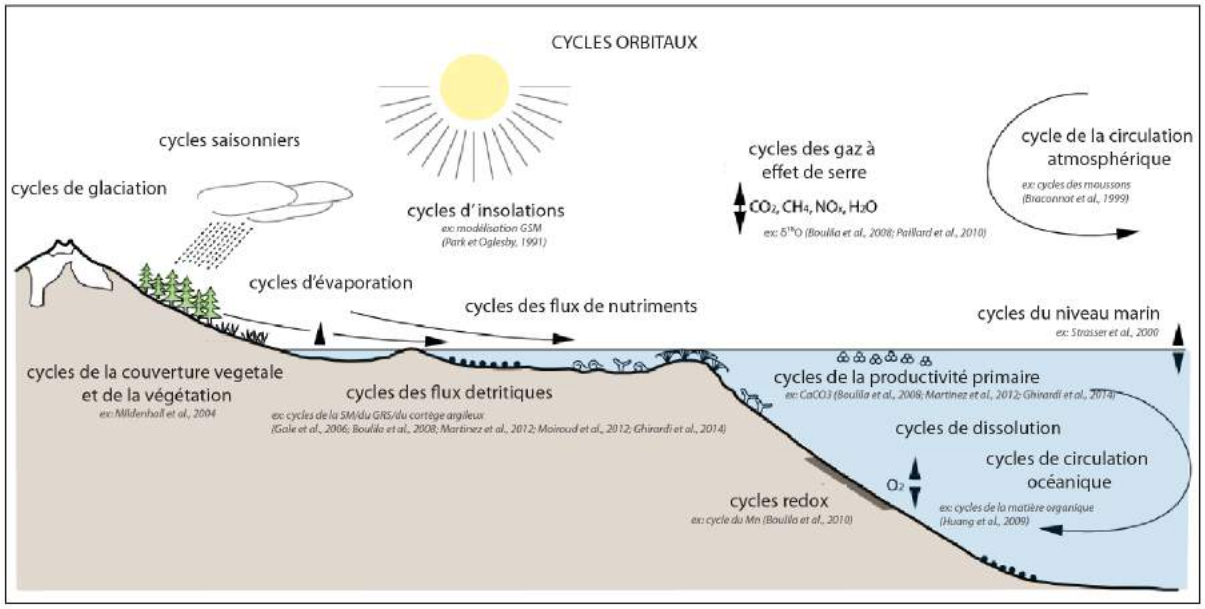


Figure II-A.3 Enregistrement des cycles orbitaux dans les paramètres contrôlant la sédimentation et exemples d'enregistrement de proxies associés, *modifié d'après Strasser et al. (2006).*

A.1.1.2. Variation de l'activité solaire

L'activité solaire, exprimée en $W.m^{-2}$, impacte également le climat terrestre (**Beer *et al.*, 2000**). Ses conséquences sont reconnues sur les températures et sur les vents stratosphériques, et sur le déplacement des cellules convectives (**Haigh, 1996**). Les modulations de l'activité du Soleil induisent des variations de son champ magnétique qui modifient le climat terrestre. En effet, lorsque l'activité solaire est élevée, le champ magnétique solaire s'étend jusqu'à l'espace interplanétaire et ainsi protège la Terre des rayons cosmiques. Pendant ces périodes d'intense activité solaire, la quantité de rayonnements ultraviolets (UV) absorbés par la Terre s'accroît et se traduit par une augmentation des températures et une intensification de la force des vents stratosphériques. Ces vents ont une influence sur le déplacement des jets troposphériques, qui déterminent l'extension et l'emplacement des cellules convectives de Hadley (**Haigh, 1996**).

Sur des échelles de temps historiques, c'est l'observation des variations de taches solaires qui a permis de reconstituer la variabilité de l'activité solaire (**Hoyt et Schatten, 1998**). Pour les périodes de temps antérieures, les variations d'activité solaire ont été reconstituées par la mesure des variations isotopiques de carbone 14 (^{14}C). En effet, le ^{14}C résulte de la décroissance de l'azote 14 (^{14}N) dans la haute atmosphère sous l'influence des rayons cosmiques. Ce mécanisme provoque des variations de production de ^{14}C. Sur le long terme, l'observation des variations des isotopes cosmogéniques a été utilisée pour la reconstitution de l'activité solaire (**Bard *et al.*, 1997**). Cependant, il a été montré que les variations du cycle du carbone peuvent influencer l'enregistrement des variations de ^{14}C d'origine cosmogénique (**Broecker, 1997**). Le couplage des

variations d'enregistrement de cet isotope avec les enregistrements d'un autre isotope cosmogénique, le béryllium 10 (^{10}Be), dans les carottes de glace a permis de résoudre ce problème et de reconstituer l'activité solaire (**Bard *et al.*, 1997 ; Hoyt et Shatten, 1997**).

Il a ainsi été remarqué que cette activité solaire varie suivant des cycles réguliers. Ont été identifiés les cycles de périodes égales à 11 ans, connus sous le nom de cycles de Schwabe, leurs harmoniques à 22 ans (cycles de Hale), les cycles à 90 ans (cycles de Gleisberg), les cycles à 211 ans (cycle de Suess) et les cycles de périodes comprise entre 2200 ans et 2500 ans (cycles de Hallstatzeit ; **Weedon, 2003** ; **Benestad, 2006**).

A.1.2. Modulation de la répartition de la chaleur à la surface de la Terre : mécanismes climatiques impliqués

La variabilité climatique terrestre résulte de la modulation des forçages externes (i.e. l'apport de chaleur par l'insolation et par les modulations de l'activité solaire) par des forçages internes. Ces forçages sont représentés par l'ensemble des mécanismes pouvant transformer le signal initial. Ce sont ces mécanismes qui vont modifier, amplifier ou atténuer le signal initial par l'intermédiaire de moyens physiques tels que les effets seuils, les boucles de rétroactions, les boucles d'hystérésis ou encore l'inertie (**Debret, 2008**).

Par exemple, la différence d'apport de chaleur (forçage externe) entre les latitudes induit un déséquilibre calorique depuis les basses latitudes (excédentaires) vers les hautes latitudes (déficitaires). Ce déséquilibre provoque un gradient latitudinal de températures, ou LTG (Latitudinal Temperature Gradient), entre les hautes et les basses latitudes. Ce LTG impose un rééquilibre de la chaleur à la surface de la Terre, qui se manifeste par la création de transfert de flux de chaleur des basses latitudes aux hautes latitudes. Ces flux se matérialisent par la mise en mouvement de masses d'eaux océaniques, couplées à des transferts de masses d'air atmosphériques. L'intensité de ces transferts d'énergie est dépendante de la quantité de chaleur à répartir (**Raymo et Nisancioglu, 2003 ; Davis et Brewer, 2009**). Il est montré que l'intensité du LTG module la taille et l'emplacement des cellules de Hadley (**Davis et Brewer, 2009**). L'emplacement des cellules de Hadley et leurs dimensions entrainent le déplacement des courant stratosphériques de Jet Stream subtropicaux et modifie l'intensité des tempêtes tropicales (**Morley *et al.*, 2014**). L'emplacement des cellules de Hadley explique également la localisation des régions de mousson (**Davis et Brewer, 2009**). Ainsi, il est proposé qu'un faible LTG provoque le déplacement des moussons vers le pôle (déplacement vers le nord, dans le cas de l'Hémisphère Nord).

L'intensité du LTG est contrôlée premièrement par les variations de chaleur sous l'effet des variations d'intensité solaire et d'insolation. Ce phénomène peut être ensuite amplifié par des phénomènes de rétroactions tels que l'impact des calottes glaciaires. En effet, les calottes ont pour rôle d'augmenter le LTG, amplifiant ainsi les transferts de chaleur et l'intensité des courants océaniques (**Davis et Brewer, 2009**).

La combinaison entre les insolations estivales et le forçage LTG explique la forte empreinte du signal de précession dans les moussons (**Ruddiman, 2006**). Les variations de volume de glace, fortement contrôlées par le paramètre de l'obliquité peuvent également imprimer un fort contrôle de l'obliquité sur les précipitations aux basses latitudes. Enfin, l'intensité solaire étant un des

forçages du LTG, ses fréquences de variabilité sont également enregistrées dans les mécanismes résultant des transferts de chaleur. Il est ainsi montré que les cycles d'activité solaire s'enregistrent dans les sédiments. Les mécanismes impliqués dans les transferts de chaleur, c'est-à-dire les courants océaniques et atmosphériques (dont les cellules convectives), possèdent également leur variabilité propre. C'est le cas des oscillations climatiques de l'atlantique nord (la NAO) ou la variabilité pacifique El Niño (l'ENSO). Ces variabilités du climat influencent à leur tour la formation de masses d'eaux et la variabilité de transport de la chaleur par les océans (**Morley *et al.,* 2011**) avec des fréquences qui leurs sont propres (de 2 à 7 ans). Ces oscillations sont aussi un bon relais des forçages solaires (avec des fréquences de 11, 22 et 90 ans). Il est aussi régulier de détecter ces fréquences dans les sédiments possédant un enregistrement temporel de très haute fréquence tels que les sédiments laminés lacustres (**Glenn et Kelt, 1991**).

A.1.3. La modulation d'enregistrement des paramètres orbitaux dans les sédiments : une information paleoenvironnementale

Nous avons vu (**Partie II-A.2**) que l'enregistrement des cycles propres aux variations d'insolation ou d'intensité solaire dans les sédiments peut attester de l'existence de couplages océan-atmosphère (**Kump *et al.,* 1996 ; Taylor *et al.,* 1998 ; Rittenour *et al.,* 2000 ; Shindell *et al.,* 2001 ; Munoz *et al.,* 2002**). Dans la réalité, les enregistrements sont souvent complexes et les interprétations de ces enregistrements ne sont pas univoques. Il faut effectivement avoir une connaissance précise des différents acteurs impliqués dans la modulation du climat. En effet, des variations des forçages impliqués dans le climat vont modifier l'intensité d'enregistrement des cycles orbitaux. Quelques exemples illustrent ce propos.

A.1.3.1. Une influence des paramètres orbitaux sur le niveau marin ?

Bien que l'excentricité ait une faible contribution dans le bilan radiatif total, ce paramètre a été identifié comme modulant en partie les variations de niveau marin, et les séquences stratigraphiques de 3ème ou 4ème ordre associées, au Jurassique et au Crétacé (= durant le mode *Greenhouse* ; **Strasser *et al.,* 2000 ; Gale *et al.,* 2002 ; Huang *et al.,* 2009 ; Boulila *et al.,* 2010**). Cette modulation est expliquée dans un premier temps par le contrôle des précipitations dépendantes du cycle de la précession notamment par une modulation de la saisonnalité. En modifiant la quantité de précipitations et les stockages d'eau sur les continents la précession modifie le niveau eustatique (**Jacobs et Sahagian, 1993 ; Hinnov et Park, 1999**). La précession étant modulée sur le long terme par l'excentricité, celle-ci s'enregistre alors dans les sédiments. Elle est aussi expliquée par le contrôle de l'excentricité sur les températures qui influencent directement le niveau marin par l'effet du thermo-eustatisme, bien que celui-ci possède de faibles amplitudes de variation (de l'ordre de quelques mètres, **Schulz et Schäfer-Neth, 1997**). Par des contrôles directs du niveau marin sur la sédimentation (variation du niveau de base) ou par l'effet de couplages océan-atmosphère, le cycle de la grande E s'enregistre alors dans certains sédiments marins et continentaux.

En revanche, au Cénozoïque, **Lourens *et al.* (1997)** et **Boulila *et al.* (2011)** proposent que ce soit le cycle de l'obliquité à 1,2 Ma qui contrôle le niveau marin. A cette époque, la calotte glaciaire active est le principal moteur des variations de niveau marin, avec des amplitudes beaucoup plus importantes que le thermo-eustatisme. L'effet du thermo-eustatisme, bien que présent, est donc

masqué par les effets du glacio-eustatisme. En effet, la calotte est influencée par les variations saisonnières d'insolation aux hautes latitudes, alors contrôlées par l'obliquité. Il en résulte un contrôle de la croissance glaciaire par l'obliquité qui, de ce fait, module le niveau marin. Par les mêmes mécanismes que pour l'enregistrement de la grande E, l'obliquité s'enregistre alors bien dans les sédiments marins et continentaux notamment en présence de calotte. Certains proposent même que la dominance de ce cycle dans les enregistrements sédimentaires aux basses et moyennes latitudes soit le reflet de la présence de calotte (**Lourens *et al.*, 1997 ; Xiao *et al.*, 2010 ; Bosmans *et al.*, 2015**).

A.1.3.2. Des modifications du cycle dominant liées à des modifications du système climatique terrestre ?

Dans l'exemple précédent, l'obliquité est la principale période de variabilité glaciaire au Cénozoïque (**Zachos *et al.*, 2001** ; **Huybers et Wunsch, 2005**). Elle est ensuite relayée par l'excentricité depuis 0,8 Ma. Il en résulte un paradoxe : pourquoi, l'excentricité, qui pour rappel, n'est pas le paramètre ayant le plus grand impact dans le bilan radiatif et qui, de plus, s'exprime mieux aux basses latitudes qu'aux hautes latitudes, module-t-elle la croissance de la calotte à partir de 0,8 Ma et au cours de l'Holocène ? Et pourquoi il y a-t-il un changement de cycle dominant ? **Imbrie *et al.* (1993)**, **Shackleton *et al.* (2000)** ou encore **Ruddiman (2003)** ont proposé que ce changement de dominance orbitale soit le résultat de l'apparition d'un acteur plus pesant dans le système climatique: la calotte glaciaire, avec une masse plus importante et donc une inertie plus grande qu'au cours du Plio-Pléistocène inférieur. Par des effets de rétroaction, notamment par l'intervention des gaz à effet de serre (GES) et des couplages océan-atmosphère, la croissance de la calotte va être en partie modulée par le cycle de l'excentricité. Ce changement de dominance de cycles orbitaux entre le cycle de l'obliquité et celui de l'excentricité dans la calotte va, notamment, toujours par les effets de couplage océan-atmosphère, se répercuter à l'échelle du climat global. Il est donc possible d'enregistrer ce changement de dominance orbitale dans les paramètres utilisés pour reconstituer le climat (**Williams *et al.*, 1997 ; Clark *et al.*, 1999**) ou la végétation (**Mildenhall *et al.*, 2004**) aux basses et moyennes latitudes. D'autres exemples de changement d'enregistrement du cycle dominant sont rapportés dans la littérature (**Hinnov *et al.*, 1999**) et sont expliqués par des modifications des acteurs principaux jouant sur le climat (stockage d'eau, modification des courants océaniques et atmosphériques, *etc*).

A.1.3.3. Une sélectivité du cycle dominant enregistré selon les supports ?

L'enregistrement des paramètres orbitaux dans la sédimentation est ainsi sous contrôle des forçages du climat. Il est donc possible, de par l'enregistrement et l'expression de ces paramètres, d'en déduire les forçages régissant le climat au moment de l'enregistrement. Pourtant, dans certains cas, l'interprétation peut s'avérer complexe. C'est ce que montrent les études de **Snidermann *et al.* (2007)** et **Van Vugt *et al.* (2001)**. L'étude de **Snidermann *et al.* (2007)** montre que certains groupes de végétaux ont des dynamiques qui répondent aux paramètres climatiques avec une fréquence égale à celle de la précession (les végétaux des forêts humides et des milieux dits « fermés ») tandis que d'autres répondent à l'excentricité (les végétaux de milieux dits « ouverts »). **Van Vugt *et al.* (2001)** montrent que, sur un même intervalle de temps et pour une même région, les bassins

carbonatés ont une réponse environnementale directe à la précession, tandis que les bassins silicoclastiques ont une réponse environnementale indirecte à l'excentricité.

Ces quelques exemples permettent de montrer la difficulté d'interprétation de l'enregistrement des cycles orbitaux dans les sédiments mais également la quantité d'informations qui peut découler de leur étude. En effet, l'enregistrement des cycles orbitaux est dépendantes des différents acteurs impliqués dans la machine climatique. Aussi, une modification dans ses mécanismes peut avoir pour conséquence des modifications dans les enregistrements des cycles. Par les mêmes mécanismes, il est possible d'imaginer des conséquences similaires sur l'enregistrement des cycles solaires. En effet, des modifications des forçages internes tels que des modifications des courants océaniques ou le déplacement des cellules convectives, qui relayent les forçages solaires, peuvent également être transcrites dans les sédiments. Ces modifications de flux de masses d'eaux et d'air interviennent sur de longues périodes de temps (de la centaine au millier d'années). Aussi, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude, montrant que des variations d'enregistrement des cycles solaires résultent de variations d'intensité des courants océan-atmosphère ou de déplacement de cellules convectives…

A.2. L'enregistrement des paléoclimats et des paléoenvironnements dans la matière organique sédimentaire lacustre

Le sédiment résulte de l'érosion, du transport et du dépôt de particules minérales et organiques, notamment sous l'effet de processus chimiques et physiques induits par le climat (température, hydrologie). Il est aussi constitué de matières minérales néoformées *in situ* et de MO autochtone. A ce titre, il est le reflet du lieu de dépôt. Potentiel témoignage à la fois des processus climatiques et de l'environnement de dépôt, le sédiment peut être étudié dans sa globalité ou fractionné (la MO et/ou la matière minérale). L'étude de la matière minérale apporte des informations sur les processus climatiques à l'origine de leur formation ou de leur transport (ex : la formation de kaolinite sous un climat hydrolysant - **Chamley 1989** - et le transport de grains de quartz par le réseau fluviatile).

La fraction organique peut apporter des informations supplémentaires sur les climats et les écosystèmes. En effet, le climat module les écosystèmes continentaux c'est-à-dire le type de plantes et leur distribution écologique ainsi que les conditions physico-chimiques des environnements lacustres. La MO lacustre est constituée de MO autochtone ou aquatique, composée de matière algaire produite dans le lac, mais aussi de matière allochtone ou terrestre, composée de débris organiques issus de la végétation et des MO des sols du bassin versant de ce même lac. Les sources de MO apparaissent de fait sous contrôle du climat et de l'environnement. Une modification climatique a donc pour conséquence une adaptation du type de plante accompagnée de changements des conditions physico-chimiques dans le lac (**cf. Meyers et Lallier-Vergès, 1999**).

En étudiant la MO des sédiments lacustres, il est possible de reconstituer les écosystèmes, au travers de l'étude des conditions physico-chimiques régnants dans le lac et des évolutions des différents producteurs de MO (i.e. la végétation). Il est également possible de retracer les évolutions du climat. Cette MO lacustre est prospectée à plusieurs échelles spatiales : macroscopique, moléculaire, élémentaire ou isotopique.

A.2.1. Reconstitution des conditions physico-chimiques et de l'environnement de dépôt

A une échelle microscopique, nous constatons qu'une partie de la MO est constituée de particules caractérisables. Le degré de préservation de ces particules organiques renseigne sur les environnements de dépôt. Ainsi, les débris ligno-cellulosiques transparents observés reflètent de faibles degrés de dégradation et sont retrouvés dans des litières tandis que les particules amorphes rougeâtres sont des produits de dégradations caractéristiques des horizons mixtes organos-minéraux des sols. Les particules gélifiées, quant à elles, résultent de la transformation de débris de végétaux supérieurs dans des sols hydromorphes (**Di-Giovanni *et al.*, 1998, 2000 ; Sebag *et al.*, 2006 ;Graz *et al.*, 2010 ; Figure II-A.4**).

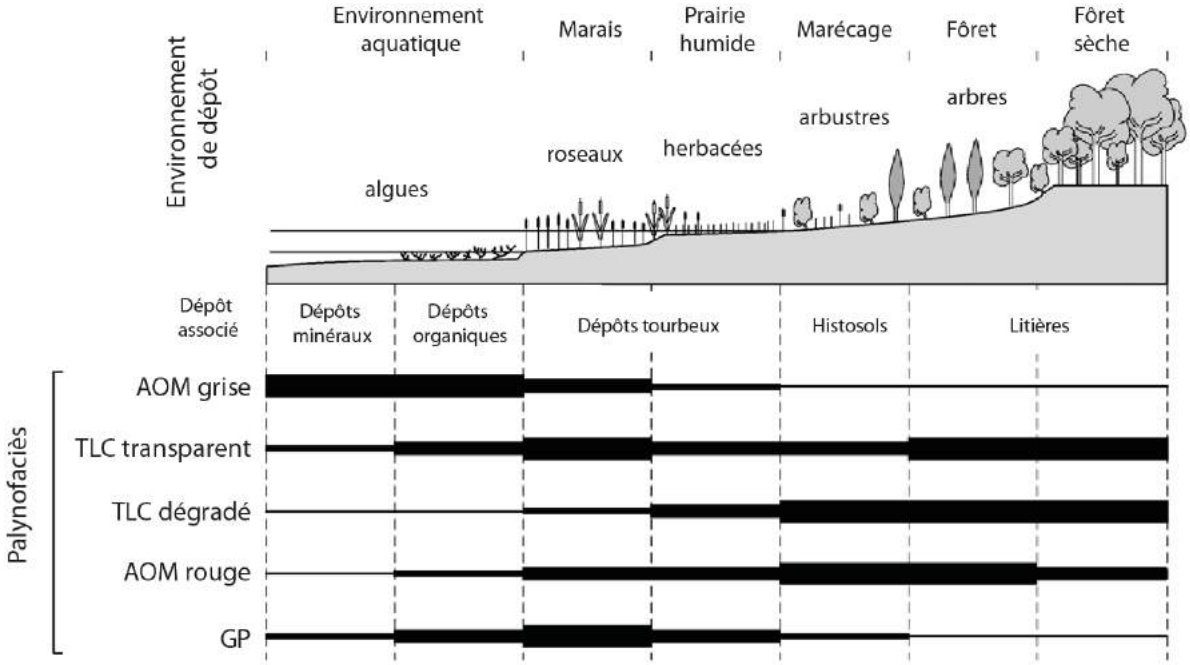


Figure II-A.4 Palynofaciès et environnements de dépôt associés. AOM: matière organique amorphe; TLC: tissus ligno-cellulosiques ; GP: particules gélifiées. *Modifiée d'après Sebag et al. (2006)*.

A une échelle moléculaire, les lipides, qui ne représentent en général que quelques pourcents de la MO totale, peuvent être utilisés comme traceurs de sources ou de processus environnementaux. Ces biomarqueurs (**Cranwell, 1982 ; Simoneit, 2005**) informent sur les sources de MO et les processus diagénétiques qu'elle a subi, permettant la caractérisation de l'environnement de dépôt. Différents squelettes lipidiques constituent ces biomarqueurs. Parmi eux, les *n*-alcanes, les triterpènes pentacycliques (dont les hopanes et les stéranes) et les diterpènes tricycliques. Les *n*-alcanes sont des produits de dégradation de *n*-acides carboxyliques entrant dans la composition des triglycérides, molécules clefs de la membrane cellulaire chez les eucaryotes comme chez les procaryotes. Une différence de longueurs de chaine existe cependant entre les membres de ces domaines : les eucaryotes, et notamment le règne des végétaux, possèdent des longues chaines

(supérieures à 17 atomes de carbone). A l'état non dégradé, les acides carboxyliques des triglycérides des membranes de ces végétaux sont majoritairement composés d'un nombre d'atome pair. Au court de leur dégradation en n-alcanes, ils perdent un atome de carbone et se retrouvent en majorité composés d'un nombre de carbone impair. La dégradation bactérienne affecte préférentiellement les molécules à nombre impair de carbone, si bien qu'un équilibre se crée entre molécules à nombre pair et impair de carbone. Cette information peut être informative du degré de dégradation microbienne. Un indice est classiquement utilisé pour rendre compte de cet état de dégradation : le Carbone Preference Index, ou CPI, défini par **Bray et Evans (1961)**. Cet indice est basé sur la proportion relative de n-alcanes à chaînes impaires sur les chaînes paires. Il se défini selon la formule suivante :

$$CPI=1/2*(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})+1/2*(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})$$

La dégradation des triterpènes pentacycliques (leur degré d'aromatisation, leur capacité à perdre le cycle A ou l'ouverture du cycle C) peut également être informative de conditions physico-chimiques du milieu. Que ce soit l'aromatisation ou la perte du cycle A, il est rapporté que ces phénomènes peuvent avoir lieu précocement, c'est à dire dès la senescence des feuilles (**Spyckerelle, 1975 ; Corbet, 1980 ; Lohmann 1988 ; Trendel *et al.,* 1989**). La perte du cycle A est par exemple attribuée à des phénomènes de photochimie et/ou de photomimétisme par **Trendel (1985)**. Les molécules en résultant, les des-A-triterpènes, sont fréquemment retrouvées dans des sédiments déposés et maintenus en conditions anaérobiques. Ils sont en revanche peu abondants dans des sols temporairement engorgés d'eau et absents des sols aérés. Dans un lac tropical, **Jacob et al. (2007)** proposent que ces molécules se forment durant la saison des pluies dans des conditions subaquatiques et en milieu réducteur.

L'aromatisation est, quant à elle, un phénomène qui peut se produire à partir du cycle A jusqu'au cycle D pour une aromatisation complète des triterpènes pentacycliques ou à partir du cycle B jusqu'au cycle D pour une aromatisation des des-A-triterpènes. Cette aromatisation semble également contrôlée par les agents bactériens (**Spyckerelle, 1975 ; Laflamme et Hites, 1979 ; Corbet et al., 1980 ; Wakeham et al., 1980 ; Chaffee et Fookes, 1988; Lohmann, 1988; Trendel et al., 1989;Wolff et al., 1989 ; Stout, 1992**). Il est remarqué que les composés tétracycliques sont majoritaires en conditions anoxiques tandis que les composés pentacycliques sont présents dans des conditions oxiques (**Hauke, 1994**). Ces constats sont en accord avec les interprétations de **Jacob et al. (2007)** qui proposent que ces molécules soient formées durant une saison sèche, en conditions aériennes.

A.2.2. Informations sur les sources biologiques de la MO

A.2.2.1. La MO autochtone

A une échelle microscopique**,** les sources de la MO sont déduites de la présence de particules spécifiques. Ainsi, les particules amorphes grises sont présentées comme résultant de la production algale (**Tyson, 1995** ; **Batten, 1996 ; Noël *et al.,* 2001 ; Sebag *et al.,* 2006**).

A une échelle moléculaire, les stéranes, lipides constitués de 5 cycles hydrocarbonés, sont majoritairement produits par les cellules eucaryotes. Une proposition de distinction entre une source « phytoplanctonique » et une source « végétaux supérieurs » basée sur le nombre de carbone avait été émise par **Huang et Meinschein (1979)**. Cependant, une attribution plus spécifique a été proposée pour les 4-méthyle-stéranes, qui seraient produits par des organismes phytoplanctoniques (**Volkman, 1986 ; Hauke, 1994**), bien que certain proposent aussi une source bactérienne à ces composés (**Huang *et al.,* 1994**).

A une échelle isotopique, **Meyers et Lallier-Vergès (1999)** proposent que la contribution algaire de la MO lacustre se différencie par des valeurs de $\delta^{13}C$ faibles, et présente même des valeurs proches de celles des plantes à métabolismes C3, aux environs de -27 ‰ à -31 ‰.

A.2.2.2. La MO allochtone

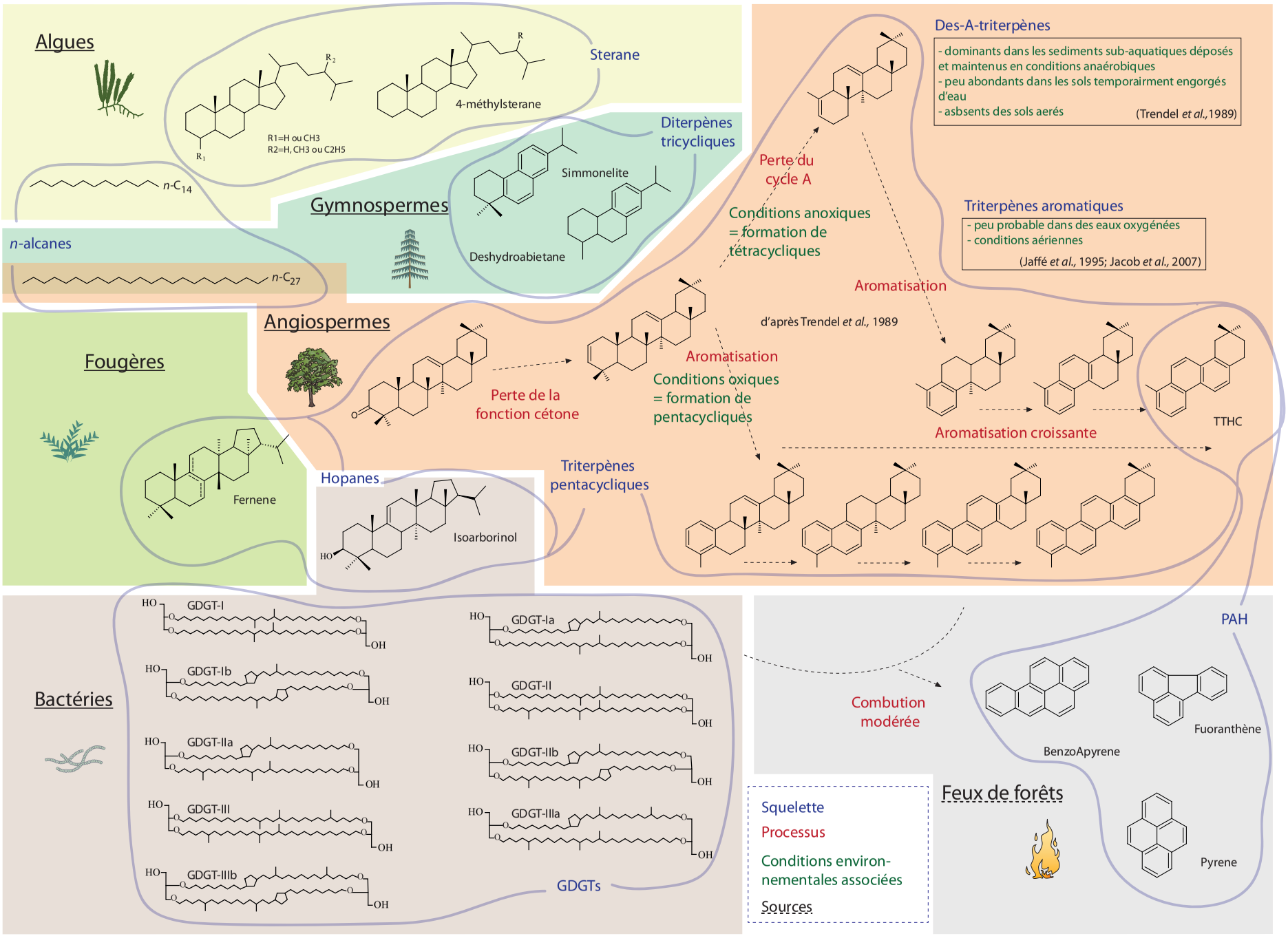
A une échelle microscopique, nous notons que les phytoclastes ligno-cellulosiques, quel que soit leur degré de préservation proviennent et sont caractéristiques de végétaux supérieurs (**Tyson, 1995**), alimentant litières et sols (**Di-Giovanni *et al.,* 1998, 2000 ; Sebag *et al.,* 2006 ; Graz *et al.,* 2010 ; Figure II-A.4**).

A une échelle moléculaire, les biomarqueurs classiquement utilisés dans les études paléoenvironnementales ont pour sources les bactéries, les algues, et les végétaux supérieurs. Leurs squelettes moléculaires permettent de les différencier et de les attribuer aux différents producteurs. Depuis les années 70, de nombreuses études ont tenté d'avancer dans les attributions, ayant pour but d'affecter des types de biomarqueurs à des grands groupes de végétaux ou bien en faisant des études systémiques sur les composés produits par les grands groupes de végétaux (**Figure II-A.5**). Ces études montrent que certains biomarqueurs peuvent être assez spécifiques de familles végétales. C'est par exemple le cas des éthers méthyliques de triterpènes pentacycliques (PTME) qui sont attribués aux *Gramineae* (**Jacob *et al.,* 2005**), des méthoxyserratènes, attribués aux *Pinaceae* (**Le Milbeau *et al.,* 2013**) ou des acétates de triterpényles attribués aux *Asteraceae* (**Lavrieux et al., 2011**).

Parmi les squelettes classiquement identifiés, les *n*-alcanes sont produits par les algues et les cyanobactéries pour les courtes chaînes (inférieures à 19 atomes de carbone, $n < n\text{-}C_{19}$, **Cranwell, 1977**) et par les végétaux supérieurs pour les chaines supérieures à 23 atomes de carbone (**Eglinton *et al.,* 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967**). Il a été remarqué que, au sein même de ces *n*-alcanes à chaîne longue, la distribution permet de distinguer des grands groupes de végétaux supérieurs. Ainsi, les $n\text{-}C_{23}$ et $n\text{-}C_{25}$ sont principalement produits par des plantes émergentes, tandis que les $n\text{-}C_{31}$ et $n\text{-}C_{33}$ sont plutôt produits par les végétaux terrestres (**Ficken *et al.,* 2000**).

Les diterpènes tricycliques et leurs dérivés diagénétiques sont en majorité des produits de dégradation des résines produites par les gymnospermes (**Simoneit, 1977 ; Noble *et al.,* 1985 ; Otto et Simoneit, 2001 ; Otto et Wilde, 2001**).

Figure II-A.5 Sources et environnement de dépôt des biomarqueurs.



Les triterpènes pentacycliques sont des molécules possédant 5 cycles carbonés. Exceptés les dérivés de lupane, les molécules possédant un cycle E à 6 atomes de carbones sont majoritairement produites par les angiospermes (**Cranwell, 1984 ; Logan et Eglinton, 1994**) alors que les hopanes qui possèdent 5 atomes de carbones sur leur cycle E, sont majoritairement produits par les bactéries (**Ourisson *et al.,* 1979 ; Peters *et al.,* 2005**). Les fernanes eux, possèdent une origine discutée entre des bactéries (**Brassell et Eglington, 1983 ; Volkman, 1986**), des *Gramineae* (**Ohmoto *et al.,* 1970**) ou des fougères (**Ageta *et al.,* 1968 ; Paull *et al.,* 1998**).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) sont des composés provenant soit de la dégradation des triterpènes pentacycliques par des agents bactériens (c'est le cas du tétrahydrochrysène ou TTHC), soit de la combustion plus ou moins modérée de bois (**Blumer et Youngblood, 1975** ; **Laflamme et Hites, 1979** ; **Wakeham *et al.,* 1980 ; Hossain *et al.,* 2013**).

A une échelle isotopique, nous notons qu'il existe un fractionnement du carbone et de l'hydrogène propre à chaque taxon. Ainsi, l'abondance d'un taxon au profit d'un autre peut avoir des conséquences sur les valeurs deδ^2H et de δ^{13}C. En effet, **Sachse et al. (2012)** montrent que la physiologie des plantes est l'un des cinq facteurs qui influencent le fractionnement isotopique du deutérium dans les plantes avec la température, la quantité de précipitation, l'histoire de la masse d'air et l'évaporation. Il a été montré que les plantes adaptées à un environnement sec et chaud fractionnent moins que les plantes qui ne sont pas adaptées aux conditions extrêmes. **Chikairashi et Naraoka (2003)** font également la distinction entre les gymnospermes et les angiospermes sur la base de l'observation de la composition isotopique en δ^{13}C des *n*-alcanes. Il est donc possible d'utiliser la signature isotopique en δ^2H et en δ^{13}C des biomarqueurs de végétaux supérieurs afin d'en retracer leurs sources (**Chikaraishi et Naraoka, 2007 ; Seki *et al.,* 2010**). D'ailleurs, il existe une corrélation positive entre le δ^{13}C et le δ^2H, calculés sur les *n*-alcanes spécifiques de végétaux supérieurs, qui rend compte des variations taxonomiques (**Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Bi *et al.,* 2005**).

A.2.3. Informations sur les paléoclimats

L'étude de la MO sédimentaire peut également apporter des informations sur le climat, en l'occurrence, les températures et les conditions hydrologiques. Historiquement, les analyses palynologiques ont pu et peuvent toujours apporter des estimations climatiques intéressantes et variées, bien qu'elles découlent de l'étude du même objet (pollen), et délivrent surtout une information environnementale. Les études isotopiques et moléculaires de la MO permettent depuis peu d'en faire ressortir soit des informations climatiques générales (dépendantes à la fois de la température et des conditions hydrologiques), soit des informations dépendantes uniquement de variations de températures ou de variations de conditions hydrologiques. Ces études se font à des échelles moléculaire ou isotopique.

A.2.3.1. Reconstitutions de tendances climatiques générales

Le type de *n*-alcanes produit peut être informatif des conditions climatiques. Les *n*-alcanes entrent dans la composition des cires épicuticulaires et tiennent un rôle de protection des cellules des feuilles contre des agents dégradants physiques (abrasion par le vent, insectes, ultraviolets) mais aussi chimiques (lixiviation ; **Eglinton et Hamilton, 1967**). Ils possèdent également un rôle de

contrôle de l'équilibre hydrologique des cellules foliaires. A ce titre, il a été remarqué que la longueur des *n*-alcanes a un lien avec les conditions climatiques : en conditions arides/chaudes, les plantes produisent des *n*-alcanes à longues chaînes (*n*-C_{31-33}), tandis qu'en conditions humides/froides, elles produisent des *n*-alcanes à chaînes plus courtes (*n*-C_{25-27}, Regnery *et al.,* 2013 ; Leider *et al.,* 2013). Remarquons cependant que le type de *n*-alcane produit ne dépend pas uniquement des conditions environnementales, mais aussi de l'ontogénèse (Lockheart *et al.,* 1977 ; Sachse *et al.,* 2009) et de la famille de plante (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Schwark *et al.,* 2002). L'indice **ACL** (Average Chain Length) permet de discuter de l'évolution de ces longueurs de chaînes. Cet indice est calculé comme suit:

$$ACL= (23*C_{23}+25*C_{25}+27*C_{27}+29*C_{29}+31*C_{31}+33*C_{33}) / (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})$$

La quantité de *n*-alcanes produits par les plantes est également source d'information environnementale. Il a été remarqué que la quantité de *n*-alcanes fluctue au cour de l'année et est corrélée au degré de stress hydrique subit par la plante (Gulz *et al.,* 1991 ; Rieley *et al.,* 1995 ; Teece *et al.,* 2008).

A.2.3.2. Reconstitution des températures

Les tetraéthers à chaines alkyles ramifiées (GDGTs pour Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers) sont des molécules produites par les bactéries (Damsté *et al.,* 2000 ; Weijers *et al.,* 2006). Bien que leurs sources précises fassent largement débat dans la communauté, elles sont très largement utilisées dans un but de reconstitutions paléoclimatiques. En effet, il a été remarqué que leur degré de cyclisation (calculé par l'indice **CBT**, pour Cyclisation index of Branched Tetraether) et de méthylation (calculé au travers de l'indice **MBT**, pour Methylation index of Branched Tetraether) sont directement liés au pH et à la température (Weijers *et al.,* 2007). Des équations de calibrations, basées sur les corrélations entre températures, pH, MBT et CBT ont ensuite été produites à partir d'analyses *in situ* dans différents lieux du globe et sur plusieurs substrats (sols, sédiments ; Weijers *et al.,* 2007 ; Tierney *et al.,* 2010 ; Pearson *et al.,* 2011 ; Loomis *et al.,* 2012 ; Peterse *et al.,* 2012 ; Günther *et al.,* 2014). Les indices MBT et CBT des GDGTs sont utilisés dans le calcul des équations de températures. Ces indices sont calculés comme suit :

- MBT = [1022+1020+1018] / ([1050+1048+1046] + [1036+1034+1032] + [1022+1020+1018]) (Weijers *et al.,* 2007)
- MBT' = [1022+1020+1018] / ([1050+1048+1046] + [1036+1034+1032] + [1022]) (Peterse *et al.,* 2012)
- CBT = -log ([1034+1020] / [1036+1022]) (Weijers *et al.,* 2007)

Quelques-unes des équations de températures (températures moyennes annuelles, ou MAAT pour Mean Annual Air Temperature), basées sur les abondances relatives ($ab_{relatives}$) des GDGTs sont définies comme suit :

- T°C = (MBT-0.122-0.187 x CBT)/0.02 (Weijers *et al.,* 2007)
- T°C = 0.81-5.67 x CBT+31.0 x MBT' (Peterse *et al.,* 2012)
- T°C = 50.47 – 74.18 x $ab_{relatives}$ [1050]-31.6 x $ab_{relatives}$ [1036] -34.69 x $ab_{relatives}$ [1022] (Tierney *et al.,* 2010)

- T°C = 22.77 -33.58 x $ab_{relatives}$ [1050] -12.88 x $ab_{relatives}$ [1036] -418.5 x $ab_{relatives}$ [1032] + 86.4 x $ab_{relatives}$ [1020] (**Loomis *et al.*, 2012**)
- T°C = 47.4-53.5 x $ab_{relatives}$ [1050] – 37.1 x $ab_{relatives}$ [1036] – 20.9 x $ab_{relatives}$ [1022] (**Pearson *et al.*, 2011**)
  T°C = (-3.84+9.84 x CBT) + (5.92 x MBT') (**Günther *et al.*, 2014**)

Le choix de leur utilisation sera discuté dans la partie discussion de ce manuscrit (**Partie IV-C**).

A.2.3.3. Reconstitution des conditions hydrologiques

Il a été montré (**Sachse *et al.*, 2012**) que le δ^2H des *n*-alcanes des végétaux supérieurs (les *n*-alcanes à chaînes carbonées supérieures à 23 atomes de carbone) est positivement corrélé aux quantités de précipitations annuelles (**Polissar et Freeman, 2010**). En effet, à une latitude et à une distance à la source d'évaporation constante, l'eau des précipitations va s'enrichir en deutérium lorsque celles-ci augmentent (**Gleixner et Mügler, 2007**).

Les valeurs de δ^2H des *n*-alcanes produits par les plantes dépendent du δ^2H des eaux de précipitation, du fractionnement dû à l'effet de l'évapotranspiration (sous contrainte de la température), puis d'un fractionnement biosynthétique (**Sachse *et al.*, 2012**).

Le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes produits par les végétaux supérieurs peut également être le reflet des processus météoritiques. En effet, la composition isotopique des *n*-alcanes est dépendante de la composition isotopique du $\delta^{13}C$ atmosphérique ainsi que du fractionnement propre à la plante, dépendant des conditions externes (climatiques). Ainsi, et en dehors de la distinction entre les métabolismes C3 et C4 qui fractionnent différemment le carbone (**cf. Partie II-B.2.2**), il a été remarque que dans des conditions chaudes et sèches, les plantes n'ouvrent leurs stomates qu'à certains moments de la journée et ne font pas de fractionnement intense entre les deux isotopes. En revanche, dans des conditions plus humides, les plantes ouvrent plus longtemps leurs stomates dans la journée et sélectionnent préférentiellement l'isotope léger (**Farquhar *et al.*, 1989**).

B. Méthodes

Nous présenterons les méthodes d'identification et de description de la MO sédimentaire dans une première partie. Nous enchainerons sur les méthodes de prospections des niveaux laminés lacustres dans une deuxième partie. Nous terminerons par un exposé des détections par analyse spectrale des fréquences orbitales et solaires et du principe de la calibration orbitale dans une troisième et dernière partie.

B.1. Analyses du contenu organique

Dans cette partie sont expliquées l'analyse du contenu organique par pyrolyse Rock-Eval, puis les méthodes d'identification des particules (palynofaciès), l'identification et la quantification des biomarqueurs et enfin la mesure de la composition isotopique de la MO totale et de composés spécifiques.

B.1.1. La pyrolyse Rock Eval

La pyrolyse Rock-Eval est une méthode d'analyse utilisée pour les études prospectives qualitatives et quantitatives de la MO et développée par l'Institut Français du Pétrole (IFP, **Espitalié *et al.*, 1977, 1985 ; Behar *et al.*, 2001**). Au total, 169 échantillons ont été analysés par cette méthode dans ce travail. Sur ces 169 échantillons, une vingtaine ont été analysés par Rachel Boscardin (Technicienne, ISTO). Ces échantillons complètent les 110 échantillons analysés en amont de ce travail (**Fozzani, 2011**).

L'objectif est de caractériser rapidement la MO totale, à partir d'un échantillon de roche broyée, par une pyrolyse et une oxydation de la MO contenue dans l'échantillon. Elle apporte trois informations essentielles à la caractérisation de la MO :

➔ La quantité totale de carbone organique

Elle permet de mesurer la quantité de carbone organique totale dans l'échantillon (COT, en % de la masse de l'échantillon étudié, **Espitalié *et al.*, 1985**).

➔ Le degré de maturité thermique

Le degré de maturité thermique est mesuré par le Tmax (en °C) qui est la température mesurée au maximum de craquage des composés hydrocarbonés (**Espitalié *et al.*, 1985**).

➔ Le type de MO

Les indices d'hydrogène (**IH**, mesuré en milligramme d'hydrocarbures libres par gramme de COT) et d'oxygène (**IO**, mesuré en milligramme de CO_2 par gramme de COT) sont représentatifs des rapports atomiques H/C et O/C qui permettent de caractériser rapidement le type de MO dans un diagramme qualifié de pseudo-Van Krevelen (**Figure II-B.1**, **Espitalié *et al.*, 1977, 1985**).

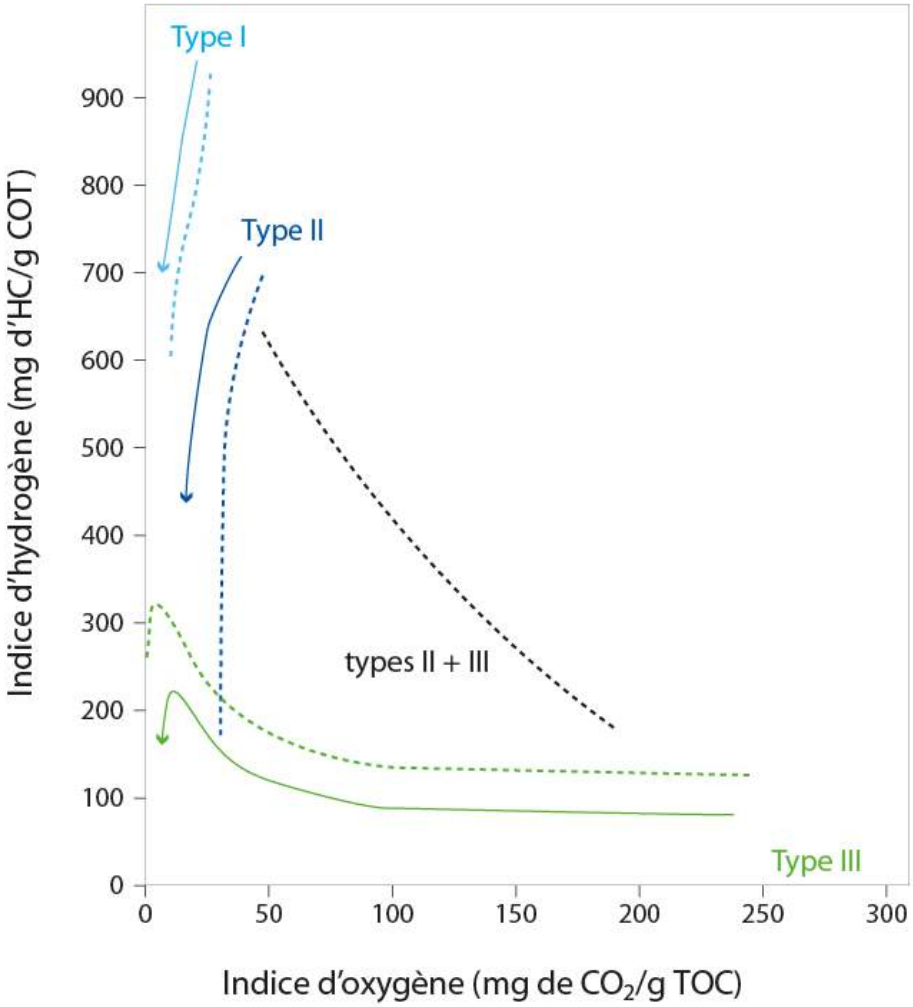


Figure II-B.1 Diagramme pseudo-Van Krevelen, modifié d'après Espitalié *et al.* (1985)

Pour réaliser cette analyse, l'échantillon doit être au préalable séché et broyé. 80 mg de poudre sont pesés et insérés dans des nacelles. Cette poudre est ensuite chauffée selon des paliers de température d'abord dans un four à pyrolyse puis dans un four à combustion. L'analyse est effectuée sur un pyrolyseur Rock-Eval 6 Turbo (Behar *et al.*, 2001) à l'ISTO. Les effluents produits lors de l'augmentation de température sont mesurés en continu par une cellule FID (Flame Induced Detector) pour les composés hydrocarbonés) et deux cellules Infra-Rouge (pour le CO et le CO2) durant la pyrolyse, et par deux cellules Infra-Rouge pour le CO et le CO_2 émis lors de la combustion et permettent de calculer les paramètres précédemment décrits (Espitalié *et al.*, 1985 ; Behar *et al.*, 2001 ; Figure II-B.2). Le **COT** correspond à la somme du carbone organique pyrolysable (PC, calculé par intégration des pics S1, S2, S3, S3CO et S3'CO) et du carbone organique résiduel (RC, issu de la phase d'oxydation et intégrant les valeurs d'intégration des pics S4CO et $S4CO_2$). Le **Tmax** est la température enregistrée au sommet du pic S2. L'**IH** est la quantité d'hydrocarbures libérée pendant la phase de pyrolyse, elle correspond à l'intégration du pic S2. L'**IO** correspond à la quantité de CO et de CO_2 libérée pendant la pyrolyse, correspondant à l'intégration des pics S3CO et $S3CO_2$.

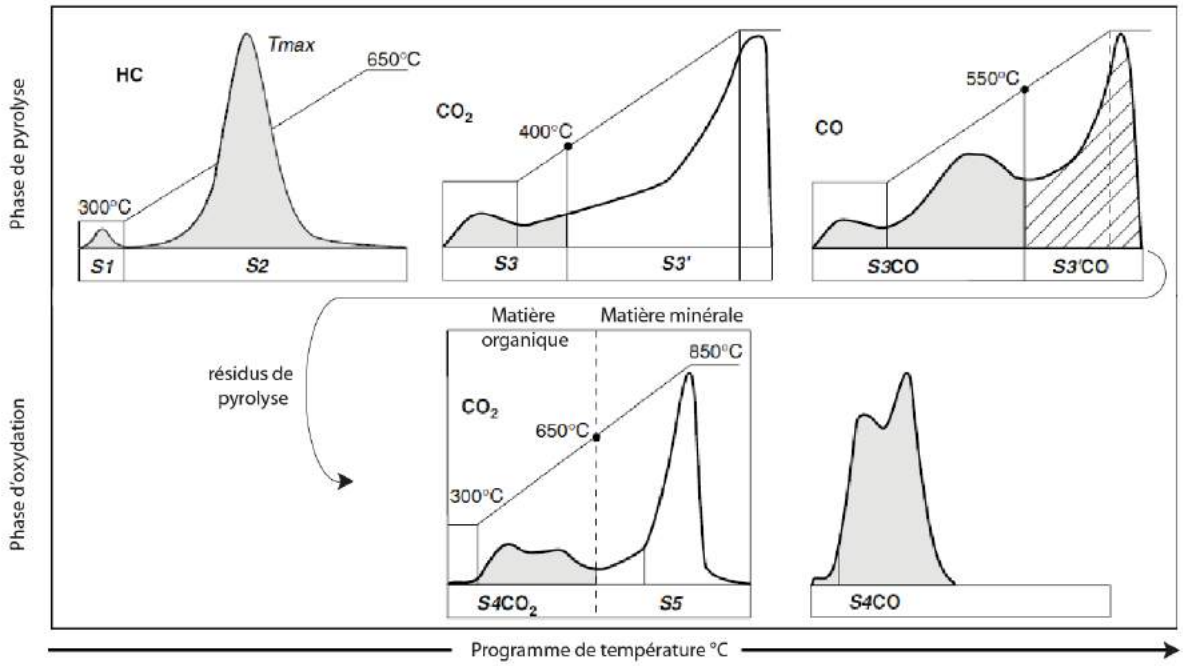


Figure II-B.2 Courbes et bornes d'intégration des paramètres Rock Eval, modifié d'après Behar *et al.* (2001).

B.1.2. Le comptage palynofaciès

Le palynofaciès est une méthode d'observation et de comptage de particules organiques, initialement développée par les palynologues (Combaz, 1964). Les particules sont classées en fonction de leur couleur, de leur texture et de leur forme (Tyson, 1995).

L'objectif de ce comptage est de caractériser les sources de la MO, leurs contributions respectives au sédiment, et l'environnement de dépôt associé.

Afin de permettre l'identification et le comptage des particules, les échantillons subissent un traitement chimique, permettant l'élimination de la phase minérale puis les échantillons sont montés sur des lames et analysés au microscope. Les lames ainsi montées sont observées au microscope en lumière transmise et réfléchie et sont également excitées par lumière ultraviolette. Les critères de distinction des particules sont les suivant :

- La **matière organique amorphe grise** (MOAg) se présente sous forme d'amas grisâtres à bords diffus. Elle est grisâtre en lumière transmise et réfléchie et peut arborer une très forte fluorescence après excitation sous ultraviolets (Figure II-B.3.a) ;
- Les **particules opaques** (PO) sont des particules qui apparaissent opaques en lumière transmise et présentent une forte réflectance en lumière réfléchie, parmi ces particules se distinguent par la structure plusieurs classes (Figure II-B.3.b):
    - Les PO à structure allongée ;
    - Les PO à structure conchoïdale ;
    - Les PO à structure complexe ;
    - Les PO éclatant en lumière réfléchie ;
    - Les pyrofusinites ;

- Les **tissus ligno cellulosiques** (**TLC**) sont présents sous plusieurs états de dégradations :
    - Les TLC translucides montrent une structure interne discernable. Ils sont incolores à jaunâtres en lumière transmise et apparaissent noirs en lumière réfléchie (**Figure II-B.3.d**) ;
    - Les TLC marrons-rouges sombres présentent une légère réflectance en lumière réfléchie ;
    - Les TLC dégradés et gélifiés sont rouges-orangés en lumière transmise et réfléchie (**Figue II-B.3.e**) ;
- la **matière organique amorphe rougeâtre** (MOAr) est représentée par des particules ne possédant aucune structure interne. Elles sont présentent sous plusieurs états de dégradations (**Figure II-B.3.c**):
    - la MOAr brune-claire possède une légère réflectance en lumière réfléchie ;
    - la MOAr brune foncée possède une réflectance prononcée en lumière réfléchie ;
    - la MOAr gélifiée est orangé-rouge en lumière transmise et réfléchie ;
    - la MOAr opaque possède des contours diffus en lumière transmise et réfléchie ;
- La **pyrite** apparait opaque en lumière transmise et présente un fort éclat en lumière réfléchie. Elle peut aussi présenter des formes rhomboïdales caractéristiques ;
- Les **débris gélifiés** sont des particules aux contours francs qui apparaissent orangés-sombres en lumière transmise et orangés-sombres en lumière réfléchie (**Figue II-B.3.f**) ;
- Enfin, quelques **pollen et spores** peuvent été identifiés. Ils ont des formes arrondies spécifiques des essences les ayant produits et sont de teinte orangé-sombre.

Pour réaliser cette analyse, des lames sont préparées. Dans un premier temps, entre 2 et 10 g d'échantillons concassés (obtention d'une granulométrie de 2.5 mm) sont placés dans des béchers en téflon et subissent une première attaque acide à l'aide de 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à 36% pour éliminer les carbonates. A la fin de l'effervescence, les échantillons sont rincés abondamment à l'eau distillée. Ils sont ensuite laissés décanter entre 30 minutes et 2 heures afin d'en éliminer le surnageant. Puis ils sont de nouveau attaqués par 50 ml d'acide fluorhydrique (HF) afin d'éliminer les silicates. La réaction doit durer au minimum 12 heures. Cette réaction a pour effet une production de fluosilicates. Ces fluosilicates sont éliminés par une nouvelle attaque à l'HCL à 36% chauffée à 80°C pendant 2 heures. Après avoir éliminé le surnageant, les échantillons sont de nouveau rincés à l'eau distillée jusqu'à retrouver un pH neutre. Le résidu total de ces opérations est ensuite monté entre une lame et une lamelle. 25 lames ont été préparées par cette méthode avec l'aide technique de Marielle Hatton (Technicienne, ISTO).

Les lames ainsi montées sont observées au microscope. Le comptage s'effectue sur le microscope Leica ® DMR XP en lumière transmise ou réfléchie avec l'objectif x 50 sous immersion d'huile et équipé d'un quadrillage de maille élémentaire de 10 micromètres sous l'oculaire. Pour que les comptages soient représentatifs de l'échantillon, il est nécessaire de compter plusieurs plages d'observation. Afin de réduire la quantité de comptages par lame sans en entacher la représentativité, une stabilisation des comptages a été estimée selon la méthode utilisée par **Simonneau (2012)** : si la stabilisation tend vers 1 entre un comptage *n* et un comptage *n+1* pour les principales particules, alors les comptages sont représentatifs de la lame. En moyenne, 15 comptages ont été réalisés par lames. Les particules ont été identifiées sous le contrôle de Christian Di Giovanni et d'Anaëlle Simonneau (MCF, ISTO).

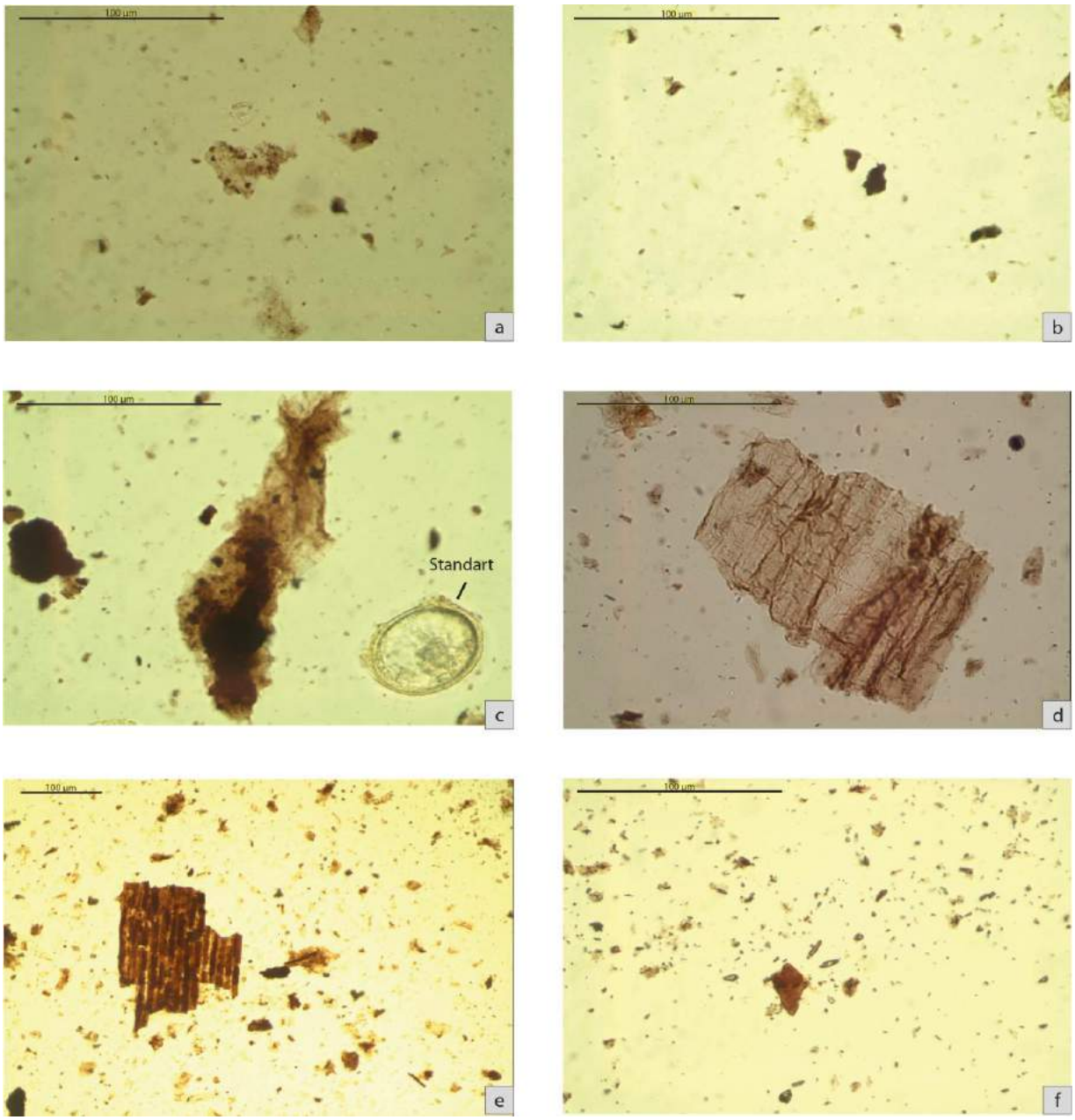


Figure II-B.3. Planche photo de quelques particules comptées : a) MOA grise ; b) Particules opaques ; c) MOAr ; d) TLC translucides ; e) TLC gélifiée et f) débris gélifiés indifférenciés.

B.1.3. Identification et quantification des biomarqueurs lipidiques

L'analyse des biomarqueurs lipidiques est une méthode développée au 20ème siècle face à l'essor des techniques pétrolières. Elle permet une caractérisation fine des composés à l'échelle moléculaire. Ces composés, s'ils sont informatifs d'une source ou d'un processus diagénétique sont appelés biomarqueurs. L'objectif est d'identifier et de quantifier les biomarqueurs lipidiques présents dans les échantillons.

En principe, les molécules sont séparées par chromatographie sur la base de leur polarité et de leur masse. Ensuite les molécules sont fragmentées et ionisées dans le spectromètre qui va estimer la masse de chacun des fragments et leur abondance.

L'identification des biomarqueurs s'est faite grâce aux ions spécifiques des composés fragmentés comparés aux spectres de masses caractéristiques des familles moléculaires reconnus dans la bibliographie et par la co-injection de standard authentiques. La quantification a été possible par l'adjonction d'un standard de concentration connue dans chacune des fractions de chaque échantillon. Les quantités ont été calculées grâce à une règle de trois pour les lipides quantifiés à partir du chromatogramme d'ion total (TIC pour Total Ionic Curent) ou par cette même règle de trois à laquelle s'ajoute la correction par un facteur calculé entre les aires du TIC et celles du chromatogramme d'ions spécifiques, lorsque le lipide a été quantifié à partir de l'appel d'ions spécifiques.

Les échantillons sont au préalable préparés : les fractions lipidiques sont extraites du sédiment total puis séparées et conditionnées.

1) Extraction

Cette extraction a pour but d'isoler les lipides du sédiment.

L'extraction a été effectuée sur 112 échantillons broyés. Au total, entre 2 et 10 g (dépendant de la quantité de COT) d'échantillon ont été nécessaires à l'extraction. L'extraction s'est faite par l'utilisation d'un extracteur automatique (Accelerated Solvent Extractor ou ASE 200, Dionex©) avec l'aide d'un mélange de solvant : le Dichlorométhane (DCM) et le méthanol à un rapport volumique de 9 pour 1 (noté 9:1 v/v). L'extraction se fait à 90°C durant trois phases « statiques » pendant 20 min, entre lesquelles le système est rincé (flush). Les extraits totaux sont séparés en 2 aliquotes.

112 des premiers aliquotes sont préparés pour l'identification et la quantification des biomarqueurs lipidiques par chromatographie gazeuse couplée au spectromètre de masse (GC-MS pour gas chromatography-mass spectrometry). 48 du second aliquote sont préparés dans l'objectif de l'identification et de la quantification des GDGTs par HPLC-MS pour (*high performance liquid chromatography/mass spectrometry*).

2) La séparation

Cette séparation a pour objectif de séparer les lipides neutres des lipides à fonctions acides et des lipides polaires. Une seconde séparation des lipides neutres est ensuite effectuée afin de séparer les lipides aliphatiques, à fonction aromatiques et à fonction cétone des lipides polaires. La séparation des 112 échantillons du premier aliquote se fait donc en deux étapes: une première séparation en fractions neutres, acides et polaires puis une seconde séparation de la fraction neutre.

Le principe des séparations résulte en une chromatographie sur colonne, effectuée automatiquement par l'utilisation d'un automate ASPEC GX-271 (Gilson).

La première séparation se fait sur des colonnes de silice greffée de groupements aminopropyle. La fraction neutre est éluée par adjonction du mélange de solvant DCM:isopropanol (2:1 v/v) et la fraction acide par de l'éther après l'acidification de la colonne au préalable par le mélange éther:acide formique (9:1 v/v). La faction neutre subit ensuite une seconde séparation sur colonne de silice de type Kieselgel préalablement préparée par activation de la silice (chauffe pendant 24 heures à 110°), puis par désactivation avec 5% d'eau ultra pure. Après dépose de la fraction neutre sur les colonnes, l'élution des composés aliphatiques et cycliques hydrocarbonés se fait par l'adjonction d'heptane, l'élution des composés aromatiques par l'ajout du mélange heptane:toluène

(1:1) et celle de la fraction cétone par l'ajout du mélange heptane:acétate d'éthyle 19:1 puis 9:1. Les fractions sont séchées puis dissoutes dans du toluène en vue de leur analyse par GC-MS. Le 5α-cholestane est ajouté comme standard interne dans chaque fraction avant analyse par GC-MS.

Sur les 48 échantillons du second aliquote, l'objectif est de séparer la fraction contenant les GDGTs des autres fractions. Pour cela, les extraits totaux sont séparés en une fraction apolaire par adjonction de DCM et une fraction polaire par ajout du mélange DCM:méthanol (1:1, v/v) sur une colonne d'alumine activée. La fraction polaire est ensuite séchée puis dissoute dans un mélange hexane:isopropanol (99:1). Elle est ensuite centrifugée 1 minute à 7000 tours par minute avec une mini centrifugeuse Eppendorf MiniSpin. Le surnageant est ensuite collecté et conditionné dans des flacons en vue de leur analyse par HPLC-MS. L'ajout de standard interne synthétisé selon **Svenson et Thomson (1998)** de concentration 0,02 mg/ml est effectué à la fin de cette étape de préparation.
Les deux séparations présentées ci-dessus sont résumées dans la **Figure II-B.4**.

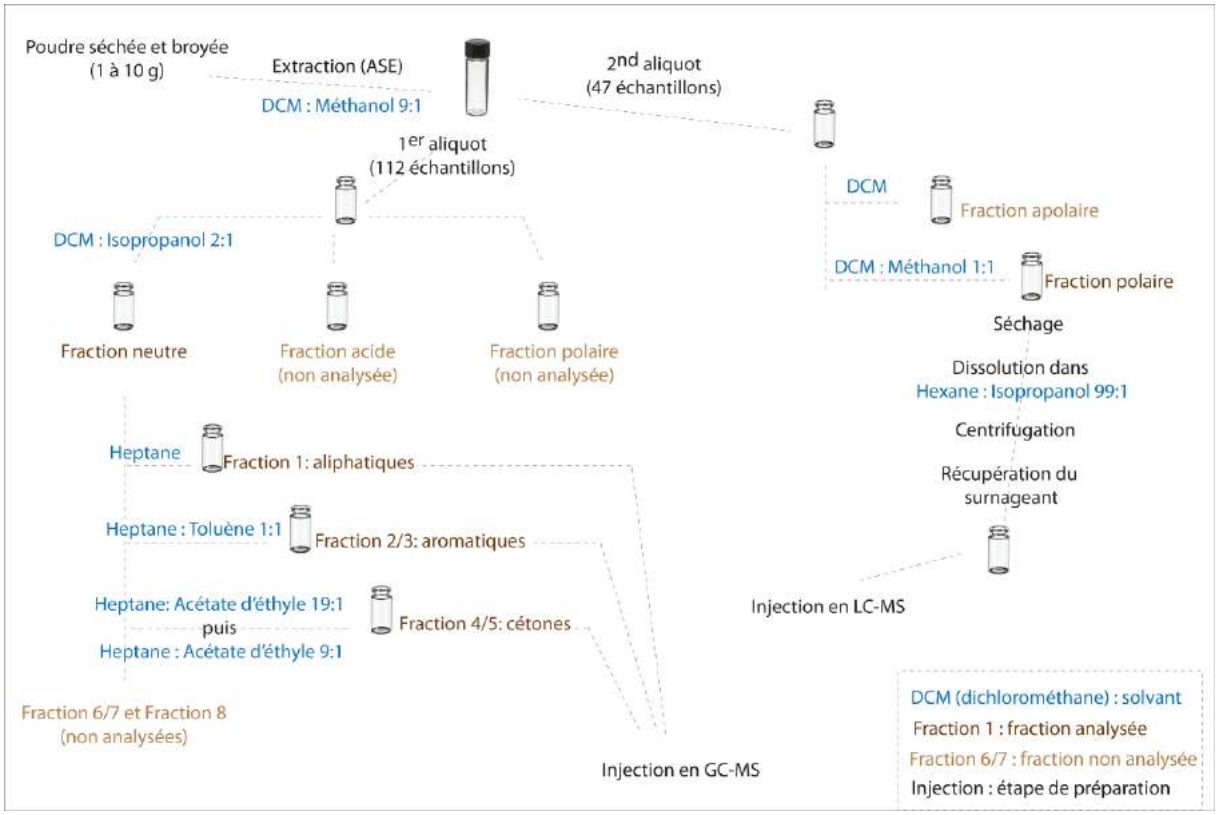


Figure II-B.4 Protocole de séparation des fractions organiques.

- L'analyse par GC-MS

Elle est réalisée pour les 112 fractions aliphatiques, aromatiques et cétones du premier aliquote par avec un chromatographe en phase gazeuse TRACE couplé à un spectromètre de masse Polaris GCQ (Thermo-Finnigan). La chromatographie est réalisée dans une colonne capillaire de 30 m x 0.25 mm. La programmation du four de chromatographie est la suivante : dans un premier temps, la température est montée à 40°C pendant 1 minute puis elle augmente de 40°C à 120°C à 30°C/minute puis de 120°C à, 300 °C à 5°C par minute et enfin reste à 300°C pendant 30 minutes. Un volume de 2 µl d'échantillon est ainsi injecté pour chaque fraction dans l'injecteur, chauffé à 280°C afin d'évaporer le solvant. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur, à un flux de 1 ml/min. Le spectromètre

de masse fonctionne suivant le mode impact électronique à 70 eV d'énergie d'ionisation. Les masses scannées sont comprises entre 50 à 650 daltons (Da).

- L'analyse par HPLC-MS

La préparation des échantillons et les analyses ont été réalisées au laboratoire METIS, à l'UPMC sous l'encadrement d'Arnaud Huguet (MCF, Métis) et avec l'aide technique de Christelle Anquetil (Technicienne, METIS). L'analyse HPLC-MS est effectuée à l'aide du chromatographe liquide haute performance Agilent 1100 équipé d'un injecteur automatique couplé au spectromètre de masse PE Sciex API 3000. Les GDGTs sont analysés suivant la procédure modifiée de **Hopmans *et al.* (2000)** et de **Weijers *et al.* (2007)**. La séparation se fait sur colonne Prevail Cyano (2.1 mm × 150 mm, 3 µm; Alltech, Deerifled, IL, USA) à une température 30°C. Un volume de 10 µl est injecté. Les GDGTs sont élués par ajout du mélange de solvant hexane:isopropanol (99:1) pendant 5 minutes puis par le même mélange dans les proportions 98:2 pendant 45 minutes et maintenu 5 minutes. S'en suit l'élution par le mélange de proportion 90:10 maintenu pendant 10 minutes. Au bout d'une minute, une dernière élution avec le mélange de proportion 99:1 est de nouveau effectuée et maintenue pendant 10 minutes. Le flux utilisé est fixé à 0.2 ml/minute. La détection est effectuée par le scan des ions positifs entre les masses m/z 1044 à 1054, entre les masses m/z 1030 à 1040 et entre les masses 1015 à 1025. Ainsi, ont été identifiés et quantifiés, 9 GDGTs de masse moléculaire M^+=1018, M^+= 1020, M^+= 1022, M^+= 1032, M^+= 1034, M^+= 1036, M^+= 1046, M^+= 1048 et M^+= 1050 (**Weijers *et al.*, 2007**).

- L'identification et la quantification

L'identification des lipides de la fraction neutre se fait grâce aux ions spécifiques des composés fragmentés comparés aux spectres de masse caractéristiques des familles moléculaires reconnus dans la bibliographie. L'identification des composés a été supervisée par Claude Le Milbeau (Ingénieur de recherche, ISTO) et Jérémy Jacob et par Arnaud Huguet pour les GDGTs. La quantification se fait par mesure de l'aire des pics de chaque molécule sur les chromatogrammes d'ions spécifiques ou ioniques totaux (TIC pour Total Ionic Current). Les aires des ions spécifiques sont converties en aires TIC par l'application d'un facteur de correction. Puis les aires sont normalisées à l'aire du standard et par une règle de trois, les concentrations sont calculées et ramenées à la masse d'échantillon total.

B.1.4. Mesure des compositions isotopiques en carbone et en hydrogène

L'objectif est de mesurer les compositions isotopiques en carbone et en hydrogène de composés spécifiques : les *n*-alcanes et la miliacine.

B.1.4.1. Détermination du $\delta^{13}C_{org}$

Les compositions isotopiques mesurées sont calibrées grâce à des standards internes puis sont normalisées selon le standard Vienna PeeDee Belemnite (V-PDB). Le $\delta^{13}C_{org}$ est calculé comme suit :

$$\delta^{13}C_{org}\,(‰) = (({}^{13}C/{}^{12}C)\ \text{échantillon}-({}^{13}C/{}^{12}C)\ \text{standard})/(({}^{13}C/{}^{12}C)\ \text{standard}) \times 1000$$

45 échantillons ont été analysés durant ce travail.

Les échantillons ont été décarbonatés par attaque d'une solution d'acide chlorhydrique à 25%. La quantité d'échantillon décarbonaté a été choisie en fonction de sa teneur en carbonate (estimée par un calcimètre Bernard) : pour un échantillon dont la teneur en carbonate est inférieure à 10% (comme c'est le cas pour nos échantillons) la quantité choisie est de 2.5g (**Storme, 2013**).

Le $\delta^{13}C$ de la MO (noté $\delta^{13}C_{org}$) des échantillons a ensuite été mesuré. Les analyses ont été effectuées au BRGM, sur la fraction organique, à l'aide de l'analyseur élémentaire ThermoFinnigan Flash EA 1112 couplé à un spectromètre de masse ThermoFinnigan delta V plus. Les analyses ont été effectuées sous la direction de Christine Fléhoc (Ingénieur-Chercheur, BRGM)**.** Une masse proportionnelle à sa teneur en COT est mesurée pour chaque échantillon et la poudre est placée dans des capsules en étain. Ils sont ensuite injectés automatiquement dans le four de l'analyseur élémentaire, dont la température atteint les 900°C. La réaction produit un gaz qui est entrainé jusqu'au spectromètre de masse par flux d'hélium.

En moyenne, chaque échantillon a fait l'objet d'un triplicata analytique. Pour chaque échantillon, l'erreur est calculée à partir de la déviation obtenue pour l'ensemble des valeurs. Les valeurs ont été intégrées aux moyennes de chaque échantillon, lorsqu'elles étaient inférieures à 0.3‰. Les erreurs des échantillons analysés en amont de ce travail (**Fozanni, 2012**) ont été données avec une déviation standard de 0.3‰.

B.1.4.2. Détermination du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{2}H$ des *n*-alcanes et du $\delta^{13}C$ de la miliacine

L'étude de la composition isotopique moléculaire permet d'approcher au plus près un processus météoritique ou une source spécifique. L'objectif est de déterminer des rapports isotopiques sur chaque molécule individuelle.

Les $\delta^{13}C$ et le $\delta^{2}H$ des composés spécifiques sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-irMS pour *gas chromatography–isotope ratio mass spectrometry*) par l'utilisation d'un chromatographe Trace GC équipé d'un passeur automatique TriPlus et connecté à un four à combustion pour les analyses du carbone et à un four à pyrolyse pour les analyses de l'hydrogène (IsoLink). Les gaz produits (CO_2 et H_2) sont transmis au spectromètre de masse (DeltaV Advantage, Thermo Scientific) via un diluteur (ConFlow). Le $\delta^{2}H$ des *n*-alcanes a été déterminé sur 78 échantillons, le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes sur 74 échantillons et le $\delta^{13}C$ de la miliacine sur 7 échantillons. Les valeurs de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{2}H$ des n-alcanes sont déterminées pour les échantillons présentant des CPI supérieurs à 1 et des quantités suffisantes de lipides.

Les conditions de chromatographie sont les mêmes que celles utilisées en GC-MS. La précision analytique est vérifiée par l'analyse d'un mélange standard de *n*-alcanes (du *n*-C_{16} au *n*-C_{30}, Arndt Schimmelmann, Indiana University, Bloomington, IN, USA). Le standard est analysé tous les cinq échantillons. La précision attendue du standard est de 0.2 ‰ pour le $\delta^{13}C$ et de 5 ‰ pour le $\delta^{2}H$. Les valeurs de $\delta^{13}C$ obtenues résultent de la moyenne de valeurs obtenues par l'analyse en duplicata de chaque échantillon. Elles sont normalisées selon le standard V-PDB par du CO_2 calibré grâce au standard de n-alcanes. La même procédure est utilisée pour l'analyse du $\delta^{2}H$ avec le H_2 comme gaz de référence. Les résultats sont normalisés selon le standard V-SMOW. La précision moyenne des valeurs de $\delta^{13}C$ pour les *n*-C_{25}, *n*-C_{27} et *n*-C_{29} des échantillons est inférieure à 0.5‰ et celle des valeurs de $\delta^{2}H$ pour les *n*-C_{27} et *n*-C_{29} des échantillons est inférieure à 5 ‰. Les valeurs de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{2}H$ du

standard de *n*-alcanes sont en accord avec celles mesurées offline (R^2=0.98). Le facteur H^{3+} est calculé quotidiennement et est inférieur à 4 ppm.V^{-1}.

B.2. Analyses non destructives des faciès laminés

Le contenu total du sédiment peut être analysé par des méthodes destructives et des méthodes non destructives. Les méthodes destructives ont été employées en amont de ce travail, notamment afin de caractériser finement les cortèges minéralogiques (**Salpin, 2012**). Cependant, ces méthodes d'analyses nécessitent une désintégration des structures sédimentaires. Afin de conserver ces structures, notamment celles relatives au faciès laminé, d'autres méthodes de prospections sont utilisées.

La caractérisation des éléments et des ions permet de discuter des sources des matières sédimentaires. Ainsi, classiquement :

- ➔ Les apports allochtones sont caractérisés par l'abondance des éléments issus de l'érosion de la croute continentale et du transport de ces produits d'érosion. C'est le cas des éléments majeurs tel que le silicium (Si), le titane (Ti), le strontium (Sr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le zirconium (Zn) ou le rubidium (Ru). La présence dans le sédiment de matière minérale résultant de l'altération des roches mères (par exemple la présence de kaolinite) ainsi que la présence de MO « terrestre », attestent également du détritisme.

- ➔ Les productions autochtones sont caractérisées par la présence de MO spécifique du milieu (algues, végétaux flottants ou émergés) ou bien par la présence de matière minérale formée in-situ : c'est le cas de certaines argiles telles que la smectite qui peut, dans certains cas, se créer par néoformation (**Pedro, 1968**). La présence d'éléments tels que le calcium peut attester d'une production intense de micro-organismes calcaires.

Les sources sédimentaires, de par leur composition, peuvent être caractérisées à plusieurs échelles : élémentaire ou ionique. Leur couleur peut aussi être indicatrice de leur composition. Il a été ainsi remarqué une bonne correspondance entre ces trois échelles d'analyse (**Chapron *et al.*, 2005 ; Debret *et al*., 2010**).

Les méthodes utilisées pour caractériser les portions laminées sont l'analyse semi quantitative par microfluorescence des rayons X, l'analyse par ions à temps de vol secondaire (ToF-SIMs) et l'analyse des niveaux de gris.

B.2.1. L'analyse semi quantitative par microfluorescence des rayons X

L'objectif est d'obtenir des mesures semi-continues d'éléments majeurs sur une carotte. Les éléments mesurés sont les suivants : l'aluminium (Al), le silicium (Si), le phosphate (P), le souffre (S), le chlore (Cl), le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le rhodium (Rh), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le gallium (Ga), le brome (Br), le rubidium (Rb), le strontium (Sr), l'yttrium (Y), le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le plomb (Pb) et le bismuth (Bi). Dans le cas d'étude de sédiments contrastés, comme c'est le cas ici, il est nécessaire de

normaliser chaque élément par un élément représentatif de la croûte continentale. Aussi, dans cette étude, les éléments sont normalisés par l'aluminium afin d'être comparés.

Le principe de l'analyse résulte en un bombardement de rayons X de la surface du sédiment puis en la mesure par spectrométrie de masse des masses d'ions émis par rayonnement.

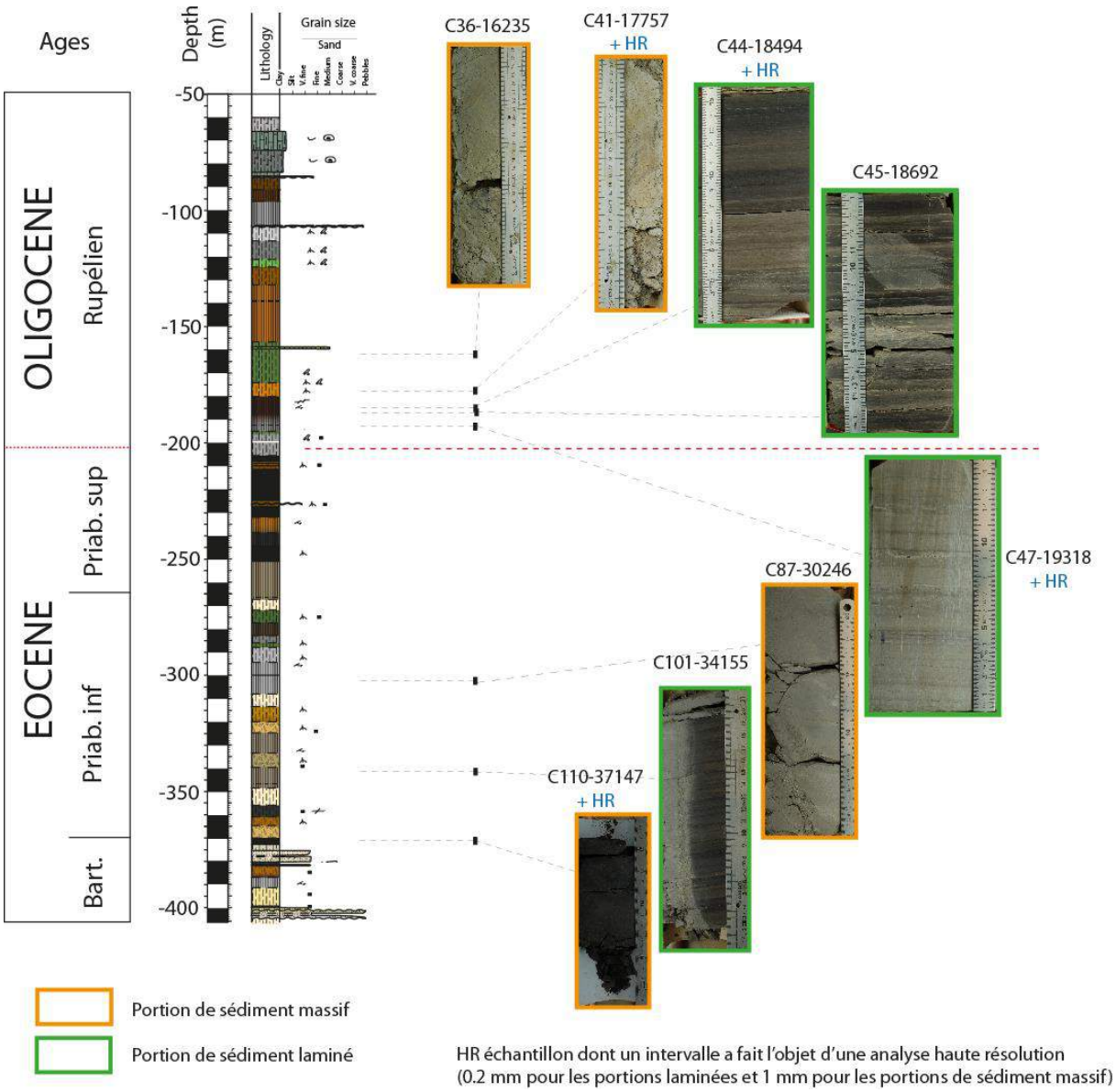


Figure II-B.5 Position des portions laminées analysées par XRF.

Pour cela, le rayonnement incident est généré par un tube en Molybdène. Le pas d'échantillonnage et la largeur de la fenêtre d'étude ont été choisis en fonction de la précision et de la sensibilité recherchée. Ainsi, les portions de carottes présentant un facies laminé ont été analysées sur des fenêtres d'étude de 8mm et 6mm avec des pas d'échantillonnage respectifs de 0.5mm et de 0.2mm. Les portions massives ont été analysées sur des fenêtres d'étude de largeurs 15mm et 8mm et avec des pas respectifs de 5mm et de 1mm.

Cette analyse a été réalisée sur 8 portions de carottes de sédiment laminé et massif, choisies pour leur faciès et leur tenue au sciage. Elles ont été prélevées, sciées en deux et conditionnées dans des gouttières au BRGM avec l'aide de Luigi Ardito (technicien). Elles ont ensuite été nettoyées et préparées pour l'analyse au laboratoire EDYTEM de Chambéry avec l'aide de Fayçal Soufi (technicien), puis analysées par l'Avaatech™ X-ray fluorescence (XRF) sous la direction d'Anne-Lyse Develle (Ingénieur de recherche).

La position des portions ayant fait l'objet d'analyse XRF est indiquée sur la **Figure II-B.5**.

B.2.2. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

L'objectif est de réaliser une cartographie élémentaire et moléculaire en 2 dimensions sur des petites portions. Cette analyse permet de déterminer la composition élémentaire et moléculaire de l'échantillon à travers des ions émis suite à l'abrasion de la surface par un faisceau d'ions. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ion et les ions incidents (ions secondaires) sont analysés par un spectromètre de masse.

Dans cette étude, le rayonnement ionique primaire est généré par une source Bismuth (Bi^{3+}). L'analyse est effectuée sur des portions d'échantillons de 500µm x 500µm et avec une résolution de 0.5µm. Ces analyses ont été effectuées sur l'appareil IonToF, au CRMD, à Orléans, sous la direction de Roland Benoit (Ingénieur de recherche). Deux types d'échantillons ont été analysés : des portions de sédiments laminés et des particules organiques. Les échantillons ne doivent pas excéder les dimensions de 2 cm x 2 cm pour une hauteur totale de 5 mm. Les deux échantillons laminés ayant fait l'objet de cette analyse ont été sciés et maintenus dans une résine. La surface a ensuite été légèrement abrasée afin d'être nettoyée. La préparation de ces échantillons a été réalisée avec l'aide technique de Sylvain Janiec et de Marielle Hatton (techniciens, ISTO). Les particules organiques analysées ont été identifiées et séparées sous microscope puis placées sur support métallique (pastilles d'or) pour l'analyse.

B.2.3. L'extraction du niveau de gris

Après avoir été forées, les carottes ont été scannées sur un banc photo. Dans l'objectif de comprendre l'origine génétique des lamines, 17 scans de portions de sédiment présentant les faciès laminés ont été choisis (**Figure II-B.6.a**). Les niveaux de gris de ces scans ont été extraits par utilisation du logiciel ImageJ. Le scan de la portion 194,01 m à 194,76 m et ses niveaux de gris extraits sont présentés dans la **Figure II-B.6.b**.

L'extraction des niveaux de gris a également été réalisée sur les photos des portions d'échantillons analysées par scan XRF. Les valeurs de niveaux de gris ont été obtenues pour un pas équivalent au pixel de la photo (entre 0,15 mm et 0,30 mm selon la portion). Afin de permettre des comparaisons, ces signaux de niveaux de gris ont été ré-échantillonnés par interpolation linéaire, au même pas que celui des analyses XRF, c'est-à-dire à un pas de 0,5 mm.

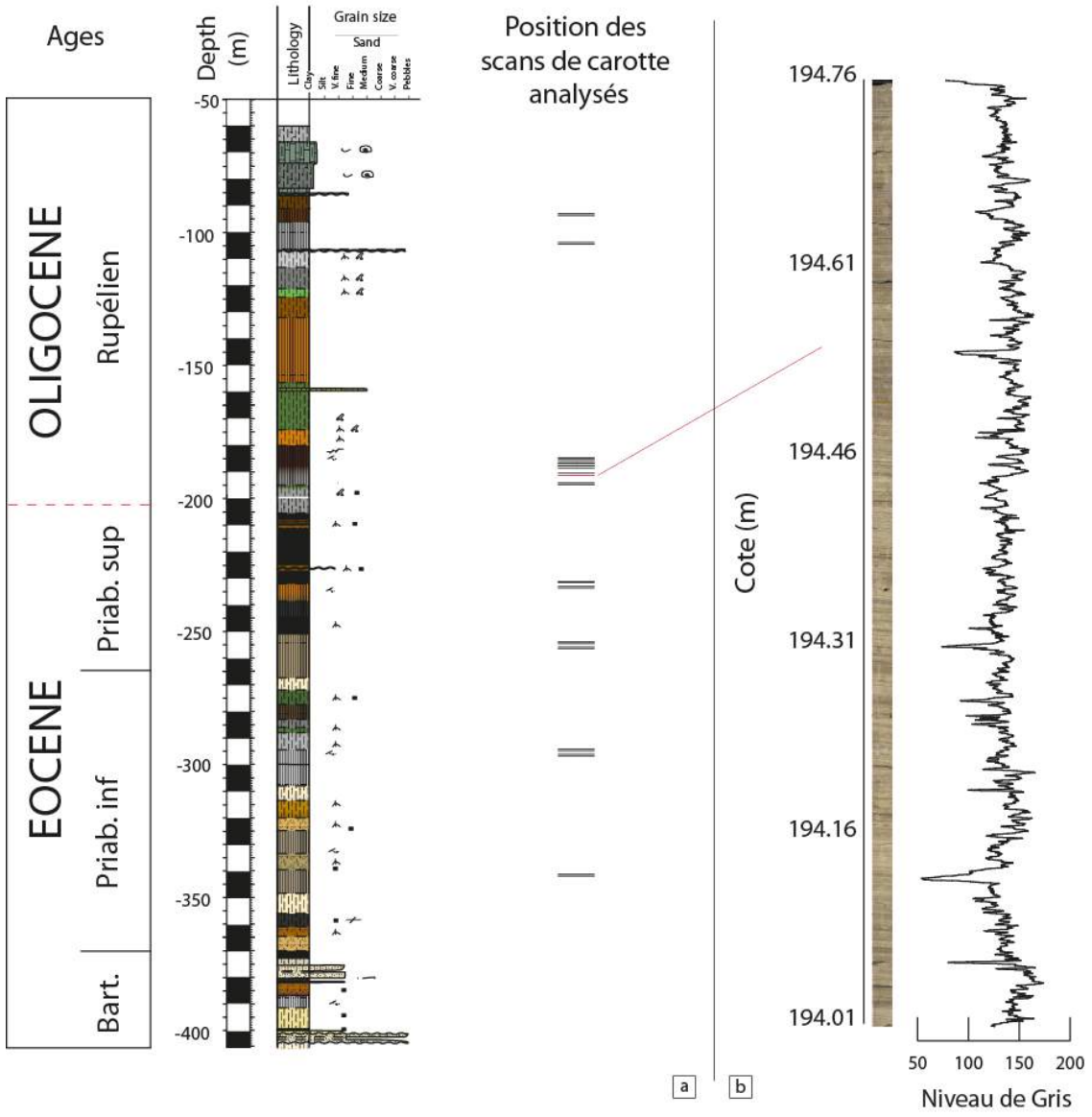


Figure II-B.6 Position des scans de carottes analysé en niveaux de gris (a) et b) scan et niveaux de gris de la portion 194,01 m à 194, 76 m.

B.3. L'analyse spectrale

Le premier à utiliser les conséquences des variations cycliques sur le sédiment pour dater des roches est **Gerard de Geer (1912)** qui compta les alternances de silts/argiles (varves) retrouvées dans des sédiments de lacs proglaciaires auxquels il attribua la valeur d'une année pour chaque alternance. Ceci lui permit d'estimer la durée de dépôt de la série totale. Ce faisant, il créa une nouvelle discipline : la cyclostratigraphie. Celle-ci consiste en l'identification, la caractérisation et l'interprétation des cycles observés dans l'enregistrement sédimentaire (**Hilgen *et al.*, 2010**). Le rattachement des cycles sédimentaires à des cycles de périodes connues permet d'estimer précisément des durées de dépôt de séries sédimentaires. Les périodes des cycles sédimentaires reconnus sont attribuées aux périodes des cycles orbitaux.

Le paramètre orbital le plus stable, utilisé pour la calibration est la grande excentricité. En effet, le Système Solaire présentant un comportement chaotique, l'incertitude sur la valeur des paramètres orbitaux est multipliée par 10 tous les 10 Ma et devient significative à partir de 50 Ma. La période de la grande excentricité est moins soumise au comportement chaotique (**Laskar *et al.*, 2011**). Malgré ce comportement chaotique, les variations des paramètres orbitaux sont modélisées par des équipes d'astrophysiciens et notamment, celle de l'Institut de Physique du Globe de Paris. Elles sont en permanence remises à jour et la dernière version date de 2010 (**Laskar *et al.*, 2011**). Le lien internet suivant permet d'accéder à ces solutions astronomiques :

http://vo.imcce.fr/insola/earth/online/earth/earth.html

La méthode de détection des paramètres orbitaux et de calibration temporelle est expliquée dans les paragraphes suivants :

Cette méthode permet la vérification de l'archivage de ces forçages cycliques dans le sédiment puis en leur déconvolution du signal sédimentaire. Les signaux sont ensuite traités : l'extraction de la grande excentricité va permettre de construire le modèle d'âge et l'étude de l'expression de l'ensemble des cycles va conduire à la discussion de l'enregistrement d'expressions climatiques et des forçages modulant les signaux cycliques.

Deux principes doivent cependant être respectés avant tout traitement du signal par analyse spectrale :

- le Principe d'ergodicité : la moyenne temporelle d'une réalisation est égale à la moyenne d'un grand nombre de cette réalisation. La réalisation correspond à l'enregistrement sédimentaire. Elle est ergotique si elle est représentative de toutes les réalisations possibles. Dans le cas d'un enregistrement sédimentaire, l'hypothèse d'ergodicité devra être supposée, étant donné que l'enregistrement ne se fait qu'une fois.
- le Principe de stationnarité : la moyenne et la variance doivent être similaires le long de la série étudiée. Ce n'est jamais le cas pour un enregistrement sédimentaire : des tendances générales propres au fonctionnement du système sédimentaire sont enregistrées et viennent perturber le signal d'origine orbital. Il est possible de soustraire ces tendances générales au signal par l'application de filtres (cf. **Partie B.3.1.**).

Le traitement du signal est basé sur sa décomposition selon une transformée de Fourier. Il s'agit d'une opération mathématique qui consiste à dissocier le signal original en une somme de sinusoïdes auxquelles est attribué une fréquence (=1/période). Les fréquences sont représentées en fonction des puissances (proportionnelles au carré de l'amplitude) dans un périodogramme (**Figure II-B.7**).

Cette méthode présente cependant des contraintes importantes : elle est applicable à des signaux continus, infinis et échantillonnés avec un pas constant. Le caractère fini du signal sédimentaire peut être pris en compte grâce à des méthodes de traitement du signal telles que l'application de fenêtres d'analyse (voir la partie analyse 2π-MTM).

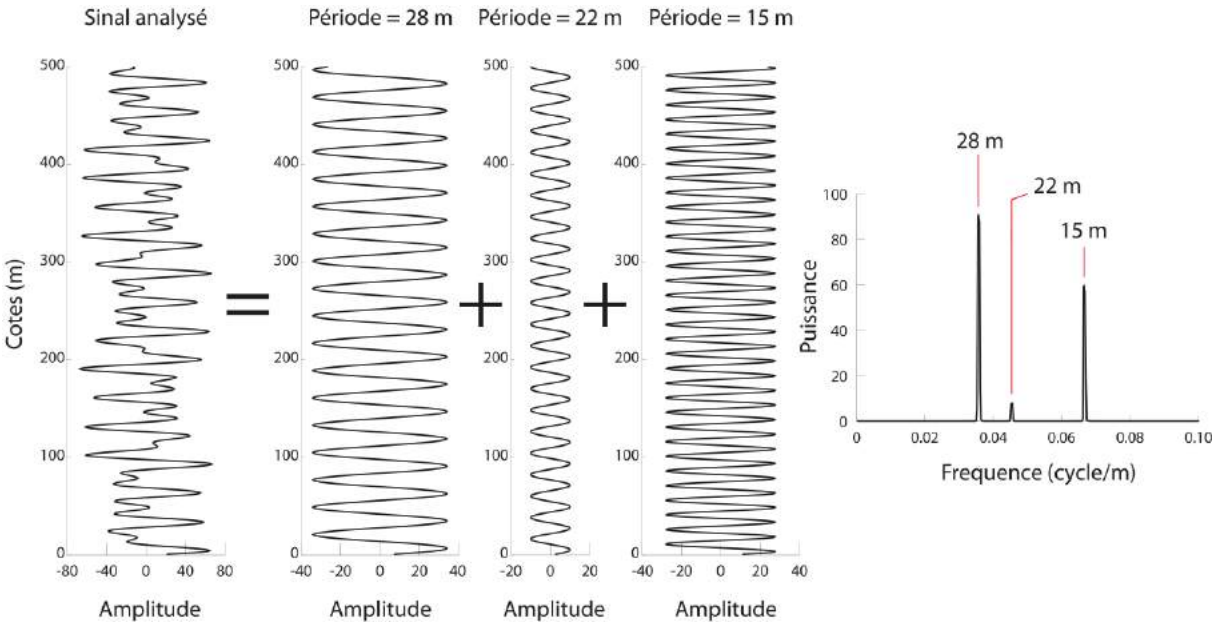


Figure II-B.7 Décomposition d'un signal théorique par analyse de Fourier et spectre d'analyse correspondant.

Pour les analyses spectrales, le pas d'échantillonnage doit être constant. Pour ce qui nous concerne, les données (autres que le Gamma-Ray ou les méthodes non destructives) n'ayant pas été acquises sur la série sédimentaire à un pas d'échantillonnage constant, ont été ré-échantillonnées par interpolation linéaire (avec l'écriture *linterp* du package Astrochron, **Meyer *et al.*, 2014**, sous R, version 3.2.3). Lors de l'interpolation, le nouveau pas d'échantillonnage a volontairement été choisi très fin afin d'éviter le phénomène d'aliasing, c'est-à-dire la création de fausses cyclicité due à fréquence d'échantillonnage supérieure à la fréquence recherchée (**Figure II-B.8**).

Le pas d'échantillonnage doit être le plus fin possible pour conserver au maximum le signal original. Une relation lie le pas d'échantillonnage à la plus haute fréquence détectable par analyse spectrale, elle est nommée fréquence de Nyquist et est définie par la relation : FNyquist = 1/(2**dx*) (avec *dx* = le pas d'échantillonnage ; **Weedon, 2003**). Une attention particulière sera portée aux signaux ré-échantillonnés : nous n'interprèterons que les fréquences supérieures à la fréquence de Nyquist moyenne avant le ré-échantillonnage artificiel pour éviter d'interpréter des fréquences non enregistrées dans le sédiment (phénomène d'aliasing).

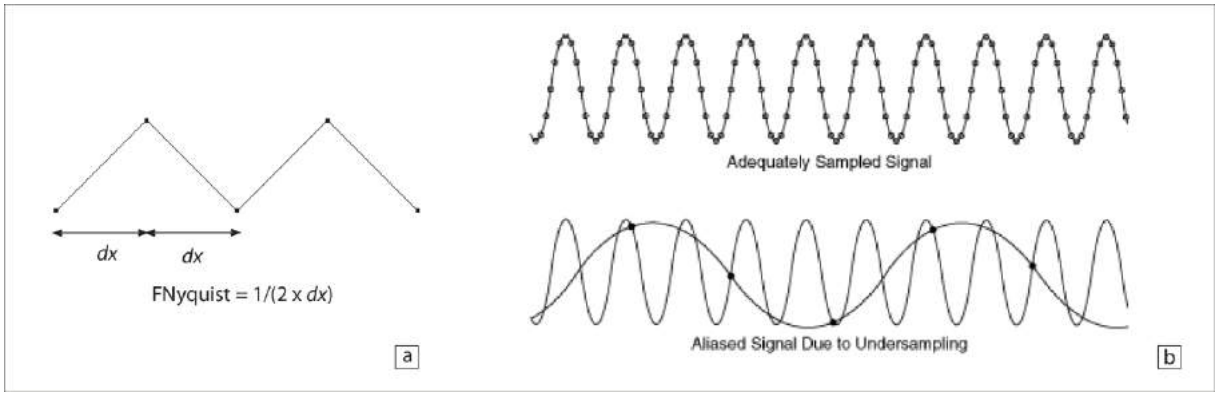


Figure II-B.8 Illustrations a) de la fréquence de Nyquist et b) du phénomène d'aliasing.

L'analyse spectrale et la calibration se fait en suivant les quatre étapes suivantes : l'élimination de la tendance générale, l'analyse spectrale 2π-MTM, la calibration orbitale et la vérification de la calibration.

B.3.1. Élimination de la tendance générale et technique de filtrage du signal

La présence d'une tendance générale se matérialise par la création d'un pic proche de 0 lors de l'analyse spectrale (**Figure II-B.9** et **Figure II-B.10**). Ce pic d'une puissance élevée masque et écrase les cycles dans les séries sédimentaires. Les tendances générales doivent donc être reconnues puis éliminées par filtrage (« *détrendées* ») afin d'effectuer l'analyse spectrale sur les cycles à plus hautes fréquences. Le filtrage permet d'isoler une bande de fréquence précise. Plusieurs types de filtres existent. Parmi eux, les filtres de Taner (**Taner, 2000**) et les filtres gaussiens sont ceux présentant le moins de déphasage pour le filtrage de données. Le filtre de Taner permet une sélection très précise de la fréquence à filtrer. Il est utilisé pour l'élimination de la tendance générale et pour l'isolement de la fréquence correspondante à la grande excentricité lors de la calibration. Le filtre gaussien prend en compte les variations du taux de sédimentation en élargissant la bande de fréquence à filtrer. Il est utilisé pour isoler les signaux attribués aux fréquences orbitales après calibration. Les filtrages sont effectués avec les écritures du package Astrochron (écritures *Taner* et *Bandpass*, **Meyer *et al.*, 2014**) sous le logiciel R (version 3.2.3).

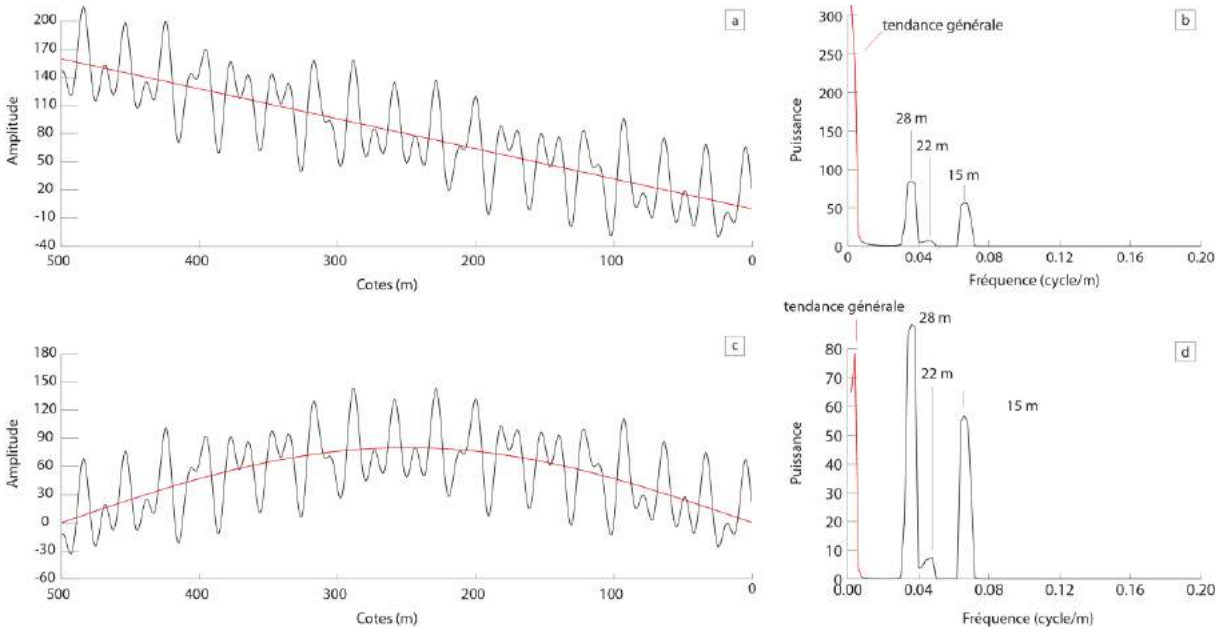


Figure II-B.9 Effet de la tendance générale. a) Effet d'une tendance générale linéaire sur l'amplitude du signal théorique et b) périodogramme associé. c) Effet d'une tendance générale sinusoïdale sur l'amplitude du signal théorique et d) périodogramme associé. L'effet de la tendance générale se matérialise par la présence d'un pic proche de zéro sur les périodogrammes.

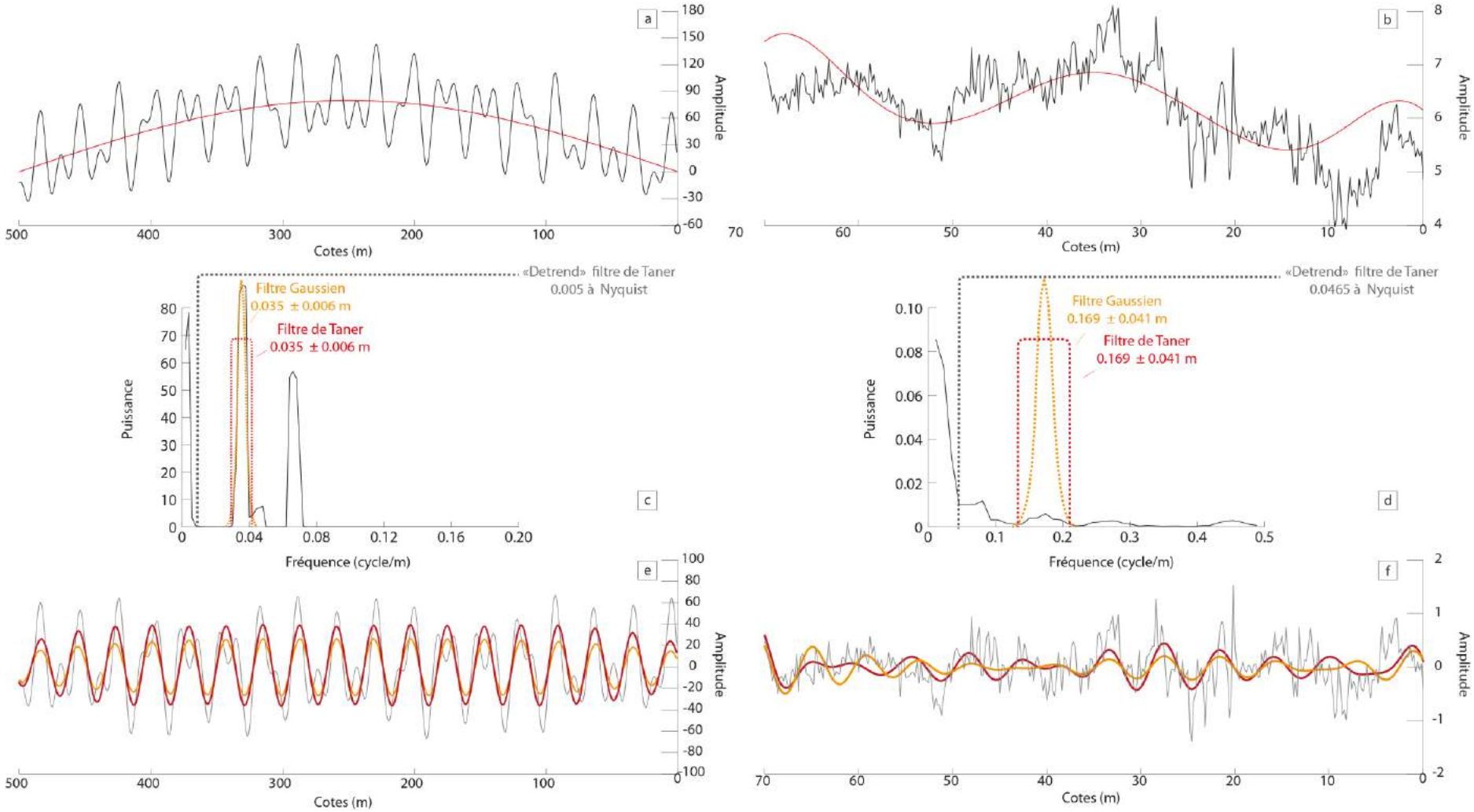


Figure II-B.10 Exemples d'utilisation des filtres Gaussien et de Taner sur des signaux théorique et appliqué. a) Signal théorique et b) signal appliqué (SM Serre Chaitieu, Ghirardi et al., 2014) avec tendances générales (en rouge). c) et d) Spectres 2π-MTM des signaux théorique et appliqué, et position des filtres de Taner (en rouge) et gaussiens (en orange). e) et f) signaux dé-trendés (en gris) et filtres de Taner (en rouge) et gaussien (en orange).

B.3.2. La méthode 2π-MTM

Cette méthode est une amélioration de la transformée de Fourier. Du fait de son caractère fini, l'analyse du signal présente des discontinuités aux extrémités du signal. Ces discontinuités se traduisent par la création de lobes latéraux sur le périodogramme : c'est le phénomène de fuite spectrale. Afin de réduire ce phénomène, il est possible de pondérer artificiellement la série et de lui donner un caractère fini. La pondération se fait par l'application de fenêtres de calcul, qui attribuent une plus grande importance au signal au centre de la série qu'aux extrémités de la série.

Plusieurs fenêtres de pondération existent (rectangulaire, de Blackman-Harris, de Hanning, *etc*). Nous utiliserons dans le cadre de ce travail la méthode de **Thomson (1982)**. Cette méthode, autrement appelée 2π-MTM (2π en référence au type de fenêtres et MTM pour MultiTaper Method), se caractérise par les trois fenêtres discrètes pseudo-sphériques (ou séquence de Slepian 2π) qui sont appliquées pour pondérer la série. Un périodogramme est calculé pour chaque signal pondéré et le spectre résultant de cette analyse sera la moyenne des trois périodogrammes.

L'application de cette méthode nécessite le choix d'une longueur de bande à analyser et d'un nombre de fenêtres de pondération. Le couple M (longueur de la bande) =2 et N (le nombre de fenêtres) =3 est habituellement utilisé pour les paramètres climatiques (**Ghil *et al.*, 2002 ; Martinez *et al.*, 2012**).

L'analyse est réalisée avec les écritures du package Astrochron (version 0.5 ; **Meyer *et al.*, 2014**) sous R (R version 3.2.3). Lors de l'analyse, le bruit est estimé par correspondance d'un bruit rouge théorique avec le spectre lissé sur une fréquence correspondante à 1/5 de la fréquence de Nyquist. Le bruit définit les signaux aléatoires et non désirés se superposant aux signaux utiles. Plusieurs types de bruits existent : le bruit blanc induit des incertitudes indépendamment des fréquences. Pour les études environnementales (climatiques), le modèle de bruit utilisé est un bruit de type rouge. Sa puissance spectrale est la plus forte aux basses fréquences puis elle diminue aux hautes fréquences, en répondant à l'inertie du système. Les niveaux de confiances à 90%, 95% et 99% sont calculés selon une distribution en chi-2 à partir du bruit de fond du spectre (**Mann and Lees, 1996 ; Ghil *et al.*, 2002**).

B.3.3. La Calibration orbitale

La calibration orbitale permet de s'affranchir des variations du taux de sédimentation et de proposer une durée de dépôt pour la série. La première étape de cette calibration est l'attribution des fréquences sédimentaires aux fréquences orbitales. Cette attribution se fait par comparaison des ratios de fréquences entre les fréquences sédimentaires et les fréquences de la solution astronomique (connue également sous le nom de ETP pour *Eccentricity*, *Tilt* (=*obliquity*), *Precession*) sur l'intervalle de temps étudié (la solution La2004, **Laskar *et al.*, 2004**).

Après attribution, la fréquence sédimentaire allouée à l'excentricité est rattachée à l'excentricité de la courbe théorique. Cette étape nécessite l'identification de « bornes » imaginaires. Classiquement, les bornes utilisées sont les minima ou les maxima des cycles. Les minima ou les

maxima des cycles sédimentaires sont raccordés à des minima ou à des maxima des cycles de la solution astronomique.

Lorsque l'on construit un modèle d'âge dit « flottant » ou relatif, c'est-à-dire un modèle d'âge qui reconstruit les durées mais qui n'est pas nécessairement raccordé aux âges absolus, le choix de l'attribution d'un minima sédimentaire à un maxima ou à un minima astronomique n'a aucune conséquence sur la durée totale obtenue lors de cette étape de calibration.

En revanche lorsque l'on cherche précisément à se raccorder aux âges absolus et lorsque cela est possible, il est essentiel de justifier du choix d'attribution des bornes sédimentaires aux bornes astronomiques. Cette étape passe nécessairement par une discussion autour du porteur du signal sédimentaire (quel élément, quelle phase minérale ou quelle fraction - organique ou minérale – exprime les fréquences enregistrées ?) et quelle est la relation entre l'expression sédimentaire et les variations d'insolation ? Les maxima d'insolation ont-ils pour conséquences des maxima dans le signal sédimentaire ou des minima ? Cette relation entre phase de l'insolation et phase d'un signal se nomme relation de phase.

L'étape de calibration est réalisée à l'aide de la fonction *LinAge* du logiciel AnalySeries (**Paillard *et al.*, 1996**).

B.3.4. Vérification de la pertinence de la calibration : la méthode temps-fréquence

Le signal nouvellement calibré est ré-analysé par analyse 2π-MTM. Il est pertinent lorsque les autres fréquences orbitales (à l'exclusion de la grande excentricité) montrent des pics bien définis dont les fréquences sont proches des fréquences orbitales. Un spectrogramme d'amplitude est ainsi réalisé après chaque calibration Il est également possible de vérifier la pertinence de la calibration par l'application d'une méthode dites « temps-fréquence » : la méthode des spectrogrammes d'amplitude.

Malgré leurs avantages, les analyses 2π-MTM ne permettent pas de rendre compte de l'évolution dans le temps des signaux. Les analyses temps-fréquences sont des opérateurs permettant de calculer ces évolutions et de les visualiser en fonction de la profondeur ou du temps. Deux analyses temps fréquences existent : la méthode des spectrogrammes d'amplitude (**Koenig *et al.*, 1946 ; Allen et Rabiner, 1977**) et les ondelettes (**Hubbard, 1996 ; Torrence et Compo, 1998**) . Elles possèdent chacune leur intérêt propre.

B.3.4.1. Les spectrogrammes d'amplitude

La méthode utilise la transformée de Fourier rapide. Elle consiste à réaliser une succession d'analyses spectrales sur une fenêtre d'étude couvrant une portion de la série, et déplacée le long du signal. Le signal est considéré comme stationnaire sur une courte durée. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectrogramme qui comprend trois dimensions : les fréquences, la puissance spectrale et une échelle spatiale ou temporelle. La superposition des fenêtres du spectrogramme donne un spectre lissé et moyenné (**Figure II-B.11**).

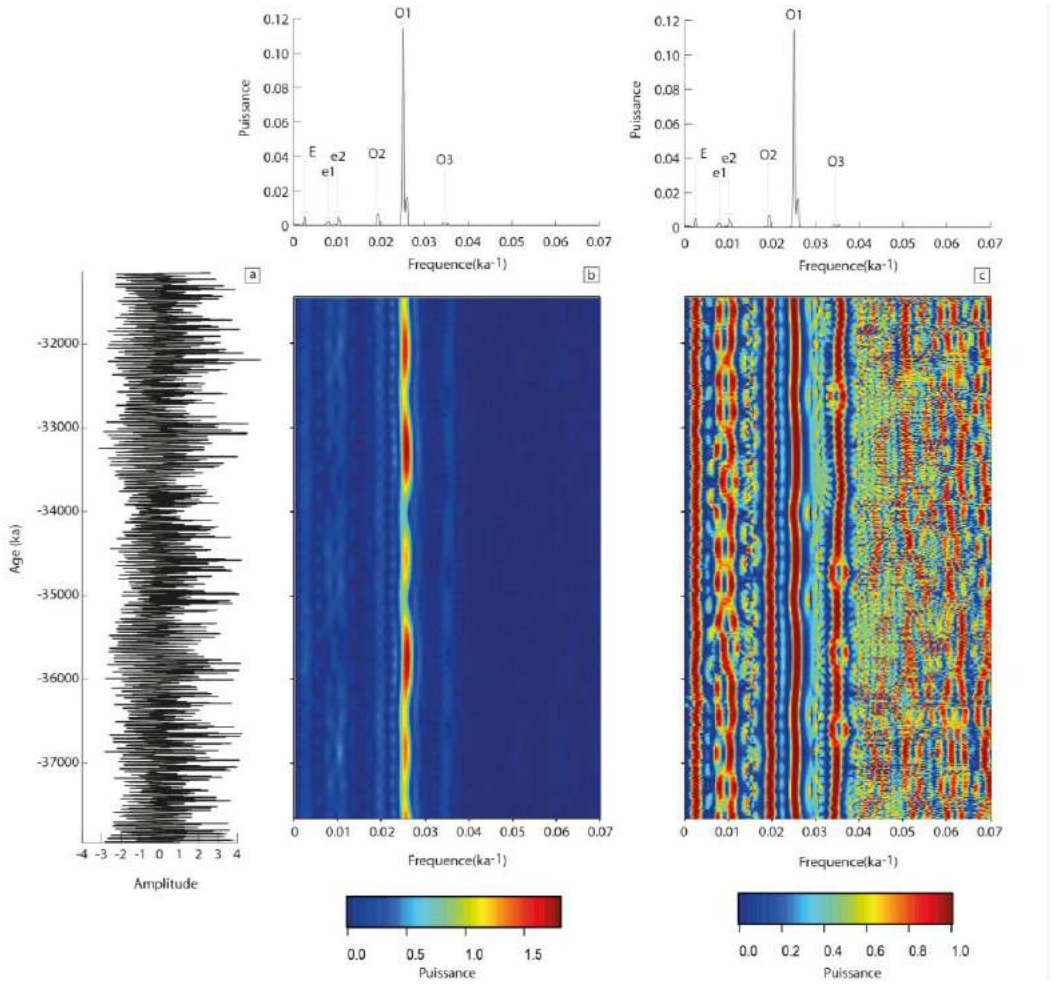


Figure II-B.11 Spectrogramme d'amplitude de la courbe d'évolution théorique des paramètres astronomiques (ETP). a) Variation de l'ETP entre -38 Ma et -31 Ma calculé d'après la solutions Laskar04 (Laskar *et al.*, 2004), b) Spectre et spectrogramme d'amplitude de la solution Laskar04, c) Spectre et spectrogramme d'amplitude évolutif de la solution Laskar04.

L'analyse se fait par utilisation de l'écriture *SpectroAmp* du package Astrochron (**Meyer *et al.*, 2014**), sous R (version 3.2.3).

Le degré de liberté (ou degré de lissage spectrale), la taille de la fenêtre glissante et le pas de décalage entre les fenêtres sont les paramètres à fixer. Le degré de liberté va influencer l'amplitude du bruit spectral mais, également, la résolution en fréquence. La taille de la fenêtre glissante influence également la résolution en fréquences. Une grande fenêtre d'étude privilégiera l'étude des basses fréquences mais l'évolution des plus hautes fréquences ne sera pas perceptible. En revanche, une petite fenêtre d'étude fera ressortir l'évolution des plus hautes fréquences mais ne permettra pas de détecter les basses fréquences. Enfin, le pas entre les fenêtres d'étude influence la résolution temporelle. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour chaque analyse entre les paramètres utilisés. Pour chaque analyse, les paramètres utilisés seront indiqués sur la figure correspondante. La méthode des spectrogrammes d'amplitude est intéressante car elle permet de voir l'évolution du signal sur l'ensemble de la série. Cette méthode permet également de déceler les changements du taux de sédimentation et les discontinuités (**Figure II-B.12** ; **Meyers et Sageman, 2004**).

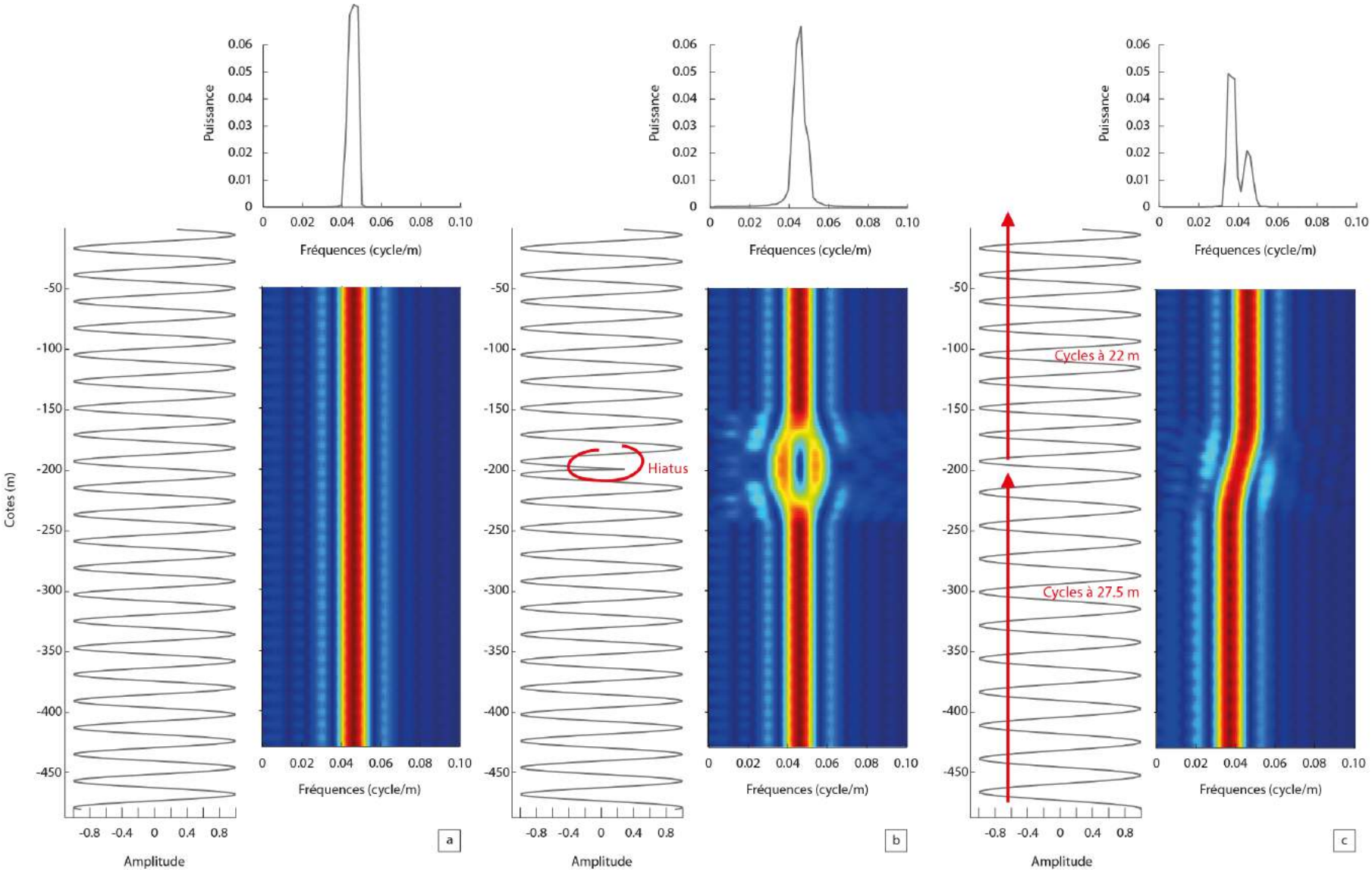


Figure II-B.12 Enregistrements des modulations de la sédimentation par l'analyse en spectrogramme d'amplitude: a) signal non perturbé; b) enregistrement d'un hiatus; c) enregistrement d'un changement de taux de sédimentation.

Deux types d'échelles sont utilisés pour représenter les spectrogrammes d'amplitudes. Sur la première, la puissance de chaque cycle est calculée en fonction de la puissance des autres cycles sur l'ensemble des analyses spectrales nécessaires à la construction du spectrogramme. Sur la seconde, les puissances sont calculées en fonction des puissances des autres cycles mais cette fois pour chaque analyse spectrale : il s'agit d'une analyse évolutive. Les deux types de représentation possèdent leur intérêt : la première permet de discuter de la dominance de l'expression d'un cycle tandis que la seconde permet de caractériser l'expression d'un cycle, y compris dans des portions ou son amplitude est faible.

B.3.4.2. Les ondelettes

L'analyse en ondelettes (**Hubbard, 1996 ; Torrence et Compo, 1998**) est une analyse temps-fréquences alternative. Mathématiquement, elle dissocie le signal original non plus en sinusoïdes mais utilise des ondelettes. Il existe plusieurs types d'ondelettes. L'ondelette de Morlet est classiquement utilisée dans le cas d'analyses à but de reconstitution climatique (**Hubbard, 1996 ; Torrence et Compo, 1998**). Dans un premier temps, elle décompose le signal en deux : les basses et les hautes fréquences. Un coefficient d'ondelette est attribué aux basses fréquences et une partie du signal des hautes fréquences est dilaté puis est une nouvelle fois décomposé en haute et basses fréquence, avec attribution de coefficient d'ondelette, ainsi de suite jusqu'à ce que les composantes de très basses fréquences soient décomposées. A chaque itération, le signal est réduit de moitié, multipliant ainsi la vitesse d'analyse, mais induisant une perte d'information. Cette perte d'information est visible dans le pavage temps-fréquence, qui est alors différent de l'analyse en spectrogramme d'amplitude : avec l'analyse en ondelette, les basses fréquences sont analysées selon de larges fenêtres d'étude, tandis que les hautes fréquences sont analysées selon des plus petites fenêtres d'étude (**Figure II-B.13**). Ceci induit donc que les basses fréquences auront une faible résolution temporelle ou stratigraphique tandis que les hautes fréquences auront une faible résolution fréquentielle, contrairement au spectrogramme d'amplitudes, qui conservera la même résolution fréquentielle le long du spectre.

L'analyse se fait sous le logiciel libre PAST. Les ondelettes de Morlet sont utilisées et il est possible d'ajouter sur la représentation graphique, le cône d'influence ainsi que un contour des valeurs supérieures à un niveau de confiance à 95% (calculé selon un test du chi^2, **Torrence et Compo, 1998**). Les résultats sont présentés sous forme d'une image en trois dimensions avec les fréquences, l'échelle temporelle ou stratigraphique et les puissances spectrales (**Figure II-B.14**).

La méthode des ondelettes possède une moins bonne résolution fréquentielle que la méthode des spectrogrammes d'amplitude. En revanche, grâce à son pavage temps-fréquences, elle permet des études prospectives et sera notamment utilisée pour discuter de l'enregistrement des cycles à très hautes fréquences (c.à.d. les cycles inférieurs à 5000 ans).

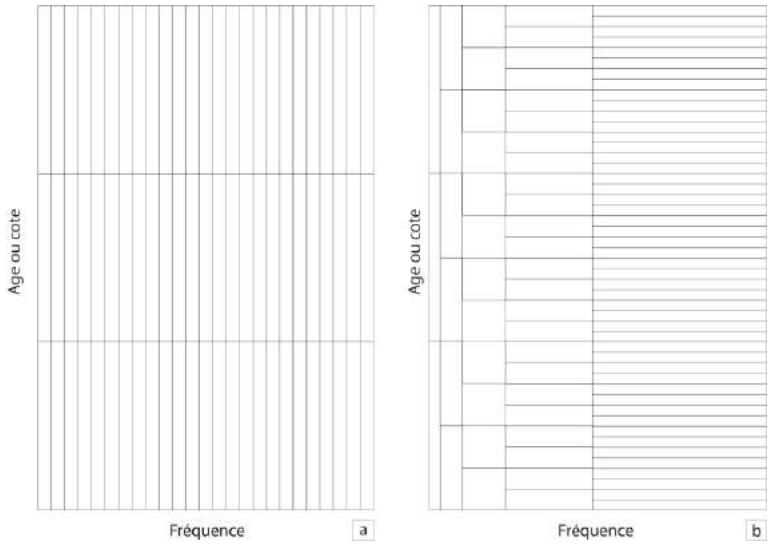


Figure II-B.13 Découpage du plan temps fréquence: a) par la méthode des spectrogrammes d'amplitude; b) par la méthode de l'analyse en ondelettes (*d'après Weedon, 2003*).

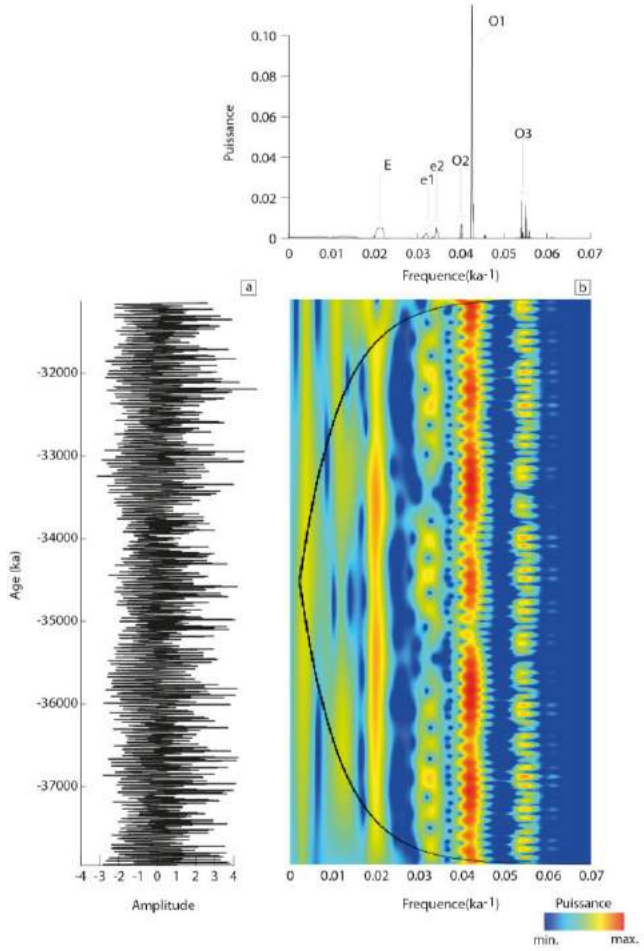


Figure II-B.14 Analyse en ondelettes de l'ETP. a) Variation de l'ETP entre -38 Ma et -31 Ma calculé d'après la solutions Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004), b) Spectre et analyse en ondelettes de la solution Laskar04.

PARTIE III

-

RESULTATS

Partie III - Résultats

Nous détaillerons dans un premier temps les résultats concernant le contenu organique des sédiments, puis présenterons ensuite ceux s'intéressant au sédiment laminé.

A. Résultats de l'étude du contenu organique des dépôts dans le cas d'analyses climatique

La fraction organique des échantillons a fait l'objet d'analyse Rock-Eval, de comptage palynofaciès, d'analyse du contenu lipidique et d'analyse isotopique sur la MO totale et sur certains composés spécifiques.

A.1. Résultats des analyses Rock Eval

A.1.1. Tmax

Les 269 échantillons étudiés présentent des valeurs de T_{max} comprises entre 237 et 582 °C, pour une valeur moyenne de 399°C. Les valeurs inferieures à 440°C indiquent soit une MO immature soit une MO qui a subi un enfouissement peu prononcé (**Espitalié et *al.*, 1977**). En revanche, 13 échantillons sortent de ce lot et présentent des valeurs de T_{max} supérieures à 440°C. Parmi ces échantillons, 5 ont fait l'objet d'une étude de leur contenu lipidique. Bien que les valeurs de T_{max} soient supérieures à 440°C, ces échantillons ne sont pas éliminés du jeu de données mais font l'objet d'une discussion dans la **Partie IV-B** de ce manuscrit. L'évolution du T_{max} montre qu'il n'existe pas de tendance à l'augmentation de la maturité avec la profondeur (**Figure III-A.1**).

A.1.2. COT

Les valeurs de COT sont comprises entre 0,01 % et 42,8 % pour une valeur moyenne de 5,7 % et une valeur médiane de 3,3 %. Les valeurs relativement élevées reflètent soit une production importante de MO, soit de bonnes conditions de préservation. L'enregistrement du COT ne montre pas de tendance générale mais présente de fortes variations le long de l'enregistrement avec notamment 6 intervalles riches en MO, dont les valeurs atteignent fréquemment les 30% :

- Entre – 400 m et – 354 m (moyenne : 7,9%, maximum : 42,8%, avec des pics remarquables à -399m, -381m, -372 m et -307m) ;
- Entre -342 m et -306 m (moyenne : 7,7%, maximum : 29,7%, avec des pics remarquables à -338 m, -324m et -314 m) ;
- Entre 292 m et 284 m (moyenne : 4,1% et maximum à 15%) ;
- Entre -252 m et -206 m (moyenne (8,5%, maximum à 32,8% avec des pics remarquables à -247 m, -229 m et -213 m) ;
- Entre -190 m et -174 m (moyenne : 5 % et maximum à 11,8%) ;

- Enfin, entre -147 m et -78 m (moyenne : 3,4% et maximum de 17,9%).

Ces intervalles riches en MO sont séparés par des portions plus pauvres, dont une enregistrée à la limite Eocène-Oligocène. Notons que la majorité des intervalles les plus riches en COT sont d'âge Eocène.

A.1.3. IH

L'Indice d'Hydrogène (IH) présente des valeurs comprises entre 3 et 880 mg d'HC/g COT pour une valeur moyenne de 128 mg d'HC/g TOC et une valeur médiane plus faible de 81 mg d'HC/g COT.

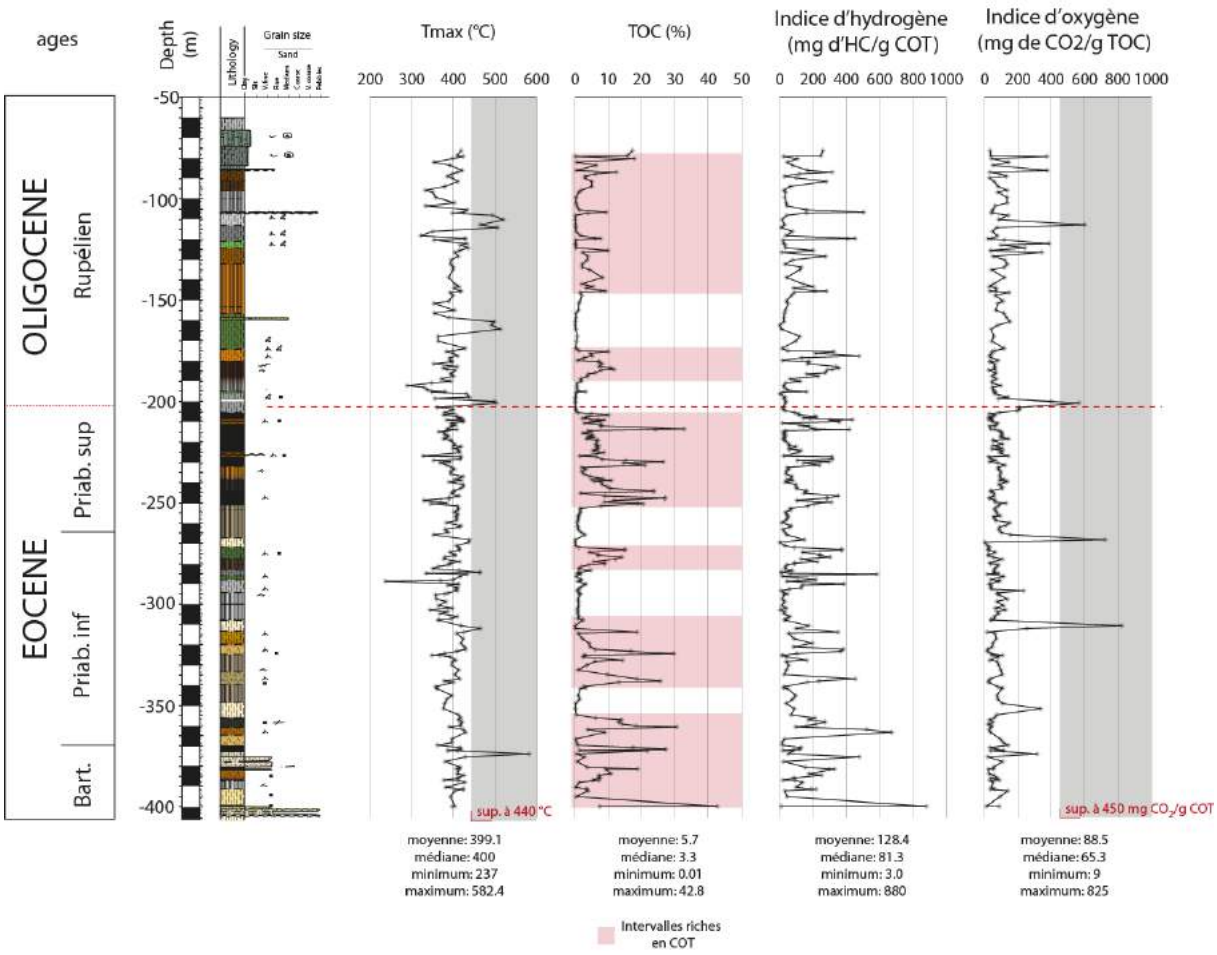


Figure III-A.1 Evolution des valeurs du T_{max}, du COT, et des IH et IO. Les valeurs supérieures à 440°C pour le T_{max} sont considérées comme reflétant une MO mature ou ayant subi une diagenèse importante. Les intervalles riches en MO sont surlignés en rose. Les valeurs supérieures à 450 mg de CO_2/g de COT sont surlignées en gris.

A.1.4. IO

L'Indice d'Oxygène (IO) possède des valeurs allant de 9 à 925 mg de CO_2/g de COT pour une moyenne de 88,5 mg de CO_2/g de COT (et une médiane de 65,3 mg de CO_2/g de COT). Parmi les

valeurs obtenues, 4 sont supérieures à 450 mg de CO_2/g de COT et possèdent des valeurs de COT inférieur à 0,5% et sont éliminés des données. Les IO montrent des valeurs comprises entre 9 et 400 mg de CO_2/g de COT, pour une valeur moyenne de 79,6 mg de CO_2/g de COT et une valeur médiane de mg de CO_2/g de COT.

A.2. Résultats des comptages palynofaciès

Les comptages palynofaciès ont été effectués sur 25 lames. 21 classes de particules ont été identifiées et comptées (Tableau III-A.1). L'ensemble des statistiques (minimum, moyenne et maximum) de chaque classe est indiqué dans la Figure III-A.2. Cette approche statistique montre que la classe la plus représentée, en moyenne, est celle des MOA rougeâtres-brunes granulaires foncées présentant une légère réflectance (33,1%), suivie par les MOA gélifiées (27,6%) et les MOA rougeâtre-brune granulaires claires présentant une légère réflectance (16%). La quatrième classe relativement bien représentée est celle des MOA grises à 11,2% en moyenne. Les autres classes représentent seulement 12% des particules.

	Valeur (%)		
	minimale	moyenne	maximale
MOA grise	0	11.2	75.6
MO opaque	0	2.4	36.3
MO opaque structure allongée	0	0.1	1.3
MO opaque structure conchoidale	0	0.7	11.9
MO opaque structure complexe	0	0.1	3.6
MO opaque trapue	0	0.2	2.3
MO opaque éclatant en lumiere réfléchie	0	1.1	24.4
Pyrofusinite	0	0.1	1.0
TLC translucides	0	0.1	1.4
TLC marron-rouge sombre, légère réflectance réfléchie	0	0.7	16.9
TLC dégradés gélifiés, orange-rouge transmis et réfléchie	0	1.7	19.9
MOA rougeatre-brune granulaire claire, légère réflectance	0	16.0	65.5
MOA rougeatre-brune granulaire foncé, légère réflectance	0	33.1	92.4
MOA gélifiée orange-rouge en transmise et réfléchie	0	27.6	99.7
MOA opaque sombres contours diffus et réfléchie	0	1.8	15.8
Débris gélifiés	0	1.0	8.7
Pyrite	0	1.0	6.5
Cuticules gélifiées	0	1.0	11.7
Mycellium	0	0.0	0.0
Pollens-spores	0	0.1	1.1
Non-identifié	0	0.1	0.9

Tableau III-A.1 Classes des particules identifiées et comptées par analyse des palynofaciès

La distribution des particules au sein des échantillons le long de l'enregistrement est représentée dans la Figure III-A.2. Cette distribution montre que les échantillons sont très différents les uns des autres en termes d'assemblage particulaire. Il est difficile de mettre en évidence une tendance le long de l'enregistrement ou de conclure sur une tendance générale. Ces distributions feront l'objet de comparaisons avec d'autres paramètres et seront discutées dans la Partie IV-discussion de ce manuscrit.

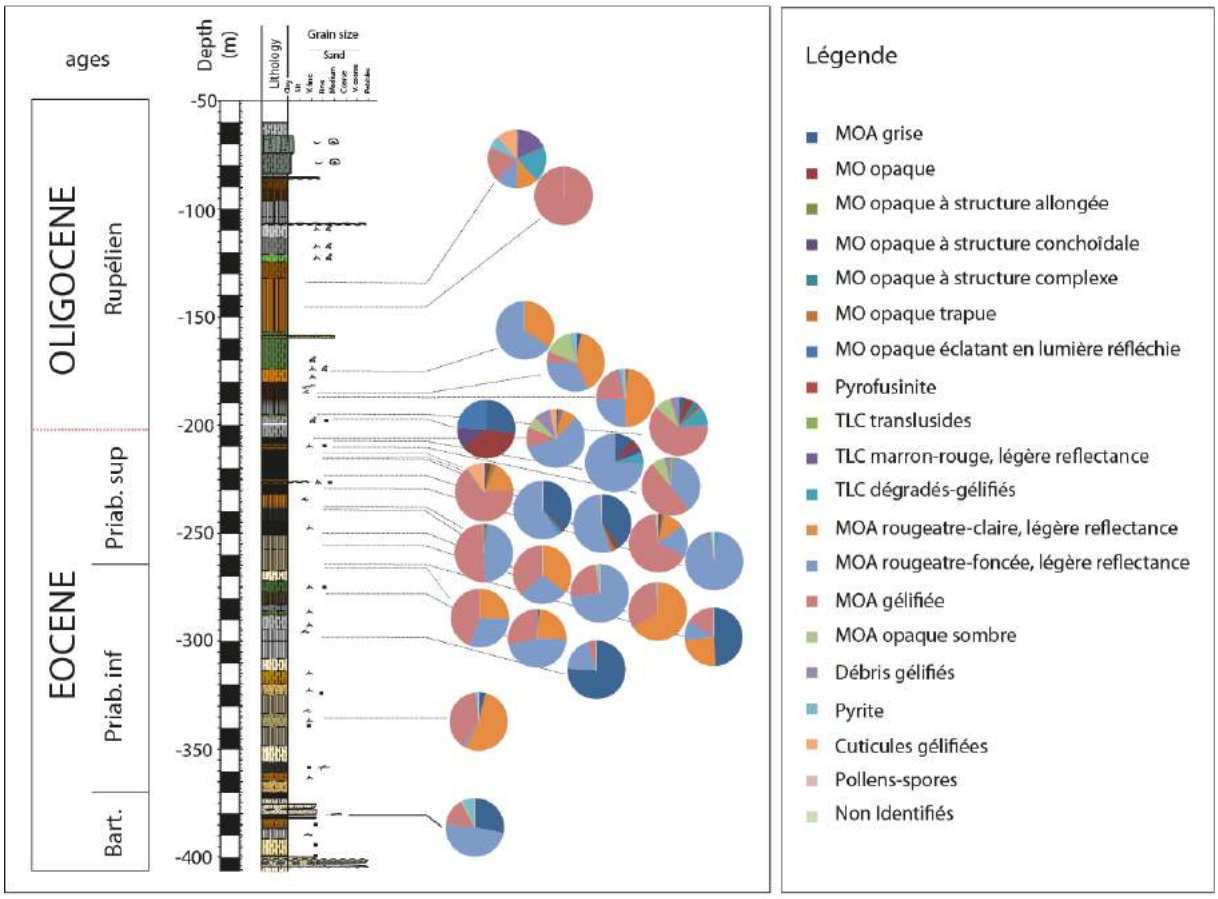


Figure III-A.2 Distribution des classes de particules dans chaque échantillons et disposition des échantillons analysés en regard du log

A.3. Résultats de l'analyse du δ13C sur la matière organique totale

Le $\delta^{13}C_{org}$ montre une valeur de -24,5‰ à -250 m (**Figure III-A.3**), suivi par une augmentation des valeurs jusqu'à -235 m. Ensuite, sur l'intervalle -235 m à -225 m, des variations de forte amplitude entre des valeurs élevées et des valeurs plus faibles sont notées. Suite à cet intervalle perturbé, les valeurs sont relativement stables autour de -25‰ puis montrent un enrichissement progressif en ^{13}C jusqu'à -195 m. A -195 m, les valeurs diminuent brusquement, puis se stabilisent en marquant un pallier entre -195 m et -187 m. A -187 m, un second appauvrissement brusque en ^{13}C s'enregistre par la suite, et est suivi par un enrichissement progressif jusqu'à -175 m. Ce dernier précède un dernier enrichissement de très forte amplitude (valeurs atteignant -23‰) enregistré à -163 m, auquel succède un long appauvrissement jusqu'à -150 m.

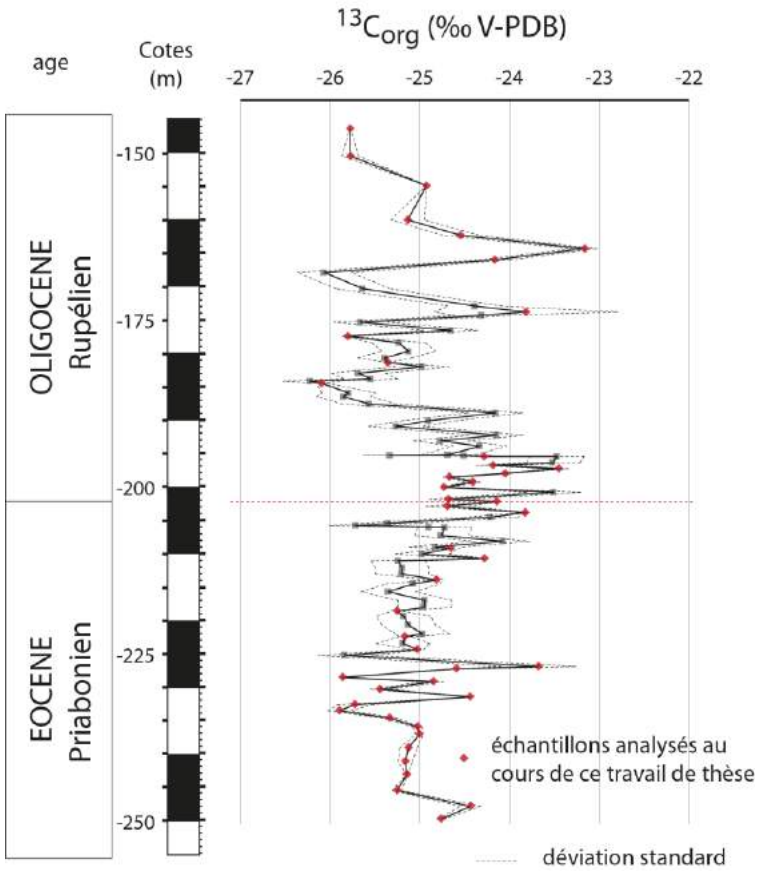


Figure III-A.3 Evolution du δ13Corg.

A.4. Résultats de l'analyse des biomarqueurs

L'ensemble des biomarqueurs identifiés et quantifiés dans les 112 échantillons sont listés dans le Tableau III-A.2. A chaque biomarqueur est attribué un numéro. Ces numéros sont utilisés dans les figures et sont notés $\#_{numéro}$. Les arguments d'identifications et les évolutions des différents biomarqueurs des fractions aliphatique, aromatique et cétone de la fraction neutre sont listés ci-après.

A.4.1. Biomarqueurs identifiés dans la fraction aliphatique

Les biomarqueurs identifiés dans la fraction aliphatique sont regroupés ci-dessous en fonction de leur structure : *n*-alcanes, triterpènes pentacycliques, hopanes et stéranes.

Le temps de rétention et la disposition des biomarqueurs les uns par rapport aux autres sont visibles dans la Figure III-A.4. Les différents squelettes *n*-alcanes, triterpènes pentacycliques et leurs dérivés, les hopanes et les stéranes sont présentés sur cette figure.

Fraction	n° de composé	RT run 1	RT run 2	Squelette	Proposition d'identification	Masse Molaire	Ion specifiques	Références
all	std	42.42	60.55		5α Cholestane	372	217	
Aliphatique	*n*-Cx	32.97 à 54.97	46.07 à 74.75	*n*-alcane	*n*-Alcanes: C23-C34	324-478	55+71+85	
	1	34.71	48.11	Triterpène pentacyclique (des-A)	Des-A-olean-13(18)-ene	328	163+177+189+203+218	Stout, 1992 (B); Logan et Eglington, 1994 (1); Jacob et al., 2007 (1); Zheng et al., 2010 (1)
	2	34.78	48.24		Des-A-olean-9,13(18)-diene	326	163+177+189+203+218	Stout, 1992 (C); Huang et al., 1995 (2)
	3	35.5	49.44		Des-A-urs-13(18)-ene	328	163+177+189+203+218	Stout, 1992 (F); Jacob et al., 2007 (3)
	4	35.55	49.5		Des-A-urs-12-ene	328	163+177+189+203+218	Stout, 1992 (J); Huang et al., 1995 (7); Jacob et al., 2007 (4)
	5	35.88	50.1		Des-A-10-lupane	330	163+177+189+203+218	Corbet et al., 1980; Philp, 1985 (23S); Logan and Eglington, 1994 (3); Huang et al., 1995 (10); Stefanova et al., 1995 (11); Jacob et al., 2007 (5); Zheng et al., 2010 (5)
	6	46.66	65.31		onocérane	414	123+191	Pearson et Obaje, 1999 ; Jacob et al., 2004
	7	36.86	51.67	Fernène	Des-A-fernene	328	231+313+243	Trendel et al., 1989 (8); Loureiro and Cardoso, 1990
	8	49.03	67.7		Ferna-7,9(11)-diene	408	255	Ageta et al., 1987 (4c); Schiojima et al., 1992
	9	49.13	67.73		Fernene isomer	410	243+395	Ageta et al., 1987 (3a, 3b or 4a); Schiojima et al., 1992; Paull et al., 1998 (X, XI, XII?)
	6	46.66	65.31	Hopane	Onocérane	414	123+191	Pearson et Obaje, 1999 ; Jacob et al., 2004
	10	41.01	58.41		α,β-secohopane (hopane à 26 atomes de carbone)	358	191	Trendel et al., 1985 ; Woodhouse et al., 1992
	11	41.15	58.6		β,α-secohopane (hopane à 26 atomes de carbone)	358	191	Trendel et al., 1985 ; Woodhouse et al., 1992
	12	44.79	63.11		Trinorhopane (hopane à 27 atomes de carbone)	370	191	Shiojima et al., 1992
	13	46.72	65.26		Hakon(12)21ene	396	191	Shiojima et al., 1992
	14	46.79	65.31		α,β-norhopane (hopane à 29 atomes de carbone)	398	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	15	47.93	66.54		β,α-norhopane (hopane à 29 atomes de carbone)	398	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	16	48.82	67.45		β,α-hopane (hopane à 30 atomes de carbone)	412	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	17	49.88	68.5		β,β-norhopane (hopane à 29 atomes de carbone)	398	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	18	51.55	70.3		α,β-homohopane (hopane à 31 atomes de carbone)	426	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	19	51.98	70.68		β,α-homohopane (hopane à 31 atomes de carbone)	426	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	20	53.14	71.71		β,β-hopane (hopane à 30 atomes de carbone)	412	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	21	57.63	76.08		β,β-homohopane (hopane à 31 atomes de carbone)	426	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	22	61.45	80.06		Bishomohopane (hopane à 32 atomes de carbone)	440	191	Hu Ming-An et al., 1995 ; Pearson et Obaje, 1999
	23	40.29	59.57	Stéranes	Ergo-14-stène	398	217+247+257+271	Hu Ming-An et al., 1995
	24	41.66	60.62		Méthyle-cholestane (stérane à 28 atomes de carbone)	372	217+247+257+271	Hu Ming-An et al., 1995
	25	43.82	62.12		Ethyle-stérane (stérane à 29 atomes de carbone)	398	231	Le Metayer, 2007
	26	45.93	64.77		4-éthyl-sterène	398	215	Huang et al., 1994; Hebting, 2003
	27	46.27	65.04		5-éthyl-sterène	398	215	Hebting, 2003
Aromatique	28	26.8	35.41	Diterpène tricyclique	13-methylpodocarpa-8,11,13-triene	242	227	Simoneit and Mazurek, 1982 (XI)
	29	28.52	37.16		18-norabieta-8,11,13-triène or 19-norabieta-8,11,13-triène	256	145+158+178	Simoneit, 1977; Simoneit and Mazurek, 1982 (XII or VI); Philp, 1985 (13S or 13G)
	30	30.79	41.75		Simonellite	252	195+237+252	Simoneit and Mazurek, 1982 (XIV); Philp, 1985 (12S)
	31	31.41	42.82		Totarane	252	195+237+252	Otto et al., 1997 (J); Otto and Simoneit, 2001 (XLVIII); Tuo et Philp, 2005 (VI)
	32	36.28	50.66	Triterpene pentacyclique	Des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaene	292	292	Trendel et al., 1989 (3); Huang et al., 2013 (1)
	33	36.51	51.11		Des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaene	292	292	Trendel et al., 1989 (14); Huang et al., 2013 (2)
	34	36.7	51.43		Des-A-dinorlupa-5,7,9,11,13-pentaene	292	292	Laflamme and Hites, 1979 (4); Huang et al., 2013 (3)
	35	38.82	55.56		Des-A-trinoroleana-5,7,9,11,13,15,17-heptaene	274	274	Laflamme and Hites, 1979 (1); Wakeham et al., 1980 (15); Tuo et al., 2005 (XVII); Huang et al., 2013 (4)
	36	39.28	56.16		Des-A-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaene	274	274	Wakeham et al., 1980 (16); Trendel et al., 1989 (15); Tuo et al., 2005 (XVIII); Huang et al., 2013 (5)
	37	46.35	64.6		24,25,dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene	376	145	Hazai et al., 1986 (38,34,35,31); Wolf et al., 1989 (7c); Stout, 1992 (27, 28 ou 31); ten Haven et al., 1992 (18); Jacob et al., 2007 (11)
	38	46.62	64.85		Dinor-oleana*(ursa)*-1,3,5(10),13(18)-tetraene	376	145	Stout, 1992 (29); Jacob et al., 2007 (12); Huang et al., 2013 (11)
	39	47.62	65.9		24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraene	376	145	Hazai et al., 1986 (38,34,35,31); Wolf et al., 1989 (7b); Stout, 1992 (31); ten Haven et al., 1992 (20); Jacob et al., 2007 (13); Huang et al., 2013 (12)
	40	47.84	66.15		24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-tetraene	378	145	Hazai et al., 1986 (43); Wolf et al., 1989 (7a); Stout, 1992 (32); Otto and Simoneit, 2001; Jacob et al., 2007 (15); Hung et al., 2013 (13)
	41	50.07	68.67		Tetranoroleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342	Laflamme and Hites 1979 (9); Wakeham et al., 1980 (XIX); Chaffee and Fookes, 1988 (XI); Tuo et al., 2005 (XII); Jacob et al., 2007 (20); Huang et al., 2013 (17)
	42	50.44	69.11		Tetranorursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342	Laflamme and Hites 1979 (10); Wakeham et al., 1980 (XX); Hazai et al., 1986 (40); Stout, 1992 (42); ten Haven et al., 1992 (23); Tuo et al., 2005 (XIII); Jacob et al., 2007 (23); Huang et al., 2013 (18)
	43	50.74	70.01		Tetranorlupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342	Wakeham et al., 1980 (XXI); Hazai et al., 1986 (47); Chaffe and Fookes, 1988 (XII); Stout, 1992(43); Tuo et al., 2005 (XIV); Jacob et al., 2007 (24); Huang et al., 2013 (19)
	44	56.26	75.78		Pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene	324	322+324	Wakeham et al., 1980 (XVIII), Chaffee and Fookes, 1988 (III); Huang et al., 2013 (23)
	45	57.15	77.82		Pentanor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene	324	322+324	Wakeham et al., 1980 (XVII), Chaffee and Fookes, 1988 (VII); Huang et al., 2013 (23)
	46	30	41.4	HAP	Fluoranthene	202	202	Youngblood et Blumer, 1975 ; Hites et al., 1977 ; Laflamme et Hites, 1978, Wakeham et al., 1980, Yunker et al., 2002, 2011
	47	31	42.6		Pyrene	202	202	Youngblood et Blumer, 1975 ; Hites et al., 1977 ; Laflamme et Hites, 1978, Wakeham et al., 1980, Yunker et al., 2002, 2011
	48	33.12	45.68		BenzoAntracene	218	218	Youngblood et Blumer, 1975 ; Hites et al., 1977 ; Laflamme et Hites, 1978, Wakeham et al., 1980, Yunker et al., 2002, 2011
	49	43.92	63.57		BenzoFluoranthene	252	252	Youngblood et Blumer, 1975 ; Hites et al., 1977 ; Laflamme et Hites, 1978, Wakeham et al., 1980, Yunker et al., 2002, 2011
Cétone	50	33.72	46.53	Diterpène tricyclique	Ableta-8,11,13-trien-7-one	284	284	Otto et Simoneit, 2001 (XXXIV)
	51	34.08	47.21		Ferruginol	286	286	Enzell and Ryhage, 1967; Otto et al., 1997 (L); Otto and Simoneit, 2001 (XXXVI)
	52	54.17	72.44	Triterpene pentacyclique	Lupen-3-one	424	TIC	S
	53	52.22	70.58		Miliacine	440	189+204+217	Jacob et al., 2005
	54	56.36	72.65		β-amyrenone (olean-12-en-3-one)	426	189+204+218	S
	55	56.02	74.28		α-amyrenone (urs-12-en-3-one)	426	189+204+218	S
	56	56.97	75.15		Lupanone	426	163+177+204	S
	57	62.89	80.8		Friedelin (friedelan-12-en-3-one)	426	163+177+204	S
	58	51.25	69.73		24,25-Bisnorallobetula-1,3,5(10)-triene	392	145+321+392	Stefanova et al., 2016
	59	53.36	71.75		non identifié	378	145+321+392	-
	60	49.68	67.98	Hopane	Trinorhopanone (hopanone à 28 atomes de carbone)	384	191	Hauke, 1994
	61	55.25	73.51		Adiatone (= Norhopanone, hopanone à 29 atomes de carbone)	412	191	Hauke, 1994
	62	57.71	75.87		Hopadienone	424	191	Hauke, 1994
	63	58.14	76.39		Homo-27-norgammacerone	410	191	Hauke, 1994
	64	60.84	78.89		Hopanone à 31 atomes de carbone	440	191	Hauke, 1994
	65	63.81	81.67		Gammacerone (= Hopanone à 30 atomes de carbone)	426	191	Hauke, 1994
	66	66.42	84.12		Hopanone-2 (hopanone à 31 atomes de carbone)	440	191	Hauke, 1994
	67	68.13	85.77		Hopanone-3 (hopanone à 31 atomes de carbone)	440	191	Hauke, 1994
	68	71.32	88.7		Hopanone à 32 atomes de carbone	454	191	Hauke, 1994
	69	73.93	91.27		Hopanone-2 (hopanone à 32 atomes de carbone)	454	191	Hauke, 1994
	70	75.14	92.35		Hopanone-3 (hopanone à 32 atomes de carbone)	454	191	Hauke, 1994
	71	83.16	99.39		Hopanone à 33 atomes de carbone	468	191	Hauke, 1994
	72	86.41	102.91		Hopanone-2 (hopanone à 33 atomes de carbone)	468	191	Hauke, 1994
	73	50.62	69.25	Stérane	4-méthylcholestanone	400	245	Hauke, 1994
	74	54.09	72.66		4,24-diméthylcholestanone	426	245	Hauke, 1994
	75	57.5	75.92		24-éthyl-méthylcholestanone	428	245	Hauke, 1994

Tableau III-A.2 : Tableau des biomarqueurs identifiés et quantifiés dans la fraction neutre. Les chiffres entre parenthèses dans les références renvoient aux biomarqueurs de ces mêmes références

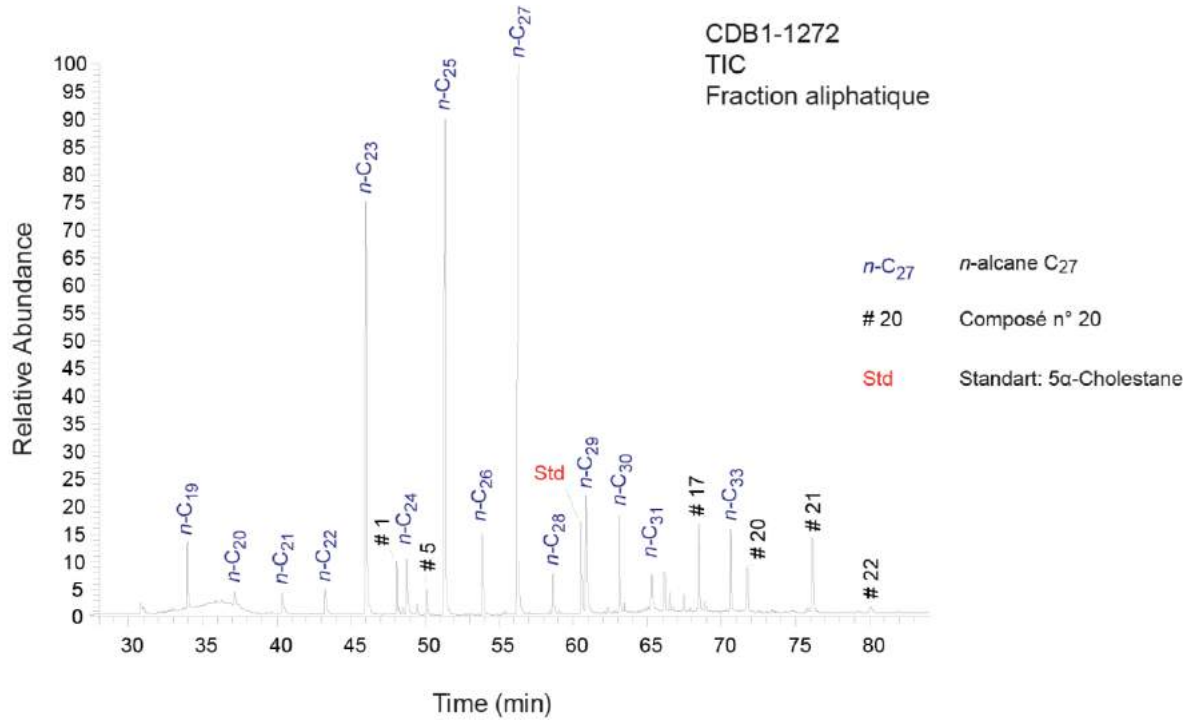


Figure III-A.4 Exemple de chromatogramme de la fraction aliphatique (échantillon CDB1-1272).

Les principales évolutions de concentration de ces biomarqueurs sont décrites à la suite de leur proposition d'identification dans les paragraphes suivant :

A.4.1.1. Les n-*alcanes*

Ils sont identifiés par appel des ions spécifiques m/z 57, 71 et 85 et par leur masse moléculaire allant de la masse M^+ 324 à M^+ 478. Les *n*-alcanes sont les biomarqueurs présentant les plus fortes concentrations dans nos échantillons qui peuvent en effet atteindre jusqu'à 61,5 µg/g de sédiment pour les *n*-C_{25} et *n*-C_{27}. Ils sont présents en forte abondance sur l'ensemble de l'enregistrement mais montrent cependant des concentrations plus élevées et de très fortes fluctuations sur l'intervalle – 250 m à -200 m (**Figure III-A.5**).

La CPI, le Paq, l'ACL et la somme des *n*-alcanes (cf. **Partie II-B)** sont calculés à partir de ces concentrations. Les évolutions sont présentées dans la **Figure III-A.6** :

A.4.1.1.1. La Carbone Preference Index, ou CPI (Bray et Evans, 1961)

Les valeurs inférieures à 1 sont le résultat d'échantillons ne présentant plus de dominance des chaines carbonées impaires sur les chaines paires. Les échantillons montrant cette distribution sont classiquement interprétés comme résultant d'une intense activité microbienne, ou ne résultant pas d'une MO d'origine végétale supérieure (**Chaffee et Fookes, 1988 ; Stefanova *et al.*, 1995 ; Peters *et al.*, 2005**). Dans notre enregistrement, c'est le cas d'un échantillon : l'échantillon CDB1-735 à - 162.3 m (**Figure III-A.6.b et c**). Excepté cet échantillon, les valeurs oscillent entre 2 et 4 pour le premier intervalle de l'enregistrement (entre -400 m et -250 m) puis s'élèvent dans l'intervalle -250 m à -180 m, avec 3 pics supérieurs à 8. Enfin, entre -180 m et – 70 m, les valeurs oscillent entre 2 et 6.

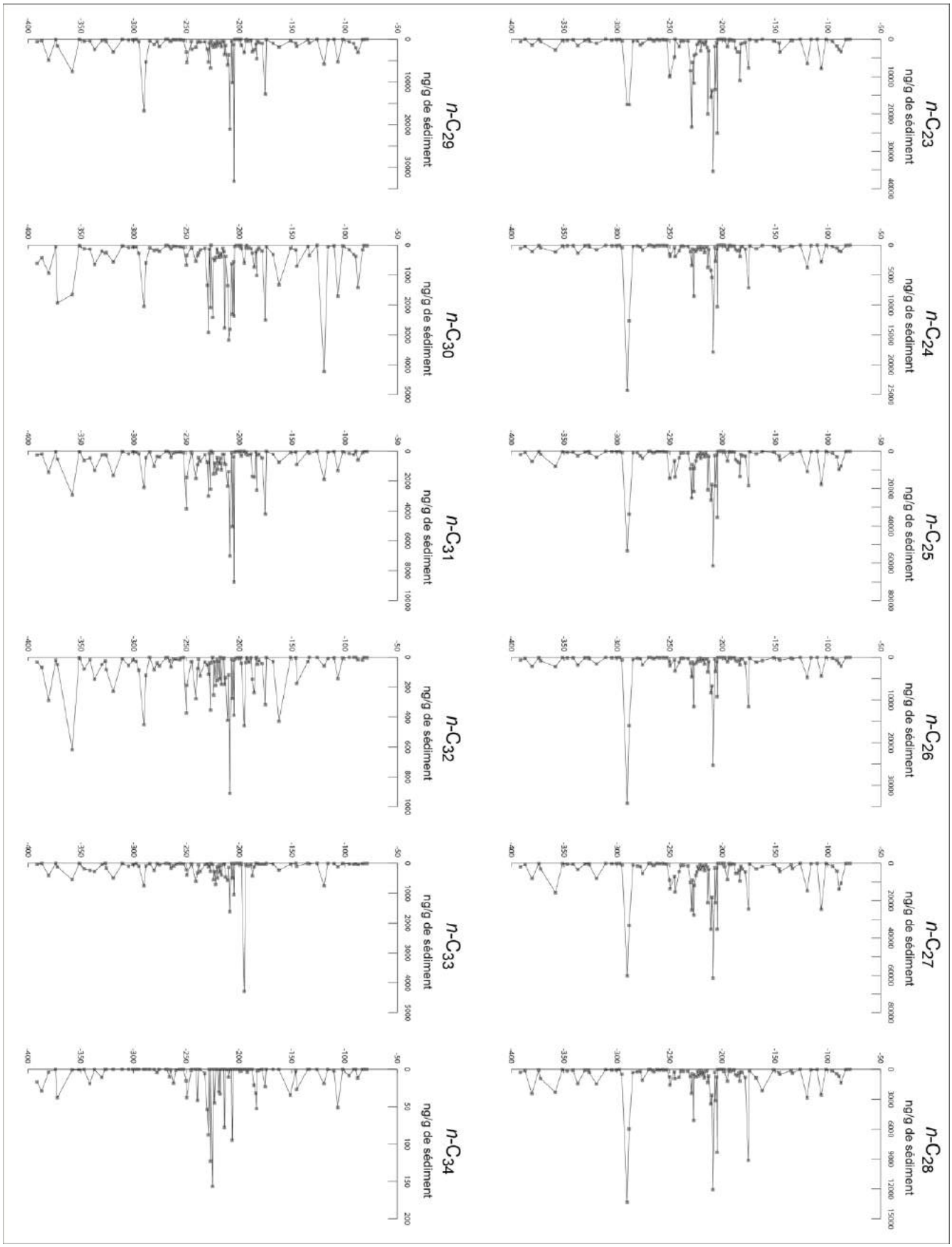


Figure III-A.5 Evolution de la concentration des *n*-alcanes.

A.4.1.1.2. Le Paq

Cet indice, défini par Ficken *et al*. (2000, cf. Partie II-B) est informatif du type de végétal supérieur : des valeurs comprises entre 0.01 et 0.23 attestent de l'existence de végétaux terrestres, des valeurs comprises entre 0.1 et 0.4 montrent la contribution de plantes émergées, et des valeurs supérieures à 0.48 montrent la contribution de végétaux aquatiques ou flottants. Ses évolutions montrent que la majorité des contributions sont des végétaux émergés et végétaux aquatiques flottants. La base et le sommet de l'enregistrement (respectivement entre -400 m et -300 m et entre -180 m et -70 m) sont des intervalles enregistrant la contribution de végétaux terrestres en majorité, tandis que l'intervalle -300 m à -180 m enregistre des fluctuations entre la contribution de végétaux aquatiques et / ou flottants ainsi que des végétaux émergés (Figure III-A.6.d).

A.4.1.1.3. L'ACL (Average Chain Lengh)

Cet indice montre une longueur de chaines carbonées moyenne de 27 sur la première partie de l'enregistrement, avec peu de variations (entre -400 m et -300 m). Puis à partir de -300 m, nous remarquons des fluctuations très importantes de ces valeurs sont enregistrés oscillant entre 26 et 28. Sur l'intervalle -205 m à -180 m, ces fluctuations sont très bien définies par plusieurs points**.** En revanche, sur le sommet de l'enregistrement, les pics ne sont contraints que par quelques points (Figure III-A.6.e).

A.4.1.1.3. La somme des *n*-alcanes

Cette somme montre des valeurs moyennes (inf. à 30 µg / g de sédiment) sur la première partie de l'enregistrement, excepté le point CDB1-986 à 280,64 m, puis des valeurs plus élevées (en moyenne sup. à 50 µg / g) entre -250 m et -180 m avec des fluctuations importantes bien contraintes par plusieurs points. Enfin, entre -180 m et -130 m, les sommes atteignent des minima et sont précédées par quelques pics, contraints par un seul point, entre -130 m et -70 m (Figure III-A.6.f).

A.4.1.2. Les dérivés de triterpènes pentacycliques : les des-A triterpènes

Les composés # 1, 2, 3, 4, 5 éluent entre les *n*-alcanes *n*-C_{23} et *n*-C_{26} (Figure III-A.4). Ils possèdent des masses moléculaires M^+ 326, M^+ 328 et M^+ 330 et leurs spectres de masse présentent des fragments m/z 163, 177, 189, 203 et 218 en forte abondance. Ces composés sont interprétés comme étant les dérivés diagénétiques de triterpènes pentacycliques : les des-A triterpènes (Corbet, 1980, Figure IV-A.7.a). Les temps de rétention relatifs des différents squelettes triterpéniques, c'est-à-dire, les squelettes oléanane, ursane et lupane, et leur correspondance avec les spectres de masse proposés dans la bibliographie permettent leur identification (Corbet, 1980 ; Stout, 1992; Logan et Eglinton, 1994 ; Huang *et al*., 1995 ; Jacob *et al*., 2007 ; Zheng *et al*., 2010). Nous proposons que le composé #1 soit identifié comme étant le des-A-oléan-13(18)-ène, le composé #2 comme le des-A-oléan-9,13(18)-diène, le composé #3 comme le des-A-urs-13(18)-ène, le composé #4 comme le des-A-urs-12-ène et le composé #5 comme le des-A-10-lupane. Le spectre de masse du composé #7 présentant un ion moléculaire de masse m/z=328 et des fragments abondants de masse m/z=231, 313 et 243 est interprété selon Trendel *et al.* (1989) et Loureiro et Cardoso (1990) comme étant le des-A-fernène (Figure III-A.7.c).

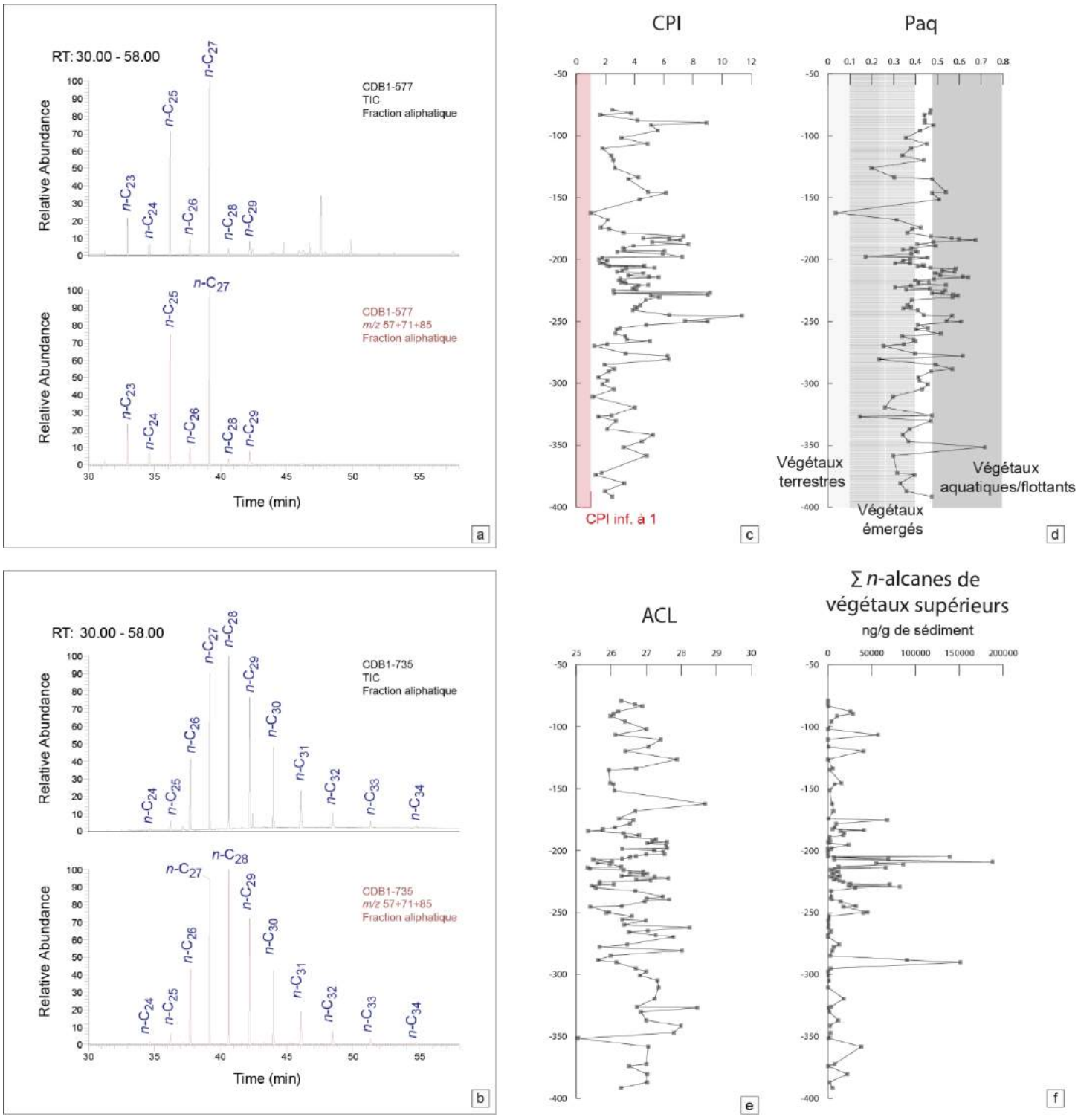


Figure III-A.6 Paramètres calculés à partir des n-alcanes. a) Chromatogramme des ions spécifiques de l'échantillon CDB1-577 présentant une dominance des chaines carbonées impaires sur les chaines paires des n-alcanes ; b) Chromatogramme des ions spécifiques de l'échantillon CDB1-735 présentant une forte proportion de chaines paires relativement aux chaines impaires des n-alcanes; c) Evolution du paramètre CPI ; d) Evolution du paramètre Paq ; e) Evolution du paramètre ACL ; f) Evolution de la somme des n-alcanes.

Ces dérivés de triterpènes sont présents en forte concentration dans les échantillons, notamment sur l'intervalle -250 m à -200 m où les concentrations peuvent atteindre 800 ng/g de sédiment. En revanche, à partir de -200 m jusqu'au sommet de la carotte, ces molécules sont présentes en faible concentration (**Figure III-A.7.d**).

A.4.1.3. Les fernènes

Les composés #8 et #9 éluent entre les *n*-alcanes *n*-C_{32} et *n*-C_{33}. Leurs spectres de masse affichent des ions moléculaires respectifs de masse M^+ 408 et M^+ 410. Le spectre de masse du composé #8, possédant des fragments abondants de masse m/z 255 et m/z 408, est assigné au ferna-7,9(11)-diène selon **Ageta *et al.* (1987)**. Le spectre de masse du composé #9 montre quant à lui des fragment de masse m/z 243 et m/z 395 en forte abondance et peut être, sur ces considérations, assigné à un des isomères du fernène (Δ^7, Δ^8 et $\Delta^{9,11}$) proposés par **Shiojima et *al.* (1992)**. Cependant, les spectres de masse des trois isomères sont relativement proches. Il est, de fait, difficile d'assigner plus précisément une structure au composé #9 (**Figue III-A.7.c et Figure III-A.a et b**).

Nous remarquons que ces composés #8 et 9 sont présents dans des proportions variables le long de l'enregistrement : ils montrent des concentrations plus importantes sur la base de l'enregistrement et deviennent abondants entre - 250 et - 200 m. En revanche, ils sont plus faiblement concentrés sur la seconde moitié de l'enregistrement (au-dessus de – 200 m, **Figure III-A.7.d**).

A.4.1.4. L'onocérane

Le spectre de masse du composé #6 montre les ions m/z 123 et m/z 191 en forte abondance et un ion moléculaire M^+ 414. Il est assigné à l'onocérane (**Pearson et Obaje, 1999 ; Jacob *et al.*, 2004**, **Figure III-A.7.b**). Excepté à l'extrême base de l'enregistrement (vers -400 m) où il présente une forte concentration, l'onocérane est peu concentré dans l'ensemble de l'enregistrement, et ne se manifeste que par certains pics entre -250 m et -130 m (**Figure III-A.7.e**) atteignant les valeurs de 250 ng/g.

A.4.1.5. Les hopanes

Les spectres de masse des composés #10 à 22 possèdent le fragment de masse m/z 191 en très forte abondance relative. Ils possèdent des ions moléculaires M^+ 358, M^+ 370, M^+ 396, M^+ 398, M^+ 412, M^+ 426 et M^+ 440. Les composés #10 et #11, de masse moléculaire M^+ 358 sont attribués au α,β C26 séco-hopane et à son isomère β,α (**Trendel, 1985 ; Woolhouse *et al.*, 1992**) . Le composé #12 de masse M^+ 370 est assigné à un trisnorhopane. Le spectre de masse du composé #13 affiche un M^+ 396 et possède un fragment de masse m/z 175 en forte abondance. Il est donc assigné à l'hakon-21-ène (**Shiojima *et al.*, 1992**). Les composés #14, 15 et 17 de masse moléculaire M^+ 398 sont attribués aux norhopanes C29. L'ordre d'élution permet de proposer que le composé #14 soit l'isomère α,β ; le composé #15 l'isomère β,α et le composé #17 l'isomère β,β. Les composés de masse M^+ 412 sont attribués aux hopanes génériques (à 30 atomes de carbone), l'ordre d'élution permet de proposer que le composé #16 soit le β,α hopane et le composé #20 le β,β hopane. Les composés #18, 19 et 21, de masse M^+ 426, sont respectivement assignés aux α,β homohopane, β,α homohopane et auβ,β homohopane. Enfin, le composé #22, de masse M^+ 440, est assigné à un bishomohopane (**Hu Ming-An *et al.*, 1995 ; Pearson et Obaje, 1999, Figure III-A.10.a**).

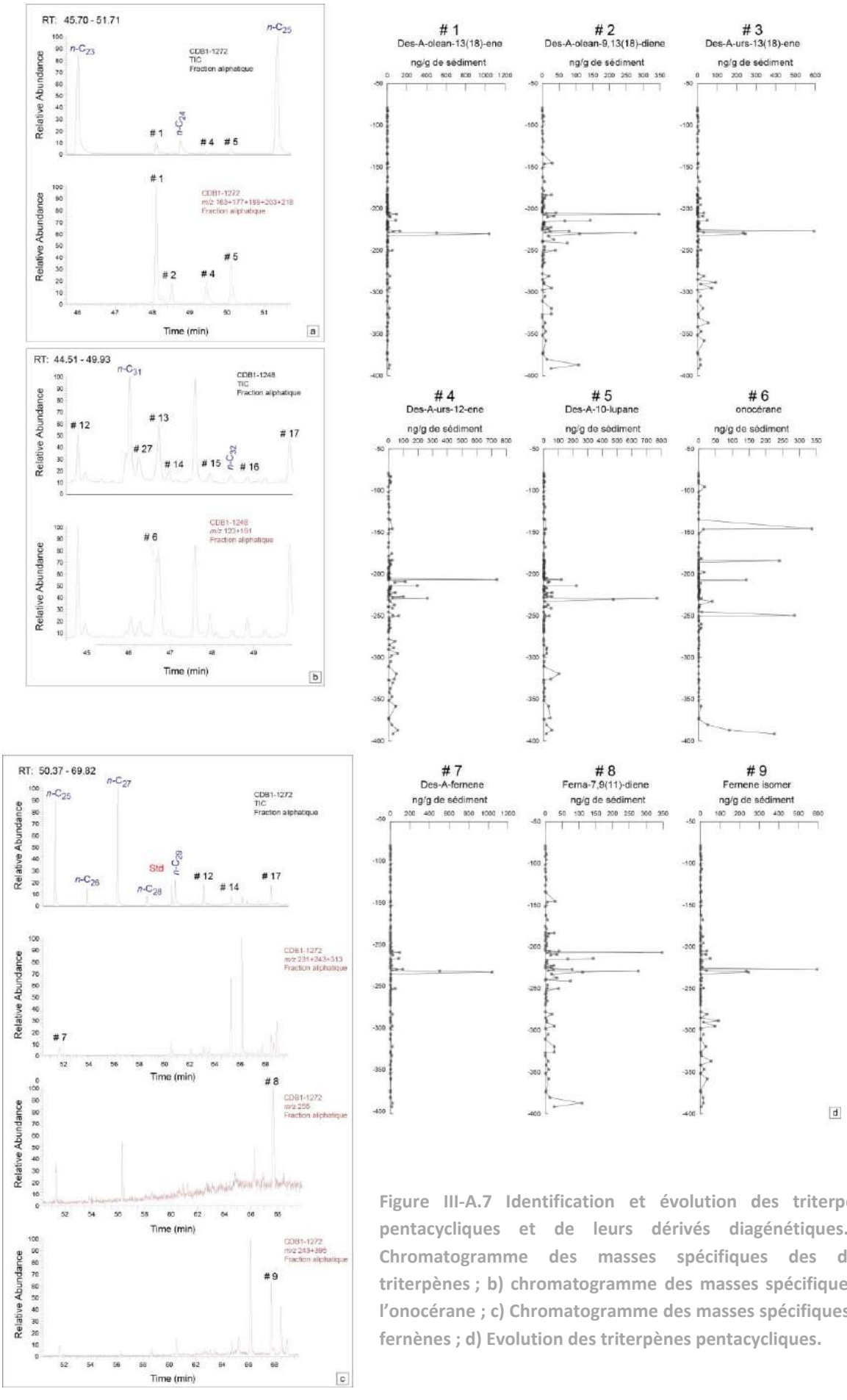


Figure III-A.7 Identification et évolution des triterpènes pentacycliques et de leurs dérivés diagénétiques. a) Chromatogramme des masses spécifiques des des-A triterpènes ; b) chromatogramme des masses spécifiques de l'onocérane ; c) Chromatogramme des masses spécifiques des fernènes ; d) Evolution des triterpènes pentacycliques.

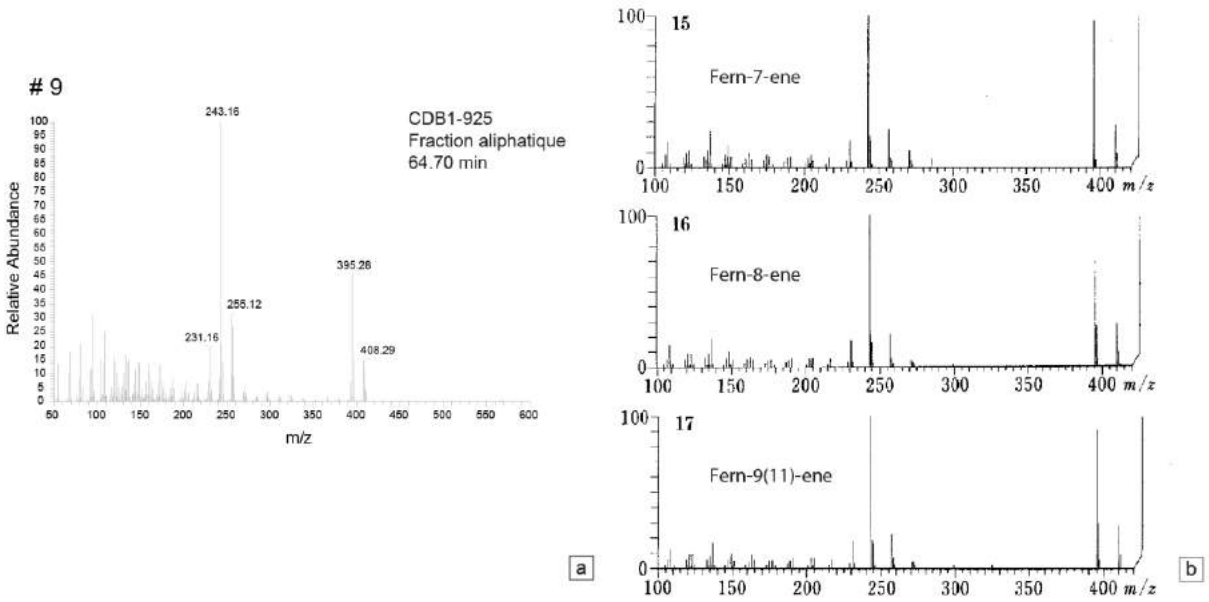


Figure III-A.8.Comparaison du a) spectre de masse du composé #9 attribué à un des isomères du fernène avec les b) spectres de masse des isomères du fernène d'après Shiojima *et al.* (1992).

L'ensemble de ces molécules présente de fortes concentrations (entre 300 ng/g et 3 µg/g) entre -400 m et -320 m puis sur l'intervalle -250 m à -200 m. Le sommet de l'enregistrement est globalement plus riche en hopanes que la base. Par ailleurs, la concentration de hopanes demeure importante (entre 3 et 20 µg / g) sur le reste de l'intervalle -180 m à -70 m (**Figure III-A.9.b).**

A.4.1.6. Les stéranes

Les spectres de masse des composés #23 à 27 possèdent des fragments de masse m/z 217, 231 ou encore 271, caractéristiques de la fragmentation des molécules de la famille des stéranes. Les spectres de masse des composés #23 et 24 sont caractérisés par une forte abondance des ions spécifiques de masse m/z 217, 247, 257 et 271 correspondant à l'ergo-14-stène et à un des isomères du méthyle cholestane (**Hu Ming-An *et al.*, 1995**). Le spectre de masse du composé #25 possède un ion de masse m/z 231 en forte abondance et est assigné à un isomère de l'éthyle-stérane (**Le Metayer., 2007**). Enfin les spectres de masse des composés #26 et 27 présentent le fragment de masse m/z 215 en forte abondance et sont assignés respectivement au 4-éthyle-sterène et au 5-éthyle-sterène (**Goodwin *et al.*, 1988 ; Huang *et al*, 1994 ; Hebting *et al.*, 2003 ; Figure III-A.10.a**).

Globalement, les concentrations sont relativement faibles (moins de 50 ng/g) sur le premier tiers de l'enregistrement (entre -400 m à -300 m), puis augmentent pour atteindre des valeurs élevées entre -220 m et -175 m. Elles dessinent une tendance à la diminution après -175 m mais gardent des fortes valeurs absolues sur le dernier tiers de l'enregistrement (**Figure III-A.10.b)**.

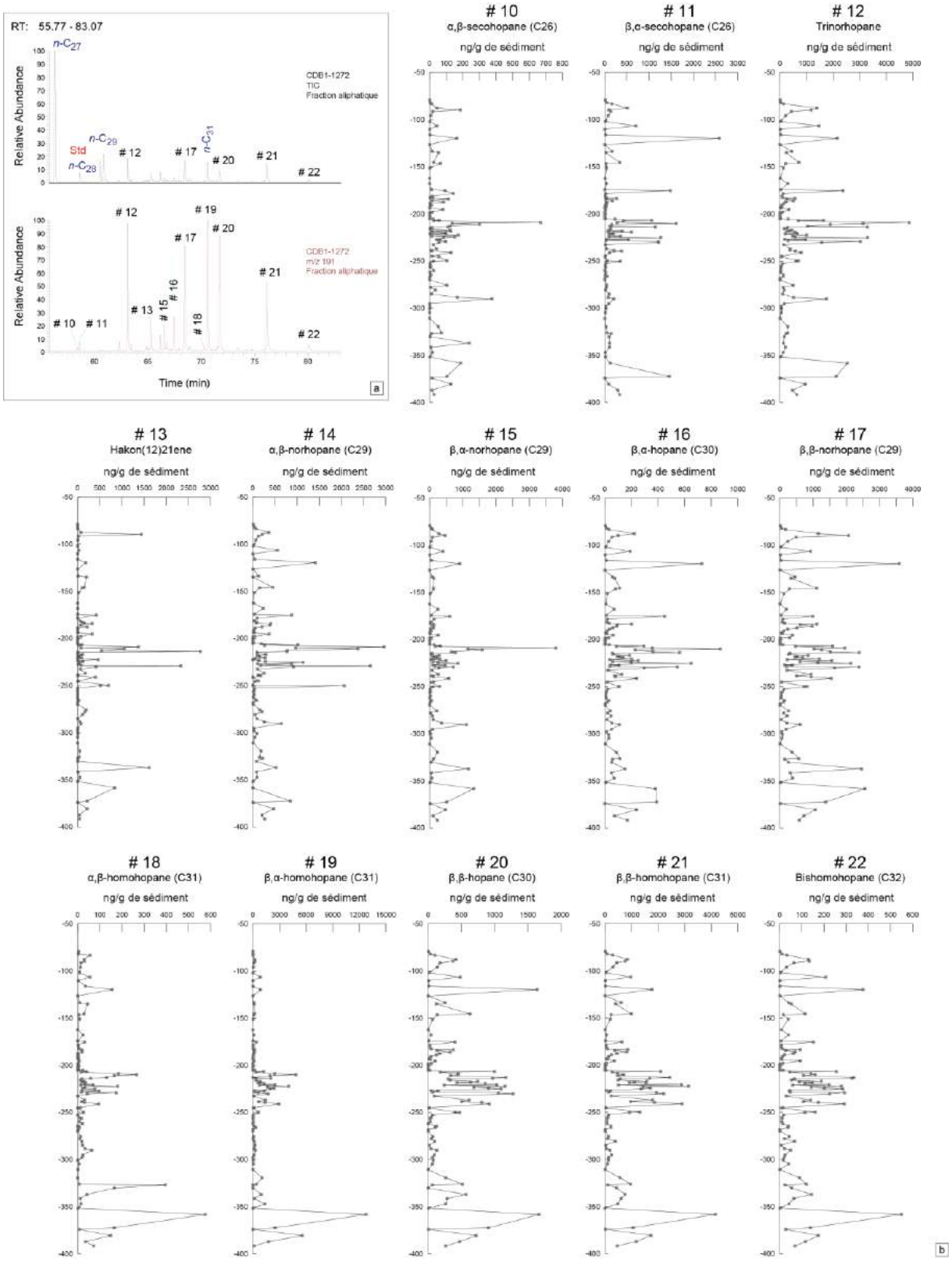


Figure III-A.9 Identifications et évolutions des hopanes de la fraction aliphatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des hopanes ; b) Evolutions des concentrations des hopanes le long de l'enregistrement.

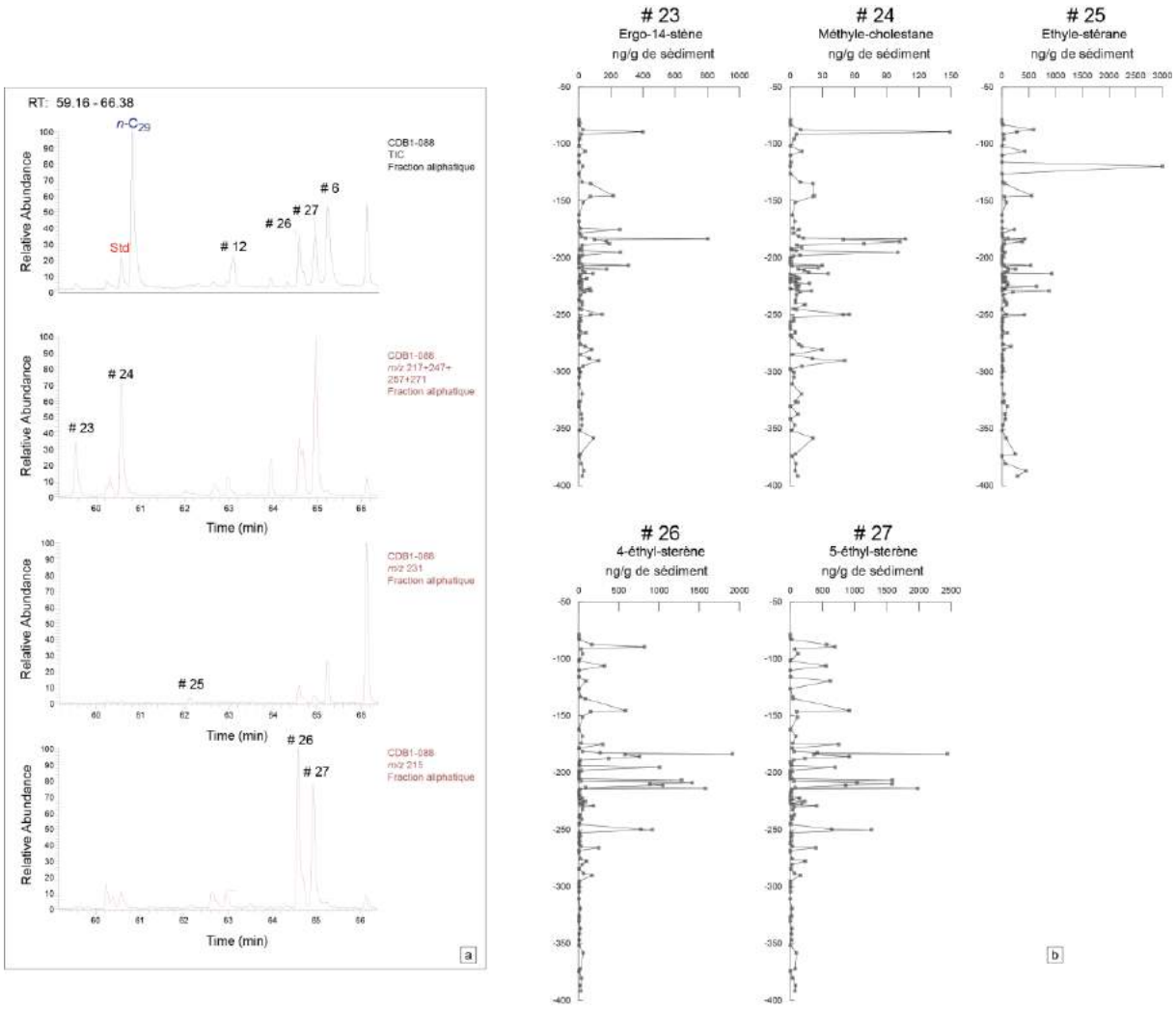


Figure III-A.10 Identifications et évolutions des stéranes de la fraction aliphatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des stéranes ; b) Evolutions des concentrations des stéranes le long de l'enregistrement.

A.4.2. Biomarqueurs identifiés dans la fraction aromatique

Dans la fraction aromatique, 22 molécules ont été identifiées allant du composé 32 au composé 49, **Figure III-A.11**). Ces 22 molécules sont regroupées suivant leur type de squelette moléculaire en diterpènes tricycliques, triterpènes tricycliques ou en hydrocarbures aromatiques polycycliques (ou HAP).

Le détail du processus d'identification est proposé dans les paragraphes suivants :

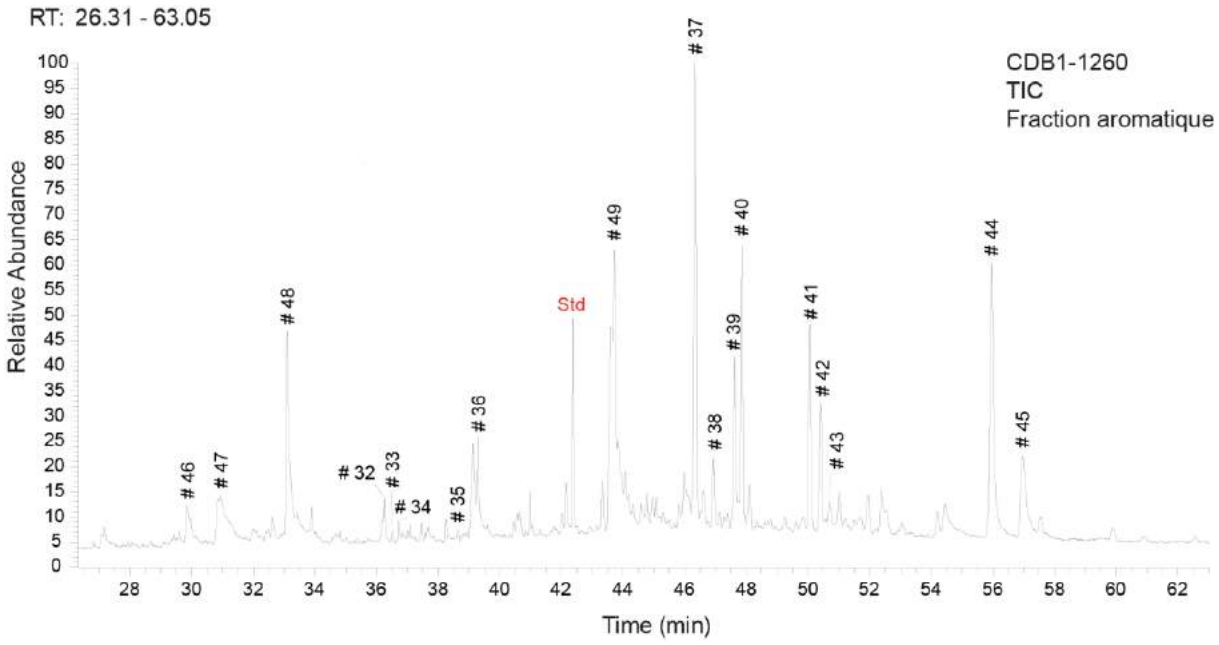


Figure III-A.11 : Chromatogramme de la fraction aromatique.

A.4.2.1. Les diterpènes tricycliques aromatiques

Les spectres de masse des composés #28 et #29 possèdent des masses moléculaires M^+ 242 et M^+ 256 et sont respectivement associés à des fragments M^+-15 et M^+-97 présentant de fortes abondances (respectivement, les fragments m/z 227 et m/z 241 et les fragments m/z 145 et m/z 159 ; **Figure III-A.12.a**). Sur ces considérations et d'après **Simoneit et Mazurek (1982)**, ils peuvent être assignés au 13-méthyle-podocarpa-8,11,13-triène et à un des isomères du norabiétatriène (le 18-norabiéta-8,11,13-triène =déhydroabiétine ou le 19-norabiéta-8,11,13-triène).

Les fortes abondances des fragments de masse m/z 195, m/z 237 et m/z 252 caractérisent les spectres de masse des composés #30 et #31. La forte abondance des fragments de masses m/z 179 et m/z 207 dans le spectre de masse du composé #31 et sa position d'élution permettent de proposer que les composés #30 et #31 soient respectivement la simonellite et le totarane (**Simoneit et Mazurek, 1982**; **Otto *et al.*, 1997**; **Tuo et Philp, 2005 ; Figure III-A.12.a**).

Les composés #28, 29 et 30 présentent de fortes concentrations (jusqu'à 5 µg/g pour le composé #30) à l'extrême base de l'enregistrement (entre -400 m et -350 m) puis un intervalle riche entre -250 et -200 m**.** Ils sont peu (les composés #29 et 30) ou pas (le composé 28) présents sur le reste de l'enregistrement. Le composé #31 est présent uniquement, en forte concentration, entre-250 et -225 m (**Figure III-A.12.b**).

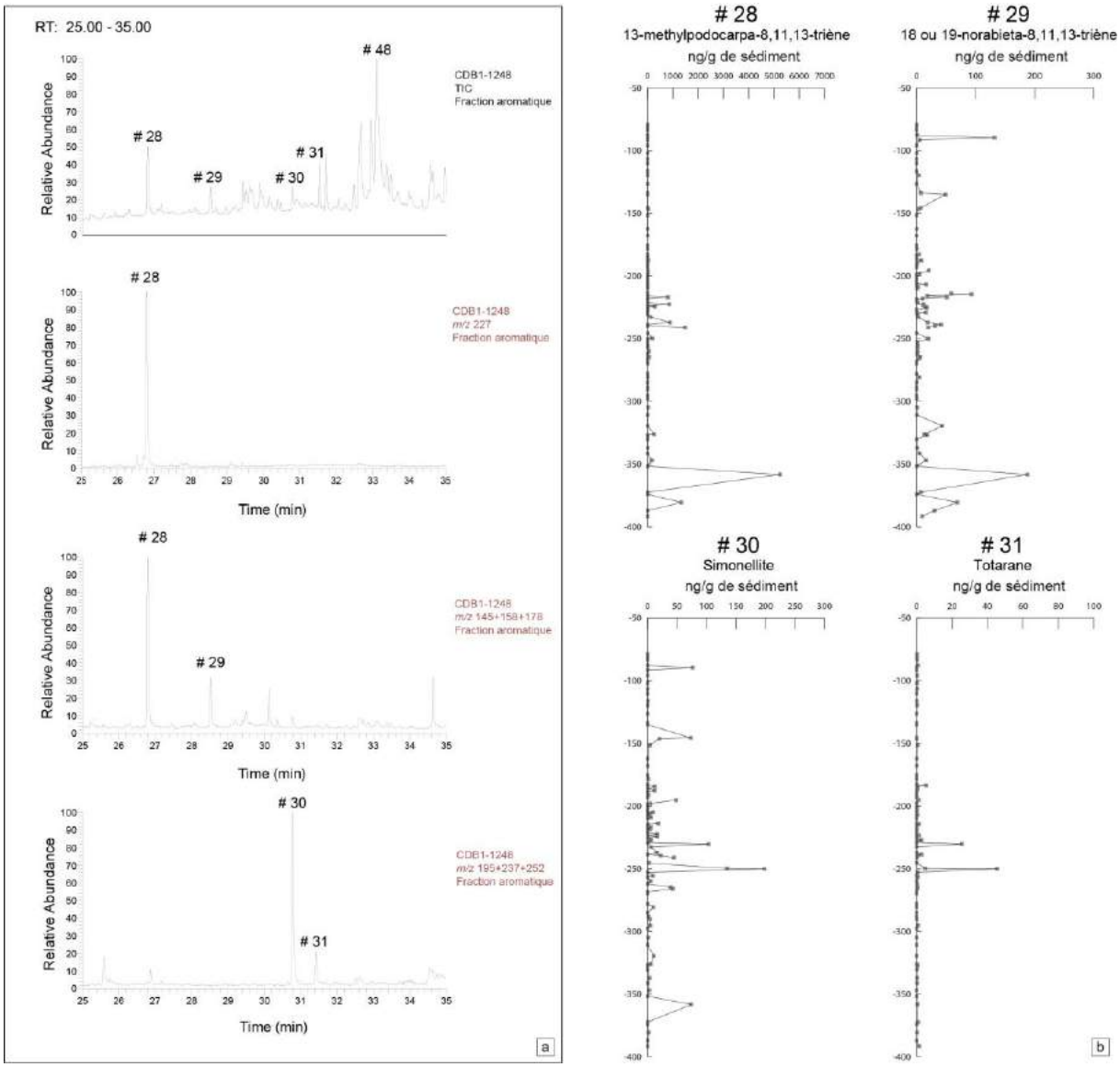


Figure III-A.12 Identifications et évolutions des diterpènes tricycliques de la fraction aromatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des diterpènes tricycliques ; b) Evolutions des concentrations des diterpènes tricycliques le long de l'enregistrement.

A.4.2.2. Les triterpènes pentacycliques aromatiques

Cinq groupes de dérivés aromatiques de triterpènes pentacycliques ont été identifiés au sein des échantillons (**Figure III-A.13.a**). Les spectres de masse des composés #32, #33 et #34 présentent de fortes abondances de fragment de masse m/z 292. La forte abondance du fragment de masse m/z 267 permet d'attribuer le composé #32 au des-A-dinor-oléana-5,7,9,11,13-pentaène (**Trendel *et al.*, 1989**). Le spectre de masse du composé #33 montre une forte abondance de fragment de masse m/z 207 et est attribué au des-A-dinor-ursa-5,7,9,11,13-pentaène (**Trendel *et al.*, 1989**). Enfin, l'abondance des fragments de masse m/z 207, m/z 292 et m/z 249 dans son spectre permet de proposer que le composé #34 soit le des-A-dinor-lupa-5,7,9,11,13-pentaène (**Laflamme et Hites, 1979**).

Les spectres de masse des composés #35 et #36 sont caractérisés par des masses moléculaires M^+ 274. Selon **Laflamme et Hites (1979)**, **Wakeham (1980)**, **Trendel *et al.* (1989)** et **Tuo et Philp (2005)**. Le composé #35 est attribué au des-A-trinor-oléana-5,7,9,11,13,15,17-heptaène et le composé #36 est assigné au des-A-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaène (**Figure III-A.13.a**).

Le troisième groupe rassemble les composés #37, #38, #39 et #40. Leurs spectres de masse sont caractérisés par une forte abondance des fragments m/z 145, m/z 158 et m/z 172 et des masses moléculaires M^+ 376 et 378. Selon les spectres de masse publiés par **Hazai *et al.*(1986)**, **Trendel *et al.* (1989)**, **Stout (1992)** et **Jacob *et al.* (2007)**, et en considérant les temps d'élution publiés par **Jacob *et al.* (2007)**, le composé #37 est attribué au 24,25,dinoroléana-1,3,5(10),12-tetraène, le composé #38 au dinor-oléana(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraène, le composé #39 au 24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraène, et le composé #40, possédant une masse moléculaire M^+ 378, au 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-tetraène (**Figure III-A.13.a**).

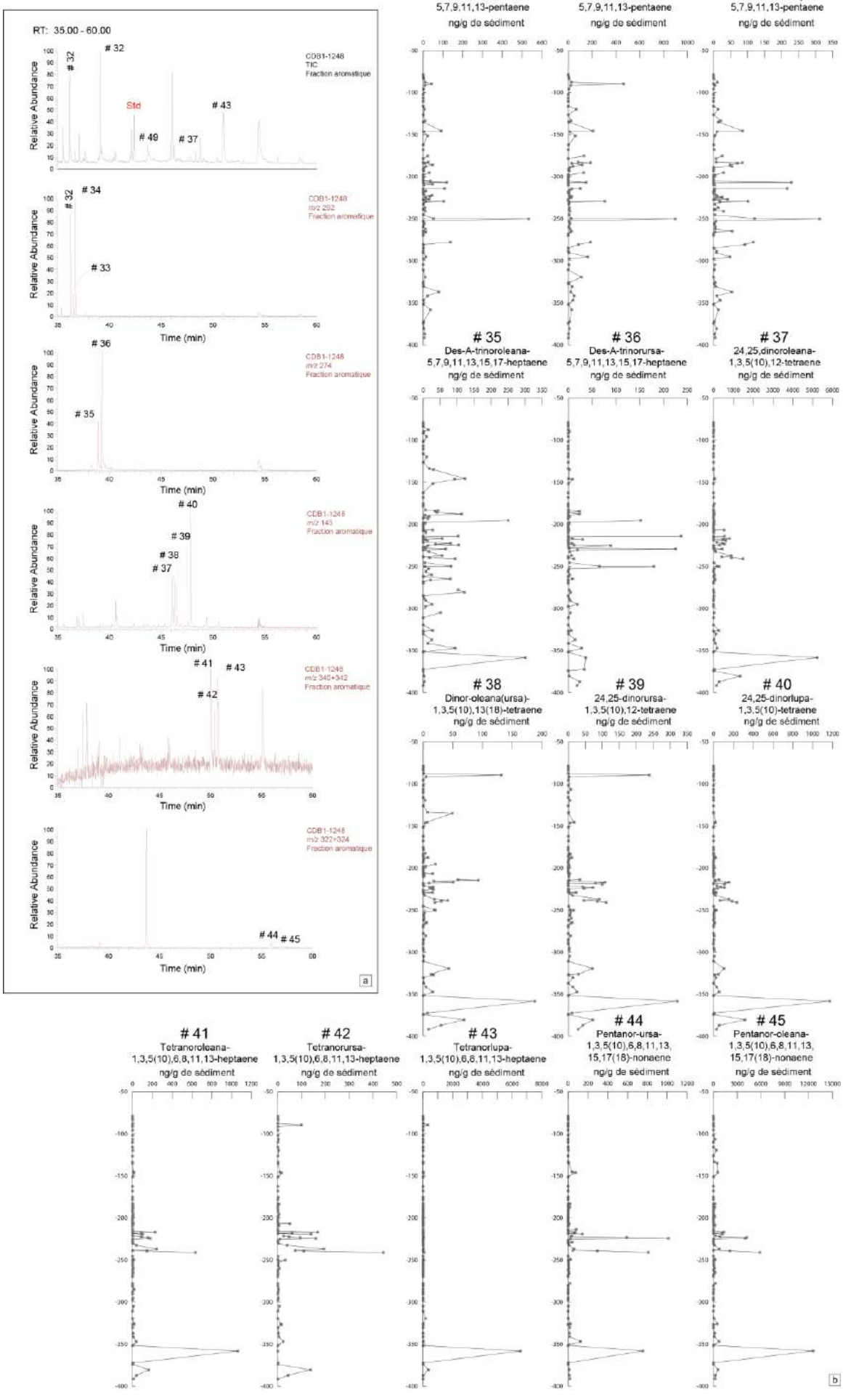
Les spectres de masse des composés #41, #42 et #43 sont caractérisés par une forte abondance des ions moléculaires M^+ 340 et M^+ 342. Selon les spectres de masses et les chromatogrammes publiés par **Laflamme et Hites (1979)**, **Wakeham *et al.*(1980)**, **Hazai *et al.*(1986)**, **Stout *et al.*(1992)**, **ten Haven *et al.* (1992)**, **Tuo et Philp (2005)**; et par **Jacob *et al.* (2007)**, le composé #41 est assigné au tétranoroléana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaène, le composé #42 est attribué au tétranorursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaène et le composé #42 au tétranorlupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaène (**Figure III-A.13.a**).

Enfin, les composés #43 et #44 présentent des ions moléculaires M^+ 322 et M^+ 324. Avec une forte abondance du fragment de masse m/z 309, le composé #43 est attribué au pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaène. Le composé #44 présente une forte abondance de fragment de masse m/z 268 ce qui permet de l'attribuer au pentanor-oléana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaène (**Chaffee and Fookes, 1988** ; **Figure III-A.13.a**).

Les composés #32 à #34 sont présents sur l'ensemble de l'enregistrement mais montrent cependant des concentrations plus élevées (environ 100 ng/g) dans la partie médiane de l'enregistrement (entre -250 m et -150 m). Les composés #35 à #44 montrent des concentrations élevées sur la base de l'enregistrement, puis dans la partie médiane de l'enregistrement (entre -250 m et -200 m, entre 150 ng/g et 400 ng/g). Il est remarqué que plus le degré d'aromatisation augmente (l'aromatisation est croissante du composé #32 au composé #45), plus leur abondance relative augmente sur l'intervalle -250 m - -200 m, comparativement au reste de l'enregistrement (**Figure III-A.13.b**).

Page suivante :

Figure III-A.13 Identifications et évolutions des triterpènes pentacycliques de la fraction aromatique. a) Chromatogramme des ions spécifiques des dérivés diagénétiques de triterpènes pentacycliques; b) Evolutions des concentrations des triterpènes pentacycliques le long de l'enregistrement.


RT: 35.00 - 60.00
CDB1-1248
TIC
Fraction aromatique
Std
32
34
33
36
35
40
39
38
37
41
43
42
44
45
Relative Abundance
Time (min)
m/z 292
m/z 274
m/z 148
m/z 340+342
m/z 322+324
a
32
Des-A-dinoroleana-
5,7,9,11,13-pentaene
ng/g de sédiment
33
Des-A-dinorursa-
5,7,9,11,13-pentaene
ng/g de sédiment
34
Des-A-dinorlupa-
5,7,9,11,13-pentaene
ng/g de sédiment
35
Des-A-trinoroleana-
5,7,9,11,13,15,17-heptaene
ng/g de sédiment
36
Des-A-trinorursa-
5,7,9,11,13,15,17-heptaene
ng/g de sédiment
37
24,25,dinoroleana-
1,3,5(10),12-tetraene
ng/g de sédiment
38
Dinor-oleana(ursa)-
1,3,5(10),13(18)-tetraene
ng/g de sédiment
39
24,25-dinorursa-
1,3,5(10),12-tetraene
ng/g de sédiment
40
24,25-dinorlupa-
1,3,5(10)-tetraene
ng/g de sédiment
41
Tetranoroleana-
1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene
ng/g de sédiment
42
Tetranorursa-
1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene
ng/g de sédiment
43
Tetranorlupa-
1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene
ng/g de sédiment
44
Pentanor-ursa-
1,3,5(10),6,8,11,13,
15,17(18)-nonaene
ng/g de sédiment
45
Pentanor-oleana-
1,3,5(10),6,8,11,13,
15,17(18)-nonaene
ng/g de sédiment
b

A.4.2.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les composés #46 au #49 sont assignés à des hydrocarbures poly-aromatiques (**Figure III-A.14.a**). L'intense fragment de masse m/z 202, retrouvé dans les spectres de masse des composés #46 et #47 permet de proposer que ces composés soient respectivement le fluoranthène et le pyrène. La présence du fragment m/z 218 et son temps de rétention, permet d'attribuer le composé #48 au benzo-anthracène (**Figure III-A.14.b**).

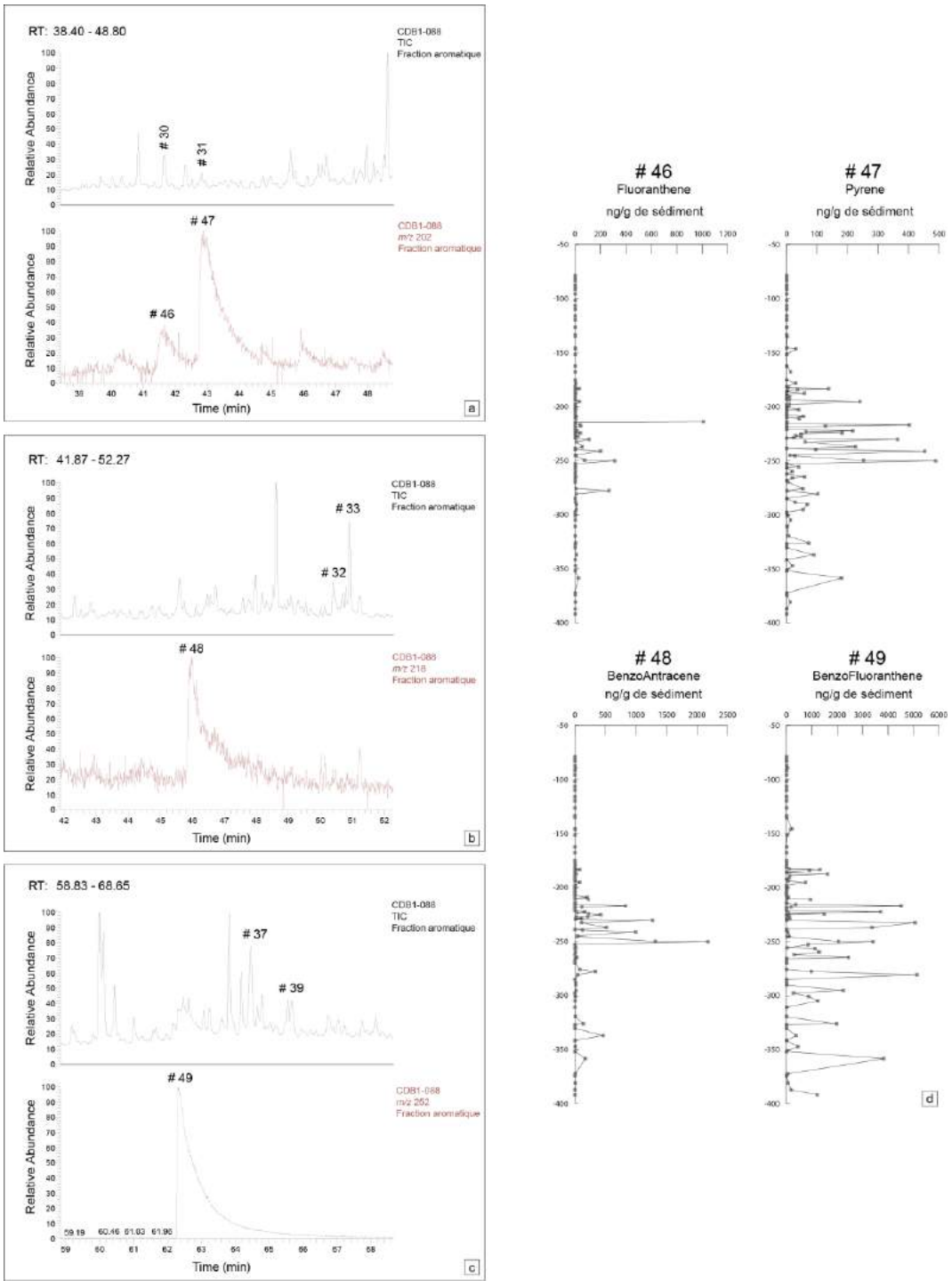


Figure III-A.14 Identifications et évolutions des HAP. a) Chromatogramme des ions spécifiques des HAP; b) Evolutions des concentrations des HAP le long de l'enregistrement.

Enfin, l'intense fragment de masse m/z 252 et sa position permettent de proposer que le composé #49 soit le benzo-fluoranthène (Figure III-A.14.c ; Youngblood et Blumer, 1975 ; Hites *et al.*, 1977 ; Laflamme et Hites, 1978, Wakeham *et al.*, 1980 ; Jiang *et al.*, 2000 ; Yunker *et al.*, 2002, 2011 ; Boonyatunamond *et al.*, 2006).

Ces composés sont tous présents dans la partie médiane de l'enregistrement. Seuls les composés #48 et #49 montrent de fortes concentrations (plus de 10 µg/g) sur la base de l'enregistrement (avant -250 m ; Figure III-A.14.d).

A.4.3. Biomarqueurs identifiés dans la fraction cétones

Dans la fraction cétone, 26 biomarqueurs ont été identifiés (Figure III-A.15). Quatre grands groupes de structures ont été identifiées : les diterpènes, triterpènes, hopanes et stéranes.

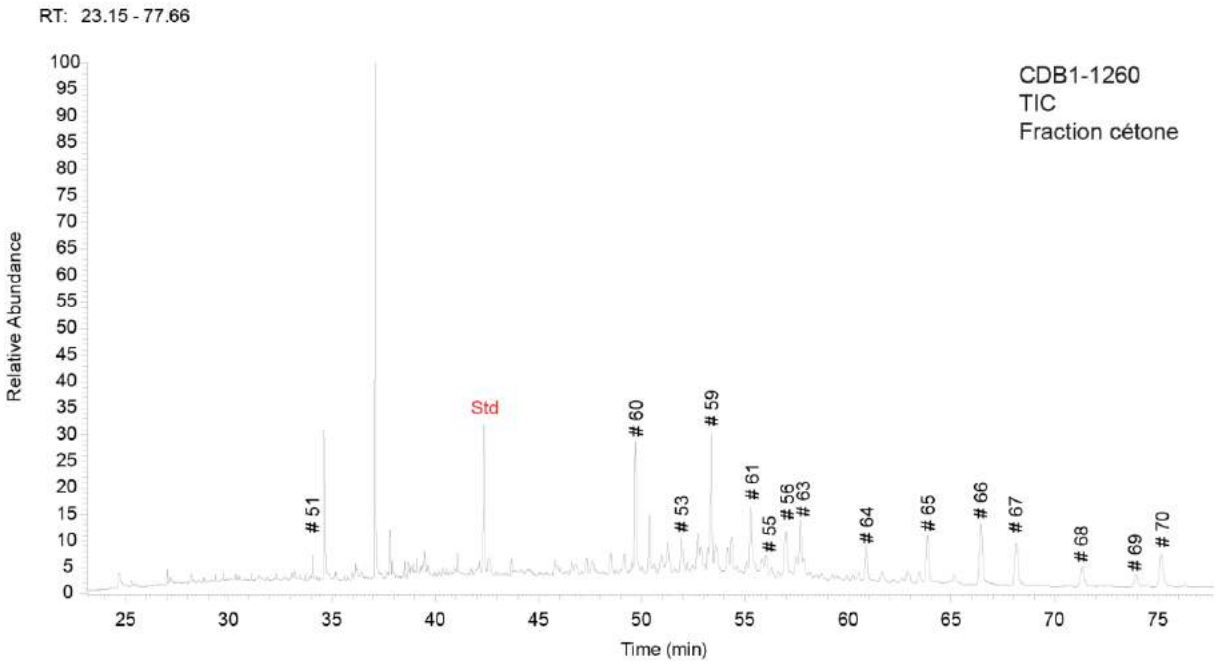


Figure III-A.15 : Chromatogramme de la fraction cétone.

A.4.3.1. Les diterpènes tricycliques

Les fragments m/z 284 et m/z 286 sont abondants dans les spectres de masse des composés #50 et #51. Selon Otto et Wilde (2001), le composé #50 est identifié comme étant l'abiéta-8,11,13-trièn-7-one. Le spectre de masse du composé #51 possède des fragments de masse m/z 286, 271, 189, 175, 201 ce qui permet de l'attribuer au ferruginol (Enzell et Ryhage, 1966; Otto *et al.*, 1997; Otto et Simoneit, 2001, Figure III-A.16).

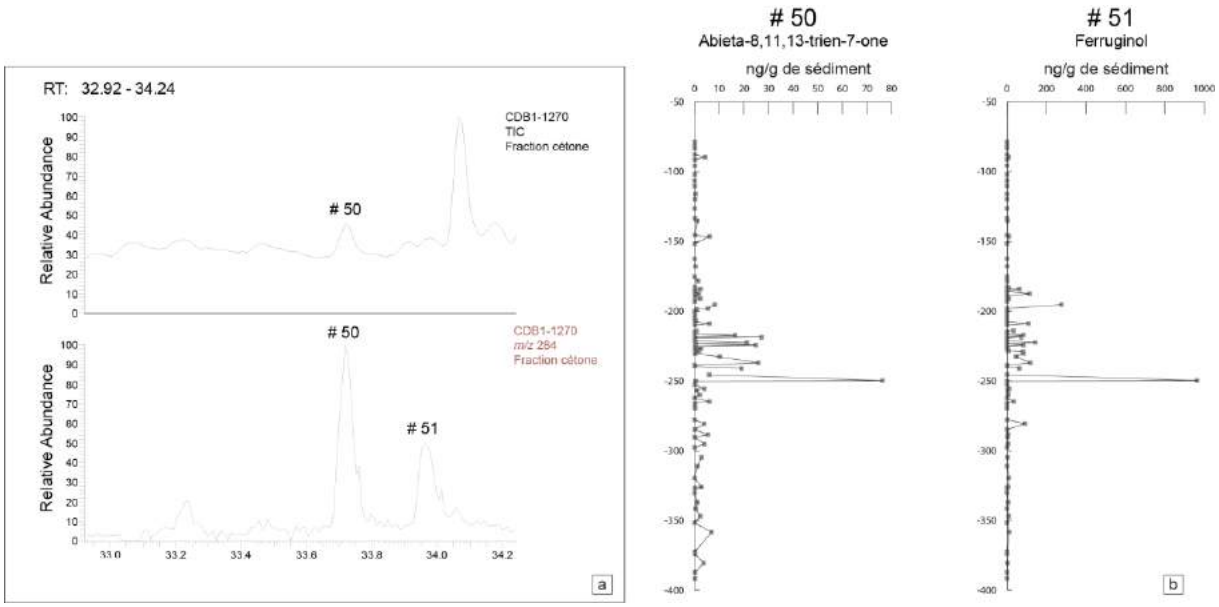


Figure III-A.16 Identifications et évolutions des diterpènes tricycliques. a) Chromatogramme des ions spécifiques des diterpènes tricycliques; b) Evolutions des concentrations des diterpènes tricycliques le long de l'enregistrement

Les diterpénones sont présents sur l'ensemble de l'enregistrement mais montrent un pic très net de forte concentration à – 250 m. Ils montrent aussi de fortes concentrations sur l'intervalle – 250 m à -180 m (entre 20 et 200 ng/g).

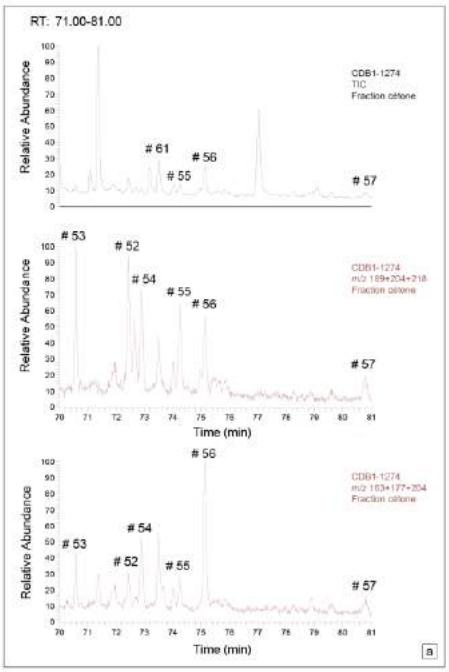
A.4.3.2. Les triterpènes pentacycliques

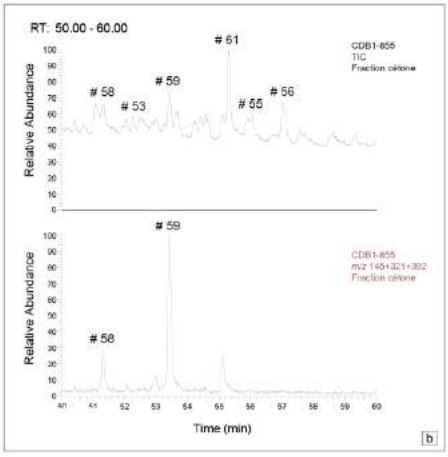
Une série de triterpènes pentacycliques à fonction cétone est identifiée dans cette fraction par co-injection de standard. Présentant des fragments m/z 189, 204 et 218 abondants, le spectre de masse du composé #54 est identifié comme étant l'oléan-12-èn-3-one (β-amyrénone) et le composé #55 comme l'urs-12-én-one (α-amyrénone). Les spectres de masse des composés #56 et #57 possèdent les fragments m/z 163, 177 et 204 en forte abondance et sont respectivement assignés au lupanone et au friédélan-3-one (friédeline). Le composé #52 est attribué au lupén-3-one (**Figure III-A.17.a**).

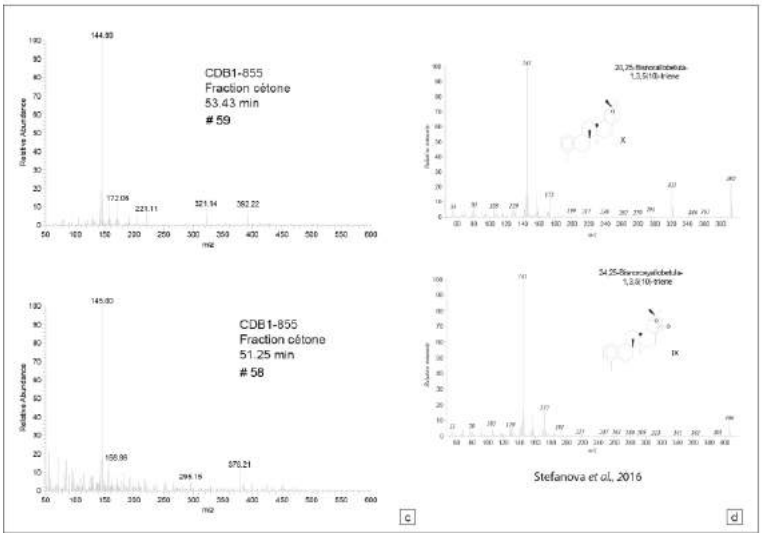
Le spectre de masse du composé #53 présente des fragments m/z 189, 204, 218 en très forte abondance et les fragments M^{-15} 425 et M^{+} 440 (**Figure III-A.17.a**). Le temps de rétention de ce composé et ses fragments caractéristiques permettent de l'attribuer à l'éther méthylique de l'oléan-18-èn-3β–ol (méthoxy-oléan18-èn-3β-ol ou méthyle éther de germanicol), également dénommé miliacine (**Jacob *et al.*,2005**). Ce lipide est le seul représentant de la famille des éthers méthyliques de triterpènes pentacycliques-(**Ohmoto *et al.*, 1970**).

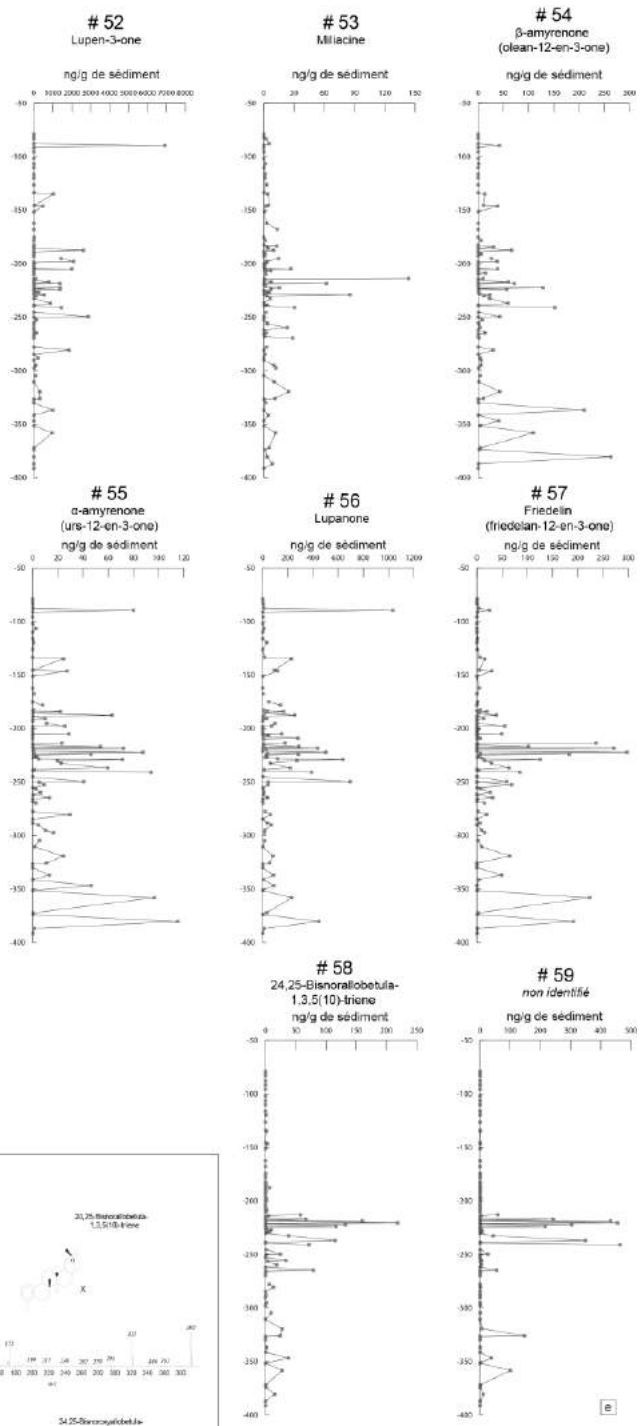
Page suivante :

Figure III-A.17 Identifications et évolutions des triterpènes pentacycliques de la fraction cétone. a) Chromatogramme des ions spécifiques des triterpènes pentacycliques; b) Chromatogramme des ions spécifiques des composés #58 et #59 ; c) Spectres des masse des composés #58 et #59 ; d) Spectres de masses des 24,25-bisnorallobétula-1,3,5(10)-triène et du 24,25-Bisnoroxyallobetula-1,3,5(10)-triène ; e) Evolutions des concentrations des triterpènes pentacycliques le long de l'enregistrement.


RT: 71.00-81.00
Relative Abundance
CDB1-1274
TIC
Fraction cétone
61
56
55
57
53
52
54
CDB1-1274
m/z 189+204+218
Fraction cétone
Time (min)
CDB1-1274
m/z 163+177+204
Fraction cétone
a


RT: 50.00 - 60.00
Relative Abundance
CDB1-855
TIC
Fraction cétone
61
58
59
53
55
56
CDB1-855
m/z 145+321+382
Fraction cétone
Time (min)
b


CDB1-855
Fraction cétone
53.43 min
59
CDB1-855
Fraction cétone
51.25 min
58
Stefanova et al, 2016
c
d


52
Lupen-3-one
53
Miliacine
54
β-amyrenone
(olean-12-en-3-one)
55
α-amyrenone
(urs-12-en-3-one)
56
Lupanone
57
Friedelin
(friedelan-12-en-3-one)
58
24,25-Bisnorallobetula-
1,3,5(10)-triene
59
non identifié
ng/g de sédiment
e

Enfin, les spectres de masse des composés #58 et #59 possèdent l'ion de masse m/z 145 en forte abondance, ce qui peut attester de la présence d'un cycle aromatique. Le composé #58 est caractérisé par de fortes abondances des ions de masses m/z 145, 321, 392 et peut être interprété comme étant le 24,25-bisnorallobétula-1,3,5(10)-triène (**Stefanova *et al.*, 2016 ; Figure III-A.17.b**). Ce composé aromatique est présent dans la fonction cétone car il présente une fonction oxygénée. Le composé #59 possède M^+378 associé à un fragment m/z 145. Il est à ce jour non identifié. Cependant, il possède une fragmentation proche des deux composés dérivés de la bétuline décrits par **Stefanova *et al.* (2016)**. Il est suggéré que ce composé #59 puisse être un autre dérivé de la bétuline à fonction oxygénée (**Figure III-A.17.c et d**).

L'ensemble de ces composés présente de fortes concentrations (entre 200 ng/g et 1 µg/g) sur la base de l'enregistrement, entre – 400 m et -350 m puis les concentrations décroissent jusqu'à -270 m. A partir de -270 m jusqu'à -180 m, les concentrations sont élevées. Plusieurs composés (#57, #58 et #59) montrent un pic net de concentration maximum à -220 m.

A.4.3.3. Les hopanones

Caractérisés par une forte abondance de l'ion m/z 191 dans leur spectre de masse, et présents dans la fraction cétone, les composés #60 à #72 sont attribués aux hopanones. Leurs positions d'élution et leurs masses moléculaires ont permis de les assigner comme suit : le composé #60 de masse M^+ 384 a été attribué au trisnorhopanone, les composés #61 et #63 de masses moléculaires respectives M^+ 412 et M^+ 410 ont été respectivement attribués au norhopanone (adiatanone) et au homo-27-norgammacerone; le composé #62 de masse M^+ 424 possède une insaturation et est attribué à l'hopadiènone. Ensuite, le composé #65 de masse M^+ 426 est assigné à l'hopanone à 30 atomes de carbone. Les composés #64, #66 et #67 possèdent une masse moléculaire de M^+ 426 et sont attribués de ce fait aux isomères de l'hopanone a 31 carbones (homohopanones). Les composés #68, #69 et #70 ont une masse moléculaire M^+ 454 et sont attribués aux isomères de l'hopanone en C32 (bishomohopanones). Enfin, les composés #71 et #72, avec une masse moléculaire de M^+ 468 sont assignés à deux isomères de l'hopanone à 33 carbones (trishomohopanones, **Hauke, 1994 ; Figure III-A.18**).

Excepté le composé #63 qui montre uniquement de fortes concentrations entre -225 m et -215 m (jusqu'à 150 ng/g), l'ensemble de ces lipides est présent en forte abondance à la base de l'enregistrement puis décroit jusqu'à -300 m. Les composés présentent tous des concentrations très élevées sur l'intervalle -250 m à -200 m (environ 300 ng/g).

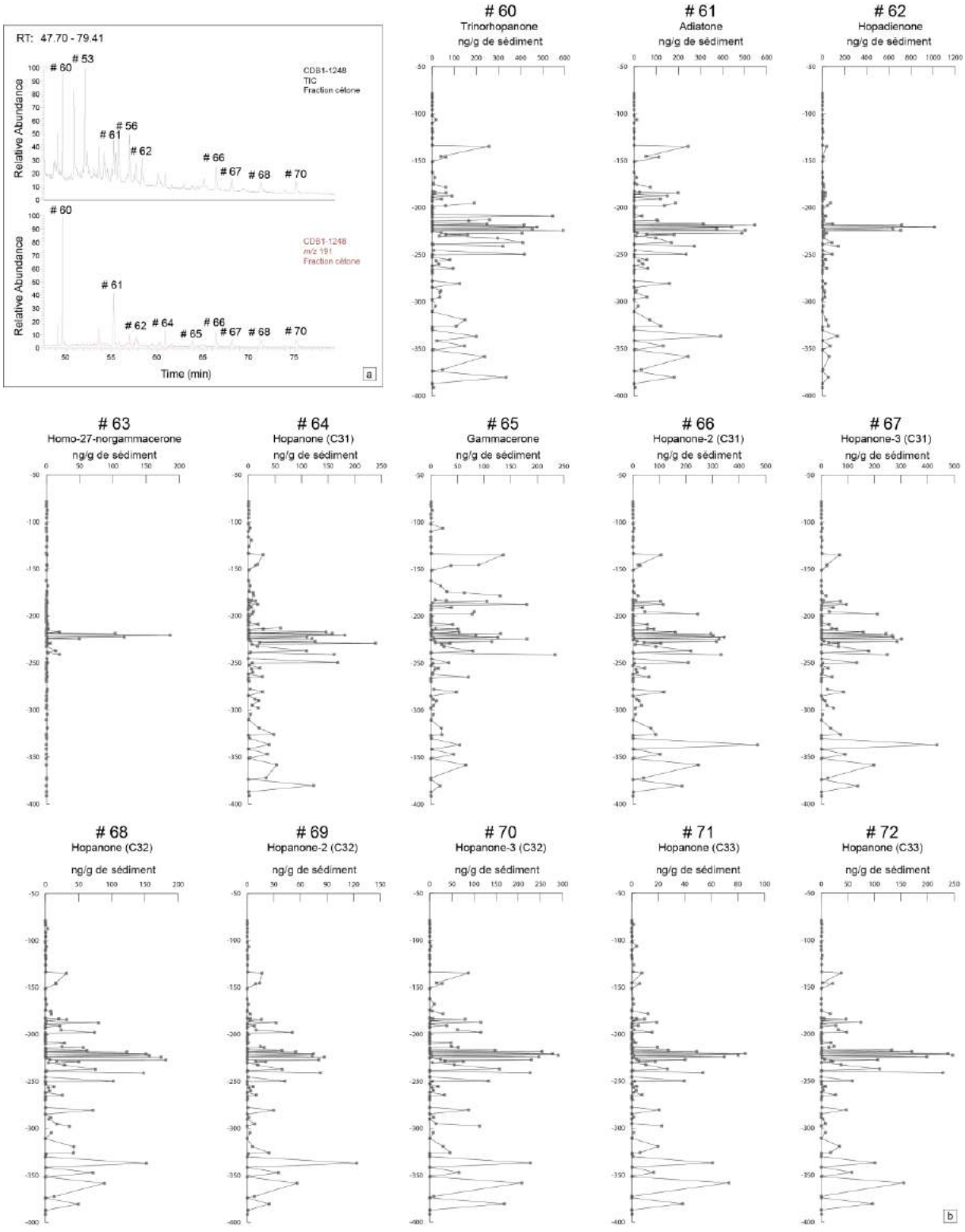


Figure III-A.18 Identifications et évolutions des hopanones. a) Chromatogramme des ions spécifiques des hopanones; b) Evolutions des concentrations des hopanones le long de l'enregistrement.

A.4.3.4. Les stéranones

Trois stéranones ont été identifiés par appel de l'ion m/z 245. Ils ont été assignés comme suit: le composé #73 a été attribué au 4-méthylecholestanone, le composé #74 est attribué au 4,24

diméthyle-cholestanone et le composé #75 est attribué au 24-éthyle-méthyle-cholestanone (**Hauke, 1994 ; Figure III-A.19**).

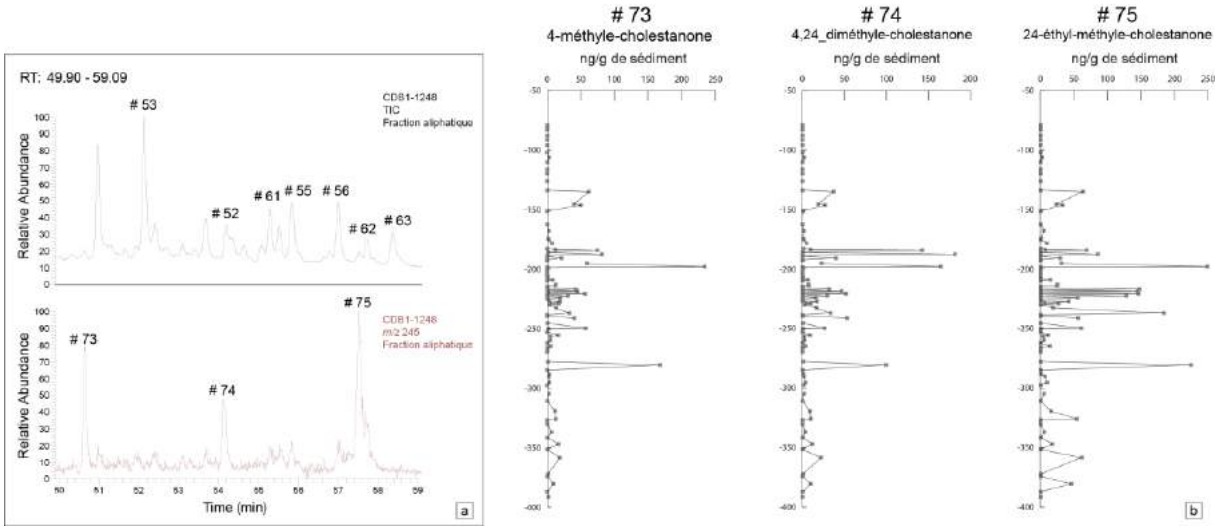
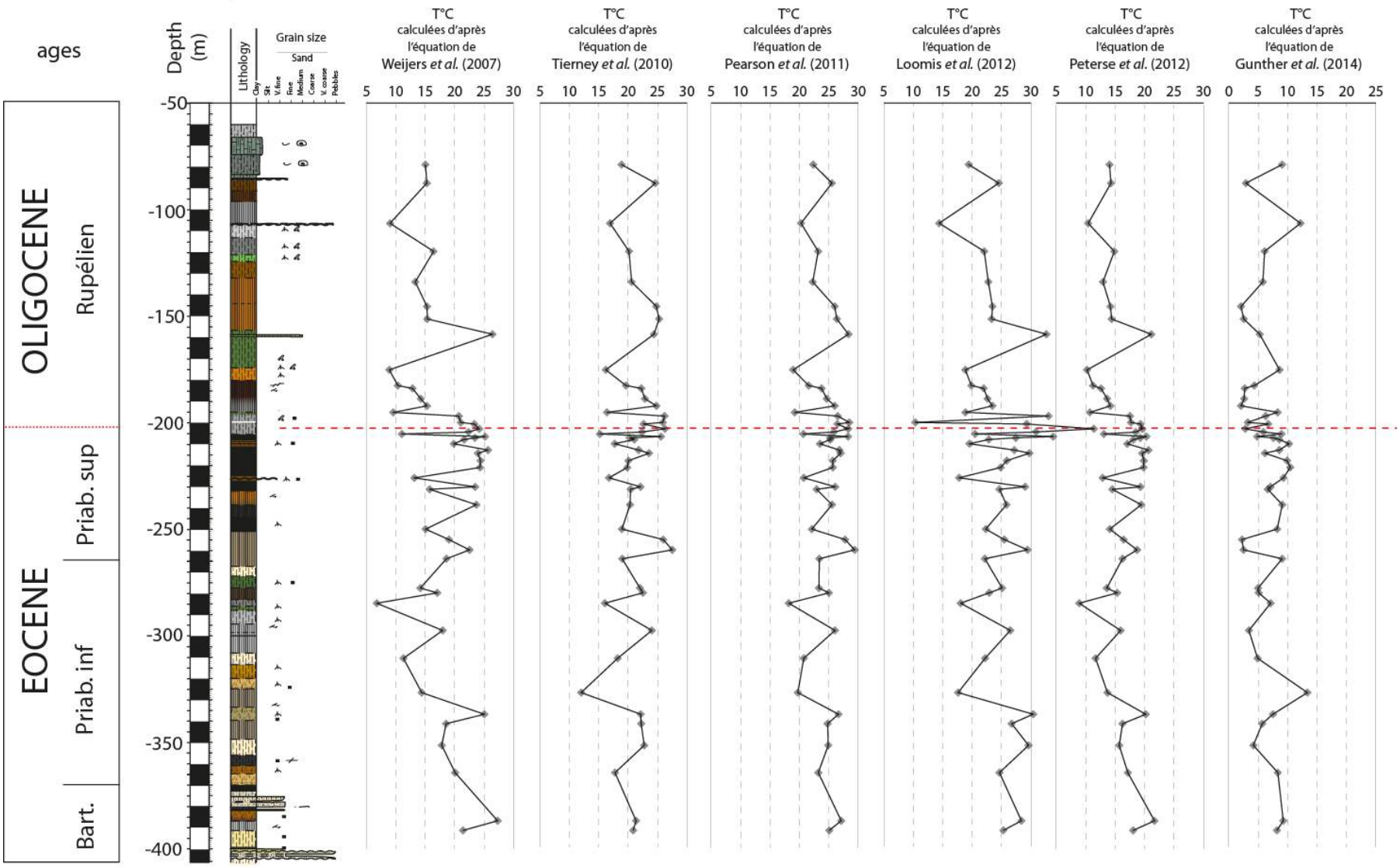


Figure III-A.19 Identifications et évolutions des stéranones. a) Chromatogramme des ions spécifiques des stéranones; b) Evolutions des concentrations des stéranones le long de l'enregistrement.

Ces trois lipides présentent de faibles concentrations à la base de l'enregistrement puis des concentrations plus importantes entre -250 et -200 m. Ils atteignent des valeurs importantes (jusqu'à 200 ng/g) à la base de l'Oligocène.

A.4.4. Biomarqueurs identifiés dans la fraction polaire : les GDGTs

Les concentrations 9 GDGTs de masse moléculaire M^+=1018, M^+= 1020, M^+= 1022, M^+= 1032, M^+= 1034, M^+= 1036, M^+= 1046, M^+= 1048 et M^+= 1050 ont permis de calculer les indices de méthylation MBT et MBT' et de cyclisation CBT nécessaires au calcul des températures grâce aux équations de calibration de **Weijers *et al.* (2007), Tierney *et al.* (2010), Pearson *et al.* (2011), Loomis *et al.* (2012), Peterse *et al.* (2012)** et **Günther *et al.* (2014)**. Les températures sont présentées dans la **Figure III-A.20**. Bien que les valeurs absolues obtenues soient différentes d'une équation à l'autre, les évolutions sont similaires. Elles montrent des valeurs élevées à la base de l'enregistrement, suivies par une diminution des températures jusqu'à – 275 m. Les températures augmentent ensuite jusqu'à – 200 m**.** Elles présentent toutes un brutal refroidissement à -195 m puis les valeurs fluctuent : elles augmentent jusqu'à -165 m et diminuent jusqu'à -110 m.



minimum	6.8	minimum	12.0	minimum	18.2	minimum	10.4	minimum	8.9	minimum	2.1
médiane	18.3	médiane	21.6	médiane	25.2	médiane	24.6	médiane	16.1	médiane	6.4
moyenne	18.2	moyenne	21.2	moyenne	24.5	moyenne	24.5	moyenne	16.0	moyenne	6.5
maximum	27.3	maximum	27.5	maximum	29.4	maximum	40.7	maximum	21.7	maximum	13.4

Figure III-A.20 Evolutions des températures calculées à partir des équations de calibration des GDGTs de Weijers *et al.* (2007), Tierney *et al.* (2010), Pearson *et al.* (2011), Loomis *et al.* (2012), Peterse *et al.* (2012) et de Günther *et al.* (2014).

A.5. Résultats des analyses isotopiques sur composés spécifiques

A.5.1. δ^2H des *n*-alcanes

Pour les échantillons dans lesquels l'erreur restait supérieure à la limite de 5%, la valeur de δ^2H n'a pas été prise en compte. Cela explique que sur les 78 échantillons analysés, seuls 68 aient présenté une erreur acceptable de δ^2H pour le *n*-C_{23}, 70 pour le *n*-C_{25}, 63 pour le *n*-C_{29}. Seulement 43 valeurs ont été retenues pour le *n*-C_{31}.

Les valeurs obtenues et leurs erreurs sont présentées dans la **Figure III-A.21.** De ces évolutions, nous remarquons un appauvrissement de l'ensemble des *n*-alcanes depuis la base de l'enregistrement jusqu'à -350 m, puis un enrichissement jusqu'à -220 m, suivi d'un appauvrissement prononcé sur quelques mètres, atteignant un minimum à -200 m. Cet épisode est précédé par un enrichissement et des valeurs de δ^2H globalement moins fluctuantes sur le sommet de l'enregistrement sédimentaire pour le *n*-C_{25} et le *n*-C_{27}. En revanche, les valeurs de δ^2H du *n*-C_{29} et du *n*-C_{31} montrent des variations d'amplitude prononcées sur le sommet de l'enregistrement.

A.5.2. δ^{13}C des *n*-alcanes et de la miliacine

A.5.1.1. δ^{13}C des n-alcanes

Les échantillons pour lesquels la barre d'erreur sur la mesure excédait 5% ont été éliminés. Ainsi, sur les 74 échantillons analysés, 63 valeurs ont été acceptées pour le *n*-C_{23}, 69 valeurs pour le *n*-C_{25}, 71 valeurs pour le *n*-C_{27}, 54 valeurs pour le *n*-C_{29} et 51 valeurs pour le *n*-C_{31}.

Les évolutions montrent (**Figure III-A.22**) un faible enrichissement de la base de l'enregistrement jusqu'à -280 m (d'environ -3‰) suivi par un intervalle présentant des fluctuations importantes des valeurs de δ^{13}C de -280 m à -180 m. Cet intervalle est suivi par une stabilisation des valeurs de δ^{13}C des *n*-C_{23}, *n*-C_{25} et *n*-C_{27} jusqu'à la fin de l'enregistrement. Les valeurs des *n*-C_{29} et *n*-C_{31} présentent encore de fortes variations d'amplitudes (de 3 à 6‰) sur le sommet de l'enregistrement.

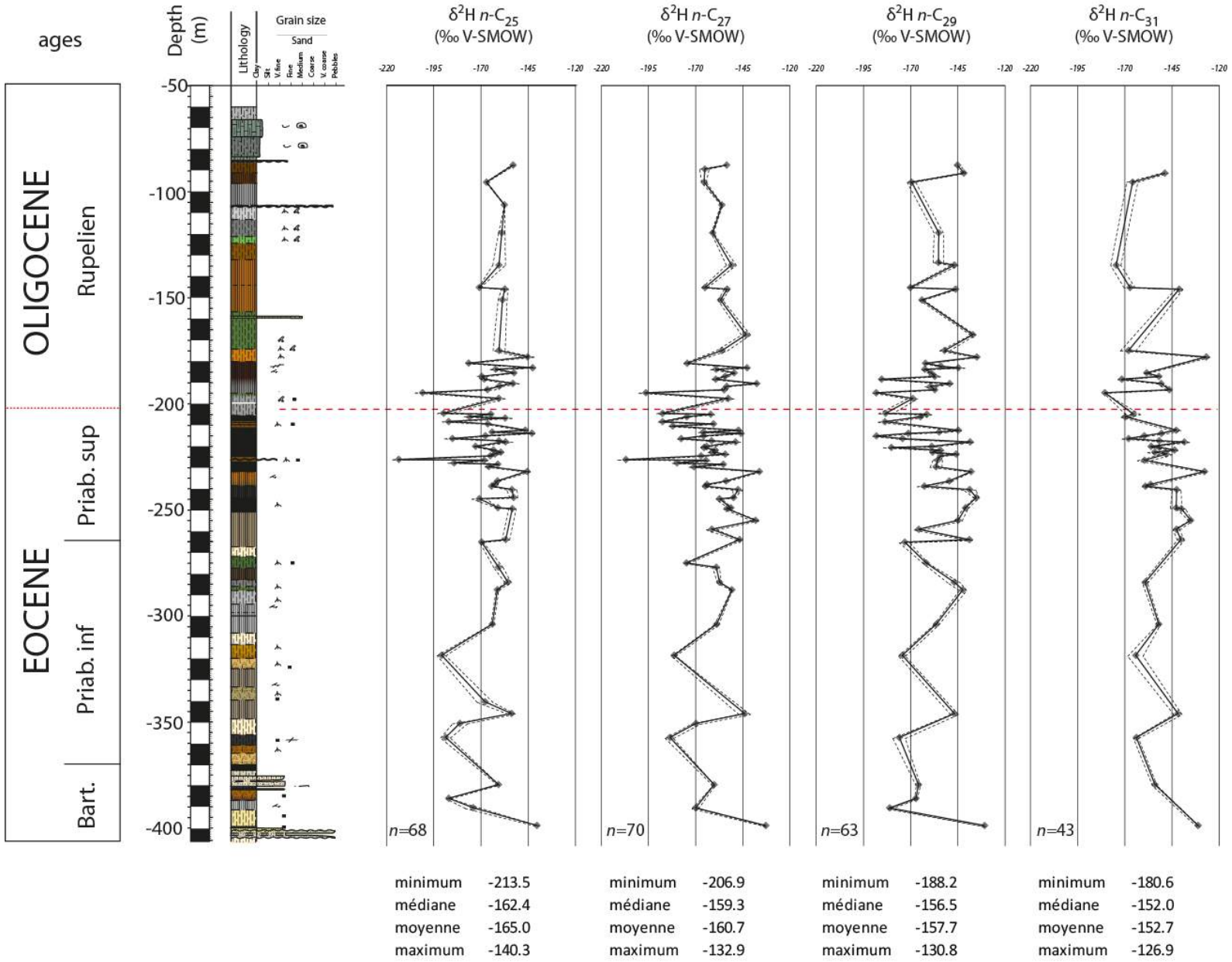


Figure III-A.21 Evolutions des valeurs de δ^2H des *n*-alcanes *n*-C_{25}, *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}.

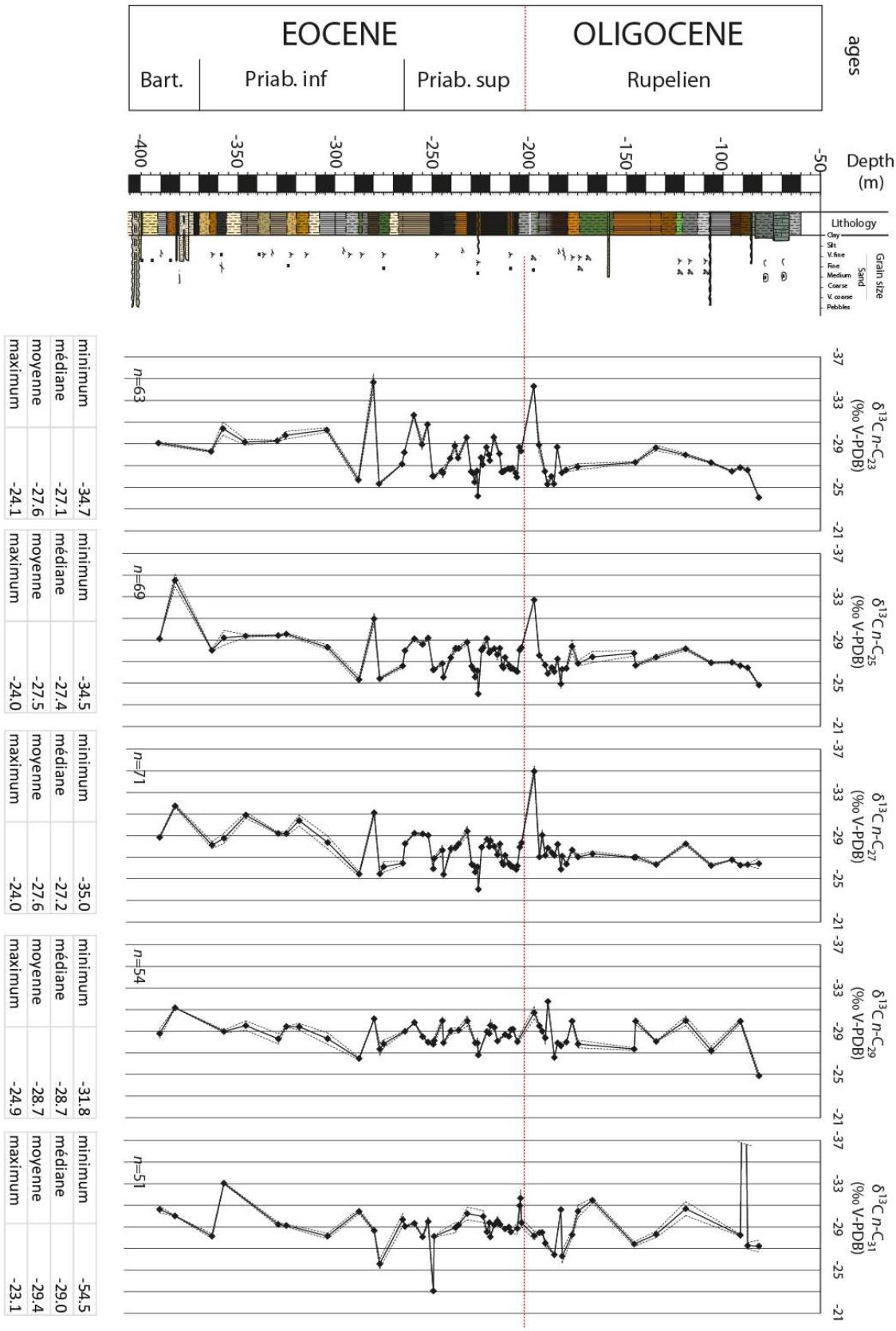


Figure III-A.22 Evolutions des valeurs de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes *n*-C_{23}, *n*-C_{25}, *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31}.

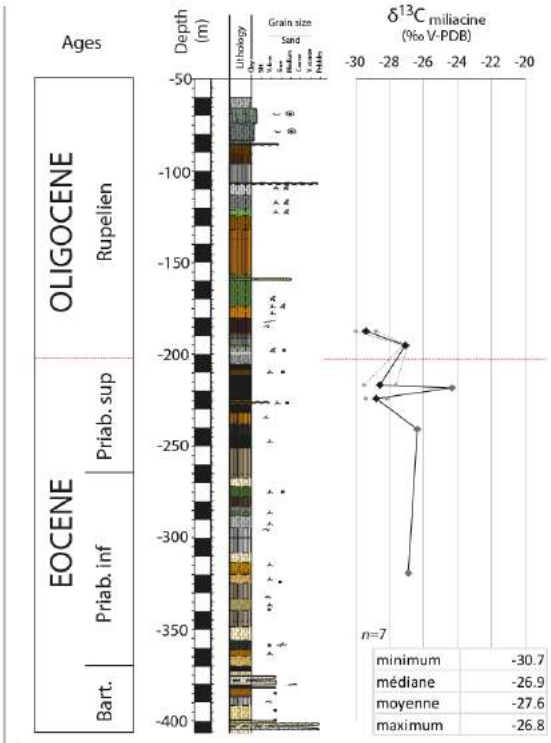
A.5.1.2. $\delta^{13}C$ de la miliacine

Le $\delta^{13}C$ des lipides de la fraction cétone a été mesuré sur 7 échantillons. Sur les 7 échantillons, seulement 3 possèdent un triplicat analytique (les échantillons CDB1-092, CDB1-1302 et CDB1-1286), et 1 possède un duplicat analytique. Les 3 autres (les échantillons CDB1-1284, CDB1-1260 et CDB1-192) n'ont été analysés qu'une seule fois. Aussi, le résultat de leur analyse est à prendre avec précaution. Les résultats sont présentés dans la **Figure III-A.23.a** et la distribution des valeurs $\delta^{13}C$ de la miliacine est présentée sur la **Figure III-A.23.b**.

Les résultats montrent une très faible dispersion des valeurs de $\delta^{13}C$ de la miliacine entre les échantillons, variant autour de -27.6 ‰. Les écarts types, calculés sur les échantillons possédant des duplicats ou triplicats sont assez élevés (entre 0.3 ‰ et 1.9 ‰).

Echantillon	Cote	$\delta^{13}C$ miliacine (‰ V-PDB)	Moyenne	Ecart type	Erreur
CDB1-092	- 187.54 m	-28.39 ‰ -29.13 ‰ -30.68 ‰	-29.40 ‰	1.17	3.98 %
CDB1-1302	- 195.27 m	-26.77 ‰ -27.30 ‰ -27.15 ‰	-27.07 ‰	0.27	1.01 %
CDB1-1286	- 216.94 m	-28.49 ‰ -26.76 ‰ -30.48 ‰	-28.58 ‰	1.87	6.53 %
CDB1-1284	- 218.53 m	-24.32 ‰	-	-	-
CDB1-1278	- 224.30 m	-27.91 ‰ -29.68 ‰	-28.79 ‰	1.25	4.35 %
CDB1-1260	- 241.05 m	-26.38 ‰	-	-	-
CDB1-192	- 319.41 m	-26.90 ‰	-	-	-

a



b

Figure III-A.23 Valeurs du $\delta^{13}C$ de la miliacine. a) Tableau de l'ensemble des valeurs obtenues et moyennes, écart type et erreur pour les échantillons possédant au minimum 2 valeurs ; b) Position des valeurs obtenues le long de l'enregistrement.

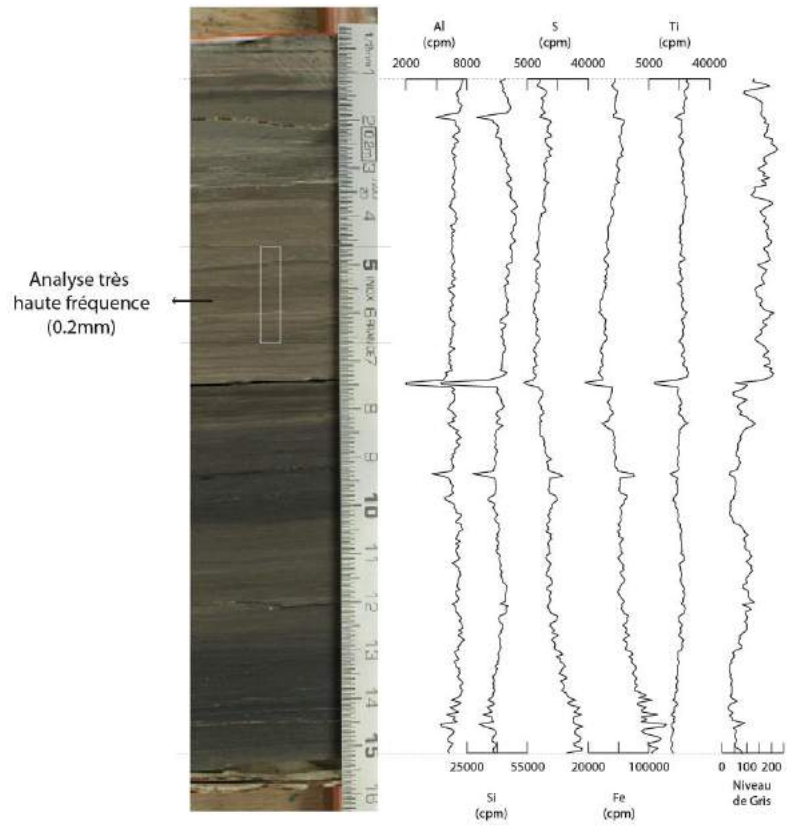
B. Résultats de l'étude du sédiment laminé

Le sédiment total a été étudié via des analyses XRF et ToF-SIMS. En parallèle, une analyse d'image a été effectuée sur des scans de portions laminées afin d'extraire le niveau de gris.

B.1. Analyse statistiques des résultats de l'analyse du contenu élémentaire et de l'extraction du niveau de gris

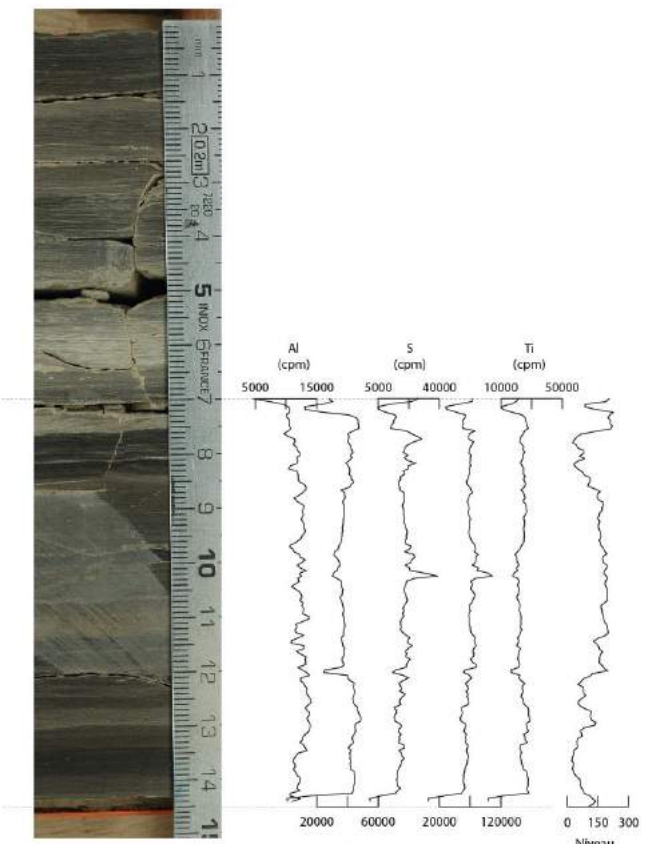
Afin de déterminer quel(s) facteur(s) explique(nt) le mieux la distribution des éléments dans le sédiment (la nature du faciès ou l'âge), une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée sur l'ensemble des résultats obtenus (**Figure III-B.1)**. Le jeu de données d'entrée comprend les valeurs de réponse de chaque élément, normalisé par l'Al, pour l'ensemble des analyses, indépendamment de leur faciès (massifs et laminés) et de leur pas d'analyse (5 mm, 1 mm, 0,5 mm et 0,2 mm). Dans les données d'entrée sont spécifiées des variables qualitatives à savoir : la nature du faciès (laminé ou massif), l'âge (Eocène ou Oligocène), le pas d'échantillonnage (5 mm, 1 mm, 0,5 mm ou 0,2 mm), la taille de la fenêtre d'étude (15 mm, 8 mm ou 6 mm) et enfin le nom de la portion analysée. Les résultats de cette ACP sont présentés dans la **Figure III-B.2**. Les distributions sont présentées selon les dimensions 1 et 2 regroupant ~64 % de la variance (**Figure III-B.2.a**). La distribution des variables et des échantillons est présentée dans les **Figure III-B.2.b et c**. La recherche de biais montre que ce n'est ni la taille de la fenêtre d'étude (**Figure III-2.3.d**), ni le pas d'analyse (**Figure III-B.2.e**) qui expliquent la distribution des échantillons. L'identification des échantillons selon leur faciès (massif ou laminé) ne montre pas non plus de distribution préférentielle (**Figure III-B.2.f**). En revanche, les échantillons sont distribués selon leur âge (**Figure III-B.2.g**).

C44-18494



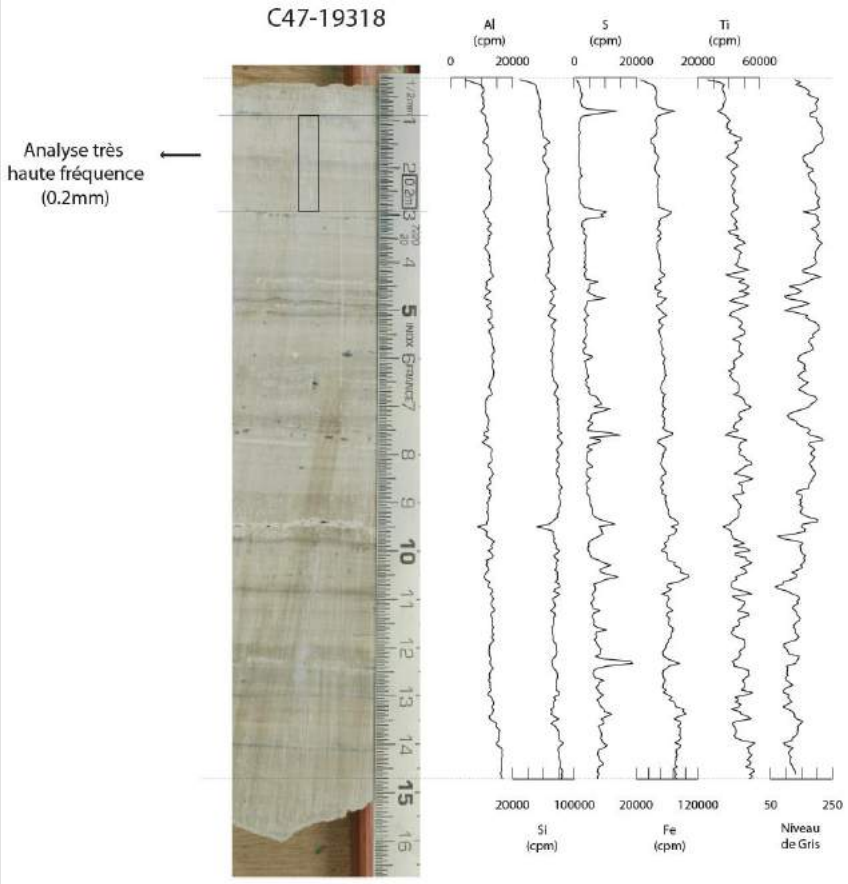
	Fe_Area	GreyLevel	K_Area	Nb_Area	Pb_Area	Rb_Area	S_Area	Si_Area	Sr_Area	Ti_Area
GreyLevel	-0.61	1	-0.06	0.6	-0.1	-0.01	-0.65	0.59	0.06	0.61
K_Area	0.23	-0.06	1	0.14	0.23	0.53	0.17	0.25	0.24	0.37
Nb_Area	-0.67	0.6	0.14	1	-0.11	0.4	-0.69	0.52	0.17	0.71
Pb_Area	0.23	-0.1	0.23	-0.11	1	0.02	0.2	-0.16	0.13	-0.11
Rb_Area	-0.19	-0.01	0.53	0.4	0.02	1	-0.23	0.29	0.35	0.49
S_Area	0.98	-0.65	0.17	-0.69	0.2	-0.23	1	-0.4	-0.08	-0.54
Si_Area	-0.37	0.59	0.25	0.52	-0.16	0.29	-0.4	1	0.19	0.79
Sr_Area	-0.11	0.06	0.24	0.17	0.13	0.35	-0.08	0.19	1	0.28
Ti_Area	-0.5	0.61	0.37	0.71	-0.11	0.49	-0.54	0.79	0.28	1
Y_Area	-0.45	0.45	0.11	0.55	-0.19	0.32	-0.45	0.5	0.22	0.65
Zr_Area	-0.74	0.72	0.09	0.79	-0.17	0.34	-0.75	0.74	0.24	0.88

C45-18692



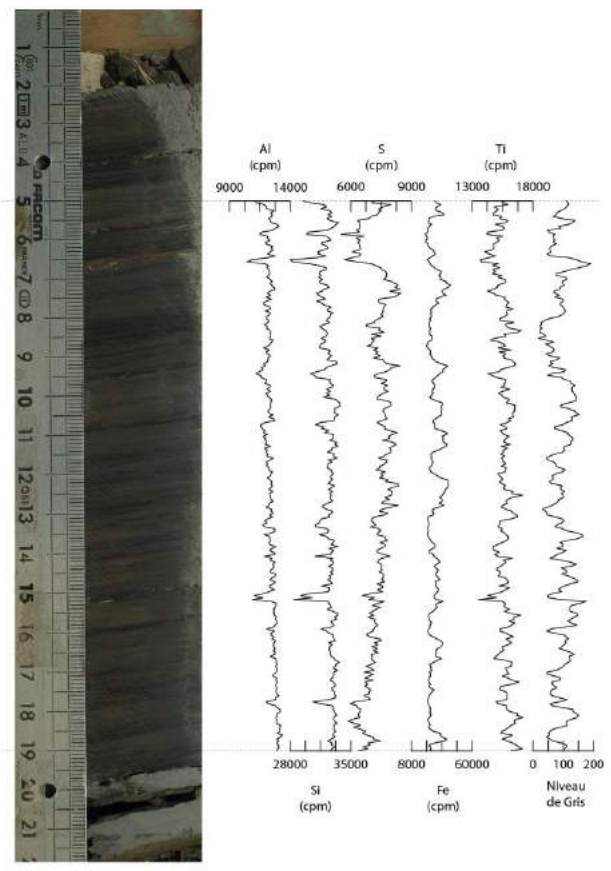
	Al_Area	Fe_Area	GreyLevel	K_Area	Nb_Area	Rb_Area	Si_Area	Ti_Area	Y_Area
K_Area	0.92	0.57	-0.13	1					
Nb_Area	0.56	0.15	-0.03	0.57	1				
Pb_Area	0.34	0.48	0.09	0.41	0.02				
Rb_Area	0.83	0.55	-0.05	0.78	0.49	1			
S_Area	0.41	0.9	0.1	0.37	0.06	0.4			
Si_Area	0.9	0.37	-0.31	0.87	0.63	0.68	1		
Sr_Area	0.44	0.33	-0.27	0.47	0.25	0.26	0.54		
Ti_Area	0.89	0.36	-0.17	0.88	0.76	0.7	0.93	1	
Y_Area	0.52	0.01	-0.22	0.49	0.62	0.35	0.57	0.69	1
Zr_Area	0.78	0.27	-0.18	0.79	0.79	0.63	0.87	0.95	0.73

C47-19318



	Al_Area	Ca_Area	Fe_Area	Greylevels	K_Area	Nb_Area	Pb_Area	Si_Area	Ti_Area
K_Area	0.776	-0.145	0.473	-0.137	1.000	0.231	-0.121	0.118	0.234
Nb_Area	0.398	-0.029	0.076	-0.197	0.231	1.000	-0.200	0.463	0.680
Pb_Area	-0.207	0.496	0.451	-0.122	-0.121	-0.200	1.000	0.141	0.012
Rb_Area	0.830	-0.339	0.167	-0.199	0.707	0.334	-0.439	0.108	0.224
S_Area	0.134	0.604	0.810	-0.467	0.098	0.039	0.636	0.465	0.235
Si_Area	0.420	0.209	0.471	-0.420	0.118	0.463	0.141	1.000	0.697
Sr_Area	0.198	0.659	0.258	-0.202	0.069	0.304	0.347	0.479	0.483
Ti_Area	0.401	0.159	0.195	-0.263	0.234	0.680	0.012	0.697	1.000
Y_Area	0.224	0.027	-0.036	-0.023	0.121	0.408	-0.112	0.350	0.478
Zr_Area	0.071	0.244	0.171	-0.293	-0.174	0.430	0.172	0.707	0.631

C101-34155

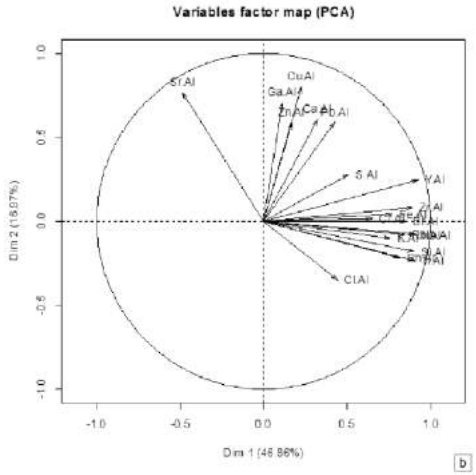


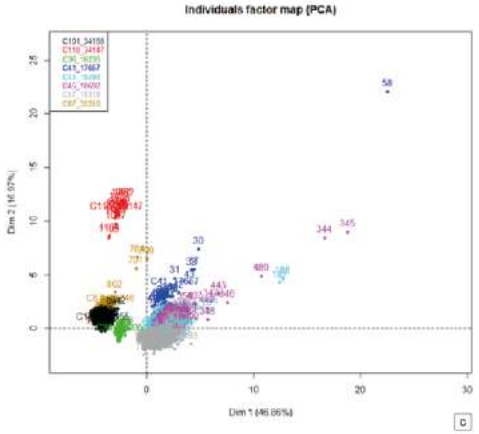
	Al_Area	Fe_Area	GreyLevel	Si_Area
S_Area	-0.2	0.68	0.08	0.13
Si_Area	0.73	0.08	0.12	1
Sr_Area	0.29	-0.23	0.4	0.18
Ti_Area	0.42	-0.04	0.14	0.59
Y_Area	-0.06	-0.22	0.09	0.02
Zr_Area	0.14	-0.6	-0.1	0.2

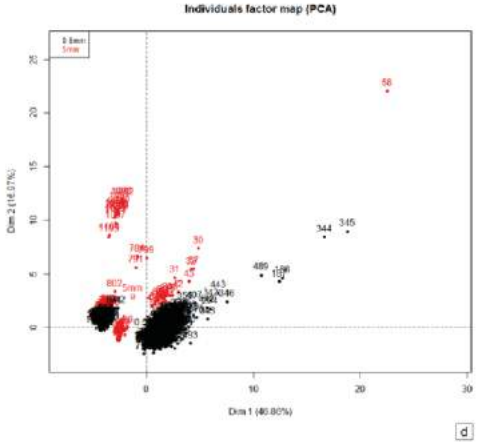
Figure III-B.1 Evolution des éléments Al, Si, S, Fe et Ti sur les échantillons C44-18494, C45-18692, C47-19318 et C101-34155

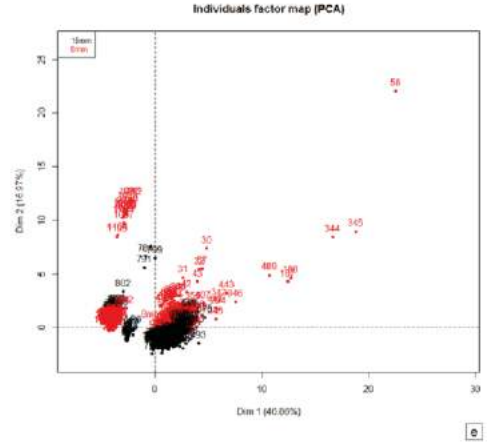
	% de variance	% de variance cumulative
Dimension 1	46.86	46.86
Dimension 2	16.97	63.83
Dimension 3	9.86	73.68
Dimension 4	9.60	83.28

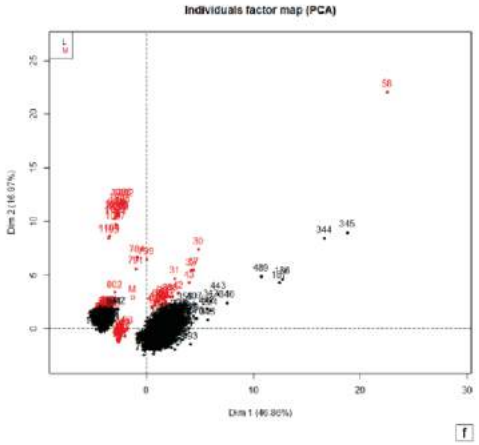
a











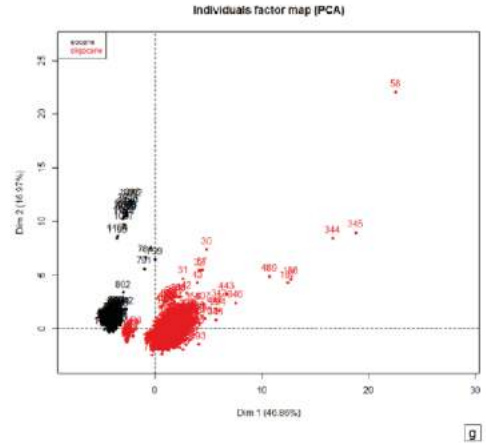


Figure III-B.2 Analyse en composantes principales des résultats de l'analyse XRF. a) Distribution des variances selon les dimensions ; b) Distribution des variables ; et c) Distribution des échantillons selon les dimensions 1 et 2, distribution des échantillons selon d) Leur pas d'analyse ; e) La largeur de la fenêtre d'analyse ; f) Le faciès (laminé ou massif) ; et g) L'âge Eocène ou Oligocène.

B.2. Analyse de portions au ToF-SIMS

B.2.1. Prospection des éléments et molécules présentes dans les échantillons et cartographie

L'étude prospective de l'échantillon total a été réalisée sur deux sections de 500 µm x 500 µm choisies car elles présentaient visuellement des variations de couleur importantes dans les lamines (**Figure III-B.3.a**). Sur le spectre total de l'échantillon (**Figures III-B.3.b**), les masses significatives ont été cataloguées et si possible attribuées à des ions.

- les masses m/z 26,98 ; 27,98 et 23,98 identifiées comme appartenant aux ions Al^{3+}, le Si^{4+} ou le Mg^{2+} marqueurs d'apports détritiques ;

- la masse m/z 55,93 identifiée comme appartenant à l'ion Fe^{2+} marqueur de milieux anoxiques ;

- les masses m/z 171,06 ; 191 et 205,08 pouvant être attribuées aux hopanes (**Leefman *et al.*, 2013a, Siljestrom *et al.*, 2009**), marqueurs bactériens ;

- la masse m/z 189 pouvant être attribuée à un fragment de triterpène pentacyclique, marqueur de végétaux supérieurs ;

- les masses caractéristiques de fragments de *n*-alcanes qui ont été identifiés d'après **Siljestrom et al. (2010)** ;

- enfin, une série de fragments caractéristiques des certains acides aminés a également été retrouvée (**Farre, 2011**).

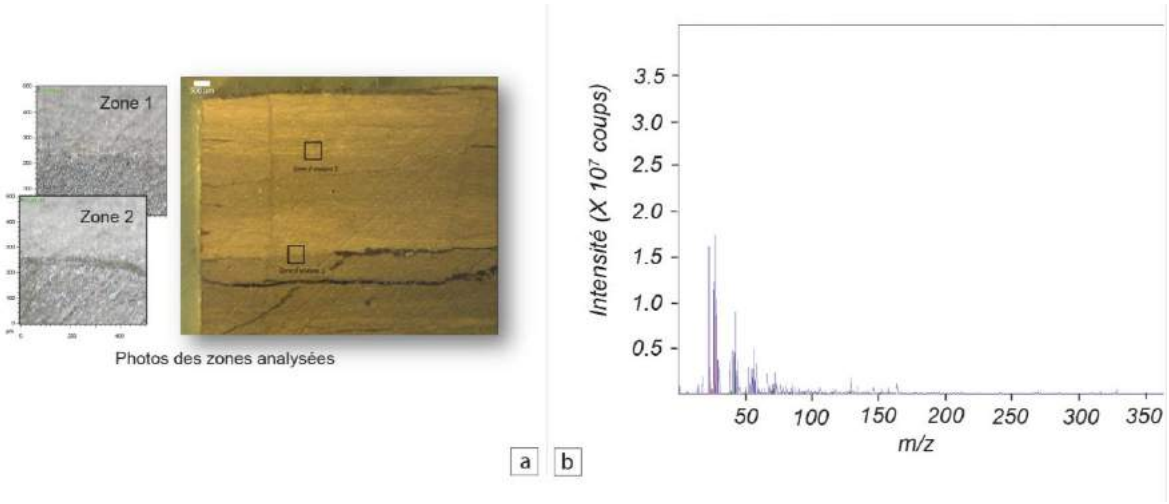


Figure III-B.3 Analyse en ToF-SIMS. a) Position des zones d'analyse en ToF-SIMS de l'échantillon C44 et b) Spectre total de la zone 1.

Les résultats de cette prospection sont donnés dans le **Tableau III-B.1**.

Center Mass (u)	Lower Mass (u)	Upper Mass (u)	Proposition d'identification	Commentaire
1.01	1.01	1.01	H+	
7.02	7.01	7.02	Li+	
11.01	11.00	11.01	B+	
12.00	11.99	12.01	C+	
12.00	11.99	12.01	C+	
14.01	14.01	14.03	CH_2+	
15.02	15.01	15.04	CH_3+	
15.99	15.98	16.01	O+	
17.00	16.99	17.01	OH+	
17.03	17.02	17.04	NH_3+	
18.03	18.03	18.05	NH_4+	
22.99	22.98	23.01	Na+	
23.98	23.97	24.00	Mg+	
26.01	26.00	26.03	C_2H_2+	
26.98	26.97	27.00	Al+	
27.02	27.01	27.04	C_2H_3+	
27.98	27.96	28.00	Si+	
28.02	28.01	28.03	CH_2N+	
28.03	28.03	28.05	C_2H_4+	
28.98	28.96	28.99	SiH+	
29.00	28.99	29.02	CHO+	
29.04	29.03	29.06	C_2H_5+	
29.97	29.96	30.00	SiH_2+	
30.04	30.02	30.06	CH_4N+	glycine
30.98	30.97	30.99	P+	
31.02	31.01	31.03	CH_3O+	
31.04	31.04	31.06	CH_5N+	
31.97	31.96	31.98	S+	
31.99	31.98	32.01	O_2+	
32.05	32.04	32.07	CH_6N+	
32.98	32.96	32.99	HS+	
33.04	33.02	33.07	CH_5O+	
33.99	33.98	34.01	H_2S+	
34.99	34.98	35.02	H_3S+	
36.00	35.98	36.02	CHNa+	
36.00	35.98	36.02	C_3+	
37.01	36.99	37.03	COBe+	
38.01	38.00	38.04	C_3H_2+	
38.96	38.95	38.98	K+	
39.02	39.01	39.05	C_3H_3+	
40.03	40.01	40.06	C_3H_4+	
40.96	40.95	40.98	CaH+	
41.04	41.02	41.07	C_3H_5+	
42.04	42.02	42.07	C_2H_4N+	
43.02	43.00	43.04	C_2H_3O+	
43.06	43.04	43.10	C_3H_7+	
43.97	43.95	43.99	SiO+	
44.05	44.03	44.09	C_2H_6N+	alanine
44.98	44.96	45.01	SiHO+	
45.03	45.02	45.08	C_2H_5O+	
45.98	45.95	46.01	Na_2+	
47.95	47.93	47.97	Ti+	
50.01	50.00	50.05	C_4H_2+	
50.94	50.91	50.96	V+	
51.02	51.00	51.06	C_4H_3+	
51.94	51.91	51.96	Cr+	
52.03	52.00	52.06	C_4H_4+	
53.04	53.02	53.08	C_4H_5+	
54.04	54.02	54.08	C_4H_6+	
55.02	55.00	55.04	C_3H_3O+	
55.06	55.04	55.10	C_4H_7+	
55.93	55.91	55.97	Fe+	
56.05	56.03	56.10	C_3H_6N+	
57.04	57.02	57.06	C_3H_5O+	
57.07	57.05	57.10	C_4H_9+	alcane-1
57.94	57.93	57.94	Ni+	
58.07	58.05	58.11	C_3H_8N+	
59.05	59.03	59.11	C_3H_7O+	
59.97	59.95	59.98	SiO_2+	
62.01	62.00	62.05	C_5H_2+	
62.98	62.96	63.01	C_2ONa+	
63.02	63.01	63.06	C_5H_3+	
64.03	64.00	64.07	C_5H_4+	
65.04	65.01	65.08	C_5H_5+	
66.04	66.02	66.09	C_5H_6+	
67.06	67.03	67.11	C_5H_7+	
69.04	69.02	69.06	C_3H_5N_2+	
69.07	69.05	69.14	C_5H_9+	
70.06	69.98	70.13	C_4H_8N+	proline

Center Mass (u)	Lower Mass (u)	Upper Mass (u)	Proposition d'identification	Commentaire
70.95	70.90	70.98	SiOAl+	
71.01	70.99	71.04	SiC_2H_5N+	dans cuticule
71.08	71.07	71.09	C_5H_11+	alcane-2
71.94	71.89	71.96	FeO+	
72.08	72.05	72.13	C_4H_10N+	valine
72.94	72.91	72.98	FeOH+	
73.04	73.01	73.06	SiC_2H_7N+	dans cuticule
74.01	73.99	74.05	C_6H_2+	
75.02	74.99	75.07	C_6H_3+	
76.03	76.00	76.08	C_6H_4+	
77.04	77.01	77.09	C_6H_5+	
78.04	78.02	78.09	C_6H_6+	
79.05	79.03	79.11	C_6H_7+	
81.07	81.05	81.15	C_6H_9+	
82.07	82.01	82.14	C_5H_8N+	
84.07	84.04	84.10	C_4H_8N_2+	lysine
85.03	85.00	85.08	SiC_3H_7N+	dans cuticule
85.10	85.09	85.11	C_6H_13+	alcane-3
86.01	85.99	86.05	C_7H_2+	
86.08	86.05	86.11	C_4H_10N_2+	isoleucine/leucine
87.02	86.99	87.08	C_7H_3+	
88.03	88.00	88.06	C_7H_4+	
89.03	88.99	89.09	C_2H_5N_2O_2+	
89.90	89.90	89.91	Zr+	
90.04	90.02	90.11	C_7H_6+	
91.05	91.02	91.12	C_7H_7+	
93.07	93.01	93.15	C_7H_9+	
94.06	94.01	94.15	C_6H_8N+	
96.00	95.98	96.02	C_8+	
97.02	97.00	97.07	SiC_4H_7N+	dans cuticule
97.90	97.90	97.91	Mo+	
98.01	97.95	98.06	C_3H_2N_2O_2+	
98.10	98.07	98.17	C_6H_12N+	
99.02	98.99	99.08		X3
99.12	99.11	99.13	C_7H_15+	alcane-4
99.95	99.93	99.98	CaCO_3+	
100.11	100.08	100.18	C_6H_14N+	
101.04	101.01	101.09	C_8H_5+	
103.05	103.00	103.11	C_3H_7N_2O_2+	
106.07	106.01	106.15	C_7H_8N+	
107.07	107.01	107.18	C_7H_9N+	
108.08	108.03	108.17	C_7H_10N+	
110.02	109.97	110.21	C_5H_8N_3+	histidine
110.02	109.97	110.21	C_6H_11Al+	
113.03	112.98	113.16	C_4H_5N_2O_2+	
113.13	113.13	113.14	C_8H_17+	alcane-5
115.05	114.99	115.12		X2
116.05	115.97	116.13	C_8H_6N+	
120.09	120.08	120.10	C_9H_12+	n-alcane C9
120.95	120.89	121.00	CHS_2N_2O+	
127.05	127.00	127.13	C_5H_7N_2O_2+	dans cuticule
129.07	129.04	129.13	C_5H_9N_2O_2+	dans cuticule
130.06	130.00	130.10	C_9H_8N+	tryptophane
132.91	132.86	132.95	InH_2O+	?? dans cuticule
145.08	145.02	145.14	C_10H_9O+	
147.07	147.02	147.18	SiC_6H_15O_2+	
164.93	164.86	165.01		X1
171.06	171.00	171.19	C_12H_11O+	dans cuticule
205.08	205.02	205.21	C_16H_13+	dans cuticule
232.04	232.03	232.05	Th+	
238.05	238.03	238.07	U+	
254.30	254.28	254.31	C_18H_38+	n-alcane C18
258.07	257.98	258.35	C_12H_24N_3O_3+	kaolinite?
264.07	263.95	264.35	C_19H_20O+	acide abscissique?
268.32	268.30	268.35	C_19H_40+	n-alcane C19
271.10	271.04	271.22	C_20H_15O+	dans cuticule
273.09	273.01	273.36	C_17H_21O_3+	serie 58-1
281.08	280.98	281.21	C_17H_13O_4+	dans cuticule
282.33	282.31	282.34	C_20H_42+	n-alcane C20
296.33	296.32	296.36	C_21H_44+	n-alcane C21
310.35	310.33	310.37	C_22H_46+	n-alcane C22
324.38	324.36	324.40	C_23H_48+	n-alcane C23
331.15	331.05	331.42	C_17H_31O_6+	serie 58-2
352.40	352.37	352.43	C_25H_52+	n-alcane C25
372.18	372.10	372.36		alpha-cholestane?
389.18	389.08	389.50	C_20H_37O_7+	serie 58-3
408.47	408.44	408.50	C_29H_60+	n-alcane C29
445.29	445.21	445.41	C_27H_41O_5+	
447.25	447.10	447.57	C_27H_43O_5+	serie 58-4

Tableau III-B.1 Tableau des masses observées par analyse ToF-SIMS.

En parallèle de cette identification, les ions d'intérêt ont été cartographiés par appel de leur masse. Les cartographies mettent en évidence des structures laminées de 20 à 40 µm d'épaisseur qui constituent les plus petites structures laminées observées dans le sédiment (**Figure III-B.4**).

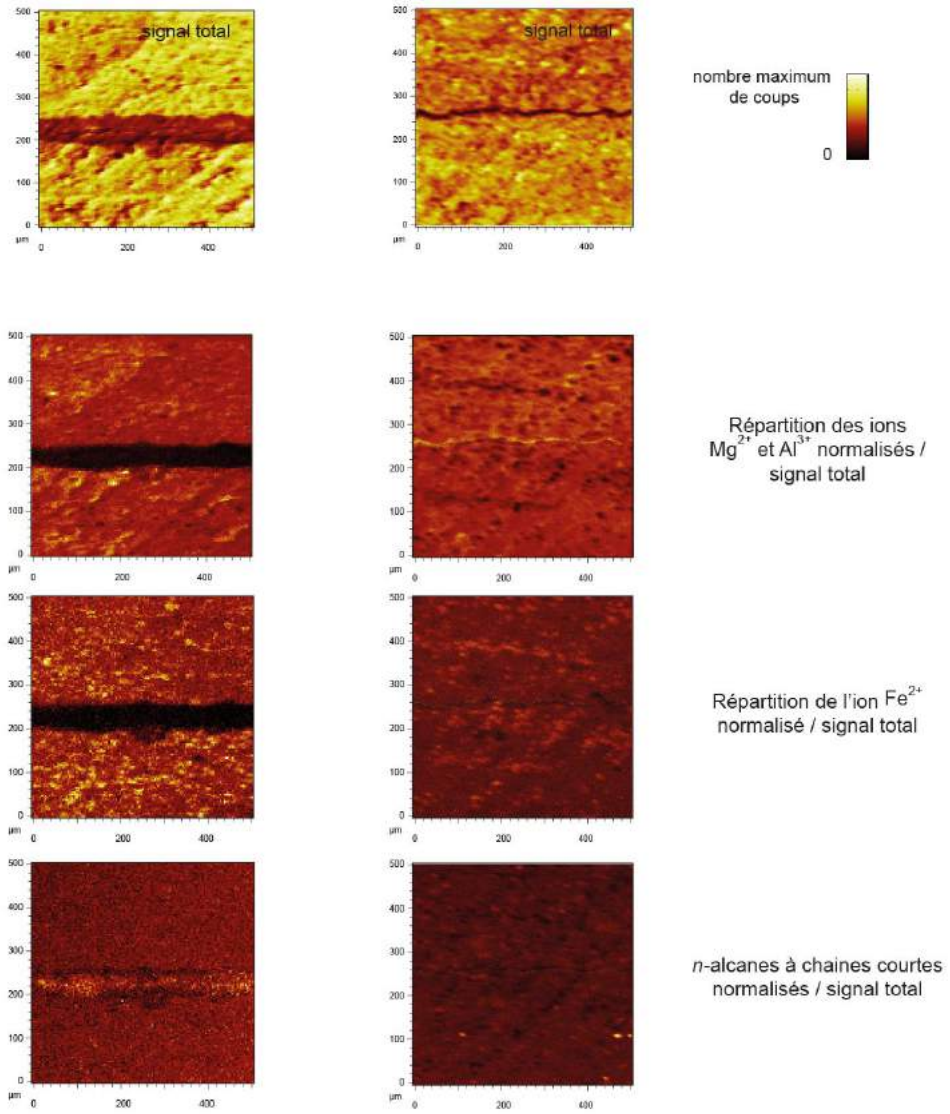


Figure III-B.4 Cartographie d'ions Mg^{2+}et Al^{3+}, du Fe^{2+} et des masses spécifiques de *n*-alcanes.

B.2.2. Caractérisation de quelques particules organiques par ToF-SIMS

Bien que certaines masses observées aient été attribuées à de la MO (hopanes et triterpènes pentacycliques), le constat est que : 1) ces masses sont présentes en faible quantité ; 2) d'autres masses a priori attendues n'ont pas été observées. C'est notamment le cas des masses caractéristiques des *n*-alcanes à longue chaîne (*n*-C_{23} à *n*-C_{33}, de masse m/z 324 à 464), produits par les végétaux supérieurs et détectés en grande quantité dans les extraits de sédiments.

La présence de MO est avérée à travers l'analyse optique des particules organiques (palynofaciès). Nous avons donc tenté de définir des signatures ToF-SIMS de ces dernières. 4 types

de particules ont été caractérisés. Les spectres de masse sont présentés dans la **Figure III-B.9.a.** Les distributions montrent :

- Pour les cuticules, les ions caractéristiques sont ceux des *n*-alcanes à chaînes courtes (n-C3 à 8), ainsi que les masses 43,02, 69,04, 101,03, 171,06, 197,02, 205,08 uma ;
- Pour la MOA grise, les ions dominants ont pour masses 29,03, 39,02, 41,04, 296,33 uma ;
- Les ions caractéristiques des débris ligno-cellulosiques et de la particule de MOA gélifiée sont les mêmes, mais ils sont présents dans des proportions différentes. Parmi les ions significatifs, notons le fragment de masse 164,93 uma.

Notons qu'à ce jour la caractérisation de ces particules par ces ions n'a pas pu être confirmée par d'autres études. Les cartographies de ces ions sont présentées dans la **Figure III-B.9.b** et montrent que ces ions se distribuent selon la structure laminée.

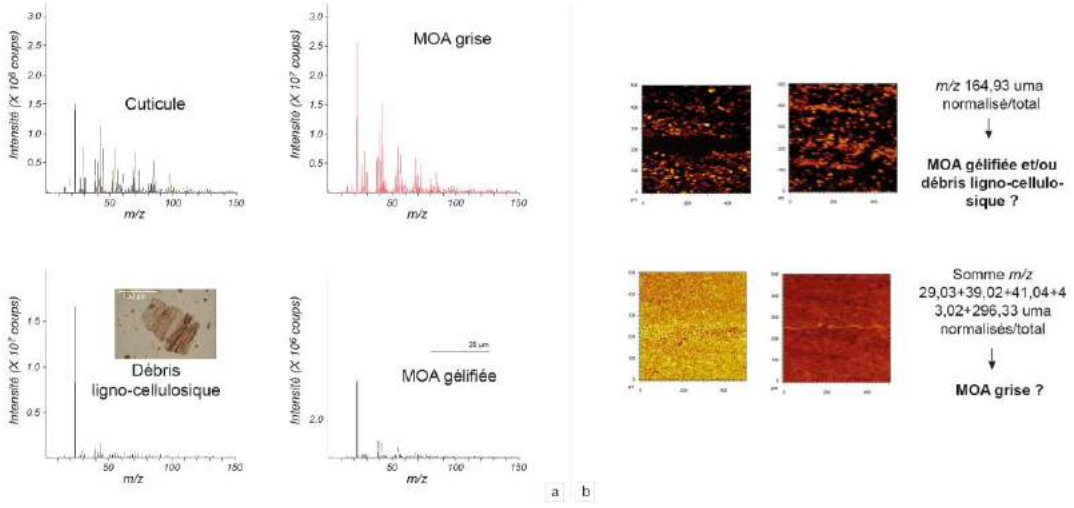


Figure III-B.5 a) Spectre de masse des particules palynofaciès identifiées et b) Distribution des masses identifiées dans les zones analysées.

PARTIE IV

-

DISCUSSION

Partie IV - Discussion

A. Etude temporelle à basse et à haute fréquence

A.1. Etude temporelle à basse fréquence et définition du modèle d'âge

Des études biostratigraphiques et magnétostratigraphiques réalisées en amont de ce travail ressort un cadre stratigraphique propice au calage orbital (cyclostratigraphie) de la série. Dans une première partie, nous rappellerons la position des bornes proposées par biostratigraphie et par magnétostratigraphie, puis nous expliquerons l'intérêt de l'utilisation du signal Gamma Ray et les limites associées. Nous justifierons ensuite le choix d'une calibration temporelle parmi plusieurs possibles, pour proposer le modèle d'âge nécessaire à la conduite de notre étude.

A.1.1. Rappel de la position des bornes par biostratigraphie et par magnétostratigraphie dans l'enregistrement de Rennes

L'étude biostratigraphique (**Bauer *et al.*, 2016**) a permis de positionner la limite EO entre 204,93 m et 195,08 m (**Tableau I-B.1**). Bien que les études palynologiques montrent une coupure nette au sein du Priabonien (e.g. **Châteauneuf, 1980**), délimitant ainsi un Priabonien « inférieur » et « supérieur », nous ne pouvons considérer celle-ci comme étant une limite stratigraphique. En effet, il n'existe pas de subdivision officielle du Priabonien, d'autant plus que les biozones marines ne montrent pas de coupure commune dans cet intervalle. Il faut rappeler que cette notion de Priabonien inférieur – Priabonien supérieur est purement palynologique et qu'elle est locale : elle est effectivement définie dans le Bassin de Paris (**Châteauneuf, 1980**).

L'étude magnétostratigraphique (**Dupont-Nivet, *comm. pers.*** et **Lin, 2012**) a permis de positionner plus finement la limite EO à 202,28 m et de proposer la position des magnétochrons allant du C16n-1n au C13r. La mauvaise qualité des données de la partie inférieure de la carotte ne permet pas de positionner avec certitude les chrons inférieurs au C16n-1n. L'ensemble de ces données sont rappelées dans la **Figure. IV-A.1**.

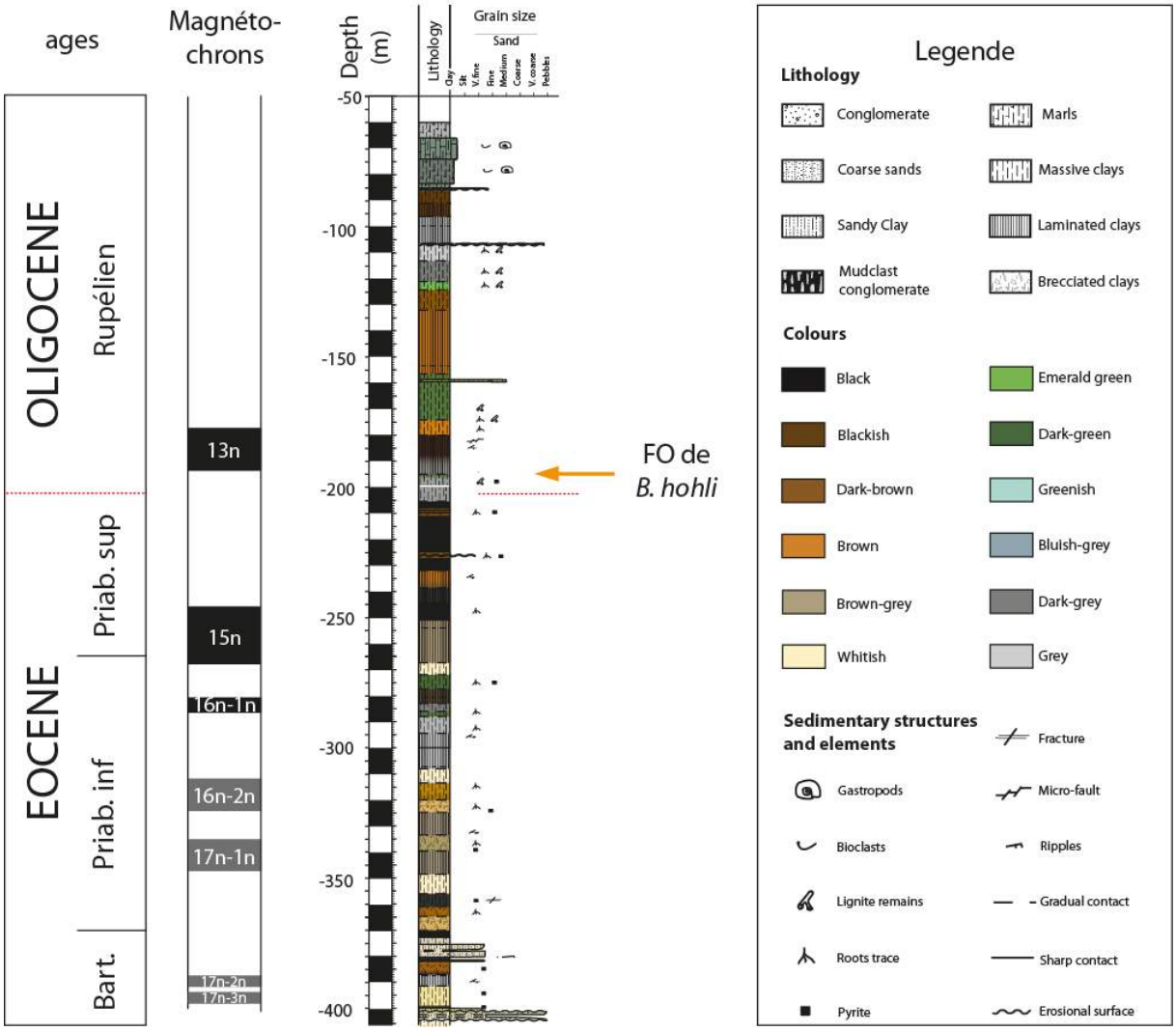


Figure IV-A.1 Rappel de la position des magnétochrons (Dupont-Nivet, *comm. pers.*) et de la première occurrence de *B. hohli* (biostratigraphie, Châteauneuf, *comm. pers.*; *Bauer et al., 2016*).

Pour cela, des analyses en composantes principales (ACP) ont été effectuées. Dans un premier temps, c'est l'impact des phases argileuses sur le GR qui a été testé, car il est classique d'interpréter le GR des séries sédimentaires comme traceur de l'argilosité des dépôts traversés. Les résultats obtenus montrent cependant que le GR n'est pas porté par une phase argileuse (**Tableau IV-A.1.a**), ce qui du reste est cohérent avec la minéralogie des argiles. En effet, le GR ne reflète pas le brutal changement minéralogique à la limite E/O. Une deuxième série de tests statistiques à la recherche d'une corrélation GR-minéralogie bulk a également montré que le GR n'est pas porté par une phase minérale en particulier mais peut être expliqué à hauteur de 20 % par la kaolinite, à 22% par la pyrite et à 32% par la natrojarosite qui se forme par oxydation de la pyrite en milieu sodique (**Tableau IV-A.1.b**). Enfin, une dernière analyse a été effectuée en prenant en compte le sédiment dans son ensemble (la MO et la matière minérale). Les résultats de cette dernière montrent que le signal du GR est expliqué à 51% par le TOC et à 36% par la natrojarosite (**Tableau IV-A.1.c**). Le signal GR est donc en grande partie conduit par la phase organique du sédiment, puisque la pyrite et ses formes altérées sont intimement liées au contenu organique du sédiment. Ce résultat montrant la forte implication de la MO dans le signal GR a déjà été observé dans des sédiments jurassiques

(Deconninck *et al.*, 2003), et c'est d'ailleurs une certaine abondance en MO (au-delà de 2% de COT) qui est avancée pour expliquer la mauvaise corrélation entre le rapport d'éléments Th/K avec le rapport des phases argileuses kaolinite/illite. Ce résultat implique donc de considérer l'évolution du COT dans la discussion concernant la construction du modèle d'âge basé sur le signal du GR.

	Chlorite	GR	Illite	Kaolinite	Smectite
Chlorite	1.00				
GR	0.00	1.00			
Illite	0.00	0.00	1.00		
Kaolinite	0.00	0.00	-0.50	1.00	
Smectite	0.00	0.00	0.00	-0.87	1.00

a

	Calcite	GR	Gypse	Illite	Kaolinite	Mélanterite	Microcline	Natrojarosite	Pyrite	Quartz	Smectite
Calcite	1.00										
GR	0.00	1.00									
Gypse	0.00	0.00	1.00								
Illite	0.00	0.00	0.00	1.00							
Kaolinite	-0.33	0.20	0.00	0.00	1.00						
Mélanterite	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00					
Microcline	-0.23	0.00	-0.25	0.00	0.00	0.00	1.00				
Natrojarosite	0.00	-0.32	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00			
Pyrite	0.00	-0.22	0.24	0.00	-0.21	0.16	0.00	0.39	1.00		
Quartz	-0.24	0.00	-0.27	0.00	-0.58	0.00	0.27	-0.20	0.00	1.00	
Smectite	0.00	0.00	-0.15	0.00	-0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

b

	Calcite	GR	Gypse	Illite	Kaolinite	Mélanterite	Microcline	Natrojarosite	Pyrite	Quartz	Smectite	COT
Calcite	1.00											
GR	0.00	1.00										
Gypse	0.00	0.00	1.00									
Illite	0.00	0.00	0.00	1.00								
Kaolinite	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00							
Mélanterite	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00						
Microcline	0.00	0.00	-0.33	0.00	0.00	0.00	1.00					
Natrojarosite	0.00	-0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00				
Pyrite	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.34	1.00			
Quartz	0.00	0.00	-0.28	0.00	-0.71	0.00	0.30	-0.30	0.00	1.00		
Smectite	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	
COT	0.00	-0.51	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.31	-0.31	0.00	1.00

c

Tableau IV-A.1 Tableaux des matrices de corrélations montrant les coefficients de corrélations dont la p (significativité) est supérieure à 95% (test de significativité de Pearson dont les valeurs sont ajustées selon la méthode de Holm). Matrice de corrélation : a) Entre les proportions des minéraux argileux et le GR ; b) Entre les proportions des minéraux et le GR et c) Entre les proportions de la composition totale du sédiment (proportion minérale et COT) et le GR.

A.1.2. L'analyse spectrale et la calibration orbitale

A.1.2.1. Analyse spectrale du signal Gamma Ray

L'analyse 2π-MTM (**Figure IV-A.2**) a révélé plusieurs fréquences significatives (supérieures à 90% de niveau de confiance). Au total, 27 fréquences ou ensemble de fréquences ont été sélectionnées pour être comparées aux fréquences orbitales qui, rappelons-le, correspondent à 400 ka pour la grande excentricité, à 126 ka et 97 ka pour les composantes de la petite excentricité et à 52 ka, 39 ka et 29 ka pour l'obliquité (**Figure IV-A.2.a, b et c**) Cette comparaison basée sur les ratios de fréquence justifie les attributions suivantes (**Figure IV-A.2.d**) :

- le cycle à 17,1 m (fréquence f1) a été attribué à la grande excentricité (E, à 400 ka) ;

- le cycle à 4,1 m (fréquence f5) a été imputé à l'expression de la composante e2 de la petite excentricité (le cycle à 97 ka) ;
- les cycles à 2,2 m (fréquence f6) ; 1,7 m (fréquence f17) et à 1,2 m (fréquence f25) ont été reliés à l'expression respective des composantes O2, O1 et O3 de l'obliquité (les cycles à 52 ka, 39 ka et 29 ka).

A.1.2.2. La calibration orbitale

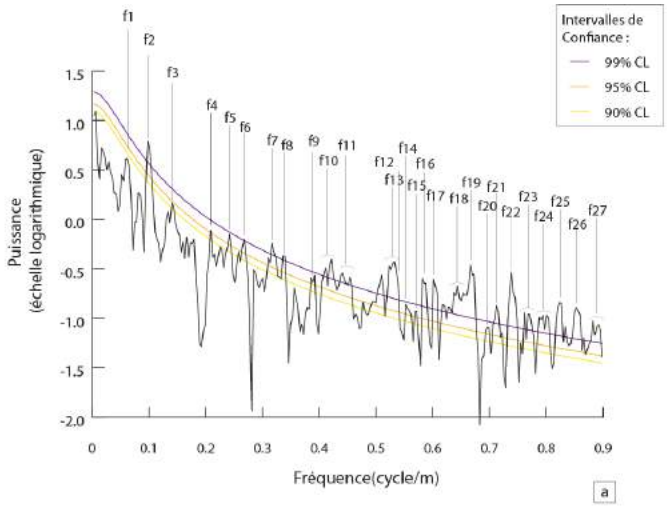
Suite à l'attribution des fréquences sédimentaires aux fréquences orbitales, la fréquence attribuée à la grande excentricité (la fréquence f1 à 17,1 m) est isolée du signal de Gamma Ray (GR) puis est rattachée à la fréquence de l'E déduite de la solution astronomique de **Laskar *et al.* (2004)**.

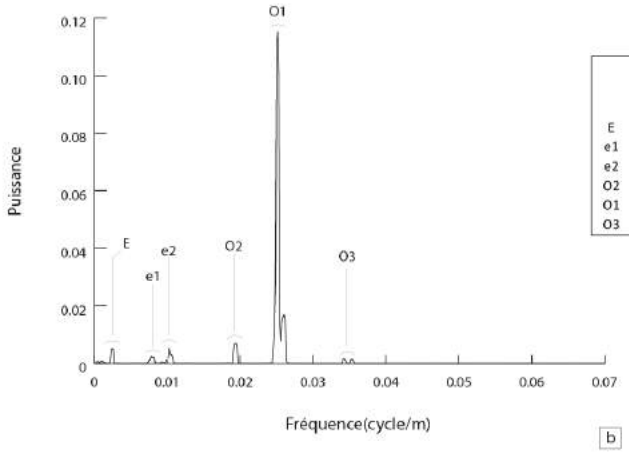
Le cycle attribué à la grande excentricité est filtré du signal de Gamma Ray (GR) à l'aide de filtre Gaussien. Deux type de filtre sont utilisés : un à bande « large » (0,0571 ± 0,02 m), c'est-à-dire intégrant le maximum de fréquence autour de la fréquence à filtrer et un à bande « étroite » (0,0571 ± 0,011 m), centré sur la fréquence à filtrer et intégrant le minimum de fréquences autour de la fréquence à filtrer (**Figure IV-A.3.a**).

Lors de l'étape de calibration, les bornes imaginaires (**cf. Partie III-B.3.3**) utilisées sont les minima du GR. Ils sont raccordés aux bornes de l'E de la solution astronomique. Dans l'absolu, deux possibilités sont offertes : les minima de GR sont soit raccordés avec des maxima de l'excentricité ou soit avec des minima de l'excentricité. Etant donné que l'objectif est de construire un modèle d'âge relatif à la limite EO, le choix de l'attribution des minima de GR avec des minima ou des maxima de E est secondaire (**cf. Partie III-B.3.3**). Sur ces considérations, nous avons fait le choix arbitraire de raccorder les minima de GR avec les minima de E. Notons que ceci ne change en rien la durée finale des cycles, qui est de 400 ka et la validité de notre calibration.

Au cours de cette étape de calibration, plusieurs choix se sont présentés quant à la considération de certains cycles sédimentaires. En effet, certains cycles semblent bien s'exprimer et représentent alors les résultats de l'impact de l'insolation sur le sédiment, tandis que d'autres peuvent être des artéfacts de sédimentation (c'est-à-dire qu'un cycle sédimentaire s'exprime mais qu'il n'est pas le reflet de l'insolation). Aussi, afin d'aider au choix des bornes à prendre en compte et parce que le signal organique explique le signal GR, la fréquence à 17,1 m a été filtrée du signal du COT (**Figure IV-A.3.b**) grâce à un filtre Gaussien, avec les mêmes bandes utilisées pour extraire le cycle à 17,1 m dans le GR. La comparaison entre l'expression des cycles dans le COT et dans le GR permet de justifier du choix d'attribution des bornes sédimentaires aux bornes d'insolation.

Deux calibrations peuvent être proposées. La première (« Sol A ») ne prend pas en considération l'expression du cycle à 17,1 m dans le COT. Tous les minima des cycles GR sont rattachés aux minima des cycles de l'insolation (**Figure IV-A.3.c**). La seconde (« Sol B ») voit des cycles 14 et 15 s'exprimant mal dans le COT. Les minima des cycles 14 et 15 remarqués dans le GR ne sont pas considérés (**Figure IV-A.3.d**). Aussi, le minima d'un cycle médian aux cycles 13 et 16 est imaginairement rattaché au minima d'insolation.





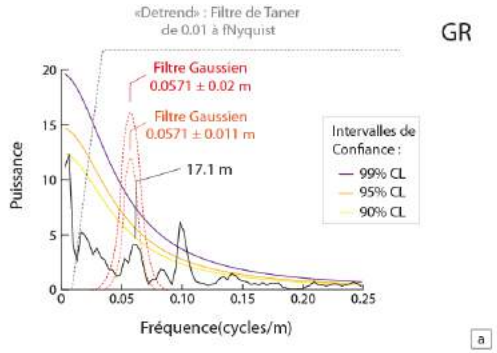
c

			E	e1	e2	O2	O1	O3
			0.00250	0.00794	0.01029	0.01940	0.02558	0.03484
			400	126	97	52	39	29
E	0.00250	400	1.000					
e1	0.00794	126	0.315	1.000				
e2	0.01029	97	0.243	0.771	1.000			
O2	0.01940	52	0.129	0.409	0.530	1.000		
O1	0.02558	39	0.098	0.310	0.402	0.758	1.000	
O3	0.03484	29	0.072	0.228	0.295	0.557	0.734	1.000

d

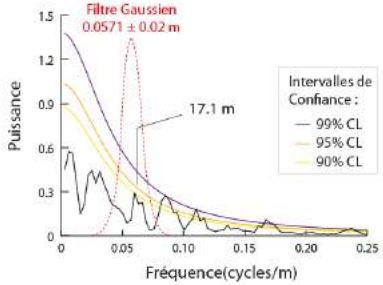
n° fréquence			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	fréquence (m⁻¹)	période (m)	0.059	0.098	0.141	0.209	0.242	0.268	0.317	0.338	0.389	0.415	0.448	0.510	0.529	0.556	0.570	0.585	0.601	0.641	0.666	0.696	0.712	0.739	0.765	0.791	0.824	0.853	0.886
			17.01	10.20	7.09	4.78	4.13	3.73	3.15	2.96	2.57	2.41	2.23	1.96	1.89	1.80	1.76	1.71	1.66	1.56	1.50	1.44	1.40	1.35	1.31	1.26	1.21	1.17	1.13
1	0.059	17.01	1.000																										
2	0.098	10.20	0.600	1.000																									
3	0.141	7.09	0.417	0.695	1.000																								
4	0.209	4.78	0.281	0.469	0.675	1.000																							
5	0.242	4.13	0.243	0.405	0.583	0.864	1.000																						
6	0.268	3.73	0.219	0.366	0.526	0.780	0.903	1.000																					
7	0.317	3.15	0.185	0.309	0.445	0.659	0.763	0.845	1.000																				
8	0.338	2.96	0.174	0.290	0.417	0.618	0.716	0.793	0.938	1.000																			
9	0.389	2.57	0.151	0.252	0.362	0.537	0.622	0.689	0.815	0.869	1.000																		
10	0.415	2.41	0.142	0.236	0.340	0.504	0.583	0.646	0.764	0.814	0.937	1.000																	
11	0.448	2.23	0.131	0.219	0.315	0.467	0.540	0.598	0.708	0.754	0.868	0.926	1.000																
12	0.510	1.96	0.115	0.192	0.276	0.410	0.475	0.525	0.622	0.663	0.763	0.814	0.878	1.000															
13	0.529	1.89	0.111	0.185	0.267	0.395	0.457	0.507	0.599	0.639	0.735	0.784	0.847	0.964	1.000														
14	0.556	1.80	0.106	0.176	0.254	0.376	0.435	0.482	0.570	0.608	0.700	0.746	0.806	0.917	0.951	1.000													
15	0.570	1.76	0.103	0.172	0.248	0.367	0.425	0.471	0.557	0.594	0.683	0.729	0.787	0.896	0.929	0.976	1.000												
16	0.585	1.71	0.101	0.168	0.241	0.357	0.414	0.458	0.542	0.578	0.665	0.709	0.766	0.872	0.904	0.950	0.974	1.000											
17	0.601	1.66	0.098	0.163	0.235	0.348	0.403	0.446	0.527	0.562	0.647	0.691	0.745	0.849	0.880	0.925	0.948	0.973	1.000										
18	0.641	1.56	0.092	0.153	0.220	0.326	0.378	0.418	0.495	0.527	0.607	0.647	0.699	0.796	0.825	0.867	0.888	0.913	0.938	1.000									
19	0.666	1.50	0.088	0.147	0.212	0.314	0.363	0.402	0.476	0.508	0.584	0.623	0.673	0.766	0.794	0.835	0.855	0.878	0.902	0.962	1.000								
20	0.696	1.44	0.084	0.141	0.203	0.300	0.348	0.385	0.455	0.486	0.559	0.596	0.644	0.733	0.760	0.799	0.818	0.841	0.864	0.921	0.957	1.000							
21	0.712	1.40	0.083	0.138	0.198	0.294	0.340	0.376	0.445	0.475	0.546	0.583	0.629	0.716	0.743	0.781	0.800	0.822	0.844	0.900	0.935	0.978	1.000						
22	0.739	1.35	0.080	0.133	0.191	0.283	0.327	0.363	0.429	0.457	0.526	0.562	0.606	0.690	0.716	0.752	0.771	0.792	0.813	0.867	0.901	0.942	0.963	1.000					
23	0.765	1.31	0.077	0.128	0.184	0.273	0.316	0.350	0.414	0.442	0.508	0.542	0.586	0.667	0.692	0.727	0.744	0.765	0.786	0.838	0.871	0.910	0.931	0.966	1.000				
24	0.791	1.26	0.074	0.124	0.178	0.264	0.306	0.339	0.401	0.427	0.492	0.525	0.566	0.645	0.669	0.703	0.720	0.740	0.760	0.810	0.842	0.880	0.900	0.934	0.967	1.000			
25	0.824	1.21	0.071	0.119	0.171	0.254	0.294	0.325	0.385	0.410	0.472	0.504	0.544	0.619	0.642	0.675	0.691	0.710	0.729	0.778	0.808	0.845	0.864	0.897	0.928	0.960	1.000		
26	0.853	1.17	0.069	0.115	0.165	0.245	0.284	0.314	0.372	0.396	0.456	0.487	0.525	0.598	0.620	0.652	0.668	0.686	0.705	0.751	0.781	0.816	0.835	0.866	0.897	0.927	0.966	1.000	
27	0.886	1.13	0.066	0.111	0.159	0.236	0.273	0.302	0.358	0.381	0.439	0.468	0.506	0.576	0.597	0.628	0.643	0.660	0.678	0.723	0.752	0.786	0.804	0.834	0.863	0.893	0.930	0.963	1.000

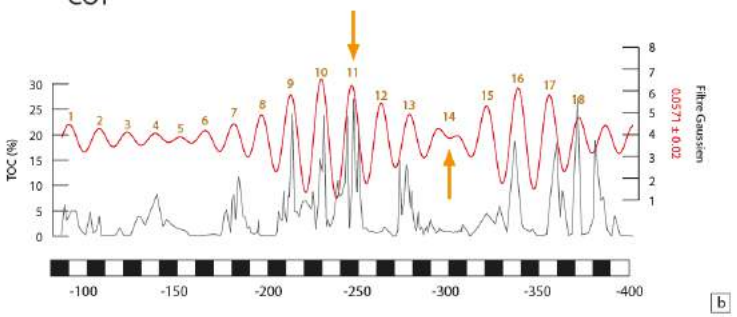
Figure IV-A.2 Attribution des fréquences orbitales par comparaison des ratios de fréquences : a) Spectre du signal GR et définition des fréquences significatives ; b) Spectre du signal ETP et position des fréquences orbitales ; c) Tableau des ratios de fréquences orbitales ; d) Tableau des ratios de fréquences sédimentaires. En rouge, les ratios de fréquences coïncidents entre les ratios de fréquences orbitales et les ratios de fréquences sédimentaires.


«Detrend» : Filtre de Taner
de 0.01 à fNyquist
Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.02 m
Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.011 m
17.1 m
Intervalles de
Confiance :
99% CL
95% CL
90% CL
Puissance
Fréquence(cycles/m)

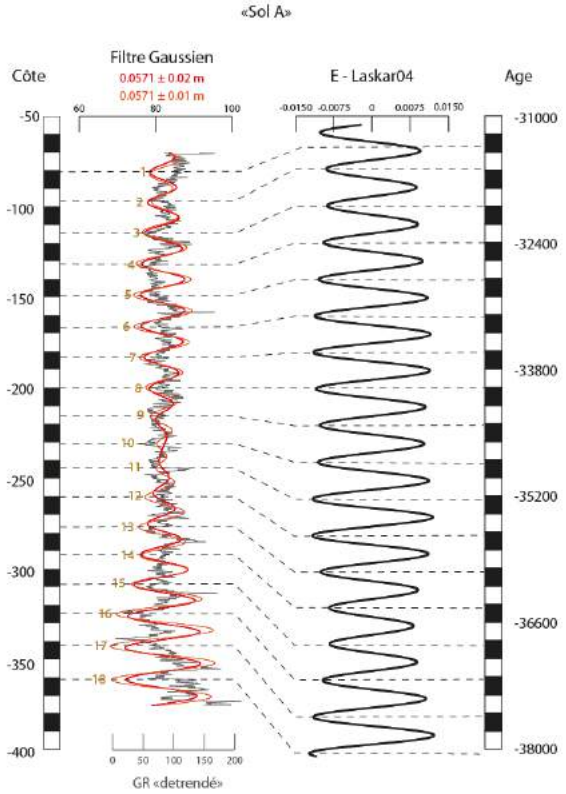
GR

a

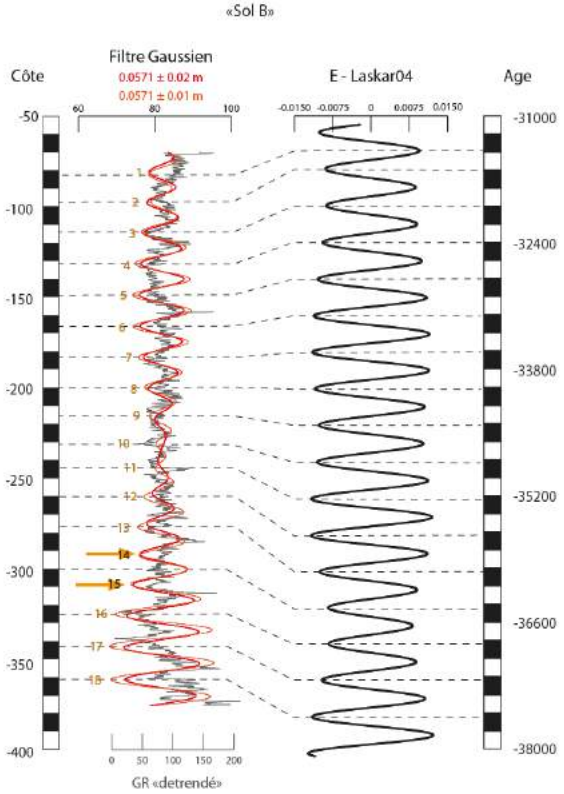

Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.02 m
17.1 m
Intervalles de
Confiance :
99% CL
95% CL
90% CL
Puissance
Fréquence(cycles/m)


COT
TOC (%)
Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.02

b


«Sol A»
Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.02 m
0.0571 ± 0.01 m
Côte
E - Laskar04
Age
GR «detrendé»

c


«Sol B»
Filtre Gaussien
0.0571 ± 0.02 m
0.0571 ± 0.01 m
Côte
E - Laskar04
Age
GR «detrendé»

d

Page précedennte :

Figure IV-A.3 : Comparaison des différentes calibrations. a) Spectre du signal Gamma Ray et position des filtres isolés pour soustraire la tendance générale et pour isoler la fréquence à 17,1 m utilisée pour la calibration; b) Spectre du COT avec position des filtres utilisés pour isoler la fréquence à 17,1 m et signal du COT avec filtre du cycle à 17,1 m; c) Calibration orbitale «Sol A» avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004); d) Calibration orbitale «Sol B» avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar *et al.,* 2004). Les chiffres en oranges réfèrent aux cycles comptés, les flèches orange indiquent la position des différences entre les calibrations.

A.1.2.3. Pertinence des calibrations orbitales obtenues et calibration provisoire retenue

Le choix entre les deux calibrations est conduit par la comparaison de leurs spectrogrammes d'amplitude (**Figure IV-A.4**). Ils montrent que la grande E, sur laquelle la calibration a été faite, est la mieux exprimée dans la calibration « Sol B » : le niveau de confiance atteint est en effet supérieur à 99%. Parallèlement, des fréquences proches de celles de la petite excentricité, et de l'obliquité (respectivement e2 à 97 ka ; O2 à 52 ka, O1 à 39 ka et O3 à 29 ka) apparaissent bien exprimées dans la « Sol B » et peu marquées dans la « Sol A » (**Figure IV-A.4.a et b**).

Par ailleurs, seule la calibration « Sol B » montre sur les spectrogrammes d'amplitude évolutifs une continuité dans l'expression du cycle de la grande E (**Figure IV-A.4.g et i**). Les spectrogrammes d'amplitude évolutifs de la « Sol A » ne présentent quant à eux pas de continuité dans la fréquence de la grande E, bien que la calibration soit pourtant établie sur cette fréquence. Théoriquement, des variations de fréquences d'un cycle sont expliquées par des variations du taux de sédimentation. Dans notre cas, étant donné que nous contraignons la fréquence à 400 ka lors de l'étape de calibration, cette non-continuité fréquentielle traduirait une erreur dans la prise en compte des minima : un ou des minima auraient été attribué(s) à tort alors qu'ils ne résultent pas de l'influence de l'insolation sur la sédimentation. Cette différence entre l'expression de la grande E dans les spectrogrammes d'amplitude nous pousse finalement à préférer la « Sol B ».

Les différences entre de choix des cycles entre les deux solutions impactent l'estimation de la durée de dépôt total de la pile sédimentaire et la durée de dépôt des magnétochrons. Etant donné que tous les cycles ont été pris en compte dans la « Sol A », la durée de dépôt sédimentaire totale est plus longue (7316 ka) que l'estimation de la « Sol B » (6788 ka). En revanche, la durée des chrons identifiés sur l'enregistrement et pour les deux calibrations n'est que peu impactée (**Figure IV-A.4.g**). En effet, la différence entre les deux calibrations sur la prise en compte ou non des cycles 14 et 15, touche un intervalle sur lequel les bornes des magnétochrons ne sont pas bien définies et dont on ne peut proposer une durée (les chrons inférieurs au C16n-1n n'étant pas positionnés avec certitude, leur durée de dépôt ne peut pas être estimée, cf. **Parties I-B.2.4 et IV-A.1.1**).

Au total, pour la solution retenue (« Sol B »), les durées des chrons sont estimées comme suit : le chron C13n présente une durée de 411 ka, le C13r, une durée de 1406 ka, le C15n est estimé à 541 ka, le C15r présente une durée de 320 ka et le chron C16n.1n, une durée de 115 ka.

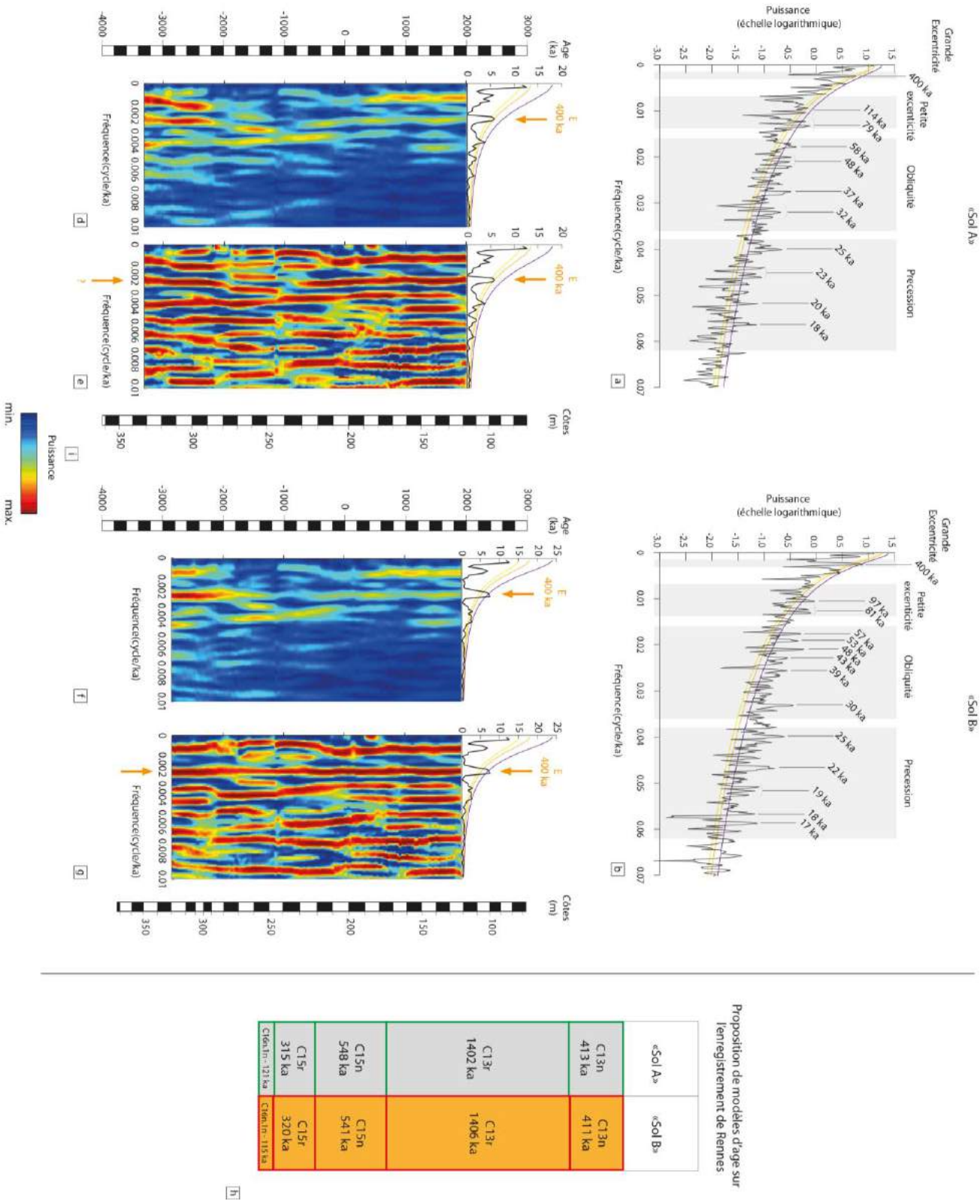


Figure IV-A.4 Comparaison des différentes calibrations : a) et b) Spectres des signaux GR calibrés avec les calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» ; c) et e) Spectrogrammes d'amplitudes des calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» et d) et f) Spectrogrammes d'amplitudes évolutifs des calibrations respectives «Sol A» et «Sol B» ; h) Durées obtenue par les calibrations « Sol A » et « Sol B ».

A.1.3. Discussion autour du modèle d'âge proposé

Afin de discuter de la validité du modèle d'âge retenu, nous nous proposons de comparer les durées obtenues avec celles issues de la calibration orbitale proposée par **Boulila *et al.* (2013)** sur le même site puis avec celles de calibrations orbitales réalisées sur d'autres enregistrements et avec les durées proposées dans les trois dernières GTS.

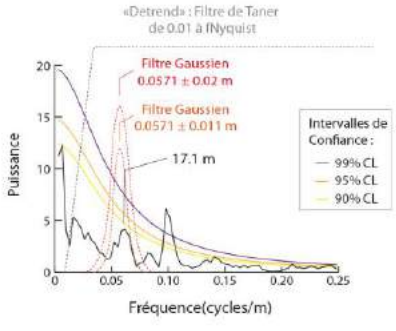
A.1.3.1. Comparaison du modèle d'âge retenu sur le même site

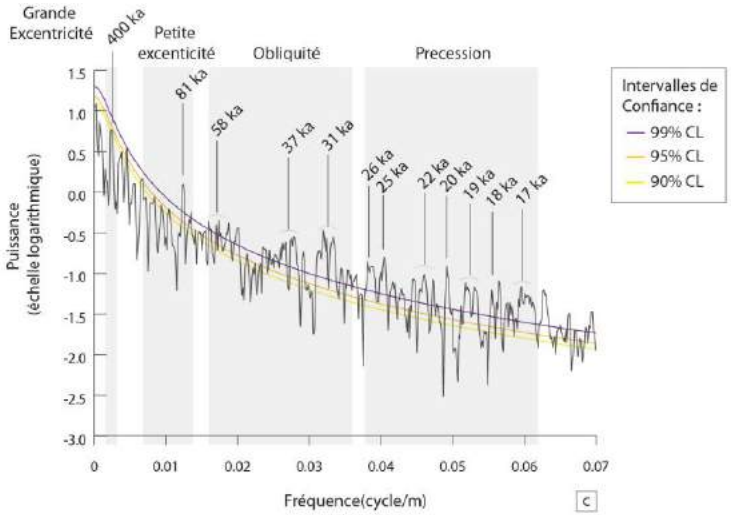
Le modèle d'âge proposé par **Boulila *et al.* (2013)** est basé sur l'analyse spectrale du signal de GR, sur l'intervalle 70 m – 376 m. Une fréquence moyenne de 17 m sur l'ensemble du signal a été attribuée à la grande excentricité et après avoir été filtrée, les minima de ce cycle ont été rattaché aux minima de la grande excentricité. Cependant, tous les cycles n'ont pas été considérés : les cycles 14 et 15 ont été pris en compte, en revanche, le cycle 11 mal exprimé dans le signal GR n'a pas été rattaché à un des cycles de la grande E (**Figure IV-A.5.a**). La durée totale de la pile sédimentaire est ainsi estimée à 6507 ka. Cette durée est proche de celle obtenue avec la « Sol B ». Cependant des différences s'affirment dans les durées des magnétochrons : le chron C13r est ainsi plus court dans la solution de **Boulila *et al.* (2013,** 1162 ka) que dans la « Sol B » (1406 ka, **Figure IV-A.5.b**). Il en est de même pour les chrons C15n, C15r et C16n.1n qui sont systématiquement plus courts dans la solution de **Boulila *et al.* (2013)** que dans la « Sol B ». Ils durent respectivement 384 ka, 285 ka et 100 ka contre 541 ka, 320 ka et 115 ka dans la « Sol B ».

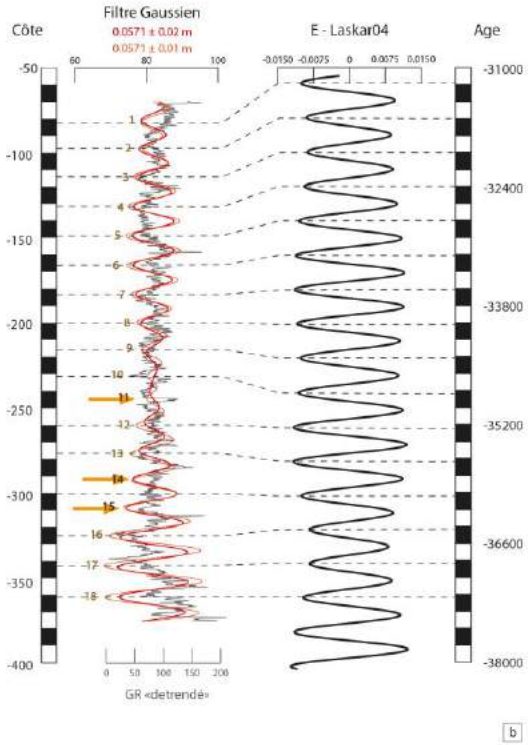
La pertinence de cette calibration a été vérifiée en réalisant une nouvelle analyse spectrale sur le GR calibré (**Figure IV-A.5.c**). Cette analyse montre que la fréquence de la grande E est mal exprimée. Certes, un pic atteint 95% de niveau de confiance, mais il est entouré d'autres pics atteignant ces valeurs de niveau de confiance. Les fréquences attribuées à la petite e présentent également une mauvaise expression : seul un pic à 81 ka ressort sur cet intervalle et ne fait pas référence à une fréquence orbitale connue. Enfin, les fréquences assignées aux paramètres de l'obliquité et de la précession montrent, elles, des bonnes expressions, supérieures à 99 %.

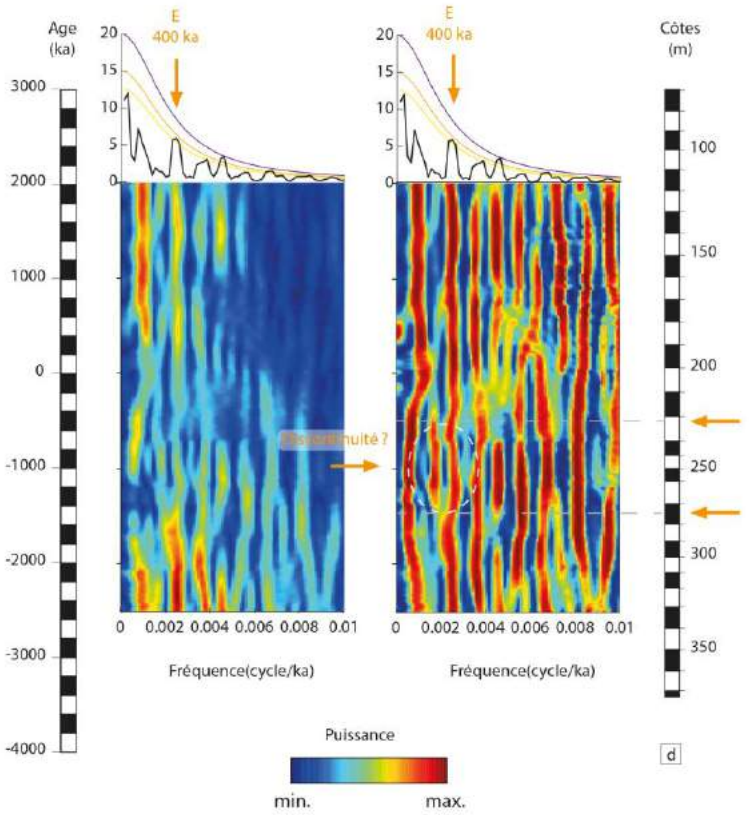
L'étude des spectrogrammes d'amplitude (**Figure IV-A.5.d**) confirme la mauvaise expression de la fréquence de la grande E dans le GR calibré. En effet, la fréquence de la grande E n'est pas continue sur l'enregistrement et la présence d'un « pseudo nœud » à environ -1000 ka (entre -500 ka et -1500 ka), correspondant à -250 m (entre -220 m et -275 m) dans le signal montre qu'il y a une perturbation dans le signal. En effet, l'expression de ces « nœuds » dans les spectrogrammes d'amplitude est interprétée par **Meyers et Sageman (2004)** comme le résultant d'une lacune de sédimentation (ou hiatus, cf. **Partie III-B.3.4.1**). Cependant, deux faits laissent penser qu'il ne s'agit pas d'un hiatus : 1) la sédimentation n'est pas perturbée dans cette portion de l'enregistrement ; 2) la position du « nœud » correspond à la position du cycle 11, qui n'a pas été pris en compte dans cette calibration. Le nœud serait donc le reflet de ce choix de calibration.

La comparaison entre la calibration proposée par **Boulila *et al.* (2013)** et la « Sol B » montre que l'expression des cycles est meilleure dans la « Sol B », solution que nous retiendrons par la suite.









Proposition de modèles d'age sur l'enregistrement de Rennes

«Sol B»	«Sol Boulila *et al.*, 2013»
C13n 411 ka	C13n 414 ka
C13r 1406 ka	C13r 1162 ka
	C15n 384 ka
C15n 541 ka	C15r 285 ka
	C16n.1n - 100 ka
C15r 320 ka	
C16n.1n - 115 ka	

e

Page précédente :

Figure IV-A.5 Modèle d'âge proposé par Boulila *et al.* (2013) sur le site de Rennes. a) Spectre du signal Gamma Ray et position des filtres isolés pour soustraire la tendance générale et pour isoler la fréquence à 17,1 m utilisée pour la calibration; b) Calibration orbitale proposée par Boulila et al. (2013) avec position des bornes utilisées et rattachement à la solution astronomique Laskar04 (Laskar et al., 2004); c) Spectres du signal GR calibrés ; d) Spectrogrammes d'amplitudes des calibrations respectives et spectrogrammes d'amplitudes évolutifs ; e) Comparaison des durées obtenue par les calibrations « Sol B » et celle de Boulila et al., 2013.

A.1.3.2. Comparaison du modèle d'âge retenu avec ceux réalisés sur d'autres sites

Les durées obtenues peuvent aussi être comparées avec celles proposées par d'autres études cyclostratigraphiques sur le même intervalle de temps et intégrant les durées des trois dernières GTS de 1995, 2004 et 2012.

La durée du chron C13n de la solution proposée (411 ka) est proche de celles proposées dans la littérature, qui sont également supérieures à la durée d'un cycle de l'excentricité. Seule la calibration de **Gale *et al.* (2006)** propose une durée beaucoup plus courte (123 ka). Cette calibration, réalisée sur les sites présentant une transition entre des dépôts côtiers et continentaux de l'Ile de Wight., est contestée car la continuité stratigraphique de ces dépôts, voire la position de la limite EO sont critiquées (**Hooker *et al.*, 2004 ; Grimes *et al.*, 2005**). Nous ne la prenons donc pas en compte.

La durée du C13r est très variable d'une étude à l'autre. Elle varie entre 990 ka selon **Brown *et al.* (2009)** à 1421 ka selon **Pälike *et al.* (2006)**. L'étude cyclostratigraphique de **Brown *et al.* (2009)**, comme celle de **Jovane *et al.* (2006)**, a été réalisée sur le GSSP du Rupélien à Massignano et les durées proposées pour ce chron sont différentes de 300 ka avec celle proposée dans la GTS actuelle (**Vandenberghe *et al.*, 2012**). Les autres études cyclostratigraphiques basées sur des études compilées de sites marins (**Pälike *et al.*, 2006 et Westerhold *et al.*, 2014**) présentent comme notre « Sol B » des durées proches de 1400 ka. Cette dernière comparaison appuit la pertinence de notre calibration.

En revanche, concernant les chron C15n, C15r et C16n.1n, notre « Sol B » est celle présentant les plus longues durées (respectivement 541 ka, 320 ka et 115 ka). Les autres solutions, et en particulier celles de **Pälike *et al.* (2006)** et de **Westerhold *et al.* (2014)**, compilant les données marines de plusieurs sites, et celles de la dernière GTS (**Vandenberghe *et al.*, 2012**), montrent de très grandes différences : les durées de ces chrons sont plus courtes sur les trois propositions et diffèrent entre elles. En effet, la calibration de **Pälike *et al.* (2006)** propose des durées très courtes pour les chrons C15n et C15r (respectivement 128 ka et 74 ka) contrairement à celle de **Westerhold *et al.* (2014)** qui présente des durées de 234 ka et 245 ka. Ces durées sont également différentes de celles proposées dans la GTS actuelle (**Vandenberghe *et al.*, 2012**) qui présente des durées de 295 ka pour le C15n et de 412 ka pour le C15r. Les différences importantes entre ces calibrations orbitales et la GTS ne sont pas expliquées. Il est cependant possible que les sites étudiés soient affectés par des hiatus. Quoi qu'il en soit, la calibration que nous proposons a été réalisée sur une série ne présentant pas de hiatus et il apparaît important de signaler que malgré les différences d'interprétations entre les trois solutions calculées sur le site de Rennes (les « Sol A », « Sol B » et celle de **Boulila *et al.*, 2013**), les durées proposées pour les chrons C15r et C16n.1n demeurent proches.

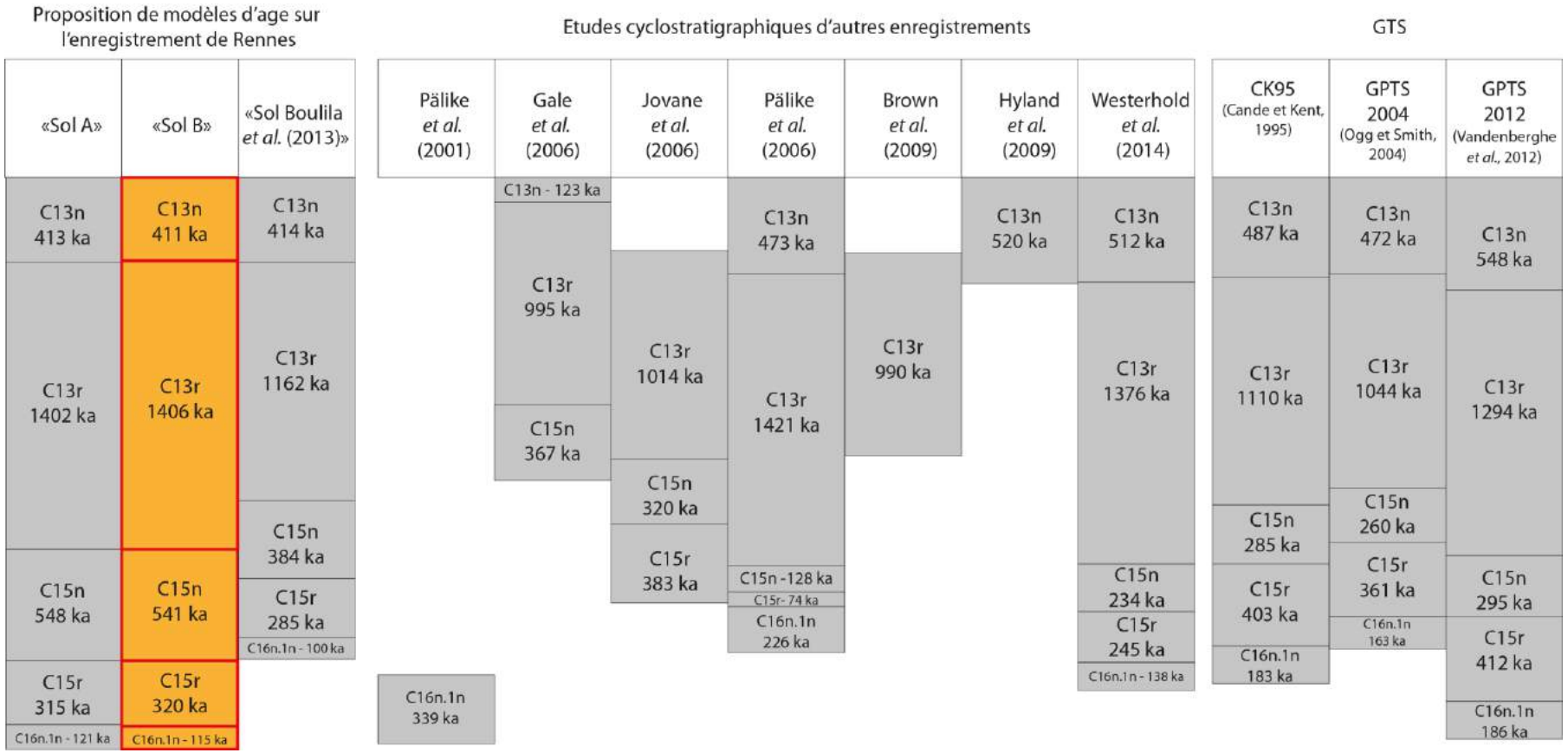


Figure IV-A.6 : Comparaison des durées obtenues par cyclostratigraphie pour les magnétochrons, entre les données de la littérature (cellules grises), et les différentes calibrations proposées pour l'enregistrement de Rennes (en cellules orange: les résultats issus du traitement de données dans cette thèse et en cellules grisées à liseré vert : les résultats de la calibration de Boulila *et al.* (2013).

Pour l'ensemble des raisons invoquées ci-dessus, nous choisissons de prendre en compte la calibration « Sol B » et d'appliquer ce modèle d'âge pour la suite du discours. La position des échantillons traités dans ce travail est repositionnée dans la **Figure IV-A.7.**

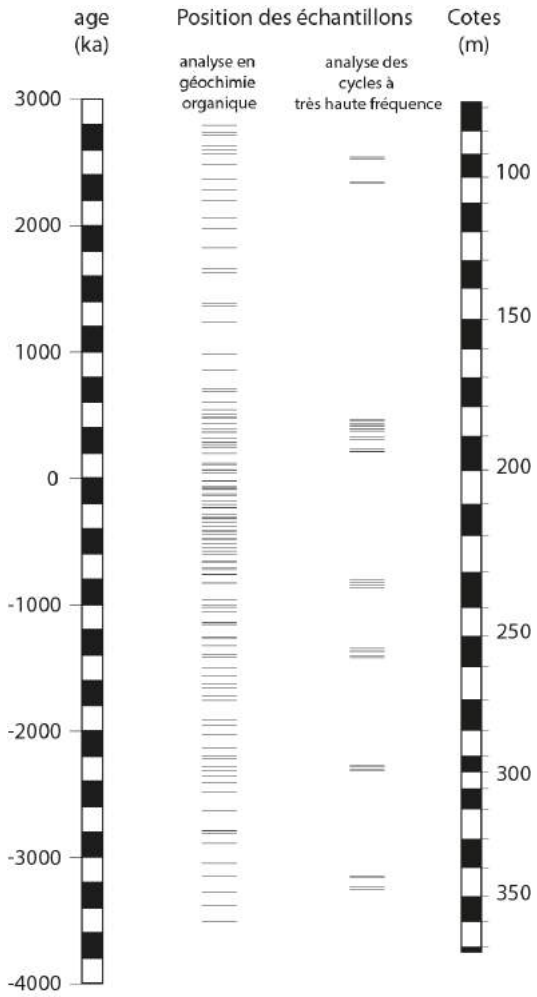


Figure IV-A.7 Position des échantillons sur l'enregistrement calibré.

A.2. Etude temporelle à très haute fréquence : caractérisation du sédiment laminé

La présence de portions laminées dans l'enregistrement est propice à son étude fréquentielle. En effet, les analyses effectuées sur ces portions (XRF, niveau de gris et ToF-SIMS, cf. **Partie III-B**) permettent une caractérisation notamment temporelle de ce sédiment laminé.

L'objectif de ce travail de prospection est de comprendre les forçages à l'origine du dépôt de ce faciès particulier. Les travaux de **Glenn et Kelt (1991), Ripepe *et al.* (1991), Rittenour *et al.*(2000)** ou de **Munoz *et al.* (2002)** montrent que dans des faciès laminés Eocène, des fréquences attribuables aux oscillations climatiques de type El Nino (ENSO) ou de l'Oscillation Nord-Atlantique (NAO) et aux cycles solaires relayés par ces couplages océan-atmosphère, peuvent s'enregistrer. Ces couplages

climatiques possèdent des fréquences caractéristiques comprises entre 3 et 7 ans, et sont également un bon relai des fréquences solaires (à 11 et 22 ans, Munoz *et al.*, 2002 ; Weedon, 2003 ; Benestad, 2006).

Dans une première partie, nous exposerons quels types d'analyse sont effectués pour décrire classiquement ces cycles et en quoi la méthode est discutable, puis nous expliquerons la démarche adoptée et l'intérêt d'utiliser les niveaux de gris pour réaliser l'analyse spectrale, et enfin nous décrirons les résultats de la prospection de ces cycles à très haute fréquence.

A.2.1. Description des sédiments laminés

Les méthodes employées pour rechercher les cycles à haute fréquence dans les portions laminées sont appliquées à des analyses d'image sur les variations de niveaux de gris).

En travaillant sur des portions d'enregistrement non contraintes temporellement, les études réalisées (Glenn et Kelt, 1991 ; Ripepe *et al.*, 1991 ; Rittenour *et al.*, 2000 ; Munoz *et al.*, 2002) sur ces sédiments posent une condition de temps. Classiquement, ces études contraignent le temps par les très hautes fréquences, c'est-à-dire que la condition temporelle aux limites est fixée par la durée du dépôt détectable le plus petit. Ce postulat de base est qu'un couplet de lamines foncées-claires représente une année. Cependant, ce postulat peut être contesté : il n'est en effet pas une réalité à toutes les latitudes (Glenn et Kelt, 1991). Ainsi, si une année est effectivement représentée par un couplet foncé-clair en climat tempéré, cette même année est représentée par 2 couplets foncé-clair sous un climat tropical. De plus, nous remarquons, du moins dans l'enregistrement des sections laminées de Rennes, qu'il est difficile de « compter » à une échelle macroscopique les lamines, bien que des méthodes automatiques permettant d'y arriver existent (Ndiaye *et al.*, 2012). Ceci est lié au fait que la distinction des lamines basées sur la couleur n'est pas évidente. Cette distinction est pourtant essentielle car elle seule, dans l'absolu, autorise une estimation fiable de la durée de dépôt du couplet de lamine, de la durée de dépôts de la section analysée et donc de l'estimation des fréquences enregistrées dans le sédiment laminé…

A.2.2. Utilisation du niveau de gris et description de la démarche adoptée : la cyclostratigraphie gigogne

A.2.2.1. Utilisation du niveau de gris

Le niveau de gris reflète les variations de composition du sédiment laminé. Il est expliqué, en effet, par des variations d'éléments (Al ou Th, cf. Partie III-B) pour certaines sections ou bien par les variations du contenu organique (la présence de particules organiques, cf. Partie III-B). Le niveau de gris intègre ainsi une partie des processus sédimentaires et enregistre alors les facteurs forçant la sédimentation ou la perturbant. Il peut donc potentiellement être utilisé pour l'analyse spectrale afin de détecter les fréquences à l'origine de leur dépôt.

A.2.2.2. La cyclostratigraphie gigogne

Pour les différentes raisons invoquées dans le paragraphe A.2.2, une méthode originale a été utilisée pour rechercher l'expression des cycles haute fréquence sur les sections laminées de Rennes.

Les cycles haute fréquence n'ont pas été contraints par les « plus petits cycles détectables », c'est-à-dire les cycles annuels, mais par les basses fréquences, définies par le modèle d'âge. C'est le principe de ce travail dit de cyclostratigraphie gigogne.

Dans le détail, les cycles basse fréquence détectés, c'est-à-dire les cycles orbitaux, ont été de nouveau recherchés sur le signal GR mais cette fois dans les portions de sédiment présentant des structures laminées. C'est l'étape 1 de cette démarche (**Figure IV-A.8**) qui a eu pour objectifs de vérifier l'expression des fréquences attribuables aux paramètres orbitaux sur des sections du signal GR, et d'étudier dans le détail quels cycles de plus haute fréquence s'y enregistraient. Au court de cette étape, les hautes fréquences les mieux exprimées sur chacun des intervalles ont été cataloguées, et si possible identifiées. Pour chacune des portions, le taux de sédimentation moyen a alors été estimé, ce qui a permis de convertir les fréquences identifiées (en cycle/ka) en fréquences sédimentaires (en cycle/cm). Une fois identifiées sur le signal de GR calibré, ces fréquences ont été exprimées en unité temporelle (cycle/ka).

Dans l'étape 2, les niveaux de gris extrait des scans de carotte (**Partie III-B.2**) ont fait l'objet d'une analyse spectrale de Fourier. Pour chacune des 17 sections analysées, les fréquences principales ont été cataloguées. Une fois identifiées, elles ont été exprimées en unité spatiale (cycle/cm).

Par comparaison, les hautes fréquences identifiées lors de l'étape 2 (en cycle/m) ont été attribuées aux hautes fréquences temporelles identifiées lors de l'étape 1. Suite à cette attribution, une calibration temporelle des sections de carotte scannées a été réalisée, constituant l'étape 3 de ce travail (**Figure IV-A.8**). L'investigation se termine par l'étape 4 durant laquelle les sections de carotte maintenant calibrées ont fait l'objet d'une nouvelle analyse spectrale.

A.2.3. L'analyse spectrale et l'attribution des fréquences sédimentaires aux fréquences solaires

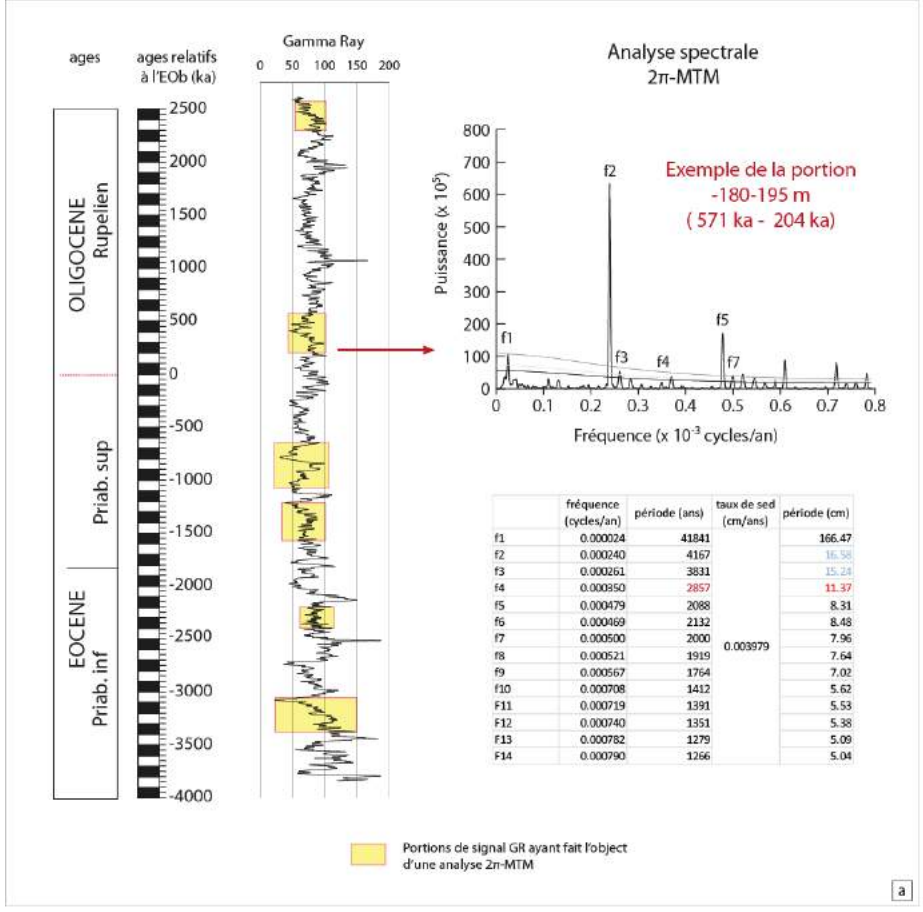
Les spectres en ondelettes des différentes sections analysées sont présentés sur la **Figure IV-A.9.a**. Ces résultats montrent sur certaines portions une bonne expression d'un cycle d'une fréquence proche de 1500 ans. L'expression de ces cycles est différente d'une portion à l'autre. Aussi, certaines portions entourées en vert sur la **Figure IV-A.9** témoignent d'une bonne expression des cycles (les portions : 9250-9325 ; 10342-10395 ; 19045-19120 ; 19118-19193 ; 19401-19476 ; 29425-29500 ; 29638-29713 et 34155-34220) tandis que d'autres présentent une expression modérée (les portions entourées en vert clair : 23152-23227 et 23288-23363) voire n'enregistrent pas l'expression de ces cycles (les portions entourées en orange : 18568-18650 ; 18680-18756 ; 18770-18845 ; 25375-25420 ; 25590-25665 et 34540-34615).

Les analyses 2π-MTM des différentes sections sont présentées dans les spectres de la **Figure IV-A.9.b**. Les résultats montrent l'expression de cycles à 90 ans, 22 ans, 11 ans et entre 7 et 8 ans. Ces cycles sont caractéristiques des cycles solaires de Gleisberg, Hale et Schwabe (respectivement 90, 22 et 11 ans ; **Glenn et Kelt, 1991 ; Ripepe *et al.*, 1991 ; Rittenour *et al.*, 2000 ; Munoz *et al.*, 2002**) et des couplages de type ENSO/NAO (entre 3 et 7 ans, **Munoz *et al.*, 2002 ; Weedon, 2003 ; Benestad, 2006**). Les résultats de cette prospection montrent que ces cycles s'expriment seulement sur certaines portions (les portions entourées en vert : 9250-9325 ; 10342-10395 ; 18568-18650 ; 19118-19193 ; 19401-19476 ; 23152-23227 ; 29425-29500 ; 29638-29713 ; 34155-34220 et 34540-34615 ;

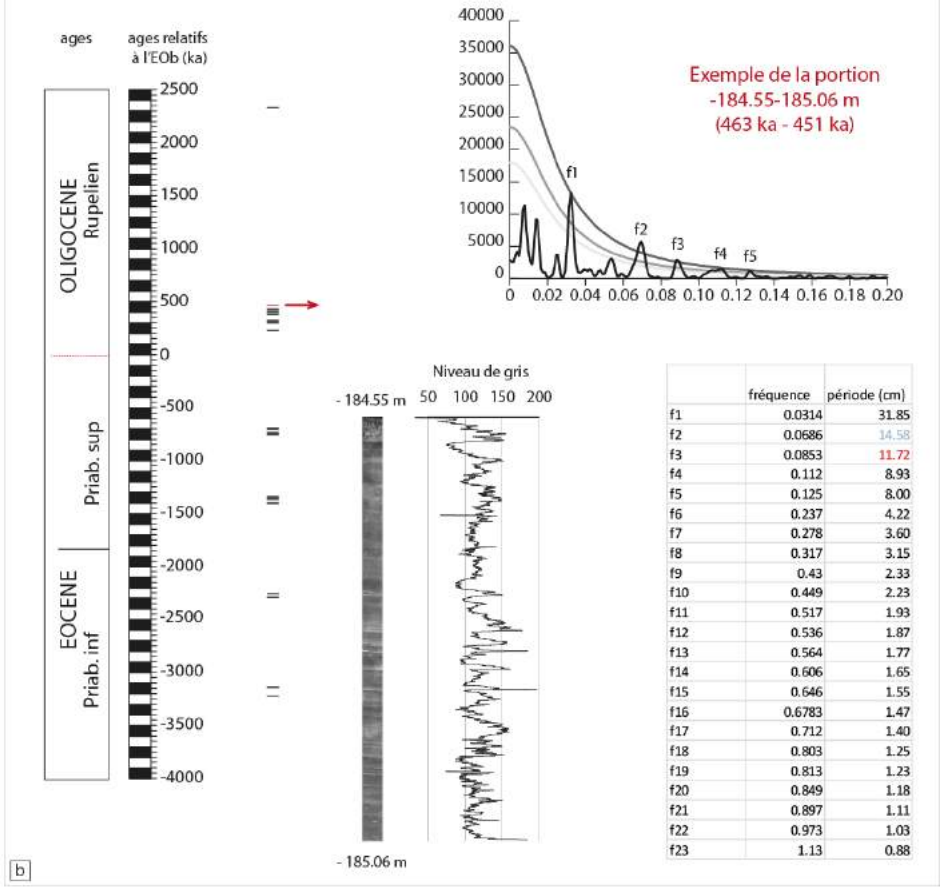
Figure IV-A.9.b) et sont mals représentés sur d'autres (les portions entourées en orange : 18770-18845 ; 19045-19120 ; 23288-23363 ; 25375-25420 et 25590-25665).

A.2.4. Discussion autour de la pertinence des cycles identifiés

Les résultats de la cartographie élémentaire et organique de la structure laminée par ToF-SIMS (Partie III-B.3) ont révélé que les plus petites structures mesurent entre 20 et 40 µm d'épaisseur. Avec la calibration temporelle par les basses fréquences, la durée de dépôt de ces structures est estimée proche de l'année (entre 1 an et 3 ans). Cette cohérence entre les résultats de l'étude par cyclostratigraphie gigogne et de l'étude indépendante des plus petites structures par cartographie à très haute fréquence semble appuyer nos résultats. Les sédiments de Rennes, comme d'autres enregistrements d'âge Eocène (Glenn et Kelt, 1991 ; Ripepe *et al.,* 1991 ; Rittenour *et al.,* 2000 ; Munoz *et al.*, 2002), enregistrent bien les très hautes fréquences solaires et liées aux oscillations climatiques rapides.



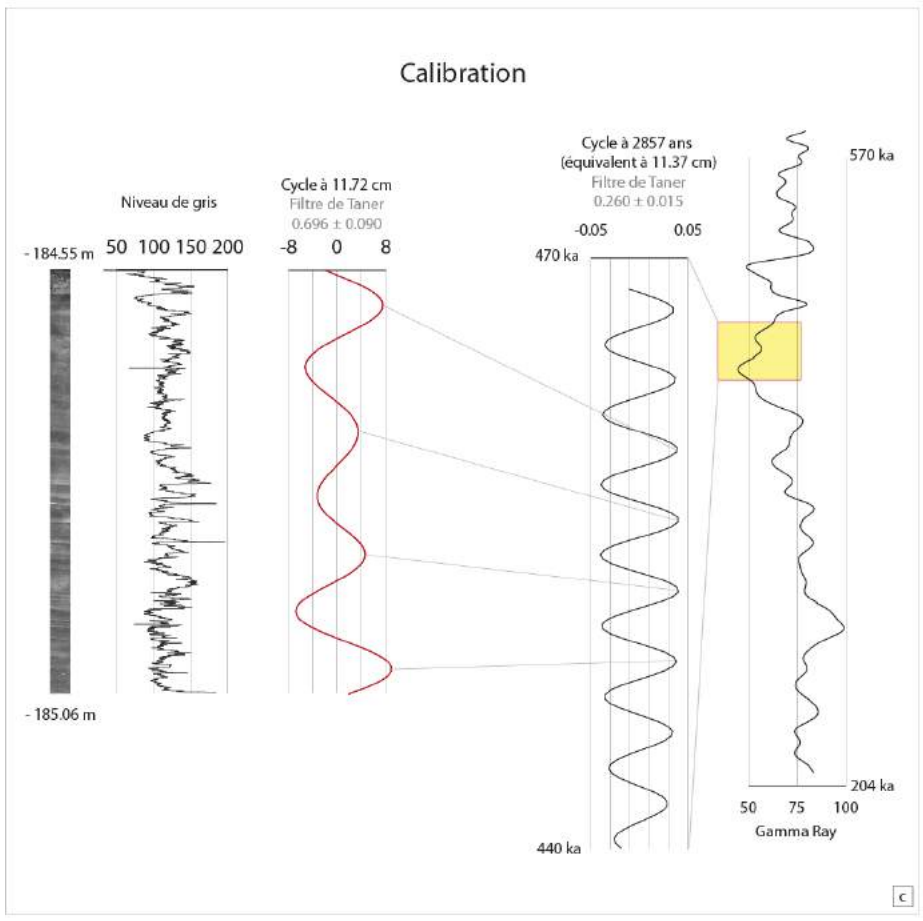
	fréquence (cycles/an)	période (ans)	taux de sed (cm/ans)	période (cm)
f1	0.000024	41841	0.003979	166.47
f2	0.000240	4167		16.58
f3	0.000261	3831		15.24
f4	0.000350	2857		11.37
f5	0.000479	2088		8.31
f6	0.000469	2132		8.48
f7	0.000500	2000		7.96
f8	0.000521	1919		7.64
f9	0.000567	1764		7.02
f10	0.000708	1412		5.62
F11	0.000719	1391		5.53
F12	0.000740	1351		5.38
F13	0.000782	1279		5.09
F14	0.000790	1266		5.04

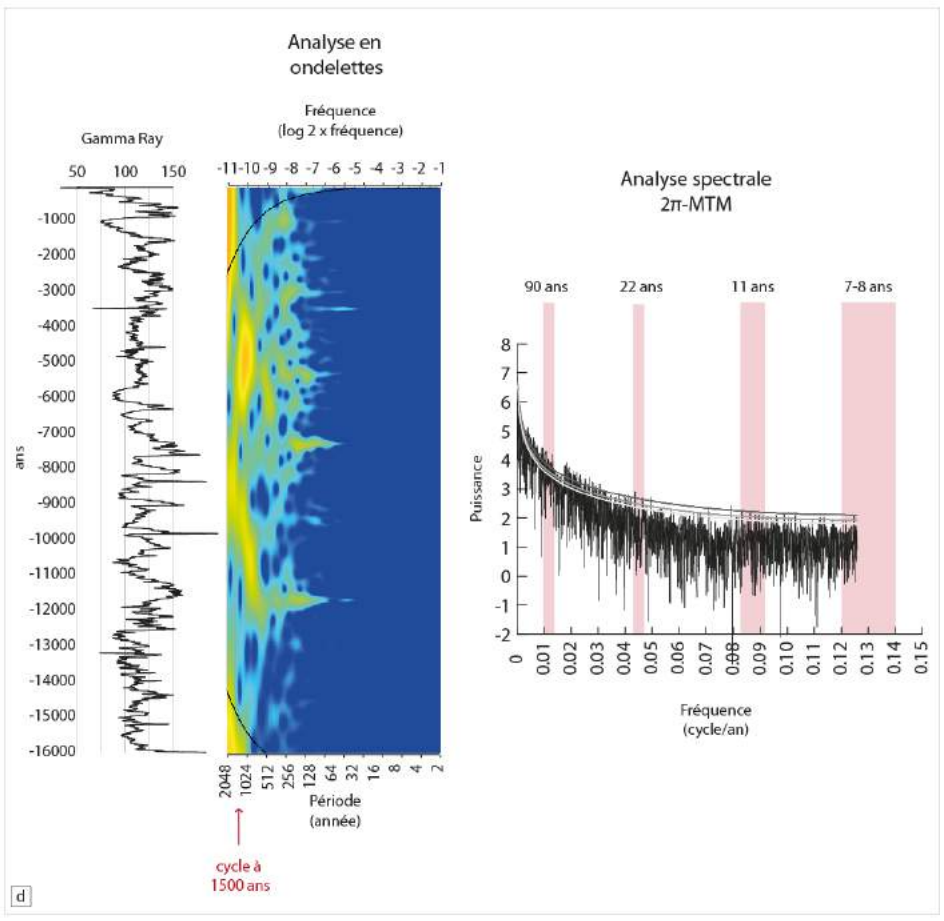


	fréquence	période (cm)
f1	0.0314	31.85
f2	0.0686	14.58
f3	0.0853	11.72
f4	0.112	8.93
f5	0.125	8.00
f6	0.237	4.22
f7	0.278	3.60
f8	0.317	3.15
f9	0.43	2.33
f10	0.449	2.23
f11	0.517	1.93
f12	0.536	1.87
f13	0.564	1.77
f14	0.606	1.65
f15	0.646	1.55
f16	0.6783	1.47
f17	0.712	1.40
f18	0.803	1.25
f19	0.813	1.23
f20	0.849	1.18
f21	0.897	1.11
f22	0.973	1.03
f23	1.13	0.88

Etape 1

Etape 2





Etape 3

Etape 4

Figure IV-A.8 Principe de la cyclostratigraphie gigogne. a) Etape 1 : analyse spectrale des portions de GR calibrées et catalogue des fréquences qui s'expriment, b) Analyse spectrale des portions de niveaux de gris et catalogue des fréquences qui s'expriment. En rouge, les fréquences choisis pour l'étape 3 de calibration ; c) Etape 3 : calibration orbitale ; d) Etape 4 : analyse spectrale des portions de niveaux de gris calibrés : analyse en ondelette et expression des cycles à 1500 ans et spectre 2π-MTM des fréquences entre 0 et 0.15 cycle/an.

Expression des cycles :

- mauvaise
- moderée
- bonne

Spectogrammes en ondelettes

Spectres 2π-MTM

Portion (cote en cm)

90 ans | 22 ans | 11 ans | 7-8 ans

ages | ages relatifs à l'EOb (ka)

OLIGOCENE Rupélien

Priab. sup

EOCENE Priab. inf

2500 2000 1500 1000 500 0 -500 -1000 -1500 -2000 -2500 -3000 -3500 -4000

9250-9325cm — 1500 ans

10342-10395cm — 1500 ans

18568-18650cm — 1500 ans

18680-18756cm — 1500 ans

18770-18845cm — 1500 ans

19045-19120cm — 1500 ans

19118-19193cm — 1500 ans

19401-19476cm — 1500 ans

23152-23227cm — 1500 ans

23288-23363cm — 1500 ans

25375-25420cm — 1500 ans

25590-25665cm — 1500 ans

29425-29500cm — 1500 ans

29638-29713cm — 1500 ans

34155-34220cm — 1500 ans

34540-34615cm — 1500 ans

a b

Figure IV-A.9 Expression des cycles très hautes fréquence des portions calibré es. a) Spectrogramme en ondelette des portions calibrées. Le cycle à 1500 ans est surligné pour chacune des portions analysées, b) Spectre 2π-MTM des portions analysées. Les cycles recherchés à 90 ans, 22 ans, 11 ans et 7 -8 ans sont surlignés en rouge. Pour chacune des analyse, l'expression des cycles est symbolisée par des encadrés colorés : en orange une mauvaise expression des cycles, en vert clair une expression modérée est soulignée et en vert une bonne expression est mise en évidence.

Conclusion du chapitre :

Le travail d'analyse fréquentielle effectué à basse fréquence permet de proposer un modèle d'âge précis, qui sera utilisé pour le reste de la discussion. L'utilisation du signal GR combiné au COT pour la construction de ce modèle d'âge a révélé que la MO est le principal porteur du signal. Bien que non essentielle à cette construction, mais intéressante quant aux discussions concernant la relation entre les quantités de MO et l'intensité de l'insolation (relation paléoenvironnementale), il n'a pas été possible, à ce stade de l'étude, de trancher sur la relation de phase entre l'insolation et la quantité de MO. Cette étape nécessite une meilleure compréhension des sources et de la préservation de la MO à l'origine des quantités de MO. Une durée de dépôt totale de 6788 ka est proposée pour l'ensemble de la pile sédimentaire.

La démarche et l'analyse fréquentielle des très hautes fréquences permet d'identifier l'expression de cycles d'origine solaire (à 11, 22 ou 90 ans) ou liés aux oscillations climatiques (entre 3 et 7 ans) sur des portions de l'enregistrement.

B. Préservation et sources de la MO

Une première proposition d'environnement de dépôt, basée sur l'analyse des faciès et la palynologie, avait été présentée à l'issue du projet CINERGY (**Saint-Marc, 2011**). Les études préliminaires de la MO de **Fozzani (2012)** et minéralogique de **Salpin (2012)** ont ensuite permis d'affiner un peu plus la compréhension de l'environnement de dépôt. Quelques questions subsistent cependant, notamment sur les dépôts massifs très riches en MO, attribués par **Châteauneuf (*comm. pers*.)** à la présence de tapis flottants sur le lac. Il est en effet proposé que ces tapis agissent comme des filtres vis-à-vis des apports extra-lacustres. Cependant la grande diversité moléculaire remarquée tout au long de l'enregistrement va à l'encontre de cette hypothèse. Les questions majeures posées sont donc : Que signifie cette diversité moléculaire et comment s'explique-t-elle ? Est-elle en relation avec les différentes sources de MO et/ou est-elle en lien avec les différents faciès sédimentaires rencontrés ? L'étude de la MO peut apporter des informations précieuses pour le problème qui nous concerne en l'occurrence la reconstitution des paléoenvironnements, mais il convient auparavant de définir, de préciser, ou de déterminer comment évolue son état de préservation et varient ses sources au cours du temps.

B.1. Etat de préservation de la MO

L'état de préservation de la MO est abordé en recherchant dans un premier temps son degré de maturité thermique, puis dans un second temps, son état de diagenèse précoce.

B.1.1. Maturité thermique

La maturité thermique est communément vérifiée par la mesure de la température de craquage de la MO : le T_{max}. Si cette température est inférieure à 440°C les kérogènes sont considérés comme immatures. Si elle est supérieure à 440°C, les kérogènes sont considérés comme matures. On considère en effet qu'une telle valeur est au moins nécessaire pour rompre les liaisons chimiques de plus hautes énergies créées lors de la maturation de la MO (**Espitalié *et al.*, 1977**). Dans l'enregistrement de Rennes, les valeurs de T_{max} sont faibles excepté pour quelques échantillons possédant des T_{max} supérieurs à 440°C (**Figure IV-B.1** ; **Espitalié *et al.*, 1977**). Ces valeurs élevées de T_{max} ne sont pas considérées comme significatives car les valeurs associées de COT sont inférieures à 0,5 % de COT. Par ailleurs, aucun gradient de maturité thermique en fonction de la profondeur n'est constaté : les valeurs de T_{max} varient en effet autour d'une moyenne de 399 °C (**Figure IV-B.1**). Ce faible degré de maturité thermique sur la majorité des échantillons et l'absence de gradient en fonction de la profondeur nous permettent de suggérer une MO relativement fraîche, ou n'ayant pas subi de diagenèse thermique poussée.

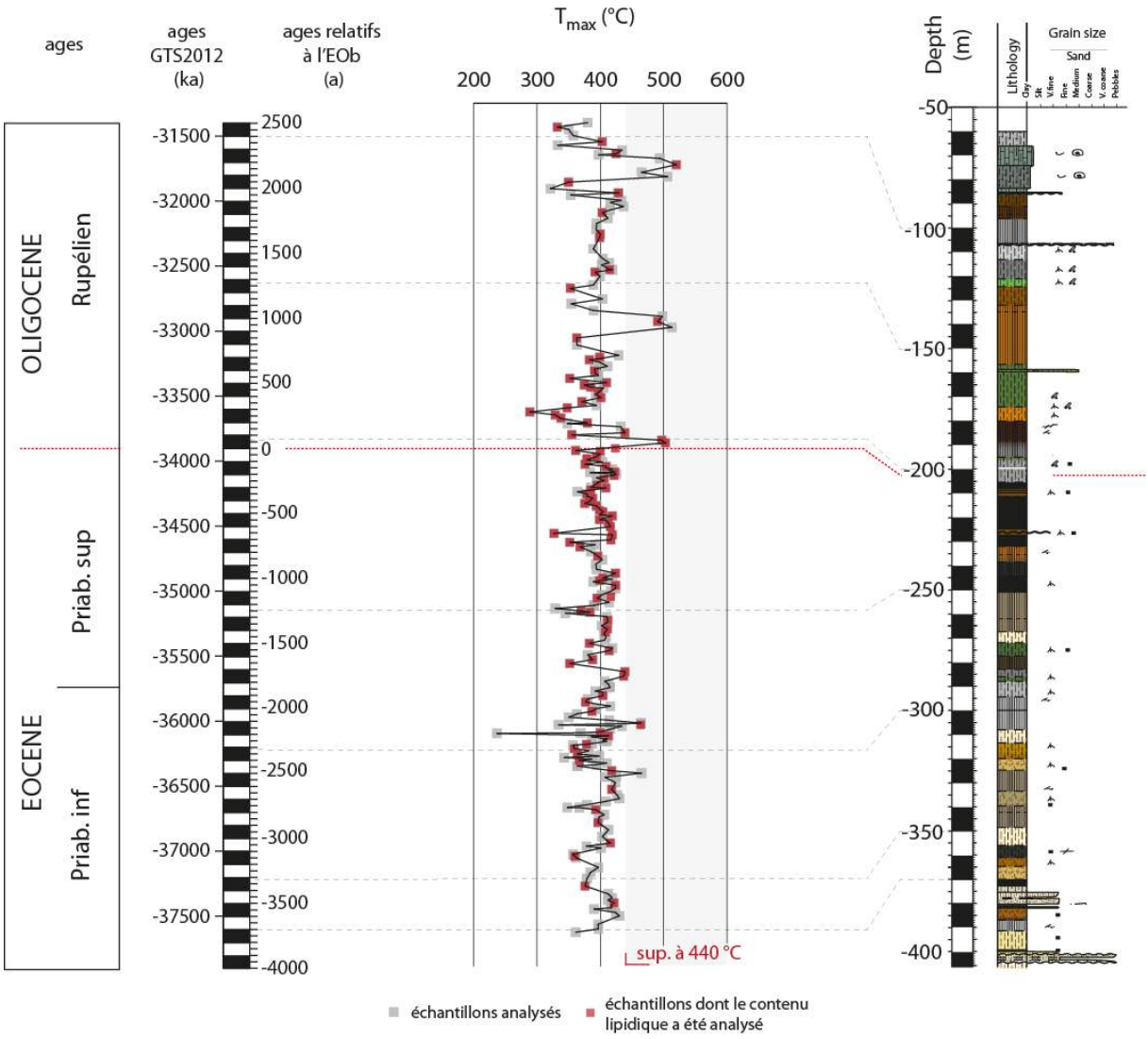


Figure IV-B.1 Evolution des valeurs de T_{max} le long de l'enregistrement. L'ensemble des valeurs obtenues sont présentées avec des points gris. Les valeurs présentées avec des points rouges représentent les échantillons qui ont vu leur contenu lipidique analysé.

Les données issues de l'analyse Rock Eval suggèrent que la MO étudiée est relativement fraîche et qu'elle n'a pas subi de diagenèse thermique poussée.

B.1.2. Diagenèse précoce et préservation de la MO

Plusieurs indices sont utilisés pour discuter de la diagenèse précoce. Parmi eux, le CPI (Carbone Preference Index, cf. **Partie II Clefs de lecture et méthodes**), défini sur la distribution des *n*-alcanes impairs/pairs, et dépendant de l'activité bactérienne. Un CPI inférieur à 1 indique par exemple une MO dégradée par l'activité bactérienne (**Chaffee et Fookes, 1988 ; Stefanova *et al.*, 1995**). Par ailleurs, la présence de hopanes possédant les stéréochimies βα ou des αβ peut également attester d'une dégradation de la MO. En effet, **Hauke (1994)** remarque dans des échantillons de sols peu altérés, la dominance de proportion des hopanes de ββ comparativement aux βα ou des αβ et considère que l'abondance des hopanes ββ peut théoriquement suggérer l'intensité de dégradation

de la biomasse (**Mackenzie *et al.*, 1982 ; Bechtel *et al.*, 2005 ; Caraval-Ortiz *et al.*, 2009**). Le CPI élevé et le rapport ββ hopanes/(αβ hopanes+ βα hopanes) déterminés sur la quasi-totalité des échantillons étudiés dévoilent des valeurs pour la majorité supérieures à 1 et à 0,5, respectivement (**Figure IV-B.2**). Ils témoignent d'une dégradation bactérienne relativement faible (**Bray et Evans, 1961; Mackenzie *et al.*, 1981**).

Enfin, l'absence de composés encore fonctionnalisé témoigne d'un degré de dégradation avancé (**Logan et Eglington, 1994**). En effet, il a été montré que les composés perdent durant leur maturation leurs fonctions soit par photochimie (**Corbet *et al.*, 1980 ; Simoneit *et al.*, 2009**), soit par biodégradation (**Trendel, 1985 ; Muffler *et al.*, 2011**).

Le COT est présenté dans la **Figure IV-B.2**, en parallèle du CPI et du rapport ββ hopanes/(αβ hopanes+ βα hopanes). Ses évolutions révèlent de fortes variations de la quantité de MO le long de l'enregistrement. Ces variations peuvent être expliquées soit par des variations de productivité organique ou soit par des variations de préservation. Les diagrammes COT/Tmax, COT/CPI et COT/rapport ββ hopanes/αβ hopanes+ βα hopanes (**Figure IV-B.3**) ne montrent pas de corrélations entre ces différentes variables. La quantité de MO ne semble donc pas liée directement au degré de préservation de la MO et à la quantité de dégradation bactérienne. En revanche, bien que ces corrélations ne soient pas montrées, elles ne sont pas à exclure. La quantité de MO présente dans le sédiment peut être liée à l'intensité de la dégradation bactérienne qu'elle a subit ou à des facteurs de préservation liés à l'environnement de dépôt. Afin de le vérifier, les facteurs de préservation sont prospectés.

Le degré de préservation peut effectivement être lié aux conditions de dépôts : en milieu anoxique, la préservation organique sera meilleure qu'en environnement oxygéné. Parmi les indices à notre disposition permettant de discuter de l'oxygénation de l'environnement de dépôt, la présence de des-A-triterpènes (les composés # 1 à 5, cf. **Partie III-A Résultats**) est classiquement interprétée comme marquant la dégradation de triterpènes en domaine anoxique, dans des conditions subaquatiques ou temporairement immergées (**Trendel, 1985** ; **Hauke, 1994 ; Jacob *et al.*, 2007, cf. Partie III-A Résultats**). L'hypothèse d'un dépôt en conditions anoxiques peut être appuyée par le comptage de particules gélifiées. En effet, ces particules gélifiées se forment notamment dans des sols hydromorphes (**Di-Giovanni *et al.*, 1998, 2000 ; Sebag *et al.*, 2006 ; Graz *et al.*, 2010).** En revanche, la confrontation des deux indices ne montre pas de corrélation (**Figure IV-B.3.d**). L'absence de corrélation peut s'expliquer par le fait que les sols hydromorphes sont anoxiques tandis que tous les environnements anoxiques ne correspondent pas forcement à des sols hydromorphes. La présence dans les échantillons de triterpènes pentacycliques possédant un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) (les composés # 32 à # 45, **Partie III-A Résultats**) semble indiquer des conditions oxiques. En effet, **Hauke (1994)** et **Jacob *et al.* (2007)** notent que ce type de composés se forme en conditions aériennes. Afin de rendre compte du degré d'aromatisation, **Huang *et al.* (2013)** proposent de calculer un indice basé sur les proportions relatives pour une même structure (oléanane, ursane ou lupane) des composés aromatiques : l'**AAR** pour Average Aromatic Ring. Cet indice est calculé comme suit :

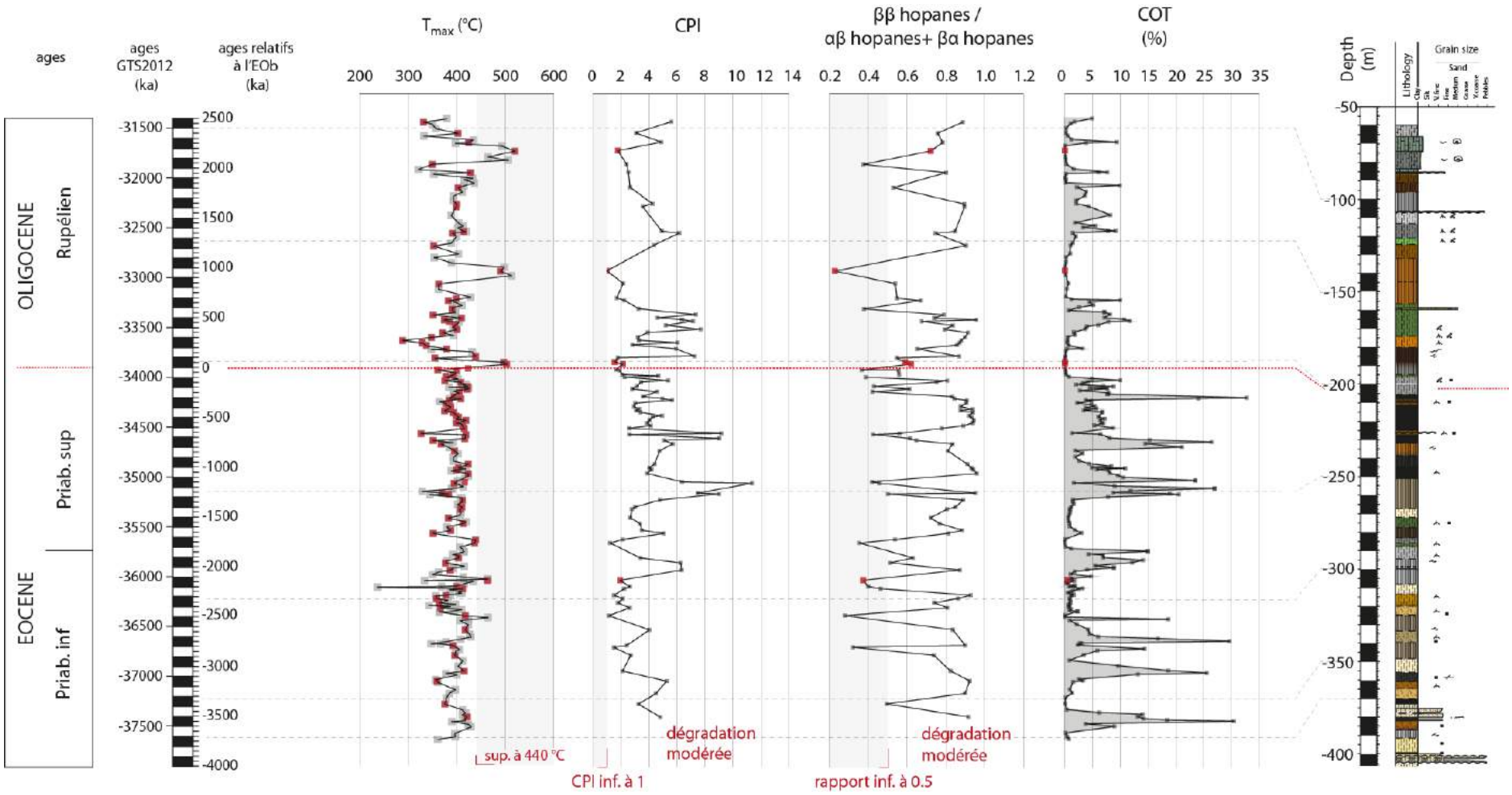


Figure IV-B. 2 Evolutions du T_{max}, de la CPI, du rapport ββ hopanes / αβ hopanes+ βα hopanes et du COT. Les points en rouges sont ceux ayant des valeurs de T_{max} supérieures à 440°C.

AAR = 3 x $_{ab}$relatives de composés triaromatiques + 4 x $_{ab}$relatives de composés tetraaromatiques + 5 x $_{ab}$relatives de composés pentaaromatiques

Soit avec nos résultats et pour les structures oléanane:

AAR = 3 x 24,25,dinoroléana-1,3,5(10),12-tetraène (composé #18) + 4 x Tetranoroléana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaène (composé #22) + 5 x Pentanor-oléana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaène (compose #26)

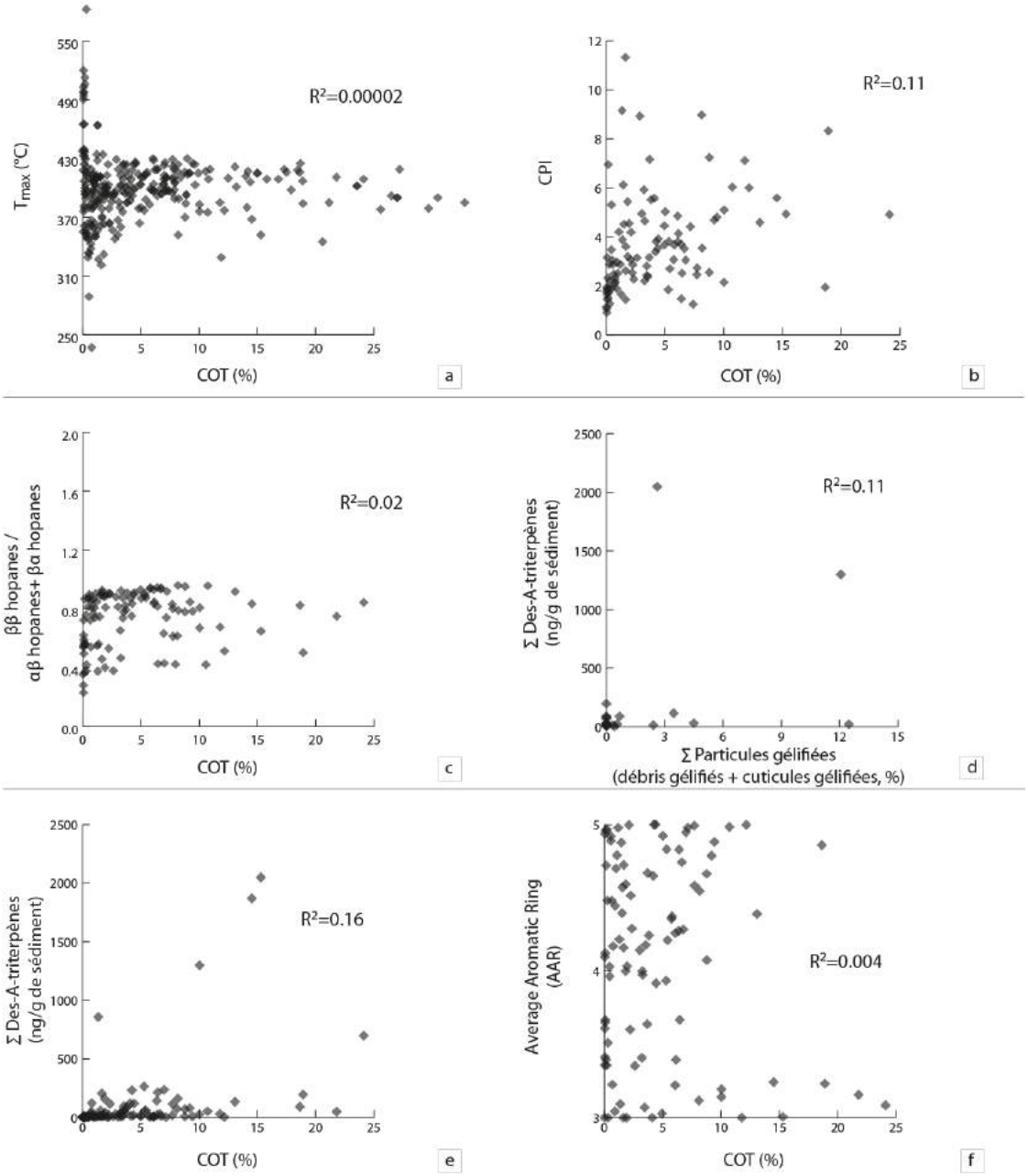


Figure IV-B.3 Diagrammes confrontant : a) COT (%) vs T_{max} (°C), b) COT (%) vs CPI, c) COT (%) vs rapport ββhopanes/αβhopanes+ βαhopanes, d) Somme des particules gélifiées (cuticules + débris non identifiés) vs somme des des-A-triterpènes, e) COT (%) vs somme des des-A-triterpènes et f) COT (%) vs AAR.

Les confrontations entre le COT et la somme des des-A-triterpènes ainsi que celle entre le COT et l'AAR ne donnent pas de corrélation. Il n'est donc pas possible, avec les éléments à notre disposition, de trancher sur l'influence des facteurs de préservation sur la quantité de MO. En revanche, il est possible d'utiliser séparément ses paramètres. Ces derniers points sont d'ailleurs plus amplement développés dans la **Partie IV-C.2**.

B.1.3. Diagenèse tardive : indice de combustion

Quelques composés marquant la combustion de la MO ont été identifiés dans le sédiment. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques décelés (PAH, composés #46 à #49, cf. **Partie III-A Résultats**) sont des composés très aromatisés, provenant soit de la dégradation des triterpènes pentacycliques par des agents bactériens (c'est notamment le cas du tetrahydrochrysène ou TTHC), soit de la combustion plus ou moins modérée matières végétales (**Blumer et Youngblood, 1975** ; **Laflamme et Hites, 1979** ; **Wakeham *et al.,* 1980** ; **Hossain *et al.,* 2013**). C'est d'ailleurs le cas des composés pyrène et fluoranthène (respectivement les composés # 46 et # 47). Ces indices de combustions peuvent être utilisés à des fins afin de préciser un environnement de dépôt.

B.2. Sources de la MO

Après avoir abordé la question de la préservation de la MO, les sources de cette MO doivent être décrites. Dans un premier temps, les sources principales de la MO sont discutées. Une démarche d'attribution de biomarqueurs lipidiques identifiés dans le présent travail à des taxons identifiés antérieurement par comptage palynologique (**Châteauneuf, *comm. pers.*** ; **Bauer *et al.,* 2016**) est ensuite proposée.

B.2.1. Identification des sources principales de la MO

Les résultats Rock-Eval, disposés dans un diagramme pseudo Van-Krevelen en fonction de la valeur des IH et IO (**Figure IV-B.4**), montrent que les sédiments sont composés en majorité de MO de Type III (terrestre), et dans une proportion plus faible, de Type I (lacustre). Les échantillons possédant de forts IH (entre 250 et 700 mg d'HC/g COT) et des IO compris entre 25 et 150 mg de CO_2/g COT peuvent être considérés comme appartenant à un Type II (origine marine ou mélange entre un Type I et un Type III). Sachant que, pour l'intervalle considéré (entre 100 m et 400m), il n'y a pas d'occurrence de sédimentation marine, ces échantillons semblent donc contenir un mélange de MO de Type I, lacustre et de Type III, terrestre (**Espitalié *et al.,* 1985, Figure IV-B.4**).

Une contribution de MO de Type I peut cependant être discutée. En effet, les sédiments riches en cires épicuticulaires de végétaux vasculaires et donc en lipides du type *n*-alcane, peuvent mimer la signature de MO de Type I purement lacustre (**Lüniger et Schwark, 2001**). Pour vérifier la source des échantillons possédant des fortes valeurs d'IH, les échantillons riches en marqueurs algaires (les 4-méthyl-stéranes) et riches en *n*-alcanes d'origine végétale supérieure (les *n*-alcanes impairs du *n*-C_{23} à *n*-C_{33}) sont mis en avant dans les diagrammes pseudo Van-Krevelen (**Figure IV-B.5 a et b**). Les résultats montrent que les échantillons possédant des valeurs élevées d'IH sont pauvres en

marqueurs algaires. Cette considération nous montre qu'il n'est pas possible d'utiliser l'indice IH comme traceur uniquement algaire et nous oblige à recourir à d'autres marqueurs, comme les 4-méthyle-stéranes, pour retracer la contribution algaire.

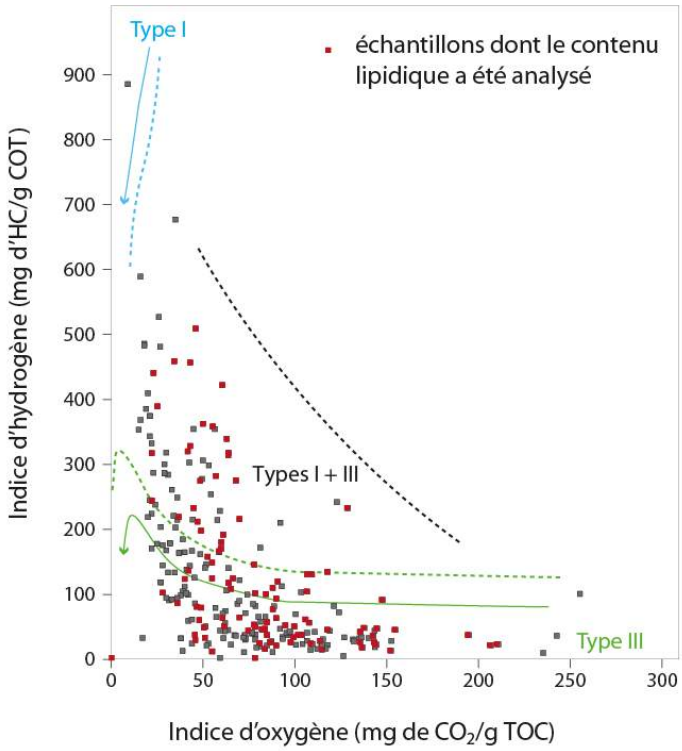


Figure IV-B.4 Disposition des échantillons dans un diagramme pseudo Van-Krevelen, modifié d'après Espitalié *et al.*, 1985.

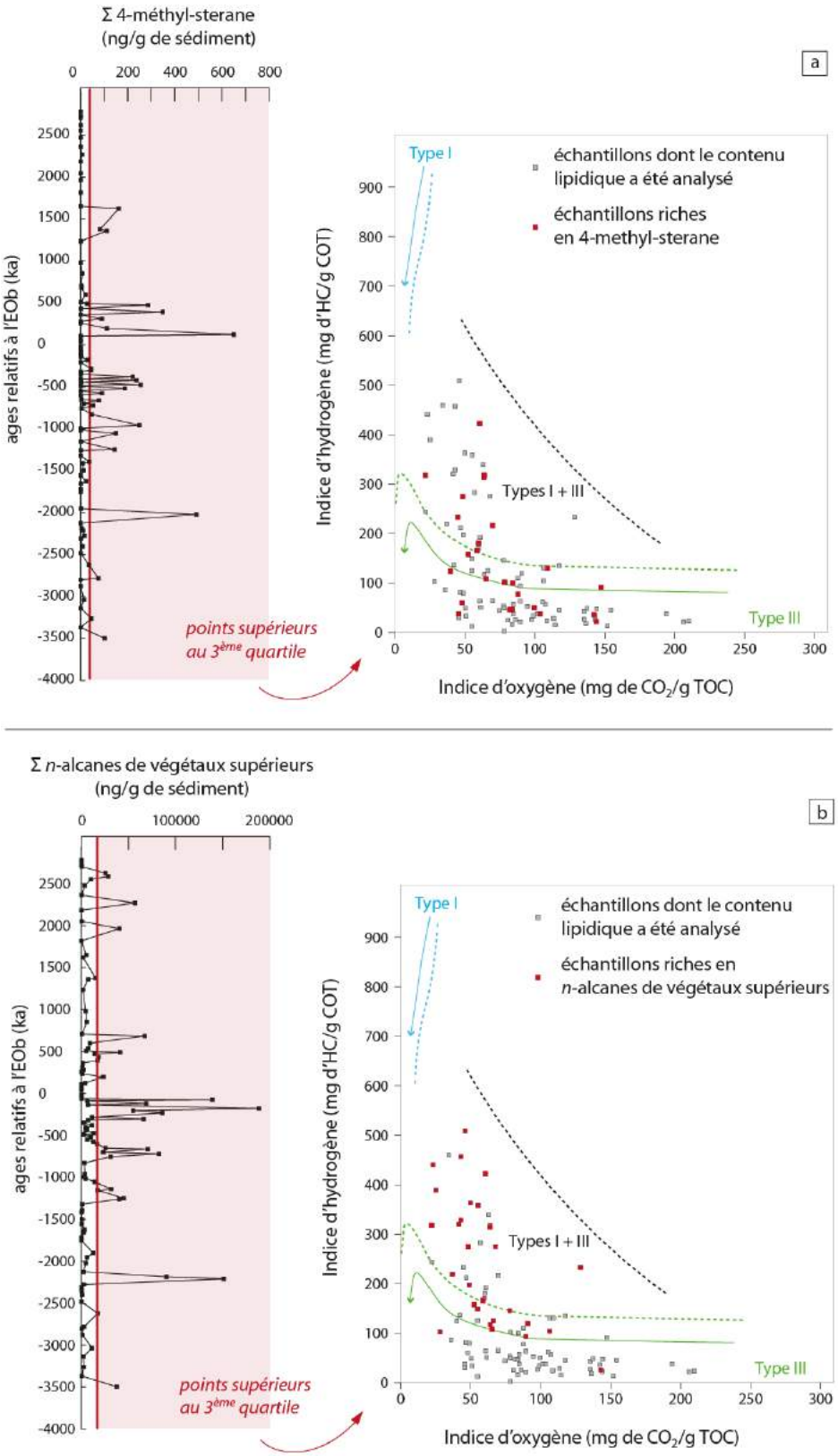


Figure IV-B.5 Disposition des échantillons riches a) En 4-méthyl-stéranes et b) En *n*-alcanes de végétaux supérieurs dans le diagramme pseudo Van-Krevelen.

La contribution de matériel algaire n'est pas seulement attestée par la présence de 4-méthyl-stéranes (**Volkman, 1986 ; Hauke, 1994**), mais aussi par celle de MO amorphe grise (MOAg, **Batten, 1996 ; Sebag *et al.*, 2006**). La confrontation entre les proportions de MOAg et les concentrations en 4-méthyl-stérane, sur les échantillons ayant bénéficié à la fois d'analyses lipidiques et de comptages palynofaciès, montre qu'il n'existe pas de corrélation entre les proportions de MOAg et de 4-méthyl-stéranes ni entre les proportions de MOAg et les valeurs d'IH (**Figure IV-B.6**). L'absence de corrélation n'exclut néanmoins pas que ces deux marqueurs soient utilisés comme provenant d'une source algaire : il peut en effet y avoir deux types de producteurs algaires, dont l'un produit, entre autre, les 4-méthyl-stéranes et l'autre la MOAg. Pour la suite des interprétations, ces deux indices seront utilisés et discutés pour marquer la source algaire.

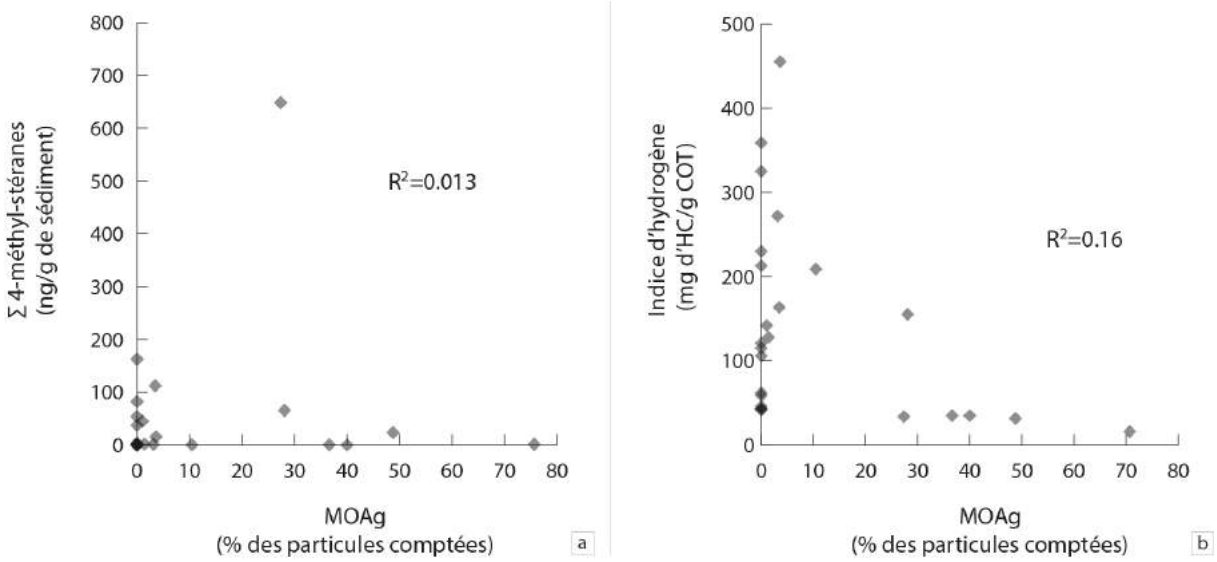


Figure IV-B.6 Diagramme de corrélation a) Entre les proportions de Matière Organique Amorphe grise (MOAg) et les concentrations en 4-méthyl-stéranes et b) Entre les proportions de MOAg et les valeurs d'Indice d'Hydrogène (IH).

La contribution de végétaux vasculaires est, quant à elle, attestée par la présence de molécules spécifiques de grands groupes de végétaux supérieurs ainsi que par l'observation au palynofaciès de cuticules et de débris ligno-cellulosiques plus ou moins bien préservées. Ainsi, la présence de *n*-alcanes impairs à longue chaîne (supérieurs à *n*-C_{23}) confirme une forte contribution de végétaux vasculaires terrestres (**Eglington et Hamilton, 1967**).

Parmi les végétaux terrestres, la contribution de végétaux émergés et aquatiques flottants peut être détaillée en regardant les évolutions des valeurs du Paq (cf. **Partie III-A Résultats**). Ces valeurs montrent la majorité des contributeurs sont des végétaux émergés et végétaux aquatiques flottants. Effectivement, d'après la classification de **Ficken *et al*. (2000)**, des valeurs principalement comprises entre 0,1 et 0,65 comme celles de nos échantillons signent la présence notable de ce type de végétaux.

Des composés spécifiques des grands groupes de végétaux vasculaires (gymnospermes, fougères et angiospermes) ont été identifiés :

- Parmi les composés spécifiques des gymnospermes ont été identifiés plusieurs diterpènes parmi lesquels le 13-méthylpodocarpa-8,11,13-triène le 19-norabiétatriène, la simonellite et

le totarane, l'abiéta-8,11,13-trien-7-one et le ferruginol (cf. Partie III-A-résultats). Les diterpènes sont en effet, classiquement produits par des résines de conifères (Noble *et al.,* 1985). Quelques-uns permettent d'établir un lien taxonomique assez précis (Otto et Wilde, 2001). Ainsi, la simonellite et les squelettes de type abiétane (18-norabiéta-8,11,13-triène ou 19-norabiéta-8,11,13-triène et abiéta-8,11,13-trién-7-one) sont des dérivés d'acide abiétique retrouvés dans les *Pinaceae* (Simoneit, 1977; Laflamme et Hites, 1978; Simoneit *et al.,* 1986). Le ferruginol est également un dérivé d'abiétane produit par les *Taxodiacea* (Otto *et al.,* 2001). Il est retrouvé dans les aiguilles et les résines actuelle de *Taxodium* (*Taxodium balticum*, Otto *et al.,* 1997) et dans les *Cupressaceae* (Otto et Wilde, 2001). Le totarane est proposé comme biomarqueur de *Taxodiaceae*, *Cupressaceae* et de *Podocarpaceae* (Otto *et al.,* 1997). Enfin, le 13-méthyle-podocarpa-8, 11, 13-triène a pour précurseur l'acide podocarpique, produit par les *Podocarpaceae* et quelques espèces du genre *Pinus* (Otto et Wilde, 2001) ;

- La contribution d'angiospermes est marquée par la présence de triterpènes pentacycliques. En effet, à l'exception des hopanes, les triterpènes pentacycliques sont communément produits par les angiospermes (Cranwell *et al.* 1984; Lohmann, 1988). Les des-A-triterpènes, les composés aromatiques #32 à #45 et les composés cétones #52 à # 55 ont été assignés à la famille des triterpènes pentacycliques (cf. Partie III-A-résultats). Certains composés sont communs à l'ensemble des angiospermes : c'est par exemple le cas de la β-amyrénone et de l'α-amyrénone. D'autres composés comme la miliacine sont plus spécifiques. Ce composé appartient à la famille des éthers méthyliques de triterpènes pentacycliques qui sont couramment retrouvés dans plusieurs genres de la famille des *Graminae* (Ohmoto *et al.,* 1970 ; Jacob *et al.,* 2005). La présence de miliacine dans des échantillons aussi anciens, si elle est validée, est d'une importance considérable. En effet, la miliacine n'a pour le moment été décrite que dans des échantillons datant de moins de 20 000 ans (Jacob, 2003). Les *Graminae* sont pourtant connues depuis le Crétacé (Prasad *et al.,* 2005), mais de façon anecdotique avant l'émergence et l'explosion des *Graminae* à métabolisme en C4 au Miocène. Le calendrier de cette émergence est très discuté. Certaines études proposent qu'elle ait lieu à la transition entre le Miocène supérieur et le Pliocène, et notamment du fait de l'aridification impactant cette transition (Edwards *et al.,* 2010). D'autres auteurs proposent que ce soit le brutal changement climatique Eocène-Oligocène qui ait joué un rôle prépondérant dans l'émergence de ces plantes (Urban *et al.*, 2010). Le $\delta^{13}C$ de la miliacine (-27,6‰ ; Partie III-A-Résultats) est intermédiaire entre celui de la miliacine extraite de *Chionochloa sp*. (-33‰), une plante au métabolisme en C3, et de la miliacine extraite de *Panicum miliaceum* (-23‰), une plante en C4 (Jacob *et al.,* 2008). Cela exclut donc une contamination des échantillons par de la miliacine extraite de *P. miliaceum*, abondante à l'ISTO. Cette découverte pourrait donc constituer la plus vieille occurrence d'un biomarqueur moléculaire spécifique de *Gramineae*. Elle ne permet pas, en revanche, d'appuyer l'ancienneté des *Gramineae* en C4 jusqu'à l'Eocène…

- Les fougères sont attestées par la présence de composés à squelette de type fernène (des-A-fernène, ferna-7,9(11)-diène et un des isomère du fernène). Ces composés sont principalement produits par les fougères (Ageta *et al.,* 1968; Paull *et al.,* 1998) mais également, dans de rares cas, par des bactéries (Brassell et Eglington, 1983 ; Volkman,

1986 ; Jaffé et Haussmann, 1995) et par des *Gramineae* (Ohmoto *et al.,* 1970). La bonne corrélation entre ces trois composés peut laisser penser qu'ils ont une source commune. La mauvaise corrélation entre les marqueurs bactériens (les hopanes) et les fernènes nous permet également d'exclure les bactéries comme producteurs de fernènes, à moins que ces derniers soient les produits d'une autre souche bactérienne (Figure IV-B.7). Une attribution des fernènes aux fougères avait été proposée dans une étude de sédiments lacustres d'âge Paléocène-Eocène (Garel *et al.,* 2014). L'onocérane peut également être un produit de dégradation de molécules produites par les fougères (Pearson et Obaje, 1999) bien que Jacob *et al.* (2004) l'attribuent au genre Ononis (*Fabaceae)*.

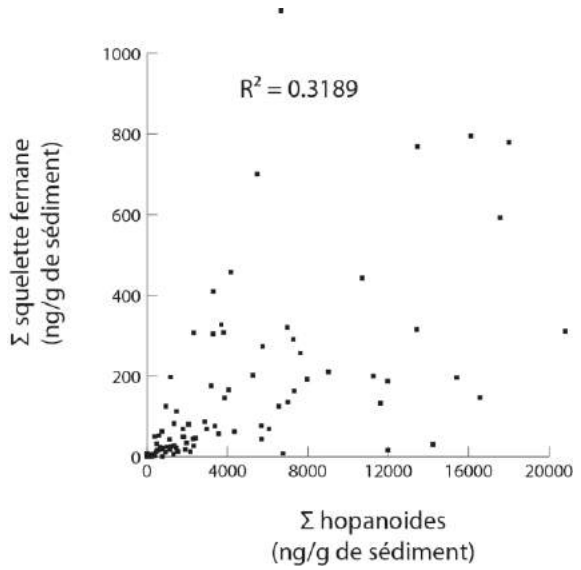


Figure IV-B.7 Diagramme de corrélation entre les fernènes et les hopanes.

B.2.2. Comparaison statistique biomarqueurs - pollen

Afin de préciser l'origine biologique des biomarqueurs spécifiques de végétaux vasculaires une comparaison statistique entre des abondances de pollen et des concentrations de biomarqueurs a été réalisée en collaboration avec Jean-Jacques Châteauneuf. L'objectif étant de rechercher des correspondances entre biomarqueurs spécifiques et taxons polliniques dans nos échantillons

Les concentrations de biomarqueurs (exprimées initialement en ng/g de sédiment) ont été normalisées à la somme des biomarqueurs produits par les végétaux supérieurs et retrouvés dans le sédiment. Cette normalisation permettant une comparaison avec les données polliniques exprimées quant à elles à la somme des spores et pollen comptés.

Différentes comparaisons ont été testées :

- la simonellite et les composés à squelette abiétane (18-norabiéta-8,11,13-triène, 19-norabiéta-8,11,13-triène et abiéta-8,11,13-trién-7-one) sont considérés spécifiques de la famille des *Pinaceae* (Simoneit, 1977; Laflamme et Hites, 1978; Simoneit *et al.,* 1986) . Nous ne décelons pourtant pas de corrélation avec le pourcentage relatif des pollen de la famille

des *Pinaceae* (les taxons Pinus de type *sylvestris*, Cathaya, Abies, Picea, Cedrus et Tsuga, **Figure IV-B.8.a**).

- les fernènes (des-A-fernène, ferna-7,9(11)-diène, l'isomère du fernène ; **Figure IV-B.8.b)** ne semblent pas corrélés avec les spores de fougère.

- la miliacine, qui est distribuée dans de nombreux genres (**Jacob *et al.*, 2005 ; Bossard *et al.*, 2013**) et les pollen produits par différents genres de *Gramineae* (**Figure IV-B.8.c**) ne montrent pas de corrélation significative ;

- les biomarqueurs considérés spécifiques des familles *Taxodiacea* et *Cuppressacea*, le totarane et le ferruginol ne sont pas corrélés avec les grains de pollen de ces mêmes familles. **Figure IV-B.8.d**

Pour résumer, aucune comparaison entre biomarqueur et pollen n'a montré de corrélation significative. Cela peut être expliqué par quatre arguments, relevés d'ailleurs antérieurement par **Cranwell *et al* (1984), Zheng *et al*. (2010) et Regnery *et al.* (2013**) :

- La **spécificité** ou non des biomarqueurs vis à vis des taxons producteurs. Certains biomarqueurs peuvent ne pas être suffisamment spécifiques, c'est à dire qu'ils sont produits par plusieurs genres d'une même famille. C'est le cas la simonellite produite par de nombreux taxons de la famille des *Pinaceae.* Ils peuvent aussi à l'inverse être trop spécifiques. Les fernènes retrouvés semblent, d'après **Ageta *et al.* (1963 et 1966)** principalement produits par des fougères du genre Lycopodium, alors que l'analyse palynologique suggère principalement la présence de fougères de la forme *Schizeacea ;*

- La **production** différentielle entre les quantités de pollen et de biomarqueurs produites par l'organisme qui ne sont peut-être pas sous contrôle du même facteur ou du même stress… ;

- L'effet du **transport et de la sédimentation**. En effet, les modes de transport affectant les pollen et les biomarqueurs de leur sources à leur lieu de sédimentation diffèrent. Les grains de pollen sont principalement transportés par le vent ou les insectes (signal régional) alors que les biomarqueurs sont principalement transportés par lessivage des sols, et également par le vent (signal principalement local) ;

- La **préservation sélective** des grains de pollen ou des biomarqueurs. Un taxon X peut dans l'absolu produire des grains de pollen qui se préservent mal, mais des biomarqueurs qui se dégradent difficilement. C'est notamment le cas pour les *Graminae* (**Jacob *et al.*, 2005**). La présence la présence de Lycopodium n'est peut-être attestée que par les fernènes car les spores que cette plante produit sont trop fragiles et ne se conservent pas (**Chateuneuf, *comm. pers.***).

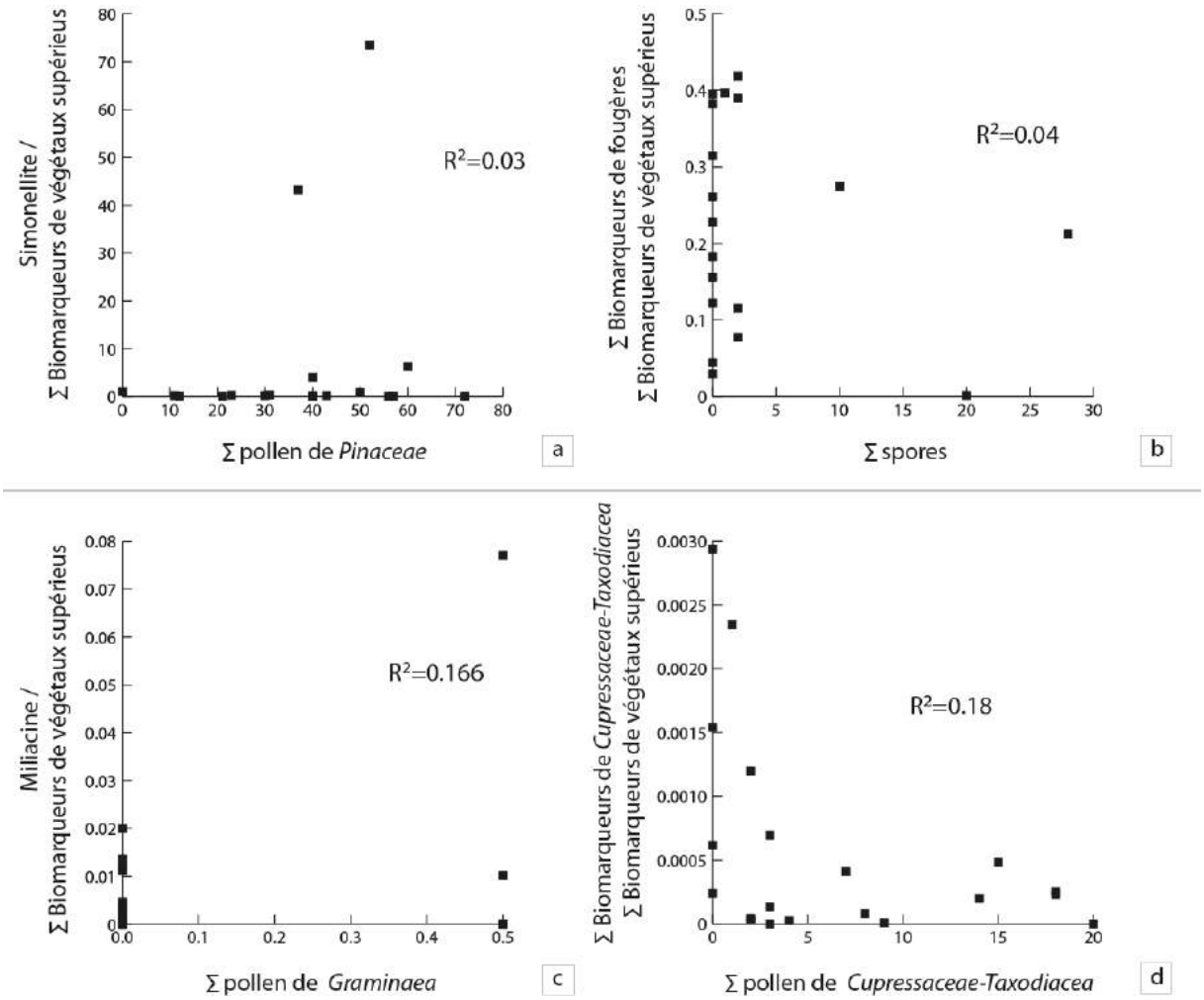


Figure IV-B.8 Diagramme de comparaison des grains de pollen et des composés lipidiques. a) Simonellite vs pollen de *Pinaceae*, b) Fernènes vs spores, c) Miliacine vs pollen de *Gramineae* et d) Biomarqueurs de *Cupressaceae-Taxodiaceae* vs pollen de *Cupressaceae-Taxodiaceae*.

Conclusion du chapitre :

Les résultats obtenus montrent que la MO est thermiquement relativement bien préservée et qu'elle n'a pas subi de diagenèse précoce avancée. La quantité totale de MO (COT) ne semble pas liée à son état de préservation et apparait donc imputable aux variations de productivité et de source. Sont notées la présence de MO d'origine algaire et bactérienne et la contribution de végétaux supérieurs. Grace à une grande diversité lipidique, cette contribution de végétaux supérieurs a pu être détaillée. Elle montre la présence de composés attribuables à des taxons appartenant aux trois grands groupes fougères, angiospermes et gymnospermes.

C. Evolution de la végétation, de l'environnement de dépôt, du climat et impact du climat sur la végétation et sur l'environnement de dépôt

Après avoir identifié les principales sources de la MO présente dans les sédiments étudiés, nous nous proposons dans un premier temps de poursuivre l'investigation sur les variations de la végétation associée. Dans un second temps, nous tenterons de retracer les évolutions environnementales sur ce secteur puis d'en reconstituer les variations climatiques et enfin, dans un quatrième temps, nous essayerons de comprendre les impacts du climat sur l'environnement de dépôt et la végétation.

C.1. Evolutions de la végétation

Nous l'avons vu, les biomarqueurs identifiés sont produits par 3 grands groupes de végétaux : les gymnospermes, les angiospermes et les fougères. Ces biomarqueurs peuvent être utilisés pour retracer les évolutions de la végétation à une échelle locale, contrairement aux pollen qui apportent des informations sur la dynamique végétale à une échelle régionale. Ces deux échelles sont complémentaires et autorisent une compréhension précise des variations environnementales.

La présence de fougères est attestée par l'identification de biomarqueurs à squelette de type fernane, la présence d'angiospermes est attestée par certains squelettes triterpéniques et la présence de gymnospermes est manifestée par des squelettes diterpéniques.

La contribution de chacun des trois grands groupes est exprimée par la somme des biomarqueurs produits par chaque groupe, indépendamment de leurs degrés de préservation (**Tableau IV-C.1**). Elle est calculée comme suit :

Contribution des angiospermes = Σ biomarqueurs produits par les angiospermes, soit les des-A-triterpènes (du #1 au #6, **Tableau IV-C.1**), les composés triterpènes aromatiques (du #33 au #45, **Tableau IV-C.1**) et les triterpènes à fonction cétone (du #52 au #59, **Tableau IV-C.1**)

Contribution des gymnospermes = Σ biomarqueurs produits par les gymnospermes, soit les composés diterpènes aromatiques (du composé #28 au #31, **Tableau IV-C.1**), et les diterpènes à fonction cétone (les composés #50 et #51, **Tableau IV-C.1**)

Contribution des fougères = Σ biomarqueurs produits par les fougères, soit les composés fernènes (les composés #8 et #9, **Tableau IV-C.1**) et le des-A-fernène (le composé #7, **Tableau IV-C.1**).

Fraction	Compound n° (article)	Squelette	Proposition d'identification	MW	*m/z*
Aliphatique	1	triterpène	Des-A-olean-13(18)-ene	328	163+177+189+203+218
	2		Des-A-olean-9,13(18)-diene	326	163+177+189+203+218
	3		Des-A-urs-13(18)-ene	328	163+177+189+203+218
	4		Des-A-urs-12-ene	328	163+177+189+203+218
	5		Des-A-10-lupane	330	163+177+189+203+218
	6		onocérane		123+191
	7	fernane	Des-A-fernene	328	231+313+243
	8		Ferna-7,9(11)-diene	408	255
	9		Fernene isomer	410	243+395
Aromatique	28	diterpène	13-methylpodocarpa-8,11,13-triene	242	227
	29		-norabieta-8,11,13-triène or 19-norabieta-8,11,13-triè	256	145+158+178
	30		Simonellite	252	195+237+252
	31		Totarane	252	195+237+252
	32	triterpène	Des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaene	292	292
	33		Des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaene	292	292
	34		Des-A-dinorlupa-5,7,9,11,13-pentaene	292	292
	35		Des-A-trinoroleana-5,7,9,11,13,15,17-heptaene	274	274
	36		Des-A-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaene	274	274
	37		24,25,dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene	376	145
	38		Dinor-oleana*(ursa)* -1,3,5(10),13(18)-tetraene	376	145
	39		24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraene	376	145
	40		24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-tetraene	378	145
	41		Tetranoroleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342
	42		Tetranorursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342
	43		Tetranorlupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	342	340+342
	44		Pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene	324	322+324
	45		entanor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaen	324	322+324
Cétone	50	diterpène	Abieta-8,11,13-trien-7-one	284	284
	51		Ferruginol	286	286
	52	triterpène	Lupen-3-one	424	TIC
	53		Miliacine	440	189+204+218
	54		β-amyrenone (olean-12-en-3-one)	426	189+204+218
	55		α-amyrenone (urs-12-en-3-one)	426	189+204+218
	56		Lupanone	426	163+177+204
	57		Friedelin (friedelan-12-en-3-one)	426	163+177+204
	58		cetone_aro_1	378	145
	59		cetone_aro_2	392	157

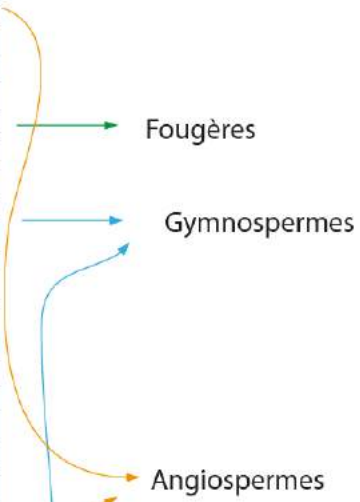


Tableau IV-C.1 Tableau d'attribution des biomarqueurs aux groupes de végétaux

Les contributions des différents groupes de végétaux ne sont pas discutées en absolu mais en relatif. En effet **Diefendorf *et al* (2014)** remarquent que les angiospermes ne produisent pas, relativement à leur biomasse, la même quantité de biomarqueurs que les gymnospermes. Toutefois cette approche bien que relative est source d'enseignements. **Bechtel et al. (2004, 2008)** remarquent par exemple que leur indice d'estimation d'abondance relative des gymnospermes retrace fidèlement les variations de quantité relative de pollen de conifères observés localement. Les indices utilisés pour définir la contribution de chaque groupe parmi les végétaux vasculaires sont donc calculés comme suit :

- pour les angiospermes :

  $\mathbf{I_{angio}}$ = Contribution des angiospermes/
  (Σ Contributions angiospermes+gymnospermes+fougères)

- pour les gymnospermes :

  $\mathbf{I_{gymno}}$ = Σ contribution des gymnospermes/
  (Σ Contributions angiospermes+gymnospermes+fougères)

- pour les fougères :

  $\mathbf{I_{fern}}$ = Σ contribution des fougères/
  (Σ Contributions angiospermes+gymnospermes+fougères)

L'évolution des différents groupes végétaux présente peu de tendances générales remarquables le long de l'enregistrement (**Figure IV-C.1**) mais montre en revanche des variations rythmiques de leurs quantités relatives. Les gymnospermes semblent toutefois augmenter relativement aux autres groupes entre -1800 et +500 ka, avant de retrouver des valeurs similaires à celles antérieures à cet intervalle, durant le Rupélien. Nous notons aussi que sur cet intervalle fini-Priabonien, les quantités relatives d'angiospermes et de fougères montrent des variations de fortes amplitudes (entre 30 et 40%) et rythmiques. Ces variations rythmiques ne semblent pas être enregistrées dans le reste de l'archive, y compris en prenant en compte les différences de résolutions temporelles de l'échantillonnage. Des discussions s'imposent donc quant à l'origine de ces variations rythmiques, surtout qu'elles se mettent en place avant la limite EO, durant l'intervalle du *doubthouse* (cf. **Partie I-A**). Nous notons également que contrairement à ce qui été attendu, c'est-à-dire un changement floristique majeure affectant la TEO, aucun changement de végétation notable n'est enregistré par nos paramètres de végétation.

Ces résultats sont quelque peu différents de ceux obtenus pour les pollen, qui, à une échelle régionale, montrent des changements dans les assemblages à la base de l'Oligocène, correspondant à la disparition des espèces thermophiles au profit des espèces tempérées (**Châteauneuf, *comm. pers.***). En revanche, l'augmentation des pollen de conifères marquée le long de l'enregistrement et effective depuis la transition entre le Priabonien inférieur et le Priabonien supérieur coïncide avec l'augmentation relative d'abondance de biomarqueurs de gymnospermes (**Figure IV-C.1**). Cette évolution vers l'augmentation des pollen de conifères est cependant constante, contrairement à celle des biomarqueurs qui décroissent durant la fin du Priabonien supérieur et avant la limite Eocène-Oligocène. Les arguments proposés pour expliquer l'absence de corrélation entre les pollen et les biomarqueurs spécifiques permet de comprendre le manque de correspondance des

évolutions des groupes de végétaux retracées par les biomarqueurs et ceux retracés par les grains de pollen (cf. Partie IV-B.2).

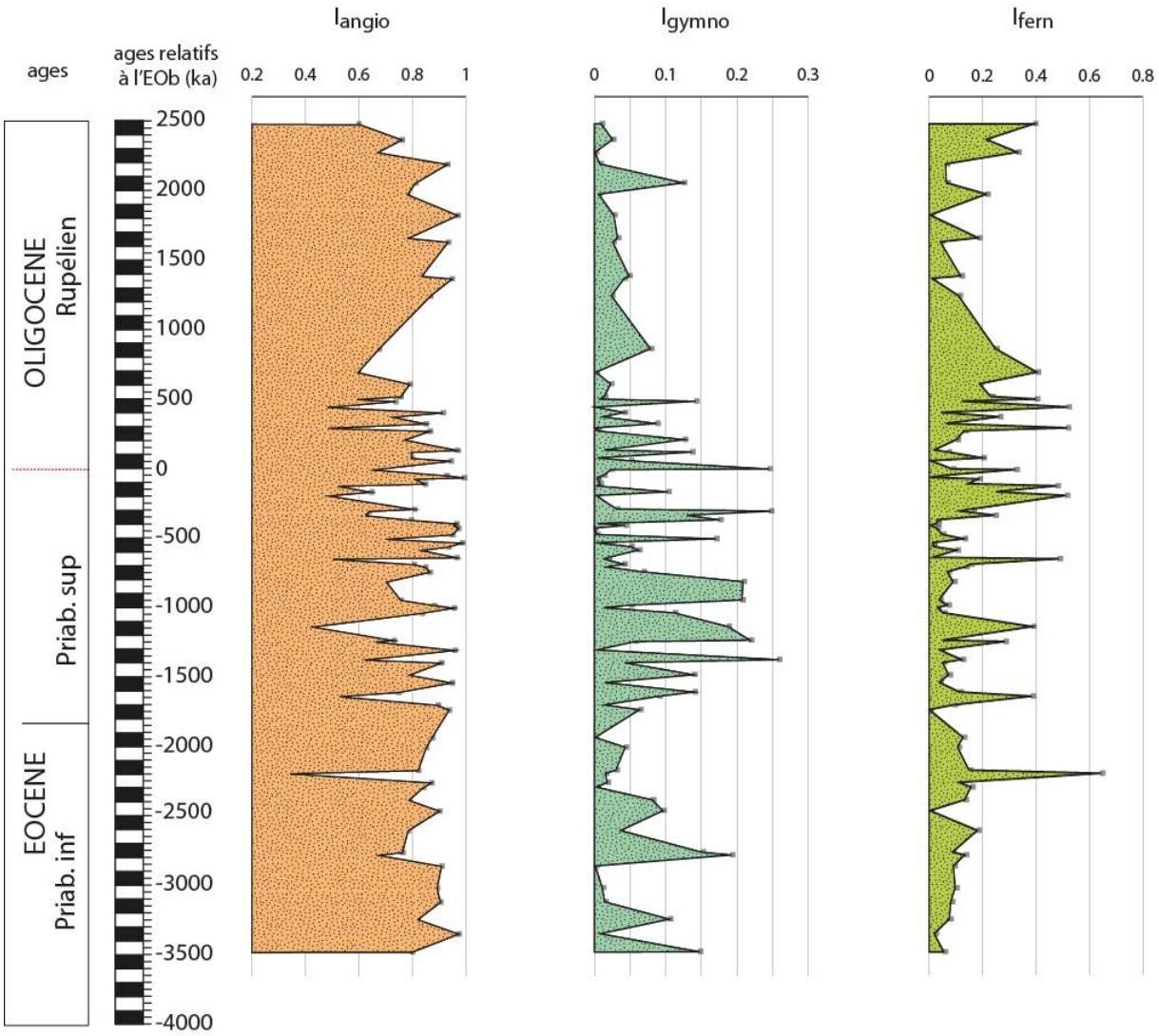


Figure IV-C.1 Evolution des abondances relatives des biomarqueurs d'angiospermes (I_{angio}), de gymnospermes (I_{gymno}) et de fougères (I_{fern}).

Les variations dans les assemblages de la végétation reconstruites par les biomarqueurs peuvent être comparées aux évolutions de deux autres indices : l'ACL (la longueur moyenne des chaînes carbonées de *n*-alcanes de végétaux supérieurs, Poynter et Eglinton, 1989) et par les variations de $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes produits par les végétaux supérieurs (Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Pendentchouk *et al.*, 2008). La longueur de la chaîne carbonée des *n*-alcanes dépend du taxon producteur (Eglinton *et al.* ; 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967 ; Schwark et al., 2002). Des variations de longueur moyenne de *n*-alcanes peuvent donc refléter des changements de communautés végétales. Le facteur avancé pour expliquer ces changements de communautés végétales est le climat. En effet, au sein des *n*-alcanes à longue chaîne, les homologues les plus courts sont produits principalement par des plantes vivant dans des conditions humides ou froides, tandis que les homologues les plus longs sont produits par des plantes vivant dans des conditions plus extrêmes :

chaudes, arides ou avec des vents forts et abrasifs (Rieley *et al.*, 1995 ; Regnery *et al.*, 2013). Sur l'enregistrement, l'ACL montre des variations rythmiques de fortes amplitudes comparables à celles notées pour les biomarqueurs spécifiques (Figure IV-C.2). Certains pics d'ACL en particulier sur l'intervalle possédant une forte densité d'échantillonnage durant le Priabonien supérieur, semblent être anti-corrélés aux variations d'abondances relatives des biomarqueurs de fougères. Des diagrammes de corrélation entre ACL et biomarqueurs de fougères ne montrent pourtant aucune corrélation entre ces deux paramètres (Figure IV-C.3 a). Le manque de corrélation linéaire n'exclue cependant pas l'existence de liens entre les indices : les valeurs d'ACL des échantillons très riches en biomarqueurs d'angiospermes sont relativement élevées par rapport aux valeurs moyennes d'ACL. A l'inverse, les échantillons riches en biomarqueurs de fougères affichent des valeurs d'ACL relativement faibles (Figure IV-C.3.b). Ces considérations appuient l'hypothèse de changements rythmiques de la dynamique végétale et permettent de suggérer une origine climatique à ces changements, qui sera vérifiée dans le Paragraphe IV-C.3.

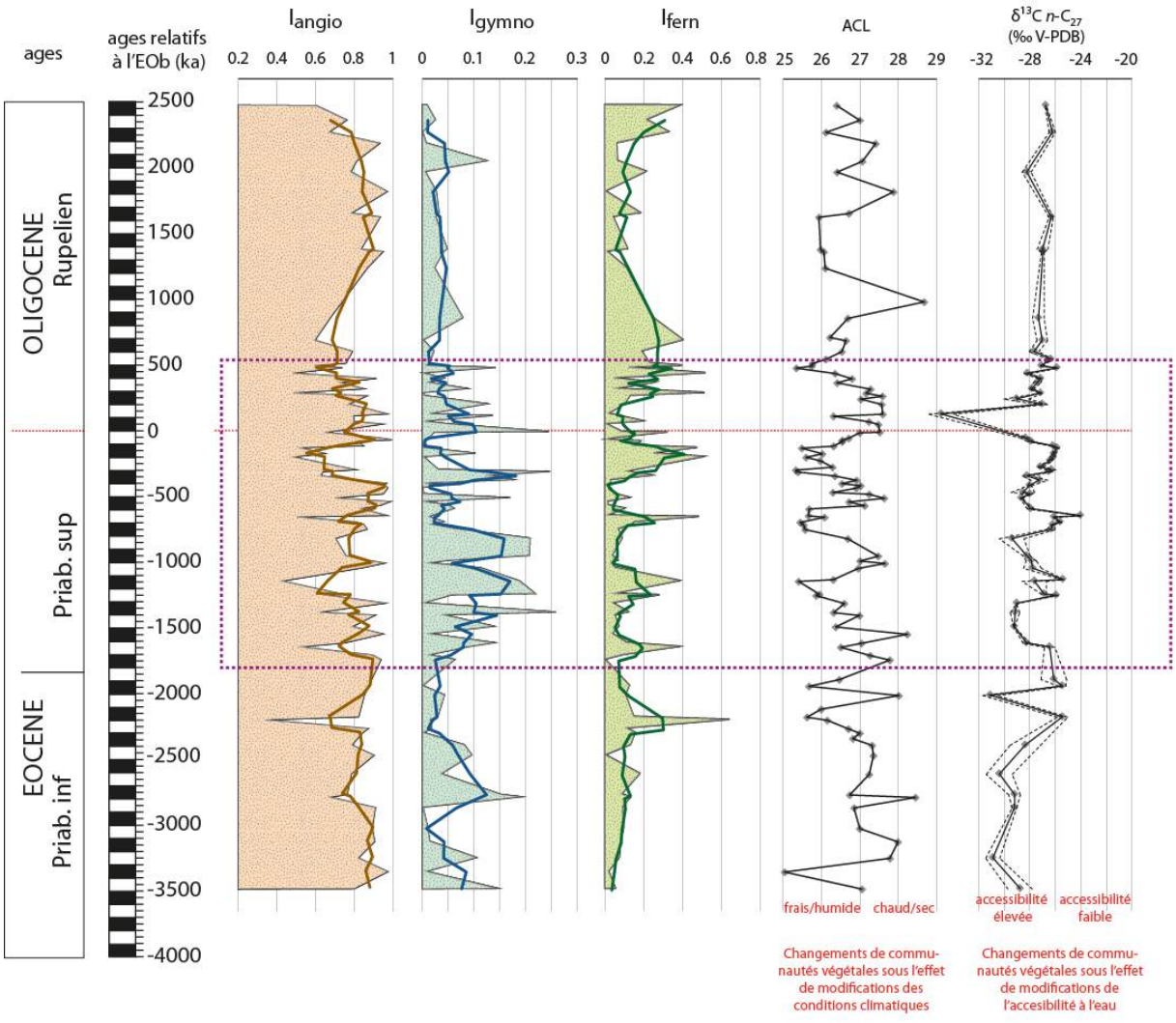


Figure IV-C.2 Comparaison des évolutions des indices de la végétation et des indices ACL et $\delta^{13}C$ *n*-C_{27}. Encadré violet : intervalle présentant des variations rythmiques de la végétation.

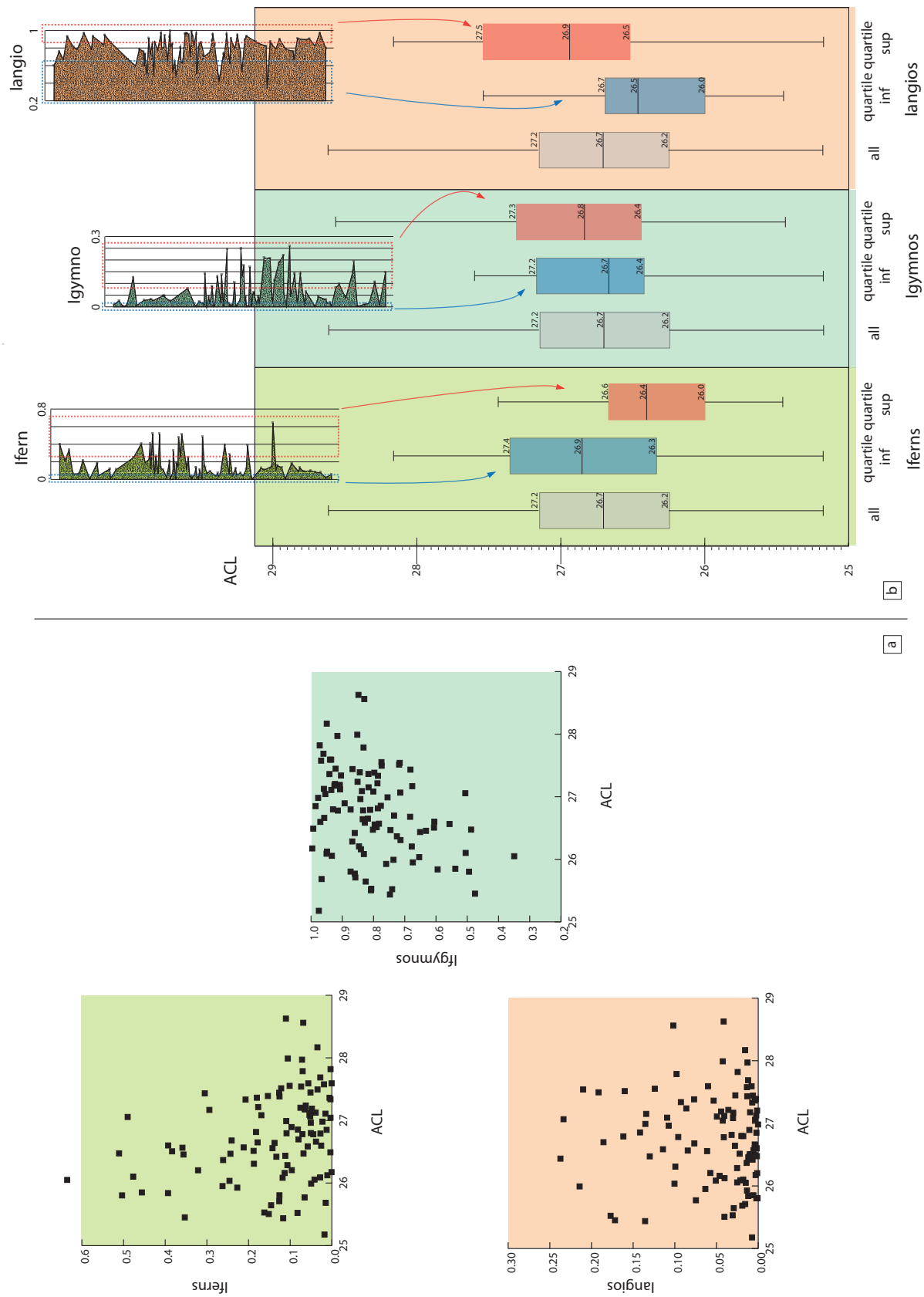


Figure IV-C.3 Comparaison des indices de végétation et de l'indice ACL. a) Corrélations entre les valeurs d'indices de végétation et de l'indice ACL; b) Distribution des valeurs d'ACL suivant la richesse en marqueurs de végétaux supérieurs. Les échantillons «riches» sont représentés par ceux ayant leur valeur supérieure es au 3ème quartile, les échantillons «pauvres» sont ceux ayant leur valeur inf érieure au 1er quartile.

Le $\delta^{13}C$ de *n*-alcanes peut être dépendant de nombreux facteurs tels que la pCO_2 et le $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique à l'échelle globale, le type de plante, les conditions hydrologiques régionales et locales. Par exemple, une disponibilité en eau élevée, c'est-à-dire des précipitations élevées et/ou une humidité relative élevée, est favorable à la croissance de plantes produisant des n-alcanes appauvris en ^{13}C (**Farquhar *et al.*, 1989**, **Tyson, 1995 ; Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Pendentchouk *et al.*, 2008, Tappert *et al.*, 2013**). L'impact de l'évolution du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique semble être bien retracé dans notre enregistrement par le $\delta^{13}C_{org}$ comme en atteste la bonne corrélation avec le $\delta^{13}C$ de la compilation mondiale de **Cramer *et al.* (2009 ; Figure IV-C.4**).

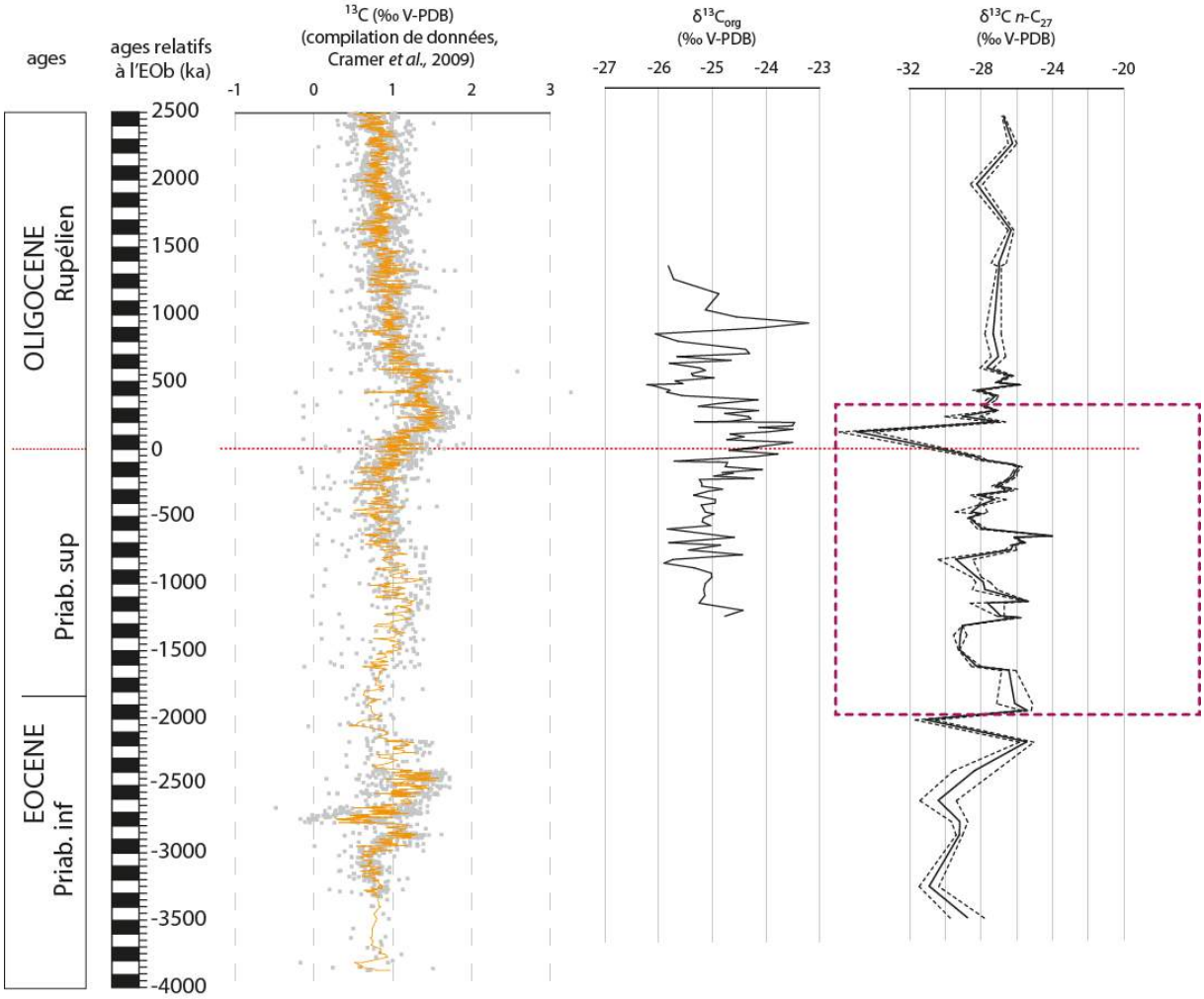


Figure IV-C.4 Comparaison de l'évolution du δ^{13} issus de la compilation de Cramer *et al.* (2009) avec les évolutions du $\delta^{13}C_{org}$ et du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes ($\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$). Encadré violet : intervalle présentant des variations rythmiques dans le signal $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$.

En revanche, l'évolution du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes ne montre pas de lien évident avec le $\delta^{13}C_{org}$ mais semble anti-corrélée à celle de l'ACL et montre également des variations rythmiques, en particulier sur l'intervalle fini-Priabonien (**Figure IV-C.3 et Figure IV-C.5**). Le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes semble donc être affecté par des variations dans les communautés végétales (**Rommerskirchen *et al.*, 2003 ; Leider *et al.*, 2013**). Les évolutions du $\delta^{13}C_{n\text{-}C27}$ montrent un appauvrissement de faible amplitude au Priabonien inférieur pouvant être interprété comme l'installation de plantes adaptées à des conditions humides, suivi par des variations rythmiques d'enrichissement et d'appauvrissement bien

définies (par plusieurs points) sur l'intervalle fini-Priabonien. Sur le reste du Rupélien les variations sont peu significatives et présentent des valeurs moyennes plus élevées, signe de l'installation de plantes soumises à une plus faible disponibilité en eau que celles vivant durant le Priabonien inférieur.

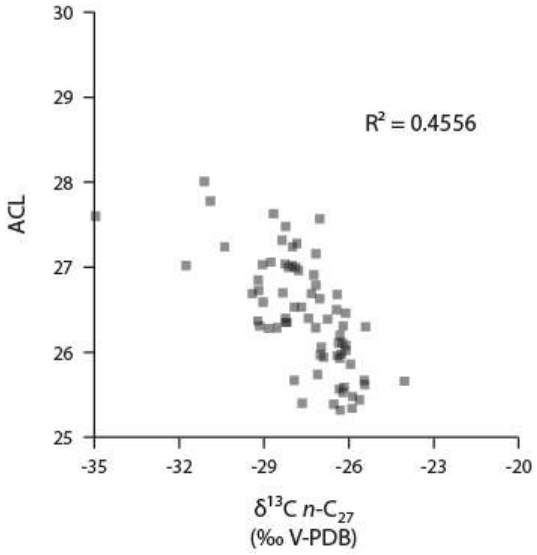


Figure IV-C.5 Diagramme de corrélation entre l'ACL et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes.

Les évolutions de la végétation déduites de l'utilisation des abondances relatives des biomarqueurs de végétaux supérieurs, de l'ACL et du $\delta^{13}C$ sur composés spécifiques, montrent qu'à l'échelle locale, il n'y a pas de variations liées à la transition Eocène-Oligocène. En revanche, des variations rythmiques de la dynamique végétale sont enregistrées durant l'intervalle fini-Priabonien. Durant l'Oligocène, les variations semblent plus modérées. L'hypothèse de forçages climatiques (variations des températures relatives et ou des conditions hydrologiques) à l'origine de ces variations, est proposée et sera testée dans une partie suivante (Partie IV-C.3).

C.2. Evolution des environnements de dépôts

Le degré de maturité de la MO ayant été vérifié, les différences de préservation discutées, et les sources de la MO étant identifiées, il est possible par l'étude de la MO de préciser les caractéristiques des conditions de dépôts et d'en déduire des environnements. Dans une première partie les propositions d'environnements réalisées en amont du présent travail sont rappelées. Nous tenterons ensuite de déduire des environnements de dépôts à partir de l'analyse du contenu organique de nos échantillons. Ces résultats seront enfin comparés avec les résultats des précédentes études.

C.2.1. Rappel des conclusions environnementales issues des etudes précédemment menées

Les études du lithofaciès, qui ont permis de proposer un découpage séquentiel (Saint-Marc, 2011 et Bauer, *comm.pers* ; cf. Partie I-B et Figure IV-B.10), ont abouti à une compréhension assez complète des environnements de dépôt enregistrés sur notre séquence sédimentaire.

D'une façon générale, notons que les faciès laminés, riches en quartz semblent correspondre à des apports fluviaux. Les facies massifs, essentiellement argileux (Salpin, 2012 ; cf. Partie I -B) pourraient être le reflet de la mise en place de radeaux végétaux flottant à la surface du lac (Châteauneuf, comm. pers., Bauer et al., 2016).

Par contre, la distribution des argiles qui se limite à une brusque apparition de la smectite au profit de la kaolinite à la base de l'Oligocène, ne montre pas de liens évidents avec les séquences sédimentaires relevées.

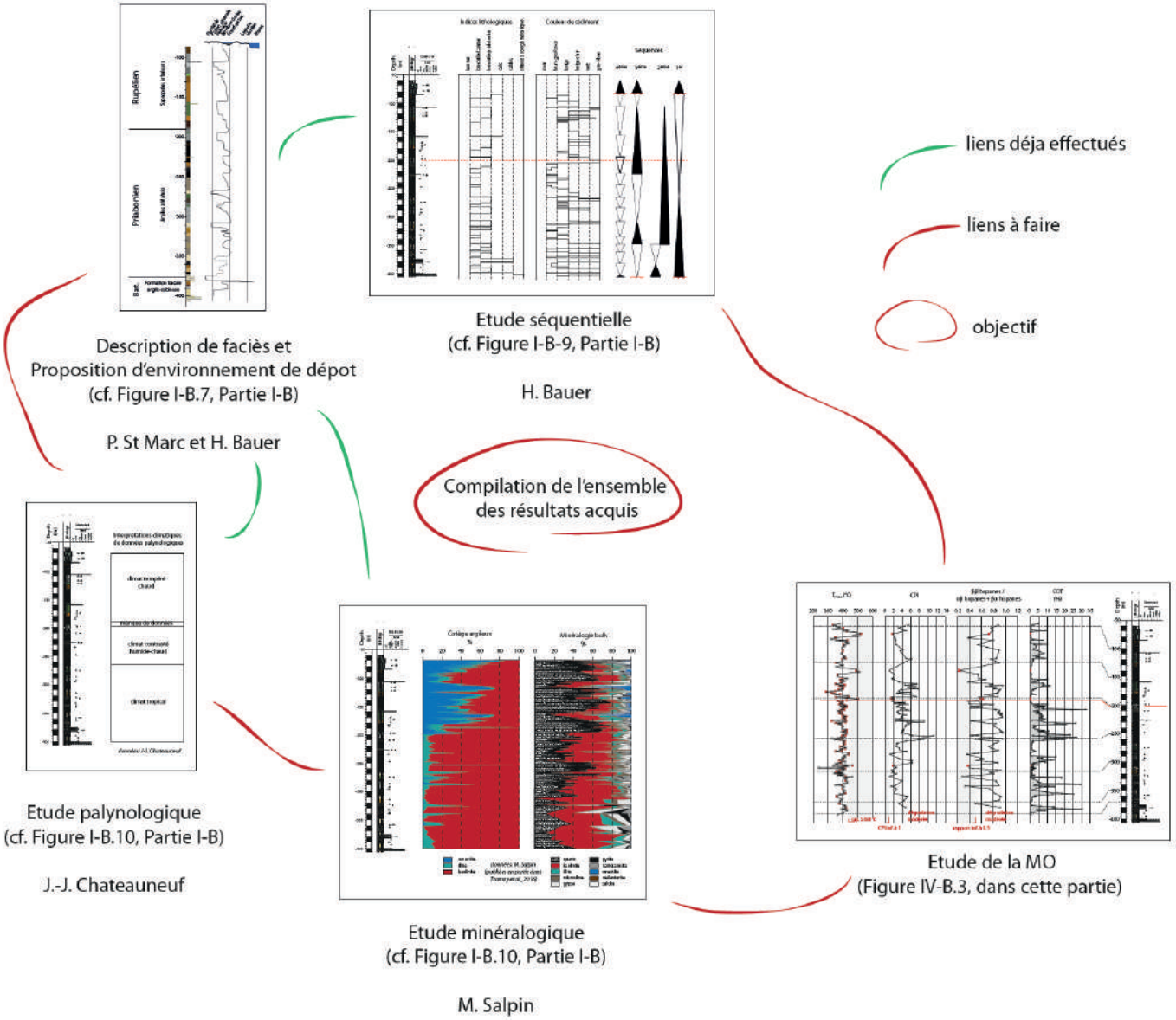


Figure IV-C.6 Rappel des précédentes études permettant d'aboutir à une compréhension des environnements de dépôts et liens entre ces études

C.2.2. Etude de la MO

Nous allons tenter d'appréhender l'environnement de dépôt par l'utilisation du maximum d'indices contenus dans la fraction organique complétés par ceux déduits de la fraction minérale. Pour cela nous utiliserons une démarche d'analyse statistique peu commune : en l'occurrence, une analyse en composante principale des données issues de l'étude de la MO et en l'occurrence des concentrations des biomarqueurs,

C.2.2.1. Description et caractérisation des « classes » d'environnement de dépôt déduites de l'étude de la MO

Les concentrations des biomarqueurs précédemment décrits (**Partie III-A.4**) ont fait l'objet d'une analyse statistique en composante principale (ACP) puis d'une classification ascendante hiérarchique (CAH). Les objectifs étaient 1) d'analyser si il existe des corrélations entre les différentes concentrations de molécules (c'est-à-dire entre les différentes variables) et 2) de regrouper les échantillons selon des caractéristiques communes afin d'en faciliter la description.

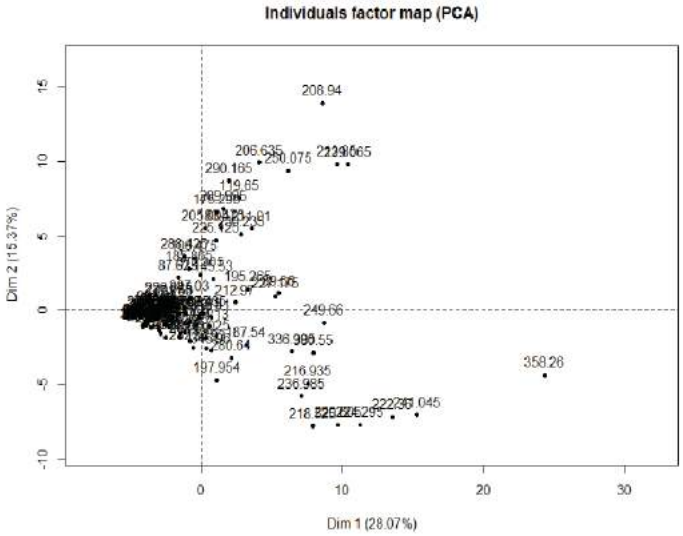
L'analyse en composante principale montre que les concentrations peuvent être expliquées selon deux dimensions principales : la dimension 1 (expliquant 28% de la variance) et la dimension 2 (expliquant 15% de la variance), regroupant au total 43% de la variance. Bien que cette variance totale soit faible, l'ajout des autres axes ne semble pas augmenter la quantité d'information de façon significative. En effet ces autres axes (de la dimension 3 à la dimension 5) expliquent seulement moins de 9% de variance chacun (**Figure IV-C.7.a)**. La distribution des individus selon les dimensions 1 et 2 montre que 2 pôles semblent se distinguer : un pôle avec des valeurs positives selon la dimension 1 et des valeurs positives selon la dimension 2 et un pôle avec des valeurs positives selon la dimension 1 et des valeurs négatives selon la dimension 2 (**Figure IV-C.7.b**).

La distribution des variables selon les 2 dimensions permet de caractériser les dimensions : les valeurs positives de la dimension 1 sont expliquées à 81% par de fortes concentrations des composés #22 et #21 (respectivement le homohopane et le bishomohopane), tandis que les valeurs positives de la dimension 2 sont expliquées à 76% par de fortes concentrations du *n*-alcane *n*-C_{23} (**Figure IV-C.7.c et d**).

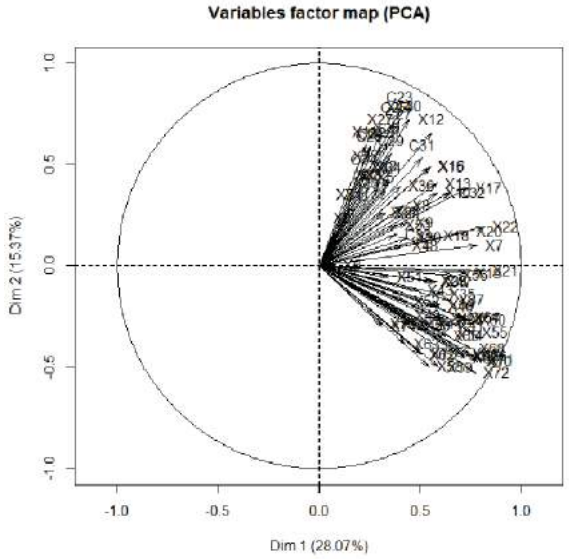
Figure IV-C.7. Résultats de l'analyse en composante principale des données issues de l'analyse de la MO.

	%	% cumulatif
Dimension 1	28.07	28.07
Dimension 2	15.37	43.44
Dimension 3	8.81	52.25
Dimension 4	8.01	60.25
Dimension 5	5.55	65.81

a) Tableau des valeurs propres des dimensions de l'ACP



b) distribution des individus le long des dimensions 1 et 2



c) distribution des variables le long des dimensions 1 et 2

Dimension 1

dimdesc(res,axes=c(1))
$Dim.1
$Dim.1$quanti

	correlation	p.value
X22	0.8156729	1.150622e-27
X21	0.8150047	1.374712e-27
X71	0.7962767	1.531075e-25
X70	0.7850184	2.067008e-24
X7	0.7822276	3.846745e-24
X72	0.7739841	2.286924e-23
X55	0.7648927	1.499859e-22
X66	0.7575563	6.438824e-22
X60	0.7542006	1.232539e-21
X68	0.7512802	2.150562e-21
X20	0.7366555	3.123865e-20
X19	0.7336778	5.271166e-20
X17	0.7310476	8.319429e-20
X57	0.7262553	1.884816e-19
X64	0.7225475	3.507226e-19

Dimension 2

dimdesc(res,axes=c(2))
$Dim.2
$Dim.2$quanti

	correlation	p.value
C23	0.7665980	1.060867e-22
C30	0.7243350	2.603109e-19
X14	0.7215706	4.123800e-19
C25	0.7161667	9.977405e-19
C27	0.6858467	9.942703e-17
X27	0.6575539	4.524456e-15
X12	0.6575302	4.538165e-15
X26	0.6120139	9.577246e-13
X11	0.5974792	4.439167e-12
C28	0.5934490	6.700691e-12
C24	0.5883645	1.117415e-11

d) description des dimensions 1 et 2 par les variables

Enfin, une classification hiérarchique ascendante a été réalisée suite à l'ACP. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-C.8. L'analyse conduit à un arbre hiérarchique dans lequel les échantillons se distribuent selon leur affinité. Afin d'obtenir des groupes d'individus, il est nécessaire de choisir une hauteur de « coupe ». Cette hauteur de « coupe » est déterminée grâce aux diagrammes en barre de l'inertie totale, présentés dans la Figure IV-C.8. Les ruptures dans cette inertie totale représentent les hauteurs de coupe optimales. Ici, une rupture nette est enregistrée entre la 6ème et la 7ème barre et conduit à la création de 7 classes d'individus. Ces 7 classes d'individus font l'objet d'une caractérisation détaillée ci-après.

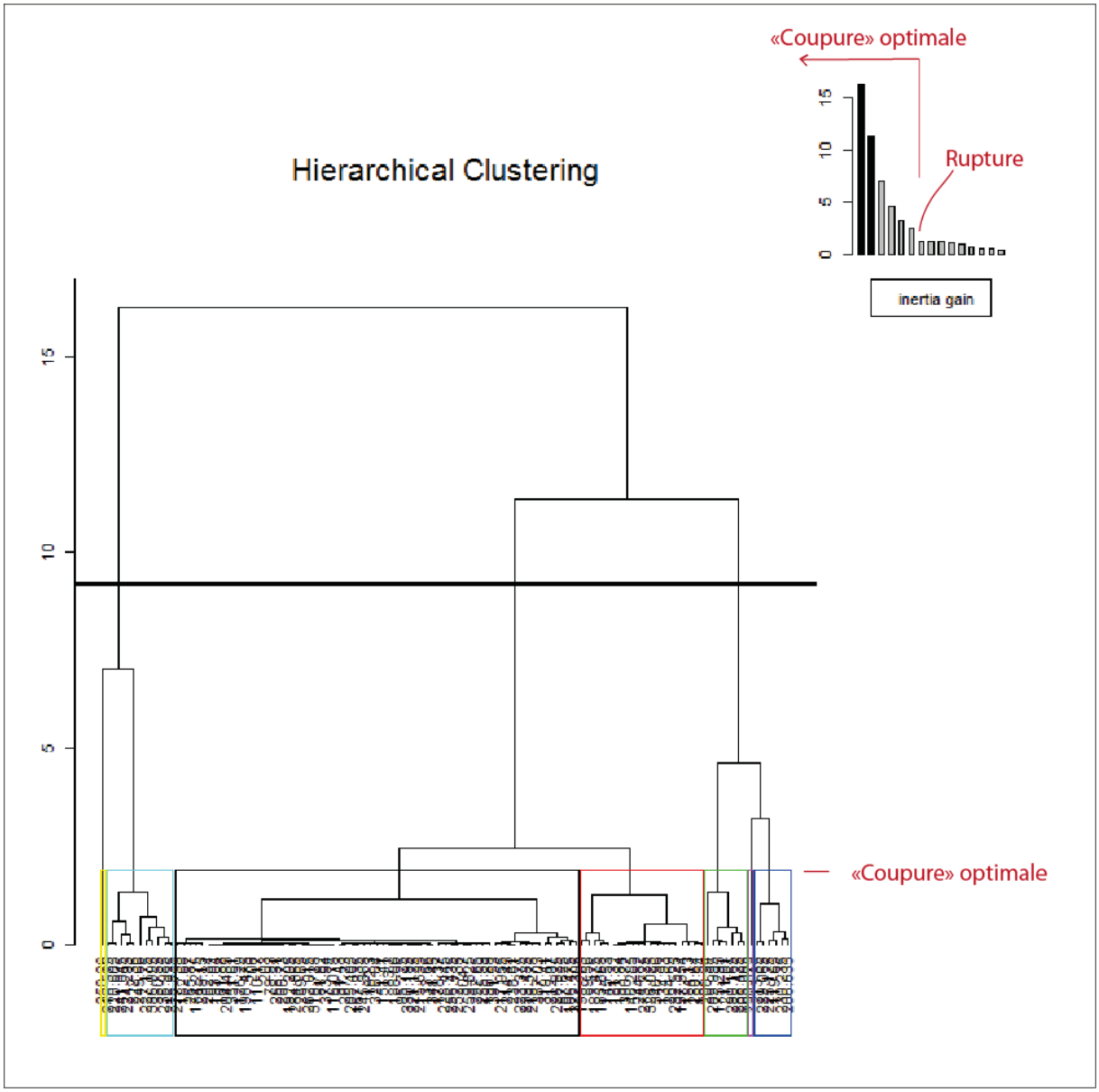


Figure IV-C.8 Distribution des échantillons dans l'arbre hiérarchique ascendant et représentation de l'inertie totale et de la hauteur de coupe optimale.

Notons que deux classes (classes 5 et 7) ne sont représentées que par 1 individu chacune, et ne seront pas intégrées dans la suite de la discussion.

Nous pouvons proposer une caractérisation des classes précédemment obtenues basée :

- sur des valeurs d'indices dépendantes du jeu de données d'entrée, c'est-à-dire des indices calculés à partir des valeurs de concentration des composés. C'est le cas du Paq, du rapport ββ hopanes/(αβ hopanes+βα hopanes), de l'AAR et du rapport Σ des-A-triterpènes/ Σ triterpènes.
- sur la ou les variables quantitatives présentant les plus fortes corrélations avec la classe décrite. Pour chaque classe, une ou des variables quantitatives (eg. les biomarqueurs) sont associées statistiquement et apportent une information supplémentaire pour décrire la classe.
- sur des indices indépendants de l'analyse statistique, c'est-à-dire des indices organiques qui ne dépendent pas des valeurs de concentrations des composés, permettant de renforcer les caractérisations des environnements de dépôt. C'est le cas des valeurs de COT et des proportions de particules en palynofaciès.

Nous individualisons ainsi 5 grands ensembles définis en regard de la classification environnementale de Sebag *et al.* (2006) à la lumière de l'analyse du contenu palynofacies (Figure IV-C.9.a et b). Ces ensembles se positionnent selon un transect proximal (= le plus exondé) – distal (= le plus immergé) : milieu lacustre aéré, milieu lacustre organique et bord de lac, environnement de marais, tourbière et prairie humide (Figure IV-C.9.c) :

- Classe 1 : la présence de MOAg atteste de l'existence d'algues dans un environnement aquatique. La présence concomitante de MOAr, caractéristique de litières (Sebag *et al.*, 2006) et de débris gélifiés ainsi que de des-A-triterpènes, signant des dégradations en contexte anoxique (Hauke, 1994), peut pousser à proposer un environnement de type marais (Sebag *et al.*, 2006). Cependant, la présence de triterpènes aromatiques (AAR) se formant dans des conditions plutôt oxiques (Hauke, 1994) est assez contradictoire. Il apparaît pourtant possible d'archiver dans le même sédiment des composés produits dans un environnement oxique et d'autres provenant de conditions anoxiques. D'ailleurs, des-A-triterpènes et AAR sont assez souvent retrouvés ensemble dans des sédiments (Hazai *et al.*, 1986 ; Stout, 1992 ; Jacob et al., 2007, Huang et al., 2013). Les faibles valeurs relatives de COT des échantillons de cette classe (en comparaison du reste de l'enregistrement) attestent soit d'une faible productivité, soit d'une faible préservation. Un environnement **lacustre aéré** car soumis à des apports terrestres, incluant les débris de feux de forêt qu'attestent les fluoranthènes, est donc proposé pour cette classe.

- Classe 2 : il n'y a pas de présence algaire notée. En revanche les fortes proportions de des-A triterpènes relativement aux autres triterpènes attestent de conditions de dégradation subaquatique ou du moins, de sols temporairement immergés. Cette interprétation est appuyée par de plus fortes proportions de particules gélifiées. Les valeurs relativement élevées de Paq signent une contribution de végétaux supérieurs émergents ou aquatiques (Ficken *et al.*, 2000). Les grandes quantités de MOAr et les faibles valeurs du rapport ββ hopanes/αβ hopanes+βα hopanes appuient l'interprétation d'un environnement marécageux de type **prairie humide (haut marais**) dans lequel la MO subit une dégradation relativement avancée.

- Classe 3 : La présence combinée de 4-méthyle-stéranes et de MOAg atteste d'une contribution de matériel planctonique dans un environnement aquatique. La forte

abondance de particules gélifiées laisse penser que cet environnement de dépôt est susceptible de recevoir des apports sédimentaires provenant du démantèlement de sols hydromorphes. L'absence de MOAr peut soit laisser penser que l'environnement est à distance de sols possédant des horizons riches en ces particules, c'est-à-dire de litières, soit que l'environnement ne reçoit pas ou peu d'apports allochtones. Sur ces considérations, un environnement **lacustre organique (bord de lac / zone littorale)** est proposé comme environnement de dépôt.

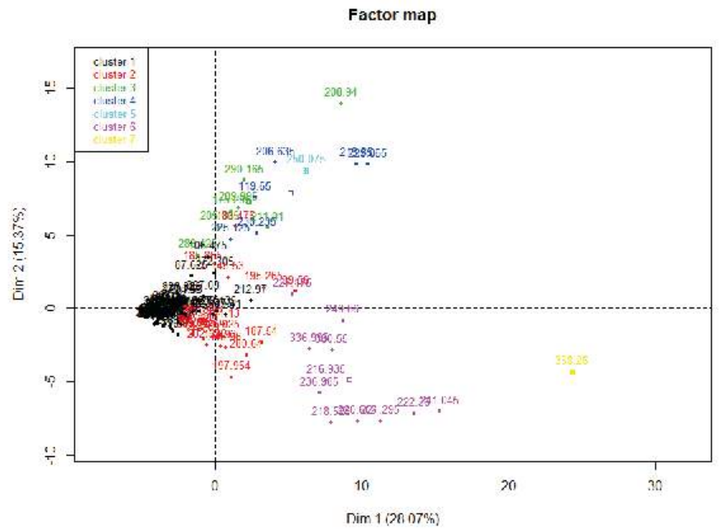
- Classe 4 : l'absence de MOAg et de 4-méthyl-stéranes laisse penser que l'environnement de dépôt n'est pas propice au développement d'algues. Les fortes concentrations en des-A-triterpènes indiquent des conditions sub-aquatiques et/ou anaérobiques. La très forte abondance de MOAr ainsi que la présence notable de particules gélifiées peuvent suggérer des dépôts dans un environnement marécageux. Enfin, les très forts COT permettent de proposer un environnement propice à la préservation de la MO et/ou dans lequel la productivité est importante, de type **tourbière**.

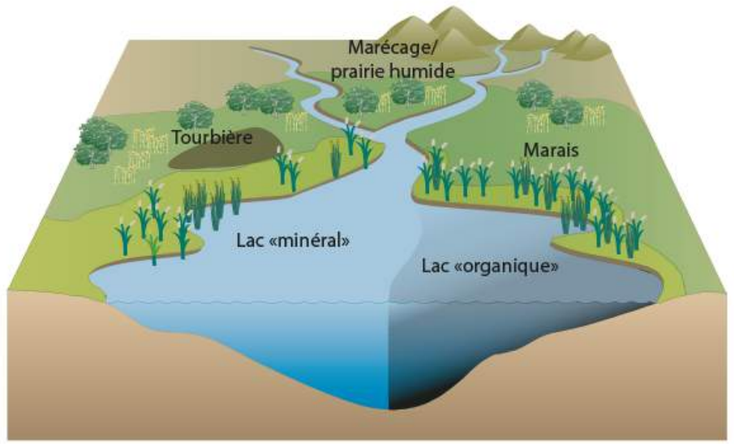
- Classe 6 : L'existence de MOAg suggère un environnement aquatique propice au développement d'algues. La très faible proportion de des-A-triterpènes et les faibles valeurs d'aromatisation des triterpènes (AAR) permettent d'éliminer la condition de la présence d'anoxie. En revanche, la dégradation bactérienne reste modérée, comme en attestent les valeurs élevées du rapport ββ hopanes/(αβ hopanes+βα hopanes) et la présence de hopanes à fonctions cétone. Il en est de même pour la présence notable des dérivés de bétuline à fonction oxygéné (composés #58 et # 59, cf. **Partie III-A. Résultats**) qui sont marqueurs de *Betulaceae* (**Stefanova *et al.*, 2016, cf. Partie IV-B.2 Sources de la MO**). Soit ces plantes sont caractéristiques du milieu de dépôt ou vivent à proximité, soit les composés organiques sont apportés jusqu'au milieu de sédimentation. Actuellement ces plantes sont caractéristiques de milieux humides. Sur ces considérations, il est proposé que les échantillons de cette classe se soient déposés dans un environnement de type **marais**.

Classe	Nb d'échantillons	Caractérisation des classes avec les individus actifs = squellettes ou molécules caractéristiques	Indices permettant la caractéristation des classes (valeurs moyennes par classes) COT (%)	Paq	ββ / αβ + βα hopanes	AAR	Σ des-A-trit./ Σ trit.	Palynofaciès	Environnement de dépôt déduit
1	77	- Triterpènes aromatiques - Des-A-triterpènes - Fluoranthène	2.8	0.63	0.72	3.7	0.17	MOAg 14% MOAr 50% Part. Gél. 28%	**lacustre aéré** -> Apports extérieur (MOAr/Part. Gél.) -> relativement pauvre en MO -> présence d'algues (MOAg) -> présence de fluoranthène: feux?
2	7	- *n*-alcanes (à nombre de carbone pair)	5.1	0.76	0.43	2.8	0.28	MOAg 0% MOAr 68% Part. Gél. 26%	**marécage/prairie humide** -> sub-aquatiques + conditions anaérobiques (Des-A-triterpènes et AAR) -> dégradation MO (rapport hopanes/*n*-alcanes) -> sols hydromorphes (Part. Gél.)
3	10	- 4-méthyl-stérane	6.1	0.68	0.79	3.6	0.16	MOAg 10% MOAr 0.2% Part. Gél. 58%	**lacustre organique: bord de lac** -> algues (4-méthyl-stérane/MOAg) -> bonne préservation organique (rapport hopanes/COT)
4	6	- Des-A-triterpènes - Stéranes - Hopanes	13.1	0.81	0.79	3.7	0.38	MOAg 0% MOAr 80% Part. Gél. 12%	marécage/tourbière -> sub-aquatiques + conditions anaérobiques (Des-A-triterpènes) -> sols hydromorphes (Part. Gél.) -> forte productivité (COT) -> plantes aquatiques (Paq)
5	1	- Diterpènes (simonellite et totarane) - Des-A-triterpènes - PAH (benzo-A-anthracène)	*Uniquement 1 échantillon concérné*						
6	9	- Hopanone - Dérivés de bétuline à fonction oxygéné (24,25-Bisnorallobetula-1,3,5(10)-triène et le composé #59)	6.9	0.57	0.89	3.4	0.02	MOAg 16% MOAr 50% Part. Gél. 27%	**marais** -> bonne préservation organique (rapport hopanes) -> algues (MOAg) - bonne productivité (COT)
7	1	- Triterpènes aromatiques - Diterpènes	*Uniquement 1 échantillon concérné*						

b

a





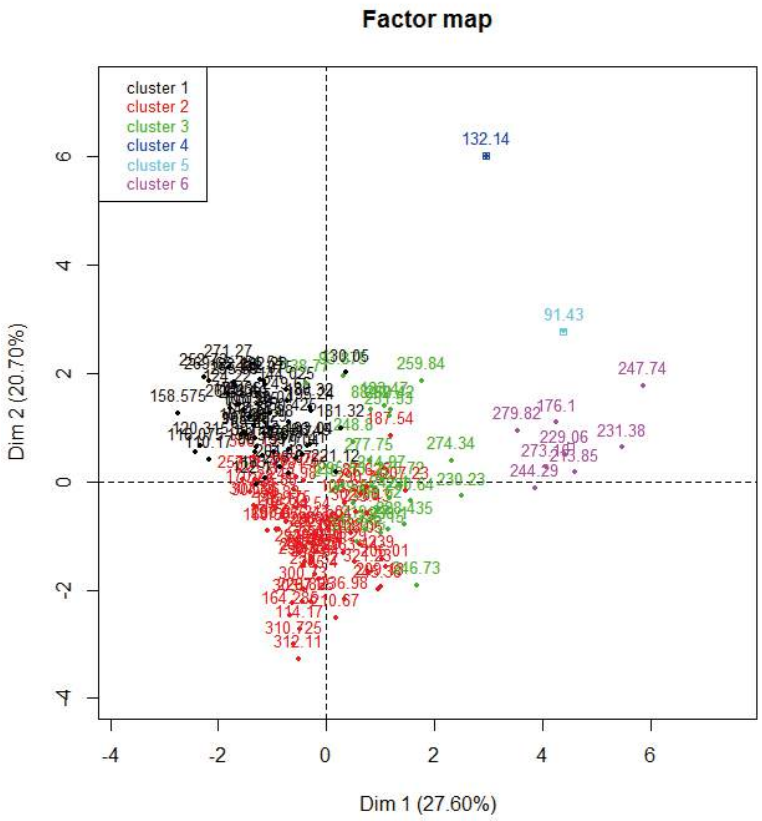
c

Figure IV-C.9 Classes retenues de l'analyse statistique des indices contenus dans la MO et environnements de dépôt proposés. a) Description des classes retenues, b) Tableau de caractérisation des classes c) Environnement s de dépôt associés et d) Distribution des classes.

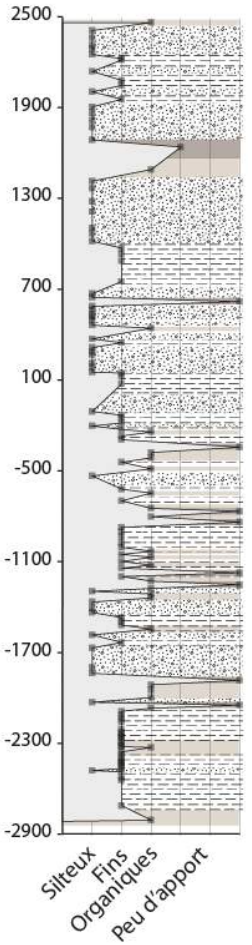
C.2.2.2. Caractérisation des « classes » d'environnement basées sur la description de la phase minérale et de la teneur en COT

Une analyse statistique similaire à celle menée précédemment a été conduite à partir des pourcentages relatifs de minéraux et des valeurs de COT. 4 parmi les 6 classes retenues font l'objet d'interprétations, puisque les deux autres ne sont représentées que par 1 individu (**Figure IV-C.10**). Leur caractérisation s'appuie sur les interprétations des évolutions minérales proposées par **Salpin (2012)** :

- la classe 1 est composée essentiellement de quartz. Ce quartz est interprété comme résultant d'apports fluviatiles relativement importants, bien que fins (silt, **Salpin, 2012**) ;
- la classe 2 montre une forte dominance des argiles minéralogiques : si le quartz reflète des apports fluviaux proximaux, les argiles peuvent résulter d'apports fluviaux relativement distaux ou d'une diminution des apports fluviaux (**Salpin, 2012**) ;
- La classe 3 est composée essentiellement de MO et du produit de dégradation de la pyrite : la natrojarosite. Ce minéral peut se former dans un environnement ne recevant pas ou très peu d'apports minéraux permettant la préservation de la MO.
- La classe 6 peut-être relativement proche de la classe 3 car elle est caractérisée par de très fortes valeurs de COT, de pyrite et de natrojarosite. Cependant, la présence de gypse peut laisser suggérer que cet environnement soit marqué par une tranche d'eau relativement faible et subisse l'effet de l'évaporation.



Classe	Nb d'échantillons	Caractérisation des classes avec les individus actifs	Type d'apport/ caractéristation de l'environnement
1	*48*	Quartz	Apports silteux: milieu proximal
2	*61*	Argiles	Apports fins: milieu distal
3	*25*	- Natrojarosite - TOC	Apports organiques
4	*1*	*Uniquement 1 échantillon concérné*	
5	*1*	*Uniquement 1 échantillon concérné*	
6	*8*	- TOC - Natrojajosite - Gypse - Pyrite	Milieu très organique + évaporitique? Peu d'apport ?



a b c

Figure IV-C.10. Classes statistiques retenues de l'analyse du contenu minéralogique. a) Distribution statistique des classes à l'issue de l'analyse du contenu total, b) caractérisation des classes et c) distribution des classes le long de l'enregistrement.

C.2.2.3. Confrontation des « classes » d'environnement basées sur la description de la MO et de la phase minérale.

Le couplage des deux approches, l'une purement organique et l'autre prenant en compte la composition totale du sédiment, permet d'individualiser 9 environnements de dépôts (**Figure IV-C.11.**).

Un premier environnement **lacustre proximal**, aéré, associé à des apports grossiers fluviatiles riches en quartz.

Un environnement plus distal (**lacustre distal**) déduit du recoupement de l'environnement précédent avec des apports fluviatiles fins.

Trois environnements caractérisés comme **lacustres organiques** avec différents types d'apports autorisant les distinctions d'environnements organiques proximaux (à apport grossiers), distaux (à apport fins) et à apports modérés.

Un environnement de type **marais** riche en MO avec des apports détritiques inexistants.

Un environnement de type **tourbière** à caractéristiques purement organiques.

Deux environnements de type **prairie humide** se distinguant par des apports fluviatiles fins ou absents.

Ces environnements de dépôt sont maintenant caractérisés par le milieu de dépôt et par la nature et la quantité des apports fluviatiles

La distribution de ces environnements de dépôt le long de la séquence étudiée (**Figure IV-C.12)** montre qu'un intervalle caractérisé par les environnements de marais et de tourbière se met en place durant l'intervalle fini-Priabonien et que ces environnements disparaissent ou sont moins fréquent à partir de l'Oligocène inférieur.

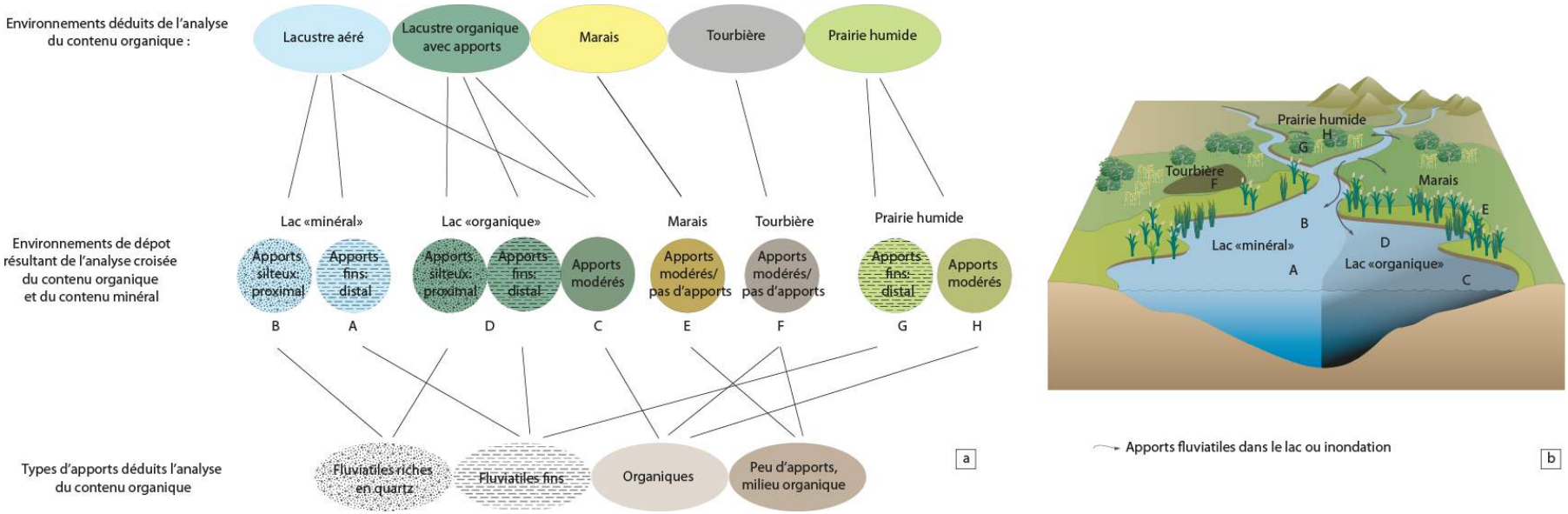


Figure IV-C.11 Couplage des deux approches statistiques caractérisant les conditions environnementales et le type d'apport permettant de déduire les environnements de dépôt. a) Résultats du couplage des deux approches; b) Bloc diagramme montrant la distribution des nouveaux environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée.

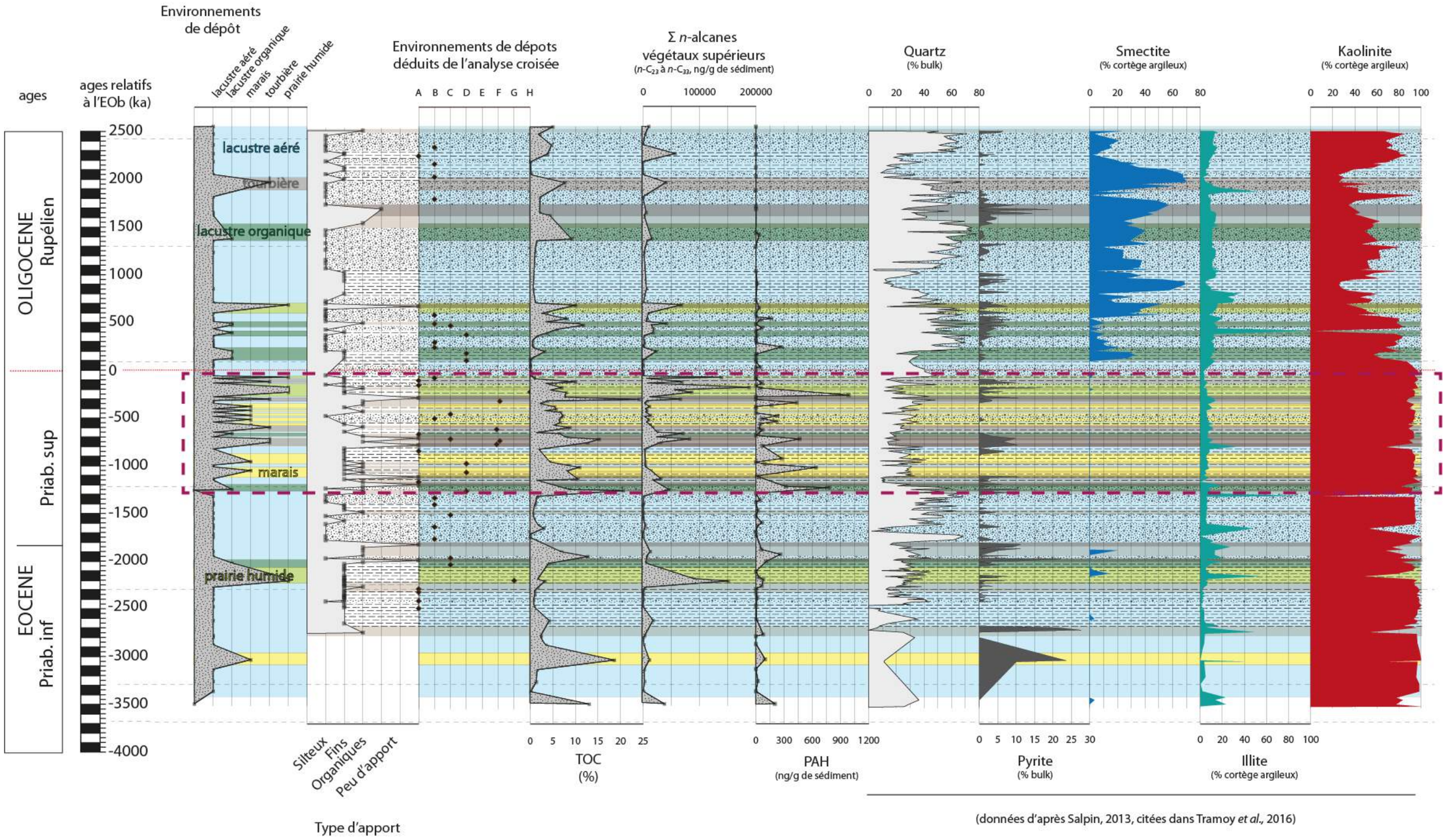


Figure IV-C.12 Distribution des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée du contenu organique et du contenu minéral.

C.2.3. Confrontation des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée MO-minéralogie avec les données antérieures

La comparaison générale montre que les résultats issus de nos analyses remettent en question certaines propositions d'environnement de dépôt basés uniquement sur la lithologie (**Saint-Marc, 2012**). En effet, certains environnements précédemment interprétés comme fluviatiles sont maintenant attribués à un environnement de dépôt lacustre aéré recevant des apports fluviatiles. Il en est de même pour les environnements attribués à des dépôts de fond de lac car ils présentaient des facies organiques. Ils sont désormais attribués à des dépôts de marais alternant avec des épisodes de dépôt de tourbe. Notons que ces environnements propices aux dépôts riches en MO sont en majorité enregistrés durant la seconde partie du Priabonien supérieur (intervalle fini-Priabonien) et disparaissent après la limite EOb. La distribution de ces faciès n'est pas explicable comme pour la brutale apparition de la smectite durant l'Oligocène inférieur (attribuée à un phénomène de bisiallitisation dans un environnement confiné, **Salpin, 2013**) avec les éléments à notre disposition à ce stade de l'étude. Cependant, il est aisé d'imaginer que le facteur climatique joue un rôle non négligeable sur la distribution de ces faciès.

➔ Concernant la distribution des facies riches en MO

Cette figure illustre (**Figure IV-C.13**) bien que les faciès riches en MO concernent aussi bien des faciès laminés que massifs. Cependant, lorsque l'on regarde plus précisément, nous remarquons que les intervalles avec les valeurs élevées de COT correspondent en majorité à des environnements de bord de lac ou de marais distal (bas marais) et de marais proximal (haut marais). Ces environnements peuvent être soumis à des dégradations bactériennes importantes (rapport de hopanes faibles pour les échantillons déposés en marais).

➔ Concernant la distribution des faciès laminés et massifs

La comparaison de ces environnements de dépôts avec la distribution des faciès, permet de mettre en exergue que les facies laminés sont relativement bien expliqués par des dépôts de type lacustres aérés recevant des apports fluviatiles proximaux (**Figure IV-C.13**).

Les nouvelles propositions d'environnement de dépôt permettent de préciser l'origine de ces sédiments. Ces deux types d'environnements sont relativement éloignés des principaux apports fluviatiles, ce qui explique que peu de pollen y soit transporté et y sédimente. En revanche, la végétation à proximité du lac continue de fournir une MO qui va se dégrader et ainsi expliquer l'abondance et la diversité des composés. Notons que la proposition de l'installation de radeau flottant reste tout à fait valable et est en accord avec la mise en place d'environnement de marais ou lacustre organique.

D'ailleurs, les cartographies, réalisées par analyse ToF-SIMS (cf. **Partie III-B.3.2.**) des ions identifiés dans le sédiment total et des ions identifiés pour caractériser les différentes particules montrent que certaines lamines se forment en environnement anoxique et alternent avec des dépôts plus détritiques. Les particules organiques se déposent avec les mêmes dynamiques temporelles : les MOA gélifiées et / ou les débris ligno-cellulosiques sont associés aux lamines déposées en conditions anoxiques. Les particules de cuticules semblent plutôt déposées lors de conditions oxiques. Quant

aux particules de MOA grises, elles ne semblent pas être associées à des conditions de dépôt particulières, ce qui s'explique par le fait que l'environnement reste lacustre

➔ Concernant le découpage séquentiel

En ce qui concerne le découpage séquentiel proposé par **Bauer** ***(comm. pers.)*** notons qu'il est relativement bien expliqué par notre nouvelle proposition d'environnement de dépôt : les surfaces d'inondations maximales qui coiffent le sommet des séquences correspondent toujours à des environnements lacustres. Ce résultat montre que la démarche statistique est relativement puissante pour permettre de comprendre la dynamique de dépôt.

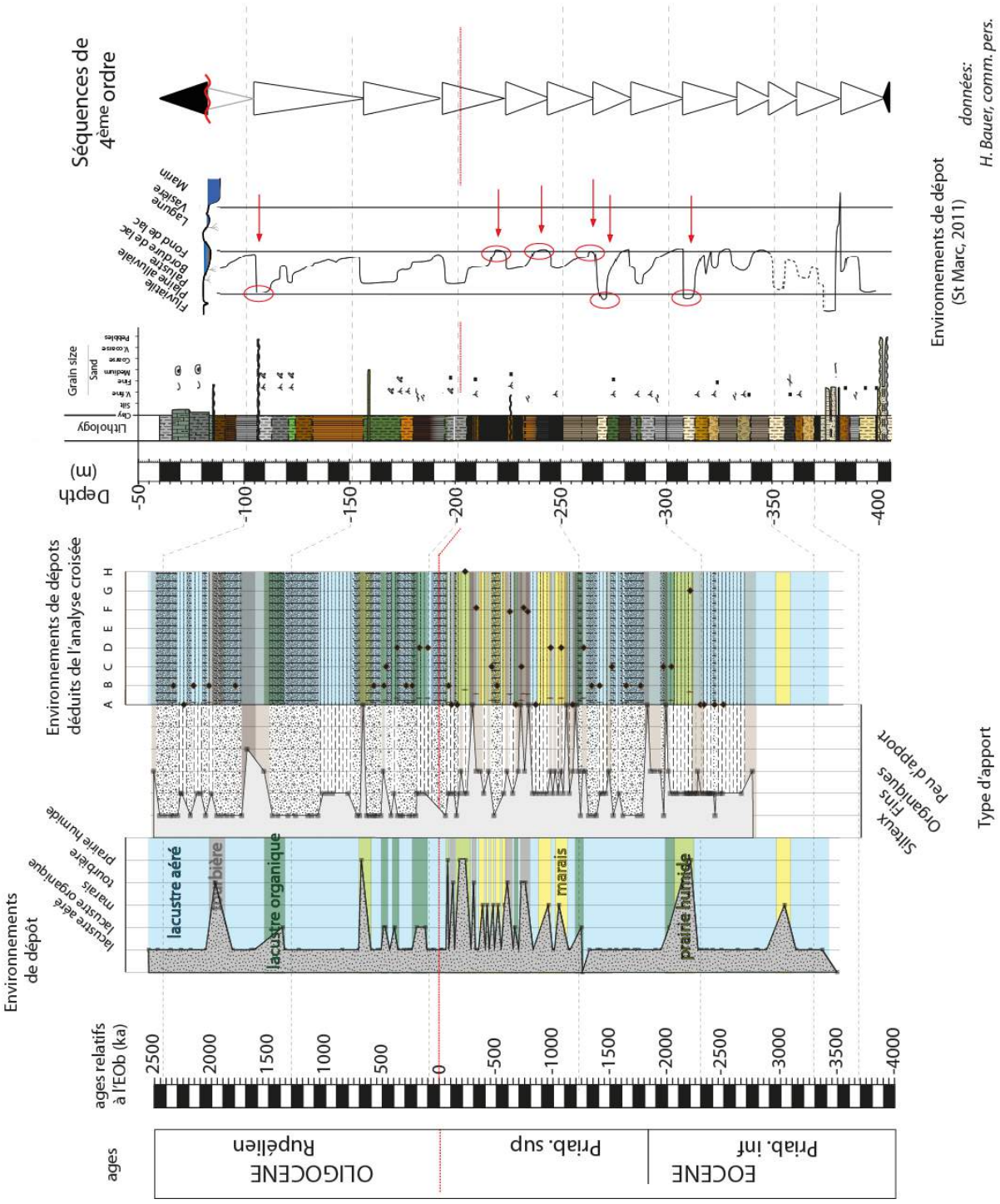


Figure IV-C.13 Comparaison des environnements de dépôt déduits de l'analyse couplée du contenu organique et du contenu minéral avec les environnements de dépôt déduits de la lecture façiologique de Saint-Marc (2011) et au découpage séquentiel proposé par Bauer, *comm. pers.*

La nouvelle proposition d'environnement de dépôt, basée sur les caractéristiques de la MO, permet préciser les environnements de dépôts en cohérence avec ce qui avait été proposé précédemment. Ils permettent également de répondre à quelques-unes des questions posées concernant les questions de préservation/production, et la relation au faciès. L'ensemble des conclusions sur les environnements de dépôts montre la dominance durant l'intervalle fini-Priabonien, de conditions de marais, et de tourbière. Ces environnements ne sont plus dominants après la limite Eocène/Oligocène et sont en majorité remplacé par des dépôts lacustres.

C.3. Evolution du climat

C.3.1. Evolution des températures

Les températures ont été reconstituées par l'utilisation d'équations de calibration basées sur les rapports relatifs de GDGTs. Deux équations de calibration ont été choisies pour discuter des évolutions des températures (**Figure IV-C.14)**.

C.3.1.1. Températures obtenues

Nous l'avons vu, les sédiments qui composent l'enregistrement sont soit des sédiments lacustres présentant de forts apports continentaux, soit des sédiments déposés dans des environnements de bords de lac. Sur ces considérations, nos choix d'équations se sont portés sur celles de **Weijers *et al.* (2007)** et de **Peterse *et al.* (2012,)**, présentées dans les résultats de ce manuscrit (**Partie III-A.5**). Ces équations ont été réalisées sur des calibrations de sols à l'échelle mondiale et permettent de proposer des évolutions de température moyenne annuelle (MAAT pour *Mean Annual Air Temperature*).

Les deux courbes obtenues présentent des tendances similaires (**Figure IV-C.14)**, bien que les valeurs de température soient plus élevées de 3°C à 4°C avec l'utilisation de l'équation de **Peterse *et al.* (2012)**. Elles montrent des valeurs relativement élevées d'environ 20°C au début de l'enregistrement, suivies par une baisse des températures atteignant 10°C à -2100 ka. Ensuite, les températures augmentent jusqu'à la fin du Priabonien supérieur où elles atteignent un pallier avec des valeurs relativement élevées (environ 22°C) jusqu'à la base de l'Oligocène. Puis, à la base de l'Oligocène, les températures chutent brutalement et oscillent ensuite entre 11 °C et 17°C sur la fin de l'enregistrement.

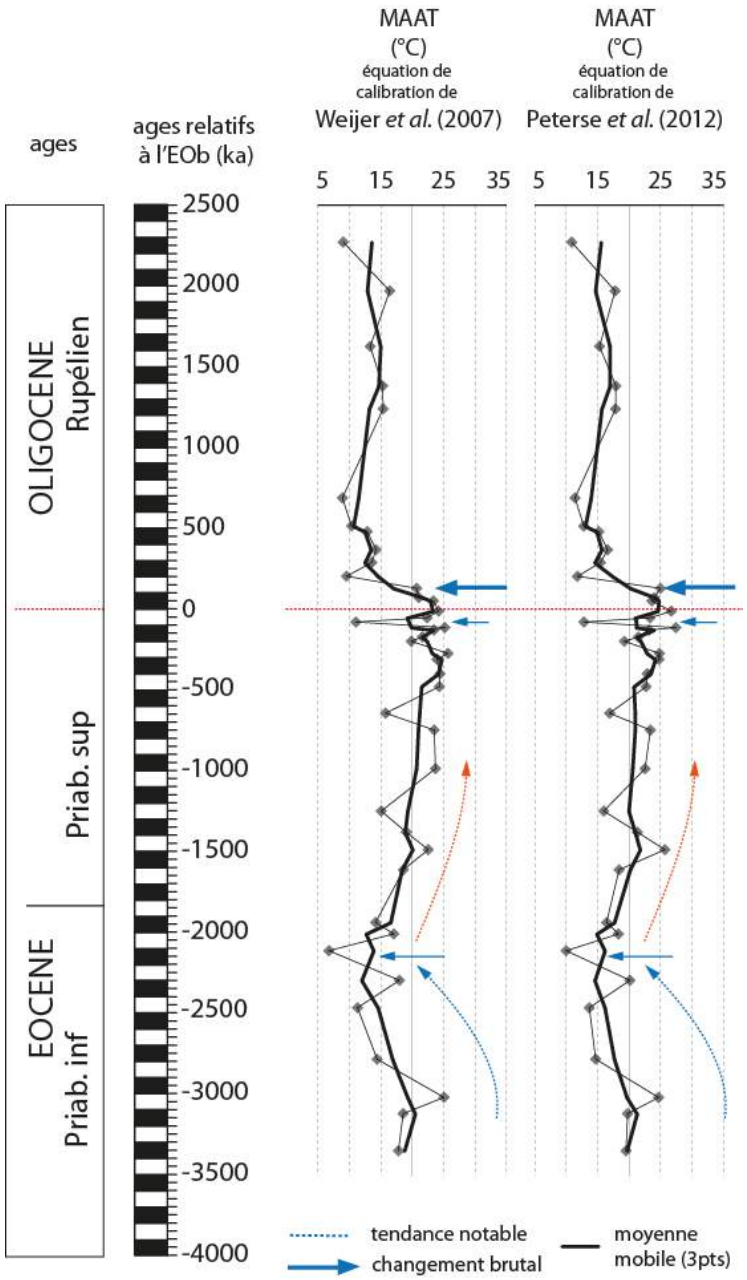


Figure IV-C.14 Températures obtenues par l'utilisation des équations de calibration de distribution des GDGTs de Weijers *et al.* (2007) et de Peterse *et al*. (2012).

C.3.1.2. Comparaison des températures obtenues avec celles déduites de l'utilisation d'équations de transfert basées sur la palynologie

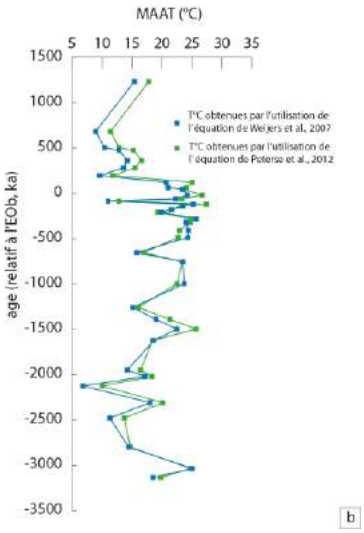
Les valeurs des températures calculées à partir des équations de calibration sont comparées à celles obtenues par l'utilisation de la méthode de coexistence d'espèces végétales, déduites des interprétations palynologiques (méthode développée et testée par Utescher, *comm. pers.*). Cette méthode compare les gammes de distribution en températures et en précipitations tolérées par les différentes espèces végétales. Bien qu'elle soit critiquable puisque, *in fine*, seul un nombre restreint d'espèces est utilisé pour le calcul de ces paramètres climatiques, la comparaison montre que les températures obtenues par l'utilisation des GDGTs (abrégé en $MAAT_{GDGTs}$) présentent les mêmes gammes de valeurs que celles des MAAT (abrégé en $MAAT_{palyno}$) obtenues pas palynologie (Figure IV-

C.15.a). En revanche, les $MAAT_{GDGTs}$ sont très différentes des valeurs de températures des mois les plus froids (CMT pour Cold Month Temperature) obtenues par palynologie. En effet, tandis que les CMT présentent des valeurs comprises entre 3 et 8°C, les $MAAT_{GDGTs}$ présentent des valeurs comprises entre 14,2 °C et 27,4 °C (Figure IV-C.15.b).

La comparaison montre que 1) les gammes de température obtenues par les deux méthodes pour les MAAT diffèrent : les $MAAT_{palyno}$ présentent pour les quatre échantillons des températures comprises entre 15°C et 17°C tandis que les $MAAT_{GDGTs}$ présentent des valeurs comprises entre 14.2 0°C et 27,4 °C ; et que 2) les deux méthodes présentent des tendances proches et notamment le refroidissement à l'Oligocène inférieur (+ 361 ka, échantillon CDB1-799, Figure IV-C.15) qui est enregistré par l'ensemble des méthodes.

Echantillon	cote (m)/ age (ka)	MAP (mm) d'après les équations de transfert d'Utesher	CMT (°C) d'après les équations de transfert d'Utesher	MAAT (°C) d'après les équations de transfert d'Utesher	MAAT (°C) calculé d'après les équations de calibration de : Weijers et al., 2007	MAAT (°C) calculé d'après les équations de calibration de : Peterse et al., 2012
CDB1-711	151.41/ 1234	1100 - 1400	8 - 10	17	15.4	17.8
CDB1-799	188.86/ 361	1100 - 1150	5 - 6	15 - 17	14.2	16.6
CDB1-840	206.64/ -122	1100 - 1320	3 - 8	17 - 20	25.2	27.4
CDB1-925	250.08/ -1260	1100 - 1320	8 - 10	17 - 20	15.1	16.0

a



b

Figure IV-C.15 Comparaison des températures obtenues par a) La méthode de coexistence d'espèces végétales (Utescher, *comme. pers*.) et b) Les GDGTs. CMT pour Cold Month Temperature; MAT pour Mean Annual Temperature et MAAT pour Mean Annual Air Temperature

Ces constats permettent de valider les gammes de température absolues calculées et de préciser que ces températures obtenues sont attribuables à celles des MAAT. Les points importants à retenir pour notre étude paléoclimatique sont :

1) Les températures sont plus élevées durant l'Eocène qu'à l'Oligocène, et présentent même des valeurs très élevées atteignant 25 °C à la fin du Priabonien supérieur ;

2) Quatre refroidissements sont enregistrés, dont deux majeurs à -2100ka et à +130 ka et deux autres de forte amplitude mais marqués seulement par 1 ou 2 points à -1250 ka ; -600 ka et -100 ka.

C.3.2. Evolution des conditions hydrologiques

L'évolution des conditions hydrologiques est retracée par l'interprétation du δ^2H des *n*-alcanes. Il est en effet rapporté qu'il existe une très bonne corrélation entre la quantité de précipitations et le δ^2H des *n*-alcanes provenant des feuilles de végétaux supérieurs (Sachse *et al.*, 2012). Classiquement, c'est le δ^2H du *n*-C_{29} ($\delta^2H_{n\text{-}C29}$), produit par les végétaux supérieurs qui est utilisé pour

discuter de l'évolution des conditions hydrologiques car c'est le *n*-alcane le plus abondant (Sachse *et al.,* 2012). En revanche, les fortes concentrations en *n*-C_{27} ($\delta^2H_{n\text{-}C27}$) nous incitent à également prendre en compte le δ^2H de ce *n*-alcane. Les évolutions du δ^2H du *n*-C_{25} ($\delta^2H_{n\text{-}C25}$) sont également étudiées pour approcher la relation évaporation/précipitation. En effet, les *n*-alcanes à chaînes moyennes sont produits principalement par des plantes émergentes ou aquatiques (Ficken *et al.,* 2000). Or ces plantes vivant « les pieds dans l'eau » sont moins affectées par l'évapotranspiration. Le δ^2H des *n*-alcanes produits par ces plantes est donc plus bas que celui des *n*-alcanes des plantes terrestres (Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Sachse *et al.,* 2004 ; Mügler *et al.,* 2008). Aussi, la différence entre le $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ et le $\delta^2H_{n\text{-}C25}$ permet d'approcher le budget évaporation/précipitation (Mügler *et al.,* 2008 ; Sachse *et al.*, 2012 ; Figure IV-C.16).

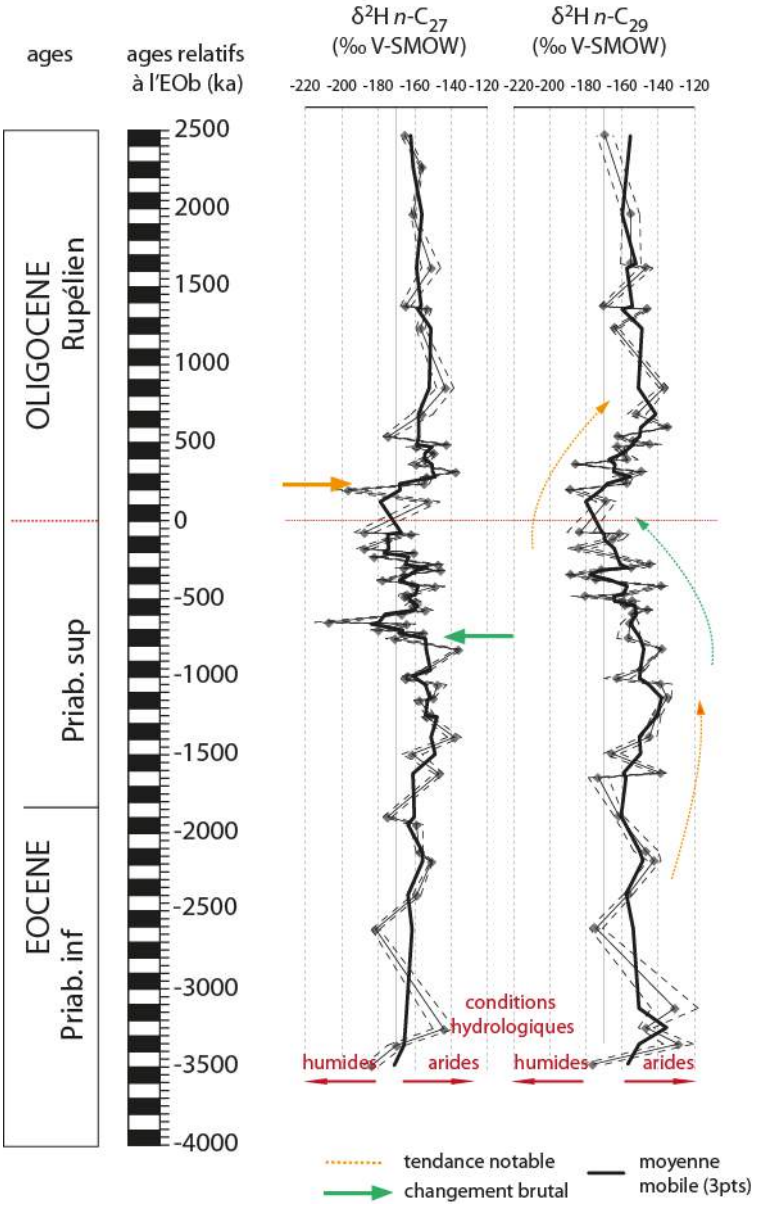


Figure IV-C.16 Evolutions des conditions hydrologiques déduites des variations du δ^2H *n*-C_{27} et du δ^2H *n*-C_{29}.

C.3.2.1. Interprétation du signal δ^2H

Les évolutions du δ^2H des *n*-alcanes présentent de fortes variations d'amplitude (de - 200 à - 140 ‰ ; **Figure IV-C.17)** sur l'enregistrement. L'appauvrissement en deutérium peut être interprété comme une augmentation de l'humidité (augmentation des précipitations et/ou diminution de l'évaporation). En effet, à une altitude constante et à une distance de la source constante, plus la quantité de précipitation augmente, plus l'eau des précipitations s'appauvrit en D. Les valeurs élevées du δ^2H peuvent ainsi être interprétées comme reflétant de grandes quantités de précipitations annuelles et les valeurs plus faibles comme des précipitations moins abondantes au cours de l'année. Les $\delta^2H_{n\text{-}C27}$ et $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ présentent des tendances semblables, marquées par une légère baisse des conditions humides depuis le Priabonien inférieur jusqu'au milieu du Priabonien supérieur, puis des conditions plus humides durant la fin du Priabonien supérieur et la base du Rupélien. Enfin, est remarquée une diminution de l'humidité depuis la limite Eocène-Oligocène qui prévaut durant tout le reste du Rupélien.

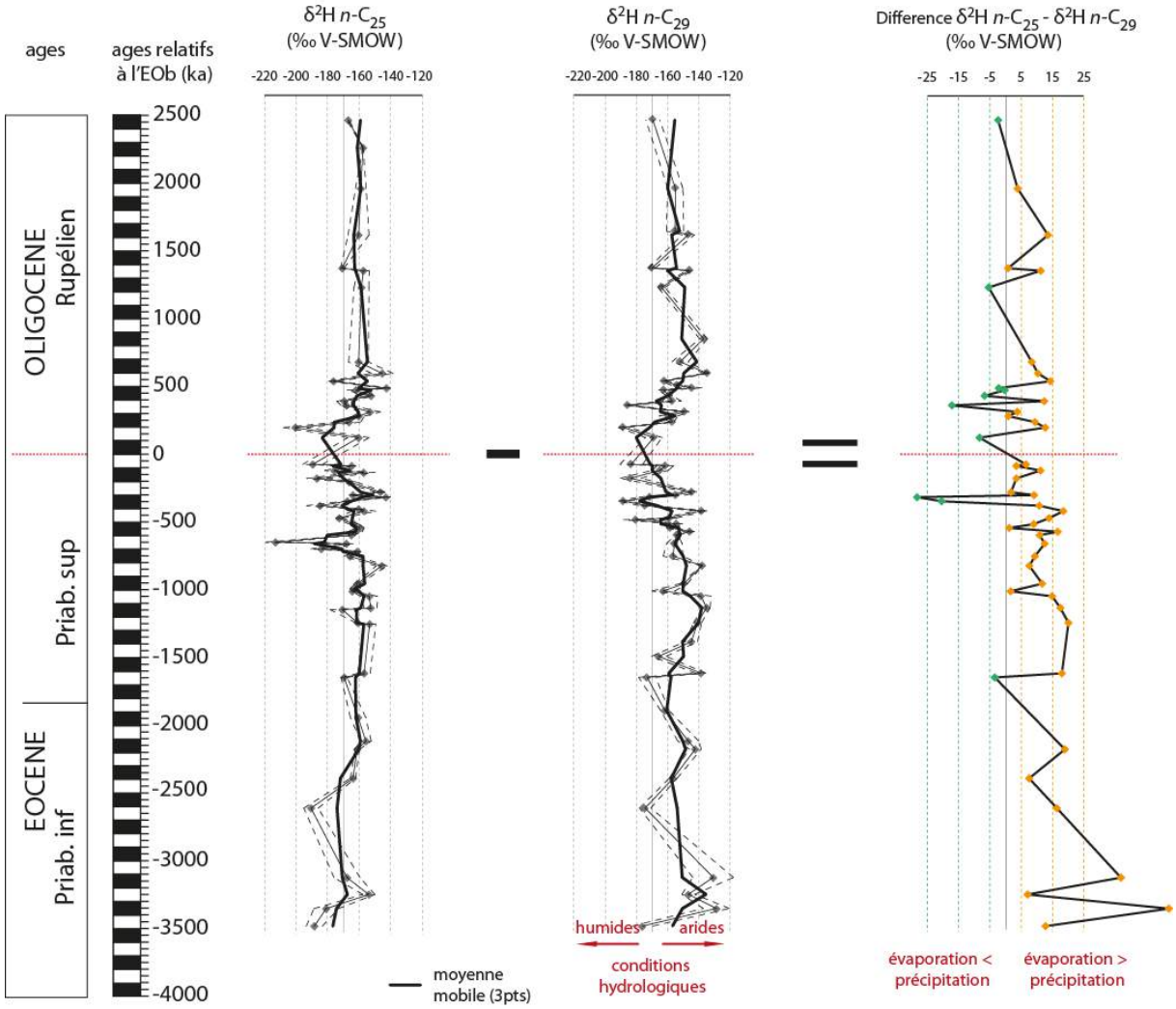


Figure IV-C.17 Bilan évapotranspiration-précipitation calculé à partir de la différence entre le $\delta^2H_{n\text{-}C25}$ et le $\delta^2H_{n\text{-}C29}$.

La confrontation des $\delta^2H_{n\text{-}C27}$ et $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ avec le $\delta^2H_{n\text{-}C25}$ utilisés pour déduire le budget précipitation/évaporation (**Mügler *et al.*, 2008 ; Sachse *et al.*, 2012**) montre des conditions plus sèches durant le Priabonien inférieur jusqu'a -350 ka avant la limite EOb puis une transition brutale vers des précipitations supérieures à l'évaporation entre -300ka et +500 ka. Enfin, durant le reste du Rupélien, les conditions hydrologiques indiquent un bilan plus proche de 0.

C.3.2.2. Discrimination des effets température/hydrologie

Bien que ces premières interprétations soient informatives, elles peuvent être critiquées. En effet, la relation entre δ^2H des *n*-alcanes et conditions hydrologiques peut également être influencée par des changements de végétation et par la température (**West *et al.*, 2007**). L'objectif du travail présenté dans cette partie est de déconvoluer le δ^2H *n*-alcanes des effets de températures et de communautés végétales.

C.3.2.2.1. Effet du type de plante sur le δ^2H des *n*-alcanes

La différence entre le δ^2H des n-alcanes et le δ^2H des précipitations est fortement contrôlé par le type de plante productrice (**Chikaraishi et Naraoka, 2003 ; Bi *et al.*, 2005**). Or dans notre enregistrement, il existe de fortes variations d'assemblages végétaux, détectées, entre autres, par les variations du contenu palynologique, des biomarqueurs, de l'ACL et du $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes.

Il est possible de calculer la part du fractionnement isotopique due aux changements d'assemblages végétaux. En effet, **Bi *et al.* (2005)** montrent qu'il existe une corrélation linéaire entre le $\delta^{13}C$ et le δ^2H des *n*-alcanes, et que cette corrélation est dépendante du mode de fixation du CO_2 (plantes en C3, en C4, CAM). Dans notre enregistrement, seules des plantes en C3 ont été détectées, (**Meyers et Lallier-Vergès, 1999**, cf. **Partie III-A.5**).

La part du fractionnement isotopique de l'hydrogène des *n*-alcanes due aux variations végétales de plantes en C3 est donc calculée suivant la relation établie par **Bi et *al.* (2005)** comme suit :

$$\delta^2H = \delta^{13}C \times 12.3 + 262.8$$

La part de ce fractionnement est soustraite du $\delta^2H_{n\text{-}C29}$. Ce fractionnement non négligeable va être fortement imprimé dans la nouvelle évolution du δ^2H. En effet, les tendances générales sont beaucoup moins marquées que dans le $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ et seules les aridifications à -1750 ka et à la limite Eocène-Oligocène semblent ressortir (**Figure IV-C.18.a**).

C.3.2.2.1. Effet de la température sur le δ^2H des *n*-alcanes

Un deuxième facteur influençant le fractionnement peut également être soustrait : il s'agit de la température. Il est bien connu que la température influence la composition isotopique des eaux de précipitations (**Daansgard, 1964 ; Huang *et al.*, 2002**). En effet, plus la température augmente, plus la distillation de Rayleigh depuis les basses vers les hautes latitudes augmente ce qui entraîne un enrichissement de l'eau en isotope lourds. De plus, la température sur le lieu de précipitation joue également un rôle sur la condensation de la phase vapeur. Des valeurs élevées de $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ peuvent donc refléter des températures élevées. La part du fractionnement isotopique résultant de l'impact

de la température sur le δ^2H des eaux de précipitations est calculée à partir de l'équation de **Daansgard (1964)** comme suit :

$$\delta^2H = T°C \times 5.6 - 100$$

La part de ce fractionnement est plus faible que celle résultant du fractionnement dû au type de plante. Cependant, il reste important. D'ailleurs, d'autres auteurs ont déjà proposé d'utiliser cette correction pour accéder au δ^2H des précipitations à partir du δ^2H de *n*-alcanes (**Zhuang *et al.*, 2014**). Lorsque ce nouveau fractionnement est soustrait du $\delta^2H_{n\text{-C29}}$, il accentue des évolutions déjà bien marquées. En effet, la tendance vers l'augmentation des conditions humides au cours du Priabonien supérieur, puis la baisse de celles-ci à la base du Rupélien est accentuée (**Figure IV-C.18.b**).

C.3.2.2.1. Evolution des conditions hydrologiques

L'évolution des conditions hydrologiques peut être retracée par la soustraction des effets de l'assemblage végétal et de la température, sur le $\delta^2H_{n\text{-C29}}$. N'ayant pas les mêmes résolutions sur les deux signaux de végétation et de température, une interpolation statistique des courbes a été réalisée. Les deux courbes interpolées ont ensuite été soustraites à la courbe du $\delta^2H_{n\text{-C29}}$. Le signal ainsi déconvolué (appelé $\delta^2H_{n\text{-C29décon}}$) présente des variations de fortes amplitudes, cette fois-ci interprétables en termes stricts de périodes plus sèches/plus humides. Les tendances générales notables sont une augmentation de l'humidité jusqu'à la limite Priabonien inférieur-Priabonien supérieur, suivie par un épisode d'aridification à la base du Priabonien inférieur. Ensuite, depuis -1300 ka jusqu'à -100 ka, une augmentation marquée et progressive de l'humidité. Enfin deux épisodes d'aridification marqués à -100 ka et entre -50 et +100 ka peuvent être identifiés. Les conditions sont ensuite relativement arides durant le Rupélien et présentent un pic d'aridité plus marquée à +600 ka.

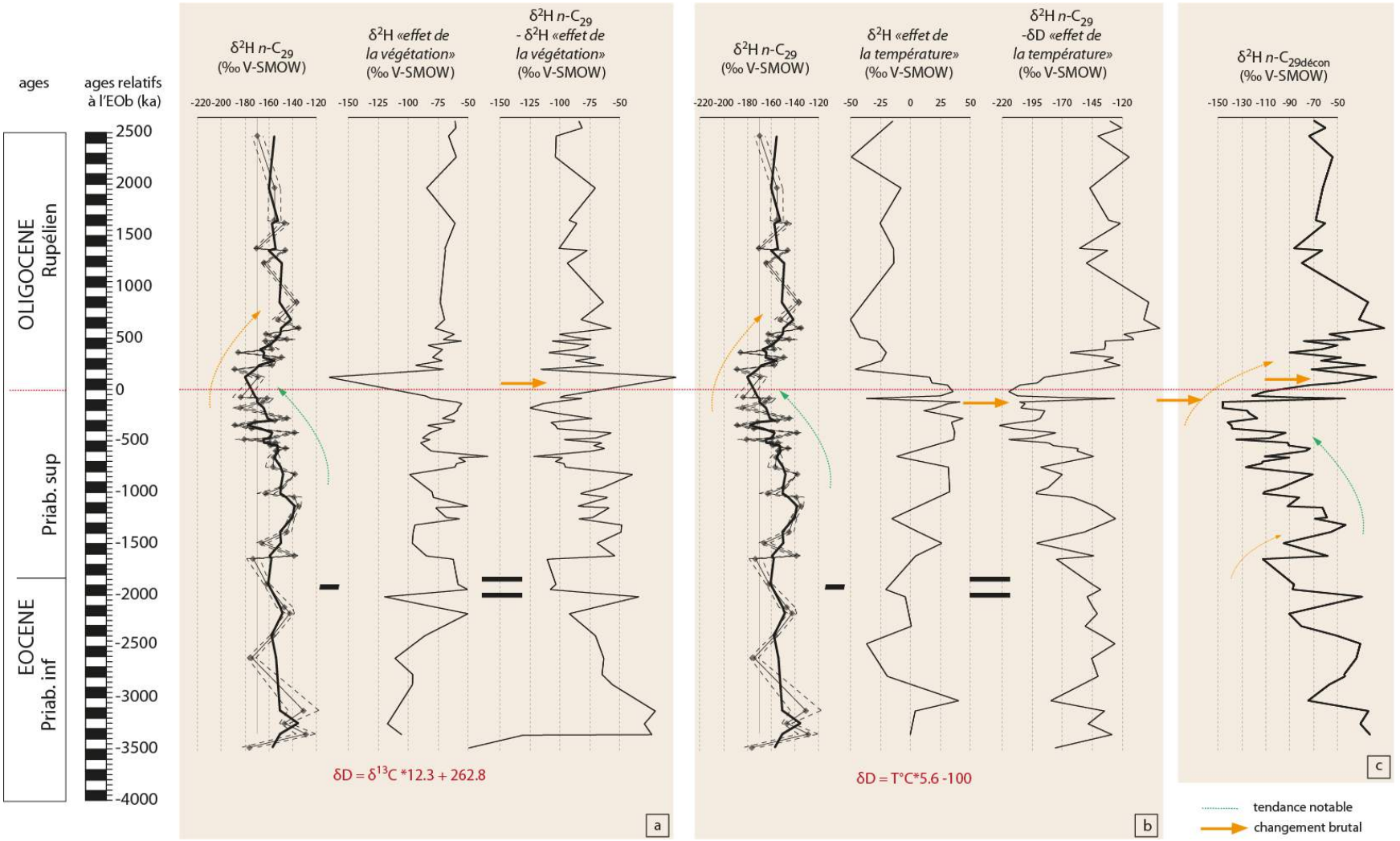


Figure IV-C.18 Déconvolution du signal δ2Hn-C29. a) Déconvolution de la part imputable aux variations de la végétation ; b) Déconvolution de la part attribuable au fractionnement dû aux variations de température ; c) Evolution du δ2Hn-C29décon après soustraction des effets de la végétation et de la

C.3.3. Discussion de la déconvolution des évolutions hydrologiques et critiques de la méthode

C.3.3.1. Pertinence de la déconvolution : comparaison du signal brut ($\delta^2H_{n\text{-}C29}$), du signal déconvolué ($\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$), du signal $\delta^{15}N$ et palynologique

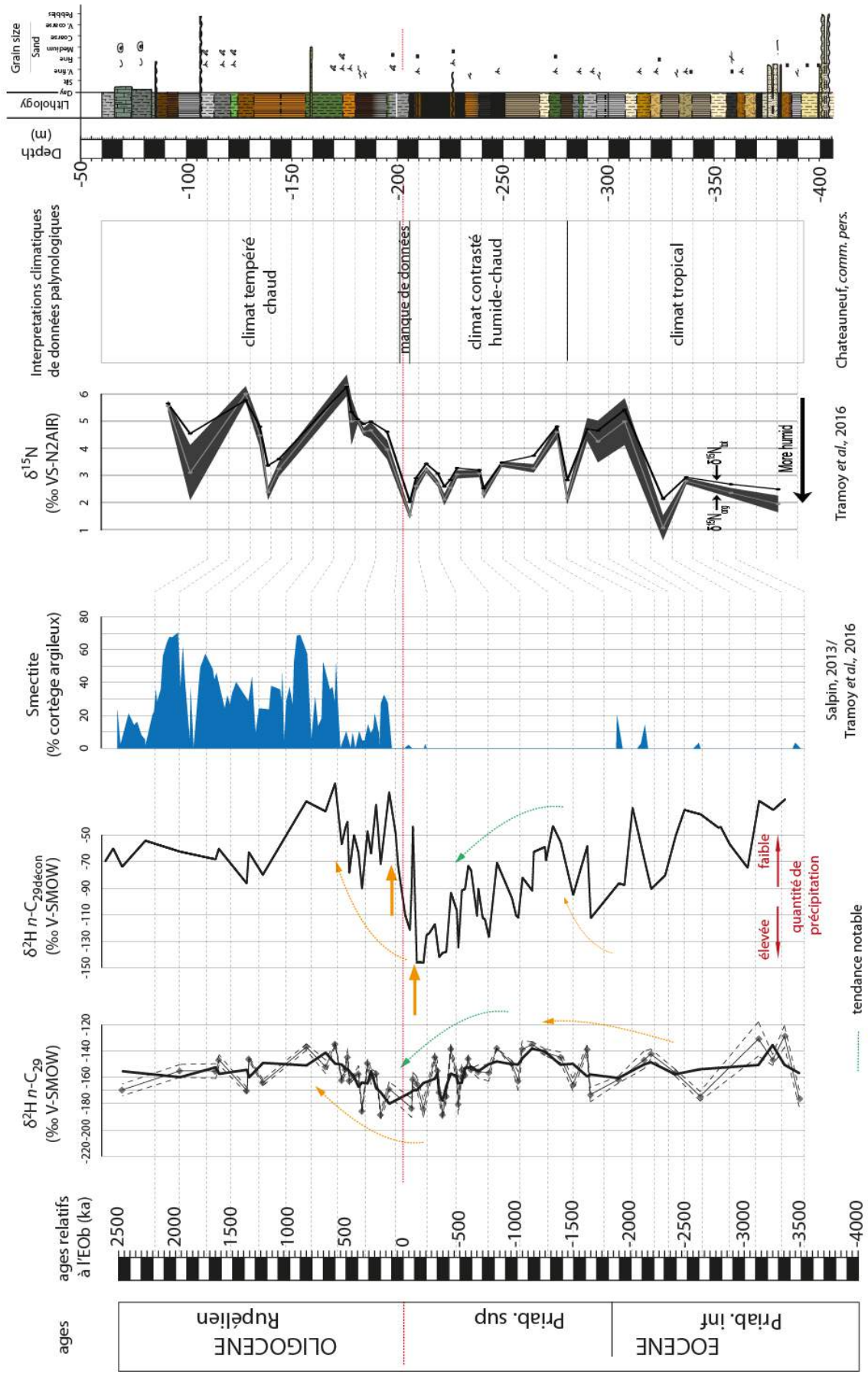
Nous notons que même si les amplitudes sont très marquées, les tendances générales du signal $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ sont conservées. En effet, l'aridification du début du Priabonien supérieur, suivie par l'augmentation de l'humidité jusqu'à la fin du Priabonien supérieur sont semblables. Il en est de même pour l'existence, au Rupélien, de conditions plus arides, relativement au Priabonien. Cependant la différence importante réside dans la position de l'aridification enregistrée durant la transition Eocène-Oligocène : sur le signal $\delta^2H_{n\text{-}C29}$, elle se marque durant la base du Rupélien et est assez progressive alors que sur le $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$, elle est brusque et s'enregistre en 2 étapes : la première à la fin du Priabonien supérieur (-100 ka) et la seconde à la base du Rupélien (entre +50 et +100 ka, **Figure IV-C.19**) ;

La comparaison entre le $\delta D_{n\text{-}C29}$et $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$ avec le $\delta^{15}N$ produit par **Tramoy *et al.* (2016)** sur les échantillons de cet enregistrement montre de fortes similitudes. En effet, les variations de $\delta^{15}N$ sont interprétées comme résultant de variations d'humidité. Elles montrent une légère augmentation de l'humidité au Priabonien supérieur, suivie par une diminution assez rapide de l'humidité au début du Rupélien. Cette évolution rapide vers des conditions plus arides, enregistrée à la fois dans le $\delta^{15}N$ et le $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$, appuie pour l'utilisation du $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$ et à la place de celle du $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ (**Figure IV-C.19**) ;

Enfin, la comparaison avec les interprétations paléoclimatiques des données palynologiques nous montre qu'il existe un changement notable dans les conditions hydrologiques à la limite EO. En effet, une aridification se met en place. J.-J. Châteauneuf (***comm. pers***) constate à la toute fin du Priabonien et au début du Rupélien (entre -196,24 m et -195,08, soit en âges relatifs à l'EOb entre +120,5 ka et + 201,90 ka, un court intervalle nommé « épisode à *Vanwikei* » (**Bauer *et al.*, 2016**) caractérisé par une très mauvaise préservation des pollen. Il attribue cette mauvaise préservation à un évènement sec, enregistré à l'échelle du Bassin de Paris (dans les marnes Blanches de Pantin, **Châteauneuf, 1980**). Cet évènement peut coïncider avec la brusque aridification, enregistrée dans le signal du δ^2H *n*-$C_{29décon}$ (**Figure IV-C.19**).

Page suivante :

Figure IV-C.19 Comparaison des évolutions de $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ et du $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$ avec les variations du signal $\delta^{15}N$.


ages
EOCENE
Priab. inf
Priab. sup
OLIGOCENE
Rupélien
ages relatifs à l'EOb (ka)
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2500
-3000
-3500
-4000
δ2H n-C29 (‰ V-SMOW)
-120
-140
-160
-180
-200
-220
δ2H n-C29décon (‰ V-SMOW)
-50
-70
-90
-110
-130
-150
faible
quantité de précipitation
élevée
tendance notable
changement brutal
Smectite (% cortège argileux)
0
20
40
60
80
Salpin, 2013/ Tramoy et al., 2016
δ15N (‰ VS-N2AIR)
1
2
3
4
5
6
More humid
Tramoy et al., 2016
Interpretations climatiques de données palynologiques
climat tempéré chaud
manque de données
climat contrasté humide-chaud
climat tropical
Chateauneuf, comm. pers.
Depth (m)
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-350
-400
Lithology
Grain size
Clay
Silt
V. fine
Fine
Medium
Coarse
V. coarse
Pebbles
Sand

C.3.3.2. Limites de la méthode utilisée

Cette proposition de déconvolution novatrice doit être cependant être encadrée. En effet, plusieurs remarques peuvent être faites :

- le δ^2H *n*-alcanes est influencé par de nombreux autres facteurs, dont la température et le type de végétation. Bien que la température ait une part plus faible que celle due au type de plante, son fractionnement n'en reste pas moins important. Elle intervient durant le fractionnement de l'eau de source des précipitations, puis dans les phénomènes d'évapotranspiration : aussi, notre calcul tient compte uniquement du fractionnement isotopique réalisé lors de la formation des eaux de précipitation. Le type de végétation est également un paramètre influençant le δ^2H *n*-alcanes. Or il est difficile de savoir quelles sont les degrés d'influence de chacun de ces paramètres. Dans cette proposition de déconvolution, les impacts relatifs des deux effets sont comptabilisés avec le même degré d'influence ;
- pour réaliser ces calculs, une interpolation statistique des courbes (à très haute résolution) a dû être effectuée. La soustraction suite à l'interpolation des courbes a eu pour effet de « créer » mathématiquement des points. Les valeurs de ces points représentent des valeurs moyennes, aussi, cette nouvelle évolution du signal δ^2H est une évolution moyennée.

L'étude de l'évolution des signaux δ^2H *n*-alcanes et la déconvolution du $\delta^2H_{n\text{-}C29}$ nous montre que le Priabonien est globalement marqué par des conditions humides avant d'être impacté par une brutale aridification, certainement en deux étapes bien marquées à -100 ka et entre +50 et +100 ka.

C.4. Impact du climat sur l'environnement de dépôt et sur l'évolution de la végétation

L'évolution des conditions climatiques est maintenant comparée aux changements d'environnement de dépôt, et aux évolutions de la végétation.

C.4.1. Comparaison des évolutions climatiques à celles de l'environnement de dépôt et aux signaux minéralogique et palynologique

C.4.1.1. Comparaison des évolutions climatiques avec les environnements de dépôt

L'évolution de l'environnement de dépôt est cohérente avec celle du climat. En effet, la mise en place de dépôts marécageux, riches en MO et présentant de fortes concentrations en *n*-alcanes, entre -1100 ka et -100 ka, coïncide avec les conditions climatiques humides et chaudes qui se mettent en place dès -1300 ka (Figure IV-C.20). A partir de -100 ka, les environnements de dépôt riches en MO disparaissent et laissent place à des dépôts majoritairement pauvres en MO, en majorité lacustres, et ce, jusqu'au sommet de l'enregistrement. Ce changement brutal d'environnement coïncide avec la première aridification qui intervient vers -100 ka et coïncide également avec un rapide refroidissement. Bien que l'intervalle soit globalement humide, on y

observe les plus fortes concentrations en HAP, issus de la combustion de végétaux (Hossain et *al.*, 2013). Les fortes concentrations de ces indices de feux suggèrent l'existence d'une saison relativement sèche, en dépit des indices d'humidification globale du climat (faibles valeurs du $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$, cf. Partie IV-C.3) ou bien, compte tenu de l'accumulation organique dans ces environnements de type tourbières, d'auto-combustions probables en contexte de forte production organique.

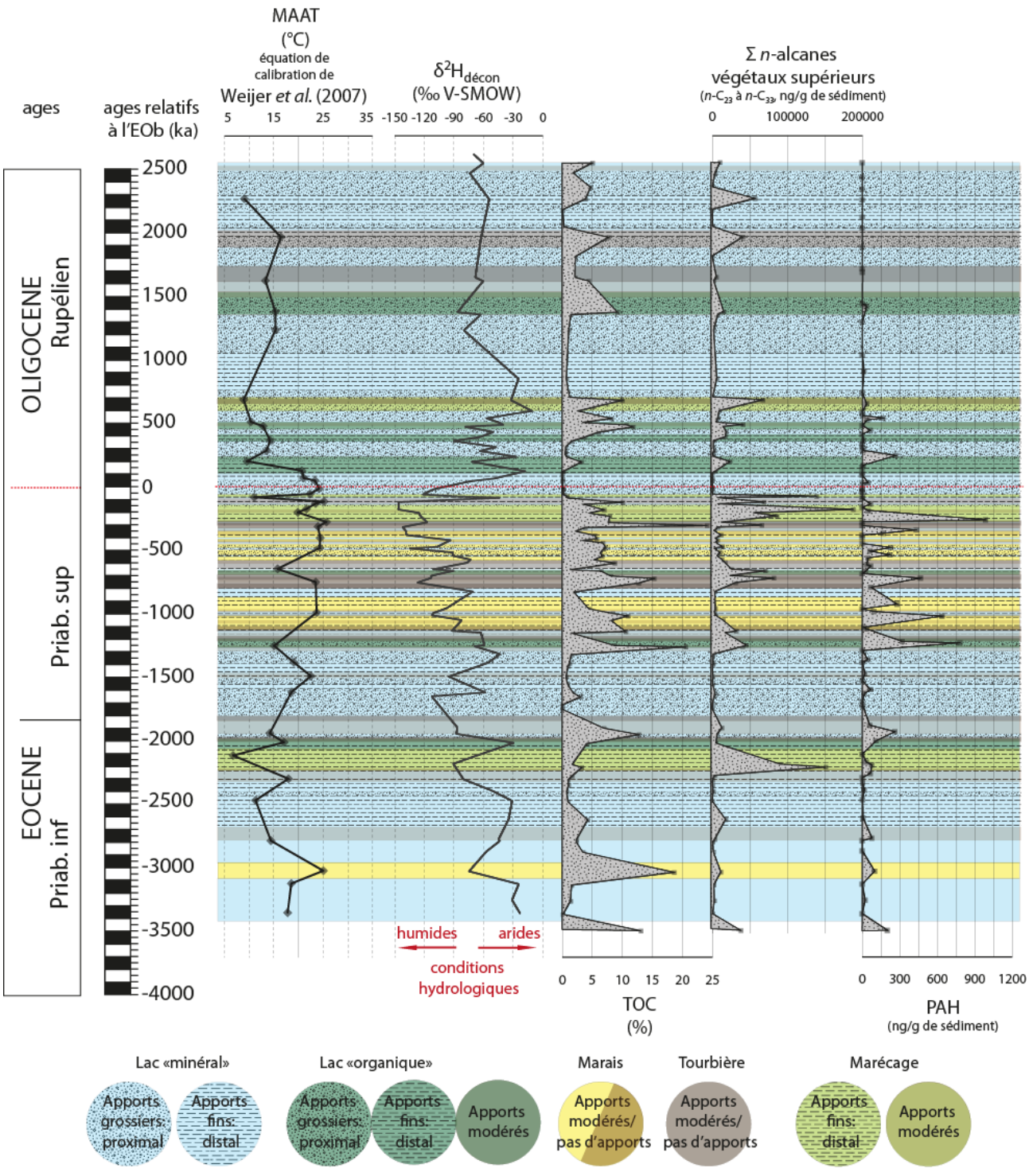


Figure IV-C.20 Comparaison de l'évolution des conditions climatiques avec celle des environnements de dépôt.

C.4.1.2. Comparaison des évolutions climatiques avec le signal minéralogique

Les fortes valeurs en quartz entre la base de l'enregistrement et -1300 ka peuvent être expliquées par les changements de température et de conditions hydrologiques et par les changements d'environnement de dépôt. Les abondances relatives en quartz augmentent en parallèle de l'augmentation de la sécheresse. Ces interprétations semblent contredire celles de Salpin (2012) reprises par Tramoy *et al.* (2016) qui proposent que les apports en quartz reflètent des fluctuations d'apports fluviatiles, et traduisent des augmentations des conditions humides.

La mise en place de l'intervalle humide et chaud à partir de -1300 ka coïncide avec une baisse brutale de la concentration en quartz (de 50% à 20%, Figure IV-C.21) qui subsiste jusqu'à +200 ka. Deux hypothèses que nous ne pouvons à ce stade d'étude écarter peuvent être avancées pour expliquer ces faibles concentrations en quartz : 1) les conditions marécageuses sont défavorables au dépôt du quartz et/ou le quartz n'est pas apporté dans cet environnement ; 2) Le quartz n'est pas remobilisé des sols pour être transporté jusqu'au site de sédimentation.

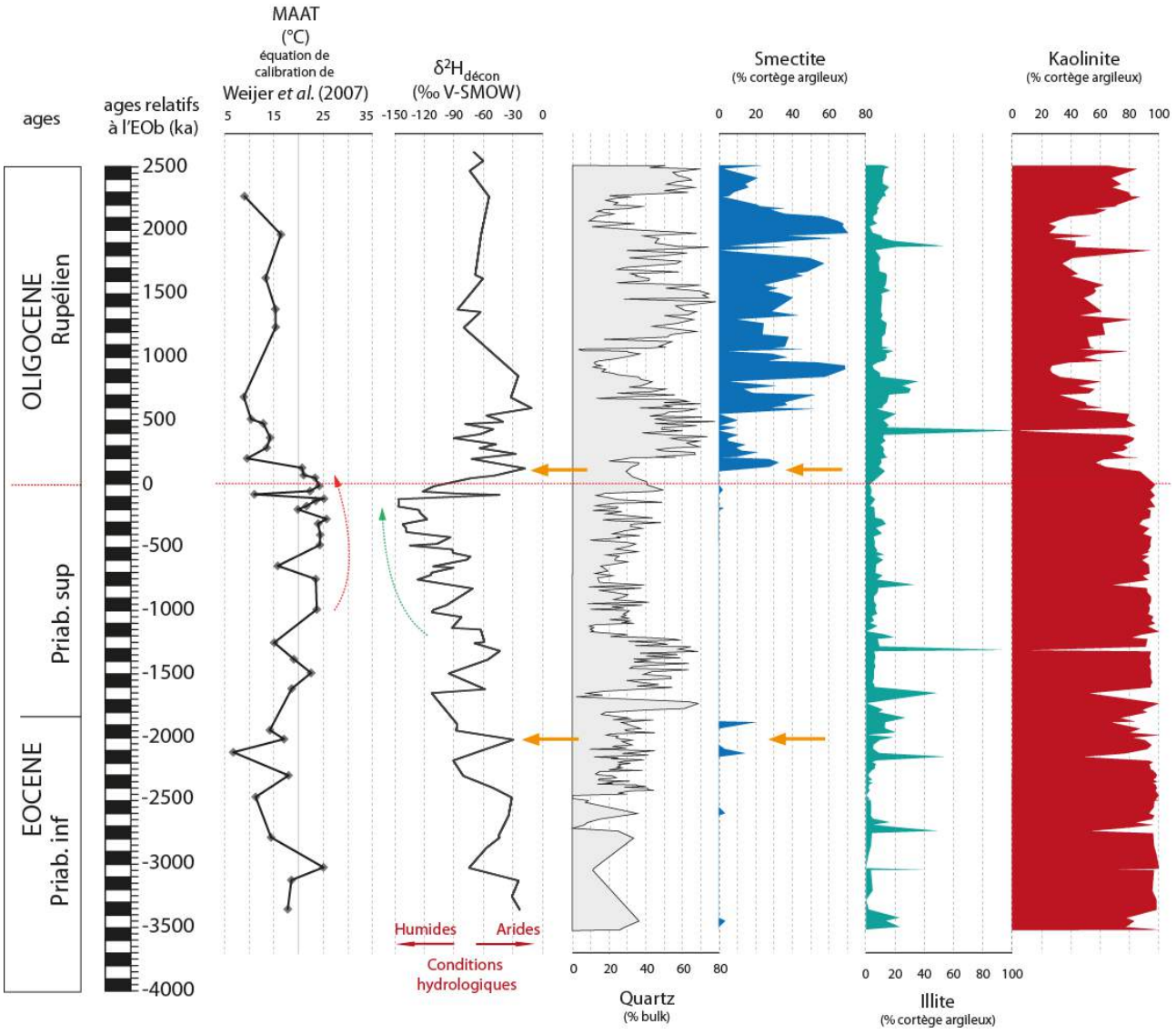


Figure IV-C.21 Comparaison des conditions climatiques avec la distribution des cortèges argileux et du quartz.

L'augmentation du quartz à 200 ka est, en revanche, concordante avec le refroidissement brutal que nous avons détecté. Après 200 ka, les pourcentages relatifs en quartz montrent des fluctuations dessinant deux cycles de moyenne fréquence d'environ 1,2 Ma. Ces fluctuations ne s'expliquent pas par les variations de nos paramètres climatiques. Ces deux cycles s'enregistrent également dans le signal de la kaolinite. La kaolinite, comme le quartz et la smectite montrent des dynamiques très différentes entre l'Eocène et l'Oligocène. En effet, la kaolinite ne présente pas de fortes variations durant l'Eocène et ce jusqu'à l'extrême base de l'Oligocène où cette argile voit son abondance chuter.

C.4.2. Comparaison des évolutions climatiques à celles de la végétation

C.4.2.1. Impacts du climat sur la végétation

La comparaison des évolutions des conditions climatiques et celles des grands groupes de végétaux montre que ces dernières ne s'expliquent pas, ou peu, par les variations du climat (**Figure IV-C.22**). En effet, les changements de la dynamique végétale à basse et haute fréquence ne correspondent pas à des variations équivalentes de la température ou des conditions hydrologiques et ne semblent donc pas le reflet de changements climatiques. Seule la forte abondance de marqueurs de gymnospermes entre -1650 ka et – 700 ka peut être expliquée par des conditions moyennement sèches alors que cette abondance décroit lors des conditions plus humides relevées entre – 1300 ka et -100 ka.

C.4.2.2. Recherche de niveaux seuil climatiques expliquant les variations de végétation

L'absence de corrélation linéaire entre l'évolution du climat telle que reconstruite par nos proxies et celle des grands groupes de végétaux est illustrée dans la **Figure IV-C.23.a.** L'absence de corrélation linéaire n'élimine pas, bien entendu, tout lien de cause à effet. Par exemple il est envisageable que les relations végétation/climat soient définies par des effets de « niveaux seuils » qui ont été testés (**Figure IV-C.23.b**).

Les valeurs des paramètres climatiques obtenues pour les échantillons les « plus riches » et les « plus pauvres » en biomarqueurs d'un groupe de végétal (fougères, gymnospermes et angiospermes) ont été comparées aux valeurs moyennes des paramètres climatiques sur l'ensemble de l'enregistrement. Pour chaque indice de végétation comparée, (ACL, If_{ern}, I_{angio} et I_{gymno}), les valeurs minimales, maximales, les moyennes et les premiers et troisièmes quartiles symbolisés par des boites à moustaches ont été comparées aux valeurs de température et de conditions hydrologiques. Les résultats montrent que les températures peuvent être mises en relation avec l'ACL. Les valeurs les plus élevées d'ACL correspondent bien à des valeurs élevées de températures : entre 17,1°C et 21,1°C avec une moyenne à 18,5°C, alors que le jeu de données complet correspond à des températures comprises entre 14,2°C et 23,1°C avec une moyenne de 17,9°C. Ceci montre que les échantillons présentant davantage de *n*-alcanes à longues chaines sont liés à des températures élevées. En ce qui concerne les conditions hydrologiques, l'ACL présente des valeurs faibles corrélées à des $\delta^2H_{n\text{-}C29décon}$ faibles et des valeurs élevées corrélées à des $\delta^2H_{nC\text{-}29décon}$ élevées. Ceci signifie que les longues chaines de *n*-alcanes sont liées à des conditions sèches, tandis que les courtes chaines sont liées à des conditions humides. Ce résultat est en accord avec les travaux d'**Eglinton *et al.* (1962, cf. Partie II-A.3.1)**.

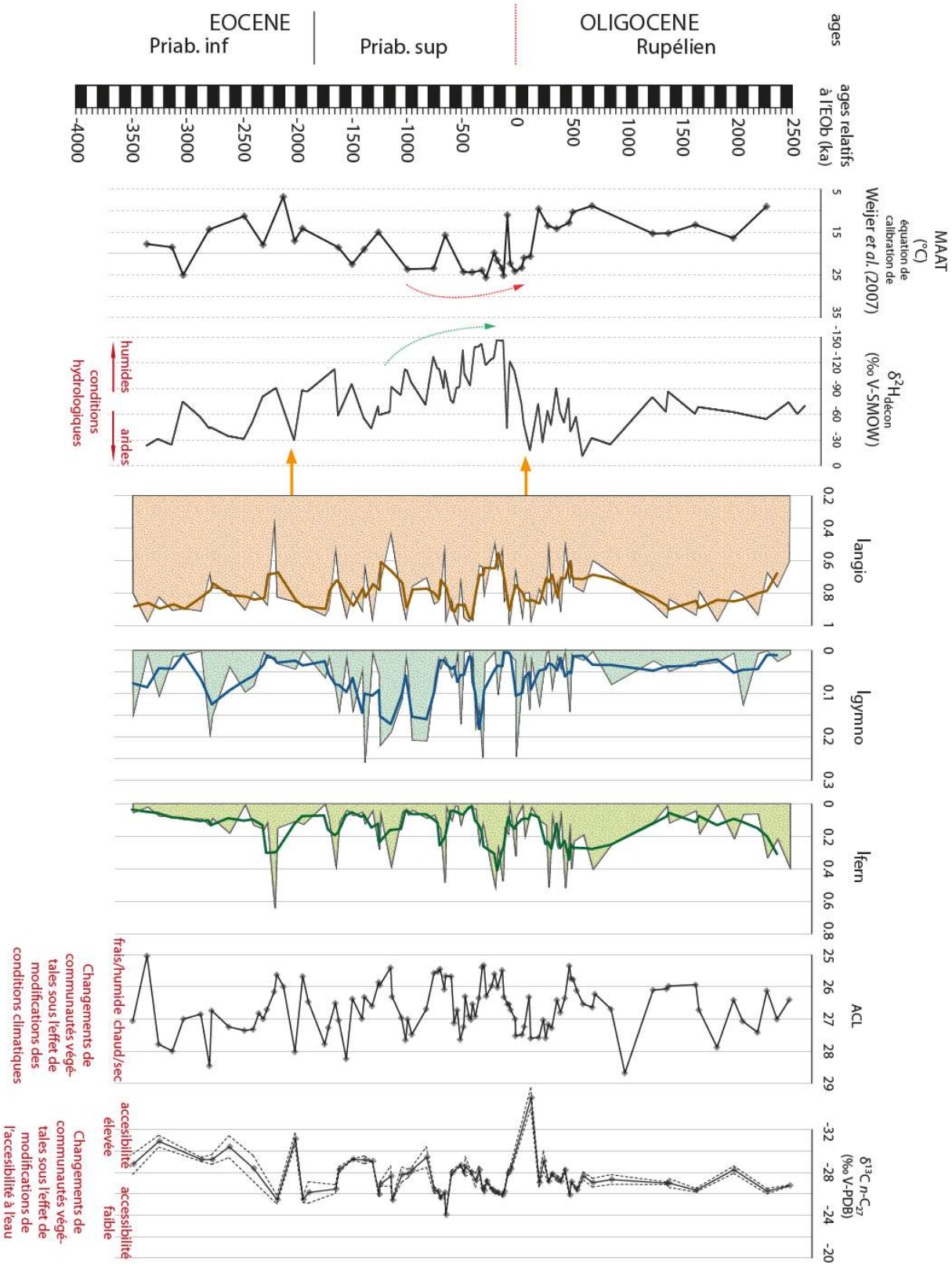


Figure IV-C.22 Comparaisons de l'évolution des indices de végétation avec celle les conditions climatiques.

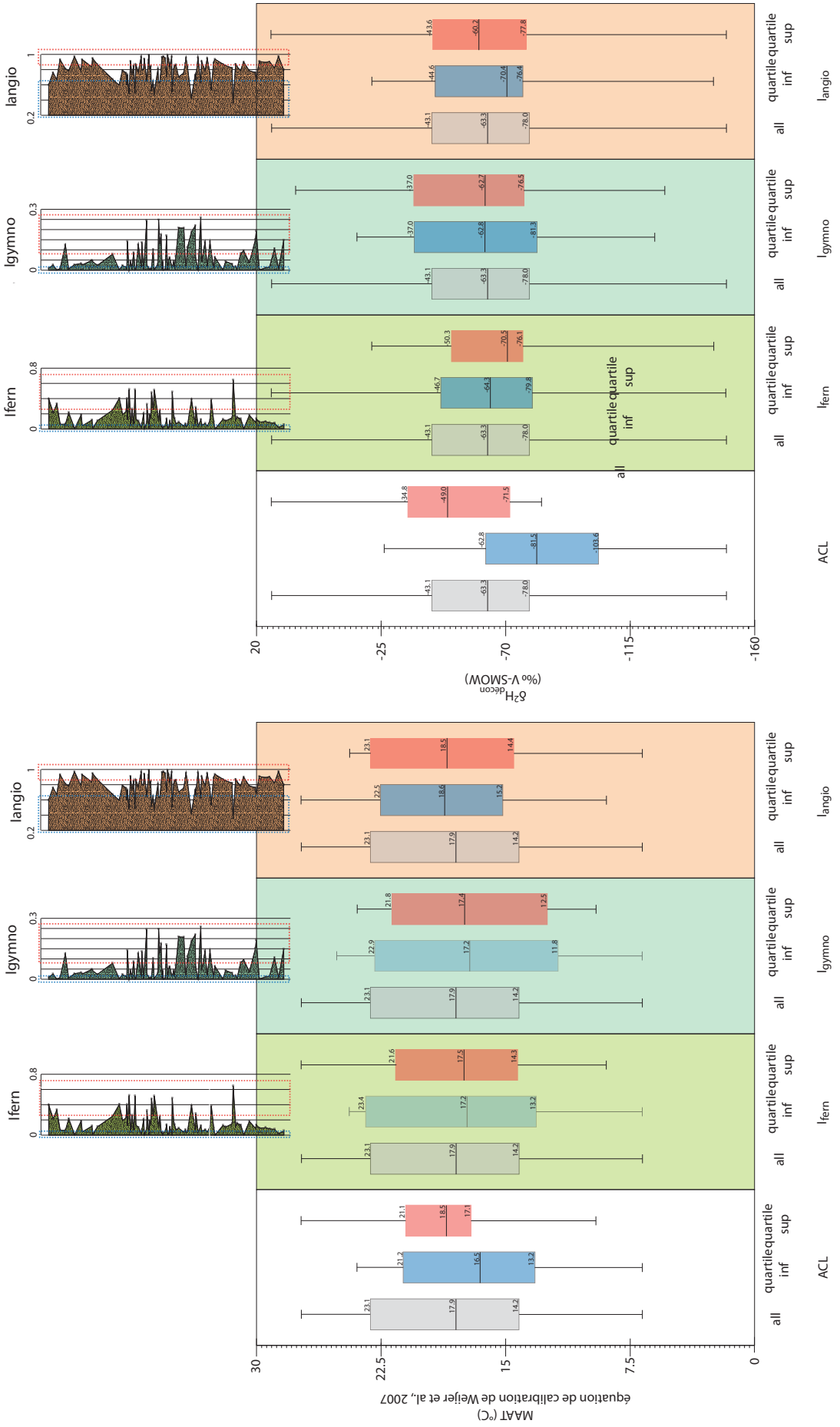


Figure IV-C.23 Distribution des indices de végétation suivant les températures et les conditions hydrologiques.

C.4.2.3. Mise en place de l'Intervalle de Transition Environnementale (ITE) fini-Priabonien

Bien que le lien direct entre évolution de la végétation et évolution des paramètres climatiques ne soit pas évident, il est important de souligner que la mise en place de l'intervalle marqué par des fluctuations de forte amplitude et de forte fréquence de la végétation (cf. **Partie V-C.1**) correspond à la mise en place des conditions chaudes et humides, entre -1300 ka et +200 ka.

Les variations d'ACL et de $\delta^{13}C$ sont liées aux types de végétation (**Rommerskirchen et *al.,* 2003 ; Leider *et al.,* 2013**) et sont sous contrôle des variations des conditions hydrologiques (**Farquhar *et al.,* 1989**). Sur l'intervalle -1300 ka à +200 ka, l'ACL et le $\delta^{13}C$ ne suivent pas les évolutions du $\delta^{2}H_{nC29décon}$ (**Figure IV-C.24**). Ces différences d'évolution des paramètres peuvent être expliquées par la significativité même des paramètres. En effet, le $\delta^{13}C$, comme l'ACL, sont dépendants du type de plante tolérant un type donné de climat. En effet, plusieurs études ont montré que les plantes d'une même espèce, sous les mêmes conditions climatiques produisent des *n*-alcanes d'une longueur fixée et fractionnent de la même manière les isotopes du carbone au cours de l'année (**Eglinton *et al.* ; 1962 ; Eglinton et Hamilton, 1967 ; Schwark et al., 2002**). En revanche, le $\delta^{2}H$ des *n*-alcanes est impacté par le $\delta^{2}H$ de l'eau de pluie (**Sachse *et al.,* 2012**). Ce signal est acquis par la plante pendant sa croissance, c'est-à-dire pendant les périodes les plus humides de l'année. Le signal $\delta^{2}H$ peut donc être informatif des conditions hydrologiques régnant lors de la croissance/production de matière par la plante, donc d'une partie de l'année seulement alors que l'ACL est lié à des conditions hydrologiques annuelles. Lorsque l'on compare les évolutions du $\delta^{2}H$, de l'ACL et du $\delta^{13}C$, nous pouvons proposer que des valeurs faibles de $\delta^{2}H$ coïncidant avec des valeurs élevées d'ACL (et des valeurs faibles de $\delta^{13}C$), comme relevé à -700 ka ou à -200 ka, reflètent des conditions humides toute l'année. Au contraire, des élevées de $\delta^{2}H$ qui coïncident avec des valeurs faibles d'ACL (et élevées de $\delta^{13}C$), comme relevé à -500 ka ou à + 50 ka, peuvent refléter la mise en place de conditions plus sèches alternant avec une saison de forte pluie, et donc refléter la mise en place d'une saisonnalité.

Cette mise en place de saisonnalité est appuyée par l'enregistrement du développement des graminées sources de miliacine (**Figure IV-C.24**), du moins sur les intervalles présentant des températures élevées. C'est notamment le cas de l'augmentation progressive de la miliacine entre 0 et +100 ka durant des conditions à saisonnalité prononcées (ACL élevé, $\delta^{2}H$ faible). La disparition de la miliacine à +100 ka coïncide avec la chute des températures effective depuis +100 ka. Ces conditions climatiques particulières semblent donc être nécessaires au développement des graminées qui se développent également sur d'autres intervalles de l'enregistrement : entre -2600 ka et -2300 ka, entre -1900 ka et -1650 ka et entre +700 ka et +1250 ka et enfin entre +1600 ka et +2200 ka.

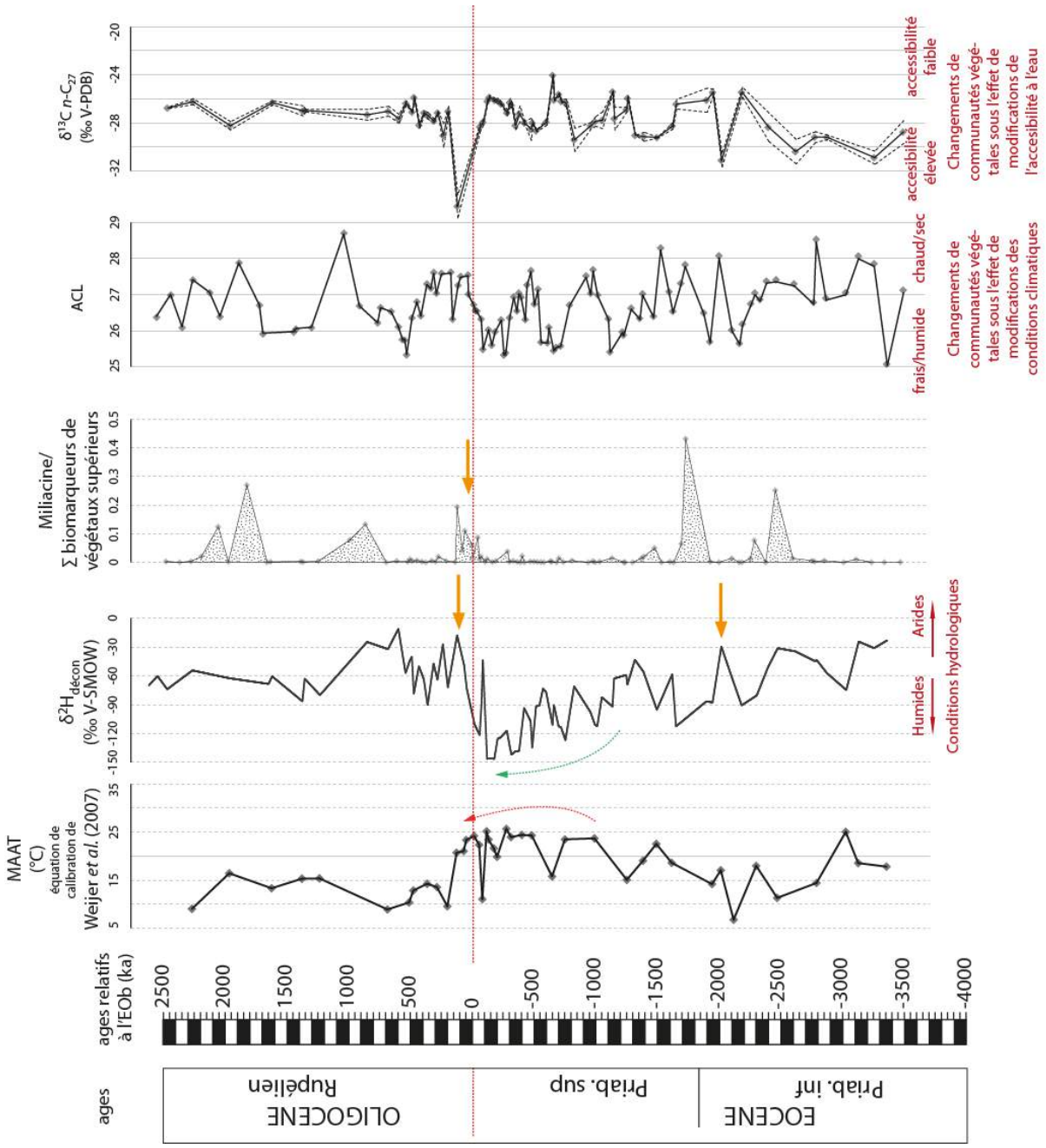


Figure IV-C.24 Comparaison de l'expression de la miliacine avec les indices du climat.

C.4.3 Conclusions et problèmes soulevés

L'impact direct du climat sur l'environnement de dépôt est relativement bien compris dans notre cas d'étude. La mise en place d'un climat humide et chaud a pour conséquence l'installation d'un environnement marécageux à la fin de l'Eocène. Au début de l'Oligocène, les variations climatiques brutales conduisent à la disparition de cet environnement marécageux et au développement de conditions lacustres franches (cf. **Partie IV-C.2**).

En revanche, l'impact du climat sur la végétation est moins évident à déceler. Les conditions hydrologiques ont sans doute eu un rôle dans le développement des gymnospermes. Les évolutions rythmiques de la végétation ne sont pas explicables linéairement par l'évolution des paramètres du climat. Ceci peut être expliqué par la mise en place de saisons plus contrastées durant la fin de l'Eocène. Une telle saisonnalité pourrait contraindre le développement de végétaux qui y sont sensibles sans que cela soit détectable dans l'évolution des paramètres du climat (température et conditions hydrologiques). L'anti-corrélation entre le δ^2H (conditions hydrologiques sur une période de l'année) et l'ACL (conditions hydrologiques durant toute l'année) pourrait ainsi refléter cette saisonnalité.

Conclusion du chapitre :

L'étude des variations de végétation montre qu'il n'existe pas de tendance générale dans l'évolution des groupes de fougères, d'angiospermes et de gymnospermes mais que des variations rythmiques dans les abondances de ces grands groupes de végétaux sont très bien marquées sur l'intervalle fini-Priabonien que nous nommerons par la suite « Intervalle de Transition Environnementale » (ITE). Les causes de ces évolutions sont alors recherchées dans l'évolution des paramètres du climat.

Les évolutions des environnements de dépôt montrent des alternances d'environnements riches en MO (marais et tourbières), d'environnements pauvres en MO (lacustre aéré). Il est remarqué que le Priabonien supérieur (fini-Priabonien, entre -1,2 Ma et la limite Eocène-Oligocène) est caractérisé par une alternance d'environnements de bordure de lac très riches en MO. Ces dépôts de marais singuliers ne sont enregistrés que sur cet intervalle.

Les évolutions des températures et des conditions hydrologiques montrent qu'après un épisode froid à -2100 ka de l'EOb, les températures augmentent et restent élevées durant l'intervalle fini-Priabonien. Ce réchauffement est suivi d'un refroidissement rapide à l'Oligocène inférieur puis d'un maintien des températures à une moyenne de 15°C. Concernant les conditions hydrologiques, les évolutions montrent une augmentation de l'humidité depuis la fin du Priabonien inférieur jusqu'à la fin du Priabonien supérieur. S'en suit une importante aridification à la base du Rupélien.

Enfin, la confrontation avec les environnements de dépôts montre que les dépôts de marais riches en MO se déposent durant l'intervalle chaud et humide fini-Priabonien. En revanche, la confrontation des évolutions du climat et des évolutions de la végétation ne permettent pas de comprendre les variations rythmiques enregistrées durant l'ITE. La mise en place d'un climat à saisons contrastés pourrait expliquer qu'il n'existe pas de lien direct entre évolution des paramètres climatiques et évolution des groupes végétaux.

D. Recherche des forçages climatiques à l'origine des changements enregistrés à Rennes

Des changements environnementaux (environnement de dépôt et végétation) et climatiques majeurs sont détectés au cours de l'Eocène supérieur et durant la transition entre l'Eocène et l'Oligocène. Comment expliquer que l'environnement de dépôt répond au climat enregistré par nos paramètres alors que la végétation ne répond pas directement au climat ? Existe-t-il plusieurs « climats » ? Par quel intermédiaire s'expriment ces climats ? A quelles échelles spatiales correspondent ces climats ?

Ce travail a pour objectif de déterminer quels sont les forçages à l'origine des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux enregistrés à Rennes et à quelle échelle spatiale se font les changements.

D.1. Extension spatiale des forçages climatique : comparaison avec les enregistrements mondiaux et régionaux

Les principaux changements climatiques, c'est-à-dire les variations de conditions hydrologiques et les variations de températures sont synthétisés sur la **Figure IV-D.1** (d'après les interprétations de la **Partie IV-C.2**). L'intervalle durant lequel se mettent en place les conditions marécageuses, et qui est marqué par des fluctuations intenses des assemblages végétaux (à la même fréquence que celle de l'excentricité, cf. **Partie IV-C.3**) est souligné (ITE). Dans un premier temps seront exposées les variations climatiques à l'échelle globale puis les variations régionales (à l'échelle de l'Europe de l'Ouest), sur la base de synthèses des enregistrements marins et continentaux décrits dans la partie « Contexte » de ce manuscrit (**Partie I.A**).

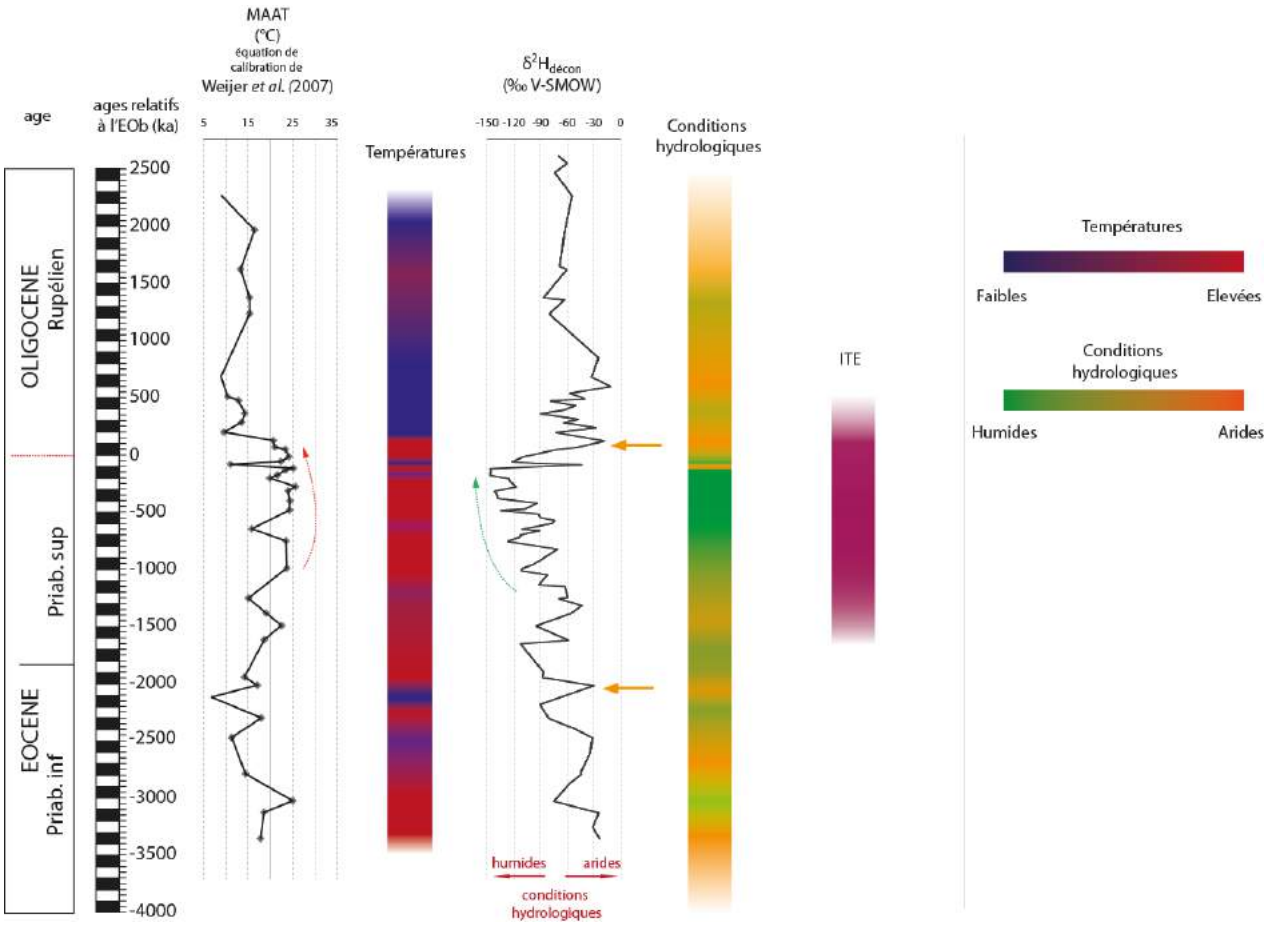


Figure V-D.1 Synthèse des températures, des conditions hydrologiques et position de l'Intervalle de Transition Environnementale fini-Priabonien.

D.1.1. Comparaison des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux locaux avec les changements enregistrés à l'échelle globale

Le refroidissement brutal affectant la base de l'Oligocène (à +150 ka) à Rennes concorde avec le refroidissement correspondant à l'évènement isotopique Oi-1 repéré dans plusieurs enregistrements mondiaux (Figure IV-D.2 ; Katz et *al.*, 2008 ; Lear *et al.*, 2008 ; Miller *et al.*, 2009). Ce refroidissement est le plus important de la transition Eocène / Oligocène. L'amplitude de ce refroidissement est plus importante à Rennes (10 °C) que dans les enregistrements mondiaux (baisse entre 1°C et 4°C qui affecte la surface des océans ; Katz *et al.*, 2008 ; Lear *et al.*, 2008 ; Miller *et al.*, 2009). Bien que la différence de baisse de température entre le domaine marin et Rennes (en domaine continental) soit forte, cette chute des températures est en accord avec celles relevées en domaine continental. Sur le continent nord-américain, des refroidissements de 4°C, 7°C et 8°C sont respectivement enregistrés au Nebraska, dans le Montana, et dans l'Oregon et le Wyoming (Zanazzi *et al.*, 2007 ; Sheldon, 2009). En Europe, le refroidissement est plus faible et atteint 5°C en Angleterre (Grimes *et al.*, 2005 ; Hren *et al.*, 2013) et en Allemagne (Mosbrugger *et al.*, 2005). Enfin un refroidissement de 5°C est suggéré au Groenland (Schouten *et al.*, 2008).

D'autres refroidissements affectant le globe coïncident avec des chutes de températures mises en évidence dans ce travail. Il s'agit des refroidissements enregistrés à -50 ka et -150 ka qui concordent avec les refroidissements synchrones des évènements isotopiques EOT-1 et EOT-2 (**Katz *et al.*, 2008 ; Lear *et al.*, 2008 ; Miller *et al.*, 2009 ; Houben *et al.*, 2012 ; Wade *et al.*, 2012**). La résolution d'analyse adoptée ici a permis, pour la première fois, de les détecter en domaine continental. Ces refroidissements ont été expliqués par des avancées glaciaires affectant le continent Antarctique (**Zachos *et al.*, 2001 ; Coxall *et al.*, 2005 ; Tripati *et al.*, 2005 ; Scher *et al.*, 2011 ; Houben *et al.*, 2012**).

Enfin, une dernière chute des températures à Rennes coïncide avec un refroidissement enregistré en Antarctique : il s'agit du refroidissement à- 2100 ka qui semble correspondre à celui décrit par **Griener *et al.* (2013)**, **Feakins *et al.* (2014)** et suggéré par **Erhman et Mackenson (1992)** sur l'argument d'un changement minéralogique attribué à une augmentation de l'érosion physique. Un refroidissement du même âge est également suggéré par l'apparition de pollen de Picea dans le bassin du Tarim, en Chine (**Abels *et al.*, 2011**). Bien qu'enregistré dans de nombreux endroits du globe, à ce jour, ce refroidissement n'est pas reconnu comme étant un changement climatique global.

Certains refroidissements identifiés à Rennes (à -2600 ka, - 1200 ka et -750 ka) n'ont pu être retrouvés dans d'autres enregistrements et ne semblent donc pas enregistrés à l'échelle mondiale. L'hypothèse est qu'il s'agit de refroidissements de plus faible amplitude qui sont uniquement dus à des variations climatiques régionales, de plus faibles inerties. Leur origine sera examinée dans la partie suivante, lors de la comparaison avec les enregistrements européens.

La comparaison des évolutions des conditions hydrologiques avec les enregistrements globaux montre que l'aridification brutale affectant la TEO se met en place en deux étapes distinctes : à -100 ka et entre 0 et +100 ka. Ces deux étapes succèdent aux évènements EOT-1 et EOT-2 (**Lear *et al.*, 2008**) et peuvent en être une des conséquences. Notons que l'aridification ponctuelle, mais néanmoins intense, à -80 ka concorde avec l'avancée glaciaire proposée par **Zachos *et al.* (2001)**. Ces aridifications semblent donc être des conséquences de changements à l'échelle globale.

L'aridification enregistrée à -2100 ka coïncide quant à elle avec le refroidissement décrit à -2100 ka et concorde avec les refroidissements enregistrés en Antarctique (**Erhman et Mackenson, 1992 ; Griener *et al.*, 2013 ; Feakins *et al.*, 2014**). Notons que les conditions humides à la fin de l'Eocène font écho à une intensification des moussons en Asie et en Afrique sur le même intervalle de temps (**Ramstein *et al.*, 2005 ; Dupont-Nivet *et al.*, 2007 ; Hubert et Goldner, 2012 ; Litch *et al.*, 2014**). Les autres variations de conditions hydrologiques de plus faibles amplitudes ne possèdent pas d'équivalents dans la bibliographie.

Enfin, notons que la mise en place de l'ITE est difficile à corréler avec un évènement climatique affectant le globe à cette période mais se produit durant l'intervalle d'incertitudes climatiques : la *doubthouse period* qui prend fin à la TEO. D'ailleurs, notons que la fin de notre ITE coïncide aussi avec la fin de la Transition Eocène-Oligocène (TEO) décrite dans un premier temps comme évènement européen puis acceptée comme un évènement affectant les écosystèmes à l'échelle mondiale (**Lear *et al.*, 2004**). Nous pouvons alors suggérer que durant cet ITE, nous enregistrons les conséquences du *doubthouse*.

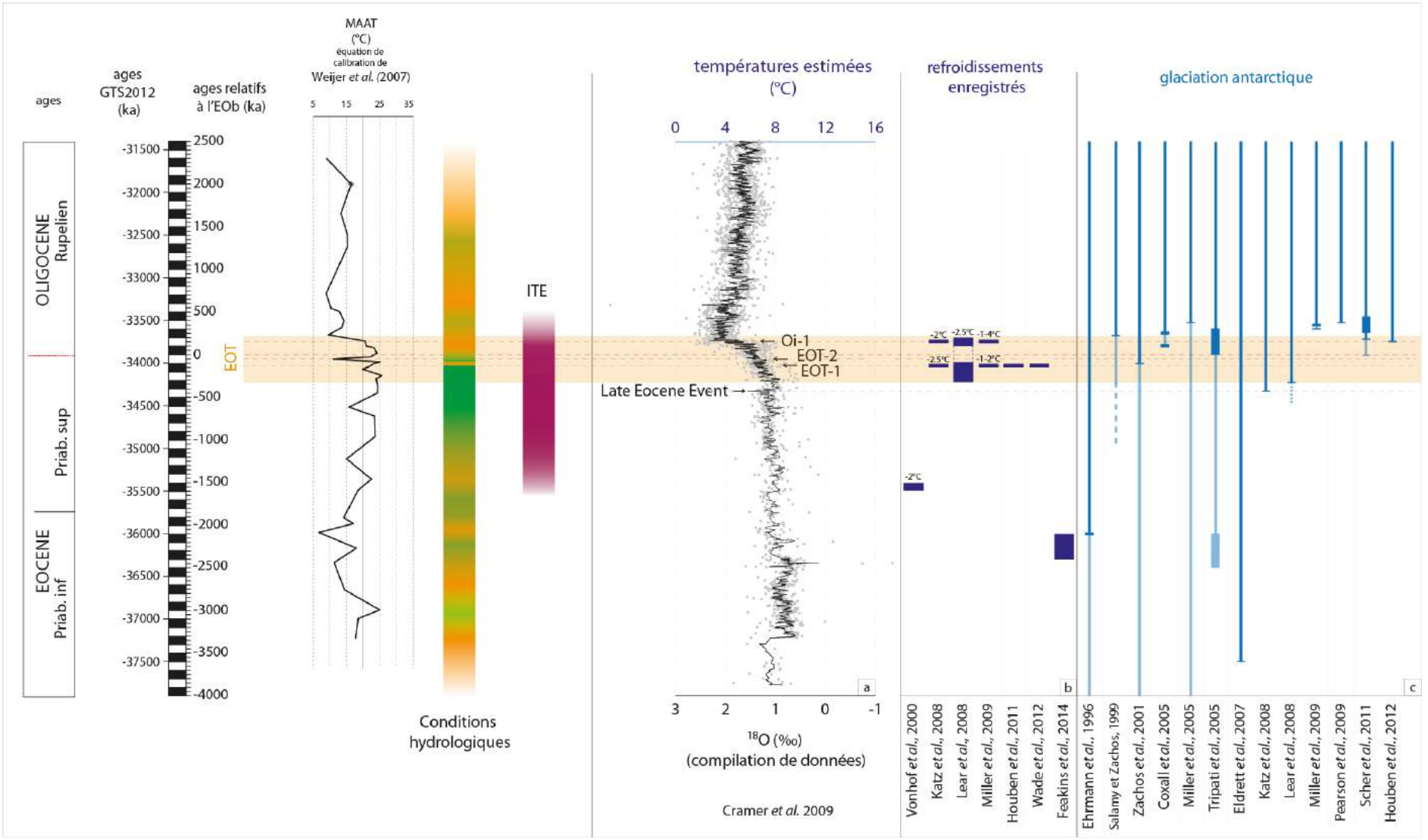


Figure IV-D.2 Comparaison des températures, des conditions hydrologiques et de l'Intervalle de Transition Environnementale fini-Priabonien avec l'évolution des températures, les refroidissements et les hypothèses de glaciations à l'échelle globale.

D.1.2. Comparaison des changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux locaux avec les changements enregistrés à l'échelle régionale (en domaine continental)

Les enregistrements continentaux européens ne possèdent pas de résolution assez fine pour permettre une comparaison dans le détail avec notre enregistrement (**Figure IV-D.3**). Néanmoins, cette comparaison montre que la mise en place de ITE coïncide avec le début de l'enregistrement de climat contrasté (saisonnalité prononcée) dans le bassin de Paris et dans le fossé Rhénan (**Châteauneuf, 1980 ; Schuler, 1988**). Ce changement a motivé la distinction du Priabonien en Priabonien inférieur et Priabonien supérieur. Les refroidissements affectant le bassin du Hampshire (**Grimes *et al.*, 2005 ; Hooker *et al.*, 2009**) n'ont pas d'équivalents avec nos refroidissement non expliqués à l'échelle globale.

Pour terminer cette comparaison, notons que l'absence de données palynologiques autour de la limite Eocène-Oligocène dans le bassin de Parisien (**Châteauneuf, 1980**) et affectant également le bassin de Rennes (l'intervalle à « *Vanwijkei* », cf. **Partie IV-C.1**, **Bauer *et al.*, 2016**) coïncide, comme suggéré par Châteauneuf (**Châteauneuf, 1980 et *comm. person.)***, avec le changement climatique global affectant l'EOT-1.

D.1.3. Extension spatiale des changements

A Rennes la résolution temporelle fine et la qualité du modèle d'âge permettent de corréler les changements climatiques majeurs (l'Oi-1, de l'EOT-1 et de l'EOT-2) avec des changements climatiques identifiés à l'échelle globale. Pour la première fois, les conséquences de changements globaux sont retrouvées dans un enregistrement continental. La mise en place des changements environnementaux lors de l'ITE font, eux, écho à des variations climatiques détectées à l'échelle régionale. Bien que l'échelle spatiale des changements soit perceptible par ce travail de comparaison, elle ne permet pas d'expliquer les forçages à l'origine des changements. Ils sont maintenant discutés.

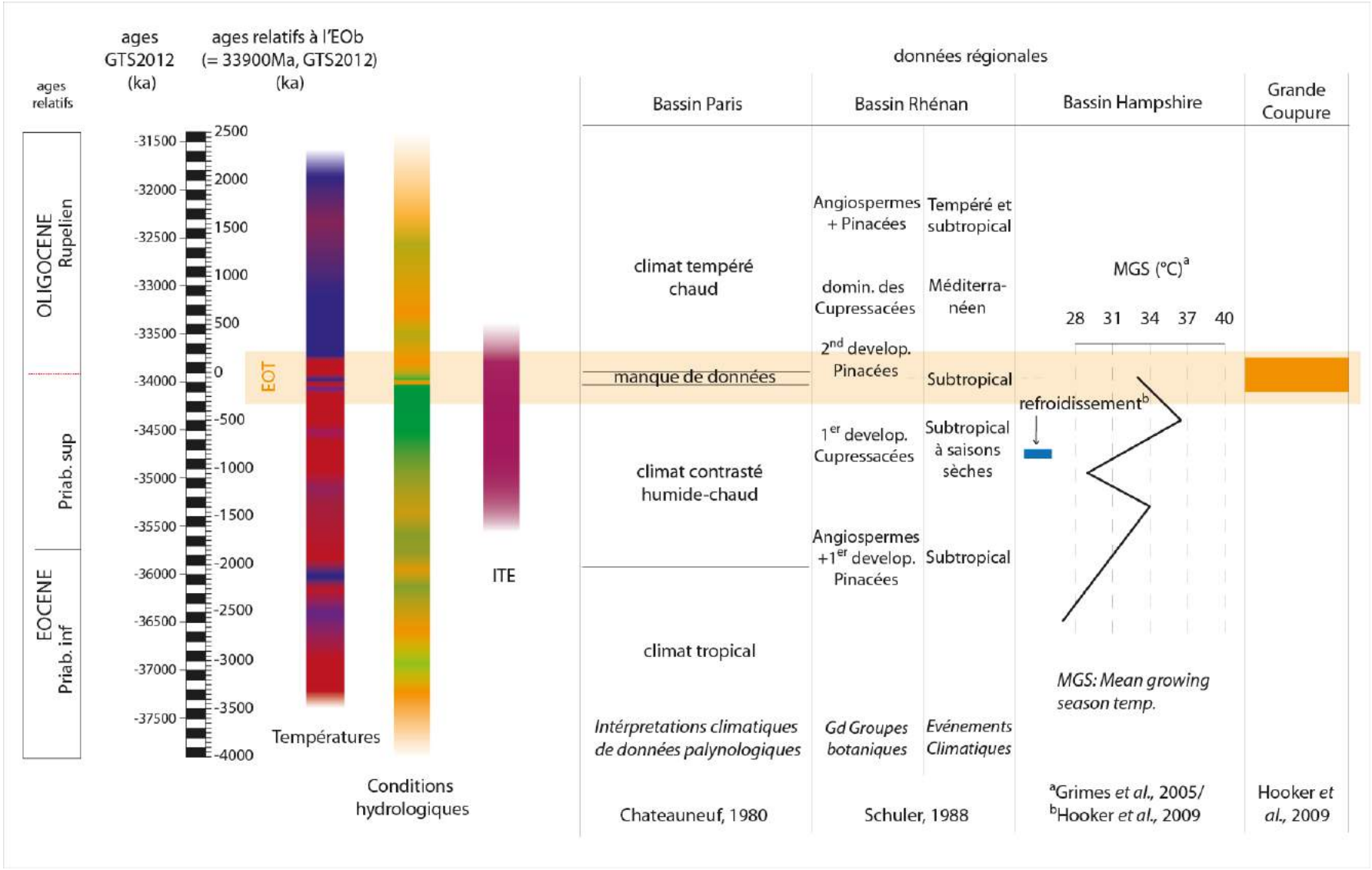


Figure IV-D.3 Comparaison des enregistrements climatiques et environnementaux à Rennes avec les indices du climat et de la végétation enregistrés à l'échelle de l'Europe de l'Ouest.

D.2. Forçages à l'origine de la variabilité environnementale

Dans cette partie l'expression des cycles orbitaux dans les sédiments va être comparée à l'évolution climatique et à la mise en place de l'Intervalle de Transition Environnementale. Dans une seconde partie sera discutée l'origine des lamines dans le sédiment.

D.2.1. Expression des cycles orbitaux sur l'enregistrement

Possédant une grande quantité d'informations sur le sédiment, l'expression des paramètres orbitaux peut être à la fois prospectée dans la MO et dans le sédiment total.

D.2.1.1. Expression des cycles orbitaux dans la MO : explication des variations rythmiques de végétation

Les variations rythmiques d'abondances de fougères, d'ACL et de $\delta^{13}C$ (cf. la **Partie IV-C**) qui prévalent sur l'ITE ont des fréquences proches de celles connues pour le paramètre orbital de la grande excentricité, à savoir environ 400 ka. La corrélation fréquentielle entre l'évolution des angiospermes, des fougères et des gymnospermes et celle de la grande excentricité (E) issue de la solution astronomique de **Laskar *et al.* (2004, cf. Partie IV-A Le modèle d'âge)** est donc testée. Les résultats montrent que pour la fréquence de E, les indices de fougères, d'angiospermes et l'ACL présentent une cohérence significative (cohérences supérieures à 80%) avec l'E. En d'autre terme, l'E s'enregistre dans ces trois indices de végétation (**Figure IV-D.4. et Figure IV-D.5**). En revanche, notons que, bien que la corrélation entre ACL et le $\delta^{13}C$ des *n*-alcanes semblait évidente « à l'œil », elle n'est pas démontrée par cette analyse et n'est peut-être pas significative au niveau statistique ou alors elle n'est valable que sur un intervalle et cette corrélation ne ressort pas sur l'analyse statistique.

La corrélation entre l'excentricité et les paramètres de la végétation montre un forçage orbital sur les évolutions de la végétation. Il est alors supposé que la courroie de transmission de ce forçage soit le climat (**Strasser *et al.*, 2006 ; Snidermann *et al.*, 2007**).

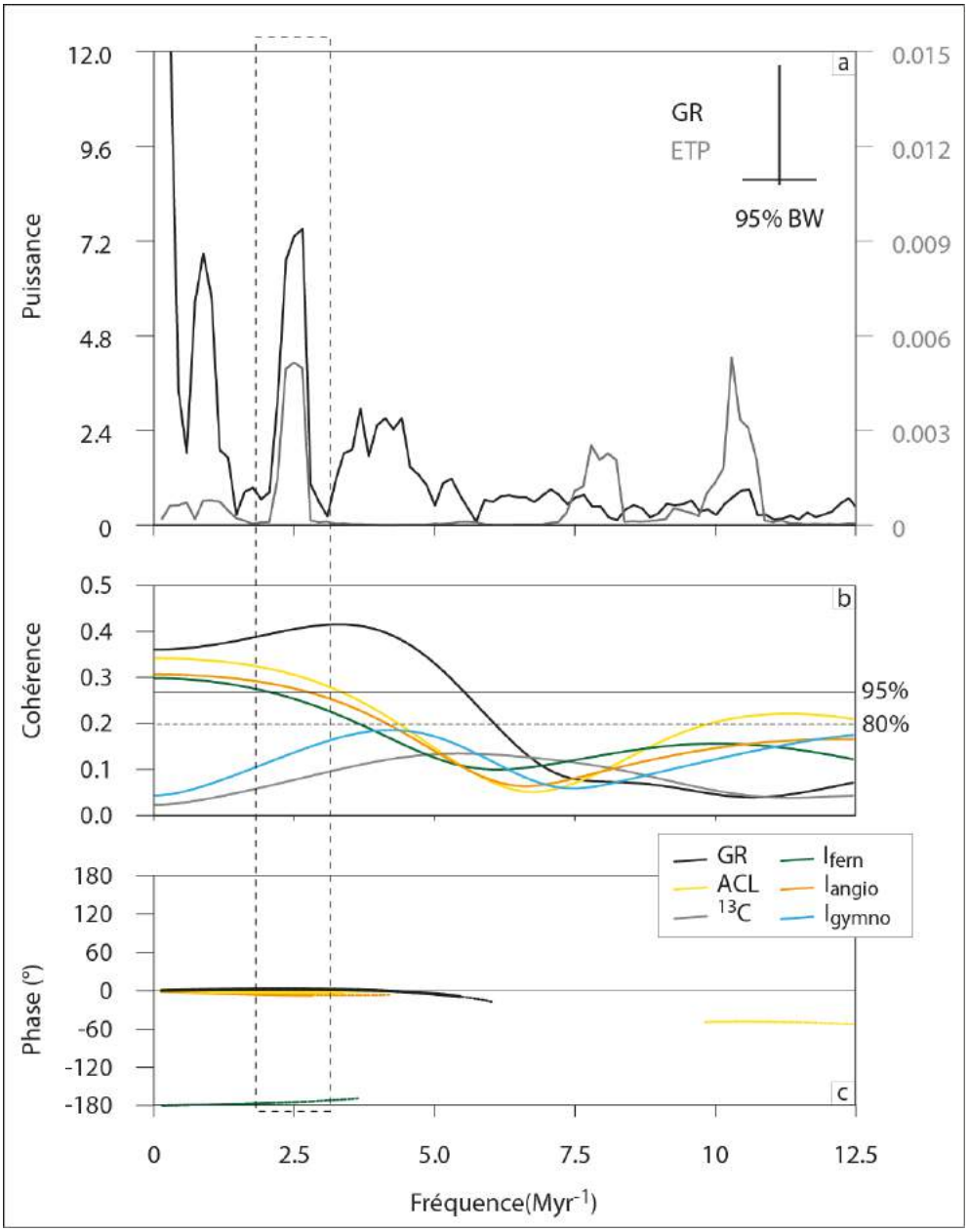


Figure IV-D.4. Cohérence fréquentielle entre les différents indices de la végétation et la grande excentricité extraite de la solution proposée par Laskar et al.(2004). a) Spectres des signaux GR et de la grande excentricité; b) Cohérence fréquentielle entre les indices; c) Relation de phase entre les indices de la végétation et de la grande excentricité: l'ACL et les angiospermes sont en phase avec l'excentricité, tandis que les fougères sont en antiphase avec l'E.

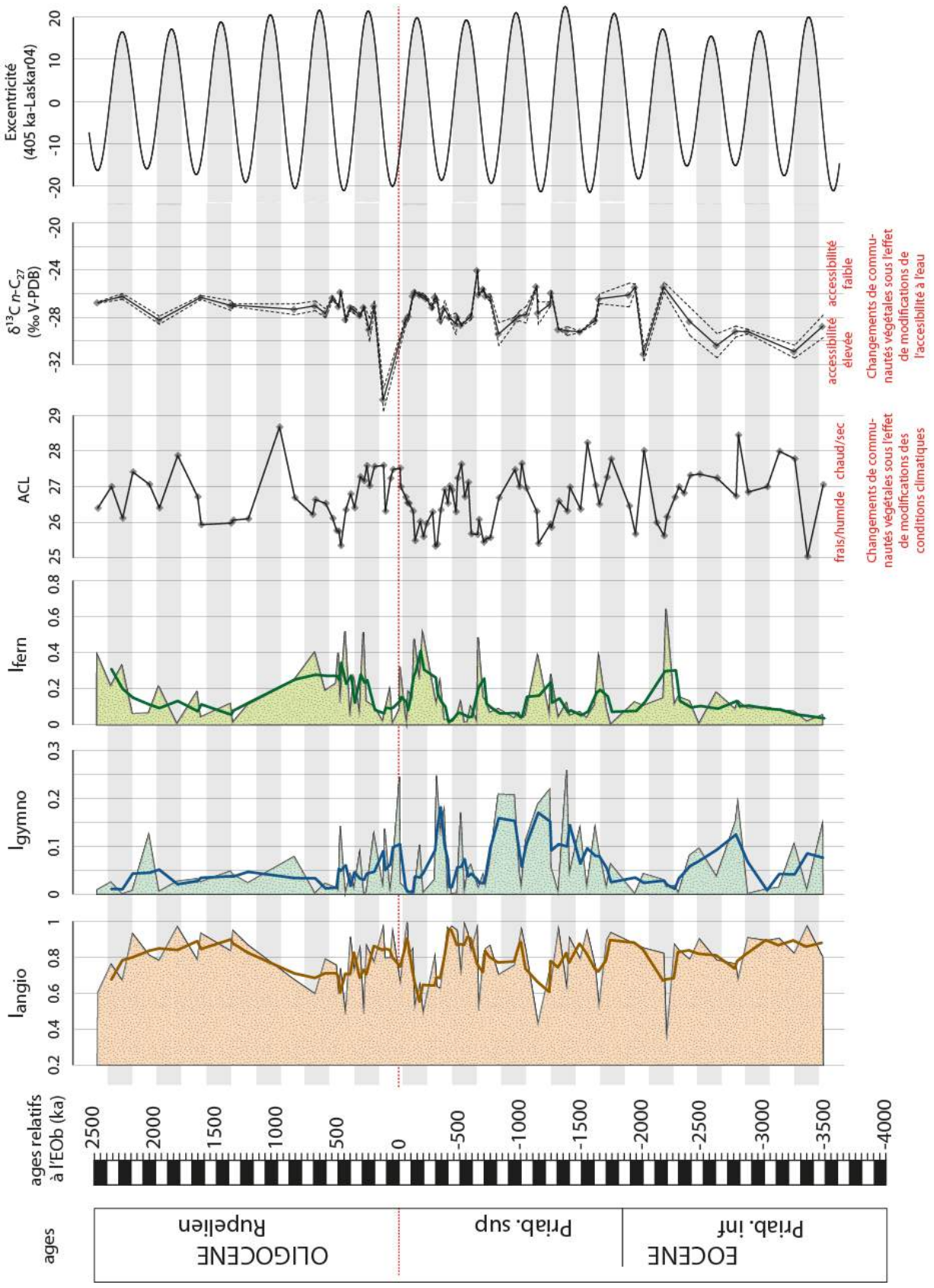


Figure IV-D.5 Comparaison des indices de végétation et du paramètre de la grande excentricité tiré de Laskar *et al.* (2004).

D.2.1.1. Expression des cycles orbitaux dans la MO : explication des variations rythmiques de végétation

Les cycles orbitaux décrits dans la partie modèle d'âge (**Partie IV-A, Figure IV-D.6.a**) ont été isolés du signal de Gamma Ray (GR) calibré, à l'aide de filtres de Taner. La grande excentricité, E, a été filtrée a une fréquence de 0.00246 ± 0.0008 cycles/ka, la petite excentricité, e, à une fréquence de 0.0103 ± 0.0035, l'obliquité, O, à une fréquence de 0.02545 ± 0.00174 et les différentes composantes de la précession, P, à une fréquence de 0.05107 ± 0.0041. Les évolutions des cycles orbitaux sont présentées sur la **Figure IV-D.6.b**. En parallèle de l'évolution de la grande excentricité filtrée du signal calibré est présentée celle de la grande excentricité isolée de la solution de Laskar04 (**Laskar *et al.*, 2004**). Les évolutions montrent les variations d'amplitude d'enregistrement suivantes :

- l'enregistrement de la grande excentricité présente une diminution d'amplitude à partir de -1800 ka. Cette diminution est suivie par une augmentation d'amplitude puis une stabilisation à partir de -700 ka. Notons que ces variations d'amplitude sont des variations dans l'enregistrement de l'excentricité et non des variations du forçage lui-même. En effet, le paramètre de l'E isolé de la solution astronomique de **Laskar *et al.* (2004)**, ne présente pas de variations d'amplitude sur cette section ;
- l'e montre une diminution assez nette à -1750ka ;
- l'obliquité présente de fortes amplitudes à partir de -350 ka et, excepté à la base de l'enregistrement, ce paramètre s'exprime globalement mieux à l'Oligocène qu'à l'Eocène, durant lequel il connait des périodes particulièrement faibles entre -3000 et -2700 ka et entre -2300 et -2000 ka ;
- hormis les deux intervalles entre -3400 et-2650 ka et entre -1750 ka et -1500 ka, la précession est relativement régulière, surtout au Rupélien entre -3400 et-2650 ka et entre -1750 ka et -1500 ka (**Figure IV-D.6.a**).

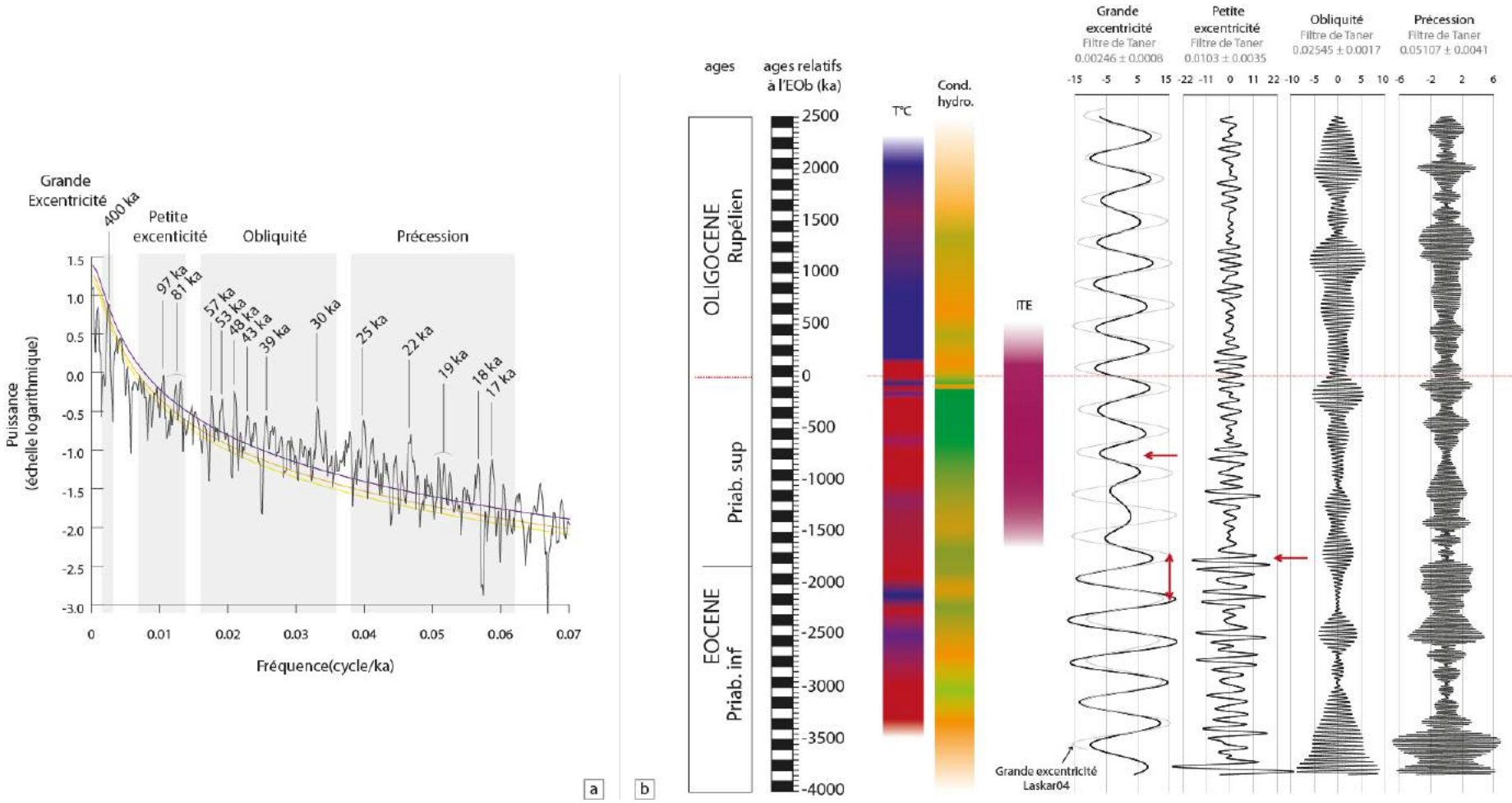


Figure IV-D.6 Expression des paramètres orbitaux dans le signal de Gamma Ray. a) Spectre du signal calibré et distribution des fréquences orbitales, b) Filtres des fréquences orbitales en regard des synthèses climatiques et environnementales. Les flèches rouges indiquent les changements dans les amplitudes d'enregistrement des paramètres orbitaux

Les variations d'amplitude des paramètres orbitaux enregistrés dans les sédiments sont liées dans un premier temps aux variations des paramètres eux-mêmes, puis, dans un second temps, aux modulations du climat global par les différents acteurs du climat (présence de calotte, modulation du cycle de l'eau, etc ; **Hinnov et Park (1999)** ; cf. **Partie II-A**). En effet, les modulations naturelles des paramètres orbitaux, en impactant les conditions climatiques, sont susceptibles d'impacter également la sédimentation. Cette modulation est entre autres dépendante de la latitude : l'obliquité s'enregistre mieux là où le climat présente de forts contrastes saisonniers, c'est-à-dire aux hautes latitudes, alors que la précession et l'excentricité sont mieux exprimées aux basses latitudes (**Berger et Loutre (1991)**, **Partie II-A**). Les différents forçages du climat vont ainsi relayer l'expression des paramètres orbitaux à différentes échelles aux basses et aux hautes latitudes. Aux hautes latitudes, les variations climatiques sont modulées par l'obliquité alors qu'elles sont modulées par l'excentricité et la précession aux basses latitudes. Lorsque des transferts d'énergie entre hautes et basses latitudes se mettent en place, c'est l'ensemble des enregistrements de ces paramètres qui est perturbé : les nouveaux transferts de chaleurs entrainent alors des transferts de variabilités. A une latitude donnée il est alors possible d'enregistrer mieux certains paramètres orbitaux (**Partie II-A**). Ainsi, les circulations océaniques et atmosphériques modulent les climats régionaux et, par effet d'inertie, transportent certaines empreintes orbitales d'une latitude à l'autre. Il a été ainsi montré que l'obliquité peut s'enregistrer dans les climats aux basses latitudes, et donc dans la sédimentation (**Lourens *et al.*, 1997 ; Williams *et al.*, 1997 ; Clark *et al.*, 1999 ; Mildenhall *et al.*, 2004 ; Xiao *et al.*, 2010**). La modification de ces transferts d'énergie entre hautes et basses latitudes a un effet sur le déplacement des cellules convectives, qui participent activement à la distribution de l'énergie et au contrôle des climats régionaux (**Davis et Brewer, 2009** ; **Morley *et al.*, 2014**). Ces transferts de chaleur entre hautes et basses latitudes sont, dans un premier temps, dépendants des déséquilibres énergétiques solaires (les basses latitudes recevant plus d'énergie que les hautes latitudes) puis sont modulés par d'autres acteurs du climat amplifiant ce déséquilibre : c'est le cas de l'installation de calottes qui entraine la mise en place ou le renforcement des circulations océan-atmosphère (**Broecker et Denton, 1990**).

Ainsi, les variations d'amplitude d'enregistrement des paramètres orbitaux à Rennes peuvent être liées à des changements climatiques régionaux, sous le contrôle de modification des transferts d'énergie entre hautes et basses latitudes. D'ailleurs, la comparaison des moments de variations d'amplitude avec l'évolution des conditions paléoclimatiques et paléoenvironnementales, montre que le changement qui s'enregistre à -1750 ka concorde avec le début de l'ITE. L'ITE se définit alors bien sur notre enregistrement par la baisse d'amplitude d'enregistrement de l'excentricité. A ce stade de la démarche, il est possible de proposer que ce changement d'enregistrement soit lié à un changement du climat régional, sous contrôle d'une modification de circulation océan-atmosphère. Les modifications des circulations océaniques et atmosphériques entrainent le déplacement de cellules convectives et le contrôle des grandes oscillations climatiques de type NAO ou ENSO. Or ces couplages possèdent des fréquences qui leur sont propres, comprises entre 2 et 7 ans. Ces couplages sont également un bon relai des cycles d'insolation solaire de fréquence comprise entre 11 et 211 ans. Il est possible de vérifier si ces fréquences s'enregistrent dans le sédiment à condition de disposer d'un contrôle temporel suffisant. Nous avons émis l'hypothèse que les sédiments laminés offraient ce contrôle temporel. Aussi, l'impact de la mise en place ces forçages océano-atmosphériques a été recherché dans ces sédiments laminés.

D.2.2. Variabilité pluriannuelle et impacts sur la sédimentation

Les résultats (cf. **Partie IV-A.2**) acquis sur certaines portions ont montré une bonne expression d'un cycle d'une fréquence proche de 1500 ans. L'origine de ces cycles est discutée : pour certains (**Bond *et al.*, 2001** ; **Debret *et al.*, 2007 ; Kern *et al.*, 2012**), elle semble être liée à une réponse de la circulation thermohaline au forçage solaire. Ils sont par exemple enregistrés lors de la débâcle de débris glaciaires (**Bond *et al.*, 2000** ; **Debret *et al.*, 2007 ; Kern *et al.*, 2012**). L'expression de ces cycles est proposée sur la **Figure IV-D.7**. Il est remarqué que l'expression de ces cycle est marquée entre -1350 ka et -1550 ka puis que ces cycles s'enregistrent de nouveau dans le sédiment à partir de +300 ka. Ces bornes correspondent avec la mise en place et la fin de l'ITE.

En parallèle de l'enregistrement de ces fréquences, les très hautes fréquences caractéristiques des cycles solaires de Gleisberg, Hale et Schwabe (respectivement 90, 22 et 11 ans) et des couplages de type ENSO/NAO (entre 3 et 7 ans) ont été recherchées. Les résultats de cette prospection montrent que ces cycles s'expriment seulement sur certaines portions étudiées (cf. **Partie IV-A.2**, **Figure IV-A.8.b**). L'enregistrement de ces cycles est schématisé sur la **Figure IV-D.7**. Les résultats montrent que les cycles à très haute fréquence ne s'expriment pas sur les portions analysées entre la base de l'enregistrement et environ -2000 ka. Ils s'expriment entre environ -1500 ka et -750 ka, puis s'atténuent jusqu'à +300 ka. A partir de +300 ka, ils sont à nouveau enregistrés dans le sédiment. Ceci suggère que la mise en place de couplages océan-atmosphère lorsque les cycles solaires et les fréquences comprises entre 3 et 7 ans s'expriment bien, et l'absence ou une expression moindre des couplages océan-atmosphère lorsque ces cycles s'expriment mal.

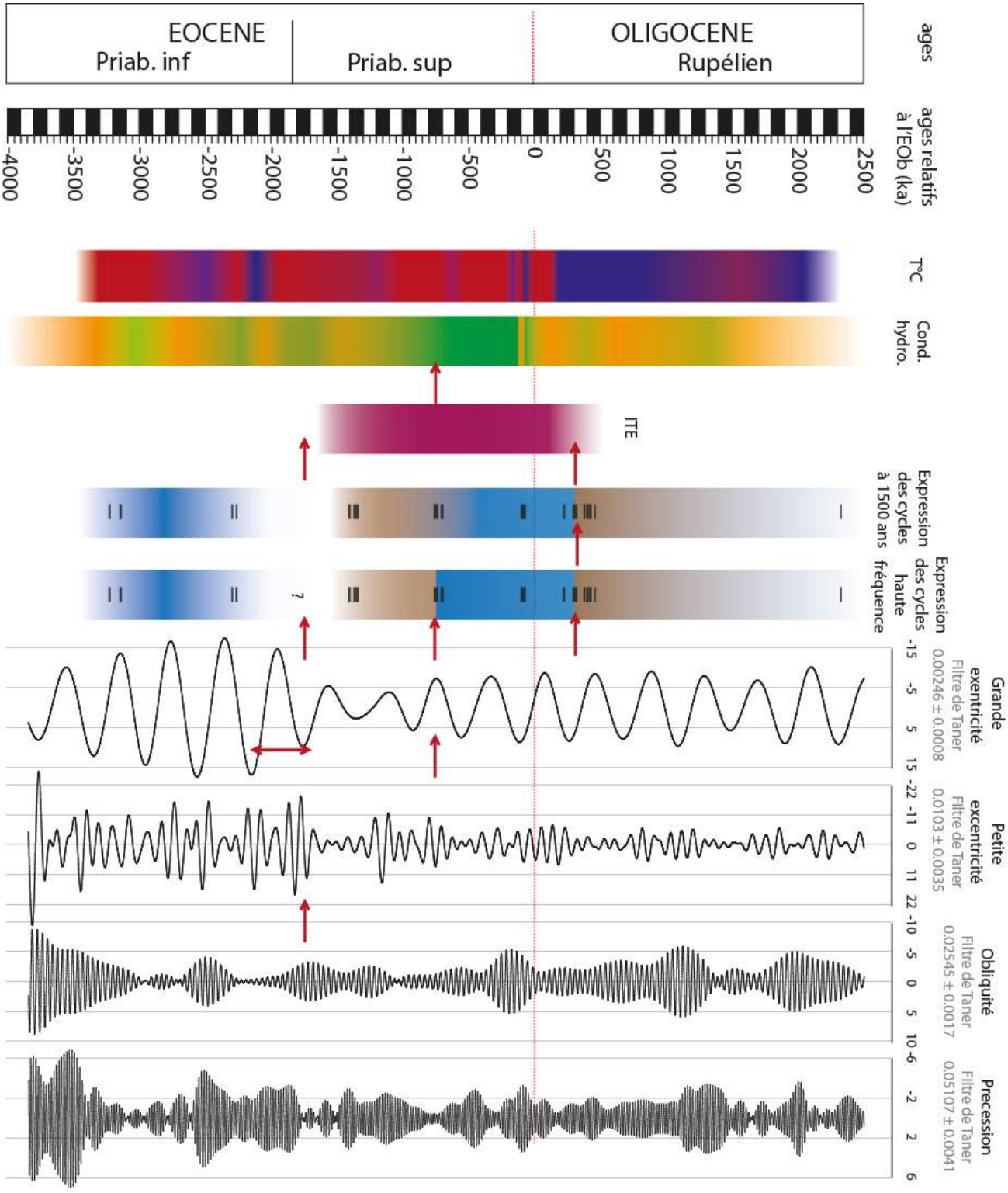


Figure IV-D.7 Comparaison de la synthèse de l'expression des cycles basses et hautes fréquences avec les conditions climatiques et l'intervalle de transition environnementale fini-Priabonien.

D.2.3. Comparaison de l'expression des cycles basses fréquences et des cycles hautes fréquences

La comparaison de l'expression des cycles de haute fréquence, des cycles basse fréquence et des variations paléoclimatiques et paléoenvironnementales montre de fortes coïncidences. Ainsi, l'ITE entre -2200 ka et -1500 ka est caractérisé par un changement depuis une bonne vers une moins bonne expression des cycles haute fréquence. Cette transition coïncide également avec une expression temporaire des cycles à 1500 ans, avec le changement d'enregistrement d'amplitude des cycles de la grande et de la petite excentricité.

A -750 ka, les cycles très haute fréquence basculent d'une mauvaise expression à une bonne expression. Ceci correspond à une augmentation de l'amplitude de la grande excentricité et à la baisse d'amplitude enregistrée pour la petite excentricité. Cette transition coïncide également avec la mise en place de l'intervalle humide de la fin de l'Eocène.

Enfin, la dernière transition dans l'enregistrement des cycles haute fréquence se produit à +300 ka. Ce changement est synchrone de la fin de l'ITE.

A la lumière de ces résultats, il peut être suggéré que : 1) les sédiments du bassin de Rennes archivent des variations de mise en place de courants océaniques et de couplages océan-atmosphère ; et que 2) ces modifications océano-atmosphériques d'échelle globale ont un impact de plus ou moins grande ampleur sur le climat local et sur les environnements.

Ces interprétations peuvent maintenant être comparées à celle de la bibliographie.

D.3. Comparaison de l'expression des forçages avec les mises en place de courants océaniques et conclusions

La mise en place de courants océaniques ou la modification de ces courants au court de l'Eocène et durant la transition entre l'Eocène et l'Oligocène est un des points largement débattus dans la littérature (**Borrelli *et al.*, 2014**, **Figure IV-D.8**), et participe aux incertitudes sur le *doubthouse*. Cependant à ce jour, aucune étude ne propose un calendrier précis de ces mises en place.

Dans l'archive de Rennes, plusieurs changements attribuables à des modifications climatiques globales sont enregistrées. Dès -1750 ka, l'enregistrement des cycles à 1500 ans couplé à celui des cycles solaires et de l'ENSO/NAO, à la diminution de l'enregistrement des cycles de la grande et de la petite excentricité, peuvent être expliqués par une intensification ou la mise en place des transferts de chaleur (= la mise en place de courants océaniques) entre les basses et les hautes latitudes.

En effet, le cycle à 1500 ans, probablement lié à l'activité solaire, s'enregistre lorsque la circulation thermohaline est effective (**Bond *et al.*, 1997 ; Bond *et al.*, 2001 ; Debret *et al.*, 2007**). La mise en place de cette circulation thermohaline ou son renforcement sont étroitement liés à l'intensification de couplages de type NAO/ENSO (**Brauer *et al*., 2008**). D'ailleurs, dans l'archive de Rennes, cette hypothèse de mise en place de circulation thermohaline à -1750 ka coïncide avec l'enregistrement des cycles de hautes fréquences et avec la diminution d'amplitude de l'enregistrement de la grande et de la petite excentricité. Ces paramètres orbitaux, théoriquement

bien exprimés aux basses latitudes, voient leur amplitude d'enregistrement perturbée du fait de l'intensification des transferts d'énergie entre les hautes et les basses latitudes : le transfert de chaleur induit le transfert des variabilités. Ces perturbations provoqueront le déplacement de la cellule de Hadley des basses vers les hautes latitudes à l'Eocène supérieur, déjà suggéré par **Parish *et al.* (1982)**. La position de cette cellule a un impact direct sur les climats régionaux : lorsqu'elle est placée au sud, elle induit un climat à saison plus contrasté (**Parish *et al.*, 1982**).

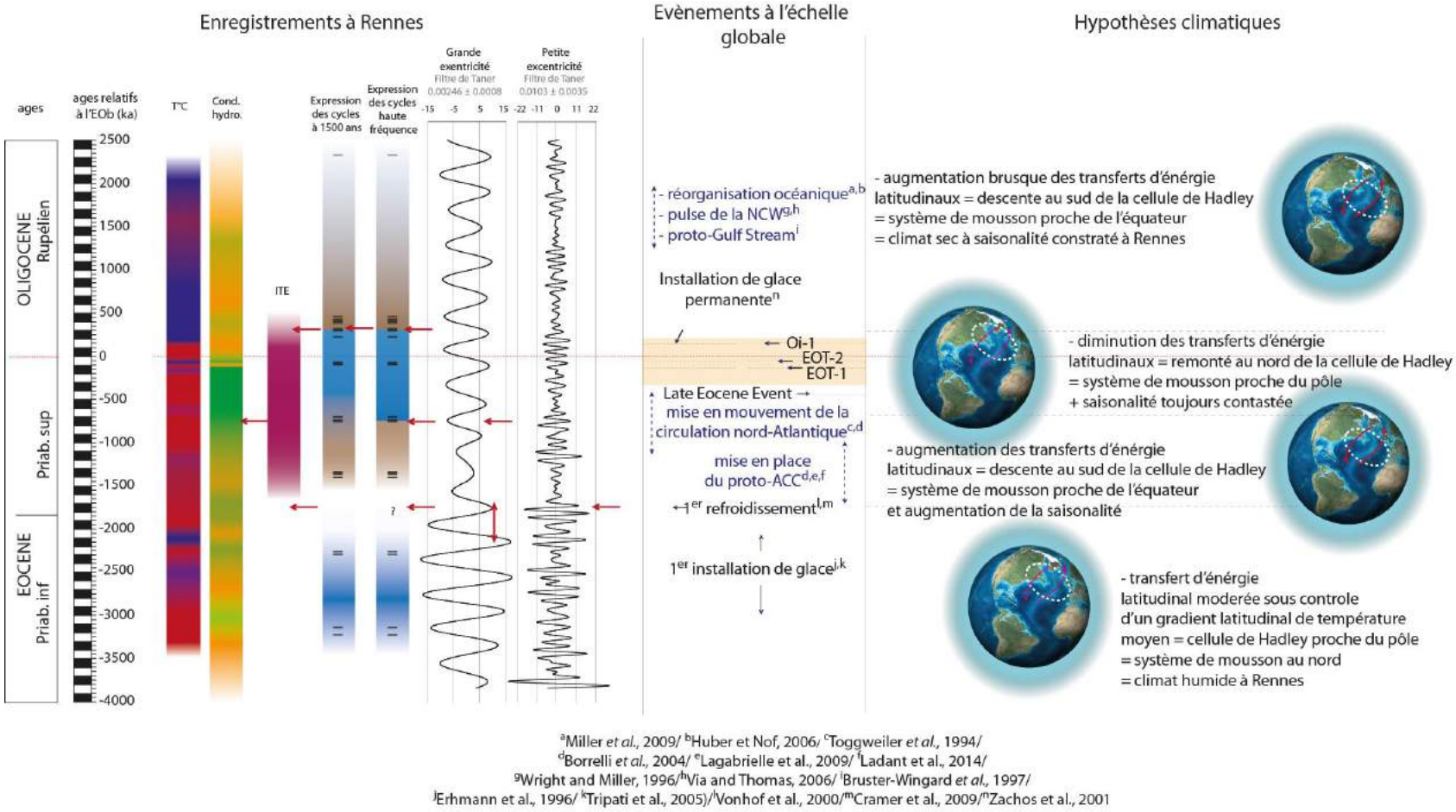
Cette hypothèse de déplacement de cellule de Hadley suite à l'intensification des courants océaniques à -1750 ka, entraînant la mise en place d'un climat à saisonnalités contrastées est appuyée par la mise en place de l'ITE à Rennes. Sur cet intervalle, les abondances et les proportions des grands groupes de végétaux sont fortement impactées par les variations de la grande excentricité. Or l'impact de ce paramètre sur la végétation ou la sédimentation est directement lié au type de climat : tropical ou tempéré (**Matthews et Perlmutter, 1994**). Sur ce même intervalle, **Gale *et al.* (2006)**, montrent également que l'excentricité est enregistrée dans les sédiments du Hampshire, en raison de la mise en place d'un climat à saisons contrastées.

L'intensification de la circulation thermohaline à partir de -1750 ka peut être liée à l'ouverture du passage océanique de Drake (**Livermore *et al.*, 2005**) et aux premières mises en place de calottes éphémères à l'Eocène supérieur. En effet, plusieurs études suggèrent que ces calottes éphémères entraînent au moins une réorganisation de la circulation océanique, si ce n'est la mise en place d'un proto-courant arctique polaire (ACC ; **Shackleton et Kennett, 1977 ; Zachos *et al.*, 1996 ; Lagabrielle *et al.*, 2009 ; Ladant *et al.*, 2014 ; Borreli *et al.*, 2014**). Ce courant est l'un des acteurs principaux de la circulation thermohaline (**Borreli *et al.*, 2014**).

A partir de -750 ka, les cycles à hautes fréquences de types NAO/ENSO et solaires ne sont plus enregistrés dans les sédiments laminés. Ce début de changement coïncide avec une augmentation de l'amplitude de l'excentricité. L'hypothèse expliquant ce changement est une diminution de l'intensité de la circulation thermohaline. En effet, si la circulation thermohaline diminue, le cycle de l'excentricité jusqu'alors « masqué » par des échanges de chaleurs intenses entre les hautes et les basses latitudes, pourra mieux s'exprimer. De même, les oscillations climatiques de type NAO/ENSO diminuent d'intensité, voir s'arrêtent. Ce changement entraîne le retour de conditions globalement plus humides à Rennes : la saisonnalité est, certes, encore contrastée mais les conditions sont globalement plus humides. D'ailleurs cette augmentation de l'humidité peut être liée à l'intensification des moussons, suggérée à l'Eocène supérieur (**Braconnot *et al.*, 1999 ; Hubert et Goldner, 2012 ; Litch *et al.*, 2014).**

A partir de -150 ka, les refroidissements climatiques globaux s'enregistrent dans le climat régional à Rennes. En effet, les première mises en place permanentes de glaces antarctiques entraînent des refroidissements globaux enregistrés à -150 ka et -100 ka. Cependant, ces variations brutales du climat ne semblent pas modifier durablement les températures et la végétation, bien que les conditions arides se mettent en place à partir de cette période. Il faut attendre +200 ka pour que le dernier refroidissement global Oi-1 affecte de façon permanente le climat régional. En effet, à ce moment, l'enregistrement des cycles NAO/ENSO et des cycles à 1500 ans à Rennes reprennent et sont effectifs jusqu'à la fin de l'intervalle de temps étudié. Il est possible de suggérer que ce moment où le système climatique bascule durablement du mode *greenhouse* (avec développement de glace ponctuel) au mode *icehouse* ait les plus importantes conséquences sur le climat régional. En effet, la

transition entre le mode *icehouse* et le mode *greenhouse* entraîne la mise en place d'une circulation thermohaline durable au début de l'Oligocène ayant pour conséquence la modification des climats régionaux (**Hubert et Nof, 2006 ; Xiao *et al.*, 2010**). D'ailleurs cette transition coïncide également avec l'ouverture totale du passage de Tasmanie (**Pfuhl et McCave, 2005**). Plusieurs auteurs proposent que les connexions de circulation des masses d'eaux profondes se mettent totalement en place à partir de +200 ka (**Stickley *et al.*, 2004 ; Scher *et al.*, 2006 ; Livermore *et al*., 2007**).



[a]Miller *et al.*, 2009/ [b]Huber et Nof, 2006/ [c]Toggweiler *et al.*, 1994/
[d]Borrelli *et al.*, 2004/ [e]Lagabrielle et al., 2009/ [f]Ladant et al., 2014/
[g]Wright and Miller, 1996/[h]Via and Thomas, 2006/ [i]Bruster-Wingard *et al.*, 1997/
[j]Erhmann et al., 1996/ [k]Tripati et al., 2005)/[l]Vonhof et al., 2000/[m]Cramer et al., 2009/[n]Zachos et al., 2001

Figure IV-D.8 Confrontation des conditions climatiques, environnementales et de l'enregistrement des cycles basses et hautes fréquences avec les évènements climatiques globaux et proposition de scénarios.

Conclusions de ce chapitre

La comparaison des résultats acquis sur l'enregistrement de Rennes avec les enregistrements globaux et régionaux a montré que certains des évènements avaient une de portée globale tandis que d'autres sont de portée régionale. Le brutal refroidissement affectant la TEO à Rennes est global. L'Intervalle de Transition Environnementale fini-Priabonien (ITE) durant lequel se mettent en place de saisons contrastées s'enregistre à l'échelle régionale et coïncide fortement avec l'extension du *doubthouse* à l'échelle globale.

La prospection de l'origine des lamines nous a amenés à considérer l'influence de cycles solaires et de cycles de couplages océan-atmosphère sur la dynamique de dépôt de ces facies laminés. L'enregistrement des cycles orbitaux dans le sédiment a permis, en parallèle de l'enregistrement des cycles très hautes fréquences, de comprendre la dynamique climatique globale, mettant en jeu des transferts d'énergie entre hautes et basses latitudes. Ces transferts d'énergie ont été expliqués par la mise en place des facteurs modulant le climat à grande échelle, et notamment à la mise en place ou à l'intensification de courants océaniques, relatifs à la mise en place de calotte antarctique durant la TEO. Ces considérations nous permettent de proposer des solutions aux incompréhensions du climat affectant l'Eocène supérieur, pendant l'intervalle *doubthouse*.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les éléments apportés dans ce manuscrit sont le résultat d'une approche multi-paramètres (isotopique, moléculaire et macroscopique), multi-disciplinaire (géochimie organique, cyclostratigraphie, minéralogie, sédimentologie….) et multi-échelles temporelles (du dépôt de la lamine aux forçages orbitaux) et spatiales (des conditions environnementales locales aux conditions régionales et globales). Ce travail a été nourri de discussions critiques sur l'utilisation des différents indicateurs, traceurs et proxies, comme par exemple les relations quantitatives entre pollen et biomarqueurs, la déconvolution du δ^2H des n-alcanes, ou les apports respectifs des faciès, des constituants minéraux et organiques à la définition des environnements de dépôt.

L'objectif de ce travail était de déterminer les impacts de la transition Eocène/Oligocène sur les écosystèmes continentaux à travers l'étude d'une série sédimentaire du Bassin de Rennes. A ce titre, et en écho aux ambitions initiales, nous apportons des réponses sur plusieurs points :

Un cadre stratigraphique précis et robuste

Le préalable à cette reconstitution a été de définir un modèle d'âge construit par cyclostratigraphie sur les signaux du Gamma-Ray et du COT, et borné par la magnétostratigraphie et la biostratigraphie. La robustesse de ce modèle d'âge permet de discuter les évolutions environnementales relevées à Rennes, leurs durées et fréquences dans un cadre chronologique contraint, et donc de les confronter aux enregistrements régionaux et mondiaux. La pile sédimentaire se caractérise par une excellente expression des cycles d'excentricité. A plus haute fréquence, la cyclostratigraphie gigogne appuyée par des résultats de cartographie par ToF-SIMS révèle des cycles d'origine solaire (à 11, 22 ou 90 ans) ou liés aux oscillations climatiques rapides (entre 3 et 7 ans) sur des portions de l'enregistrement.

Distinguer les évolutions climatiques de celles de la végétation et de l'environnement

L'étude détaillée de la MO (abondante), de sa dégradation (faible), et de ses sources (une contribution significative de végétaux supérieurs qui a pu être détaillée en trois grands groupes : fougères, angiospermes et gymnospermes) a ensuite permis d'affiner les propositions d'environnements de dépôt basées sur l'étude façiologique et minéralogique. Les *proxies* du climat (température par les GDGTs et conditions hydrologiques par le δ^2H n-alcanes), traceurs de la végétation (biomarqueurs spécifiques), ou les paramètres intermédiaires ($\delta^{13}C$ et ACL) ont quant à eux été confrontés de manière à obtenir des reconstitutions climatiques plus abouties. Cela a également permis de discriminer les variations climatiques de celles de leurs impacts sur la végétation.

Après un épisode froid à -2100 ka de l'EOb, les températures augmentent et restent élevées durant un intervalle défini comme "Intervalle de Transition Environnementale" (ITE) à la fin du Priabonien, avant le refroidissement rapide de l'EOb. L'humidité augmente également durant l'ITE avant une importante aridification. Aucune tendance générale dans l'évolution des groupes végétaux n'a été notée mais des variations rythmiques dans leurs abondances, calées sur l'excentricité, sont très bien marquées dans l'ITE. Alors que les environnements de dépôt alternent entre marais/marécages/tourbières et environnements lacustres aérés sur l'ensemble de l'enregistrement, l'ITE est plutôt caractérisé par des dépôts de marais.

Les évolutions rythmiques haute fréquence de la végétation lors de l'ITE sont indépendantes des variations des paramètres climatiques. En revanche, cet ITE débute alors qu'un changement majeur de l'amplitude de l'excentricité est aussi enregistré. Ensuite, la corrélation entre les variations des groupes végétaux et les variations de la grande excentricité suggère l'établissement de saisons contrastées durant cet ITE.

Discriminer la part de l'impact des changements climatiques globaux des changements locaux et régionaux

La comparaison de l'enregistrement de Rennes avec des enregistrements globaux et régionaux montre que le brutal refroidissement affectant la TEO à Rennes est global. A une échelle régionale, nous avons remarqué que le refroidissement affectant le Priabonien, détecté dans le Bassin Anglo-Parisien s'enregistre à Rennes.

Comprendre le doubthouse

L'ITE s'enregistre à l'échelle régionale et se calque sur le *doubthouse* à l'échelle globale. C'est durant cet intervalle que s'expriment le mieux les cycles solaires par le truchement de l'établissement ou du renforcement des courants océaniques, en lien avec la mise en place de calotte antarctique. Au total, ce travail apporte un éclairage nouveau sur les incompréhensions qui subsistaient au sujet du *doubthouse*.

PERSPECTIVES

Perspectives

Si ce travail résout de nombreuses questions, il en ouvre aussi de nouvelles.

Temporalité des changements environnementaux

Ce travail bénéficie d'une résolution temporelle rarement atteinte sur ces échelles de temps. Nous avons exploré des variabilités depuis les forçages orbitaux jusqu'aux variabilités pluriannuelles. Des questions subsistent toutefois sur les vitesses des phénomènes, processus et interactions observés. Par exemple, nous n'avons pu estimer les temps de réponses des climats régionaux et des écosystèmes continentaux aux variations des paramètres orbitaux et aux changements climatiques globaux. Par ailleurs, nous avons proposé des hypothèses fortes sur la mise en place de couplages océan-atmosphère et les variabilités pluriannuelles associées par l'étude des lamines, hypothèses qui restent à valider.

Accéder à ces informations nécessite d'abord d'améliorer la résolution temporelle de l'échantillonnage pour accéder à l'échelle de quelques cycles de la précession. Il faudra ici se focaliser sur les intervalles où sont enregistrés les changements majeurs (mise en place de l'Intervalle de Transition Environnementale par exemple) durant lesquels sont proposées des modifications dans les couplages océan-atmosphère.

Les travaux exploratoires rapportés dans ce manuscrit ont permis de raccorder les temporalités entre les hautes et basses fréquences, accessibles à des échelles micrométriques à décamétriques.

La méthode de « cyclostratigraphie gigogne » initiée au cours du présent travail constitue une avancée majeure sur les relations forçages – réponses sédimentaire en améliorant le contrôle des basses fréquences sur les hautes fréquences. Cette approche s'appuie concrètement sur l'augmentation des intermédiaires d'échelle d'analyse. Il convient de travailler dans un premier temps sur les cycles de la grande excentricité, bien contraints stratigraphiquement, puis de descendre progressivement vers la détection de cycles connus de plus haute fréquence tels que ceux de la précession, puis des cycles « lunaires » à 1500 ans, et enfin des cycles solaires de très haute fréquence à une échelle pluriannuelle. Les analyses spectrales à basse fréquence sur l'ensemble de l'enregistrement et sur des portions de sédiment à très haute fréquence permettront in fine d'avancer notablement sur nos questionnements concernant les relations entre forçages et réponses environnementales.

D'ailleurs, la relation établie entre forçages externes et évolution des communautés végétales n'a pu être reproduite à très haute fréquence. Nous avons pourtant proposé d'aborder cette question par une utilisation innovante du ToF-SIMs, appareil à l'heure actuelle très peu utilisé sur des objets géologiques. Cette technique nous a permis de distinguer des structures à très petite échelle (µm) sur le sédiment laminé et d'établir des compositions élémentaire et ionique. Elle n'a pu être pleinement exploitée pour parvenir à une information d'une qualité équivalente à celle obtenue par les biomarqueurs moléculaires à basse résolution, comprendre les mécanismes et forçages à l'origine du dépôt des lamines, et déterminer les réponses des écosystèmes aux forçages très haute fréquence. Un travail systématique de calibration (matières pures, quantités, mélanges…) devra être mené pour attribuer plus directement un signal à une matière minérale ou organique, et ainsi améliorer notre compréhension des informations accessibles par ToF-SIMs.

L'ensemble de la démarche proposée ici pourra être déployé dans d'autres archives sédimentaires enregistrant l'EOT, voire d'autres transitions climatiques, à condition que les archives soient de qualité au moins équivalente.

Hétérogénéité spatiale des changements environnementaux

La confrontation de nos résultats avec ceux obtenus à des échelles régionales et globales a montré qu'il est possible de distinguer la réponse du climat régional à un changement climatique global, et de mesurer localement leurs impacts respectifs sur les écosystèmes. Des questions subsistent toutefois sur l'hétérogénéité de réponse des climats régionaux et des impacts sur les écosystèmes durant l'EOT. Résoudre ces questions est essentiel dans l'objectif de calibrer les modèles numériques dont les résolutions spatiales augmentent de manière à davantage contraindre ces hétérogénéités de réponse.

Pour y répondre, il apparait nécessaire de mener des études comparatives similaires sur des enregistrements recouvrant les mêmes intervalles de temps (transition Eocène-Oligocène) et dispersés dans les différents bassins européens, voire américains et asiatiques. Au cours de cette thèse, nous avons prospecté d'autres enregistrements sur lesquels cette approche a été testée (Le Puy-en-Velay, Bassin de l'Ebre). L'ensemble des résultats acquis n'a pas été livré dans ce manuscrit car la qualité de l'enregistrement sédimentaire (quantité de MO, entre-autres) n'était pas comparable à celle du Bassin de Rennes. Aussi, pour que les investigations menées dans d'autres régions soient comparables à ce travail, elles devront être effectuées avec une résolution temporelle extrêmement fine et permettre le déploiement de la même approche. A l'heure actuelle, peu d'enregistrements continentaux rassemblent ces critères, ce qui rend l'archive sédimentaire du Bassin de Rennes particulièrement remarquable.

D'une manière générale, les enregistrements sédimentaires tel que celui de Rennes peuvent être considérés comme relevant du Patrimoine Géologique car ils sont riches en informations sur l'Histoire de la Terre. A ce titre ils méritent une attention particulière sur leur valorisation et leur conservation, notamment dans l'éventualité où des progrès scientifiques permettraient de mieux les décrypter.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

Abels, H.A., Dupont-Nivet, G., Xiao, G., Bosboom, R.E., et Krijgsman, W. 2011. Stepwise Asian paleoenvironmental changes preceding the Eocene–Oligocene Transition (EOT) in the terrestrial Xining Basin, China. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 299, 399-412.

Adhémar, J. A. 1842. Révolutions de la mer. **Publication privée**, Paris.

Agassiz, L. 1838. Upon glaciers, moraines and erratic blocks. Address delivered at the opening of the Helvetic Natural History Society at Neuchatel. **New Phylosophy Journal Edinburgh** 24, 864-883.

Ageta, H., Iwat, K., Arai, Y., Tsuda, Y., Isobe, K., et Fukushima, S. 1966. Fern constituents. Hydroxyadiantone and oxohakonanol isolated from Adiantum monochlamys. **Tetrahedron Letters** 7, 5679-5684.

Ageta, H., Iwat, K., et Natori, S. 1963. A fern constituent, a triterpenoid hydrocarbon of a new type. **Tetrahedron Letters** 4, 1447-1450.

Ageta, H., Shiojima, K. et Arai, Y. 1968. Fern constituents: neohopene, hopene-II, neohopadiene, and fernadiene isolated from *Adiantum* species. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** 18, 1105-1107.

Ageta, H., Shiojima, K. et Arai, Y. 1987. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging of the hopanes and migrated series. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, 35, 2705-2716.

Allen, J.B., et Rabiner, L.R. 1977. A unified approach to short-time Fourier analysis and synthesis. **IEEE Proceedings** 65, 1558-1564.

Anadon, P., Cabrera, L., Choi, S. J., Colombo, F., Feist, M. et Saez, A. 1992. Biozonación del Paleógeno continental de la zona oriental de la Cuenca del Ebro mediante carófitas: implicaciones en la biozonación general de carófitas de Europa occidental. **Acta Geologica Hispanica** 27, 69-94.

Anadon, P., Cabrera, L., Colldeforn, B., et Saez, A. 1989a. Los sistemas lacustres del Eoceno superior y Oligoceno del sector oriental de la Cuenca del Ebro. **Acta Geologica Hispanica** 24, 205-230.

Anadon, P., Cabrera, L., Julià, R., Roca, E., et Rosell, L. 1989b. Lacustrine oil-shale basins in tertiary grabens from NE Spain (Western European rift system). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 70, 7-28.

Armenteros, I., et Edwards, N. 2012. Palaeogeographic, palaeoclimatique, palaeohydrological and chemical/biochemical controls on accumulation of late Eocene coastal lacustrine-palustrine limestones, Southern England. **Sedimentary Geology** 281, 101-11.

Arribas, M.E., 1986. Petrologia y analisis secuencial de los carbonatos lacustres del Paleogeno del sector N de la cuenca terciaria del Tajo (provincia de Guadalajara). **Cuadernos Geologia Iberica** 10, 295-334.

Barbera, X., Cabrera, L., Marzo, M., Pares, J.M., et Agusti, X. 2001. A complete terrestrial Oligocene magnetostratigraphy from the Ebro Basin, Spain. **Earth and Planetary Science Letters** 187, 1-16.

Bard, E., Raisbeck, G. M., Yiou, F., et Jouzel, J. 1997. Solar modulation of cosmogenic nuclide production over the last millennium: comparison between ^{14}C and ^{10}Be records. **Earth and Planetary Science Letters** 150, 453-462.

Barker, P.F., et Thomas, E. 2004. Origin, signature and palaeoclimatic influence of the Antarctic Circumpolar Current. **Earth-Science Reviews** 66, 143-162.

Basak, C., et Martin, E.E. 2013. Antarctic weathering and carbonate compensation at the Eocene-Oligocene transition. **Nature Geoscience** 6, 121-124.

Batten, D.J. 1996. Palynofacies. Palynology: Principles and Applications. American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation, Dallas, Texas, 1011-1064.

Bauer, H., Saint-Marc, P., Bessin, P., Chateauneuf, J.-J., Bourdillon, C, Wyns, R. et Guillocheau, F. 2016. New insights on the Cenozoic history of the Armorican Massif: contribution of the CDB1 deep borehole (Rennes Basin, France). **Comptes Rendus Geoscience** 348, 387-397.

Bechtel, A., Gratzer, R., Sachsenhofer, R. F., Gusterhuber, J., Lücke, A. et Püttmann, W. 2008. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 262, 166-175.

Bechtel, A., Markic, M., Sachsenhofer, R. F., Jelen, B, Gratzer, R., Lücke, A. et Püttmann, W. 2004. Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia). **International Journal of Coal Geology** 57, 23-48.

Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., et Gratzer, R. 2005. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). **Organic Geochemistry** 36, 1498-1522.

Beer, J., Mende, W. et Stellmacher, R. 2000. The role of the sun in climate forcing. **Quaternary Science Reviews** 19, 403-415.

Behar, F., Beaumont, V., et Penteado, H.D.B. 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. **Oil & Gas Science and Technology** 56, 111-134.

Benestad, R.E. 2006. Solar activity and earth's climate. **Springer Science & Business Media**. 330p.

Berger, A. 1981. Le Soleil, le climat et leurs variations. **Ciel et Terre** 97, 229-244.

Berger, A., et Loutre, M. F. 2004. Théorie astronomique des paléoclimats. **Comptes Rendus Geoscience** 336, 701-709.

Berger, A., et Loutre, M.F. 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. **Quaternary Science Reviews** 10, 297-317.

Berggren, W.A., Hilgen, F.J., Langereis, C.G., Kent, D.V., Obradovich, J.D., Raffi, I., Raymo, M.E., et Shackleton, N.J. (1995). Late Neogene chronology: new perspectives in high-resolution stratigraphy. **Geological Society of America Bulletin** 107, 1272-1287.

Bessin, P. 2014. Evolution géomorphologique du Massif armoricain depuis 200 Ma: approche Terre-Mer. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 377p.

Beyrich, E. 1854. Über die Stellung der Hessischen Tertiärbildungen. Berichte und Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften Berlin, **Abteilung** A, 640-666.

Bezier, T. 1902. Contribution à l'Etude stratigraphique des Argiles inférieures au Calcaire tertiaire (Tongrien) des environs de Rennes (Ille-et-Vilaine). **Bulletin de la Société Scientifique et Médicale de l'Ouest** XI, 588-597.

Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., et Fu, J. 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n-alkanes in plant leaf waxes. **Organic Geochemistry** 36, 1405-1417.

Bignot, G., et Pomerol, C. 2010. Extension de la ceinture équatoriale d'eaux littorales chaudes au cours de l'Eocène moyen, fondée sur la distribution lattidudinales des grands foraminifères en Europe occidentale et en Afrique australe. In "Micropaleotology, Sedimentary Environment and Stratigraphy: a tribute to Denis Curry (1912-2001)" édité par J.E. Whittaker et M.B. Hart, Geological Society for The Micropaeontological Society, 287p.

Bijl, P.K., Shouten, S., Sluijs, A., Reichart, G.J., Zachos, J.C. et Brinkhuis, H. 2009. Early Palaeogene temperature evolution of the southwest Pacific Ocean. **Nature** 461, 776-779.

Blumer, M., et Youngblood, W.W. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science** 188, 53-55.

Bodelle, J., et Campredon, R. 1969. L'Eocène des Alpes Maritimes et des Basses-Alpes. In "Colloque sur l'Eocène ». **Mémoire du BRGM**, 69, 409-415.

Bohaty, S.M., et Zachos, J.C. 2003. Significant Southern Ocean warming event in the late middle Eocene. **Geology** 31, 1017-1020.

Bollo, R., Goguel, J., et Jaeger, J.L. 1958. Sur quelques anomalies gravimétriques en Bretagne. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences** 246, 622-624.

Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M.N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., et Bonani, G. 2001. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. **Science** 294, 2130-2136.

Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., Priore, P., Culle, H., Hajdas, I., et Bonani, G. 1997. A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. **Science** 278, 1257-1266.

Boonyatunamond, R., Wattayakorn, G., Togo, A., Takada, H. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. **Marine Pollution Bulletin** 52, 942-956.

Bordiga, M., Henderiks, J., Tori, F., Monechi, S., Fenero, R., Legarda-Lisarri, A. et Thomas, E. 2015. Microfossil evidence for trophic changes during the Eocene–Oligocene transition in the South Atlantic (ODP Site 1263, Walvis Ridge). **Climate of the Past** 11, 1249-1270.

Borrelli, C., Cramer, B.S., et Katz, M.E. 2014. Bipolar Atlantic deepwater circulation in the middle-late Eocene: Effects of Southern Ocean gateway openings. **Paleoceanography** 29, 308-327.

Bosboom, R., Dupont-Nivet, G., Grothe, A., Brinkhuis, H., Villa, G., Mandic, O., Stoica, M., Kouwenhoven, T., Huang, W., Yang, W., et Guo, Z. 2014. Timing, cause and impact of the late Eocene stepwise sea retreat from the Tarim Basin (west China). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 403, 101-118.

Bosmans, J.H.C., Drijfhout, S.S., Tuenter, E., Hilgen, F.J., Lourens, L.J., et Rohling, E.J. 2015. Precession and obliquity forcing of the freshwater budget over the Mediterranean. **Quaternary Science Reviews** 123, 16-30.

Boulila, S., de Rafaélis, M., Hinnov, L. A., Gardin, S., Galbrun, B. et Collin, P.-Y. 2010. Orbitally forced climate and sea-level changes in the Paleoceanic Tethyan domain (marl–limestone alternations, Lower Kimmeridgian, SE France). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 292, 57-70.

Boulila, S., de Rafélis, M., Hinnov, L.A., Gardin, S., Galbrun, B. and Collin, P.Y. 2010. Orbitally forced climate and sea-level changes in the Paleoceanic Tethyan domain (marl-limestone alternations, Lower Kimmeridgian, SE France). **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology** 292, 57-70.

Boulila, S., Galbrun, B. et Bauer, H. 2013. Astronomical calibration of the Late Eocene Priabonian stage from ~7 Myr-long lacustrine record (Renne Basin, France). Congrès ASF, Paris.

Boulila, S., Galbrun, B., Miller, K.G., Pekar, S.F., Browning, J.V., Laskar, J., et Wright, J.D. 2011. On the origin of Cenozoic and Mesozoic “third-order” eustatic sequences. **Earth Science Reviews** 109, 94-112.

Bourdillon, C., Chateauneuf, J.J. et Lozouet, P. 2012. Le Cénozoïque du sondage CDB1, Bassin de Rennes, France : biostratigraphie, paléoenvironnements et climats. Etude 231/05-12/FR. Eradata. 63p.

Bourrouilh, R., 1973. De l'ile de Minorque et du Nord-Est de Majorque (Baléares)- La terminaison Nord-orientale des cordillères bétiques en méditerranée occidentale. Thèse de doctorat, Université de Paris IV, 822p.

Braconnot, P., Marti, O., Joussaume, S. et Leclainche, Y. 1999. Ocean feedback in response to 6 kyr BP Insolation. **American Meteorological Society** 13, 1537-1553.

Braconnot, P., Marti, O., Joussaume, S., et Leclainche, Y. 1999. Ocean feedback in response to 6 kyr BP Insolation. **American Meteorological Society** 13, 1537-1553.

Brassell, S.C. et Eglinton, G. 1983. Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. In “Advances in Organic Geochemistry 1981” édité par Bjorøy, M. et al., John Wiley & Sons, Chichester, pp. 684-697.

Brauer, A., Mangili, C., Moscariello, A. et Witt, A. 2008. Palaeoclimatic implications from micro-facies data of a 5900 varve time series from the Pianico interglacial sediment record, southern Alps. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259,** 121-135.

Bray, E.E., et Evans E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of a source beds. **Geochimica and Cosmochimica Acta** 22, 2-15.

Broecker, W. S. 1997. Thermohaline circulation, the Achilles heel of our climate system: will man-made CO2 upset the current balance? **Science** 278, 1582-1588.

Broecker, W.S., et Denton, G.H. 1990. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. **Quaternary Science Reviews** 9, 305-341.

Brown, R. E., Koeberl, C., Montanari, A. et Bice, D. M. 2009. Evidence for a change in Milankovitch forcing caused by extraterrestrial events at Massignano, Italy, Eocene-Oligocene boundary GSSP. **The Geological Society of America**, Special Paper 452, 119-137.

Bureau, M., 1881. Premices de la flore éocène du Bois-Gouët (Loire-Inférieure). **Bulletin de la Société Géologique de France**. **IX**, 286-293.

Cabrera, L., Hagemann, H. W., Pickel, W. et Saez, A. The coal-bearing, Cenozoic As Pontes Basin (northwester Spain) : geological influence on coal characteristics. **International Journal of Coal Geology** 27, 201-226.

Cabrera, Ll., et Saez, A. 1987. Coal deposition in carbonate-rich shallow lacustrine systems: the Calaf and Mequinenza sequences (Oligocene, eastern Ebro Basin, NE Spain). **Journal of the Geological Society**, London 144, 451-461.

Cande, S.C., et Kent, D.V. 1995. Revised calibration of the geomagnetic polarity timescale for the Late Cretaceous and Cenozoic, **Journal of Geophysical Research** 100, 6093–6095.

Capdeville, J.P. 1991. Synthèse paléogéographique et structurale des dépots fluvio-lacustres tertiaires du nord du bassin Aquitain entre Lot et Dordogne. **Document du BRGM** 175, 305 p.

Caraval-Ortiz, H., Mora, G. et 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.

Carballeira, J. et Pol, C. 1986. Caracteristicas y evolucion de los sedimentos lacustres miocenos de la region de Tordesillas (Facies de las Cuestas) en el Sector Central de la Cuenca del Duero. **Geologica Salmanticemia**, 24, 213-246.

Cavelier, C. 1964. L'Oligocène inférieur du Bassin de Paris. in "Colloque sur le Paléogène". **Mémoire du BRGM** 28, 65-73

Cavelier, C. 1979. La limite Eocène-Oligocène en Europe occidentale. Université Louis Pasteur, Mémoire/Sciences Géologiques 54, 280p.

Cavelier, C., Chateauneuf, J-J., Pomerol, C., Rabussier, D., Renard, M. et Vergnaud-Grazzini, C. 1981. The geological events at the Eocene/Oligocene Boundary. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 36, 223-248.

Chaffee, A. L., et Fookes, C.J.R. 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals-III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Organic Geochemistry** 12, 261-271.

Chamley H. (1989). Clay sedimentology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 623 p.

Chapman, L.J., Balirwa, J., Bugenyi, F.W.B., Chapman, C., et Crisman, T.L. 2001. Wetlands of East Africa: biodiversity, exploitation and policy perspectives. In “Biodiversity in Wetlands: Assessment, Function and Conservation” édité par B. Gopal, W.J. Junk & J.A. Davis, pp. 101–131. Leiden, the Netherlands: Backhuys Publishers.

Chapron, E., Arnaud, F., Noël, H., Revel, M., Desmet, M., et Perdereau, L. 2005. Rhône River flood deposits in Lake Le Bourget: a proxy for Holocene environmental changes in the NW Alps, France. **Boreas** 35, 404-415.

Châteauneuf, J.J. 1980. Palynostratigraphie et paléoclimatologie de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène du bassin de Paris (France). Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 426p.

Châteauneuf, J.J., et Nury, D. 1995. La flore de l'Oligocène de Provence méridionale: implications stratigraphiques, environnementales et climatiques. **Géologie de la France** 2, 43-55.

Chikaraishi, Y., et 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.

Chikaraishi, Y., et Naraoka, H., 2003. Compound-specific δD–$\delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. **Phytochemistry** 63, 361–371.

Clark, P.U., Alley, R.B., et Pollard, D. 1999. Northern Hemisphere ice-sheet influences on global climate change. **Science** 286, 1104-1111.

Collinson, M. E. Vegetational and floristic changes around the Eocene/ Oligocene boundary in western and central Europe. In: Prothero, D.R. & Berggren, W.A. (eds) Eocene–Oligocene Climatic and Biotic Evolution. Princeton University Press, Princeton, NJ, 437–450.

Combaz, A. 1964. Les palynofaciès. **Revue de Micropaléontologie** 7, 205-218.

Corbet, B. 1980. Origine et transformation des triterpènes dans les sédiments récents. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. 106 p.

Corbet, B., Albrecht, P. et Ourisson, G., 1980. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *Journal of the American Chemical Society* 102, 1171–1173.

Corrochano, A., et Armenteros I. Los sistemas lacustres de la Cuenca terciara de Duero. **Acta Geologia Hispanica** 24, 259-279.

Costa E., Garces M., Saez A., Cabrera L. and Lopez-Blanco M. 2010. The age of the "Grande Coupure" mammal turnover: New constraints from the Eocene–Oligocene record of the Eastern Ebro Basin (NE Spain). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 301, 97-107

Costa, E., Garcés, M., Sáez, A., Cabrera, L. et López-Blanco, M. 2011. The age of the "Grande Coupure" mammal turnover: New constraints from the Eocene–Oligocene record of the Eastern Ebro Basin (NE Spain). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 301, 97–107.

Coxall, H.K., Wilson, P.A., Pälike, H., Lear, C.H. et Backman, J. 2005. Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean. **Nature** 433, 53–57.

Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., et Miller, K.G. 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. **Paleoceanography** 24.

Cranwell, P.A. 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. **Chemical Geology** 20, 205-221.

Cranwell, P.A. 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. **Progress in lipid Research** 21, 271-308.

Cranwell, P.A. 1984. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plant origin reflecting post-glacial vegetational succession. In "Lakes sediments and environmental History" édité par Haworth E.Y. et Lund J.W.G.), University Press, Leicester, U.K., pp. 69-92.

Cristini, L., Grosfeld, K., Butzin., M. et Lohmann, G. 2012. Influence of the opening of the Drake Passage on the Cenozoic Antarctic Ice Sheet: A modeling approach. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 339-341, 66-73.

Croll, J. 1875. Climate and Time. **Nature** 12, 329.

Crusafont, P., et Santonja, J.T. 1964. Les mammifères fossiles dans la stratigraphie du Paléogène continental du bassin de l'Ebre (Espagne). Mémoire BRGM, n°28, pp. 735-740.

Damsté, J.S.S., Hopmans, E.C., Pancost, R.D., Schouten, S., et Geenevasen, J.A. 2000. Newly discovered non-isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in sediments. **Chemical Communications** 17, 1683-1684.

Dansgaard., W. 1964. Stable isotopes in precipitation. **Tellus** 16, 436.

Davis, B.A., et Brewer, S. 2009. Orbital forcing and role of the latitudinal insolation/temperature gradient. **Climate Dynamics** 32, 143-165.

De Conto, R., et Pollard, D. 2003. Rapid Cenozoic glaciation of Antarctica induced by declining atmospheric CO2. **Nature** 42, 245–249.

De Conto, R.M., Pollard, D., Wilson, P.A., Pälike, H., Lear, C.H., et Pagani, M., 2008. Thresholds for Cenozoic bipolar glaciation. **Nature** 455, 652–656.

De Geer, G. 1912. A geochronology of the last 12,000 years. In *11th International Geological Congress* 1, 241-253, Stockholm

De Vicente, G., Cloetingh, S., Van Wees, J.D., et Cunha P.P. 2011. Tectonic classification of Cenozoic Iberian foreland basins. **Tectonophysics** 502, 38-61.

Debret, M. 2008. Caractérisation de la variabilité climatique Holocène à partir de séries continentales, marines et glaciaires. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 308p.

Debret, M., Bout-Roumazeilles, V., Grousset, F., Desmet, M., McManus, J.F., Massei, N., Copard, Y., et Trentesaux, A. 2007. The origin of the 1500-year climate cycles in Holocene North-Atlantic records. **Climate of the Past Discuss**ions 3, 679-692.

Debret, M., Chapron, E., Desmet, M., Rolland-Revel, M., Magand, O., Trentesaux, A., Bout-Roumazeille, V., Nomade, J., et Arnaud, F. 2010. North western Alps Holocene paleohydrology recorded by flooding activity in Lake Le Bourget, France. **Quaternary Science Reviews** 29, 2185-2200.

Deconinck, J. -F., et Vanderaveroet, P. 1996. Eocene to Pleistocene clay mineral sedimentation off New Jersey, western North Atlantic (Sites 903 and 905). In “Mountain” édité par G. S., Miller K. G., Blum P., Poag C. W. and Twichell D. C. (Eds.) 1996. **Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results** 150.

Delage, M. 1879. Etude du calcaire de Lormandière. **Bulletin de la Société Géologique de France** VII, 426-445.

Demarcq, G. 1964. Etude critique générale sur la valeur des étages du Paléogène définis dans le Bassin Parisien. In “Colloque sur le Paléogène”. **Mémoire du BRGM** 28, pp. 7-13

Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., et Graham, H.V., 2011. Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 75, 7472-7485.

Diester-Haas, L., et Zahn, R. 2001. Paleoproductivity increase at the Eocene–Oligocene climatic transition: ODP/DSDP Sites 763 and 592. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 172, 153–170.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bakyono, J.P., Kéravis, D., Millet, F., et Olivier, J.E. 2000. Application de l'étude de la matière organique à l'analyse de l'érosion: exemple du bassin versant du Moulin, dans les terres Noires des Alpes de Haute Provence, France. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris** 331, 7–14.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bichet, V., Campy, M., et Guillet, B. 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a Postglacial detrital organic supply (Chaillexon Lake, France). **Earth Surface Processes and Landforms** 23, 1057-1069.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Turpin, S., et Bréheret, J.G. 1999. Estimation de la contribution des matières organiques remaniées au stock organique des sols et sédiments lacustres (bassin des Peyssiers, hautes Alpes, France). **Bulletin de la Société Géologique de France** 170, 121–129.

Disnar, J.R., Guillet, B., Kéravis, D., Di-Giovanni, C., et Sebag, D. 2003. Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. **Organic Geochemistry** 34, 327-343.

Dubreuilh, J. 1987. Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluviatiles tertiaires du nord du bassin d'Aquitaine. Passage aux formations palustres, lacustres et marines. **Document du BRGM** 172, 475 p.

Dugué, O., Lautridou, J.P., Quesnel, F., Clet, M., Poupinet, N., et Bourdillon, C. 2009. Évolution sédimentaire cénozoïque (Paléocène à Pléistocène inférieur) de la Normandie. **Quaternaire** 20, 275-303.

Dumont, A. 1849. Rapport sur la carte géologique de la Belgique. **Bulletin de l'Académie royale des Sciences, Lettres et Beaux-Arts de Belgique** 16, 351-373.

Dupont-Nivet, G., Krijgsman, W., Langereis, C. G., Abels, H. A., Dai, S. et Fang, X. 2007. Tibetan plateau aridification linked to global cooling at the Eocene–Oligocene transition. **Nature** 445, 665-638.

Durand, S. 1957. Le Tertiaire de Bretagne. Etude stratigraphique, sédimentologique et tectonique. Mémoires de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne. Thèse de doctorat d'Etat, Rennes, 419p.

Durand, S. 1960. Le tertiaire de Bretagne. Etude stratigraphique, sédimentologique et tectonique. **Mémoire de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne** 12, 389 p.

Duringer, P. 1988. Les conglomérats de bordures du rift cénozoïque rhénan: dynamique sédimentaire et contrôle climatique. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, XXX.

Edwards, E. J., Osborne, C. P., Strömberg, C.A.E et Smith, S.A. 2010 The origins of C_4 Grasslands: Integrated Evolutionary and Ecosystem Science. **Science** 328, 587-591.

Egan, K.E., Rickaby, R.E., Hendry, K.R., et Halliday, A.N. 2013. Opening the gateways for diatoms primes Earth for Antarctic glaciation. **Earth and Planetary Science Letters** 375, 34-43.

Eglinton, G., et Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. **Science** 156, 1322–1335.

Eglinton, G., Gonzalez, A.G., Hamilton, R.J. et Raphael, R.A., 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. **Phytochemistry** 1, 89–102.

Eissmann L. 2002. Tertiary geology of the Saale-Elbe Region. **Quaternary Science Reviews**, 21, pp. 1245-1274

Eissmann, L. 2001. Tertiary geology of the Saale-Elbe Region. **Quaternary Science Review**s 21, 1245-1274.

Eldrett, J.S., Greenwood, D.R., Harding, I.C., et Huber, M. 2009. Increased seasonality through the Eocene to Oligocene transition in northern high latitudes. **Nature** 459, 969-973.

Enzell, C. R. et Ryhage, R. 1966. Mass spectrometric studies of diterpenes. **Arkiv for Kemi** 26, 425-434.

Erhardt, A., Palike, H., et Paytan A. 2013. High-resolution record of export production in the eastern equatorial Pacific across the Eocene-Oligocene transition and relationships to global climatic records. **Paleoceanography** 28, 130-142.

Erhman et Mackenson (1992) - Ehrmann, W.U., et Mackensen, A. 1992. Sedimentological evidence for the formation of an East Antarctic ice sheet in Eocene/Oligocene time. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 93, 85-112.

Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, première partie. **Revue de l'Institut Français du Pétrole** 40, 563-579.

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., et Boutefeu, A. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Revue de l'Institut Français du Pétrole** 32, 23-42.

Estéoule Choux, J. 1968. Les argiles néogènes du massif Armoricain. In "Compte Rendu du Colloque International pour l'étude du Néogène Nordique". **Mémoires de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne** 13, 69-77.

Estéoule-Choux, J. 1967. Contribution à l'étude des argiles du Massif Armoricain: argiles des altérations et argiles des bassins sédimentaires tertiaires. Université de Rennes. 307p.

Estéoule-Choux, J., Bos, P., et Blanchet, C. 1988. Le bassin tertiaire de Pipriac (Ille-et-Vilaine) ; structure, mise en évidence de dépots oligocènes. Géologie de la France 1988, 47-50.

Estéoule-Choux, J., et Ollivier-Pierre, M.F. 1973. Présence de dépôts lacustres d'âge Eocène en Bretagne Centrale, à la Trinité-Porhoët (Morbihan). **Compte Rendu de l'Académie des Sciences** Série D 277, 633-635.

Evanoff, E., Prothero, D.R., et Lander, R.H. 1992. Eocene-Oligocene climatic change in North America: the White River formation near Douglas, east-central Wyoming. Eocene-Oligocene Biotic and Climatic Evolution. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 116-130.

Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., et Hubick, K.T. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Biology** 40, 503–537.

Farre, B. 2011. Caractérisations biochimiques des composés organiques des biominéraux carbonatés. Thèse de Doctorat, Université de Paris XI, 121p.

Feakins, S.J., Warny, S., et De Conto, R.M. 2014. Snapshot of cooling and drying before onset of Antarctic Glaciation. **Earth and Planetary Science Letters** 404, 154-166.

Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., et Eglinton, G. 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry** 31, 745-749.

Fozzani, J. 2012. Variabilité multi-échelle de l'enregistrement organique de dépôts lacustres-littoraux du forage CDB1 dans le cadre du projet CINERGY2 du BRGM (Graben de Rennes, Eocène à Oligocène). Mémoire de Master, Université Pierre et Marie Curie, 31p.

Gabis, V. 1963. Etude minéralogique et géochimique de la série sédimentaire Oligocène du Velay. **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie** LXXXVI, 315-354

Gale, A.S., Huggett, J. M., Pälike, H., Laurie, E., Hailwood, E.A., et Hardenbol, J. 2006. Correlation of Eocene–Oligocene marine and continental records: orbital cyclicity, magnetostratigraphy and sequence stratigraphy of the Solent Group, Isle of Wight, UK. **Journal of the Geological Society** 163, 401-415.

Garel, S., Quesnel, F., Jacob, J., Roche, E., LeMilbeau, C., Dupuis, C., Boussafir, M., Baudin, F., et Schnyder, J. 2014. High frequency floral changes at the Paleocene-Eocene Boundary revealed by comparative biomarker and palynological studies. **Organic Geochemistry** 77, 43-58.

Gely, J.P., et Lorenz, C. 1991. Sequence analysis of the Eocene-Oligocene Paris Basin, France. **Revue de l'Institut Français du Pétrole** 46, 713-747.

Ghil, M., Allen, M.R., Dettinger, M.D., Ide K., Kondrashov, D., Mann, M.E., Robertson, A.W., Sauders, A., Tian, Y., Varadi, F., Yiou, P. 2002. Advaced spectral methods for climatic time series. **Reviews of Geophysics** 40, 3.1-3.41

Ghirardi, J., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Martinez, M., Bruneau, L., Amiotte-Suchet, P., et Pucéat, E. 2014. Multi-proxy orbital chronology in the aftermath of the Aptian Oceanic Anoxic Event 1a:

Palaeoceanographic implications (Serre Chaitieu section, Vocontian Basin, SE France). Newsletters on Stratigraphy 47, 247-262.

Gleixner, G., et Mugler, I. 2007. Compound-specific hydrogen isotope ratios of biomarkers: tracing climatic changes in the past. In « Stable Isotopes as Tracers for Ecological Change" édité par T. Dawson et R. Siegwolf. Terrestrial Ecology Series, Academic Press, Amsterdam, pp. 249–266.

Glenn, C.R., et Kelts, K. 1991. Sedimentary rhythms in lake deposits. In "Cycles and events in Stratigraphy" édité par Einsele, G., Ricken, W., et Seilacher, A., Berlin, Springer-Verlag, pp. 188-221.

Goldner, A., Herold, N., et Huber, M. 2014. Antarctic glaciation caused ocean circulation changes at the Eocene-Oligocene transition. **Nature** 511, 574-577.

Goodwin, N.S., Mann, A.L., et Patience, R.L. 1988. Structure and significance of C30 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils. **Organic Geochemistry** 12, 495-506.

Gorin, G. 1974. Etude palynostratigraphique des sédiments paléogènes de la grande Limagne (Massif Central, France). Thèse de l'Université de Genève, texte condensé de la thèse, Bulletin du BRGM, section I, n°3, pp. 147-181.

Graz, Y., Di-Giovanni, C., Copard, Y., Laggoun-Défarge, F., Boussafir, M., Lallier-Verges, E., Baillif, P., Perdereau, L., et Simonneau, A. 2010. Quantitative palynofacies analysis as a new tool to study transfers of fossil organic matter in recent terrestrial environments. International Journal of **Coal Geology** 84, 49-62.

Griener, K. W., Nelson, D. M. et Warny, S. 2013. Declining moisture availability on the Antarctic Peninsula during the Late Eocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 383-384, 72-78.

Grimes, S.T., Hooker, J.J., Collinson, M.E., et Mattey, D.P. 2005. Summer temperatures of late Eocene to Oligocene freshwaters. **Geology** 33, 189–192.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.P., Gaulier, M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigolet, C., Serrano, O., et Grandjean, D. (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. **Geodinamica Acta** 13, 189-245.

Gulz, P.G, Muller, E., Prasad, R.B.N. 1991. Developmental and seasonal variations in the epicuticular waxes of Tilia tomentosa leaves. **Phytochemistry** 30, 769-773.

Günther, F., Thiele, A., Gleixner, G., Xu, B., Yao, T., et Schouten, S. 2014. Distribution of bacterial and archaeal ether lipids in soils and surface sediments of Tibetan lakes: Implications for GDGT-based proxies in saline high mountain lakes. **Organic Geochemistry** 67, 19-30.

Haigh, J.D. 1996. The impact of solar variability on climate. **Science** 272, 981.

Haq, B.U., et Schutter, S.R. 2008. A chronology of Paleozoic sea-level changes. **Science** 322, 64-68.

Hauke, V. 1994. Reconstruction de paléoenvironnements de dépôts en séries sédimentaires : Etude au moyen de marqueurs biologiques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. 252 p.

Hays, J.D., Imbrie, J., et Shackleton, N.J. 1976. Variations in the Earth's orbit: pacemaker of the ice ages. **Science** 194, 1121-1132.

Hazai, I., Alexander, G., Szekely, T., Essinger, B., et Radek, D. 1986. Investigations of hydrocarbons constituents of a young subbituminous coal by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography** 367, 117-133.

Hebting, Y. 2003. Elucidation de mécanismes de réduction de la matière organique sédimentaire. Nouveaux aspects de la chimie des sulfures. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Hermite, H. 1879. Études géologiques sur les îles Baléares. 1ère partie, Majorque et Minorque. Pichon et Savy, Paris, 359 pp.

Heureux, A. M. C. et Rickably, R. E.M. 2015. Refining our estimate of atmospheric CO_2 across the Eocene-Oligocene climatic transition. **Earth and Planetary Science Letters** 409, 329–338.

Hilgen F.J. 2010. Astronomical dating in the 19th century. **Earth-Science Reviews** 98, 65-80.

Hinnov, L.A., et Park, J.J. 1999. Strategies for assessing Early--Middle (Pliensbachian--Aalenian) Jurassic cyclochronologies. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** 357, 1831-1859.

Hinsken, S., Ustaszewski, K., et Wetzel A. 2007. Graben width controlling syn-rift sedimentation: the palaeogene southern Upper Rhine Graben as an example. **International Journal of Earth Sciences** 96, 979-1002.

Hooker, J. J. 2010. The 'Grande Coupure' in the Hampshire Basin, UK: taxonomy and stratigraphy of the mammals on either side of this major Palaeogene faunal turnover *dans* Whittaker, J. E. et Hart, M. B. Micropalaeontology, Sedimentary Environments ans Stratigraphy: a Tribute to Dennis Curry. The Micropalaeontological Society, Special Publication, 147-215.

Hooker, J.J., Collinson, M.E., et Sille, N., 2004. Eocene–Oligocene mammalian faunal turnover in the Hampshire Basin, UK: Calibration to the global time scale and the major cooling events. **Geological Society Journal**, 161, 161–172, London.

Hooker, J.J., Grimes, S.T., Mattey, D.P., Collinson, M.E., et Sheldon, N.D. 2009. Refined correlation of the UK Late Eocene–Early Oligocene Solent Group and timing of its climate history. **Geological Society of America Special Papers** 452, 179-195.

Hooker, J.J., Laurie, E., Collinson, M.E., Grimes, S.T., Gale, A.S., et Huggett, J.M. 2007. Discussion on the Eocene–Oligocene boundary in the UK. **Journal of the Geological Society** 164, 685-688.

Hopmans, E.C., Schouten, S., Pancost, R.D., Van der Meer, M.T.J., et Sinninghe Damsté, J.S., 2000. Analysis of intact tetraether lipids in archaeal cell material and sediments by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry** 14, 585-589.

Hossain, H.Z., Sampei, Y., et Roser, B.P. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in late Eocene to early Pleistocene mudstones of the Sylhet succession, NE Bengal Basin, Bangladesh: Implications for source and paleoclimate conditions during Himalayan uplift. **Organic Geochemistry** 56, 25-39.

Houben, A.J., van Mourik, C.A., Montanari, A., Coccioni, R., et Brinkhuis, H. 2012. The Eocene–Oligocene transition: Changes in sea level, temperature or both? **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 335, 75-83.

Hoyt, D.V., et Schatten, K.H. 1997. The role of the sun in climate change. Oxford University Press, Oxford, U.K., 76p.

Hoyt, D.V., et Schatten, K.H. 1998. Group sunspot numbers: A new solar activity reconstruction. **Solar Physics** 181, 491-491.

Hren, T.M., Sheldon, N.D., Grimes, S.T., Collinson, M.E., Hooker, J.J., Bugler, M., et Lohmann, K.C. 2013. Terrestrial cooling in Northern Europe during the Eocene–Oligocene transition. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** 110, 7562-7567.

Huang, C., Hesselbo, S. and Hinnov, L. 2009. Astrochronology of the late Jurassic Kimmeridge Clay (Dorset, England) and implications for Earth system processes. **Earth and Planetary Science Letters** 289, 242-255.

Huang, D., Zhang, D, et Li., Jinchao. 1994. The origin of 4-methyl steranes and pregnanes from Tertiary strata in the Qaidam Basin, China. **Organic Geochemistry** 22, 343-348.

Huang, W.Y. et Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. **Geochimica and Cosmochimica Acta** 43, 739-745.

Huang, X., Xue, J., Wang, X., Meyers, P. A., Huang, J. et Xie, S. 2013. Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhu peatland, central China. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 123, 106–119.

Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., et Eglinton, G., 1995. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. **Organic Geochemistry** 23, 785-801

Huang, Y., Shuman, B., Wang, Y., Webb, T. (2002). Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. **Geology** 30, 1103-1106.

Hubbard, B.B. 1996. The world according the wavelet: The story of a mathematical technique in the making, 330p.

Hubert et Goldner, 2012 - Huber, M., et Goldner, A. 2012. Eocene monsoons. **Journal of Asian Earth Sciences** 44, 3-23.

Hubert et Nof, 2006 - Huber, M., et Nof, D. 2006. The ocean circulation in the southern hemisphere and its climatic impacts in the Eocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 231, 9-28.

Hutchisson, J. H. 1992. Western North American reptile and amphibian record across the Eocene/Oligocene boundary and its climatic implications. In: D. R. Prothero and W. A. Berggren (Editors), Eocene-Oligocene Climatic and Biotic Evolution. Princeton University Press, 451-463.

Huybers, P*., et* Wunsch, C. 2005. Obliquity pacing of the late Pleistocene glacial terminations. **Nature** 434*,* 491–494.

Huyghe, D. 2010. Changements climatiques globaux et forçages tectonique au Paléogène : Exemples du bassin de Paris et des Pyrénées. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 358p.

Hyland, E., Murphy, B., Varela, P., Marks, K., Colwell, L., Tori, F., Monechi, S., Cleaveland, L., Brinkhuis, H., Van Mourik, C.A., Coccioni, R., Bice, D., et Montanari, A. 2009. Integrated stratigraphic and astrochronologic calibration of the Eocene- Oligocene transition in the Monte Cagnero section (northeastern Apennines, Italy): a potential parastratotype for the Massignano global stratotype section and point (GSSP). In "The Late Eocene Earth: Hothouse, Icehouse, and Impacts" édité par Koeberl, C. et Montanari, A. **Geological Society of America Special Papers** 452, 303–322.

Imbrie, J., Mix, A.C., et Martinson, D.G. 1993. Milankovitch theory viewed from Devils Hole. **Nature** 363, 531-533.

Ingles, M., Salvany, J.M., Minos, A., et Perez, A. 1998. Relationship of mineralogy to depositional environments in the non-marine Tertiary mudstones of the southwestern Ebro Basin (Spain). **Sedimentary Geology** 116, 159-176.

IPCC (Intergovermental Panel on Climate Change). 2012: Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, NY, USA, 582 pp.

Ivany, L.C., Patterson, W.P., et Lohmann, K.C. 2000. Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. **Nature** 407, 887-890.

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. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 296p.

Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Ledru, M.-P., Sifeddine, A., Albuquerque, A.L.S., et 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., et 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., et 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.

Jacob, J., Disnar, J.R., et Bardoux, G. 2008. Carbon isotope evidence for sedimentary miliacin as a tracer of Panicum miliaceum (broomcorn millet) in the sediments of Lake le Bourget (French Alps). **Organic Geochemistry** 39, 1077-1080.

Jacobs, D.K., et Sahagian, D.L. 1993. Sea level during non-glacial times. **Nature** 361, 25.

Jaeger, J.-L. et Corpel, J. 1968. Etude de l'anomalie gravimétrique légère en relation avec le Bassin Tertiaire de Rennes. **Mémoires du B.R.G.M** 52, 103-129.

Jaffé, R., et Hausmann, K.B. 1995. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake**. Organic Geochemistry** 22, 231-235.

Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R. I. et Murray, A. P. 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. **Organic Geochemistry** 31, 1545-1559.

Katz, M.E., Miller, K.G., Wright, J.D., Wade, B.S., Browning, J.V., Cramer, B.S., et Rosenthal, Y., 2008. Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. **Nature Geosciences** 1, 329–334.

Kemp, A. E. S. 1996. Palaeoclimatology and Palaeoceanography from Laminated Sediments. **Geological Society Special Publication** 116, vii-Xii.

Kennett, J.P. 1977. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. **Journal of Geophysical Research** 82, 3843-3860.

Kennett, J.P., et Shackleton, N.J., 1976. Oxygen isotopic evidence for the development of the psychrosphere 38 Myr ago. **Nature** 260, 513–515.

Kent, D.V., et Muttoni, G. 2008. Equatorial convergence of India and early Cenozoic climate trends. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** 105, 16065-16070.

Kent, D.V., et Muttoni, G. 2013. Modulation of Late Cretaceous and Cenozoic climate by variable drawdown of atmospheric pCO_2 from weathering of basaltic provinces on continents drifting through the equatorial humid belt. **Climate of the Past** 9, 525-546.

Kern, A.K., Harzhauser, M., Piller, W.E., Mandic, O., et Soliman, A. 2012. Strong evidence for the influence of solar cycles on a Late Miocene lake system revealed by biotic and abiotic proxies. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**,329, 124-136.

Koenig, W., Dunn, H.K., et Lacy, L.Y. 1946. The sound spectrograph. **The Journal of the Acoustical Society of America** 18, 19-49.

Kohn, M.J., Strömberg, C.A., Madden, R.H., Dunn, R.E., Evans, S., Palacios, A., et Carlini, A.A. 2015. Quasi-static Eocene–Oligocene climate in Patagonia promotes slow faunal evolution and mid-Cenozoic global cooling. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 435, 24-37.

Kotsakis, T., Delfino, M., et Piras, P. 2004. Italian Cenozoic crocodilians: taxa, timing and palaeobiogeographic implications. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 210, 67-87.

Ladant, J.B., Donnadieu, Y., Lefebvre, V., et Dumas, C. 2014. The respective role of atmospheric carbon dioxide and orbital parameters on ice sheet evolution at the Eocene-Oligocene transition. **Paleoceanography** 29, 810-823.

LaFlamme, R.E., et Hites, R.A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 42, 289-303.

LaFlamme, R.E., et Hites, R.A. 1979. Tetra- and pentacyclic, naturally-occuring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 43, 1687-1691.

Lagabrielle, Y., Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Malavieille J., et Suarez M. 2009. The tectonic history of Drake Passage and its possible impacts on global climate. **Earth and Planetary Science Letters** 279, 197-211.

Larqué, P. et Weber, F., 1978. Séquence sédimentaires et lithostratigraphique de la série paléogène du Velay. **Sciences Géologiques Bulletin** 31, 151-155.

Larqué, P., Leprun, J.C., et Weber, F. 1980. Deux paleosols à pédogenèses différentes dans les sédiments continentaux paléogènes du bassin du Puy en Velay (Massif Central Français). **Sciences Géologiques Bulletin** 33, 81 - 92.

Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., et Manche, H. 2011. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. **Astronomy and Astrophysics** 532, A89.

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., et Levrard, B. 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. **Astronomy and Astrophysics** 428, 261-285.

Lavrieux, M., Jacob, J., LeMilbeau, 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 Métayer, P. 2007. Marqueurs biogéochimiques d'environnements marins de l'Oligocène du fossé Rhénan. Thèse de doctorat. Université de Strabourg, 277p.

Le Milbeau, C., Lavrieux, M., Jacob, J., Bréheret J.-G., Zocatelli, R., et Disnar, J.R. 2013. Methoxyserratenes in a soil under conifers and their potential use as biomarkers of Pinaceae. **Organic Geochemistry** 55, 45-54.

Le Roux, J.P. 2012. A review of Tertiary climate changes in southern South America and the Antartic Peninsula. Part 2: continental conditions. **Sedimentary Geology** 247-248, 21-38.

Lear, C.H., Bailey, T.R., Pearon, P. N., Coxall, H.K., et Rosenthal, Y. 2008. Cooling and ice growth across the Eocene-Oligocene transition. **Geology** 36, 251-254.

Lear, C.H., Rosenthal, Y., Coxall, H.K., et Wilson, P.A. 2004. Late Eocene to early Miocene ice sheet dynamics and the global carbon cycle. **Paleoceanography**, 19.

Lebesconte, P. 1879. Note stratigraphique sur le bassin tertiaire des environs de Rennes (Ille-et-Vilaine). **Bulletin de la Société Géologique de France** 3, 451-464.

Leefmann, T., Heim, C., Siljeström, S., Blumenberg, M., Sjövall, P. et Thiel, V. 2013. Spectral characterization of ten cyclic lipids using time-of-flight secondary ion mass spectrometry. **Rapid Communication of Mass Spectrometry** 27, 565-581.

Lefebvre, V., Donnadieu, Y., Goddéris, Y., Fluteau, F., et Hubert-Théou, L. 2013. Was the Antarctic glaciation delayed by a high degassing rate during the early Cenozoic? **Earth and Planetary Science Letters** 371, 203-211.

Leider, A., Hinrichs, K.U., Schefus, E., et Verteegh G.J.M., 2013. Distribution and stable isotopes of plant wax derived n-alkanes in lacustrine, fluvial and marine surface sediments along an Eastern Italian transect and their potential to reconstruct the hydrological cycle. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 117, 16-32.

Liakka, J., Colleoni, F., Ahrens, B., et Hickler, T. 2014. The impact of climate-vegetation interactions on the onset of the Antarctic ice sheet. **Geophysical Research Letters** 41, 1269-1276.

Licht, A., Van Cappelle, M., Abels, H.A., Ladant, J.B., Trabucho-Alexandre, J., France-Lanord, C., Donnadieu, Y., Vandenberghe, J. Rigaudier, T., Lécuyer, C., Terry Jr, D., Adriaens, R., Boura, A., Guo, Z., Aung Naing Soe, Quade, J., Dupont-Nivet, G., Jaeger, J.J. 2014. Asian monsoons in a late Eocene greenhouse world. **Nature** 513, 501-506.

Lin, F. 2012. Datation magnétostratigraphique du forage de Chartres de Bretagne. Mémoire M1, Université de Rennes 1, 18p.

Livermore, R., Hillenbrand, C.L., Meredith, M., et Eagles, G. 2007. Drake Passage and Cenozoic climate: An open and shut case? **Geochemistry, Geophysics, Geosystems** 8, 1-11.

Livermore, R., Nankivell, A., Eagles, G., et Morris P. 2005. Paleogene opening of Drake Passage. **Earth and Planetary Science Letters** 236, 459-470.

Lockheart, M.J., Van Bergen, P.F., et Evershed, R.P. 1997. Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. **Organic Geochemistry** 26, 137-153.

Logan, G.A., et Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. **Organic Geochemistry** 21, 857–870.

Lohmann, F., 1988. Aromatisations microbiennes de triterpènes végétaux. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, 105 p.

Loomis, S.E., Russell, J.M., Ladd, B., Street-Perrott, F.A., et Damste, J.S.S. 2012. Calibration and application of the branched GDGT temperature proxy on East African lake sediments. **Earth and Planetary Science Letters** 357, 277-288.

Lorenz, C. 1980. Géologie des pays Européens: France, Belgique, Luxembourg. Dunod, 605 p.

Loureiro, M.R.B., et Cardoso, J.N., 1990. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. **Organic Geochemistry** 15, 351–359.

Lourens, L.J., et Hilgen, F.J. 1997. Long-periodic variations in the Earth's obliquity and their relation to third-order eustatic cycles and late Neogene glaciations. **Quaternary International** 40, 43-52.

Loutre, M.F., Paillard, D., Vimeux, F., et Cortijo, E. 2004. Does mean annual insolation have the potential to change the climate? **Earth and Planetary Science Letters** 221, 1-14.

Lüniger, G., et Schwark, L., 2002. Characterisation of sedimetary oganic matter by bulk ans molecula geochemical poxies: an example fom Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. **Sedimentary Gelogy** 148, 275-288.

Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eglington, G. et Maxwell J. R. 1982. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. **Science** 217, 491-504.

Mann, M.E., et Lees, J.M. 1996. Robust estimation of background noise and signal detection in climatic time series. **Climatic Change** 33, 409-445.

Martinez, M. 2013. Calibration astronomique du Valanginien et de l'Hauterivien (Crétacé inférieur) : implications paléoclimatiques et paléocéanographiques. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 209p.

Martinez, M., Pellenard, P., Deconinck, J.F., Monna, F., Riquier, L., Boulila, S., Moiroud, M., et Company, M. 2012. An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Río Argos, Spain). **Cretaceous Research** 36, 106-115.

Matthews, M.D., et Perlmutter, M.A. 1994. Global cyclostratigraphy: an application to the Eocene Green River Basin. International Association of Sedimentologists Special Publication 19, 459–481.

Médus, J., et Pairis J.-L. 1990. Reworked pollen assemblages and the Eocene-Oligocene boundary in the Paleogene of the western external French Alps. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 81, 59-78.

Meng, J., et McKenna, M.C. 1998. Faunal turnovers of Palaeogene mammals from the Mongolian Plateau. **Nature** 394, 364-367.

Merico, A., Tyrrell, T., et Wilson, P.A. 2008. Eocene/Oligocene ocean de-acidification linked to Antarctic glaciation by sea-level fall. **Nature** 452, 979-982.

Meteorological Society 79, 61-78.

Meulenkamp, J. E., et Sissingh, W. 2003. Tertiary palaeogeography and tectonostratigraphic evolution of the Northern and Southern Peri-Tethys platforms and the intermediate domains of the African–Eurasian convergent plate boundary zone. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 196, 209-228.

Meyers, P.A., et Lallier–Vergès, E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. **Journal of Paleolimnology** 21, 345-372.

Meyers, S.R. (2014). astrochron: An R Package for Astrochronology. http://cran.r-project.org/package=astrochron

Meyers, S.R., et Sageman, B.B. 2004. Detection, quantification, and significance of hiatuses in pelagic and hemipelagic strata. **Earth and Planetary Science Letters** 224, 55-72.

Milankovitch, M. 1941. Kanon der Erdebestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem. Königlich Serbische Akademie. 133. Belgrade, Akademie Royale Serbe.

Mildenhall, D.C., Hollis, C.J., et Naish, T.R. 2004. Orbitally-influenced vegetation record of the mid-Pleistocene climate transition, offshore eastern New Zealand (ODP Leg 181, Site 1123). **Marine Geology** 205, 87-111.

Miller, K. G, Kent, D. V., Brower, A. N., Bybell, L. M., Feigenson, M. D., Olsson, R. K. et Poore, R. Z. Eocene-Oligocene sea-level changes on the New Jersey coestal plain linked to deep-sea record. **Geological Society of America Bulletin** 102, 331-339.

Miller, K. G., Browning, J. V., Aubry, M. P., Wade, B. S, Katz, M. E., Kulpecz, A. A. et Wright, J. D. 2008. Eocene-Oligocene global climate and sea-level changes: St. Stephens Quarry, Alabama. **Geological Society of America Bulletin** 120, 34-53.

Miller, K.G., Wright, J.D., et Fairbanks, R.G. 1991. Unlocking the ice house: Oligocene–Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. **Journal of Geophysical Research** 96, 6829–6848.

Miller, K.G., Wright, J.D., Katz, M.E., Wade, B.S., Browning, J.V., Cramer, B.S., et Rosenthal, Y., 2009, Climate threshold at the Eocene-Oligocene transition: Antarctic ice sheet influence on ocean circulation. In “The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts” Edité par Koeberl, C., et Montanari, A. **Geological Society of America Special Paper** 452, 169–178.

Milon, Y. 1936. Le cycle sédimentaire Rupélien-Chattien. Les Sapropels zonés de l'Oligocène du Sud de Rennes et le rôle des fleurs d'eau. **Mémoire de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne** 2, 4-7.

Milon, Y., et Dangeard, L. 1922. Notes d’excursion dans le bassin tertiaire du Quiou (Côtes-du-Nord). **Mémoire de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne** 3, 320-328.

Ming-An, H., Disnar, J.R., et Sureau, J.F. 1995. Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn Pb mineralization: the Bois-Madame deposit (Gard, France). **Applied Geochemistry** 10, 419-435.

Morley, A., Rosenthal, Y. et deMenocal, P. 2014. Ocean-atmosphere climate shift during the mid-to-late Holocene transition. **Earth and Planetary Science Letters** 388, 18-26.

Morley, A., Schulz, M., Rosenthal, Y., Mulitza, S., Paul, A. et Rühlemann. 2011. Solar modulation of North Atlantic central Water formation at multidecadal timescales during the late Holocene. **Earth and Planetary Science Letters** 308, 161-171.

Mosbrugger, V., Utescher, T., et Dilcher, D.L. 2005. Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** 102, 14964–14969.

Muffler, K., Leipold, D., Scheller, M.C., Haas, C., Steingroewer, J., Bley, T., Neuhaus, H.E., Mirata, M.A., Schrader, J., Ulber, R. 2011. Biotransformation of triterpènes. **Process Biochemistry** 46, 1-15.

Mügler, I., Sachse, D., Werner, M., Xu, B., Wu, G., Yao, T., et Gleixner, G. 2008. Effect of lake evaporation on δD values of lacustrine n-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). **Organic Geochemistry** 39, 711–729.

Munoz, A., Ojeda, J., et Sanchez-Valverde, B. 2002. Sunspot-like and ENSO/NAO-like periodicities in lacustrinelaminated sediments of the Pliocene Villarroya Basin (La Rioja, Spain). **Journal of Paleolimnology** 27, 453-463.

Murray, A. 2004. Late Eocene and early oligocene teleost and associated ichthyofauna of the jebel Gatrani Formation, Fayum, Egypt. **Palaeontology** 47, 711-724.

Murru, M. et Salvadori, A. 1988. Ricerche stratigrafiche sul bacino paleogenico del Sulcis (Sardegne sud-occidentale). **Geologica Roma** 26, 149-165.

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.

Noël, H., Garbolino, E., Brauer, A., Lallier-Vergès, E., de Beaulieu, J.-L., et Disnar, J.R., 2001. Human impact and soil erosion during the last 5000 years as recorded in lacustrine sedimentary organic matter at Lac d'Annecy, the French Alps. **Journal of Paleolimnology** 25, 229-244.

Nury, D. 1987. L'Oligocène de Provence méridionale: stratigraphie, dynamique sédimentaire, reconstitutions paléographiques. Thèse de Doctorat. Université d'Aix-Marseille 1, **XX** pp.

Ogg, J.G., et Smith, A.G. 2004. The geomagnetic polarity time scale. In "A Geological Timescale 2004" édité par Gradstein, F., Ogg, J., et Smith, A., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 63–86.

Ohmoto, T., Ikuse, M., et Natori, S., 1970. Triterpenoids of the gramineae. **Phytochemistry** 9, 2137-2148.

Ollivier-Pierre, M. F., Riveline, J., Lautridou, J. P. et Cavelier, C. 1988. Le fosse de Céaucé (Orne) et les bassins ludiens (Eocène supérieur) de la partie orientale du Massif armoricain : sédimentologie, paléontologie, intérêt stratigraphique, paléogéographique et tectonique. **Géologie de la France** 1, 51-60.

Ollivier-Pierre, M-F., Maupin, C., Estéoule-Choux, J., et Sittler, C., 1993. Transgression et paléoenviroonnement à l'Oligocène en Bretagne (France). Sédimentologie, micropaléontologie, palynologie et palynofaciès du Rupélien du Bassin de Rennes. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 103, 223-250.

Orabi, H., El Beshtawy, M., Osman, R. et Gadallah, M. 2015. Larger benthic foraminiferal turnover across the Eocene-Oligocene transition at Siwa Oasis, Western Desert, Egypt. **Journal of African Earth Sciences** 105, 85-92.

Otto, A., et 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., et Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers-A review. **The Botanical Review** 67, 141–238.

Otto, A., Walther, H., et Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. **Organic Geochemistry** 26, 105–115.

Ourisson, G., Albrecht, P., et Rohmer, M. 1979. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. **Pure and Applied Chemistry** 51, 709-729.

Pagani, M., Huber, M., Liu, Z., Bohaty, S.M., Henderiks, J., Sijp, W., Krishnan, S., et De Conto, R.M. 2011. The role of carbon dioxide during the onset of Antarctic glaciation. **Science** 334, 1261-1264.

Paillard, D., Labeyrie, L. et Yiou, P. 1996. Macintosh program performs time-series analysis. **Transactions American Geophysical Union** 77, 379p.

Paillard, D., Labeyrie, L., et Yiou, P. 1996. Macintosh program performs time-series analysis. **Eos, Transactions American Geophysical Union** 77, 379-379.

Pälike, H., Lyle, M.W., Nishi, H., Raffi, I., Ridgwell, A., Gamage, K., et al. 2012. A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth. **Nature** 488, 609-614.

Pälike, H., Shackleton, N.J., et Röhl, U. 2001. Astronomical forcing in Late Eocene marine sediments. **Earth and Planetary Science Letters** 193, 589-602.

Palmer, C. A., Tuncali, E., Dennen, K. O., Coburn, T. C. et Finkelman, R. B. 2004. Characterization of Turkish coals: a nationwide perspectives. **International Journal of Coal Geology** 60, 85-115.

Park, J. Oglesby, R.J. 1991. Milankovitch rhythms in the Cretaceous: A GCM modelling study. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 90, 329-355.

Parrish, J. T., Ziegle, A. M. et Scotese, C. R. 1982. Rainfall patterns and the distribution of coals and evaporites in the Mesozoic and Cenozoic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 40, 67-101.

Paull, R., Michaelsen, B.H., et 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, E.J., Juggins, S., Talbot, H.M., Weckström, J., Rosén, P., Ryves, D.B., Roberts, S.J. et Schmidt, R., 2011. A lacustrine GDGT-temperature calibration from the Scandinavian Arctic to Antarctic: renewed potential for the application of GDGT-paleothermometry in lakes. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 75, 6225–6238.

Pearson, M., et 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.

Pearson, P.N., Foster, G.L., et Wade, B.S., 2009. Atmospheric carbon dioxide through the Eocene Oligocene climate transition. **Nature** 461, 1110–1113

Pedentchouk, N., Sumner, W., Tipple, B., et Pagani, M. 2008. Delta C-13 and delta D compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: An experimental set up in central Washington State, USA. **Organic Geochemistry** 39, 1066-1071.

Pedro, G. 1968. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. **Revue de Géographique Physique et de Géologie Dynamique** 5, 467-470.

Peterse, F., van der Meer, J., Schouten, S., Weijers, J.W.H., Fierer, N., Jackson, R.B., Kim, J.H., et Sinninghe Damsté, J.S. 2012. Revised calibration of the MBT–CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 96, 215-229.

Pfulh, H. A. et McCave, I. N. 2005. Evidence for late Oligocene establishment of the Antarctic Circumpolar Current. **Earth and Planetary Science Letters** 235, 715-728.

Plancq, J., Mattioli, E., Pittet, B., Simon, L., et Grossi, V. 2014. Productivity and sea-surface temperature changes recorded during the late Eocene–early Oligocene at DSDP Site 511 (South Atlantic). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 407, 34-44.

Polissar, P.J., et Freeman, K.H. 2010. Effects of aridity and vegetation on plant-wax dD in modern lake sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74, 5785-5797.

Pollard, D., et De Conto, R.M. 2005. Hysteresis in Cenozoic Antarctic ice-sheet variations. **Global and Planetary Change** 45, 9-21.

Pomar, L., Marzo, M., et Baron, A. 1983. El terciarion de Mallorca en el terciario de las Baleares. Guia de las excurciones del X Congreso des Sedimentologia. Menorca, 26-30 septembre. pp. 21-44.

Porrenga, D.H. 1968. Non-marine glauconitic illite in the lower Oligocene of Aardbrug, Belgium. Clay Minerals 7, 421-430.

Poynter, J., et Eglinton, G., 1990. Molecular composition of three Molecular records of grassland expansion 1453 sediments from Hole 717c: The Bengal Fan. In "Proc. ODP Sci. Res." Edité par J. R. Cochran et al., 116, 155–161.

Prothero, D.R., et Heaton, T.H. 1996. Faunal stability during the early Oligocene climatic crash. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 127, 257-283.

Quesnel *et al.*, en préparation. Carte géologique de Sainte Mère Eglise.

Ramos, E., Cabrera, L., Hagemann, H.W., Pickel, W., et Zamarreno, I., 2001. Palaeogene lacustrine record in Mallorca (NW Mediterranean, Spain): depositional, palaeogeographic and palaeoclimatic implications for the ancient southeastern Iberian margin. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 172, 1-37.

Ramstein, G., Khodri, M., Donnadieu, Y., Fluteau, F., et Goddéris, Y. 2005. Impact of the hydrological cycle on past climate changes: three illustrations at different time scales. **Comptes Rendus Geosciences** 337, 125-137.

Rasmussen, D. T., Olson, S. L. et Simons, E. L. Fossil birds from the Oligocene Jebel Qatrani Formation, Fayum Province, Egypt. **Smithsonian contributions to paleobiology** 62, 28p.

Raymo, M.E., et Nisancioglu, K.H. 2003. The 41 kyr world: Milankovitch's other unsolved mystery. **Paleoceanography** 18.

Regnery, J., Püttmann, W., Koutsodendris, A., Mulch, A., et 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.

Retallack, G.J., Orr, W.N., Prothero, D.R., Duncan, R.A., Kester, P.R., et Ambers, C.P. 2004. Eocene-Oligocene extinction and paleoclimatic change near Eugene, Oregon. **Geological Society of America Bulletin** 116, 817-839.

Rieley, G., Welker, J.M., Callaghan, T.V., et Eglinton, G. 1995. Epicuticular waxes of two arctic species: compositional differences in relation to winter snow cover. P**hytochemistry** 38, 45-52.

Ripepe, M., Roberts, L. T. et Fischer, A. G. Enso and sunspot cycles in varved Eocene oil shales from image analysis. **Journal of Sedimentary Petrology** 61, 1115-1163.

Rittenour, T.M., Brigham-Grette, J., et Mann, M.E. 2000. El Nino-like climate teleconnections in New England during the late Pleistocene. **Science** 288, 1039-1042.

Riveline, J. 1984. Les gissements à charophytes du Cénozoïque (Danien à Burdigalien) d'Europe occidentale: Lithostratigraphie, biostratigraphie, chronostratigraphie. **Bulletin de la Société Géologique du Bassin de Paris** 4, 526p.

Riveline, J., Giot, D., Farjanel, G., et Pacquet, A. 1988. Mise en evidence de dépôts éocène moyen (Lutetien supérieur) à la base des formations teriaires du bassin de Moulins (Allier, France). Implications tectoniques. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris** 306, 55-62.

Roche, E., et Schuler, M. 1976. Analyse palynologique (pollen et spores) de divers gisements du Tongrien de Belgique. **Service Géologique de Belgique** 11, 58p.

Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C. et Rullkötter, J., 2003. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compoundspecific d13C land plant biomarker and pollen records. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems** 4, 1101–1129.

Roussé, S. 2006. Architecture et dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène Moyen et Supérieur du Sud du Fossé Rhénan: Evolution des milieux de dépôts en contexte de rift en marge de l'avant pays. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, 483p.

Ruddiman, W.F. 2003. The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago. **Climate Change** 61, 261-329.

Ruddiman, W.F. 2006. What is the timing of orbital-scale monsoon changes? **Quaternary Science Reviews** 25, 657-658.

Sabel, M., Betchel, A., Püttmann, W., et Hoernes, S. 2005. Palaeoenvironment of the Eocene Eckfeld Maar lake (Germany): implications from geochemical analysis of the oil shale sequence. **Organic Geochemisry** 36, 873-891.

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., et 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.

Sachse, D., Kahmen, A., et Gleixner, G. 2009. Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (Fagus sylvativa and Acerpseudoplatanus). **Organic Geochemistry** 40, 732-742.

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.

Saeys, R., Verheyen, A., et Vandenberghe N. 2004. A rapid clay-mineral change in the earliest Priabonian of the North Sea Basin? **Netherlands Journal of Geosciences. Geologie en Mijnbouw** 83, 179-185.

Saint-Marc, P. 2011. Paléoenvironnements et paléoclimats enregistrés dans le basin Eocène-Oligocène de Rennes : Intégration ouset-européen. Mémoire de Master 2. Université de Rennes 1, 27 p.

Saint-Marc, P. 2011. Paléoenvironnements et Paléoclimats enregistrés dans le Bassin Eocène-Oligocene de Rennes: intégration ouest européen. Mémoire M2 Université de Rennes 1, 27p.

Salamy, K.A., et Zachos, J.C. 1999. Latest Eocene–Early Oligocene climate change and Southern Ocean fertility: inferences from sediment accumulation and stable isotope data. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 145, 61-77.

Salpin, M. 2012. Fluctuations climatiques enregistrées par les dépôts lacustres et littoraux d'âge Éocène à Oligocène du Graben de Rennes: le signal minéralogique. Mémoire de Master 2, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 52 p.

Sanjuan, J. et Martin-Closas, C. 2012. Charophyte palaeoecology in the Upper Eocene of the Eastern Ebro basin (Catalonia, Spain). Biostratigraphic implications. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 365–366.

Scher, H.D., et Martin, E.E. 2006. Timing and climatic consequences of the opening of Drake Passage. **Science** 312, 428-430.

Scher, H.D., et Martin, E.E. 2006. Timing and climatic consequences of the opening of Drake Passage. **Science** 312, 428-430.

Scher, H.D., Whittaker, J.M., Williams, S.E., Latimer, J.C., Kordesch, W.E., et Delaney, M.L. 2015. Onset of Antarctic Circumpolar Current 30 million years ago as Tasmanian Gateway aligned with westerlies. **Nature** 523, 580-583.

Schouten, S., Eldrett, J., Greenwood, D. R., Harding, I. Baas, M. et Damsté, J. S. S. 2008. Onset of long-term cooling of Greenland near the Eocene-Oligocene boundary as revealed by branched tetraether lipids. **Geology** 36, 147-150.

Schuler, M. 1988. Environnements et paléoclimats paléogènes. Palynologie et deostratigraphie de l'Eocène et de l'Oligocène inférieur dans les fossés rhénan et rhodanien et en Hesse. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, 555p.

Schulz, M., et Schäfer-Neth, C. 1997. Translating Milankovitch climate forcing into eustatic fluctuations via thermal deep water expansion: a conceptual link. **Terra Nova** 9, 228-231.

Schwark, L., Zink, K., et 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.

Sebag, D., Copard, Y., Di-Giovanni, C., Durand, A., Laignel, B., Ogier, S., et Lallier-Verges, E. 2006. Palynofacies as useful tool to study origins and transfers of particulate organic matter in recent terrestrial environments: synopsis and prospects. **Earth-Science Reviews** 79, 241-259.

Seki, O., Nakatuska, T., Shibata, H., et Kawamura, K., 2010. Compound-specific n-alkane $\delta^{13}C$ and δD approach for assessing source and delivery process of terrestrial organic matter within foested watershed in northern Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74, 599-613.

Serrano, O., Delmas, J., Hannot, F., Vially, R., Herbin, J.P., Houel, P., et Tourlière, B. 2006. Le Bassin d'Aquitaine: valorisation des données sismiques, cartographie structurale et potentiel pétrolier. Editions du BRGM, 245p.

Shackleton, N.J., et Kennett, J.P. 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279, and 281. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project** 29, 743-755.

Shackleton, N.J., Hall, M.A., et Vincent, E. 2000. Phase relationships between millennial-scale events 64,000–24,000 years ago. **Paleoceanography** 15, 565-569.

Sheldon, N. D. 2009. Nonmarine records of climatic change across the Eocene-Oligocene transition. **Geological Society of America Special Papers** 452, 241-248.

Sheldon, N.D., Costa, E., Cabrera, L., et Garcés, M. 2012. Continental climatic and weathering response to the Eocene-Oligocene transition. **The Journal of Geology** 120, 227-236.

Sheldon, N.D., Mitchell, R.L., Collinson, M.E., et Hooker, J.J. 2009. Eocene-Oligocene transition paleoclimatic and paleoenvironmental record from the Isle of Wight (UK). **Geological Society of America Special Papers** 452, 249-259.

Shindell, D.T., Schmidt, G.A., Mann, M.E., Rind, D., et Waple, A. 2001. Solar forcing of regional climate change during the Maunder Minimum. **Science** 294, 2149-2152.

Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Takase, Y., Ageta, T., et Ageta, H., 1992. Mass spectra of pentacyclic triterpenoids. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin** 40, 1683–1690.

Siljeström, S., Hode, T., Lausmaa, J., Sjövall, P., Toporski, J., et Thiel, V. 2009. Detection of organic biomarkers in crude oils using ToF-SIMS. **Organic Geochemistry** 40, 135-143.

Silva, I.P., et Jenkins, G.D. 1993. Decision on the Eocene-Oligocene boundary stratotype. **Episodes-Newsmagazine of the International Union of Geological Sciences** 16, 379-382.

Simoneit, B. R. T., Xu, Y., Neto, R. R., Cloutier, J. B et Jaffé, R. 2009. Photochemical alteration of 3-oxygenated triterpenoids: implications for the origin of 3,4-*seco*-triterpenoids in sediments. **Chemosphere** 74, 543-550.

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. 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. **Mass Spectrometry Reviews** 24, 719-765.

Simoneit, B.R., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., et Nissenbaum, A. 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. **Organic Geochemistry** 10, 877-889.

Simoneit, B.R.T., et Mazurek, M.A. 1982. Organic matter on the troposphere: II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. **Atmospheric Environment** 16, 2139-2159.

Simonneau, A. 2012. Empreintes climatiques et anthropiques sur le détritisme holocène: étude multiparamètres et intégrée de systèmes lacustres d'Europe Occidentale. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans, 524p.

Sissingh, W. 2006. Syn-kinematic palaeogeographic evolutiuon of the West European Platform: correlation with Alpine plate collision and foreland deformation**. Netherlands Journal of Geosciences, Geologie en Mijnbouw** 85, 131-180.

Sittler, C. 1965. Le Paléogène des fossés Rhénan et Rhodanien, étude sédimentologique et paléoclimatiques. **Mémoire du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine** 24, 392 p.

Sittler, C., et Schuler, M. 1976. Extension stratigraphique, répartition géographique et écologie de deux genres polliniques paléogènes observés en Europe occidentale: Aglaoreidia et Boehlensipollis. **Bulletin de la Société Géologique de France** 122, 231–254.

Sniderman, J.K., Pillans, B., O'Sullivan, P.B., et Kershaw, A.P. 2007. Climate and vegetation in southeastern Australia respond to Southern Hemisphere insolation forcing in the late Pliocene–early Pleistocene. **Geology** 35, 41-44.

Spyckerelle, C. 1975. Constituants aromatiques de sédiments. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, p.134.

Stefanova, M., Magnier, C., et Velinova, D. 1995. Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes. **Organic Geochemistry** 23, 1067-1084.

Stefanova, M., Simoneit, B.R., Marinov, S.P., Zdravkov, A., et Kortenski, J. 2016. Novel polar biomarkers of the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. **Organic Geochemistry** 96, 1-10.

Stehlin, H.G. 1909. Remarques sur les faunules de Mammifères des couches éocènes et oligocènes du Bassin de Paris. **Bulletin de la Société Géologique de France** 4, 488–520.

Stickley, C.E., Brinkhuis, H., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Röhl, U., Fuller, M., Grauert, M., Huber, M., Warnaar, J., et Williams, G.L. 2004. Timing and nature of the deepening of the Tasmanian Gateway. **Paleoceanography** 19.

Storme, J. Y. 2013. Organic carbon and nitrogen isotopes of the Palaeocene-early Eocene: Implications on stratigraphy, paleoenvironment and paleoclimatology. Thèse de doctorat. Université de Namur.

Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. **Organic Geochemistry** 18, 51-66.

Strasser, A., Hilgen, F.J., & Heckel, P.H. 2006. Cyclostratigraphy–concepts, definitions, and applications. **Newsletters on Stratigraphy** 42, 75-114.

Strasser, A., Hillgärtner, H., Hug, W. et Pittet, B. 2000. Third-order depositional sequences reflecting Milankovitch cyclicity. **Terra Nova** 12, 303–311.

Strasser, A., Hillgärtner, H., Hug, W., et Pittet, B. 2000. Third-order depositional sequences reflecting Milankovitch cyclicity. **Terra Nova** 12, 303-311.

Sun, T., Wang, C., Duan, Y., Li, Y., et Hu, B. 2014. The organic geochemistry of the Eocene–Oligocene black shales from the Lunpola Basin, central Tibet. **Journal of Asian Earth Sciences**, 79, 468-476.

Svenson, S., et Thompson, D.H. 1998. Facile and efficient synthesis of bolaamphiphilic tetraether phosphocholines. **The Journal of Organic Chemistry** 63, 7180-7182.

Szulc, J., Roger, P., Mouline, M.P., et Lenguin, M. 1991. Evolution of lacustrine systems in the Tertiary Narbonne Basin, northern Pyrenean foreland, southern France. **Special Publications of the. International Association of Sedimentologists** 13, 279-290.

Taner, M. T. 2000. Attributes revisited, Technical Publication, Rock Solid Images, Inc., Houston, Texas, URL: http://www.rocksolidimages.com/pdf/attrib_revisited.html.

Tappert, R., McKellar, R.C., Wolfe, A.P., Tappert, M.C., Ortega-Blanco, J., et 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.

Taylor, R.E., Stuiver, M., et Reimer, P.J. 1998. Development and extension of the calibration of the radiocarbon time scale: Archaeological applications. **Quaternary Science Reviews** 15, 655-668.

Teece, M.A., Zengeya, T., Volk, T.A., Lawrence, B., et Smart, L. B. 2008. Cuticular wax composition of Salix varieties in relation to biomass productivity. **Phytochemistry** 69, 2, 394–402

ten Haven, H. L., Rullkötter, J., et Stein, R. 1992. Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern North Atlantic (leg 108): comparison of a coastal upwelling area (site 658) with a non upwelling area (site 659). **Proceedings of the Ocean Drilling Programme Scientific Results** 108, 351-360.

Terry Jr, D.O. 2001. Paleopedology of the Chadron Formation of Northwestern Nebraska: implications for paleoclimatic change in the North American midcontinent across the Eocene–Oligocene boundary. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 168, 1-38.

Thomas, E. 1999. Evolution Cénozoïque d'un domaine de socle: Le massif Armoricain. Thèse de doctorat. Université de Rennes 1, 150p.

Thomson, D.J. 1982. Spectrum estimation and harmoni analysis. **IEEE Proceedings** 70, 1055-1096.

Thorn, V.C., et De Conto, R. 2006. Antarctic climate at the Eocene/Oligocene boundary—climate model sensitivity to high latitude vegetation type and comparisons with the palaeobotanical record. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 231, 134-157.

Tierney, J.E., Russell, J. M., Eggermont, H., Hopmans, E.C., Verschuren, D., et Damsté, J.S. 2010. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African lake sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74, 4902-4918.

Toggweiler, J.R., et Samuels, B. 1995. Effect of sea ice on the salinity of Antarctic bottom waters. **Journal of Physical Oceanography** 25, 1980-1997.

Torrence, C. et Compo, G. P. 1998. A practical guide to wavelet analysis. **Bulletin of the American**

Tournouër, M.R. 1868. Sur les lambeaux de terrain tertiaire des environs de Rennes et de Dinan, en Bretagne, et particulièrement sur la présence de l'étage des sables de Fontainebleau aux environ de Rennes. **Bulletin de la Société Géologique de France** 25, 367-391.

Tramoy, R., Schnyder, J., Tu, T.N., Yans, J., Jacob, J., Sebilo, M., Derenne, S., Philippe, M., Huguet, A., Pons, D., et Baudin, F. 2016. The Pliensbachian-Toarcian paleoclimate transition: New insights from organic geochemistry and C, H, N isotopes in a continental section from Central Asia. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** sous presse.

Trendel, J. 1985. Dégradation des triterpenes dans les sediments. Aspects photochimiques et microbiologiques. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, 126 p.

Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiaroni, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., et Pascard, C. 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. **Tetrahedron** 45, 4457-4470.

Tripati, A., Backman, J., Elderfield, H., et Ferretti P. 2005. Eocene bipolar glaciation associated with global carbon cycle changes. **Nature** 436, 341-346.

Tuo, J., Philp, R.P. 2005. Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. **Applied Geochemistry** 20, 367-381.

Tyson, R.V. 1995. Sedimentary Organic Matter: Organic facies and palynofacies. Chapman & Hall, London , 516 p.

Urban, M.A., Nelson, D.M., Jiménez-Moreno, G., Châteauneuf, J.J., Pearson, A., et Hu, F. S. 2010. Isotopic evidence of C4 grasses in southwestern Europe during the Early Oligocene–Middle Miocene. **Geology** 38, 1091-1094.

Utescher, T., Bondarenko, O.V., et Mosbrugger, V. 2015. The Cenozoic Cooling–continental signals from the Atlantic and Pacific side of Eurasia. **Earth and Planetary Science Letters**, 415, 121-133.

Van Simaeys, S., et Vandenberghe, N. 2006. Rupelian. **Geologica Belgica** 9, 95-101.

Van Vugt, N., Langereis, C.G., et Hilgen, F.J. 2001. Orbital forcing in Pliocene–Pleistocene Mediterranean lacustrine deposits: dominant expression of eccentricity versus precession. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 172, 193-205.

Vandenberghe, N., Hilgen, F.J., Speijer, R.P., Ogg, J.G., Gradstein, F.M., Hammer, O., Hollis, C.J., and Hooker, J.J. 2012. The Paleogene Period, p. 855-921. In Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., and Ogg, G. (eds.), The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, Amsterdam.

Vasseur, G. 1881. Recheches géologiques sur les terrains tertiaires de la France Occidentale. Stratigraphie. Première partie: Bretagne. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris. Ed Masson, 432p.

Villa, G., Fioroni, C., Pea, L., Bohaty, S., et Persico, D. 2008. Middle Eocene-late Oligocene climate variability: calcareous nannofossil response at Kerguelen Plateau, Site 748. **Marine Micropaleontology** 69, 173-192.

Volkman, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry** 9, 83-99.

Vonhof, H.B., Smit, J., Brinkhuis, H., Montanari, A., et Nederbragt, A.J. 2000. Global cooling accelerated by early late Eocene impacts? **Geology** 28, 687-690.

Wade, B. S., Houben, A. J. P., Quaijtaal, W., Schouten, S., Rosenthal, Y., Miller, K. G., Katz, M. E., Wright, J. D. et Brinkhuis, H. Multiproxy record oh abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico. **Geology** 40, 159-162.

Wakeham, S.G., Schaffner, C., et Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 44, 415-429.

Wattinne, A. 2004. Évolution d'un environnement carbonate lacustre à bioconstructions, en limagne bourbonnaise (Oligo-Miocène, Massif Central, France). Thèse de doctorat, 280 p.

Weedon, G.P. 2003. Time-Series Analysis and Cyclostratigraphy. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 20.

Weijers, J.W.H., Schouten, S., Hopmans, E.C., Geenevasen, J.A.J., David, O.R.P., Coleman, J.M., Pancost, R.D., et Sinninghe Damsté, J.S., 2006. Membrane lipids of mesophillic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. **Environmental Microbiology** 8, 648-657.

Weijers, J.W.H., Schouten, S., van Den Donker, J.C., Hopmans, E.C., et Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 71, 703–713.

Wignall, P.B., et Rufell, A.H. 1990. The influence of a sudden climatic change on marine deposition in the Kimmeridgian of northwest Europe. **Journal of the Geological Society** 147, 365-371.

Williams, D.F., Peck, J., Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Kravchinsky, V., King, J., et Kuzmin, M.I. 1997. Lake Baikal record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 million years. **Science** 278, 1114-1117.

Wolff, G.A., Trendel, J.M., et Albrecht, P., 1989. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. **Tetrahedron** 45, 6721-6728.

Woods, M. A., Vandenbroucke, T. R. A., Williams, M., Riding, J. B., De Schepper, S. et Sabbe, K. 2014. Complex response of dinoflagellated cyst distribution patterns to cooler early Oligocene oceans. **Earth-Science Reviews** 138, 215-230.

Woolhouse, A. D., Oung, J. -N., Philp, R. P., et Weston, R. J. 1992.Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. **Organic Geochemistry** 18, 23-31.

Wright, J. D. et Miller, K. G 1996. Control of North Atlantic Deep Water circulation by the Greenland-Scotland Ridge. **Paleoceanography** 11, 157-170.

Wyns, R., Bitri, A., Guillocheau, F., 2002. Le fond du graben de Rennes préserve-t-il un témoin de l'ancienne couverture mésozoïque du Massif Armoricain détruite au Tertiaire ? Résumé des Réunions des Sciences de la Terre, Nantes 2002.

Xiao, G.Q., Abels, H.A., Yao, Q.Z., Dupont-Nivet, G. et Hilgen, F.J. 2010. Asian aridification linked to the first step of the Eocene-Oligocene climate Transition (EOT) in obliquity-dominated terrestrial records (Xining Basin, China). **Climate of the Past** 6, 627-657

Youngblood, W. W., et Blumer, M. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 39, 1303-1314.

Yunker, M.B., Backus, S.M., Pannatier, E.G., Jeffries, D.S., et Macdonald, R.W. 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 55, 1-31.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R., et Fowler, B.R. 2011. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry** 42, 1109-1146.

Zachos, J.C., et Kump, L.R. 2005. Carbon cycle feedbacks and the initiation of Antartic glaciation in the earliest Oligocene. **Global and Planetary Change** 47, 51-66.

Zachos, J.C., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., et Billups, K. 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. **Science 292**, 686-693.

Zachos, J.C., Quinn, T.M., et Salamy, K.A. 1996. High-Resolution (10(4) Years) Deep-Sea Foraminiferal Stable Isotope Records of the Eocene-Oligocene Climate Transition. **Marine Science Faculty Publications**. Paper 161

Zanazzi, A., Judd, E., Fletcher, A., Bryant, H. et Kohn, M., J. Eocene-Oligocene latitudinal climate gradients in North America inferred from stable isotope ratios in perissodactyl tooth enamel. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 417, 561-568.

Zanazzi, A., Kohn, M.J., MacFadden, B.J., et Terry Jr, D.O. 2007. Large temperature drop across the Eocene-Oligocene transition in central North America. **Nature** 445, 639-642.

Zhang, C. et Guo, Z. 2014. Clay mineral changes across the Eocene–Oligocene transition in the sedimentary sequence at Xining occurred prior to global cooling. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 411, 18-29.

Zhang, Y., Liu, L., Lin, Q., Gao, C., Wang, J. et Wang, G. 2014. Vegetation and climate change over the past 800 years in the monsoon margin of northeastern China reconstructed from n-alkanes from the Great Hinggan Mountain ombrotrophic peat bog. **Organic Geochemsistry** 76, 128-135.

Zheng, Y., Zhou, W., Liu, Z., Chen, Q. Yu, X., et Liu, X. 2010. Compositions of aliphatic des-A-triterpenes in the Hani peat deposit, Northeast China and its biological significance. **Chinese Science Bulletin** 55, 2275-2281.

Zhuang, G., Brandon, M. T., Pagani, M. et Krishnan, S. 2014. Leaf wax stable isotopes from Northern Tibetan Plateau : Implications for uplift and climate since 15 Ma. **Earth and Planetary Science Letters** 390, 186-198.

Ziegler, P. 1990. Geological Atlas of western and Central Europe. 2nd Ed. Shell Internationale Petroleum Maatschappij, The Hague, Netherlands, 239p.

Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., et Crasquin-Soleau, S. 1990. Peri-Tethys Memoir 6. Peri-Tethyan Rift/Wrendh Basins and Passive Margins. Edité par Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F. et Crasquin-Soleau, S. Mémoires du Muséum d'Histoire Naturelle 186, 761p.

ANNEXE 1

-

Article en préparation

pour une soumission à Nature

ANNEXE 1 - *Article en preparation pour une soumission à Nature*

Major environmental changes preceded the Eocene/Oligocene Transition by 2.3 Myr on land

Julie Ghirardi[a,b,c,d], Jérémy Jacob[a,b,c], Arnaud Huguet[e,f], Hugues Bauer[a,b,c,d], Claude Le Milbeau[a,b,c], Christian Di Giovanni[a,b,c], Florence Quesnel[a,b,c,d]

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

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

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

[d] BRGM DGR, 45060 Orléans Cedex 2, France.

[e] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 METIS, F-75005 Paris, France.

The co-evolution of life and climate on Earth is punctuated by catastrophic events such as the Eocene-Oligocene Transition (EOT) during which our world switched from a greenhouse to an icehouse climatic mode[1,2]. Major changes in plant and animal communities are already documented[3,4] but the lack of continuous and high resolution records in terrestrial settings hampers our understanding on how the EOT affected terrestrial climate and vegetation. Here we show that the EOT cooling was preceded by a warm and wet interval characterised by Long Eccentricity-controlled variations of vegetation, 2.3 Myr before the Eocene/Oligocene boundary. These results were acquired on a unique continuous and high resolution lacustrine sedimentary record[5] to which we applied cutting-edge specific molecular biomarkers of vegetation and proxies of climate to discriminate the evolution of ecosystems from that of climate. This leads us to propose a scenario of progressive interactions between climate and ecosystems before and during the EOT, under an orbital control. The strong connection between vegetation evolution, climate changes and Long Eccentricity at that time implies the setting of new heat transfer mechanisms by ocean-atmosphere coupling that still control Earth climate.

Several triggers have been proposed for the EOT[6,7]. An orbital forcing, which then paced the subsequent glaciation is the more likely[8]. Most studies completed on marine successions identified side-effects such as stepwise cooling of ocean waters, deepening of the Carbonate Compensation Depth, sea level falls, re-organisation of oceanic currents, and significant biological turnover[1,7,8,9]. On land, cooling and drying episodes were recorded over the world[10,11,12,13,14,15] – although some regional records show no change in temperature[14] nor in relative humidity[12,13,14]– and major changes in plant and animal communities were noticed[3,4]. In addition to the lack of knowledge on terrestrial impacts of the EOT, preceding climate conditions are far less understood, leading to the concept of "doubt house world"[16].

Therefore, we analysed a continuous, high resolution and age-calibrated Priabonian-Rupelian lacustrine sedimentary section from the Rennes basin by combining tracers of vegetation (i.e. molecular biomarkers specific for distinct vegetation), climate proxies (i.e. GDGTs for paleotemperatures and n-alkanes δD values for paleohydrology) and indicators of climate/vegetation interactions [$\delta^{13}C$ values and Average Chain Length (ACL) of n-alkanes].

The Rennes basin is located in the French Armorican Massif and originated from an extension phase that affected Western Europe during the Eocene-Oligocene[17]. A recent fully-cored deep drilling allowed retrieving a 300 m-long high-resolution and continuous lacustrine sedimentary series covering the late Eocene to the early Oligocene[5]. The base of the Oligocene was defined around 200 m[5]. Palynological results suggested a tropical climate during the early Priabonian, followed by a contrasted warm-humid climate during the late early Priabonian and the late Priabonian, and a temperate warm climate during the early Rupelian[5].

Mean Annual Air Temperatures (MAAT) calculated from branched GDGTs[18] display a first cooling 2.3 Myr before the EO boundary (EOb;Fig. 1), followed by a warm interval from -2.3 to 0 Myr, and then a brutal ~10 °C cooling at the EOb. Then, cool conditions prevailed during the Rupelian. The first cooling at -2.3 Myr is noted in other marine and terrestrial records[19,20] and coincides with the start of a decreasing trend in the amplitude of Long Eccentricity (LE; Fig. 1). The amplitude modulation of the LE record attest to an internal forcing of the climate system, and could result from the settling or the reinforcement of ocean-atmospheric circulation [21] leading to a more efficient heat transport towards high latitudes, subsequent displacement of Hadley cells, and latitudinal shift of climatic belts[22,23]. Such a reorganization of ocean-atmospheric circulation during the Late Eocene could be linked to the Antarctic ice sheet establishment[24], of which the growth is cadenced by the orbital pacemaker[8]. Our results demonstrate that major changes in oceanic circulation that preceded by 2.3 Myr the EOb not only impacted the record of orbital parameters in sediments, but also strongly modified the regional climate. This interval ends with a second and more pronounced cooling, remarkably synchronous with the Oi-1 event, as defined in marine records[9].

At -0.8 Myr, n-alkanes δD values suddenly start decreasing towards the most negatives values recorded over the studied interval, until +0.2 Myr (Fig. 1). n-alkanes δD values are commonly used as a proxy of paleohydrological conditions with more negative values indicating wetter conditions and less negative values drier conditions[25]. As a consequence, climatic conditions that prevailed during the -0.8/+0.2 interval are the most humid ones along the record and are concomitant with an increase in LE amplitude. This period is followed by a drastic increase in aridity, synchronous with the Oi-1 severe cooling.

The 2.3 Myr interval preceding the EOb is not only characterized by a warm and humid climate but also by rapid vegetation changes. Angiosperm, fern and gymnosperm biomarker ratios exhibit rhythmic and asynchronous variations only during this interval (Fig. 1). The pace of this evolution, around 400 Kyr (Fig. 2), is remarkably similar to that of LE, which suggests a causal link between vegetation evolution and LE at this time. Angiosperm and fern biomarker ratios are anti-phased and significantly correlated with LE, with no significant time lags (Fig. 2). These vegetation changes are not correlated to any climate variation as reconstructed from GDGTs and n-alkane δD values. Conversely, they are consistent with changes in parameters that both depend on climate and vegetation: ACL and n-alkane $\delta^{13}C$ values. The ACL reflects the adaptation of a plant, or modifications in plant communities, due to changes in climate conditions; the longer the chain, the better vascular plants are adapted to dry conditions[26]. n-Alkane $\delta^{13}C$ values depend on several parameters such as atmospheric pCO_2, climatic conditions (humidity, temperature, and seasonality), plant type and vegetation structure, plant metabolism and water-use efficiency of plants[27]. These two parameters exhibit strong and rhythmic variations in line with LE, especially during the last 0.8 Myr, and in phase with vegetation changes, showing that severe environmental changes occurred concomitantly to climate variations. The intervals of high ACL and low n-alkanes $\delta^{13}C$ values reflecting high seasonal contrasts coincide with maxima of LE. Such a relationship between seasonality and LE has been

demonstrated elsewhere[15] and would also suggest the settlement of new ocean-atmosphere interactions[28].

In addition to the global and well documented rapid cooling that characterises the EOb, the outstanding high resolution and continuous sedimentary record of the Rennes basin evidences a warm and then wet interval starting 2.3 Myr before the EOb and characterised by rapid successions of vegetation paced by LE. The extents to which these singular conditions are related or might have triggered the EOT have to be precised.

Figure legends

Figure 1:

Combined evolution of vegetation, climate and Long Eccentricity (LE) from the Rennes lacustrine sedimentary series covering the Eocene/Oligocene Transition. Absolute ages are expressed in Myr relative to EOb. The evolution of vegetation is depicted by 3 indices: I_{angio} (pink), I_{gymno} (blue) and I_{ferns} (green). They represent the respective contribution of angiosperms, gymnosperms and ferns. They are calculated from the concentration of specific biomarkers according to the following equations: I_{angio}= Σpentacyclic triterpenes (except fernenes) derived from angiosperms/ Σbiomarkers; I_{gymno}= Σditerpenes derived from gymnosperms/ Σbiomarkers and I_{ferns}= Σfernenes derived from ferns/Σbiomarkers. Information on identification and quantitation of biomarkers is provided in Supplementary Information (Supplementary Table SI and Supplementary Table SII). n-alkane $\delta^{13}C$ (dark) and δD (blue) values are those measured on the n-C_{27} alkane, exclusively produced by terrestrial vascular plants (Supplementary Table SIII). Changes in n-alkanes $\delta^{13}C$ values reflect changes in plant communities under varying climatic conditions. Low n-alkanes δD values are interpreted as wetter conditions and reversely. ACL (orange) expresses the average chain length of n-alkanes between n-C_{23} and n-C_{31} as follows[26]: ACL= $(23*C_{23}+25*C_{25}+27*C_{27}+29*C_{29}+31*C_{31}+33*C_{33}) / (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})$. The longer the chain, the better plants are adapted to dry conditions.

Mean Annual Air Temperatures are estimated from branched GDGTs by using MBT and CBT indices according to the calibration from Weijers et al., 2007 [18](see Supplementary Tables SIII and SIV).

The marine ^{18}O data compilation[19] shows two events: (1) 150 kyr after the EOb - Oligocene isotope event 1, Oi-1[9] (2) 2.3 Myr before the EOb. They are both interpreted as cooling events.

LE (405 kyr, black) is filtered from our calibrated GR signal with a Gaussian band-pass filter of 2.46 ± 0.8 Myr^{-1}. LE from astronomical solution[29] is provided as a reference in grey.

The EOT interval according to Lear et al. (2008)[30] is indicated by an orange rectangle. The 2.3 Myr interval preceding the EOb is indicated by a grey rectangle.

For each parameter, curves in bold represent 3-points moving average curves.

Figure 2:

a- Cross spectral analysis of tuned Gamma Ray (GR, black) and ETP = mix of Eccentricity, Tilt (obliquity) and Precession (grey)[29] error bars indicate 95% confidence levels of phase estimates. b- Coherency between ETP [29] and tuned GR, tuned higher plant indexes : I_{fern} (green), I_{angio} (pink), I_{gymno} (blue), tuned ACL (yellow) and tuned ^{13}C n-alkanes (black). Note the strong ETP-GR coherency above 95% confidence level, and ETP-I_{fern}, ETP-I_{angio} and ETP-ACL coherency between 90% and 95% confidence level. c- Phase relationship between ETP and GR, I_{angio} and ACL show signal in phase, whereas I_{fern} is anti-phased with ETP and other proxies. BW=Band Width.

Methods

The CDB1 borehole was performed in 2010 for scientific and water/geothermal resources purposes[5]. It was rotary drilled from 0 to 66 m depth (Pleistocene to Rupelian), and then fully cored from 66 to 675.05 m depth. The basement (deeply weathered folded shale of Neoproterozoic-early Cambrian age) was reached at 404.92 m depth. The first sedimentary deposits of the Rennes Basin were dated from early-middle Bartonian[5]. The sediments comprise alternating laminated and massive clays arranged by repeated prograding sequences whatever the age over the section[5] (see Supplementary Figure S1).

Gamma-ray spectral analysis

The CDB1 borehole was also logged with a Gamma ray (GR) sensor. Gamma ray measures were performed at 0.02 m steps with a GR sensor.

Chronology and orbital calibration

The EOb was positioned by using the first occurrence of B. hohli (Eleagnaceae), previously defined as its stratigraphical marker[5]. Magnetostratigraphy subsequently confirmed the EOb position at -202.3 m[31].

We performed 2 π -MTM with the algorithms available in the Astrochron R package[32] on GR and we attribute, by correspondence between the sedimentary cycles and the Earth's orbital parameters, the 17.5 m-long cycle to the LE (405 kyr). After filtering of the 17.5 m-long cycle with Gaussian band pass filter (0.0571 ± 0.02 m^{-1}), we anchored maxima to maxima of eccentricity filtered to Laskar 2004 [29] solution, under the LinAge program of AnalySeries software[33] (see Supplementary Figure S2). Because we do not discuss the absolute age, we attribute 0 to the relative age at the EOb, defined by biostratigraphy[5] and magnetostratigraphy[31]. We applied a Gaussian band pass filter to 2.46 ± 0.8 Myr^{-1} frequencies from the new calibration to extract LE cycles.

Sampling

The 106 samples collected along the interval from -360 m to -80 m depth overlap the EOT and correspond to the early and late Priabonian and the Rupelian. Specifically, 61 samples surround the EOT between -260 to -170 m with an average sampling step of 1.4 m. The other 55 samples were collected with a step of 4.3 m from -360 m to -260 m and from -170 m to -80 m. To prevent any lithological bias, massive and laminated sediment were indifferently sampled. Each sample was dried at 35°C over 48h in an oven and powdered with agate mortar and pestle prior to analyses.

Biomarkers analysis

106 samples were selected for biomarker analyses. 3 g of dry and powdered sediment samples were solvent extracted with an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200, Dionex©), using a dichloromethane (DCM):methanol (9:1, v/v) solvent mixture. Conditions were as follows: 3 static cycles @ 100 °C and 1000 psi and 3 flushing with 60 % volume. The total lipid extracts (TLE) were then splitted into two aliquots. The 106 first aliquots were prepared for identifying and quantifying lipid biomarkers by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). TLE were separated into neutral, acidic and polar fractions by solid phase extraction using aminopropyl-bonded silica. Neutral compounds were eluted with DCM:isopropanol (2:1, v/v) and acidic compounds with ether after acidification with ether:formic acid (9:1, v/v). Neutral fractions were submitted to further

fractionation on Kieselgel-type-silica columns activated at 110°C (24h) and then deactivated with 5% water to give aliphatic and cyclic hydrocarbons (eluted with heptane), aromatic hydrocarbons (heptane:toluene, 1:1, v/v) and ketones (heptane:ethyl acetate, 19:1 and then 9:1). 5α-Cholestane was added as internal standard to each fraction prior to analysis by GC/MS.

GC/MS analyses were performed with a Trace GC Ultra gas chromatograph equipped with an AS 3000 autosampler and coupled to a TSQ Quantum XLS mass spectrometer (both Thermo-Scientific, Bremen, Germany). The GC instrument was fitted with a TG-5 MS column (60 m, 0.25 mm, i.d., 0.25 µm film thickness) from Thermo, Bellefonte, PA, USA. Samples were injected at 40 °C (held 1 min) and the oven was programmed to 120 °C at 30 °C/min and then to 300 °C (held 70 min) at 3 °C/min. Each sample was dissolved in toluene and 2 µl were injected in splitless mode at 280 °C; the carrier gas was He at 1.0 ml/min. The MS instrument was operated in the electron ionization (EI) mode at 70 eV and scanned from m/z 50 to 600.

Biomarker identification was based on interpretation of the mass spectra and comparison with literature data or co-injection of authentic standards, when available. Biomarker quantification was achieved by measuring the areas of their peaks on specific ion chromatograms (fragments used for quantitation of each biomarker are listed in Supplementary Table SI). After converting these areas into areas on Total Ion Current (TIC) by using a correction factor, the calculated peak areas were then normalized to the area of the peak of 5α-cholestane, measured on the TIC, and to the weight of dry sample extracted (Supplementary Table SII).

The carbon ($\delta^{13}C$) and the hydrogen (δD) isotopic composition of n-alkanes in 67 samples (considering the low amount of n-alkanes in some samples) 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 different (Thermo TG5 MS, 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 analysed before and after each set of 5 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 0.5 ‰. The mean precision of the n-C_{27} and n-C_{29} alkanes δD values was better than 10 ‰. The measured $\delta^{13}C$ and δD values for the n-alkanes standard are in good agreement with those measured offline (R^2=0.98). The H_3^+ factor was calculated daily prior to analyses and was consistently below 4 ppm.V^{-1}. $\delta^{13}C$ and δD values are reported for each sample in Supplementary Table SII.

43 of the second aliquots were prepared for high performance liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC/MS) in order to identify and quantify branched glycerol-dialkylglycerol tetraether (brGDGT) lipids. TLE were separated into an apolar (using DCM solvent) and a polar fraction (using DCM:methanol 1:1, v/v) over a column of activated alumina [34]. The polar fraction was

[1] Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. & Billups K. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. Science292, 686–693 (2001).
[2] Bijl P. K. et al. Early Palaeogene temperature evolution of the southwest Pacific Ocean. Nature 461, 776-779 (2009).
[3] Stehlin, H. G. Remarques sur les faunules de mammifères des couches éocènes et oligocènes du Bassin de Paris. Bull. Soc. Geol. Fr. 9, 488–520 (1909).
[4] Hooker, J. J., Collinson, M. E. & Sille, N. P. Eocene-Oligocene mammalian faunal turnover in the Hampshire Basin, UK: calibration to the global time scale and the major cooling event. J. Geol. Soc. London161, 161-172 (2004).
[5] Bauer, H. et al. (2016) New insights on the Cenozoic history of the Armorican Massif: contribution of the deep CDB1 borehole (Rennes Basin, France). Accepted to the C.R. Géoscience. DOI: 10.1016/j.crte.2016.02.002.
[6] Deconto, R. M. et al. Thresholds for Cenozoic bipolar glaciation. Nature 455, 652–656 (2008).
[7] Miller, K.G. et al. Climate threshold at the Eocene-Oligocene transition: Antarctic ice sheet influence on ocean circulation, in Koeberl, C., and Montanari, A., eds., The Late Eocene Earth—Hothouse, Icehouse, and Impacts: Geol. Soc. Spec. Pap.452, 169–178 (2009).
[8] Coxall, H. K., Wilson, P. A., Pälike, H., Lear, C. H. & Backman, J. Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean. Nature 433, 53–57 (2005).
[9] Katz, M.E. et al. Stepwise transition from the Eocene greenhouse to the Oligocene icehouse. Nat. Geosci.1, 329–334 (2008)
[10] Schouten, S. et al. Onset of long-term cooling of Greenland near the Eocene- Oligocene boundary as revealed by branched tetraether lipids. Geology36, 147–150, doi:10.1130/G24332A.1 (2008).
[11] Dupont-Nivet, G. et al. Tibetan plateau aridification linked to global cooling at the Eocene–Oligocene transition. Nature 445, 635–638 (2007).
[12] Zanazzi, A., Kohn, M. J., MacFadden, B. J. & Terry, J., O. Large temperature drop across the Eocene–Oligocene transition in central North America. Nature 445, 639–642 (2007).
[13] Kohn, M. J. et al. Quasi-static Eocene–Oligocene climate in Patagonia promotes slow faunal evolution and mid-Cenozoic global cooling. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol 435, 24-37 (2015).
[14] Utescher, T., Bondarenko, O.V.&Mosbrugger, V. The Cenozoic Cooling – continental signals from the Atlantic and Pacific side of Eurasia Earth Planet. Sci. Lett. 415, 121-133 (2015).
[15] Gale, A.S. et al. Correlation of Eocene–Oligocene marine and continental records: Orbital cyclicity, magnetostratigraphie and sequence stratigraphy of the Solent Group, Isle of Wight, UK. J. Geol. Soc. London 163, 401–415 (2006).
[16] Miller, K. G., Wright, J. D. & Fairbanks, R. G. Unlocking the ice house: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. J. Geophys. Res. 96, B4, 6829–6849 (1991).
[17] Bergerat, F. (1987). Paléo-champs de contrainte tertiaires dans la plate-forme européenne au front de l'orogène alpin. Bull. Soc. Geol. Fr. 8, 611-620 (1987).
[18] Weijers, J. W. H., Schouten, S., van den Donker, J. C., Hopmans, E. C. & Sinninghe Damsté, J. S. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. Geochim. Cosmochim. Acta71, 703–713 (2007).
[19] Cramer, B. S, Toggweiler, J. R., Wright, J. D., Katz, M. E. & Miller, K. G. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. Paleoceanography24, PA4216 (2009).
[20] Feakins, S. J., Warny, S., DeConto, R. M. Snapshot of cooling and drying before onset of Antartic Glaciation. Earth Planet. Sci. Lett. 404, 154-166 (2014).
[21] Pälike, H., Shackleton, N. J. & Röhl, U. Astronomical forcing in Late Eocene marine sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 193, 589–602 (2001).
[22] Toggweiler, J. R. & Samuels, B. Effect of Drake Passage on the global thermohaline circulation. Deep-Sea Res. 42, 477–500 (1995).
[23] Borrelli, C., Cramer, B.S. & Katz, M. E. Bipolar Atlantic deepwater circulation in the middle-late Eocene: Effects of Southern Ocean gateway openings. Paleoceanography29, 308-327 (2014).
[24] Huber, M. & Nof, D. The ocean circulation in the southern hemisphere and its climatic impacts in the Eocene Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol 231, 9-28 (2011).

Figure 1

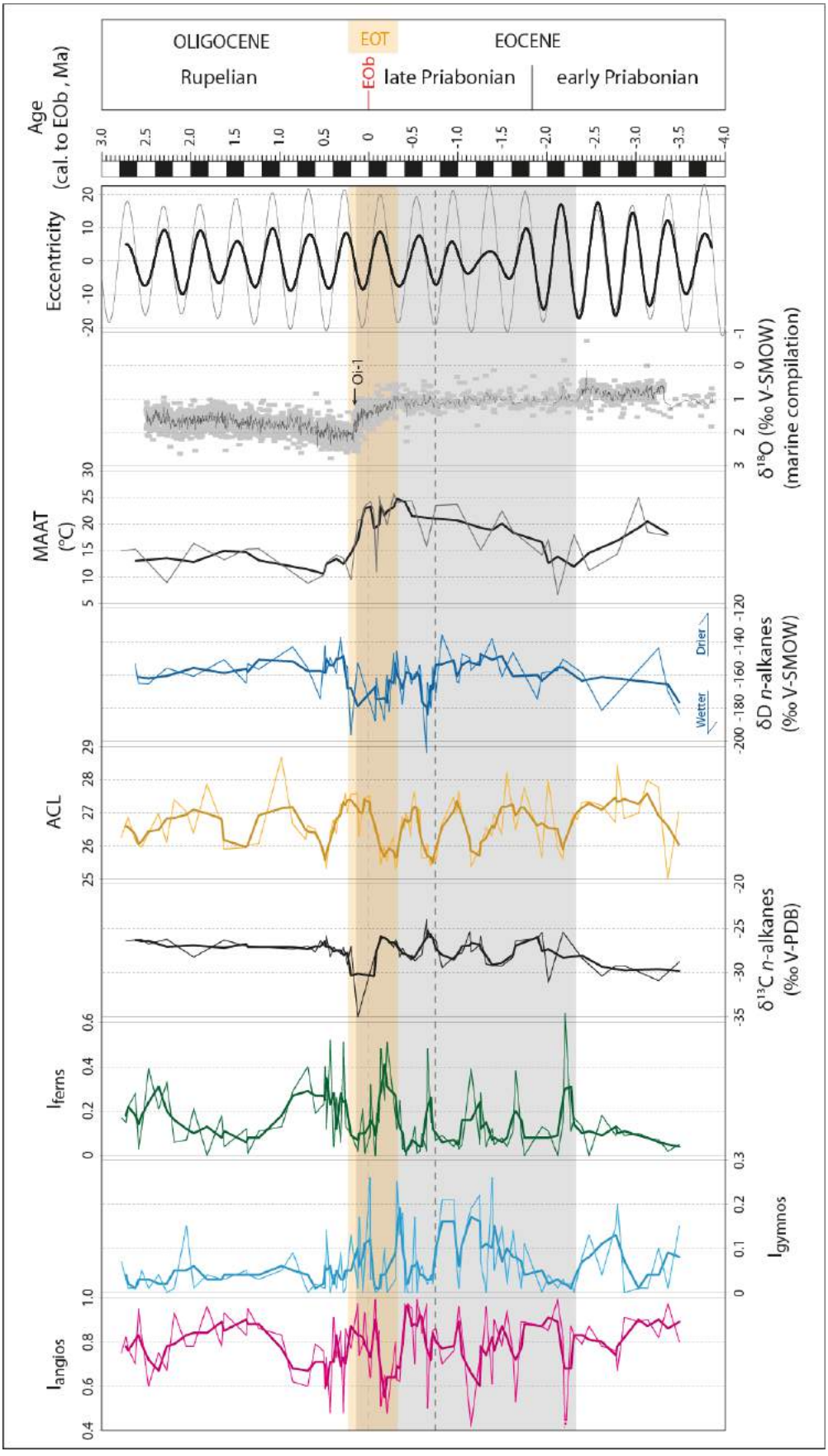

OLIGOCENE
EOT
EOCENE
Rupelian
EOb
late Priabonian
early Priabonian
Age (cal. to EOb , Ma)
Eccentricity
Oi-1
δ18O (‰ V-SMOW) (marine compilation)
MAAT (°C)
Drier
Wetter
δD n-alkanes (‰ V-SMOW)
ACL
δ13C n-alkanes (‰ V-PDB)
Iferns
Igymnos
Iangios

Figure 2

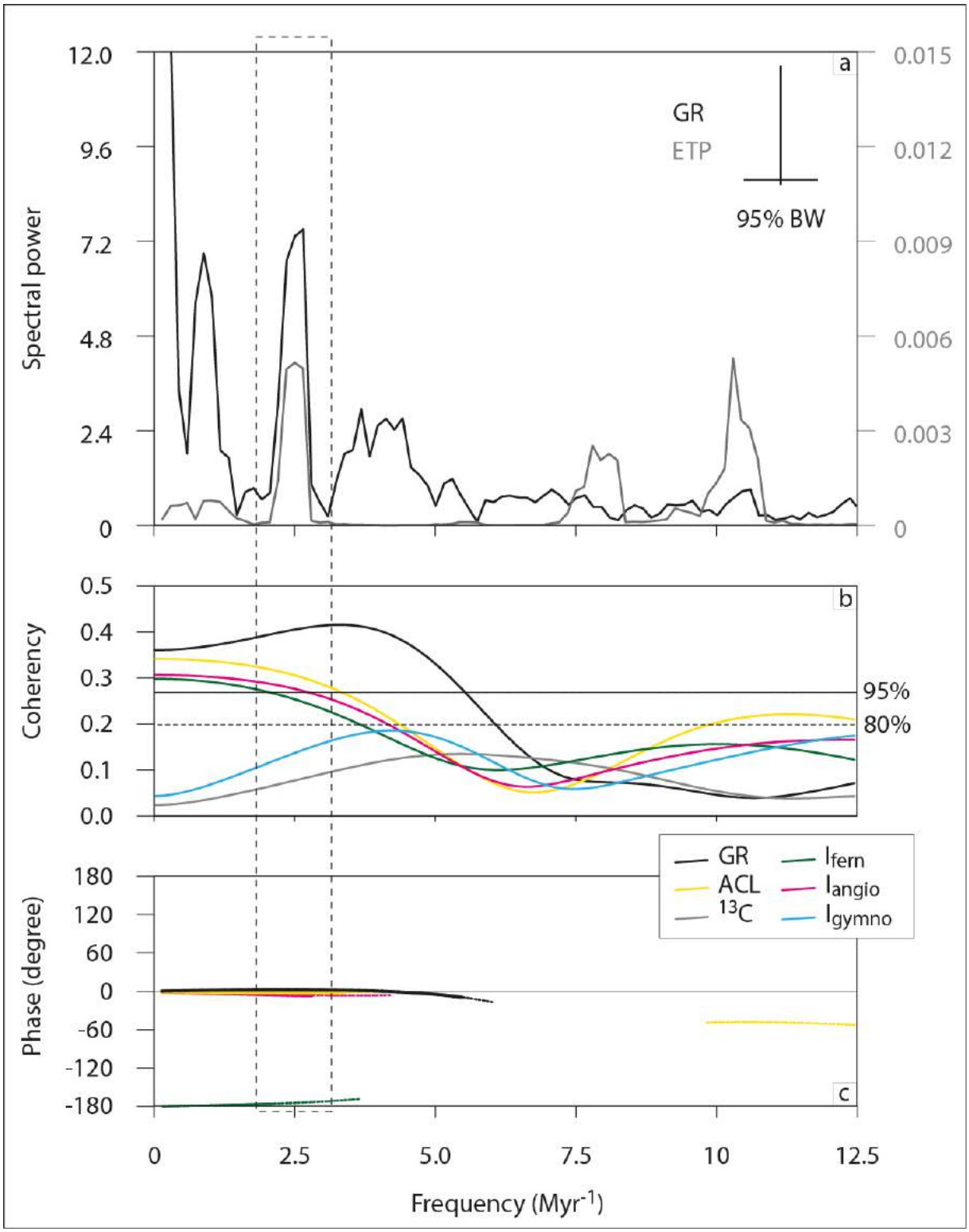

a
GR
ETP
95% BW
Spectral power
12.0
9.6
7.2
4.8
2.4
0
0.015
0.012
0.009
0.006
0.003
0
b
Coherency
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
95%
80%
GR
ACL
13C
Ifern
Iangio
Igymno
c
Phase (degree)
180
120
60
0
-60
-120
-180
0
2.5
5.0
7.5
10
12.5
Frequency (Myr-1)

Figure S1

(A) Location of core CDB1 in the Rennes basin, France. Modified from Bauer et al. (2015)[1]; (B) Stratigraphic log of core CDB1 (modified from Bauer et al., 2015)1 and location of sample used in this study.

Figure S2

Time-calibration of the CDB1 Gamma-Ray (GR) signal. (A) 2-πMTM spectrum of the GR signal with Gaussian and Taner filters together with 90, 95 and 99% confidence levels. The GR signal was first detrended by applying a Taner filter from 0.01 m^{-1} to the Nyquist Frequence (f-Nyquist). Then, a Gaussian filter was applied in order to extract the 17.5 m-cycle. The 17.5 m- long cycle was attributed to the Long Eccentricity (à justifier – citer Boulila et al., 2008). (B) The GR signal was tuned by anchoring the minima of the 17.5m-cycles to those of Long Eccentricity, filtered from Laskar04 solution[2], and using the minimum in Gaussian-filtered signal close to the EOb as a tie point that matches with the minimum of Long Eccentricity at 0 Myr.

Table SI

Biomarkers detected in the CB1 core samples. Chemical fractions where these compounds were detected, compound number, proposed compound name, molecular weight (MW), fragments or Total Ion Current (TIC) used for quantitation, references (S)=in-house standard used for identification.

Biomarkers identification

Seventeen n-alkanes with 17 to 33 carbon atoms were identified, in addition to 33 cyclic and aromatic biomarkers with a triterpene or diterpene structure. Triterpene and their derivatives are composed by six Des-A-triterpenes (1, 2, 3, 4, 5, 6), including one Des-A fernene (6), two fernenes (7, 8), fourteen aromatic derivatives of pentacyclic triterpenes (13 to 26) and five pentacyclic triterpenones (29 to 33, including amyrenones 30 and 31). Diterpenes comprise six dicyclic diterpenes (9, 10, 11, 12, 27, 28). Their concentrations are mentioned in Table SII.

Des-A-triterpenes

Compounds 1, 2, 3, 4, 5, 6 elute between the n-C_{23} and n-C_{26} alkanes. Their mass spectra display a M^+ at m/z 326, 328 and m/z 330 with abundant fragments at m/z 163, 177, 189, 203, 218. They are interpreted as des-A diagenetic derivatives of pentacyclic triterpenes[3]. According to relative retention times of oleanane and ursane-type triterpenes and mass spectral resemblance with already proposed structures [5,4,5,6,7,8], we tentatively identify compound 1 as des-A-olean-13(18)-ene, compound 2 as des-A-olean-9,13(18)-diene, compound 3 as des-A-urs-13(18)-ene, compound 4 as des-A-urs-12-ene and compound 5 as des-A-10-lupane. Compound 6 displays an M^+ at 328 with abundant fragments at m/z 231, 313 and 243. It is interpreted as a des-A-fernene, according to Trendel et al. (1989)[9] and Loureiro and Cardoso (1990)[10].

Fernenes

Compounds 7 and 8 elute between the n-C_{32} and n-C_{33} alkanes. Their mass spectra display a M^+ at m/z 408 and 410, respectively. The mass spectrum of compound 7 shows abundant fragment at m/z 255 and M^+ at m/z 408 and is therefore assigned to fern-7,9(11)-diene[11]. The mass spectrum of compound 8 shows strong fragments at m/z 243 and 395 that could be assigned to fernene isomers

(fern-7-ene, fern-8-ene or fern-9(11)-ene[12]). Because the mass spectra of the three isomers are very similar, we could not distinguish location of the double bond for compound 8.

Tricylic diterpenes

The mass spectra of compounds 9 and 10 display a M^+ at m/z 242 and 256, respectively associated to strong M^+-15 fragment (m/z 227 and 241) and M^+-97 (m/z 145 and 159). They are interpreted as characteristic of monoaromatic tricyclic diterpenes with no additional double bond. Compound 9 is tentatively assigned to 13-methylpodocarpa-8,11,13-triene according to Simoneit and Mazurek (1982)[13]. Compound 10 is tentatively assigned to 18-norabieta-8,11,13-triene (dehydroabietin) or 19-norabieta-8,11,13-triene.

The m/z 195+237+252 ion specific chromatogram reveals compounds 11 and 12 of which the mass spectra show a rather similar fragmentation pattern, but the mass spectrum of compound 11 additionally displays a weak m/z 179 and a strong m/z 207. Additionally considering their elution order[15,14,15], compound 11 is assigned to simonellite and compound 12 to totarane.

Aromatic derivatives of pentacyclic triterpenes

Five groups of aromatic derivatives of pentacyclic triterpenes could be tentatively identified in our samples. The mass spectra of compounds 13, 14 and 15 display a dominant M^+ at m/z 292. The mass spectrum of compound 13 displays a fragment at m/z 267 that allows us assigning it to des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaene[11]. The mass spectrum of compound 14 shows a dominant m/z 207 fragment and is attributed to des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaene[11]. Abundant m/z 207, 292 and 249 fragments in the mass spectrum of compound 15 allowed us proposing a des-A-dinorlupa-5,7,9,11,13-pentaene structure for this compound[16].

The mass spectra of compounds 16 and 17 are characterized by a M^+ at m/z 274. According to Laflamme and Hites (1979)[18], Wakeham et al. (1980)[17], Trendel et al. (1989)[11] and Tuo et al. (2005)[17], compound 16 is attributed to des-A-trinoroleana-5,7,9,11,13,15,17-heptaene and compound 17 to des-A-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaene.

The mass spectra of the third group of compounds display prominent fragments at m/z 145, 158, 172 and M^+ at m/z 376 and 378. Comparison with published spectra[6,9,11,18], and considering the elution order proposed by Jacob et al. (2007)[9], compound 18 is attributed to 24,25,dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene, compound 19 to dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraene, compound 20 to 24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraene and compound 21 (with M^+ at m/z 378) to 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-tetraene.

Mass spectra of the fourth group (compounds 21, 22 and 23) show strong M^+ at m/z 340 and 342. Thanks to published spectra and elution order[6,9,17,18,19,20, 19], compound 21 is attributed to tetranoroleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene, compound 22 to tetranorursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene and compound 23 to tetranorlupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene.

The fifth group of compound consisted of compounds 25 and 26 of which the mass spectra display strong M^+ at m/z 322 and 324. A strong fragment at m/z 309 in the mass spectrum of compound 25 allowed us assigning it to pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene. The m/z 268 fragment in the mass spectrum of compound 26 allowed us identifying it as pentanor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene[20].

Tricyclic diterpenones

Strong m/z 284 and m/z 286 fragments are found in the mass spectra of compounds 27 and 28 in the “ketone” fraction. Compound 27, is tentatively assigned to abieta-8,11,13-trien-7-one according to Otto et al. (2001)[21]. Compound 28, with m/z 286, 271, 189, 175, 201 is attributed to ferruginol[16,22,23].

Pentacyclic triterpenones

A set of pentacyclic triterpenones could be identified in the "ketone" fraction by co-injecting authentic standards and considering their elution order. With m/z 189, 204, 218 fragments, compound 30 is identified as β-amyrenone (olean-12-en-3-one) and compound 31 to α-amyrenone (urs-12-en-3-one). Compound 32 and 33, with characteristic m/z 163, 177 and 204 are respectively assigned to lupanone and friedelin (friedelan-12-en-3-one). Finally, compound 29is assigned to lupen-3-one.

Table SII

Concentrations of biomarkers analysed by GC-MS, and GDTDs analysed by HPLC-MS in CDB1 core samples, reported in ng/g sediment. Compound number refers to Table SI.

Table SIII

Indices derived from biomarker concentrations (Table SII), and compound-specific δD and $\delta^{13}C$ values. The three indexes (I_{fern}, I_{angio} and I_{gymno}) are calculated as the ratio between the concentration of specific biomarkers of ferns, angiosperms and gymnosperms, respectively, relative to the total of vascular plant biomarkers (1 to 33), except the n-alkanes (ΣVascular).

I_{fern} = (6+8+9) / ΣVascular

I_{angio}= (1+2+3+4+5+13+14+15+16+17+18+19+20+21+22+23+24+25+26+29+30+31+32+33) / ΣVascular

I_{gymno}= (9+10+11+12+27+28) / ΣVascular

Concentrations of GDGTs displayed in Table SII are used to calculate the Methylation index of Branched Tetraethers (MBT) and Cyclisation index of Branched Tetraether (CBT), following equations developed by Weijers et al. (2007)[31] and Peterse et al. (2012)[32]:

MBT= [1022+1020+1018]/([1050+1048+1046]+[1036+1034+1032]+[1022+1020+1018])[31]

MBT'= [1022+1020+1018]/([1050+1048+1046]+[1036+1034+1032]+[1022])[32]

CBT=-log ([1034+1020]/[1036+1022]) [31]

Mean Annual Air Temperature (MAAT) is estimated using soil calibrations developed by Weijers et al. (2007)[31] and Peterse et al. (2012)[32], and lacustrine sediment calibration of Pearson et al. (2011)[33]:

MAAT= (MBT - 0.122-0.187*CBT)/0.02[31]

MAAT= 0.81-5.67*CBT + 31.0*MBT'[32]

MAAT= 47.4 - (53.5*(1050/ ΣGDGTs) - (37.1*1036/ ΣGDGTs) - (20.9*1022/ ΣGDGTs) [33]

Rennes lacustrine sediments result of sediment-soil mixing[1]. Consequently, Weijers et al. (2007)[31] and Peterse et al. (2012)[32] equations were used since these calibrations were developed on recent globally-distributed soils, whereas Pearson et al. (2011)[33] calibration was established on recent east-African lake sediments. Because the four equations display the same trend but distinct absolute values that are not discussed, we decided to only display the temperature curve from the Weijers et al. (2007)[31] calibration in Figure 1.

δD compound-specific values and associated standard deviations were determined for n-C_{25} to n-C_{31} n-alkanes whereas $\delta^{13}C$ compound-specific values and associated standard deviations were determined for the n-C_{23} to n-C_{31} n-alkanes. Because n-C_{23} and n-C_{25} could partly be produced by aquatic plants, thus complicating the interpretation of δD values, and because n-C_{27}, n-C_{29} and n-C_{31} δD values show the same trend, we decided to only display n-C_{27} δD values in Figure 1.

References cited in Suppl. Material:

[1] Bauer, H. et al. (2016) New insights on the Cenozoic history of the Armorican Massif: contribution of the deep CDB1 borehole (Rennes Basin, France). C.R. Géoscience. (in press) DOI: 10.1016/j.crte.2016.02.002.

[2] Laskar, J. et al. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. Astron. Astrophys 428, 261-285 (2004).

[3] Corbet, B., Albrecht, P. & Ourisson, G. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. J. Am. Chem. Soc 102, 1171–1173 (1980).

[4] Stout, S. A. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. Org. Geochem.18, 51-66 (1992).

[5] Logan, G. A. & Eglinton, G. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. Org. Geochem21, 857–870 (1994).

[6] Huang Y., Lockheart M. J., Collister J. W. & Eglinton G. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. Org. Geochem23, 785-801 (1995).

[7] Jacob, J. et al. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caço reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. Org. Geochem38, 180–197 (2007).

[8] Zheng, Y. H. et al. Compositions of aliphatic des-A-triterpenes in the Hani peat deposit, Northeast China and its biological significance. Chinese Sci. Bull55, 2275-2281 (2010).

[9] Trendel, J.M. et al. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. Tetrahedron45, 4457–4470 (1989).

[10] Loureiro, M.R.B. & Cardoso, J.N. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. Org. Geochem15, 351–359 (1990).

[11] Ageta, H., Shiojima, K. & Arai, Y. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. Chem. Pharm. Bul. 35, 2705–2716 (1987).

[12] Shiojima, K. et al. Spectra of Pentacyclic Triterpenoids. Chem. Pharm. Bul 40, 1683–1690 (1992).

[13] Simoneit, B. R. T & Mazurek, M. A. Organic matter on the troposphere: II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmos Environ, 16, 2139– 59 (1982).

[14] Otto, A., Walther, H. & Püttmann, W. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. Org. Geochem26, 105–115 (1997).

[15] Tuo J. & Philp R. P. Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. Appl. Geochem. 20, 367-381 (2005).

[16] LaFlamme, R.E. & Hites, R.A. Tetra- and pentacyclic, naturally-occuring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta43, 1687-1691 (1979).

[17] Wakeham, S.G., Schaffner, C. & Giger, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta44, 415-429 (1980).

[18] Hazai, I., Alexander, G., Szekely, T., Essinger, B. & Radek, D. Investigations of hydrocarbons constituents of a young subbituminous coal by gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. 367, 117-133 (1986).

[19] ten Haven, H. L., Rullkötter, J. & Stein, R. Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern North Atlantic (leg 108): comparison of a coastal upwelling area (site 658) with a nonupwelling area (site 659). In Proc. ODP Sci. Res 108, 351-360 (1992).

[20] Chaffee, A. L. & Fookes, C.J.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals-III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. Org. Geochem12, 261-271 (1988).

[21] Otto, A. & Wilde, V. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review. Bot. Rev. 67, 141–238 (2001).

[22] Enzell C. R. & Ryhage R. Mass spectrometric studies of diterpenes. 3. Aromatic diterpenes. Arkiv. Kemi. 26, 425-434 (1967).

[23] Otto, A. & Simoneit, B.R.T. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. Geochim. Cosmochim. Acta65, 3505–3527 (2001).

[26] Philp, R. P. Fossil Fuel Biomarkers. Methods in Geochemistry23 (1985)

[27] Stefanova, M., Magnier, C., Velinova, D. Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes. Org. Geochem23, 1067–1084 (1995).

[28] Paull, R., Michaelsen, B.H. & McKirdy, D.M. Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in

Dicroidium-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. Org. Geochem 29, 1331–1343 (1998).
[29] Simoneit, B.R. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 463–476 (1977).
[30] Wolff, G.A., Trendel, J.M. & Albrecht, P. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. Tetrahedron 45, 6721-6728 (1989).

Figure SI

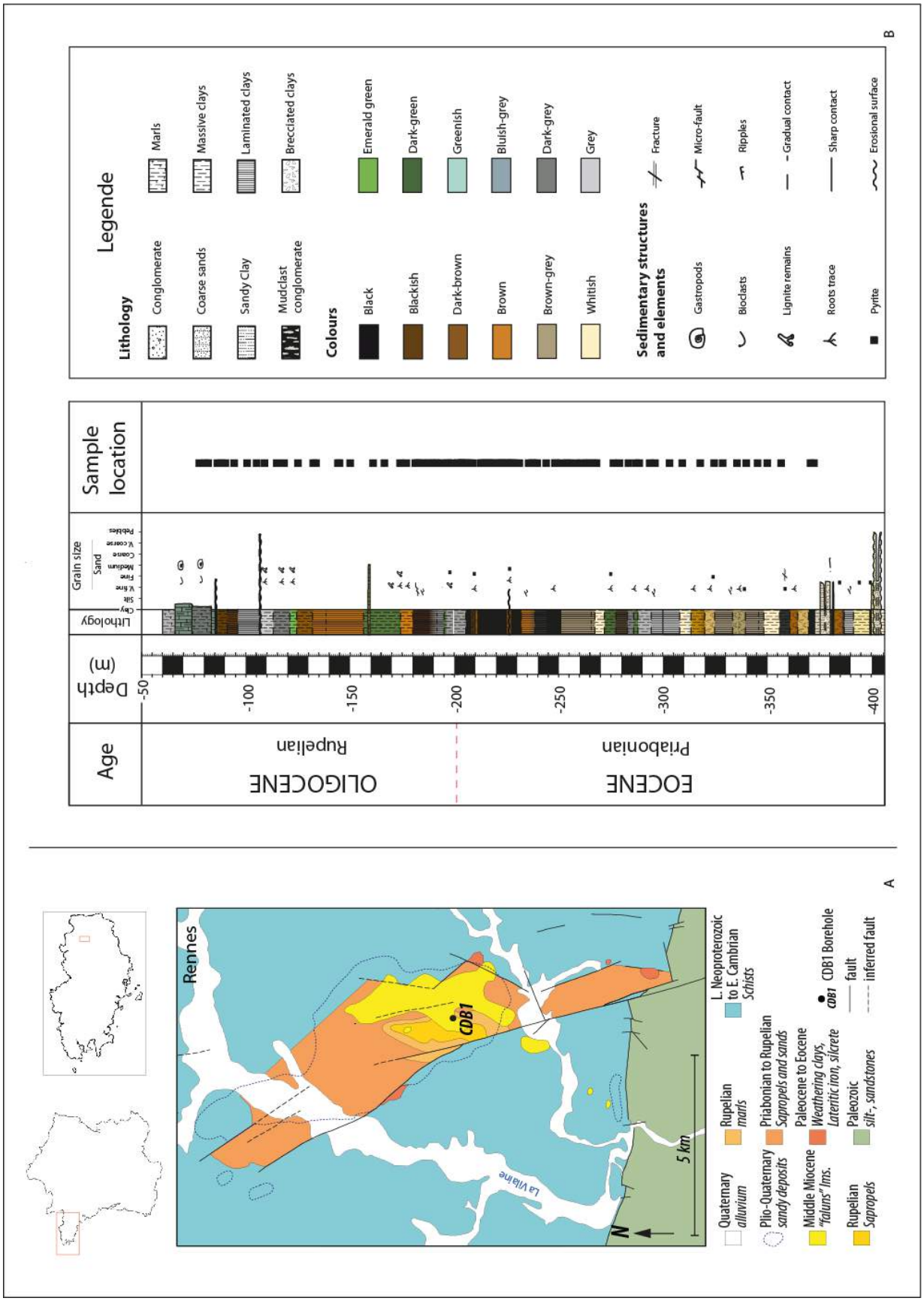
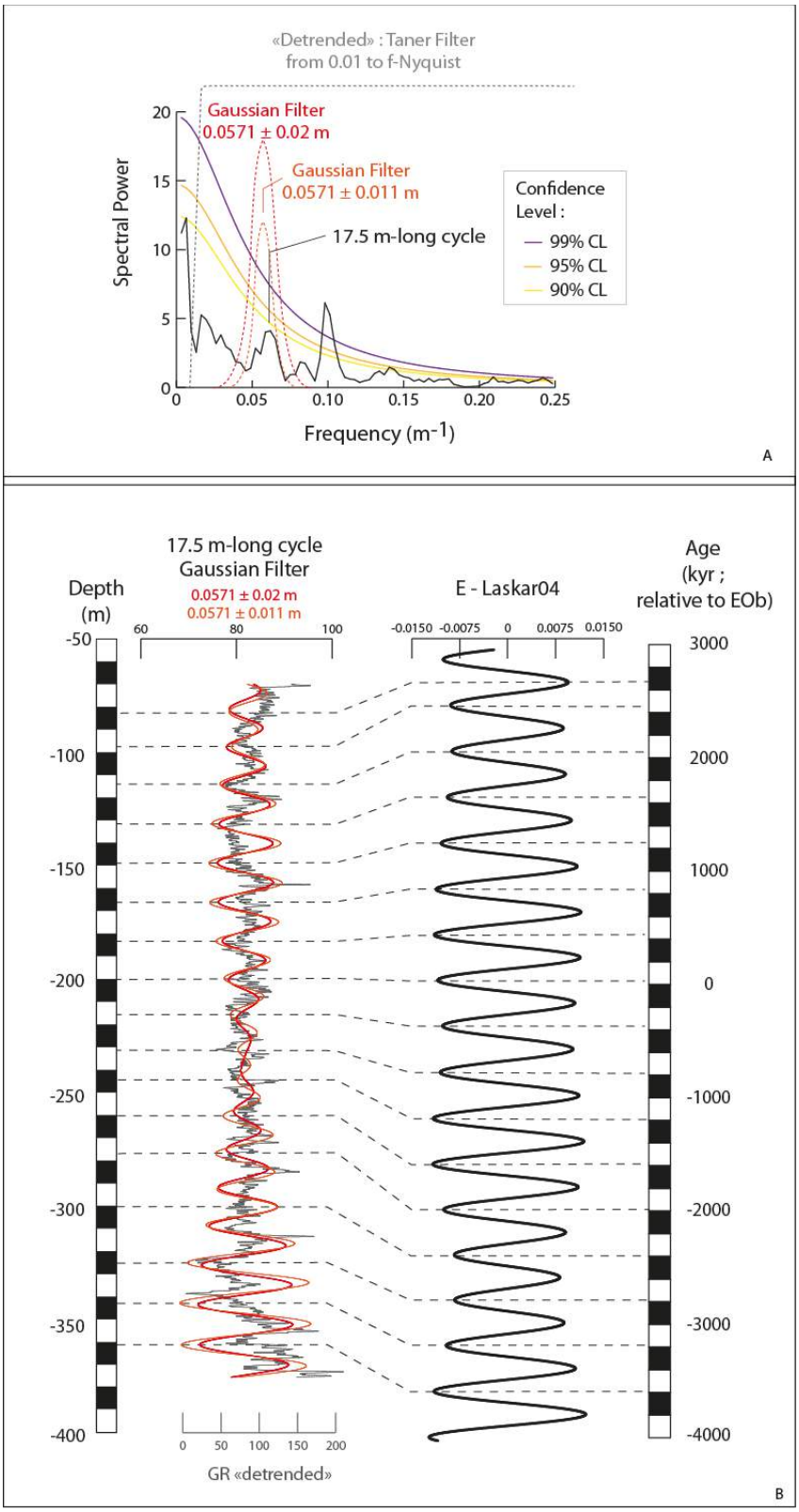

A
Rennes
CDB1
La Vilaine
5 km
N
Quaternary alluvium
Plio-Quaternary sandy deposits
Middle Miocene "faluns" lms.
Rupelian Sapropels
Rupelian marls
Priabonian to Rupelian Sapropels and sands
Paleocene to Eocene Weathering clays, Lateritic iron, silcrete
Paleozoic silt-, sandstones
L. Neoproterozoic to E. Cambrian Schists
CDB1 Borehole
fault
inferred fault
B
Age
Depth (m)
Lithology
Grain size
Sample location
OLIGOCENE
Rupelian
EOCENE
Priabonian
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-350
-400
Legende
Lithology
Conglomerate
Coarse sands
Sandy Clay
Mudclast conglomerate
Marls
Massive clays
Laminated clays
Brecciated clays
Colours
Black
Blackish
Dark-brown
Brown
Brown-grey
Whitish
Emerald green
Dark-green
Greenish
Bluish-grey
Dark-grey
Grey
Sedimentary structures and elements
Gastropods
Bioclasts
Lignite remains
Roots trace
Pyrite
Fracture
Micro-fault
Ripples
Gradual contact
Sharp contact
Erosional surface

Figure SII


«Detrended» : Taner Filter
from 0.01 to f-Nyquist
Gaussian Filter
0.0571 ± 0.02 m
Gaussian Filter
0.0571 ± 0.011 m
17.5 m-long cycle
Confidence
Level :
99% CL
95% CL
90% CL
Spectral Power
Frequency (m-1)
A
17.5 m-long cycle
Gaussian Filter
0.0571 ± 0.02 m
0.0571 ± 0.011 m
Depth
(m)
E - Laskar04
Age
(kyr ;
relative to EOb)
GR «detrended»
B

ANNEXE 2

-

Tableaux de valeurs

ANNEXE 2 - Tableaux de valeurs

cotes	Tmax	TOC(%)	HI	OI
	corr/STD	PC+RC	S2*100/TOC	S3*100/TOC
76.05	419	17.3	258.0	33.0
78.55	409	15.8	246.0	36.0
78.94	424	0.1	23.0	377.0
80.05	398	17.9	109.0	40.0
81.82	353	0.4	45.0	145.0
83.30	392	6.4	77.0	49.0
85.90	421	0.4	167.8	378.0
86.80	410	12.5	315.0	30.0
87.63	397	6.1	117.1	90.9
88.82	385	3.1	28.4	131.8
89.61	397	2.9	100.0	28.0
91.43	411	5.0	279.0	57.1
93.88	380	5.0	62.9	80.3
95.74	332	1.8	24.3	135.8
96.76	350	1.1	36.2	78.6
99.29	357	0.3	30.0	135.2
101.88	403	0.3	40.0	136.0
103.34	333	0.5	42.8	63.7
105.29	434	1.2	159.1	48.5
106.48	425	9.4	505.0	46.0
106.85	397	3.9	162.0	40.0
108.05	494	0.1	41.8	143.6
110.17	520	0.1	13.6	83.9
112.73	465	0.1	29.7	601.3
114.17	506	0.2	8.8	72.4
116.08	350	0.3	78.4	46.6
118.18	321	1.6	37.4	76.8
119.65	429	7.7	453.0	43.0
119.68	428	6.1	406.0	20.0
120.32	353	0.2	19.8	118.0
122.11	433	0.0	23.1	388.8
122.80	416	0.2	35.0	96.0
124.22	437	0.2	34.1	242.9
125.44	415	9.9	200.0	35.0
126.29	403	2.2	11.8	345.5
128.22	412	3.9	274.5	49.5
130.05	394	3.6	79.7	121.4
132.14	393	2.1	31.5	136.4
133.66	400	2.1	132.0	118.0
134.95	399	4.4	121.0	40.0
138.77	389	8.2	41.5	119.2
142.08	404	1.9	143.5	51.7
143.36	414	5.5	201.0	27.0
144.03	402	3.3	83.1	68.8
145.53	415	9.2	213.0	70.0
145.57	419	7.8	281.0	31.0
146.29	392	1.5	89.0	148.0
147.68	399	2.0	72.1	62.2
150.43	389	1.5	39.9	110.9
151.51	353	1.1	51.0	78.0
154.87	403	1.0	34.9	67.2
156.38	354	0.3	28.6	115.4
158.58	389	0.2	25.3	132.3
160.55	498	0.1	26.2	152.7
162.30	490	0.0	0.0	78.4
164.29	513	0.2	10.8	38.9
167.88	363	0.7	122.0	55.0
170.28	363	0.4	96.7	41.9
173.77	429	0.2	14.3	117.0
174.88	399	1.2	48.5	61.5
175.30	383	10.0	325.0	43.0
176.10	399	4.5	212.2	44.4
177.41	411	5.2	477.3	26.6
178.37	391	2.6	133.8	42.1
179.66	392	0.7	17.4	80.9
180.32	397	7.2	176.0	32.0
180.35	397	7.2	176.0	32.0
181.32	352	8.2	167.5	59.9
182.68	410	7.2	336.0	63.0
183.47	375	10.7	354.8	55.3

cotes	Tmax	TOC(%)	HI	OI
	corr/STD	PC+RC	S2*100/TOC	S3*100/TOC
184.13	385	11.8	314.2	63.9
184.45	405	7.9	284.0	23.0
185.87	397	6.1	272.0	68.0
186.45	393	4.0	162.3	58.9
187.54	401	3.7	230.0	44.9
188.86	371	1.7	62.0	70.0
190.04	394	1.9	123.1	45.3
190.89	348	0.6	35.4	45.6
192.21	289	0.5	24.0	98.0
193.04	329	0.5	27.4	45.8
194.40	338	0.7	46.8	50.5
195.24	380	3.2	163.5	58.7
195.41	348	0.4	20.4	65.3
196.29	432	0.2	0.0	59.3
197.96	439	0.2	33.8	143.0
198.58	355	0.0	22.6	80.9
200.00	497	0.1	38.0	400.0
200.73	503	0.1	33.0	567.0
202.84	361	0.1	19.4	207.1
203.79	400	0.2	21.0	211.0
204.49	394	0.2	35.0	195.0
205.41	379	0.8	91.0	90.0
206.01	403	4.9	116.0	27.0
206.65	376	10.0	115.0	64.0
207.23	409	4.2	209.0	47.0
207.70	409	3.5	221.0	22.0
208.07	419	3.1	141.2	42.8
208.30	413	2.1	182.0	39.0
208.95	423	7.0	437.0	23.0
209.13	384	8.8	299.7	42.5
209.62	425	4.5	351.1	44.8
210.00	422	7.7	359.0	50.0
210.67	394	2.7	16.2	79.1
211.64	406	8.0	122.0	66.4
212.05	395	7.7	177.5	60.1
212.10	398	7.9	142.0	28.0
213.60	385	32.8	212.0	36.0
213.85	409	24.1	418.4	60.6
214.45	385	3.8	35.0	85.0
214.97	364	4.9	20.1	100.8
215.64	379	2.3	35.0	102.0
216.36	379	4.8	21.3	104.3
216.94	388	5.4	35.0	104.0
217.55	385	3.8	31.9	93.3
217.96	383	5.7	26.0	114.0
218.53	376	3.4	20.3	144.6
219.27	394	6.8	31.0	51.0
219.30	394	6.8	31.0	51.0
221.13	404	6.1	54.0	108.0
221.97	399	7.2	58.0	48.0
222.36	419	6.4	99.3	78.5
223.38	399	6.6	59.0	106.0
223.52	409	7.0	57.0	42.0
224.29	413	5.3	127.9	109.5
225.15	416	8.8	107.4	88.2
226.82	327	1.4	23.6	143.6
227.20	419	6.5	314.0	22.0
228.44	417	8.1	316.7	41.7
229.06	352	15.3	105.9	65.3
229.71	392	26.5	297.0	29.0
230.24	368	14.5	143.0	78.0
231.38	385	21.2	239.0	123.0
232.52	396	1.9	44.0	82.2
233.43	403	3.2	55.6	81.4
234.54	393	1.9	38.7	97.4
235.85	394	2.7	38.4	95.4
236.98	424	4.4	74.7	88.2
238.10	411	8.4	67.1	100.5
238.61	404	4.9	43.0	118.0

cotes	Tmax	TOC(%)	HI	OI
	corr/STD	PC+RC	S2*100/TOC	S3*100/TOC
239.00	419	10.9	79.2	88.7
239.44	399	5.8	46.0	138.0
239.85	389	7.9	31.5	127.0
241.04	424	8.2	97.8	84.4
242.10	424	9.6	100.8	103.5
242.98	417	10.6	101.7	106.8
244.29	402	23.6	161.0	37.0
244.34	402	23.6	161.0	37.0
245.38	395	1.6	146.1	55.0
246.73	414	9.0	351.1	56.5
247.74	390	27.0	283.0	29.0
247.79	390	27.0	283.0	29.0
248.80	329	11.9	103.3	62.8
249.65	370	8.8	310.7	63.8
250.08	384	18.9	230.0	129.0
250.42	345	20.6	207.4	92.2
251.53	410	7.8	169.1	81.2
252.73	412	1.5	61.3	60.8
253.56	411	1.5	67.7	60.8
254.54	402	1.7	34.1	72.7
255.59	411	1.2	41.8	74.8
256.44	408	1.0	50.0	95.0
256.88	406	1.0	48.3	51.5
257.85	409	1.0	45.8	61.7
258.83	407	0.8	34.1	67.9
259.84	383	0.6	11.3	152.5
261.33	419	0.7	70.0	124.2
262.02	414	0.9	61.0	90.0
263.26	380	0.9	19.0	84.9
264.69	388	1.8	31.6	99.5
265.87	352	3.0	43.0	155.0
268.31	439	0.0	150.0	725.0
269.65	437	0.0	0.0	0.0
271.27	407	0.1	30.7	17.1
272.14	413	1.2	88.4	31.5
273.15	415	15.0	371.0	21.0
273.20	415	15.0	371.0	21.0
274.34	392	4.3	137.9	63.9
275.72	404	6.9	241.0	22.0
275.78	404	6.9	241.0	22.0
276.79	380	14.1	303.0	50.0
277.76	377	12.2	128.0	107.0
279.04	416	5.5	225.5	59.2
279.82	393	8.9	90.0	33.0
279.89	393	8.9	90.0	33.0
280.64	387	4.1	44.7	83.9
281.45	363	1.8	35.0	73.0
282.52	350	1.1	30.4	61.2
283.44	414	4.8	76.8	56.8
284.34	464	1.3	10.0	55.0
284.40	464	1.3	10.0	55.0
284.87	334	0.5	63.0	84.0
285.30	434	1.7	584.9	15.9
286.37	416	0.3	17.1	114.6
288.02	400	1.9	216.2	36.8
288.48	369	1.7	110.0	93.0
288.84	237	0.8	43.0	82.3
290.16	413	3.3	385.8	25.1
290.74	386	2.5	135.7	41.0
292.02	411	1.5	131.0	34.6
292.76	404	1.1	59.0	44.0
293.47	410	0.5	7.5	235.5
294.66	387	1.2	28.0	73.1
295.15	379	1.7	47.5	78.6
295.53	357	1.3	25.6	87.4
297.65	359	0.9	16.0	137.0
298.82	382	1.0	29.8	73.2
300.73	364	1.0	12.9	115.0
301.96	398	0.9	41.1	62.0

cotes	Tmax	TOC(%)	HI	OI
	corr/STD	PC+RC	S2*100/TOC	S3*100/TOC
302.86	343	0.7	3.0	126.6
303.70	387	0.9	31.2	72.1
304.70	367	0.7	23.6	86.6
306.13	410	1.2	62.7	57.3
307.16	394	0.8	42.1	59.3
307.87	364	2.3	30.0	38.0
307.90	364	2.3	30.0	38.0
310.73	418	0.0	175.0	825.0
312.11	465	0.0	98.2	255.5
313.90	425	18.7	350.0	15.0
314.57	408	0.9	53.5	62.1
317.22	424	2.2	87.3	69.8
319.44	418	4.2	195.0	49.0
321.23	427	4.5	83.6	45.7
322.45	430	6.0	382.0	19.0
323.30	409	16.8	365.0	16.0
324.42	379	29.7	102.0	39.0
325.30	348	2.8	12.4	108.7
325.33	367	3.0	22.0	44.0
326.03	393	2.4	43.7	83.8
327.68	406	14.4	165.0	30.0
328.40	398	5.9	39.0	76.7
330.20	397	3.4	54.8	84.9
332.56	413	0.8	40.4	97.3
334.83	403	9.7	26.3	106.7
337.00	416	18.6	455.2	34.3
338.07	378	25.6	235.0	24.0
338.70	401	13.2	168.0	22.0
340.83	357	2.6	28.1	78.5
341.45	360	3.3	22.0	109.0
341.94	361	1.6	48.3	99.9
345.26	397	0.9	97.2	74.2
346.96	385	1.4	79.7	78.7
348.99	379	0.2	38.8	106.8
351.61	376	0.1	88.0	338.0
354.70	412	0.4	68.8	73.1
356.23	419	6.2	211.4	57.9
357.15	412	14.0	173.0	28.0
358.26	421	13.1	271.5	48.5
359.31	417	14.2	216.0	20.0
360.15	418	18.4	164.2	44.0
360.69	390	30.5	96.0	38.0
362.03	424	3.8	522.9	25.9
363.39	430	9.0	672.4	35.0
366.67	396	0.2	29.3	93.4
368.53	397	0.4	13.7	112.2
369.83	361	0.8	16.6	143.7
370.96	416	17.5	131.0	31.0
371.75	419	27.2	119.3	70.0
372.31	386	1.3	19.0	115.0
372.35	411	21.8	84.0	36.0
373.94	582	0.3	49.8	316.9
375.44	429	2.9	479.0	18.0
377.74	380	0.6	21.4	109.7
380.55	417	3.7	155.1	52.6
381.43	407	18.9	295.4	53.2
381.46	415	9.2	329.0	22.0
383.84	409	10.8	175.0	25.0
384.56	426	7.1	251.1	54.3
385.98	410	7.6	82.8	77.3
386.00	413	7.0	92.0	36.0
387.03	377	5.3	19.0	90.0
387.07	411	7.2	92.0	30.0
388.08	428	1.3	138.3	51.1
390.50	382	0.1	99.3	40.9
391.53	424	3.5	189.0	61.0
391.56	424	3.5	218.0	34.0
392.32	403	4.0	30.6	140.4
395.23	393	0.2	44.7	92.1
399.85	404	42.8	880.0	9.0
399.88	397	7.4	9.0	88.0

			13Cn-alkane									
sample	cote	calibrated age	nC23	standard deviation	nC25	standard deviation	nC27	standard deviation	nC29	standard deviation	nC31	standard deviation
CDB1-1396	78.930	2781.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1378	81.820	2728.6	-24.06	0.20	-24.82	0.25	-26.41	0.95	-24.87	0.58	-27.22	1.09
CDB1-562	83.200	2703.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-572	87.625	2622.2	-26.58	0.22	-26.43	0.17	-26.32	0.20	-	-	-27.26	0.59
CDB1-577	89.560	2586.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-54.45	0.79
CDB1-585	91.430	2552.2	-26.81	0.28	-26.62	0.15	-26.27	0.25	-29.93	0.41	-28.23	0.18
CDB1-592	95.725	2473.4	-26.47	0.14	-26.93	0.22	-26.76	0.06	-	-	-	-
CDB1-605	101.880	2360.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-045	106.475	2268.7	-27.27	0.15	-26.89	0.16	-26.23	0.25	-27.23	0.73	-	-
CDB1-622	110.170	2183.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-637	116.075	2048.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-050	119.650	1966.1	-27.99	0.27	-28.19	0.32	-28.24	0.34	-29.97	0.84	-30.69	1.29
CDB1-658	126.290	1815.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-059	133.660	1650.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-061	134.930	1622.2	-28.63	0.49	-27.41	0.33	-26.32	0.16	-28.06	0.04	-28.31	0.59
CDB1-070	145.530	1376.4	-27.30	0.15	-26.65	0.25	-27.00	0.42	-29.93	0.60	-	-
CDB1-1346	146.285	1358.0	-	-	-27.77	0.52	-26.98	0.11	-27.35	0.23	-27.41	0.40
CDB1-711	151.410	1234.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-735	162.300	977.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-080	167.835	851.7	-	-	-27.43	1.05	-27.32	0.45	-	-	-31.47	0.46
CDB1-763	174.275	705.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-084	175.295	682.3	-26.89	0.58	-26.82	0.45	-27.03	0.41	-27.82	0.72	-30.45	1.13
CDB1-1324	178.370	597.8	-	-	-28.40	1.28	-27.67	0.38	-29.94	0.33	-28.28	0.56
CDB1-1320	181.320	539.6	-26.59	0.34	-26.37	0.35	-26.37	0.18	-28.00	0.07	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-088	183.475	488.2	-26.34	0.15	-26.29	0.14	-27.10	0.09	-	-	-26.30	1.28
CDB1-791	184.130	472.9	-	-	-24.93	0.80	-25.88	0.13	-27.67	0.62	-30.59	0.09
CDB1-1316	185.865	431.5	-28.70	0.15	-27.25	0.20	-28.19	0.26	-27.92	0.33	-	-
CDB1-092	187.540	391.7	-25.31	0.43	-26.08	0.62	-27.16	0.15	-26.57	0.07	-26.42	0.09
CDB1-799	188.860	360.5	-26.01	0.30	-26.45	0.29	-27.43	0.28	-	-	-	-
CDB1-803	190.890	312.3	-25.28	0.59	-25.89	0.06	-27.84	0.14	-31.76	0.13	-	-
CDB1-1308	192.205	281.0	-26.47	0.32	-26.68	0.09	-27.16	0.13	-28.39	1.22	-27.50	0.59
CDB1-093	193.040	258.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1306	193.840	236.4	-	-	-	-	-29.05	0.98	-29.01	0.27	-28.49	0.07
CDB1-1302	195.265	196.3	-28.89	1.34	-27.57	0.40	-27.03	0.40	-29.50	0.14	-28.45	0.29
CDB1-819	197.954	121.4	-34.29	0.25	-32.71	0.16	-34.95	0.95	-30.71	1.12	-28.20	0.80
CDB1-1443	198.475	106.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-822	200.000	64.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-825	200.730	43.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1441	202.840	-15.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-097	203.000	-19.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-833	204.485	-61.7	-28.34	0.18	-28.30	0.24	-28.33	0.34	-	-	-29.38	0.76
CDB1-839	205.005	-76.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-31.66	1.52
CDB1-1296	205.405	-87.5	-28.70	0.31	-28.07	0.34	-27.93	0.23	-	-	-30.97	0.46
CDB1-840	206.635	-121.9	-25.93	0.28	-26.07	0.08	-26.20	0.11	-28.03	0.44	-28.86	1.00
CDB1-843	207.230	-137.2	-26.30	0.28	-26.15	0.18	-25.87	0.17	-	-	-	-
CDB1-107	208.940	-180.3	-26.75	0.19	-26.36	0.25	-26.12	0.13	-29.20	0.12	-	-
CDB1-108	209.995	-207.0	-26.67	0.09	-26.37	0.07	-26.17	0.19	-29.14	0.50	-28.54	0.34
CDB1-852	211.010	-232.6	-26.72	0.08	-26.67	0.19	-26.41	0.15	-28.52	0.24	-28.99	0.08
CDB1-855	212.970	-282.1	-26.54	0.31	-27.38	0.13	-27.17	0.23	-28.70	0.13	-28.81	0.20
CDB1-856	213.850	-304.2	-26.43	0.51	-26.41	0.25	-26.30	0.35	-	-	-	-
CDB1-859	214.450	-319.3	-26.41	0.34	-26.61	0.16	-26.53	0.19	-	-	-	-
CDB1-861	215.635	-349.4	-28.09	0.14	-28.23	0.27	-28.23	0.36	-	-	-29.23	0.63
CDB1-1286	216.935	-382.2	-	-	-27.64	1.01	-27.24	0.66	-28.10	0.29	-29.55	0.85
CDB1-119	217.955	-407.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1284	218.525	-422.5	-29.60	0.72	-28.20	0.24	-28.00	0.14	-29.35	0.08	-29.21	0.20
CDB1-121	219.275	-441.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-869	220.605	-474.8	-27.46	0.06	-27.98	0.38	-28.54	0.91	-29.55	1.12	-28.08	0.16
CDB1-1282	221.125	-488.0	-27.99	0.50	-27.81	0.03	-27.99	0.10	-28.79	0.40	-29.39	0.05
CDB1-871	222.360	-519.0	-28.68	0.04	-29.13	0.49	-28.66	0.08	-28.97	0.23	-28.55	0.02
CDB1-1280	223.375	-547.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1278	224.295	-575.4	-27.09	0.60	-28.27	0.81	-	-	-	-	-29.97	1.09
CDB1-875	225.125	-600.7	-27.73	0.42	-28.07	0.29	-27.93	0.26	-	-	-	-
CDB1-881	226.825	-652.8	-24.19	0.07	-24.01	0.02	-24.03	0.00	-26.80	0.18	-	-
CDB1-127	227.175	-663.6	-26.51	0.23	-26.16	0.09	-26.10	0.06	-27.91	0.96	-	-
CDB1-1276	228.445	-702.4	-25.47	0.16	-25.57	0.08	-25.62	0.13	-27.93	0.20	-	-
CDB1-1274	229.065	-721.6	-26.25	0.07	-26.25	0.09	-26.21	0.12	-	-	-	-
CDB1-1272	230.235	-757.4	-26.44	0.39	-26.57	0.46	-26.34	0.33	-25.40	1.37	-	-
CDB1-1270	232.525	-827.9	-29.58	0.39	-28.79	0.46	-29.41	0.97	-29.96	0.88	-30.23	1.19
CDB1-1266	236.985	-959.9	-27.70	0.57	-28.23	0.36	-28.23	0.27	-29.10	0.43	-29.19	0.04
CDB1-898	238.610	-997.0	-28.82	0.87	-28.21	0.62	-27.88	0.40	-	-	-28.94	0.97
CDB1-900	239.435	-1016.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1260	241.045	-1053.1	-27.66	0.18	-27.36	0.52	-27.78	0.70	-29.03	0.58	-	-
CDB1-913	244.820	-1139.4	-26.31	0.94	-25.56	0.18	-25.41	0.07	-27.94	0.08	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	-26.50	0.37	-26.82	0.38	-27.65	0.94	-29.98	0.66	-	-
CDB1-1248	249.660	-1250.3	-26.01	0.14	-26.27	0.13	-26.89	0.19	-28.13	0.55	-28.13	0.15
CDB1-925	250.075	-1260.0	-26.03	0.21	-26.23	0.13	-25.94	0.19	-27.79	0.33	-23.07	0.38
CDB1-930	252.735	-1320.9	-30.78	0.14	-29.18	0.24	-29.03	0.00	-27.98	0.08	-29.49	0.81
CDB1-936	255.590	-1390.4	-28.93	0.89	-28.59	0.48	-29.16	0.37	-28.49	0.34	-28.08	0.02
CDB1-938	256.435	-1412.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-944	259.825	-1499.3	-31.64	0.38	-29.11	0.24	-29.22	0.04	-29.81	0.15	-29.33	0.36
CDB1-946	262.015	-1555.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-952	264.690	-1624.1	-28.21	0.02	-28.02	0.07	-28.26	0.26	-28.99	0.09	-29.05	0.11
CDB1-149	265.870	-1654.5	-27.14	0.04	-26.60	0.34	-26.44	0.41	-	-	-29.67	1.16
CDB1-962	268.310	-1717.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-152	269.650	-1751.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-	-	-26.12	1.00	-27.84	0.73	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	-25.32	0.21	-25.42	0.21	-25.45	0.27	-27.35	1.13	-25.57	0.88
CDB1-986	280.640	-2022.3	-34.66	1.54	-30.96	0.97	-31.11	0.56	-30.15	0.12	-28.66	0.33
CDB1-996	284.865	-2126.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1202	288.425	-2187.2	-25.68	0.56	-25.33	0.59	-25.44	0.41	-26.48	0.25	-30.43	0.41
CDB1-1008	290.165	-2210.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1192	295.150	-2276.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1018	297.650	-2309.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	-30.27	0.42	-28.33	0.43	-28.36	1.19	-28.31	1.06	-28.15	0.52
CDB1-1042	310.725	-2480.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-192	319.410	-2622.8	-	-	-	-	-30.39	1.02	-29.42	0.62	-	-
CDB1-1059	326.025	-2779.6	-29.78	0.71	-29.55	0.25	-29.19	0.45	-29.43	0.05	-29.13	0.27
CDB1-1060	326.840	-2798.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1066	330.195	-2878.3	-29.28	0.10	-29.42	0.12	-29.21	0.18	-28.30	0.96	-29.23	0.36
CDB1-1080	336.995	-3036.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-218	341.450	-3136.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1093	346.960	-3262.1	-29.16	0.55	-29.37	0.24	-30.90	0.55	-29.53	0.85	-	-
CDB1-1099	351.610	-3366.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-232	358.260	-3496.8	-30.40	1.19	-29.20	1.36	-28.76	0.95	-28.98	0.25	-33.04	0.14
CDB1-252	372.305		-28.30	0.17	-28.04	0.13	-28.13	0.62	-	-	-28.14	0.42
CDB1-256	373.940		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1134	380.550		-	-	-34.52	1.16	-31.76	0.30	-31.18	0.02	-30.02	0.04
CDB1-272	387.030		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-496	391.530		-29.07	0.26	-29.11	0.06	-28.84	0.23	-28.79	0.89	-30.62	0.62

			D/H n-alkane							
sample	cote	calibrated age	nC25	standard deviation	nC27	standard deviation	nC29	standard deviation	nC31	standard deviation
CDB1-1396	78.930	2781.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1378	81.820	2728.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-562	83.200	2703.2	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-572	87.625	2622.2	-153.0	1.9	-153.6	1.5	-145.2	2.9	-	-
CDB1-577	89.560	2586.6	-	-	-165.2	5.0	-	-	-	-
CDB1-585	91.430	2552.2	-	-	-	-	-141.8	1.8	-148.8	3.6
CDB1-592	95.725	2473.4	-167.1	0.7	-165.5	2.4	-169.5	4.5	-165.9	5.9
CDB1-605	101.880	2360.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-045	106.475	2268.7	-157.6	0.1	-156.1	0.9	-	-	-	-
CDB1-622	110.170	2183.9	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-637	116.075	2048.1	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-050	119.650	1966.1	-159.0	3.4	-161.0	1.2	-155.1	4.8	-	-
CDB1-658	126.290	1815.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-059	133.660	1650.8	-	-	-	-	-155.3	5.6	-	-
CDB1-061	134.930	1622.2	-160.4	6.7	-151.0	5.2	-146.9	3.9	-174.6	5.3
CDB1-070	145.530	1376.4	-170.9	1.1	-165.0	2.8	-170.1	2.2	-167.3	5.8
CDB1-1346	146.285	1358.0	-157.4	3.7	-153.4	2.6	-146.1	1.6	-141.3	4.0
CDB1-711	151.410	1234.1	-158.6	4.7	-156.8	2.4	-164.0	2.2	-	-
CDB1-735	162.300	977.3	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-080	167.835	851.7	-	-	-143.3	4.7	-137.1	2.5	-	-
CDB1-763	174.275	705.4	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-084	175.295	682.3	-160.4	6.3	-156.0	5.9	-152.1	5.2	-168.1	8.1
CDB1-1324	178.370	597.8	-145.3	6.9	-	-	-134.9	1.6	-126.9	4.0
CDB1-1320	181.320	539.6	-176.5	3.0	-174.5	3.0	-162.2	1.8	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	-	-	-	-	-154.0	3.6	-	-
CDB1-088	183.475	488.2	-142.6	2.6	-142.8	2.5	-144.8	6.7	-	-
CDB1-791	184.130	472.9	-162.2	5.5	-159.2	5.7	-162.5	3.3	-	-
CDB1-1316	185.865	431.5	-152.5	1.6	-149.6	0.8	-159.2	1.8	-158.4	2.4
CDB1-092	187.540	391.7	-169.6	4.9	-154.5	3.7	-157.2	5.9	-152.0	2.5
CDB1-799	188.860	360.5	-168.2	3.2	-159.3	4.1	-185.4	2.2	-171.6	4.0
CDB1-803	190.890	312.3	-153.1	6.6	-137.6	1.7	-149.3	2.9	-150.8	2.8
CDB1-1308	192.205	281.0	-160.4	3.6	-153.5	3.2	-159.5	5.9	-	-
CDB1-093	193.040	258.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1306	193.840	236.4	-166.6	7.5	-154.9	3.1	-157.2	1.1	-146.5	2.4
CDB1-1302	195.265	196.3	-200.9	7.4	-196.3	7.0	-188.2	3.2	-180.6	0.6
CDB1-819	197.954	121.4	-160.6	6.8	-152.8	6.4	-168.9	5.4	-	-
CDB1-1443	198.475	106.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-822	200.000	64.0	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-825	200.730	43.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1441	202.840	-15.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-097	203.000	-19.9	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-833	204.485	-61.7	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-839	205.005	-76.3	-189.8	6.3	-187.5	5.7	-183.2	7.2	-	-
CDB1-1296	205.405	-87.5	-164.8	2.6	-162.0	4.4	-161.4	5.3	-165.5	7.7
CDB1-840	206.635	-121.9	-175.9	6.1	-174.6	3.5	-164.7	5.2	-169.7	4.0
CDB1-843	207.230	-137.2	-157.2	7.2	-	-	-	-	-	-
CDB1-107	208.940	-180.3	-187.1	6.5	-187.5	4.2	-183.6	6.6	-	-
CDB1-108	209.995	-207.0	-166.3	4.4	-160.5	1.5	-	-	-	-
CDB1-852	211.010	-232.6	-	-	-182.1	3.1	-	-	-	-
CDB1-855	212.970	-282.1	-146.5	3.0	-147.3	2.8	-144.8	3.3	-142.8	5.1
CDB1-856	213.850	-304.2	-164.0	2.2	-165.9	4.8	-154.9	6.9	-	-
CDB1-859	214.450	-319.3	-143.0	2.9	-146.0	2.6	-171.3	6.8	-150.7	5.9
CDB1-861	215.635	-349.4	-167.7	2.7	-165.8	2.4	-188.1	3.3	-159.7	3.3
CDB1-1286	216.935	-382.2	-185.1	8.5	-177.6	3.2	-174.3	4.2	-168.0	6.5
CDB1-119	217.955	-407.9	-160.5	1.0	-161.5	3.4	-	-	-151.8	5.0
CDB1-1284	218.525	-422.5	-157.0	7.6	-148.9	5.4	-138.5	3.7	-138.5	5.4
CDB1-121	219.275	-441.4	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-869	220.605	-474.8	-172.8	2.1	-164.2	4.4	-158.9	4.5	-156.1	1.6
CDB1-1282	221.125	-488.0	-	-	-165.6	3.2	-180.2	8.0	-151.8	5.7
CDB1-871	222.360	-519.0	-163.4	3.0	-159.6	3.0	-154.4	4.0	-143.7	3.4
CDB1-1280	223.375	-547.0	-159.4	2.7	-161.0	4.5	-158.3	2.7	-154.1	7.5
CDB1-1278	224.295	-575.4	-162.6	4.5	-154.3	4.3	-146.0	2.9	-148.1	6.3
CDB1-875	225.125	-600.7	-165.1	1.3	-167.1	0.9	-154.1	0.8	-	-
CDB1-881	226.825	-652.8	-213.5	6.1	-206.9	7.8	-	-	-	-
CDB1-127	227.175	-663.6	-168.3	4.4	-164.5	4.8	-155.8	5.0	-159.6	7.2
CDB1-1276	228.445	-702.4	-184.2	6.6	-179.8	4.5	-	-	-	-
CDB1-1274	229.065	-721.6	-161.1	1.5	-155.3	2.0	-	-	-	-
CDB1-1272	230.235	-757.4	-165.9	4.0	-170.9	5.0	-156.5	6.3	-	-
CDB1-1270	232.525	-827.9	-145.6	3.5	-136.2	1.7	-138.0	0.2	-127.9	2.2
CDB1-1266	236.985	-959.9	-161.2	1.5	-153.9	2.6	-149.5	2.2	-150.2	10.1
CDB1-898	238.610	-997.0	-162.6	3.3	-164.0	2.5	-	-	-156.4	5.0
CDB1-900	239.435	-1016.0	-164.4	0.4	-164.8	2.6	-162.7	7.2	-159.1	3.2
CDB1-1260	241.045	-1053.1	-153.6	5.4	-147.6	5.1	-138.7	6.5	-142.6	4.5
CDB1-913	244.820	-1139.4	-152.7	4.2	-149.9	0.6	-135.2	2.3	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	-170.9	7.7	-157.4	3.1	-	-	-	-
CDB1-1248	249.660	-1250.3	-161.0	1.1	-151.4	2.2	-140.9	2.5	-142.9	6.1
CDB1-925	250.075	-1260.0	-153.4	3.9	-153.5	2.6	-	-	-140.1	4.6
CDB1-930	252.735	-1320.9	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-936	255.590	-1390.4	-	-	-138.3	3.7	-144.8	4.0	-135.1	1.7
CDB1-938	256.435	-1412.2	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-944	259.825	-1499.3	-	-	-161.4	5.5	-165.7	4.7	-142.7	3.5
CDB1-946	262.015	-1555.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-952	264.690	-1624.1	-156.9	4.0	-146.7	2.5	-138.9	3.2	-140.3	3.8
CDB1-149	265.870	-1654.5	-169.7	1.9	-	-	-173.1	5.5	-	-
CDB1-962	268.310	-1717.1	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-152	269.650	-1751.7	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-174.8	2.5	-161.8	2.6	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	-160.7	4.9	-159.0	3.6	-	-	-	-
CDB1-986	280.640	-2022.3	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-996	284.865	-2126.2	-155.7	3.3	-157.4	1.9	-146.9	6.7	-159.2	2.7
CDB1-1202	288.425	-2187.2	-161.3	1.4	-150.8	0.6	-142.4	3.8	-	-
CDB1-1008	290.165	-2210.3	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1192	295.150	-2276.4	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1018	297.650	-2309.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	-164.0	1.7	-158.9	2.3	-156.4	2.5	-152.0	1.7
CDB1-1042	310.725	-2480.0	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-192	319.410	-2622.8	-190.8	4.6	-181.4	2.2	-174.4	3.6	-164.2	8.1
CDB1-1059	326.025	-2779.6	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1060	326.840	-2798.7	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1066	330.195	-2878.3	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1080	336.995	-3036.0	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-218	341.450	-3136.9	-167.8	8.3	-	-	-130.9	13.0	-159.8	22.4
CDB1-1093	346.960	-3262.1	-153.8	3.8	-144.1	5.9	-146.8	4.1	-141.9	4.3
CDB1-1099	351.610	-3366.9	-181.1	7.8	-169.9	4.8	-128.9	8.3	-	-
CDB1-232	358.260	-3496.8	-188.7	5.1	-183.6	4.3	-176.0	6.5	-163.9	2.7
CDB1-252	372.305		-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-256	373.940		-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1134	380.550		-160.7	0.9	-160.2	1.1	-165.8	2.3	-154.1	2.4
CDB1-272	387.030		-187.1	2.3	-	-	-167.2	1.4	-152.6	8.2
CDB1-496	391.530		-174.1	8.5	-170.0	3.2	-181.1	1.7	-	-

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34
CDB1-1396	78.930	2781.6	24.65	10.85	42.80	15.73	52.98	13.20	11.67	12.65	11.67	2.58	1.60	0.00
CDB1-1378	81.820	2728.6	50.08	17.76	57.72	19.48	58.17	15.10	39.74	7.50	25.20	0.97	9.61	0.00
CDB1-562	83.200	2703.2	111.65	49.62	151.25	59.74	132.81	51.74	103.87	149.99	98.12	17.90	13.32	0.00
CDB1-572	87.625	2622.2	3365.14	1058.19	7959.39	2036.87	10593.71	1355.53	3110.05	1417.68	593.22	16.72	43.19	11.73
CDB1-577	89.560	2586.6	2774.53	962.87	9800.20	1419.55	13870.23	679.53	2010.88	376.04	3.14	0.00	18.13	0.00
CDB1-585	91.430	2552.2	1836.64	468.33	3093.86	695.11	4094.28	443.72	991.67	311.60	222.50	0.00	35.95	0.00
CDB1-592	95.725	2473.4	561.61	204.52	1025.62	190.70	1419.24	148.34	615.75	149.73	152.22	0.00	25.91	8.30
CDB1-605	101.880	2360.5	32.23	14.83	68.62	30.63	94.08	20.16	58.75	21.09	30.55	4.62	4.48	0.00
CDB1-045	106.475	2268.7	7862.96	2795.16	17855.86	4403.67	24624.90	2570.70	5300.91	1713.44	1299.62	141.32	111.90	51.19
CDB1-622	110.170	2183.9	13.09	7.38	35.20	17.24	34.80	27.94	28.39	16.73	15.78	3.35	9.88	1.92
CDB1-637	116.075	2048.1	69.84	46.84	137.37	81.30	193.80	64.47	134.62	53.56	76.66	7.27	2.79	0.00
CDB1-050	119.650	1966.1	6536.95	3744.26	10977.01	4721.31	14800.41	2862.84	5835.34	4228.67	1893.50	57.11	751.87	19.15
CDB1-658	126.290	1815.5	0.50	0.76	4.58	3.79	6.30	2.51	12.05	2.28	2.21	0.50	0.13	0.13
CDB1-059	133.660	1650.8	331.19	230.94	1330.78	391.23	2817.55	379.26	872.55	342.05	137.58	0.00	17.43	0.00
CDB1-061	134.930	1622.2	255.54	149.74	631.95	199.98	850.62	126.56	112.62	36.62	15.88	27.43	0.00	0.00
CDB1-070	145.530	1376.4	3474.92	874.81	4735.10	642.86	4437.89	522.30	1697.19	700.76	903.69	174.27	97.54	27.12
CDB1-1346	146.285	1358.0	1009.11	340.70	2517.93	410.61	2915.85	329.18	922.65	154.81	60.33	2.96	0.80	1.92
CDB1-711	151.410	1234.1	436.57	147.09	534.83	102.72	569.26	64.43	288.97	96.62	82.65	0.00	25.41	34.57
CDB1-735	162.300	977.3	15.29	42.05	136.91	739.31	1644.27	2143.02	1853.98	1322.04	756.03	427.25	228.09	0.30
CDB1-080	167.835	851.7	463.75	586.83	1425.75	1135.12	3005.24	856.29	939.13	308.99	197.09	26.25	24.21	0.00
CDB1-763	174.275	705.4	96.08	106.68	254.66	193.38	361.06	144.22	115.59	47.81	0.00	1.33	2.30	0.00
CDB1-084	175.295	682.3	7683.61	7118.62	18327.23	11585.67	24465.20	9140.42	12832.18	2505.00	4212.78	315.86	34.99	23.28
CDB1-1324	178.370	597.8	809.67	617.20	2576.43	1314.39	4514.64	808.36	963.05	192.65	461.31	41.37	33.39	0.00
CDB1-1320	181.320	539.6	1075.13	168.73	2352.50	365.43	2913.80	297.98	760.88	91.49	188.03	19.27	34.18	1.10
CDB1-784	182.680	507.3	1264.87	284.06	1640.44	302.52	1532.85	230.85	460.08	147.68	243.32	46.80	10.20	1.76
CDB1-088	183.475	488.2	11059.26	1918.76	13617.71	1755.34	9470.89	1175.62	4528.22	1014.14	2599.99	0.00	22.89	52.64
CDB1-791	184.130	472.9	3427.60	791.04	6261.25	643.46	3568.52	353.53	1065.88	210.47	58.14	4.69	0.00	31.78
CDB1-1316	185.865	431.5	3421.01	926.15	5409.72	883.43	5341.72	635.11	2446.09	731.10	1731.69	236.42	113.54	21.16
CDB1-092	187.540	391.7	2427.88	709.91	4486.71	711.71	5389.66	528.08	2930.72	264.06	1687.52	146.37	416.89	0.00
CDB1-799	188.860	360.5	349.49	142.72	472.25	106.17	454.43	68.24	214.55	109.77	179.36	2.97	30.57	0.00
CDB1-803	190.890	312.3	219.43	111.90	314.39	121.86	358.80	110.97	280.46	77.78	228.78	32.75	73.43	0.00
CDB1-1308	192.205	281.0	233.22	165.55	575.92	295.06	826.36	194.86	465.53	103.06	264.94	8.89	81.45	3.96
CDB1-093	193.040	258.6	51.65	22.57	78.74	16.30	79.60	15.10	52.08	7.36	62.16	2.94	37.45	1.06
CDB1-1306	193.840	236.4	220.30	136.46	343.18	146.06	372.45	113.85	250.95	79.37	185.98	34.90	59.63	0.00
CDB1-1302	195.265	196.3	2030.92	769.11	5278.04	1050.09	8750.23	1175.31	3150.70	593.37	0.00	457.83	4285.56	0.00
CDB1-819	197.954	121.4	163.63	91.12	553.51	172.41	1781.11	208.45	1382.91	99.02	311.50	38.81	46.72	2.21
CDB1-1443	198.475	106.5	1.08	8.31	32.97	17.21	32.07	11.59	8.56	6.62	0.35	2.44	0.00	0.00
CDB1-822	200.000	64.0	4.01	3.29	11.20	8.21	9.01	7.05	11.39	5.34	4.91	1.95	0.95	0.00
CDB1-825	200.730	43.5	11.59	9.10	15.11	11.64	22.12	8.03	18.07	7.97	10.85	2.22	6.24	0.00
CDB1-1441	202.840	-15.5	8.78	9.85	19.48	15.96	31.79	17.17	20.76	11.71	11.35	5.57	6.39	0.02
CDB1-097	203.000	-19.9	15.81	10.88	32.81	18.37	36.10	18.73	26.99	12.25	18.32	5.82	0.18	0.00
CDB1-833	204.485	-61.7	75.99	56.80	113.18	58.52	122.08	39.77	65.38	38.35	59.27	14.80	5.27	0.00
CDB1-839	205.005	-76.3	25151.07	10279.08	35497.07	9206.03	35330.35	8327.26	33262.67	2370.50	8764.75	387.61	1051.40	0.00
CDB1-1296	205.405	-87.5	875.93	615.71	1809.98	916.81	2261.71	765.85	1231.62	557.30	376.93	18.31	13.82	0.00
CDB1-840	206.635	-121.9	13448.14	2706.32	18598.70	3353.27	21149.35	3140.06	10174.80	2308.41	5055.20	275.09	491.08	94.66
CDB1-843	207.230	-137.2	1897.55	383.16	2259.76	433.95	2458.52	287.18	399.75	620.69	109.64	13.70	6.06	0.00
CDB1-107	208.940	-180.3	35383.84	17871.98	61457.84	25271.68	61457.78	12090.78	21066.03	2815.65	7014.30	911.40	1620.01	0.03
CDB1-108	209.995	-207.0	13743.29	5383.85	17931.83	6655.88	18187.71	2597.61	3626.38	3173.76	1360.53	117.78	139.23	10.51
CDB1-852	211.010	-232.6	15478.90	4206.09	26226.73	8286.32	35371.43	3483.53	6053.74	1355.03	2340.54	421.70	562.67	0.65
CDB1-855	212.970	-282.1	3038.67	678.21	2727.69	961.61	3157.37	669.58	1433.44	378.35	903.92	135.89	461.17	0.00
CDB1-856	213.850	-304.2	19995.11	3691.69	20682.42	3467.17	21074.85	1326.22	3560.29	2771.59	823.56	181.41	19.74	77.67
CDB1-859	214.450	-319.3	2233.31	352.42	2390.27	386.87	1865.26	135.38	540.97	218.57	192.76	4.79	26.34	0.00
CDB1-861	215.635	-349.4	467.01	298.47	844.87	362.19	825.18	162.50	382.44	103.07	190.30	6.96	39.07	0.00
CDB1-1286	216.935	-382.2	1433.47	1213.38	3055.69	1592.13	3787.59	845.69	1751.79	389.59	1250.57	180.40	388.29	0.00
CDB1-119	217.955	-407.9	803.02	376.32	1214.25	398.52	1235.10	244.41	655.36	274.50	463.49	0.00	64.72	32.96
CDB1-1284	218.525	-422.5	935.68	454.25	1670.76	641.52	1864.69	547.11	1011.21	324.16	859.28	143.62	293.60	0.44
CDB1-121	219.275	-441.4	753.68	337.13	1199.61	405.50	1270.77	200.96	806.22	406.52	711.74	24.05	83.80	30.31
CDB1-869	220.605	-474.8	3118.62	777.35	3823.82	845.51	3344.11	515.52	1371.75	246.87	1226.88	154.87	498.24	0.27
CDB1-1282	221.125	-488.0	354.42	194.52	662.46	225.21	724.49	130.09	499.90	120.40	436.40	15.91	111.85	0.00
CDB1-871	222.360	-519.0	656.85	600.66	2268.62	856.48	3358.48	634.43	1777.06	417.92	1458.37	188.86	707.84	0.31
CDB1-1280	223.375	-547.0	1264.86	372.03	1639.90	426.70	1667.53	208.85	868.15	507.21	796.17	25.86	262.24	44.91
CDB1-1278	224.295	-575.4	1394.77	718.87	2987.75	1021.98	4505.17	733.23	1853.23	445.52	1532.60	251.90	549.21	0.00
CDB1-875	225.125	-600.7	3987.31	1048.92	5135.94	1386.32	6377.57	751.26	1440.83	2413.07	102.10	0.00	40.46	156.77
CDB1-881	226.825	-652.8	4301.36	683.35	9131.30	1491.88	11780.19	513.15	449.93	0.00	1.15	35.57	9.78	0.00
CDB1-127	227.175	-663.6	11785.23	8568.67	21623.80	11569.40	27672.55	5135.09	6736.34	2088.61	2542.03	352.86	262.98	122.99
CDB1-1276	228.445	-702.4	6162.41	601.12	7192.40	1054.24	9030.86	441.40	842.21	124.26	141.04	38.50	44.07	0.00
CDB1-1274	229.065	-721.6	23516.08	3392.90	25169.51	4595.70	25050.10	2397.85	5312.30	2921.51	3015.82	112.79	115.24	87.81
CDB1-1272	230.235	-757.4	8452.48	1101.74	9208.85	1370.20	10251.62	692.29	2342.21	1338.86	747.07	49.94	15.87	53.59
CDB1-1270	232.525	-827.9	403.20	192.92	910.34	260.83	1301.60	171.31	585.05	96.51	226.68	30.51	44.83	5.35
CDB1-1266	236.985	-959.9	518.00	181.18	839.81	236.05	1060.15	201.82	644.04	154.25	681.84	124.46	277.37	0.23
CDB1-898	238.610	-997.0	389.19	119.66	757.02	192.82	934.92	147.58	503.52	259.18	436.67	12.99	54.40	0.00
CDB1-900	239.435	-1016.0	498.11	216.26	974.81	269.33	1199.16	180.62	707.69	336.57	899.92	74.69	320.01	41.76
CDB1-1260	241.045	-1053.1	2038.42	905.66	3603.59	1163.75	4387.96	810.51	1887.47	541.32	1830.95	276.17	609.52	0.00
CDB1-913	244.820	-1139.4	0.00	1912.21	13854.89	3174.91	15365.12	925.80	2367.75	88.22	147.65	25.93	41.52	0.00
CDB1-1254	245.385	-1152.4	4754.81	399.50	5101.61	594.36	6942.79	248.53	520.70	74.95	60.50	28.90	13.21	1.25
CDB1-1248	249.660	-1250.3	9744.33	1884.26	14597.08	1896.82	13530.63	1571.19	5404.75	339.10	1754.20	187.25	393.95	37.77
CDB1-925	250.075	-1260.0	10062.17	1431.66	14492.66	1014.13	8935.04	753.50	3039.18	668.20	3858.54	371.71	211.29	15.28
CDB1-930	252.735	-1320.9	211.58	67.62	319.53	73.90	440.45	53.71	216.42	71.05	106.01	1.94	15.78	0.00
CDB1-936	255.590	-1390.4	186.06	77.67	284.07	106.23	350.32	82.82	149.51	55.75	59.39	6.13	10.25	0.15
CDB1-938	256.435	-1412.2	68.11	29.64	117.55	37.89	109.73	30.58	100.79	45.96	66.64	16.61	5.57	0.00
CDB1-944	259.825	-1499.3	226.29	75.36	214.02	92.26	199.54	72.55	136.93	36.26	78.52	13.58	30.86	1.14
CDB1-946	262.015	-1555.6	64.14	37.20	92.99	37.93	90.98	36.55	113.74	30.25	102.94	10.97	79.26	18.78
CDB1-952	264.690	-1624.1	483.38	269.73	822.00	320.83	1089.30	238.11	524.04	127.29	417.71	65.08	165.43	0.95
CDB1-149	265.870	-1654.5	255.57	106.38	812.21	216.16	1113.05	139.99	393.93	50.89	96.63	21.29	21.51	9.87
CDB1-962	268.310	-1717.1	6.71	5.57	8.41	6.64	14.47	3.46	6.28	4.85	7.67	1.02	2.09	0.00
CDB1-152	269.650	-1751.7	0.00	5.28	20.60	26.54	22.52	26.11	28.00	9.54	10.01	2.79	1.59	0.01
CDB1-158	275.725	-1901.1	1089.35	804.19	3958.40	1727.10	5531.96	1099.71	1738.60	208.18	394.12	56.92	50.02	0.13
CDB1-980	277.755	-1951.3	1529.04	272.85	2420.11	293.03	1640.12	187.00	490.30	149.16	340.97	37.51	8.97	4.29
CDB1-986	280.640	-2022.3	365.59	106.51	727.83	188.58	1363.25	227.65	1219.01	170.97	1015.91	83.76	235.94	0.23
CDB1-996	284.865	-2126.2	477.88	181.75	720.93	519.65	874.63	328.45	324.40	89.74	42.14	0.00	9.15	0.00
CDB1-1202	288.425	-2187.2	17522.52	12646.91	33769.22	16008.90	33203.74	5996.39	5309.42	588.25	430.90	120.17	85.06	0.00
CDB1-1008	290.165	-2210.3	17474.21	24316.33	53346.18	34177.96	60267.93	13349.59	16785.80	2043.94	2427.04	450.64	753.70	0.00
CDB1-1192	295.150	-2276.4	421.87	407.20	736.78	620.69	936.76	493.64	545.57	271.14	166.27	85.24	89.72	0.00
CDB1-1018	297.650	-2309.6	69.44	22.23	97.57	34.10	91.92	31.96	71.26	56.78	69.83	25.24	8.26	0.00
CDB1-174	300.720	-2350.5	100.51	72.26	155.72	84.08	147.88	79.72	130.23	66.80	28.66	18.85	38.06	0.00
CDB1-1028	304.700	-2402.0	225.26	89.18	218.79	93.74	214.08	80.60	192.14	78.58	183.04	53.92	97.14	0.00
CDB1-1042	310.725	-2480.0	10.09	19.89	33.28	43.54	51.78	42.17	35.98	21.22	15.15	8.23	4.58	0.00
CDB1-192	319.410	-2622.8	1117.68	764.93	3372.35	1527.98	8140.51	1464.99	2989.77	563.94	1637.60	228.38	496.72	0.00
CDB1-1059	326.025	-2779.6	531.52	294.12	933.69	358.49	817.62	315.60	538.12	242.14	268.92	81.51	162.26	0.00
CDB1-1060	326.840	-2798.7	20.76	29.66	85.92	75.92	191.80	97.09	211.24	265.72	223.80	23.89	0.46	0.00
CDB1-1066	330.195	-2878.3	281.96	77.80	436.38	94.29	310.35	98.73	254.26	194.87	245.04	47.23	45.12	10.79
CDB1-1080	336.995	-3036.0	1693.54	1357.69	2456.78	1791.37	3303.06	1456.12	2418.39	645.09	1294.24	146.39	271.77	0.28
CDB1-218	341.450	-3136.9	173.68	72.77	521.85	104.90	510.42	104.57	372.02	129.25	459.57	15.96	235.56	19.27
CDB1-1093	346.960	-3262.1	253.83	89.85	672.24	150.84	512.56	158.86	471.96	115.89	615.31	78.71	178.49	0.08
CDB1-1099	351.610	-3366.9	271.31	99.55	247.48	62.30	149.15	26.16	39.18	13.69	16.93	3.45	1.39	0.68
CDB1-232	358.260	-3496.8	2879.88	1132.08	8240.32	2175.32	15708.03	2302.10	7565.70	1650.39	2926.84	618.60	544.49	0.92
CDB1-252	372.305		628.09	428.73	1671.55	780.81	2915.91	913.70	1527.24	1932.46	531.24	47.30	114.69	37.91
CDB1-256	373.940		61.05	60.48	97.25	84.07	141.91	81.74	81.01	44.63	19.40	19.53	0.00	0.00
CDB1-1134	380.550		1549.47	1062.36	5637.84	2120.30	8213.43	2423.12	4924.61	939.92	1419.04	287.58	407.95	3.58
CDB1-272	387.030		8.68	161.63	650.42	232.94	688.20	122.49	301.25	420.22	189.15	67.24	2.49	29.17
CDB1-496	391.530		646.64	533.30	1793.26	660.48	1882.32	310.44	579.49	602.02	253.94	31.84	39.86	16.85

sample	cote	calibrated age "Sol B"	#1	#2	#3	#4	#5		#6	#7	#8			
			Des-A-olean	Des-A-olean	Des-A-urs-1	Des-A-urs-12	Des-A-10-lu	onocérane	Des-A-ferne	Ferna-7,9(11	Fernene isor	alpha-beta-s	beta-alpha s	beta-trinorh
			#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12
CDB1-1396	78.930	2781.6	0.27725373	0	0	0	1.56696899	0	0.95940858	0.30662351	0.13187388	0.75838997	7.99010492	7.21756276
CDB1-1378	81.820	2728.6	0.1848365	0	0	1.77272505	2.56781422	0	1.29282246	0.72200966	0.91843319	4.34494201	46.1155197	18.0964456
CDB1-562	83.200	2703.2	5.09751932	0	0	15.370026	3.59301162	0	0.33074499	12.3338216	5.53887371	11.4360997	163.297101	135.055048
CDB1-572	87.625	2622.2	0	1.51524023	0	4.99677001	0	0	3.20593263	22.8392345	17.2793064	43.0995056	510.576965	1395.94875
CDB1-577	89.560	2586.6	2.27446471	3.95986784	0.66512343	14.8611749	7.22878454	0	290.935174	0	0	184.647498	88.6689367	1176.69072
CDB1-585	91.430	2552.2	0	0	2.89941491	8.48371422	0	0	1.79985267	2.65028393	7.58746319	18.6269653	138.920628	431.036141
CDB1-592	95.725	2473.4	0.71966959	2.82803949	4.20462826	0	2.80224698	17.8211081	6.64290818	11.3790724	8.05042328	6.38608085	74.2449398	212.395374
CDB1-605	101.880	2360.5	0.69014663	0	0.53696037	0	0.66341521	0	2.46244749	0	0.0832245	1.20615676	9.92916004	14.2351825
CDB1-045	106.475	2268.7	3.01706003	0	7.26173899	0	0	1.59624306	116.240241	11.1094034	8.23579516	44.2900845	701.412644	1477.71217
CDB1-622	110.170	2183.9	0.5411359	0.99756725	0.12565088	0.47316006	0.65649849	0.10391426	0	0.54470493	0	0.92913409	0	5.48152686
CDB1-637	116.075	2048.1	0	0.59408657	0.48521376	1.23476795	1.00044881	1.29026591	0.63836884	0	0.03021976	2.02988832	17.9535212	24.7676834
CDB1-050	119.650	1966.1	2.48950963	2.67503345	0.35717662	4.62150948	10.9584304	0	127.478418	13.4742416	5.76731554	164.543275	2590.66243	2155.59986
CDB1-658	126.290	1815.5	0.35407386	0.22165619	0.59676409	0.82338896	0	0	0	0	0.03064168	0.61136843	0	0
CDB1-059	133.660	1650.8	0	0	4.31108816	0	0	0	0	20.561021	25.3553543	16.2246063	170.163945	454.500241
CDB1-061	134.930	1622.2	0.35095643	2.03782992	0	9.49328217	9.79638442	0	51.1316448	29.6981763	5.80975861	53.5346468	25.8988657	239.61958
CDB1-070	145.530	1376.4	5.47189784	29.4626189	4.13953801	26.0995342	15.9865363	336.642872	90.6575087	60.5493149	50.3784156	23.7022503	343.991586	715.33935
CDB1-1346	146.285	1358.0	0	6.08232336	0.92436141	4.18367931	7.85878604	14.5207473	18.2731887	0	0	65.3595861	27.1139864	211.820146
CDB1-711	151.410	1234.1	2.02330604	0	0	0	6.74336249	0.78588434	1.16013801	11.8982114	6.13253474	1.9399266	45.0631806	128.152291
CDB1-735	162.300	977.3	4.26372699	1.34609359	3.14567134	1.25503253	1.75689394	2.26419405	1.21405008	2.64468122	0.07842996	0	5.78649749	6.20525149
CDB1-080	167.835	851.7	1.68086864	6.57695419	10.6330405	0	12.0719516	0	19.6196818	2.35304085	0	0	43.1794826	299.844709
CDB1-763	174.275	705.4	-	-	-	-	-	0	-	-	-	11.8272579	2.43608392	24.1990498
CDB1-084	175.295	682.3	5.30656987	0	0	21.7471885	0	0	190.686106	14.935403	4.86055179	92.2362891	1478.03834	2378.8718
CDB1-1324	178.370	597.8	0.56583235	4.06100596	3.27848597	0.98509704	0	0	40.9042466	1.25266362	0.09878487	144.304203	16.0646013	114.952207
CDB1-1320	181.320	539.6	-	-	-	-	-	8.32843141	-	-	-	15.64406	7.6681265	79.9177003
CDB1-784	182.680	507.3	0.38480647	0.62362529	0	1.66359547	0	1.04927564	23.0148044	29.0792235	10.711048	3.12857551	43.7816906	104.403432
CDB1-088	183.475	488.2	0	26.7709516	0	26.5453891	0	0	203.062698	126.087789	128.27417	20.0030136	261.977014	572.658904
CDB1-791	184.130	472.9	1.18881122	10.1337419	0	12.2965667	7.30573143	240.385661	76.1196885	0	0	113.812566	19.6490789	238.666531
CDB1-1316	185.865	431.5	0	0	2.74309759	3.38410635	4.18164046	0	112.57088	94.0679953	120.798402	12.1901371	177.493821	503.452189
CDB1-092	187.540	391.7	2.50635183	7.67805276	13.0963832	14.256961	4.71521538	0	105.127871	36.52281	34.2082992	84.9993506	27.5118264	207.550218
CDB1-799	188.860	360.5	0	1.26788176	0	12.4248966	0	0	2.3893769	12.522887	9.54694021	2.62924884	51.8319682	145.444628
CDB1-803	190.890	312.3	0.47547964	1.86212986	1.74958502	4.54121032	2.03409741	0	11.0867649	0	0	10.4250988	10.4017615	57.6435644
CDB1-1308	192.205	281.0	0.59831423	0	0.58856178	0.38442622	1.99574496	0.89401149	3.55919787	5.65027366	3.40604609	2.71922439	40.6241633	79.1695108
CDB1-093	193.040	258.6	0	0	0.58251055	0	0	0.14896883	0.64962772	3.38451134	1.19543405	0.5416457	6.67620408	16.0244378
CDB1-1306	193.840	236.4	-	-	-	-	-	0	-	-	-	0	2.03579171	37.9568604
CDB1-1302	195.265	196.3	8.14882706	4.58540728	15.7856717	2.48776662	0	0	243.127188	33.5442928	27.6841002	81.9302756	19.545959	353.235406
CDB1-819	197.954	121.4	0.5185236	4.52004098	1.58255635	3.69641416	5.18631272	16.7213717	28.8809112	9.81870357	10.5244521	16.8257763	5.07033386	95.7833746
CDB1-1443	198.475	106.5	0.13848184	0.30260938	0.32823398	1.14235763	1.00187652	0	0	0.62306532	0	0	0.44691801	1.70006724
CDB1-822	200.000	64.0	0	0.13230815	0.20446329	0.06803342	0.58408679	0	0.97759986	0	0	0	0.7026033	0.35012366
CDB1-825	200.730	43.5	4.15804224	0.64392234	0	0	0	0.15897887	0	0	0.07625273	0.49438212	5.53939212	1.46583836
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.0861967	0.04711257	0	0.1137091	0.29061031	0.12554033	0	0.4378828	0	2.60865283	0.78406983	1.02600319
CDB1-097	203.000	-19.9	0.45675343	0	0.72905692	0.17471696	1.51437875	0	3.63206999	0	0	0.65604042	4.54341109	3.02094258
CDB1-833	204.485	-61.7	0	0.2839726	0.3588938	0	0	0.14262284	0.56974169	0	0.05440751	1.10556019	8.31258816	12.5890632
CDB1-839	205.005	-76.3	19.0124195	40.1107803	33.3635528	7.17177727	23.4585078	0	0	0	8.68131123	0	0	0
CDB1-1296	205.405	-87.5	2.94846847	11.7230779	1.97057137	2.43422107	5.62125143	0.82598276	4.68750339	2.13880524	0	21.0567296	236.166955	307.31639
CDB1-840	206.635	-121.9	94.5008067	347.172656	0	737.672103	120.075292	0	324.883982	58.6651426	59.3754083	57.7224534	1061.19033	1638.54677
CDB1-843	207.230	-137.2	3.48697418	4.58922793	0	0	5.98328317	141.446377	62.5804882	3.87046691	2.48572432	24.0148565	423.691169	687.349689
CDB1-107	208.940	-180.3	18.5940019	34.87576	28.8605392	115.103775	39.7464547	0.24904771	273.644791	26.075623	11.7902385	667.939142	275.469632	4858.40476
CDB1-108	209.995	-207.0	26.4326558	15.5187863	3.5068093	41.2453866	29.5514492	0	178.341735	8.27132155	9.8503995	135.868976	1612.16754	3130.50019
CDB1-852	211.010	-232.6	-	-	-	-	-	4.91213	-	-	-	300.404027	156.987462	1893.22552
CDB1-855	212.970	-282.1	-	-	-	-	-	0	-	-	-	121.385954	115.866951	1026.50307
CDB1-856	213.850	-304.2	87.0094658	142.845187	50.2173675	195.594366	222.905231	0	501.320395	48.4435133	42.9555875	109.719873	1141.05362	3289.67724
CDB1-859	214.450	-319.3	2.37004052	66.9927141	2.28468878	17.8408476	0.73383013	1.59218894	11.9455035	18.5597355	13.682035	13.1660237	140.665208	287.215651
CDB1-861	215.635	-349.4	1.75167857	3.82326658	0	5.05614192	12.2553622	0	6.3238427	14.4154594	14.086141	2.68294157	129.09141	156.037798
CDB1-1286	216.935	-382.2	9.05261349	5.59927639	9.72501443	14.4053227	24.1595679	0	163.143405	0	0	122.438392	94.9434534	455.720259
CDB1-119	217.955	-407.9	1.42693674	2.48495377	0	9.64534851	0	1.66869588	5.63989306	31.1119709	25.8930657	10.4806669	393.809912	373.313008
CDB1-1284	218.525	-422.5	0.66737634	1.84883328	4.63966299	5.72992553	0	3.32236681	7.73512188	0	0	128.692982	66.1320948	259.529101
CDB1-121	219.275	-441.4	3.1169468	5.81799632	1.81139982	0	3.50639785	2.21837278	1.96901986	36.1951607	30.6669141	15.8096236	604.347206	558.286116
CDB1-869	220.605	-474.8	-	-	-	-	-	2.03458529	-	-	-	98.8487989	88.9753663	657.152598
CDB1-1282	221.125	-488.0	3.432707	1.82267309	0	1.23402564	2.20096406	1.21154072	3.59225093	15.6852552	7.81700322	3.08047469	190.085719	195.355189
CDB1-871	222.360	-519.0	13.5156479	25.7416315	0	46.5271963	58.081689	2.34013761	663.637382	58.777609	72.8009261	171.60877	104.318964	1001.95591
CDB1-1280	223.375	-547.0	1.35050517	0	3.14717581	1.9060758	22.7800849	1.32962571	2.95791714	35.8153816	38.2517195	12.2119683	358.792022	480.858215
CDB1-1278	224.295	-575.4	1.03990757	17.9918435	9.98792882	12.3876641	15.0016267	0	132.5919	0	0	151.061012	96.5199272	570.432367
CDB1-875	225.125	-600.7	0	0	2.10389419	2.90286105	4.88073145	0.4776799	7.76681147	14.22103	8.05810319	83.5088786	1268.76875	3293.24169
CDB1-881	226.825	-652.8	129.64302	79.5939072	594.019014	0	55.2339426	0	3.46277248	13.0830538	2.92458644	62.8503041	35.2222121	172.393836
CDB1-127	227.175	-663.6	63.544479	24.0026666	0	102.413938	24.392851	0	149.018467	71.3017101	36.6792802	41.6196066	535.69443	967.870543
CDB1-1276	228.445	-702.4	10.0839336	8.00845865	31.637737	26.1499878	0	0	48.1855911	0	1.61725868	54.3313152	24.8060385	301.786972
CDB1-1274	229.065	-721.6	503.03402	276.77094	233.263277	263.774263	771.148702	8.00926634	678.625021	64.0753705	36.5132753	98.1009662	1208.72656	3021.63738
CDB1-1272	230.235	-757.4	1039.43401	110.904718	244.318117	0	474.7302	0.20152881	184.380595	0	2.64727549	55.2142609	1217.276	1572.87305
CDB1-1270	232.525	-827.9	6.04695482	17.6457747	1.16428226	8.51084699	8.31464529	40.4768093	43.8442894	10.0184029	15.4141601	22.6496855	12.2524857	130.470677
CDB1-1266	236.985	-959.9	6.32590389	34.6607876	8.15449107	39.8006882	31.1573181	1.77236231	142.292165	21.5876663	28.1356329	42.5816218	43.6348332	393.239894
CDB1-898	238.610	-997.0	1.73338169	1.73638882	0	0	13.5873374	1.93925955	0	25.8873401	30.8320955	6.89047215	207.94172	374.197123
CDB1-900	239.435	-1016.0	5.24595374	0	0	0	0	2.10699391	3.95896428	57.1587079	63.8039729	12.638602	376.564473	580.88144
CDB1-1260	241.045	-1053.1	4.41186522	74.8298341	5.46794443	26.6175249	50.8278093	0	589.664408	67.1406267	112.44296	130.824356	113.719305	803.103999
CDB1-913	244.820	-1139.4	-	-	-	-	-	0	-	-	-	13.7865882	9.07255848	74.8833327
CDB1-1254	245.385	-1152.4	1.68783805	6.82125128	1.79678518	0	0	9.46398486	46.6960302	2.62164144	0.74090199	54.8283659	6.93920573	42.1931153
CDB1-1248	249.660	-1250.3	7.59456441	5.47395922	17.5583385	29.6618161	11.0055515	285.678618	236.06926	37.0190432	47.5780208	104.385773	56.9114231	696.237636
CDB1-925	250.075	-1260.0	49.7734756	38.9390675	0	68.9227465	39.0254069	0	474.420026	264.26219	366.905826	22.957241	354.168579	608.817181
CDB1-930	252.735	-1320.9	1.99981444	1.97086213	0.73853009	2.81911941	3.78324127	0	0.67407362	10.5597918	5.36653023	2.60281525	17.1574288	89.2621161
CDB1-936	255.590	-1390.4	0.30153344	3.26607874	0	4.03056533	3.83966283	1.09837301	0	11.8010971	9.38288952	7.0277586	10.676758	55.0478588
CDB1-938	256.435	-1412.2	0	0	0	5.14198399	0	0.11681271	0.8148846	3.8798692	1.80949764	2.95010952	21.7551262	32.7332071
CDB1-944	259.825	-1499.3	0	2.79390055	2.24946532	4.43924539	0	8.59813494	17.859006	10.3579492	3.27951096	25.0744961	3.17303112	36.4211729
CDB1-946	262.015	-1555.6	1.31938196	1.17437147	0	2.25216372	0	0.71224916	2.80494857	0	0	1.09542092	23.660305	26.8090061
CDB1-952	264.690	-1624.1	3.13007461	6.38251167	2.05076375	10.4554704	0	7.20535541	93.209666	9.13356039	9.97832184	7.43989754	8.38377609	126.568732
CDB1-149	265.870	-1654.5	0	1.85295265	1.29983916	1.79346114	0.96696091	3.15223974	161.039404	16.1679592	20.6557921	3.61526634	57.2117955	125.297507
CDB1-962	268.310	-1717.1	0.52324825	0.60570547	0.30427515	0.95798073	2.51863085	0	1.01381373	0	0.04615019	0.07745424	0.74300649	1.66213969
CDB1-152	269.650	-1751.7	0.30073197	0.21930934	0	0	0	0.06337599	0	0	0.03642044	0	0.37579134	1.02736234
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-	-	-	1.01115869	-	-	-	103.965088	47.6039326	495.669539
CDB1-980	277.755	-1951.3	0.74373361	0	2.78405699	1.04062334	0	0.2522456	88.8695498	26.0002485	9.82204425	5.65495008	42.3691695	117.27524
CDB1-986	280.640	-2022.3	22.8808851	19.8113214	34.492317	43.6244343	0	1.77603168	207.864128	53.4551873	45.6717706	35.4351396	13.4250298	166.541986
CDB1-996	284.865	-2126.2	0.2071632	0.68550692	0	4.27435318	1.44859792	1.67448901	0	0	0.11301456	9.51398793	101.505539	100.958651
CDB1-1202	288.425	-2187.2	2.55886334	4.8138433	93.245838	36.5484127	23.0874683	0	79.2517624	0	1.19517527	166.507085	69.5389522	506.782627
CDB1-1008	290.165	-2210.3	1.53725733	4.28036335	15.1355056	0	19.0010918	0	257.007918	13.8868723	2.19986623	375.518201	206.508889	1741.6797
CDB1-1192	295.150	-2276.4	19.7469198	26.9967712	74.3010291	63.1357324	21.9122012	0	31.6721945	50.247168	0	0	89.0599514	166.994349
CDB1-1018	297.650	-2309.6	2.31960405	0.54664664	0	19.4025416	0.13194138	0.12350929	10.4586513	6.87530851	6.82069348	1.64635065	21.5718103	42.8632832
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	0	-	-	-	0	22.0173889	49.742149
CDB1-1028	304.700	-2402.0	5.86250977	8.20971808	15.4270268	15.2559033	4.42676932	0	30.5697421	15.4691653	6.32007883	0	12.7129097	49.6730878
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0.06932163	0.0859226	0.33721818	0.27688714	1.9030277	0	0	0.14014501	0	0	1.12888202	1.0390189
CDB1-192	319.410	-2622.8	19.431983	26.5173894	28.2454195	53.4887107	105.196916	0	272.051314	0	35.9946052	52.1004379	30.4227003	295.819205
CDB1-1059	326.025	-2779.6	1.8903102	26.3704421	2.52183108	38.3657237	48.2018611	0	128.125469	26.4661347	11.5772692	70.6585888	51.8209037	290.57835
CDB1-1060	326.840	-2798.7	3.51880485	0	2.56981503	0.55811168	0	1.80030097	12.4762945	0	0	11.5576879	148.030302	237.509795
CDB1-1066	330.195	-2878.3	12.5228159	0	6.10026082	29.5557979	0	0	0.43906372	15.7734118	11.1576725	3.80387573	97.1165915	168.639056
CDB1-1080	336.995	-3036.0	8.15301231	8.45128135	55.5041134	10.9891751	9.00796302	2.1074328	176.413949	14.9361429	8.48200662	239.488957	113.759977	124.258602
CDB1-218	341.450	-3136.9	0	2.06805585	1.09825726	4.31502129	0	0	1.67509505	18.0277659	14.7266973	6.89364269	108.973738	209.318433
CDB1-1093	346.960	-3262.1	4.05358377	9.88489591	19.4854345	22.6701236	6.13831646	0.60553213	99.9018453	20.4005877	25.0360638	17.9891489	8.93182078	119.826752
CDB1-1099	351.610	-3366.9	0.06819911	0.68322351	0	1.14641461	0.32281628	0	0.25992727	0	0.01565662	0.92052353	11.4511198	15.2421851
CDB1-232	358.260	-3496.8	5.39706229	9.94538486	34.9825829	50.1903241	34.1100424	6.94980667	1845.11527	74.4144346	125.070811	187.434525	125.150565	2532.01135
CDB1-252	372.305		0	2.63050187	0	1.94900879	45.5847911	1.60729392	3.31436613	6.60137554	5.84493902	103.759853	1461.50267	2113.01737
CDB1-256	373.940		1.51656417	1.12536713	2.48571081	0.71279602	2.52262721	0	0	1.71924222	0.04607789	13.29825	1.709892	0
CDB1-1134	380.550		0.77636994	14.2118368	13.4356601	20.8219865	21.1599722	27.0708838	260.113251	23.0796648	31.8310386	129.559689	86.7507776	960.749333
CDB1-272	387.030		21.2979103	108.225853	15.2746615	63.4484769	56.3032235	91.8183537	572.555647	61.9885006	66.4039272	13.8130181	296.976256	472.467595
CDB1-496	391.530		15.2571534	25.5125028	5.36156534	30.7467243	17.7662849	225.719971	374.310151	16.2818865	19.1906444	26.7264519	335.564618	634.539021

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	hakon(12)21ene	alpha-beta norhopane C29	beta-alpha norhopane C29	beta-alpha hopane C30	beta-beta norhopane C29	alpha beta homohopane C31	beta alpha homohopane C31	beta beta hopane C30	beta beta homohopane C31	bishomohopane C32	ergo14stène	methyl cholestane C28
			#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#22	#23	#24
CDB1-1396	78.930	2781.6	0.58443152	10.653875	10.1518654	4.07751601	7.45761293	4.1719892	0	5.29119487	7.90364466	0.69311519	0	0.20160679
CDB1-1378	81.820	2728.6	0.73029126	28.7456228	52.7730711	14.1922306	46.2822407	3.07332	28.8720061	31.4566567	80.9275427	10.0864551	6.63125521	0
CDB1-562	83.200	2703.2	2.84566842	60.1510026	90.3308328	30.3002865	167.647518	54.7141915	2.9874489	102.767604	292.365459	33.3316228	0.38343121	0.17173898
CDB1-572	87.625	2622.2	73.8521108	364.626332	275.710371	222.466446	1157.49805	28.5904132	210.282915	423.503724	848.000224	129.290883	25.9134	9.60214835
CDB1-577	89.560	2586.6	1441.37075	212.212541	463.582554	100.940624	2064.79025	31.0003897	249.078007	371.417143	764.670757	133.05349	399.527526	149.090867
CDB1-585	91.430	2552.2	17.7333004	129.827321	86.9871957	54.7283518	486.639586	14.346037	90.7464161	178.393187	436.679114	62.8040349	15.0752912	5.77889185
CDB1-592	95.725	2473.4	7.43047379	67.6710465	45.0291419	29.421816	237.183691	12.295158	55.4031618	142.206335	302.607036	31.4080579	5.8132121	3.50547557
CDB1-605	101.880	2360.5	0	12.0780402	4.68825859	6.64722382	21.6684433	7.93294664	0.61990293	13.436398	31.216433	3.01540644	0.45912089	0.10749056
CDB1-045	106.475	2268.7	30.2088219	557.425812	408.113734	191.257031	916.962731	54.298968	869.140418	482.69269	981.02171	207.390564	41.4677126	11.1958403
CDB1-622	110.170	2183.9	0.2023942	5.23236867	3.55165566	2.08385248	6.49673251	2.84717318	0.58886855	6.48668312	10.4888784	0.32140147	0	0.11958408
CDB1-637	116.075	2048.1	0.89523064	43.4615824	46.3734226	11.5370859	26.6945292	34.9101683	0.57916889	9.62663166	12.2833002	0.52681875	0.29173703	0.49238235
CDB1-050	119.650	1966.1	184.137101	1410.9375	909.722185	730.376878	3586.2297	156.148202	856.798593	1642.42188	1778.03719	376.33931	25.5485578	0
CDB1-658	126.290	1815.5	0.27104034	0	0.0854088	0.49841519	0.30863425	0.1491774	0.3105992	0.25794986	0.29302268	0.69366761	0	0.21007873
CDB1-059	133.660	1650.8	9.52149975	130.927313	80.6722106	58.0547713	460.814766	9.06758001	99.6695998	255.902627	615.334077	39.6033058	19.6693159	9.34568585
CDB1-061	134.930	1622.2	201.533129	0	124.216128	76.0886818	332.508207	44.8365063	138.094855	121.741808	394.906096	51.653178	73.7463782	21.218241
CDB1-070	145.530	1376.4	148.619673	445.367737	113.719141	111.085624	1112.32369	28.0999718	179.601973	632.870158	1000.8006	115.691734	215.468141	22.2114036
CDB1-1346	146.285	1358.0	104.564869	153.138766	122.435855	81.2543025	289.747802	4.89200102	82.4972299	139.222418	231.223375	15.530969	72.1714499	21.2011899
CDB1-711	151.410	1234.1	21.555935	31.4922174	18.2673036	18.6308562	122.037393	8.1251956	29.3252056	68.8657795	200.271985	38.7257277	28.7388514	4.43642483
CDB1-735	162.300	977.3	0.91167692	13.0554438	0	8.67431364	0	0	5.93490065	1.3991893	2.47623165	7.71519227	0	1.78055321
CDB1-080	167.835	851.7	3.40047369	238.317598	254.133097	70.9844336	197.78158	24.8230037	93.9584652	42.1733612	68.8481826	40.2169156	0	4.28857492
CDB1-763	174.275	705.4	0.14804822	29.8057708	42.7804704	11.6902486	27.1670572	0	18.6143138	7.13345549	16.472806	4.78845519	8.60037994	2.52956353
CDB1-084	175.295	682.3	422.239337	872.963382	603.964159	449.4481	986.75043	31.968897	401.022822	405.130277	634.359295	152.149976	256.566459	8.39247074
CDB1-1324	178.370	597.8	1.43116022	98.7440618	126.328517	19.5242283	83.7247603	2.10771675	33.7826605	24.0997852	41.7005895	6.17454341	6.11865754	2.80150778
CDB1-1320	181.320	539.6	56.9820783	22.9667912	38.798929	16.49448	68.7805891	4.28945858	33.545261	31.6633533	60.9186129	7.91178718	16.1338538	8.08308731
CDB1-784	182.680	507.3	95.4376743	90.5367293	23.2134066	31.0859554	142.238907	5.69735985	27.4494819	43.3335678	98.1993898	12.5439461	41.4476601	12.2973338
CDB1-088	183.475	488.2	143.924553	70.3796684	97.8262154	201.796105	1111.15627	15.9911619	196.978936	381.822558	861.254686	93.4057585	803.728907	107.730671
CDB1-791	184.130	472.9	324.140676	404.883699	135.632919	93.7589531	613.843706	19.9668233	110.601913	133.515109	372.713014	25.2483478	98.4364307	49.4689962
CDB1-1316	185.865	431.5	57.3345458	382.662657	87.3731167	88.4417611	969.180275	19.1362859	156.063818	331.557609	817.37633	70.3418856	174.356005	102.377933
CDB1-092	187.540	391.7	214.967879	209.136338	122.999299	60.7342026	507.843306	0	80.4402572	171.485784	450.218529	61.8894109	192.036006	68.6508701
CDB1-799	188.860	360.5	1.61282856	51.58597	28.2796156	35.7256256	233.48684	2.9874478	39.2569212	124.847172	246.734003	22.0166363	20.3919704	6.11964043
CDB1-803	190.890	312.3	4.02673199	23.0201544	44.0055149	18.340185	119.423649	0	35.8067588	37.0381731	139.264174	12.1779761	18.557185	10.8675085
CDB1-1308	192.205	281.0	0.93501975	25.1439932	19.6900713	16.5816092	85.0698339	3.24618633	24.5821444	27.5345637	113.872302	8.52739722	10.7554637	0.66672575
CDB1-093	193.040	258.6	4.08474872	10.97791	4.26762905	5.44410274	28.3470892	1.48686736	7.96585797	8.75081073	49.9033226	7.16106763	5.45385777	1.77655368
CDB1-1306	193.840	236.4	4.36727233	24.668191	20.4833236	15.9112088	61.6368323	4.15928001	30.6607312	32.2504432	79.7245637	9.56996799	19.2357476	5.59880174
CDB1-1302	195.265	196.3	323.582683	367.154282	263.890532	63.5862081	384.701522	6.75382341	102.840599	109.534407	361.918594	93.7417489	260.954168	100.309127
CDB1-819	197.954	121.4	74.405095	42.3202156	48.8874348	28.2791298	298.389844	2.97128483	21.1816013	46.5840368	63.4379766	14.022629	22.4733883	9.1241199
CDB1-1443	198.475	106.5	0.5572408	5.78195597	2.31160045	3.47846156	4.42501679	1.54077384	3.3404684	0	4.46325238	1.56944814	2.12962529	2.99062501
CDB1-822	200.000	64.0	0	1.62888232	0.4515525	1.16938838	0.75179826	0.90209754	0.17473264	0.28347763	2.60247348	0	0.14946643	0.03721023
CDB1-825	200.730	43.5	0	4.8846655	1.86872333	2.20873249	3.10096847	2.8774327	0.45483731	2.67325074	7.74963302	0	0	0.16570951
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.34408049	5.14029855	0	1.78578511	2.03604076	1.17192905	1.16819584	1.00469637	2.12996466	0	1.87044514	0.80259491
CDB1-097	203.000	-19.9	0.18313772	6.48749654	3.09011874	2.87404464	3.37384311	3.29767177	0.67101124	2.29680637	7.47570896	0.51424932	0.17324803	0
CDB1-833	204.485	-61.7	0.63204333	10.8489333	9.90724526	3.23960893	7.41152171	4.57850687	0.12194315	4.28710742	9.27528355	0.95069359	0.55247461	0.20506998
CDB1-839	205.005	-76.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CDB1-1296	205.405	-87.5	3.04980791	192.766734	128.407494	33.1065572	89.867582	22.9890371	200.20902	26.0393233	33.6905554	15.0617584	14.7405361	0.76798
CDB1-840	206.635	-121.9	91.6023132	1021.97655	322.255006	295.356086	1588.27781	39.5415005	1218.46851	999.758744	2106.61548	255.242959	309.411584	29.9973826
CDB1-843	207.230	-137.2	23.8251064	263.570914	175.770861	86.3282661	466.74779	14.5903576	303.843371	183.235481	266.107006	45.2960681	22.7380175	1.11708595
CDB1-107	208.940	-180.3	1372.31344	2964.51938	3799.65381	359.250573	1946.14413	183.824939	2458.67178	455.541527	472.414206	140.388646	0	26.0967749
CDB1-108	209.995	-207.0	74.3065899	967.925221	1153.33659	869.968569	1023.67171	266.233715	4851.48548	444.464854	705.731587	160.374006	176.001914	7.2865831
CDB1-852	211.010	-232.6	1050.18771	2370.47306	1576.58284	227.147181	1257.62227	163.793172	1905.67277	336.962544	471.671616	107.142125	21.6037858	12.8100311
CDB1-855	212.970	-282.1	536.230363	781.431323	657.175304	362.85881	1513.61548	131.234913	0	1168.80963	2435.42312	335.599381	36.7900296	16.9750281
CDB1-856	213.850	-304.2	2767.77751	769.486159	777.833558	564.541354	2389.62746	57.6091662	2043.16958	969.698933	1687.16116	326.40184	88.9364989	35.2601069
CDB1-859	214.450	-319.3	9.4265978	88.2185999	67.3776321	57.5786124	302.718122	18.5835218	348.431827	299.728496	576.632819	66.2727939	14.2632297	0
CDB1-861	215.635	-349.4	1.25874739	98.2626867	48.8368221	61.8739054	253.874944	11.8226408	310.671695	327.883543	494.375995	52.7387046	7.54851119	3.71841636
CDB1-1286	216.935	-382.2	113.278127	297.185801	283.459962	186.650446	844.415144	31.0489285	777.734467	744.701402	1574.52592	188.248765	8.50694276	6.40297358
CDB1-119	217.955	-407.9	3.13719507	122.477735	86.5584946	93.5711428	504.605206	16.391483	888.518835	637.943766	1113.40715	87.1854321	10.7460761	0
CDB1-1284	218.525	-422.5	72.0851244	90.7731043	233.804232	114.234529	447.598547	36.7559708	549.645253	433.022408	914.621722	147.131597	51.5453424	8.64583807
CDB1-121	219.275	-441.4	12.065391	153.183491	116.112895	139.404711	688.422843	30.132605	1231.9223	856.981416	1535.50579	113.177403	13.1854962	0
CDB1-869	220.605	-474.8	82.7743779	283.398593	308.136031	203.454888	1190.52962	69.056582	2486.17545	1033.8778	2884.71934	222.483617	2.05018978	5.53015665
CDB1-1282	221.125	-488.0	0	54.4646747	40.3561859	38.0557273	222.394443	13.3418766	749.387415	239.922695	504.846989	58.6768343	19.5911382	0
CDB1-871	222.360	-519.0	461.679759	0	501.330945	251.49737	1560.15038	180.374638	4016.22094	1159.46551	3144.09914	278.848525	0	17.911204
CDB1-1280	223.375	-547.0	6.25072496	135.72612	100.101255	60.1550256	608.394433	32.3924965	1613.52734	687.964543	1421.66175	141.957459	17.8226581	4.65520516
CDB1-1278	224.295	-575.4	121.786706	291.374719	252.53257	198.909787	1136.4431	22.0884531	2398.6488	911.406113	1710.73097	202.351457	13.9206001	8.33223435
CDB1-875	225.125	-600.7	29.1083587	1135.80024	847.963451	649.770613	2130.22699	77.5935475	1947.60614	1095.82315	1359.65929	285.080241	14.8774213	5.76151234
CDB1-881	226.825	-652.8	50.2699219	103.654257	93.3033009	41.4559496	142.612185	17.0232354	140.092061	39.5466444	52.2325412	46.8469772	8.38087185	7.09183413
CDB1-127	227.175	-663.6	12.9057379	872.103516	467.574687	107.498491	382.726863	96.8170322	1329.30137	152.669483	212.160943	41.9042175	68.6876119	0
CDB1-1276	228.445	-702.4	77.8897933	175.760963	155.211907	38.0420619	190.483337	15.6847857	177.755547	68.4524134	134.85618	47.4818147	15.9006341	6.36576894
CDB1-1274	229.065	-721.6	2326.8232	2652.32625	715.896606	546.75564	2383.25292	173.572487	607.428511	1054.43952	1936.81615	291.868423	76.2274359	19.8265487
CDB1-1272	230.235	-757.4	409.626864	916.588786	275.466449	296.656237	1645.63768	43.4111652	1727.96827	1280.23975	2216.46171	224.921174	35.5670794	9.16115097
CDB1-1270	232.525	-827.9	60.3911092	102.16495	67.2167713	22.3031822	217.251348	0	69.361624	88.5825158	227.521403	28.5646739	13.1017193	5.83160277
CDB1-1266	236.985	-959.9	179.065048	254.560166	261.304834	126.331553	937.823963	32.1157572	1456.69968	616.849651	1797.88752	139.658038	0	5.03264688
CDB1-898	238.610	-997.0	1.52737121	121.88959	60.9868181	74.2692912	492.55303	16.8962428	629.960416	500.909191	963.988408	106.977534	14.8584704	4.80502482
CDB1-900	239.435	-1016.0	9.30692912	180.139023	109.494551	80.2731522	937.826105	30.9483812	1383.14288	804.103929	1858.09331	174.250324	21.9733782	4.72437557
CDB1-1260	241.045	-1053.1	398.6047	0	582.735474	240.350714	1539.73085	95.2005799	2969.44154	921.353142	2906.06364	291.341161	20.6828443	14.0143391
CDB1-913	244.820	-1139.4	11.4276041	125.637237	109.583128	21.5169151	53.543161	12.2328994	92.1650854	20.5106376	35.7625163	15.0280835	3.77723008	2.7803068
CDB1-1254	245.385	-1152.4	3.35764905	51.494834	50.7751236	14.1800191	52.3298623	0	41.4807569	8.10476001	29.2682034	7.20625033	16.3463243	5.8585392
CDB1-1248	249.660	-1250.3	692.463369	0	299.647997	110.326476	817.648941	25.3221964	619.097597	408.483853	1317.71805	160.711091	145.845734	55.2528248
CDB1-925	250.075	-1260.0	509.111984	2063.27758	98.4660138	104.879775	727.530941	26.3065439	596.15578	475.057078	921.761314	113.361817	73.2770907	49.4432393
CDB1-930	252.735	-1320.9	2.11564437	34.8369165	19.395656	19.6478841	115.74769	0	32.0136583	64.1681359	123.189423	16.9832981	8.36375706	2.9540353
CDB1-936	255.590	-1390.4	0.28670692	25.0139289	29.3325419	14.485745	75.2606387	8.80916203	30.2043715	42.6351994	110.387401	9.28172484	13.7261993	3.24021399
CDB1-938	256.435	-1412.2	1.60242116	15.4350508	7.08484283	10.0531718	41.6992461	17.0828984	1.25532641	28.3474201	77.1883969	11.1364243	0.53593393	0.14952651
CDB1-944	259.825	-1499.3	0.91855144	26.6751932	25.1343773	8.14876507	40.0837292	6.61059432	37.6795155	33.434506	78.065237	9.15542967	3.05433966	0
CDB1-946	262.015	-1555.6	0.24059768	9.97624887	7.24349668	11.8311286	31.1583001	21.9257067	1.19379279	0.31134741	77.0966444	13.1843379	0.36017833	0
CDB1-952	264.690	-1624.1	4.63158431	58.2446064	57.4774475	30.3508246	139.630852	0	132.880483	129.642852	228.914185	41.0112965	11.2834823	4.46392971
CDB1-149	265.870	-1654.5	30.9985912	89.5940066	23.3168206	20.6354041	113.283405	8.92450472	331.689749	106.377285	226.331318	37.0319223	44.6493876	4.80538433
CDB1-962	268.310	-1717.1	0	7.20637934	1.16194498	2.05564736	1.75074208	2.29446841	0.49851758	1.96822444	7.4509232	0	0	0.13250651
CDB1-152	269.650	-1751.7	0.02088414	8.82739586	0	2.51193261	1.61301428	0	2.36966599	0.86557675	2.3681835	0.49209097	0.23286185	1.22910424
CDB1-158	275.725	-1901.1	193.367287	156.240839	221.065423	41.4979729	264.419141	12.7372182	70.3023898	70.4663392	132.714661	44.0803933	11.5945659	7.96902619
CDB1-980	277.755	-1951.3	166.851922	215.487011	24.0424683	21.6425689	105.69633	8.95845305	25.5740273	46.2647196	90.1664839	20.1042295	39.7790137	10.6376067
CDB1-986	280.640	-2022.3	112.92255	52.2598691	89.622407	48.1690448	221.617841	18.4382019	141.006635	100.835842	399.372967	67.7830486	79.9980428	29.8090936
CDB1-996	284.865	-2126.2	1.57864099	91.6186851	107.3249	16.1121285	28.3871944	21.3462065	223.742879	17.6711949	27.4304897	5.11416194	9.4075361	1.25333318
CDB1-1202	288.425	-2187.2	54.7741071	257.046799	358.853491	54.8741024	213.941655	32.8815668	110.883174	39.134411	51.2899699	21.7560332	64.20216	20.5499107
CDB1-1008	290.165	-2210.3	78.0472592	646.662082	1109.64104	111.587501	619.920691	63.4980205	286.404253	134.779683	188.959494	49.5546364	123.521408	50.8807698
CDB1-1192	295.150	-2276.4	5.56042381	19.1222041	87.1729151	51.0424856	188.966892	23.1187475	108.88532	92.4871528	259.467	23.7061708	27.424053	10.8349398
CDB1-1018	297.650	-2309.6	0.8842931	19.2644261	12.7201474	13.8533381	52.624766	19.2091804	0.25375611	65.7436111	132.579882	20.1834598	0	0
CDB1-174	300.720	-2350.5	4.69957097	98.2661613	27.006847	29.4311656	73.8832044	0	29.3954674	76.0707766	129.656077	15.7357901	9.0499333	3.27534944
CDB1-1028	304.700	-2402.0	1.26391246	46.5260341	45.0355878	31.0956218	60.0515646	6.38793085	38.1271641	66.2480552	98.0922201	40.7536055	3.6801748	3.16599394
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0.05621501	6.99112434	1.34434288	2.75305255	1.06081415	1.30872218	2.11064141	0	2.16557393	0.20013709	0.29921021	1.54518341
CDB1-192	319.410	-2622.8	47.3909652	184.418378	243.246718	86.0637379	371.962841	0	1042.7847	269.941567	563.194946	88.8886777	21.1691412	10.5236612
CDB1-1059	326.025	-2779.6	34.1204351	151.175654	129.748249	115.298122	563.703685	6.59275328	382.191232	515.464773	969.754429	120.92971	9.73607576	4.34344214
CDB1-1060	326.840	-2798.7	5.38201145	230.477697	109.998836	58.5528162	141.157834	394.055528	10.5277928	65.979862	94.7459951	23.5401914	0	6.90482698
CDB1-1066	330.195	-2878.3	4.32719163	75.8772713	37.5640848	52.3231338	253.689219	164.081107	1.16700535	0.32771877	430.388139	54.7760218	0.71762156	0
CDB1-1080	336.995	-3036.0	1612.57657	527.843661	1166.43746	153.226606	2457.6102	40.8279936	956.283394	569.869657	761.573389	143.111906	15.9329389	7.00025837
CDB1-218	341.450	-3136.9	8.08690811	82.2481197	50.3514176	48.8054459	310.137059	11.2019253	135.972994	283.176897	608.747619	62.7985917	18.8971823	0
CDB1-1093	346.960	-3262.1	54.6987195	94.7884572	65.4856674	72.1177904	384.403351	14.9292397	1365.47519	265.504943	483.551296	42.5101403	18.6161884	4.11165
CDB1-1099	351.610	-3366.9	0.64613274	7.63490405	8.74393403	6.26731526	6.28282661	1.65142747	3.91343915	3.72587878	0	1.24861993	4.97417678	0.82355384
CDB1-232	358.260	-3496.8	838.344708	0	1327.29051	380.965637	2562.48224	575.623928	12760.2464	1670.83762	4153.93916	548.855506	91.8507095	21.3914961
CDB1-252	372.305		216.166175	848.931113	513.030715	390.921795	1370.36269	163.138701	2477.28956	908.652176	1062.78923	137.681824	10.9510184	4.9479952
CDB1-256	373.940		0.77626934	5.19692314	14.695718	0	3.33386176	5.90110252	0	2.56031013	11.7070147	26.2677944	2.95343435	1.33541721
CDB1-1134	380.550		214.641728	475.098764	481.140482	240.295117	1068.78649	148.617706	5566.73892	724.349093	1732.51402	174.696722	15.9584962	5.46561715
CDB1-272	387.030		38.7312028	204.80657	99.5245772	73.4667031	717.648231	34.3603873	1755.75623	472.866415	1172.78813	116.088128	31.534815	4.35258268
CDB1-496	391.530		42.1287688	270.164533	238.322475	169.487264	574.590392	72.2848848	124.185902	265.582672	457.257728	69.2976927	21.6608868	6.74025439

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	ethyl sterane C29	4-ethyl sterène	5-etyl sterène	13-methylpodocarpa-8,11,13-triene	18-norabieta-8,11,13-triène or 19-norabieta-8,11,13-triène	Simonellite	Totarane	Des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaene	Des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaene	Des-A-dinorlupa-5,7,9,11,13-pentaene	Des-A-trinoroleana-5,7,9,11,13,15,17-heptaene	Des-A-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaene
			#25	#26	#27	#28	#29	#30	#31	#32	#33	#34	#35	#36
CDB1-1396	78.930	2781.6	0	0.27496853	0	0.01	0.29	0.10	0.17	0.03	0.12	0.01	0.00	0.01
CDB1-1378	81.820	2728.6	3.761773	0	0.97491902	0.35	0.12	0.00	0.13	1.66	4.74	0.07	0.06	0.01
CDB1-562	83.200	2703.2	20.3201595	6.98636532	12.816868	0.36	0.04	0.00	0.17	2.69	5.29	0.44	0.03	0.01
CDB1-572	87.625	2622.2	589.438825	161.750544	565.177944	0.61	0.82	0.20	0.63	9.60	25.12	11.82	15.81	0.21
CDB1-577	89.560	2586.6	273.116827	818.20034	695.952277	0.00	131.78	76.65	0.00	42.58	464.93	0.00	1.60	2.66
CDB1-585	91.430	2552.2	25.7238971	28.9643997	64.0128305	0.04	4.97	0.13	0.00	8.32	21.19	4.32	0.00	0.08
CDB1-592	95.725	2473.4	33.6039865	48.1613665	118.446036	0.46	0.03	0.10	0.26	2.41	4.25	0.09	10.33	0.11
CDB1-605	101.880	2360.5	0.89595393	0.51903529	0	0.01	0.28	0.00	0.15	0.18	0.49	0.13	0.13	0.00
CDB1-045	106.475	2268.7	428.765722	322.182432	560.264501	0.01	0.00	0.20	0.28	0.05	0.47	0.15	0.00	0.00
CDB1-622	110.170	2183.9	1.15555464	0.40196659	0	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.56	0.04	0.00	0.02
CDB1-637	116.075	2048.1	0	0.75460366	3.51386336	0.06	0.02	0.90	0.07	0.00	0.24	0.10	0.00	0.11
CDB1-050	119.650	1966.1	2997.72674	91.5487178	622.526333	0.09	3.34	0.30	0.18	6.12	67.25	13.28	10.82	0.05
CDB1-658	126.290	1815.5	1.04804845	0.1653904	0.54269367	0.00	0.15	0.06	0.00	0.22	0.74	0.00	0.01	0.03
CDB1-059	133.660	1650.8	18.7602054	24.3386893	40.9298715	0.74	7.21	0.00	0.00	10.09	23.72	21.45	18.38	0.01
CDB1-061	134.930	1622.2	49.7342971	78.7038717	45.2893895	0.00	49.16	0.14	0.03	0.62	3.93	13.42	31.07	2.36
CDB1-070	145.530	1376.4	558.745118	581.745699	922.044542	2.10	6.67	73.36	0.00	92.32	207.31	85.95	123.14	0.57
CDB1-1346	146.285	1358.0	41.130973	148.865821	102.063611	29.48	3.33	20.13	0.05	4.17	11.62	9.97	92.46	8.77
CDB1-711	151.410	1234.1	80.7601325	44.2047442	109.797939	0.21	0.08	3.72	0.45	22.58	58.42	3.15	28.56	0.28
CDB1-735	162.300	977.3	0.42299864	0	1.80325292	0.87	0.24	0.14	0.04	0.00	2.65	0.40	0.01	0.03
CDB1-080	167.835	851.7	4.79329893	46.4177349	90.4255871	5.69	0.00	0.29	0.07	0.00	0.00	1.63	0.00	0.00
CDB1-763	174.275	705.4	1.12977043	28.7198934	37.5339197	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-084	175.295	682.3	235.184688	300.505968	755.557262	0.82	0.05	0.00	0.00	23.45	131.37	25.35	0.29	0.04
CDB1-1324	178.370	597.8	5.73735626	0	23.2023155	1.34	0.59	1.17	0.02	0.00	0.00	7.29	0.16	0.00
CDB1-1320	181.320	539.6	9.43870087	45.9729586	56.0872571	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	114.268297	268.293958	417.720142	0.07	3.54	0.00	0.00	26.10	82.58	7.41	6.18	0.23
CDB1-088	183.475	488.2	431.583188	1915.83521	2440.9634	0.00	0.00	0.00	5.43	0.17	188.93	84.64	44.37	0.46
CDB1-791	184.130	472.9	45.0873231	573.873265	366.100582	11.33	0.00	12.39	0.25	7.92	27.45	70.00	34.47	23.30
CDB1-1316	185.865	431.5	385.290933	761.242372	919.499277	0.06	0.06	0.38	0.47	48.36	116.47	47.74	40.43	0.28
CDB1-092	187.540	391.7	42.5565749	372.083614	228.625083	28.39	8.19	12.20	0.15	14.59	40.81	53.76	113.52	23.20
CDB1-799	188.860	360.5	23.9131879	18.9325526	48.5621755	0.02	0.94	0.06	0.02	5.51	13.94	0.18	4.65	0.00
CDB1-803	190.890	312.3	5.64850859	10.4482864	1.25467284	2.38	0.59	1.55	0.00	0.09	3.54	0.62	18.29	3.25
CDB1-1308	192.205	281.0	8.13849618	7.76031011	17.1967264	0.00	0.00	0.00	0.07	1.49	2.86	0.02	0.04	0.00
CDB1-093	193.040	258.6	10.5504231	5.69763418	14.3080405	0.00	0.00	0.14	0.08	4.03	9.05	0.00	13.54	0.00
CDB1-1306	193.840	236.4	4.05485052	9.37145197	10.4651073	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1302	195.265	196.3	59.2260979	1005.9678	697.886539	19.10	21.02	48.37	0.92	30.94	129.27	29.37	251.10	152.24
CDB1-819	197.954	121.4	21.8136142	30.9266401	22.1159126	20.99	4.51	4.04	0.02	0.00	2.36	3.47	6.52	1.53
CDB1-1443	198.475	106.5	0.59209772	0	0	0.47	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00
CDB1-822	200.000	64.0	0	0	0	0.01	0.00	0.01	0.00	0.15	0.09	0.11	0.01	0.02
CDB1-825	200.730	43.5	3.11800838	0.49732344	0	0.26	0.04	0.28	0.12	0.02	0.22	0.02	0.01	0.07
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.2769041	0.36359398	0.15795694	0.66	0.18	0.27	0.00	0.00	0.00	0.22	0.26	0.00
CDB1-097	203.000	-19.9	0	0.53549644	2.07720505	0.01	0.23	0.00	0.11	0.02	0.48	0.05	0.01	0.05
CDB1-833	204.485	-61.7	1.94524719	0.36648374	4.13443576	0.02	0.06	0.00	0.12	0.00	0.23	0.14	0.00	0.02
CDB1-839	205.005	-76.3	0	0	0	0.00	0.00	9.41	0.00	36.59	0.00	0.00	0.00	0.00
CDB1-1296	205.405	-87.5	8.88463659	12.2368154	20.7347915	0.00	0.09	0.00	0.00	0.03	0.26	0.05	0.04	0.11
CDB1-840	206.635	-121.9	535.934789	1279.22823	1592.37769	2.12	16.19	3.72	0.00	119.36	149.80	228.72	28.01	1.36
CDB1-843	207.230	-137.2	32.1397482	27.425012	53.4442654	0.34	0.00	0.00	0.46	0.67	0.53	0.76	0.00	0.11
CDB1-107	208.940	-180.3	94.4302567	1413.07118	1035.76778	5.08	2.06	5.70	0.00	47.07	0.00	0.00	8.23	0.00
CDB1-108	209.995	-207.0	260.16985	888.201443	1590.78833	0.00	0.70	0.12	0.00	4.88	1.51	2.86	7.94	0.02
CDB1-852	211.010	-232.6	120.040679	1049.09397	866.206502	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-855	212.970	-282.1	49.8973972	84.0151464	72.6289751	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-856	213.850	-304.2	932.547092	1578.27829	1978.76428	1.83	58.40	18.33	0.00	108.17	101.05	216.86	103.13	237.23
CDB1-859	214.450	-319.3	9.70195948	19.5771902	23.2798323	0.07	93.08	0.69	1.08	0.00	28.17	3.60	0.10	0.11
CDB1-861	215.635	-349.4	14.7569277	5.62901413	13.1128247	0.02	18.20	0.14	0.14	0.00	12.18	1.15	0.06	0.27
CDB1-1286	216.935	-382.2	69.3093661	0	16.4957066	808.47	51.13	5.76	0.00	15.19	7.78	2.65	55.93	8.74
CDB1-119	217.955	-407.9	14.0963964	0	5.52445971	0.06	10.08	0.00	0.00	3.47	6.26	1.35	6.92	30.29
CDB1-1284	218.525	-422.5	41.0413336	7.87182052	3.98752222	0.00	0.00	3.90	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CDB1-121	219.275	-441.4	57.0342764	4.62098193	11.1571613	0.05	0.00	0.25	0.00	0.00	0.93	0.12	12.30	0.35
CDB1-869	220.605	-474.8	76.5383216	16.3729792	5.52036533	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1282	221.125	-488.0	16.4298286	3.70550457	1.0926371	0.01	1.50	0.00	0.08	2.20	8.31	2.18	0.09	0.07
CDB1-871	222.360	-519.0	110.860354	47.3134238	148.200499	855.12	11.88	16.69	0.00	44.94	7.49	8.38	80.99	7.53
CDB1-1280	223.375	-547.0	109.604882	9.55476557	16.982564	0.00	10.81	0.45	1.09	33.83	27.33	10.92	35.89	0.00
CDB1-1278	224.295	-575.4	88.3831988	46.1806994	0	291.20	15.71	16.92	0.17	9.06	13.13	24.48	105.29	11.70
CDB1-875	225.125	-600.7	647.177594	84.3229491	226.426322	0.00	17.29	0.39	0.00	12.71	23.74	3.86	13.97	89.03
CDB1-881	226.825	-652.8	4.63333186	9.56422588	2.69161869	15.81	0.00	4.18	0.17	30.15	0.38	41.18	7.24	0.53
CDB1-127	227.175	-663.6	63.0218006	62.0379149	185.729505	0.58	0.05	6.16	2.73	0.12	0.14	0.19	0.34	0.76
CDB1-1276	228.445	-702.4	9.5331327	24.2372695	26.2836705	3.79	0.00	1.73	0.04	15.09	0.46	17.59	7.29	2.00
CDB1-1274	229.065	-721.6	882.190334	186.997621	411.375273	0.00	15.85	0.00	0.02	104.71	304.58	101.45	66.96	225.95
CDB1-1272	230.235	-757.4	202.33444	46.5223685	53.4723559	1.73	1.13	103.60	25.52	7.17	7.74	18.52	0.04	18.89
CDB1-1270	232.525	-827.9	21.7259592	45.195171	39.5945183	98.94	2.22	5.19	0.00	0.95	4.41	2.90	17.39	2.96
CDB1-1266	236.985	-959.9	48.9586507	19.8208555	58.9314575	890.75	18.87	16.60	0.09	9.30	10.25	14.51	55.74	6.84
CDB1-898	238.610	-997.0	48.1193876	5.86902752	10.3580232	0.00	41.44	0.07	2.71	0.00	7.38	4.30	0.12	0.00
CDB1-900	239.435	-1016.0	86.3232994	15.0728748	32.422773	0.73	30.83	22.43	0.41	5.90	6.71	1.53	18.57	0.00
CDB1-1260	241.045	-1053.1	85.0215264	38.4407969	28.4449437	1488.21	19.51	44.89	0.22	10.59	14.95	29.37	94.35	11.79
CDB1-913	244.820	-1139.4	3.20266964	4.25539261	0.80805651	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	2.20404462	9.33640362	7.42463931	16.12	0.00	2.14	0.07	2.02	6.62	3.22	4.53	2.72
CDB1-1248	249.660	-1250.3	78.7937139	774.085067	639.641289	184.27	19.27	134.79	4.73	53.17	24.30	120.92	83.15	64.88
CDB1-925	250.075	-1260.0	424.583719	910.292033	1258.08232	1.72	20.94	198.64	45.46	533.81	898.75	312.52	4.80	179.84
CDB1-930	252.735	-1320.9	11.7780132	6.79274825	8.64830864	0.01	1.28	0.09	0.38	0.41	6.16	6.32	16.76	1.53
CDB1-936	255.590	-1390.4	5.56714604	22.9503796	25.0430338	18.86	1.93	9.32	0.00	6.49	14.99	1.58	7.76	0.04
CDB1-938	256.435	-1412.2	13.6930653	3.32156155	7.31472672	0.07	1.55	0.13	0.59	4.14	9.84	2.64	8.64	0.05
CDB1-944	259.825	-1499.3	3.67466948	13.4875601	13.0157466	46.05	1.72	5.39	0.03	0.18	4.80	5.14	25.24	3.01
CDB1-946	262.015	-1555.6	2.14502481	1.68071655	0	0.02	1.02	0.00	0.23	11.99	15.45	3.63	0.00	0.02
CDB1-952	264.690	-1624.1	15.9832786	27.4282284	28.4445702	53.11	6.15	39.27	0.42	0.00	26.57	54.68	80.51	9.27
CDB1-149	265.870	-1654.5	99.2700287	249.197562	402.132859	0.00	3.10	43.09	0.31	14.67	17.04	3.66	21.47	0.00
CDB1-962	268.310	-1717.1	2.02481356	0.70612213	0	0.00	0.05	0.06	0.00	0.14	0.41	0.06	0.01	0.01
CDB1-152	269.650	-1751.7	0.38173393	0.27470685	0.82286354	3.88	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.28	0.43	0.10
CDB1-158	275.725	-1901.1	16.1129752	24.6320585	26.6950088	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	169.10283	97.2297219	235.83778	0.15	0.14	0.11	0.00	138.47	187.60	117.36	102.73	1.91
CDB1-986	280.640	-2022.3	28.493404	41.8049614	23.7483404	13.96	4.73	10.10	0.00	1.50	84.16	91.84	121.53	5.06
CDB1-996	284.865	-2126.2	4.07276262	1.01354314	8.01218066	0.02	0.41	0.00	0.00	1.34	0.80	0.71	0.00	0.00
CDB1-1202	288.425	-2187.2	10.6483921	60.6471828	60.9089234	4.39	0.00	1.80	0.00	0.00	0.62	9.92	3.57	1.81
CDB1-1008	290.165	-2210.3	14.0617881	165.402351	159.047571	0.00	0.00	3.84	0.06	0.00	4.79	7.61	7.45	3.67
CDB1-1192	295.150	-2276.4	5.80708296	8.03012788	5.44512241	0.22	0.00	4.45	0.63	14.45	165.65	49.01	25.94	19.00
CDB1-1018	297.650	-2309.6	16.1432058	0.58323582	0.96574983	0.03	0.38	0.00	0.00	2.03	6.80	0.49	6.10	0.00
CDB1-174	300.720	-2350.5	3.99863553	2.21842079	1.34946688	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	3.75371811	4.47546428	2.74775916	24.84	0.97	1.19	0.00	0.00	5.35	3.94	51.38	4.63
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0	0.35299172	0.47724485	2.28	0.31	0.16	0.01	0.00	0.00	1.86	0.04	0.25
CDB1-192	319.410	-2622.8	33.2354833	18.8682156	26.2285325	0.00	43.47	10.79	0.00	10.09	109.40	0.00	0.00	0.00
CDB1-1059	326.025	-2779.6	36.9159386	3.28216564	17.8095556	263.50	13.17	5.13	0.00	0.00	5.38	5.40	28.24	6.36
CDB1-1060	326.840	-2798.7	14.7025573	4.57726467	0	0.02	17.80	0.00	0.55	0.08	0.00	1.51	0.19	0.29
CDB1-1066	330.195	-2878.3	99.5986267	1.79552847	1.8056642	0.02	0.23	0.07	0.14	1.31	32.29	5.57	0.00	0.38
CDB1-1080	336.995	-3036.0	57.2892353	18.772437	24.2003596	10.89	1.08	3.23	0.26	80.30	21.28	53.78	25.83	14.30
CDB1-218	341.450	-3136.9	67.4538088	7.48819338	14.1586029	0.04	4.94	0.63	0.17	21.97	48.52	9.13	13.10	0.08
CDB1-1093	346.960	-3262.1	18.9218592	6.00909533	16.6958239	174.95	16.35	2.63	0.00	1.60	39.27	20.35	95.10	28.06
CDB1-1099	351.610	-3366.9	2.80952328	0.29151786	1.51129193	0.00	0.05	0.06	0.00	1.18	0.90	0.01	0.00	0.02
CDB1-232	358.260	-3496.8	76.8894746	57.8758875	94.6065879	5240.43	188.02	73.91	0.45	37.11	27.67	14.27	300.98	36.92
CDB1-252	372.305		253.949012	21.2509674	75.0087198	0.60	6.97	0.00	0.74	2.71	10.87	2.04	0.00	33.13
CDB1-256	373.940		0	0	1.95652823	2.22	0.05	0.03	0.00	0.00	0.05	0.16	0.03	0.06
CDB1-1134	380.550		65.2911962	32.7558295	39.3659732	1341.12	68.98	1.89	0.20	4.12	10.27	8.82	2.79	1.70
CDB1-272	387.030		448.607835	20.0833138	81.128305	0.02	29.88	0.24	0.00	7.93	1.85	2.86	3.31	23.60
CDB1-496	391.530		288.297895	27.1165311	70.0140149	0.04	9.24	0.06	1.35	5.66	0.94	4.74	0.10	17.95

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	24,25,dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene	Dinor-oleana*(ursa)*-1,3,5(10),13(18)-tetraene	24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraene	24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-tetraene	Tetranoroleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	Tetranorursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	Tetranorlupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	Pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene	Pentanor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene	Fluoranthene	pyrene	benzoAnthracene
			#37	#38	#39	#40	#41	#42	#43	#44	#45	#46	#47	#48
CDB1-1396	78.930	2781.6	0.00	0.29	0.14	0.09	0.00	0.65	0.36	0.03	0.24	0.00475359	0.0157167	0
CDB1-1378	81.820	2728.6	0.00	0.12	0.19	0.50	0.44	0.22	0.82	0.86	0.01	0.01471022	0.03300473	0.03570131
CDB1-562	83.200	2703.2	1.28	0.04	0.23	0.33	0.88	1.32	0.36	1.89	17.95	0	0	0.02896451
CDB1-572	87.625	2622.2	7.89	0.82	0.16	1.96	2.41	0.00	10.16	0.05	1.03	0.0596648	0	0.0765249
CDB1-577	89.560	2586.6	0.00	131.78	237.64	0.00	0.00	100.19	324.91	0.00	0.00	1.43497304	0	8.84445795
CDB1-585	91.430	2552.2	0.95	4.97	1.64	0.09	0.08	0.50	0.88	0.03	24.61	0.06008727	0.06157503	0.02995282
CDB1-592	95.725	2473.4	0.00	0.03	0.43	1.29	0.56	0.43	4.53	0.04	0.00	0	0	0.04497966
CDB1-605	101.880	2360.5	0.02	0.28	0.33	0.37	1.35	0.55	0.79	0.04	1.31	0.00293229	0.02075293	0
CDB1-045	106.475	2268.7	13.39	0.00	7.80	0.00	0.76	2.53	0.00	0.08	218.47	0	0	0
CDB1-622	110.170	2183.9	0.08	0.00	0.04	0.00	0.09	0.24	0.41	0.01	0.01	0.00894507	0.01050561	0
CDB1-637	116.075	2048.1	0.42	0.02	0.06	0.00	0.11	0.13	0.33	0.03	0.11	0.03327696	0.20560679	0.02624438
CDB1-050	119.650	1966.1	0.19	3.34	4.69	1.04	2.18	3.85	1.47	3.43	364.55	0.10662448	0	0
CDB1-658	126.290	1815.5	0.31	0.15	0.06	0.00	0.07	0.28	0.20	0.01	0.11	0	0	0.01234646
CDB1-059	133.660	1650.8	0.00	7.21	0.99	0.00	0.26	0.74	0.60	2.05	84.54	0.03134023	0	0.07428306
CDB1-061	134.930	1622.2	0.00	49.16	0.54	1.34	0.00	1.14	1.67	6.43	486.02	0.041301	1.96231731	0.20114732
CDB1-070	145.530	1376.4	61.08	6.67	16.57	19.89	9.69	8.61	0.48	39.96	547.77	0.08125486	0.32680577	0.18015813
CDB1-1346	146.285	1358.0	29.48	3.33	5.25	12.09	14.56	16.28	28.31	75.03	550.90	3.1993393	31.4425288	4.30242974
CDB1-711	151.410	1234.1	1.79	0.08	0.48	0.00	1.02	0.18	0.31	0.00	19.14	0.03705028	0.10444229	0.12382956
CDB1-735	162.300	977.3	0.87	0.24	0.15	0.00	0.12	0.44	1.34	0.04	0.18	0.01725706	0.17453836	0
CDB1-080	167.835	851.7	5.69	0.00	0.72	0.38	0.00	0.00	0.64	0.04	0.72	0.56468441	14.2164253	0.04643346
CDB1-763	174.275	705.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-084	175.295	682.3	33.31	0.05	0.00	0.00	0.00	1.83	1.55	0.08	2.53	0.17391695	0	0
CDB1-1324	178.370	597.8	1.34	0.59	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.11	0.29	4.97758988	30.2652065	1.54542786
CDB1-1320	181.320	539.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02623116	0	1.73853666
CDB1-784	182.680	507.3	0.00	3.54	2.27	0.15	1.11	0.11	0.85	6.09	52.49	0	4.84982487	0
CDB1-088	183.475	488.2	0.00	0.00	6.77	0.59	3.36	5.90	4.95	22.37	204.72	32.5381212	137.89033	83.5890686
CDB1-791	184.130	472.9	11.33	0.00	1.40	3.64	0.00	1.57	6.03	0.70	0.00	3.11548807	36.3436	13.8007473
CDB1-1316	185.865	431.5	6.60	0.06	0.00	3.04	1.88	0.00	3.30	0.07	0.00	0.12062568	0.17594132	0.15025008
CDB1-092	187.540	391.7	28.39	8.19	10.06	21.90	4.50	0.00	9.99	16.94	152.60	6.37718549	58.4603959	19.6552318
CDB1-799	188.860	360.5	2.44	0.94	1.72	2.31	0.03	0.30	0.39	3.07	15.38	0.00608287	0	0.02815832
CDB1-803	190.890	312.3	2.38	0.59	0.91	1.69	0.00	0.91	1.42	3.02	40.58	0.10451319	10.5823366	0.12886073
CDB1-1308	192.205	281.0	0.00	0.00	0.04	0.14	0.05	0.21	0.26	0.00	0.52	0.01514738	0.01074059	0
CDB1-093	193.040	258.6	0.55	0.00	0.00	0.00	0.05	0.16	0.30	0.84	0.51	0.00676303	0.01216406	0
CDB1-1306	193.840	236.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	8.64780361	0.34031258
CDB1-1302	195.265	196.3	19.10	21.02	0.89	0.00	4.41	5.98	8.13	1.28	3.26	34.2290436	240.495902	81.6601972
CDB1-819	197.954	121.4	20.99	4.51	2.51	4.37	4.53	2.02	8.78	0.45	141.35	0.05319161	8.36532895	1.70867494
CDB1-1443	198.475	106.5	0.47	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.20	0	0.00653314	0.01850973
CDB1-822	200.000	64.0	0.08	0.00	0.02	0.00	0.03	0.14	0.29	0.01	0.10	0.02819072	0.04903661	0.00762407
CDB1-825	200.730	43.5	0.00	0.04	0.04	0.17	0.03	0.22	0.23	0.02	0.46	0	0.01147531	0.01134122
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.66	0.18	0.06	0.18	0.26	0.46	0.00	0.00	0.06	7.02656282	40.6959862	0.1483252
CDB1-097	203.000	-19.9	0.40	0.23	0.08	0.02	0.00	0.00	0.60	0.01	0.09	0	0.03667847	0
CDB1-833	204.485	-61.7	0.07	0.06	0.11	0.00	0.07	0.22	0.51	0.01	6.53	0.00566714	0.00485291	0.00935501
CDB1-839	205.005	-76.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0
CDB1-1296	205.405	-87.5	0.76	0.09	0.18	0.00	0.18	0.53	0.00	0.04	0.20	0.09179535	0.06858754	0.05740416
CDB1-840	206.635	-121.9	521.24	16.19	4.41	7.66	6.76	50.42	20.79	4.81	53.05	0.66407724	0	0
CDB1-843	207.230	-137.2	6.01	0.00	1.49	0.76	0.00	0.68	0.23	11.38	28.25	0.01082808	0.0797553	0
CDB1-107	208.940	-180.3	5.08	2.06	1.69	2.18	0.00	5.64	0.00	1.55	189.21	10.8888645	56.1096528	201.825338
CDB1-108	209.995	-207.0	7.44	0.70	1.82	0.34	0.18	0.28	1.53	0.01	28.51	0.03030802	0.07950687	0.03716103
CDB1-852	211.010	-232.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.4577642	42.4186445	223.353
CDB1-855	212.970	-282.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-856	213.850	-304.2	545.26	58.40	33.69	53.91	0.00	0.00	0.00	81.53	23.95	1009.29241	1.26955094	5.16360536
CDB1-859	214.450	-319.3	0.00	93.08	2.02	11.70	1.46	0.60	3.54	0.05	0.47	0	0.12211928	0.1415803
CDB1-861	215.635	-349.4	0.00	18.20	0.03	15.43	1.85	1.13	2.62	0.10	1.98	0.01076174	0	0
CDB1-1286	216.935	-382.2	808.47	51.13	107.20	155.52	228.04	167.44	22.47	69.46	1302.00	42.1048157	402.023511	831.583386
CDB1-119	217.955	-407.9	477.57	10.08	80.08	118.81	87.09	59.72	3.69	62.28	1057.46	45.1897797	127.766503	114.400033
CDB1-1284	218.525	-422.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0
CDB1-121	219.275	-441.4	624.15	0.00	100.09	106.95	101.19	140.21	0.00	142.49	1160.15	0.03893261	0	0.25015817
CDB1-869	220.605	-474.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1282	221.125	-488.0	149.91	1.50	0.00	30.56	2.18	24.12	8.22	35.77	255.78	0	0	0
CDB1-871	222.360	-519.0	451.81	17.30	42.18	71.24	88.60	47.58	32.47	25.24	827.14	17.3976617	217.182574	160.229267
CDB1-1280	223.375	-547.0	553.13	10.81	72.51	109.01	155.06	93.68	18.41	590.25	4201.14	0.22773509	63.4939581	32.6349334
CDB1-1278	224.295	-575.4	291.20	15.71	46.26	37.93	178.16	160.23	23.25	1012.27	4015.88	43.5922743	183.040231	227.154164
CDB1-875	225.125	-600.7	0.00	17.29	0.12	4.33	1.95	8.02	2.51	23.56	3.84	0.09016204	47.9639791	424.525432
CDB1-881	226.825	-652.8	15.81	0.00	1.74	2.65	0.24	1.03	0.59	0.01	0.65	5.56850054	29.1116122	206.52623
CDB1-127	227.175	-663.6	0.30	0.05	0.01	0.04	0.08	0.05	0.01	0.00	0.13	22.1073913	48.115894	15.8880577
CDB1-1276	228.445	-702.4	3.79	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.93	0.00	2.80481804	24.1698398	112.911982
CDB1-1274	229.065	-721.6	423.89	15.85	23.16	27.53	2.36	0.97	8.02	40.67	0.00	0.38749768	0.03136555	6.80673976
CDB1-1272	230.235	-757.4	50.94	1.13	3.64	1.89	2.12	2.43	3.54	0.57	6.13	112.593694	364.554254	1269.43479
CDB1-1270	232.525	-827.9	98.94	2.22	12.15	17.46	36.59	39.22	9.62	8.27	107.07	9.61373828	60.5751239	103.511718
CDB1-1266	236.985	-959.9	890.75	18.87	91.09	153.49	246.21	194.16	28.63	59.98	735.80	58.1457967	226.84261	519.962839
CDB1-898	238.610	-997.0	401.90	41.44	45.45	65.77	0.55	72.33	1.26	50.00	5.28	0.00920701	0.01908658	0.08560578
CDB1-900	239.435	-1016.0	898.02	30.83	84.31	185.40	146.00	110.35	2.41	293.66	2052.98	0	95.9622283	123.657949
CDB1-1260	241.045	-1053.1	1488.21	19.51	111.28	233.99	634.99	444.54	81.23	809.57	5841.81	200.71858	452.938735	996.987946
CDB1-913	244.820	-1139.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.98893025	10.3807282	39.2003518
CDB1-1254	245.385	-1152.4	16.12	0.00	1.42	1.17	0.00	1.32	0.68	0.03	0.00	7.19188967	27.4728648	36.6425529
CDB1-1248	249.660	-1250.3	184.27	19.27	5.93	9.98	10.75	0.00	29.97	26.84	214.87	73.8274892	253.213086	1313.70476
CDB1-925	250.075	-1260.0	280.31	20.94	15.46	27.83	0.41	31.35	4.33	2.95	36.61	311.780673	488.610204	2178.88908
CDB1-930	252.735	-1320.9	18.86	1.93	6.54	3.93	2.23	2.27	6.61	4.08	45.00	0.04544067	0.06773362	0.02984367
CDB1-936	255.590	-1390.4	0.00	1.28	5.86	3.46	0.85	1.64	1.69	3.95	38.66	4.70596346	39.8361041	14.9324373
CDB1-938	256.435	-1412.2	7.47	1.55	3.15	1.46	1.33	1.32	0.37	4.99	45.48	0.04918016	0	0.16428398
CDB1-944	259.825	-1499.3	46.05	1.72	8.89	5.32	6.63	7.08	3.40	6.56	137.86	2.64829275	18.7691834	7.29042295
CDB1-946	262.015	-1555.6	6.08	1.02	0.85	1.10	0.02	0.27	1.23	1.82	15.86	0	0.04681508	0
CDB1-952	264.690	-1624.1	53.11	6.15	11.27	10.77	4.27	0.00	6.15	7.16	214.02	7.2511695	59.089316	32.7058212
CDB1-149	265.870	-1654.5	75.53	3.10	7.48	7.53	1.25	0.56	0.77	9.85	100.86	0	18.4908581	3.90156991
CDB1-962	268.310	-1717.1	0.01	0.05	0.17	0.41	0.76	0.51	1.78	0.02	0.09	0	0	0
CDB1-152	269.650	-1751.7	3.88	0.00	0.13	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	4.67392608	0.04512047
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.51511898	53.8363892	82.9202303
CDB1-980	277.755	-1951.3	0.03	0.14	0.00	0.46	0.41	0.00	1.21	19.91	263.07	265.952415	1.4906936	338.449625
CDB1-986	280.640	-2022.3	13.96	4.73	7.48	5.44	0.00	0.00	3.05	0.73	0.00	9.26652371	103.603318	46.5620661
CDB1-996	284.865	-2126.2	16.70	0.41	0.26	2.27	16.46	3.39	0.47	1.30	30.49	0.00402569	0	0
CDB1-1202	288.425	-2187.2	4.39	0.00	0.00	0.17	0.00	1.23	0.00	0.02	0.00	3.60797101	28.8571251	13.1383593
CDB1-1008	290.165	-2210.3	0.00	0.00	0.48	0.00	0.79	0.00	0.00	0.05	0.00	10.494714	68.2893839	13.7986519
CDB1-1192	295.150	-2276.4	0.22	0.00	2.83	2.69	3.00	2.21	1.52	1.17	0.87	10.4346901	54.3635781	18.2019752
CDB1-1018	297.650	-2309.6	5.13	0.38	2.24	5.61	0.23	0.36	0.70	0.03	0.00	0.02011915	0.01460408	0.00756528
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0405771	3.07349229	2.25883079
CDB1-1028	304.700	-2402.0	24.84	0.97	4.31	6.11	9.48	6.67	0.00	3.16	36.93	1.5470842	13.9441666	1.21425254
CDB1-1042	310.725	-2480.0	2.28	0.31	0.22	0.31	0.00	0.00	1.38	0.06	0.50	0.01237998	2.09859684	0.05224883
CDB1-192	319.410	-2622.8	0.00	43.47	70.59	104.49	0.00	0.00	160.61	1.37	68.56	0	6.15882757	5.19106894
CDB1-1059	326.025	-2779.6	263.50	13.17	30.08	49.74	18.10	12.32	8.06	24.69	486.62	5.37491101	73.569892	141.391176
CDB1-1060	326.840	-2798.7	0.92	17.80	0.48	9.24	0.97	16.32	5.14	0.11	0.00	0	0.11090542	0
CDB1-1066	330.195	-2878.3	120.62	0.23	14.48	22.95	1.92	0.76	4.80	15.98	3.42	0	0.03474192	0.00974704
CDB1-1080	336.995	-3036.0	10.89	1.08	0.00	0.69	4.31	2.36	0.00	13.77	170.64	10.8550876	89.5665747	460.613125
CDB1-218	341.450	-3136.9	93.92	4.94	13.74	30.78	6.30	4.89	0.78	14.94	89.18	0.13969739	0.11242397	0.03988657
CDB1-1093	346.960	-3262.1	174.95	16.35	25.15	55.63	36.35	23.01	18.34	126.30	691.18	2.35668345	19.7059461	5.11841138
CDB1-1099	351.610	-3366.9	0.42	0.05	0.23	0.07	0.39	0.22	0.32	0.01	0.11	0.01649846	0.02521873	0.01297569
CDB1-232	358.260	-3496.8	5240.43	188.02	320.82	1174.09	1061.51	0.00	6565.95	755.99	12599.43	25.7562854	180.836771	171.637447
CDB1-252	372.305		32.85	6.97	10.26	5.73	3.93	1.15	1.83	3.16	0.99	0.15556804	0.59834202	1.93365777
CDB1-256	373.940		2.22	0.05	0.00	0.23	0.00	0.17	0.65	0.00	0.00	0.00589264	0.02917213	0.0518006
CDB1-1134	380.550		1341.12	68.98	72.08	316.79	166.67	136.72	375.23	10.58	583.20	2.79860589	12.9017402	4.67738201
CDB1-272	387.030		275.54	29.88	42.46	55.47	39.63	43.13	1.25	12.86	239.25	0.1213921	0.04500923	0.06715219
CDB1-496	391.530		136.34	9.24	29.16	27.73	7.66	0.00	2.35	17.74	197.20	0.07631658	0.06548595	0.14702734

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	BenzoFluoranthene	Abieta-8,11,13-trien-7-one	Ferruginol	Lupen-3-one	Miliacine	β-amyrenone (olean-12-en-3-one)	α-amyrenone (urs-12-en-3-one)	Lupanone	Friedelin (friedelan-12-en-3-one)	cetone_aro_1	ceton_aro_2	trinorhopanone_C28
			#49	#50	#51	#52	#53	#54	#55	#56	#57	#58	#59	#60
CDB1-1396	78.930	2781.6	0	0.02	0.01	1.28	0.15345728	0.01	0.00	0.00	1.04	0.05458394	0	0
CDB1-1378	81.820	2728.6	0	0.00	0.00	0.76	0	0.00	0.00	0.71	0.00	0	0.02834006	0.23380313
CDB1-562	83.200	2703.2	0.02378513	0.05	0.00	0.00	1.80435596	0.08	0.19	5.42	0.67	0.02128019	0.19504745	0.52962218
CDB1-572	87.625	2622.2	0.12131962	0.04	0.00	1.98	5.27914603	0.18	0.33	9.65	3.19	0.02836786	0.12506421	0.69129394
CDB1-577	89.560	2586.6	40.437927	4.23	7.54	6929.55	0	42.11	80.12	1032.92	24.83	-	-	-
CDB1-585	91.430	2552.2	0.01855651	0.02	0.01	0.39	0	0.00	0.00	0.00	1.72	0.01412775	0.1038571	0
CDB1-592	95.725	2473.4	0	0.01	0.00	0.59	0.18590604	0.02	0.00	4.02	0.00	0.01522663	0	0.63456534
CDB1-605	101.880	2360.5	0	0.01	0.00	0.93	0	0.00	0.00	0.28	0.00	0	0.0289272	0
CDB1-045	106.475	2268.7	0	0.00	0.02	4.10	1.42575588	0.91	2.67	12.78	0.00	0.08277232	0.19015753	18.6775697
CDB1-622	110.170	2183.9	0.00804393	0.02	0.01	2.80	0.18233072	0.02	0.00	0.64	0.29	0.04797995	0.01537719	0.10639106
CDB1-637	116.075	2048.1	0	0.30	0.00	0.24	1.35376413	0.19	0.19	0.00	1.46	0	0.01149545	0.55112954
CDB1-050	119.650	1966.1	0	0.06	0.00	0.00	1.10605499	0.00	0.84	33.04	0.00	0.95909079	0.23812065	2.23076529
CDB1-658	126.290	1815.5	0.02217008	0.00	0.03	0.83	2.58422729	0.00	0.06	0.00	0.92	0	0.02172401	0.69797958
CDB1-059	133.660	1650.8	0.03519536	0.09	0.00	1.37	0	0.00	0.00	15.75	5.48	0.22950464	0.12325372	0.44419625
CDB1-061	134.930	1622.2	0.46160605	1.13	2.00	1026.67	3.97789463	13.28	24.30	230.32	15.92	1.34039731	1.17236772	256.816876
CDB1-070	145.530	1376.4	218.779559	0.15	0.04	18.38	4.62426404	9.85	0.00	94.22	4.03	0.19890635	0.55837909	39.2451375
CDB1-1346	146.285	1358.0	166.604061	6.06	9.12	464.33	1.93090359	39.14	27.20	122.22	29.89	3.0248019	0.98142955	62.0211338
CDB1-711	151.410	1234.1	32.5433668	0.04	0.05	4.20	0.70632112	0.33	0.00	1.93	0.00	0.03842475	0.07733209	0.93532048
CDB1-735	162.300	977.3	0.18372425	0.00	0.18	2.66	2.77495673	0.12	0.00	0.00	4.68	0	0.08273327	1.43264015
CDB1-080	167.835	851.7	0	0.36	0.58	0.00	13.4459822	0.00	1.14	4.43	0.00	0.04773631	0.08535533	12.3535808
CDB1-763	174.275	705.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23395159	0.25749447	5.82669569
CDB1-084	175.295	682.3	0	0.00	0.03	14.29	0	0.00	0.00	48.93	1.78	0.0485891	0.50930299	6.98047492
CDB1-1324	178.370	597.8	0.88744144	1.41	0.47	0.00	1.35679109	5.30	7.76	143.56	0.00	0	0	60.7336632
CDB1-1320	181.320	539.6	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	114.480467	0.11	0.00	0.00	0.48410109	0.00	0.80	7.41	5.81	0	0.02392667	2.65743357
CDB1-088	183.475	488.2	1312.93107	0.08	8.32	7.73	12.8937874	0.00	0.00	39.01	0.49	0.0433789	0.66284931	12.0004201
CDB1-791	184.130	472.9	917.041977	2.27	62.19	0.00	2.98585206	29.99	22.11	165.56	19.96	0.90149327	0.06676038	62.6534984
CDB1-1316	185.865	431.5	0	0.00	0.00	1.34	4.06073131	0.12	0.41	17.05	3.23	0.03731658	0.49946564	3.05216725
CDB1-092	187.540	391.7	1623.35734	1.62	112.48	2610.19	9.85873747	66.35	63.02	257.23	38.47	6.98320732	0.9588799	90.6370557
CDB1-799	188.860	360.5	123.804516	0.02	0.01	0.00	0	0.04	0.29	3.08	0.00	0.01463247	0.02698595	0.10115442
CDB1-803	190.890	312.3	119.832382	2.24	8.51	0.00	1.30410349	5.75	9.92	30.75	13.83	0.71937017	0.77383932	44.2860135
CDB1-1308	192.205	281.0	0.00910009	0.02	0.01	0.10	0.05766913	0.09	0.20	1.59	0.64	0	0.0034968	0.30579686
CDB1-093	193.040	258.6	42.8907068	0.02	0.02	3.59	0.80561223	0.01	0.06	0.00	0.58	0.00656982	0.01041206	0.09283356
CDB1-1306	193.840	236.4	63.0001291	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1302	195.265	196.3	754.328186	8.22	274.88	1446.84	14.7297138	26.06	10.89	100.45	0.00	0	0	191.225192
CDB1-819	197.954	121.4	0	5.33	0.51	2098.16	2.89010128	38.42	25.66	72.17	55.16	1.26732872	2.21730195	60.4084888
CDB1-1443	198.475	106.5	0.08428927	0.71	0.01	1.27	1.79461495	0.00	0.15	0.24	0.00	0	0.12896678	0.26067443
CDB1-822	200.000	64.0	0.03154193	0.00	0.00	1.03	0.2116866	0.06	0.02	0.38	0.21	0	0	0.1490849
CDB1-825	200.730	43.5	21.5546497	0.00	0.04	0.17	1.391227	0.10	0.00	0.40	3.27	0.08093711	0.0487297	0.26181728
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.08458018	0.14	0.00	0.16	0.31355314	0.00	0.00	0.08	0.00	0.0097345	0.00780977	0.10710928
CDB1-097	203.000	-19.9	0.12080844	0.01	0.01	0.75	0.18547359	0.00	0.07	0.00	1.45	0.09181273	0.05843706	0.30071088
CDB1-833	204.485	-61.7	0	0.05	0.00	0.00	0.91461229	0.00	0.00	0.16	0.00	0.0465465	0.02377805	0.06838647
CDB1-839	205.005	-76.3	0	0.00	0.00	2007.90	26.6122438	38.64	28.71	153.26	49.95	0	0	0
CDB1-1296	205.405	-87.5	0.09629105	0.03	0.02	1.66	0.75993088	0.15	0.26	0.00	0.00	0	0.03007839	0
CDB1-840	206.635	-121.9	0	0.39	0.00	2.32	7.26793126	0.13	0.00	49.03	0.00	0.45445508	0.34981037	1.26773985
CDB1-843	207.230	-137.2	0.38286538	0.06	0.00	0.55	1.73964578	0.10	0.09	6.16	1.94	0.09852383	0	0.20792726
CDB1-107	208.940	-180.3	80.4529996	6.02	108.46	0.00	1.52536739	14.70	0.00	281.76	6.11	1.66150395	0.33226474	546.620331
CDB1-108	209.995	-207.0	22.4011847	0.03	0.01	1.81	1.79929094	0.15	0.00	8.05	1.01	0.12683547	0.04098748	0.21518621
CDB1-852	211.010	-232.6	950.09397	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-855	212.970	-282.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57.9103999	60.5166174	260.094033
CDB1-856	213.850	-304.2	0.09091815	0.73	32.49	85.35	143.88654	9.30	23.20	179.21	236.29	4.88331353	3.92166045	166.050988
CDB1-859	214.450	-319.3	0	0.01	0.02	0.00	0.67042968	0.00	0.00	5.92	0.82	0.18131048	0.05190895	0.65183874
CDB1-861	215.635	-349.4	362.788903	0.01	0.00	1.81	0.72506432	0.03	0.22	8.41	0.00	0.20661014	0	0.3082974
CDB1-1286	216.935	-382.2	4523.15583	16.49	81.39	789.29	7.58583685	60.42	53.66	289.73	102.00	67.3502861	243.849183	248.336907
CDB1-119	217.955	-407.9	190.703238	0.04	0.01	0.00	0.18273174	0.00	0.19	1.80	0.00	0.07815749	0.01922218	0.66170638
CDB1-1284	218.525	-422.5	0	27.07	71.19	1371.37	62.3059101	71.43	72.18	435.89	271.61	160.080627	432.349776	415.591184
CDB1-121	219.275	-441.4	0.06670936	0.18	0.05	0.57	0	0.09	1.02	23.75	0.00	0.22843726	0.47633033	0.62158988
CDB1-869	220.605	-474.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	218.355056	454.97662	474.979771
CDB1-1282	221.125	-488.0	0.06889703	0.03	0.00	5.19	1.61168003	0.14	0.48	0.00	0.00	0.16325226	0.39122022	0.90502188
CDB1-871	222.360	-519.0	3709.56252	21.20	142.46	1400.84	15.432908	128.84	87.69	502.21	297.70	132.037852	303.907057	453.106129
CDB1-1280	223.375	-547.0	76.0980042	0.44	0.02	1.44	6.87568639	0.56	1.14	37.95	5.36	0.1896233	0.05509624	1.6721547
CDB1-1278	224.295	-575.4	1494.41961	24.80	80.80	1370.91	7.25219204	56.27	46.12	286.10	182.82	117.104715	216.427106	591.444738
CDB1-875	225.125	-600.7	0	0.19	0.06	0.00	0	0.55	0.94	25.89	2.48	0	0.05929386	0.33446235
CDB1-881	226.825	-652.8	119.660328	2.51	2.60	246.21	5.47308804	0.72	3.56	34.61	5.25	1.34230421	0.35823787	42.3270941
CDB1-127	227.175	-663.6	54.7506056	0.11	0.03	26.05	1.98475192	0.57	0.53	19.61	1.53	9.92185386	7.16617142	406.026587
CDB1-1276	228.445	-702.4	144.992118	1.75	6.01	0.00	0	2.72	4.51	119.75	11.18	0.76752668	0.22104736	60.6597838
CDB1-1274	229.065	-721.6	5.6547239	0.91	79.39	554.20	85.4033827	23.55	71.61	640.25	126.12	6.81938429	7.98701229	160.866831
CDB1-1272	230.235	-757.4	0.13345699	0.18	81.50	89.26	2.37611218	10.34	19.71	270.32	15.25	0.44717342	0.59697111	32.7534218
CDB1-1270	232.525	-827.9	5055.29123	10.11	44.22	0.00	6.38649833	22.23	22.67	60.32	28.91	38.7770583	43.4431662	296.213212
CDB1-1266	236.985	-959.9	3353.65402	25.91	116.90	880.26	0	59.28	59.35	218.44	63.96	115.678377	349.941009	410.323783
CDB1-898	238.610	-997.0	0.03978252	0.00	0.00	0.82	3.33070083	0.13	1.23	11.78	0.00	0.02725188	0.83290516	0.33729278
CDB1-900	239.435	-1016.0	4.41872732	0.05	0.02	1.32	0.57239897	0.37	0.00	11.09	3.02	0.0300419	0.67464495	3.84985441
CDB1-1260	241.045	-1053.1	48.1243007	19.05	61.09	1463.07	30.54598	151.99	94.07	389.95	85.38	72.2131206	463.576781	318.971096
CDB1-913	244.820	-1139.4	100.686733	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	31.5889955	5.90	0.14	1.42	2.02569294	0.55	0.00	1.45	0.00	0.97695624	0.56651461	6.99993134
CDB1-1248	249.660	-1250.3	2048.7722	76.28	964.78	2867.48	0	42.84	40.52	695.68	58.85	25.3634412	27.8240883	416.791836
CDB1-925	250.075	-1260.0	3412.48849	0.35	0.00	0.00	0	0.00	4.81	45.72	0.00	0.70591231	0.35785184	0.67013435
CDB1-930	252.735	-1320.9	846.688913	0.01	0.01	140.70	0	8.07	9.31	44.97	68.99	0.04725427	0.02447654	0.10969242
CDB1-936	255.590	-1390.4	30.8523808	3.92	10.97	2.11	3.43303267	0.00	0.07	2.35	0.73	33.8728521	6.71718942	80.8782572
CDB1-938	256.435	-1412.2	1133.80061	0.74	2.98	2.75	2.94450604	1.36	2.32	3.50	7.07	2.63464858	1.90039054	17.9166732
CDB1-944	259.825	-1499.3	1291.90018	1.92	5.13	0.00	23.3857282	2.88	6.38	12.72	26.49	19.1617349	5.71666169	31.355882
CDB1-946	262.015	-1555.6	310.817402	0.00	0.00	0.98	0.02694137	0.12	0.42	4.14	0.00	0.07740216	0.14140818	0.25172624
CDB1-952	264.690	-1624.1	2447.05932	5.99	34.02	135.10	2.05424908	14.13	13.26	42.10	31.56	79.2822908	55.4514798	94.7674876
CDB1-149	265.870	-1654.5	3.58412513	0.11	0.00	0.45	0.14434195	0.29	0.00	0.50	1.37	0.28786623	0.02204079	0.58611796
CDB1-962	268.310	-1717.1	0	0.02	0.02	0.00	0.75985678	0.00	0.08	0.00	0.19	0.01828126	0.03793941	0.13204035
CDB1-152	269.650	-1751.7	0.13186273	0.18	0.00	3.85	28.6363684	1.43	2.61	2.95	14.90	0.10160707	0.16233747	1.7434105
CDB1-158	275.725	-1901.1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	975.276318	0.00	0.31	0.00	2.48399926	0.00	0.00	20.00	2.63	5.85865607	0	0
CDB1-986	280.640	-2022.3	5132.53596	3.87	90.62	1857.90	0	29.36	29.52	63.06	19.42	13.3704241	1.71572066	125.991667
CDB1-996	284.865	-2126.2	0.01817337	0.03	0.01	0.00	1.13530331	0.11	0.00	0.00	0.00	0.03716448	0.03081475	0.3080231
CDB1-1202	288.425	-2187.2	2.77056806	5.39	4.58	215.53	0	3.41	0.00	38.48	5.59	0.52539486	0.39263658	41.2100994
CDB1-1008	290.165	-2210.3	1.63259005	0.00	2.52	0.00	0	5.33	4.36	71.20	0.00	0	0	34.7780708
CDB1-1192	295.150	-2276.4	2240.02917	3.92	4.24	91.57	9.97308973	5.28	10.07	17.58	9.79	1.27165619	0.25411116	35.4993911
CDB1-1018	297.650	-2309.6	275.255632	0.00	0.00	16.53	11.9051724	0.89	16.49	16.10	15.44	0	1.02213178	0
CDB1-174	300.720	-2350.5	866.493355	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	1249.20586	2.83	2.20	75.79	0	3.27	5.16	18.06	2.76	9.82560411	0.84845408	15.6308713
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0.34084249	1.20	0.02	3.48	10.4558198	1.33	1.45	1.28	9.50	0	0	0
CDB1-192	319.410	-2622.8	0	0.00	8.04	298.67	24.7375097	42.82	24.25	81.41	65.14	27.5908974	7.15936439	149.091483
CDB1-1059	326.025	-2779.6	1985.69099	2.69	4.59	308.12	11.1945371	9.59	10.62	53.69	0.00	24.251611	148.143502	108.319061
CDB1-1060	326.840	-2798.7	0.08964661	0.09	0.05	1.99	0.26308891	0.12	0.00	1.03	0.09	0	0	0.4961809
CDB1-1066	330.195	-2878.3	0	0.00	0.00	0.00	1.73276881	0.46	0.00	0.00	0.00	0.05903438	0.03770745	0.95717128
CDB1-1080	336.995	-3036.0	393.535521	1.10	5.34	979.09	0	210.51	13.30	88.51	49.95	1.49073575	0.47538261	200.717698
CDB1-218	341.450	-3136.9	0.062079	0.38	0.03	9.17	4.52634085	0.37	0.00	6.68	3.56	0.48537785	0.10006004	20.9964197
CDB1-1093	346.960	-3262.1	456.934095	2.17	7.09	0.00	0	41.01	46.47	90.77	0.00	38.4081379	39.1864829	146.574348
CDB1-1099	351.610	-3366.9	0.03178319	0.00	0.01	4.42	0	2.65	0.00	0.00	0.81	0.02461143	0.00880253	2.21699619
CDB1-232	358.260	-3496.8	3825.6133	6.84	11.06	959.16	11.5785389	109.81	96.64	234.34	223.60	27.8600202	101.105895	238.136055
CDB1-252	372.305		50.2221255	0.10	0.00	0.00	5.13059316	4.08	0.53	31.75	2.63	0.23803515	1.02238498	46.8034451
CDB1-256	373.940		0.07973678	0.09	0.00	1.84	1.22782008	1.51	0.41	0.00	1.55	0.3716584	0.35717446	1.97622994
CDB1-1134	380.550		68.8285553	3.65	2.30	0.00	3.27003983	263.50	115.15	449.49	191.56	15.8552065	10.774923	334.508994
CDB1-272	387.030		183.486444	0.10	0.00	1.44	8.38754276	0.47	1.29	13.33	1.07	0.09677963	0.32182689	0.1854153
CDB1-496	391.530		1216.60446	0.10	0.00	0.00	0	0.24	0.27	0.00	0.72	0.20205385	0.0133048	7.425066

(ng/g) of sediment														
sample	cote	calibrated age "Sol B"	adiatone_(norhopanone_C29)	hopadienone	homo-27-norgammacerone	Hopanone_C31	gammacerone_C30_hopanone	Hopanone_C31(2)	Hopanone_C31(3)	Hopanone_C32	Hopanone_C32(2)	Hopanone_C32(3)	Hopanone_C33	Hopanone_C33_(2)
			#61	#62	#63	#64	#65	#66	#67	#68	#69	#70	#71	#72
CDB1-1396	78.930	2781.6	0.28182974	0	0.20179287	0.45742289	0.67865323	0	0	0	0	0.21982283	0.13762418	0.20908341
CDB1-1378	81.820	2728.6	0	0.11935096	0.12113459	0.17323227	0	0	0.16827271	0.27392473	0.32286495	0.20390312	0.10915217	0.20424706
CDB1-562	83.200	2703.2	0	0.84983815	0	0.25438155	0.63756426	0.30231538	0	0.29734506	0	0.4701666	1.46346397	1.32957728
CDB1-572	87.625	2622.2	0.08829203	1.95325983	1.10724234	0.80339164	2.23832254	0	0.47223016	3.46324918	0.34793343	0.99196856	0	0.67700072
CDB1-577	89.560	2586.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-585	91.430	2552.2	0	0	0.46872082	0.70526177	0	0	0	0.61949415	0.1815762	0.7015267	0	0.91000842
CDB1-592	95.725	2473.4	0	0.64205408	0.41172085	0.39539745	0.54868798	0.35464331	0	0.81113836	0	0.17730763	0.37390358	0.26088266
CDB1-605	101.880	2360.5	0.45558675	0	0.0663766	0.21179781	0	0.55021119	0.68898635	0	0.17409711	0.24737682	0.29413453	0.15056933
CDB1-045	106.475	2268.7	12.1850761	1.98107457	0	3.39213732	22.5952359	4.41270488	3.65635607	1.6982153	1.53016496	2.62418167	3.72258406	0
CDB1-622	110.170	2183.9	0	0.382814	0.08657235	0	0	0.56495652	0	0.14664385	0	0.31418094	0.18982418	0.02509182
CDB1-637	116.075	2048.1	0	1.52572691	0.70600291	0	0	0.51901394	0	0.62388973	0.45609501	0	0	1.68428403
CDB1-050	119.650	1966.1	0.89945681	6.43212188	0.72197768	5.40025863	0	0.47307958	2.97100862	1.07675939	0.619772	0.46114907	0.40475267	0.80812116
CDB1-658	126.290	1815.5	0.64560899	0	0.36187573	0.8120642	0.38659756	0	1.00493942	0.54370382	0.44040951	0.67887862	1.55179544	0.74186539
CDB1-059	133.660	1650.8	0	0.22319625	0	0	0.82305435	1.69985881	2.20514996	0.92695771	0.65073752	0.3990405	0.91119142	0.75646668
CDB1-061	134.930	1622.2	243.66843	38.2191218	0.89730366	27.5879237	136.332272	106.945921	69.513865	31.7205411	16.6372463	87.5305824	7.73063997	37.8342871
CDB1-070	145.530	1376.4	53.9887754	5.02522004	0.50137444	16.4000951	90.0334541	20.0095553	20.359842	15.2114394	13.7939126	15.095677	0	1.90926031
CDB1-1346	146.285	1358.0	112.750292	9.14645555	0.88479915	13.3157085	37.4177409	28.3033586	22.5389232	16.4425404	9.3624069	28.1625484	6.18708462	21.8918339
CDB1-711	151.410	1234.1	1.17681373	0.29991599	0.06059312	0.76144015	1.43798729	0.5949165	0.53871023	0	0	0	0	0.18924783
CDB1-735	162.300	977.3	0.27947345	0.95990302	0	0.45117607	0.31994585	0.85364369	0	0.5627549	0	0.4613968	0.84974659	0.11602255
CDB1-080	167.835	851.7	10.8234848	4.63031229	2.0824655	3.38440473	18.7291275	4.53924604	0	1.72490203	1.3203502	10.0064037	1.51162532	0
CDB1-763	174.275	705.4	3.178918	2.47223756	0.66593898	1.13164074	30.2358749	1.43231458	1.04476588	0.17428794	0.16260568	0	0	0.18261929
CDB1-084	175.295	682.3	12.2162864	10.900973	0.65295905	8.98192336	62.7537049	5.51617712	2.1028733	8.38126063	0	4.7584178	0.12622486	0.53153824
CDB1-1324	178.370	597.8	73.5573799	11.5543222	0.3418062	9.81195635	130.61111	20.0182281	18.6410967	9.24797119	3.61737856	29.9133717	12.4062577	17.1351435
CDB1-1320	181.320	539.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	1.83262603	0.38769959	0	0	7.61732074	0	0.20680346	0	0	0.26058472	0	0
CDB1-088	183.475	488.2	25.6188461	10.9009266	0.18762644	6.05371407	29.0098052	10.5838872	8.11126657	20.1284521	3.4982264	6.86751132	3.39719656	5.23989976
CDB1-791	184.130	472.9	198.842958	28.9466904	0.43698511	13.6477537	105.391908	104.896769	72.2345193	32.1249644	16.0407985	79.8292215	9.5762247	46.6990154
CDB1-1316	185.865	431.5	1.32124228	0	1.38599942	0.63739713	2.73625659	0.65805417	3.04895413	1.41938697	2.25866975	1.89633221	1.04628589	1.04500475
CDB1-092	187.540	391.7	150.937903	24.5332164	0	17.4619144	180.280139	114.106682	94.340576	80.1409549	32.3896797	115.546742	19.0062976	74.8419074
CDB1-799	188.860	360.5	0	0	0	0.43388858	0.29429405	0.54334254	0.64041373	0.2101601	0	0.57515091	0.22173999	0.30213154
CDB1-803	190.890	312.3	119.673195	13.0072561	0	5.55591257	38.6993975	37.8198629	46.5809146	22.1945571	7.91836836	38.7108158	5.02075393	27.9223322
CDB1-1308	192.205	281.0	0	0.10105335	0	0	0.99205168	0	0.34611314	0	0	0.08152154	0	0
CDB1-093	193.040	258.6	0.01884902	0	0	0	0.24759147	0.14380957	0.33057475	0	0.0339364	0.18333982	0.10548054	0.09415002
CDB1-1306	193.840	236.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1302	195.265	196.3	188.536586	74.7096555	0	9.67691385	81.7281362	44.6495573	30.1466308	23.4306982	9.90678619	63.0403263	1.77901845	31.5186867
CDB1-819	197.954	121.4	137.995604	45.7124803	0	6.63374433	77.6515998	244.544355	211.667772	74.0629691	50.777457	115.767926	15.2660297	48.3844496
CDB1-1443	198.475	106.5	0	0.16583668	0.29012794	0	0.03134855	0	0.04704678	0.1767655	0.23076321	0.03179089	0	0.28548916
CDB1-822	200.000	64.0	0.20204581	0.17576215	0.17537569	0.24224408	0.17540599	0.31582669	0	0.13502623	0.46212214	0.17742397	0	0
CDB1-825	200.730	43.5	0.59326575	0	0	0.35436054	0.96954797	0.29782594	0.10958271	0	0.72663357	0	0.45422509	0.15346137
CDB1-1441	202.840	-15.5	0	0.04084998	0.02370783	0.05611438	0	0.15473384	0	0	0	0.08006615	0	0.07320745
CDB1-097	203.000	-19.9	0.15551202	0.39118355	0.07998326	0.06389776	0	0.28973291	0.165581	0.18187954	0.14435663	0.57854009	0.20257391	0
CDB1-833	204.485	-61.7	0.06679327	0.22124486	0	0	0.62017921	0.55853138	0	0.27598183	0.36551109	0	0.09787076	0
CDB1-839	205.005	-76.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CDB1-1296	205.405	-87.5	0.3166214	0.81162534	0.58616607	0	1.2945643	0	0.38240276	0.27263683	0.3251978	0.32282198	0.4691373	0.19149935
CDB1-840	206.635	-121.9	0.21275002	2.96440306	0	1.43780965	0.3862069	0.59162493	1.63806201	0	0	0	1.23930745	0.63237099
CDB1-843	207.230	-137.2	0.09789777	0.45061642	0.64576318	0.35050539	0	0	0	0.2943351	0.39376749	0	1.20837787	0.37024301
CDB1-107	208.940	-180.3	36.8590996	32.4965962	2.2010872	18.3837587	41.2612397	54.9586506	29.9023671	29.2261253	1.19733678	47.2618347	3.04445741	19.0035372
CDB1-108	209.995	-207.0	0.57342247	2.38499077	1.10592974	0	0	0.10046041	0.15120421	0.1829589	0	0.1139075	0	0.46621608
CDB1-852	211.010	-232.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-855	212.970	-282.1	104.052657	11.2777531	0.64207219	60.7763132	8.75435783	54.358354	39.2507636	25.0002964	14.7044906	48.037397	0	24.3980191
CDB1-856	213.850	-304.2	108.000551	7.76991372	3.3336467	27.8183631	51.2770611	79.9512044	58.9378507	56.9542411	19.277154	64.4047897	19.3725748	14.8276276
CDB1-859	214.450	-319.3	0.08610465	0.88404714	0.38887772	0.19911027	1.17080957	0.56336493	1.38297886	0.57671966	0	0.64148379	0.81622218	0.68858107
CDB1-861	215.635	-349.4	0.06407696	0.25966483	0	0	1.75238427	0.09868928	0	0.59425204	0.57987907	0.6178282	0	0.99142322
CDB1-1286	216.935	-382.2	313.7294	94.518958	19.5356551	145.759504	53.4535002	160.841218	158.640061	62.8743688	39.2069216	148.006101	27.5050255	132.678767
CDB1-119	217.955	-407.9	0.31293308	0.2091849	0.21224447	1.3473559	0	0.29509235	0.87794565	0.1589626	0	0	0.52343442	0.42808104
CDB1-1284	218.525	-422.5	546.302569	717.004155	103.459311	158.034467	131.397309	293.775528	243.82852	122.949491	54.6695147	253.66884	48.7036439	170.474201
CDB1-121	219.275	-441.4	0.72716163	2.69429235	0	0	0.63306865	0.78777586	0.79494628	0.74626413	0.26685834	2.54127274	0.64189649	0.40010656
CDB1-869	220.605	-474.8	442.230345	1015.4554	186.190606	181.262393	84.6969842	303.294258	267.176078	151.945795	74.8722074	278.201363	85.4947899	238.887603
CDB1-1282	221.125	-488.0	0.18963962	0	0.17863897	0.27602482	0.57658098	0.25594795	0.88317745	0.90452588	0.33414149	0.89383822	0	0
CDB1-871	222.360	-519.0	375.083153	635.38921	117.114288	109.711551	126.39783	344.855112	271.426686	156.601805	73.3060303	290.201885	80.2455344	247.004697
CDB1-1280	223.375	-547.0	0	12.2718831	1.30933647	0	5.00442435	4.12446607	0	0	0	3.63761803	1.47447908	1.07029505
CDB1-1278	224.295	-575.4	502.17746	707.42073	49.537468	119.369148	180.582736	325.569952	302.464102	174.345231	87.0602287	246.461798	69.763031	199.083849
CDB1-875	225.125	-600.7	1.17219715	10.0024914	0.52681534	0.3748682	0	0.42192877	1.92803585	1.55328281	0	0.3299993	0.59285079	1.00438141
CDB1-881	226.825	-652.8	14.5149327	6.04766609	0.44641121	4.10057233	7.24536256	15.5246665	10.0634942	6.73115289	0	24.1059171	3.70960549	6.05927231
CDB1-127	227.175	-663.6	487.614851	38.0311131	0.92972415	125.694951	114.570089	315.054481	285.425752	181.403851	80.9223563	229.855684	40.2343369	106.597165
CDB1-1276	228.445	-702.4	56.9351556	12.2714374	0.14915561	20.7539669	8.28410517	41.4594721	28.0590891	17.1959517	9.43364663	33.9962506	5.28854655	18.4384923
CDB1-1274	229.065	-721.6	180.33921	15.410141	5.96786137	239.135137	36.3275008	105.637556	63.9091767	50.5829973	20.9607714	76.2248125	17.6102922	22.327369
CDB1-1272	230.235	-757.4	8.49249231	6.64014044	1.34794683	5.92401885	20.2265194	9.14033543	0.84292535	4.70613543	0	5.33817956	0	0.24081771
CDB1-1270	232.525	-827.9	98.8516743	11.3788942	0	16.745883	25.1872313	86.5982557	63.0906698	28.8076693	11.4631826	55.2456432	10.6158175	36.9198796
CDB1-1266	236.985	-959.9	169.031682	86.6720653	14.1306461	109.125346	79.1835564	218.885346	179.619246	75.5386143	39.284889	157.497107	26.996811	109.982962
CDB1-898	238.610	-997.0	0.93630173	0.86454086	1.16651111	4.2236737	0.57056909	0.59528409	0	1.94448211	0.63451172	0.62388372	0.77793878	0.70065296
CDB1-900	239.435	-1016.0	0.54441195	0.37317915	2.47722045	1.78284566	0	1.60331108	1.20072819	0.70594707	0	0	0	0
CDB1-1260	241.045	-1053.1	273.597227	141.527159	19.673163	161.347343	233.467307	331.845146	248.53998	148.048422	82.515747	226.873571	53.6794412	229.38844
CDB1-913	244.820	-1139.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	4.00756604	2.7856703	0.60090516	0	1.167795	3.49319571	1.59879377	0.3708606	0.9359597	0.58978673	0	0
CDB1-1248	249.660	-1250.3	236.058874	89.5689652	1.519736	168.396231	33.5608306	208.574506	133.092351	102.388599	42.7534733	132.715276	39.6321127	59.2331709
CDB1-925	250.075	-1260.0	0	6.92339707	0	6.86808986	3.81710724	6.00294721	6.21097724	0	0	5.22205928	2.19857752	0
CDB1-930	252.735	-1320.9	1.69228943	0.33152144	0.08148494	1.13548909	0.39768404	0	0.07447369	0.57308415	0	0.08056545	0.05152128	0.29928935
CDB1-936	255.590	-1390.4	58.3870036	32.2940539	0	21.5854398	14.8404652	44.2976921	27.0777648	13.4473429	6.93335547	19.2016705	3.84823577	8.62056377
CDB1-938	256.435	-1412.2	20.6646877	1.96346274	0.03772437	5.74194602	7.32408998	10.9202641	4.86146001	4.43793534	1.65244275	3.82041033	1.05300103	2.73273957
CDB1-944	259.825	-1499.3	41.6207347	9.4260112	0.73123592	8.18413654	3.50275887	16.7686057	5.04457611	6.39363759	4.0222657	8.43745852	3.26189011	3.96944982
CDB1-946	262.015	-1555.6	0	0.7183118	0.16569427	0	2.70033161	0	0.38982392	0	0	0.463939	1.21005746	0.45085483
CDB1-952	264.690	-1624.1	63.219637	40.891552	1.20593673	26.3331993	70.8276242	61.1740094	40.8898361	25.8955254	10.3607256	33.4503368	7.89757252	27.0839553
CDB1-149	265.870	-1654.5	1.51644417	0.62847137	0	0.14206457	0	0.43212765	0.640392	0.2367543	0.33555698	0.09006907	0	0.9653803
CDB1-962	268.310	-1717.1	0.12623474	0.11472937	0	0	0	0	0	0.34728052	0.4917647	0.14842889	0.22643572	0.3344867
CDB1-152	269.650	-1751.7	0	0	0.14122356	1.31632101	0.51939196	0.73504484	0	0	0	0.24910151	0.6844139	0.25163186
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	0.58419221	2.33778656	1.30134382	2.93271675	5.44836287	1.4628556	22.6477067	0.4632869	0.81832492	0	0	1.02210288
CDB1-986	280.640	-2022.3	159.989034	28.222365	0.46826734	26.6169611	48.2713343	118.070448	84.0928334	71.7323958	29.7790159	88.1368008	20.7624726	47.2745117
CDB1-996	284.865	-2126.2	0	1.30322042	0.26629038	0	0	0.048046	0	0	0.154718	0	0.09232321	0
CDB1-1202	288.425	-2187.2	9.60970789	15.2832303	0.32136139	11.9681026	4.27716599	14.5761055	5.61310035	8.54922329	1.65289075	9.06741796	1.57996882	0
CDB1-1008	290.165	-2210.3	6.58627335	18.6298364	0	19.6154998	10.7223853	23.3347067	14.3644729	5.08698906	0	0	0	3.40472416
CDB1-1192	295.150	-2276.4	58.9299239	20.8601651	0.34850496	6.53567714	4.93155359	32.8646573	21.2471643	17.6813592	8.39513855	14.1868699	0	8.28076895
CDB1-1018	297.650	-2309.6	0	0	0	18.3942165	0	9.4603107	46.9027387	36.2477164	0	112.93912	22.7895237	0
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	19.2220032	7.63620683	1.14411178	4.32458646	4.75688003	9.9314306	5.33301201	9.24667056	3.23915261	8.25671799	1.56985317	8.11401874
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0	0	0	0.39377765	0.37660931	0.42193387	0.28130586	0	0	0.71466147	0.27425272	0
CDB1-192	319.410	-2622.8	70.6840607	33.9627307	1.29388664	20.3430007	20.0133437	68.9754658	36.1955878	43.1132351	5.77756924	30.0734644	19.8665355	34.6845115
CDB1-1059	326.025	-2779.6	121.861897	55.521103	0	47.6841584	20.9344984	86.8005251	72.6897739	42.6173171	24.8736169	46.0103625	6.32639783	17.8292957
CDB1-1060	326.840	-2798.7	0	0	0	0	0	0	0	1.17713383	1.20250102	0	0.4008524	0.32368382
CDB1-1066	330.195	-2878.3	0.09373426	0	0.39198226	2.03769147	0.98528335	0.42556832	0	0	0	0.32296785	0.82962364	0
CDB1-1080	336.995	-3036.0	390.825987	136.513627	0	39.5930823	54.6050709	469.924263	435.538575	152.498156	123.563586	227.637224	60.6991308	101.601394
CDB1-218	341.450	-3136.9	1.5801489	2.61928099	0	0	1.3300418	0.92196504	0.23085411	0.69681666	0	0.29916755	0.48949467	0
CDB1-1093	346.960	-3262.1	132.18545	71.0691831	0	36.1008973	43.0202458	103.230497	90.5512896	71.7648818	35.2980775	66.1880274	16.7246996	57.5856225
CDB1-1099	351.610	-3366.9	2.17386978	0	0	0.71442331	0	0.09747088	0.1647465	0	0	0.62898965	0.26105916	0.10787634
CDB1-232	358.260	-3496.8	244.063325	61.3008704	0	52.7419918	66.0957741	246.506501	198.92757	88.9795509	56.513255	207.400523	73.0759899	155.508491
CDB1-252	372.305		33.0065941	6.30568363	0.3270664	33.7236185	0	40.5646215	25.0019026	13.4781785	7.80540901	9.26330364	0.25812853	0
CDB1-256	373.940		1.1060677	0.78052758	0.28930795	0	0	0.2572551	0.34911567	0.10846412	0	0.12712714	0	0.40717468
CDB1-1134	380.550		181.136132	55.1973719	0	123.184199	17.6756909	185.311454	137.399595	49.768994	25.1565048	168.694173	38.2343697	96.7889459
CDB1-272	387.030		0.16813676	1.39942701	0.25892968	0.47126966	0.35654104	2.09611056	0.73572554	0.54709427	0.90553343	0.78500413	0	0
CDB1-496	391.530		5.62574008	0.13791582	0.23289828	1.2414168	0.38291197	0.32354659	1.12190491	0.141273	0.41050658	0.06766549	0.47852367	0.6467161

(ng/g) of sediment						GDGTs								
sample	cote	calibrated age "Sol B"	4-methylcholestanone_C28	4,24_dimethylcholestanone_C29	24-ethyl-methylcholestanone_C30									
			#73	#74	#75	1018	1020	1022	1032	1034	1036	1046	1048	1050
CDB1-1396	78.930	2781.6	0.07636412	0.03690996	0.01142881	464.87	1125.11	9832.19	123.04	626.59	5819.96	0.00	0.00	1021.88
CDB1-1378	81.820	2728.6	0.1286263	0.04261513	0.01762668	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-562	83.200	2703.2	0.0408627	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-572	87.625	2622.2	0.12411885	0.1285598	0	33144.84	132205.14	239812.56	11031.90	71196.07	251548.97	1291.13	7896.17	63567.35
CDB1-577	89.560	2586.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-585	91.430	2552.2	0	0.05669477	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-592	95.725	2473.4	0.1746445	0	0.03000481	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-605	101.880	2360.5	0.06390164	0.0278757	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-045	106.475	2268.7	2.6411751	1.95128548	2.67763928	23490.91	20661.48	741974.35	10337.33	41961.86	508167.15	1290.66	4691.39	88110.27
CDB1-622	110.170	2183.9	0.07060381	0.0496711	0.0129801	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-637	116.075	2048.1	0.12345544	0	0.10686086	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-050	119.650	1966.1	0	0.08382405	0	3053.34	11402.70	44511.54	932.76	4623.02	29539.62	0.00	0.00	8542.25
CDB1-658	126.290	1815.5	0.04577078	0.02989313	0.02749266	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-059	133.660	1650.8	0.10504723	0.02999334	0.04674873	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-061	134.930	1622.2	61.7667609	37.1465855	63.645154	18.01	91.18	323.81	4.78	42.61	303.60	0.00	0.00	58.72
CDB1-070	145.530	1376.4	39.6655221	18.748282	23.8727427	139365.06	542989.70	966732.85	51768.64	402005.53	959695.10	3179.18	14070.74	313779.36
CDB1-1346	146.285	1358.0	50.4669405	27.3670409	33.4518827	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-711	151.410	1234.1	0	0.52854441	0.03038114	32303.62	117582.49	232609.50	11634.98	86430.72	221565.27	1138.94	10794.18	59785.41
CDB1-735	162.300	977.3	0.12557763	0.05770972	0.03914448	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-080	167.835	851.7	2.20936549	1.56295336	5.03477333	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-763	174.275	705.4	1.18142229	1.13686506	0.93807388	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-084	175.295	682.3	2.16537414	1.4039201	0	622.71	1739.73	13343.93	0.00	961.41	12317.85	0.00	0.00	3542.45
CDB1-1324	178.370	597.8	6.75466592	4.94030919	9.54602466	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1320	181.320	539.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-784	182.680	507.3	0	1.21117397	0.02524457	30548.31	158989.42	541049.64	10701.92	142860.59	574491.52	1574.88	18070.75	200030.36
CDB1-088	183.475	488.2	11.8367759	9.64067382	7.34986146	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-791	184.130	472.9	74.8756527	142.875612	69.0704584	125.37	627.33	1427.66	50.29	556.39	1505.62	0.00	0.00	523.89
CDB1-1316	185.865	431.5	1.02152363	0.10347165	0.11640813	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-092	187.540	391.7	81.4505289	181.731846	85.6353432	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-799	188.860	360.5	0.06316294	0.05642952	0.0330188	10264.84	49617.43	103547.76	4303.68	36737.84	97421.43	506.91	3258.87	38085.48
CDB1-803	190.890	312.3	21.1160817	40.1440857	29.4976552	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1308	192.205	281.0	0.04499743	0.02173379	0	3097.88	9710.61	33158.74	1355.91	9038.47	27601.92	165.21	1065.97	8874.19
CDB1-093	193.040	258.6	0	0.02061332	0.01727694	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1306	193.840	236.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1302	195.265	196.3	58.5702636	22.7433767	30.7556832	23233.12	189347.37	1245024.60	7585.37	80963.26	1111623.43	1593.41	8121.20	313242.59
CDB1-819	197.954	121.4	234.497187	164.875774	249.113453	10.70	18.30	41.58	0.00	0.00	37.24	0.00	0.00	0.00
CDB1-1443	198.475	106.5	0.17662185	0.02844511	0.09215606	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-822	200.000	64.0	0.00912686	0.01011295	0.00259043	79.82	176.23	363.82	53.78	68.66	189.19	0.00	0.00	86.65
CDB1-825	200.730	43.5	0	0.07049302	0.0680167	657.70	3013.63	11699.22	87.46	706.10	4678.41	24.92	132.37	665.69
CDB1-1441	202.840	-15.5	0.00742373	0	0.0067889	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-097	203.000	-19.9	0	0.05532209	0.00454796	0.00	158.76	246.25	0.00	44.25	140.07	0.00	0.00	26.24
CDB1-833	204.485	-61.7	0.02286826	0	0.04499587	96.84	367.25	1218.36	0.00	101.99	570.70	0.00	0.00	128.09
CDB1-839	205.005	-76.3	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1296	205.405	-87.5	0.11026412	0.0705639	0.00601909	0.00	178.96	1091.97	0.00	0.00	533.68	0.00	210.42	419.77
CDB1-840	206.635	-121.9	0.41814121	0.4484039	0	76410.25	331720.10	770451.42	10277.58	65704.58	356345.23	813.70	2981.67	45118.80
CDB1-843	207.230	-137.2	0.30468339	0	0	10113.88	53057.30	243845.70	1870.93	8267.60	80999.39	213.87	697.28	23575.42
CDB1-107	208.940	-180.3	8.12496286	6.97065136	15.0417933	9.92	27.32	162.39	2.97	5.87	64.50	0.00	0.00	8.02
CDB1-108	209.995	-207.0	0.03306693	0.05609487	0.04003371	6820.44	16568.47	156136.77	2412.85	3705.76	49917.54	0.00	428.34	17810.83
CDB1-852	211.010	-232.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-855	212.970	-282.1	12.6924984	7.11420618	25.1621627	34355.64	114789.60	639110.82	6482.74	17125.47	176917.27	716.15	1707.52	14976.39
CDB1-856	213.850	-304.2	11.8456847	7.75524713	24.7627497	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-859	214.450	-319.3	0.2178728	0.08581274	0.11758895	18988.43	83457.03	276547.72	3605.35	18334.04	115634.30	236.09	1572.26	14884.91
CDB1-861	215.635	-349.4	0.19135003	0.04117874	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1286	216.935	-382.2	42.1071921	31.9732399	147.560923	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-119	217.955	-407.9	0.2987709	0	0	29095.51	106324.40	817270.95	4252.76	16294.78	217182.07	366.49	1389.73	24188.33
CDB1-1284	218.525	-422.5	45.1312215	46.6326598	145.031643	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-121	219.275	-441.4	1.33289177	0	0.30426986	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-869	220.605	-474.8	56.2962887	52.4111775	146.260212	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1282	221.125	-488.0	0	0.02593516	0.13002601	21795.35	58638.25	516462.68	3142.28	9456.55	129460.95	247.16	678.83	14693.70
CDB1-871	222.360	-519.0	30.6790704	29.6638168	127.892947	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1280	223.375	-547.0	0.26954512	0.30329328	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1278	224.295	-575.4	19.5966595	16.052624	55.4885108	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-875	225.125	-600.7	0.2097403	0.10835495	0.13690773	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-881	226.825	-652.8	2.41244906	0	0.46160078	49543.92	342426.03	1443127.01	9625.65	132689.23	1041894.83	589.59	7964.22	181679.85
CDB1-127	227.175	-663.6	19.368367	17.3385134	42.5085123	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1276	228.445	-702.4	3.99203304	3.41623806	6.22584227	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1274	229.065	-721.6	16.8411722	10.1353015	26.8224397	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1272	230.235	-757.4	2.86295499	2.12647008	0	63868.04	418066.52	1724545.38	13203.04	85871.24	677118.34	1539.99	6993.77	79040.52
CDB1-1270	232.525	-827.9	12.7954606	16.4989004	19.0899974	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1266	236.985	-959.9	32.4744158	33.5483546	184.031498	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-898	238.610	-997.0	0	0	0.01900199	23773.38	102720.44	680669.05	4806.63	19640.60	204576.20	387.63	2187.79	28107.02
CDB1-900	239.435	-1016.0	0	0.16515672	0.04072321	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1260	241.045	-1053.1	40.3720521	53.1816832	56.3516879	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-913	244.820	-1139.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1254	245.385	-1152.4	0.36436956	0.38920286	0.17225688	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1248	249.660	-1250.3	57.3208809	26.7765528	61.0152717	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-925	250.075	-1260.0	1.05242011	0.29883809	0	50733.97	232529.92	1438788.33	8185.30	85628.75	935653.76	2453.66	5987.73	176693.04
CDB1-930	252.735	-1320.9	0.06386747	0	0.03611545	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-936	255.590	-1390.4	16.2196939	9.34696839	11.7407457	2.64	9.98	19.11	0.94	6.86	13.28	0.00	0.00	4.26
CDB1-938	256.435	-1412.2	4.45292452	1.74458182	3.75849852	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-944	259.825	-1499.3	4.70123393	2.70348899	5.15626569	7481.20	24204.11	41754.46	1841.40	11119.24	23817.05	192.69	644.41	6847.97
CDB1-946	262.015	-1555.6	0.12359721	0	0.05852284	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-952	264.690	-1624.1	5.31621593	3.8171109	14.3567667	8.17	28.91	220.98	1.93	10.16	98.63	0.00	0.00	19.41
CDB1-149	265.870	-1654.5	0.49985127	0.1766398	0.21528966	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-962	268.310	-1717.1	0.08029886	0.12756034	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-152	269.650	-1751.7	0	0.07562948	0.03451898	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-158	275.725	-1901.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-980	277.755	-1951.3	0.75908559	0.824121	0.20654152	33265.07	155650.98	431540.72	5956.88	66081.31	422551.54	2513.39	6578.16	80532.98
CDB1-986	280.640	-2022.3	168.150218	99.5665302	224.366021	60.10	184.95	693.17	15.25	128.18	454.10	0.00	9.72	104.24
CDB1-996	284.865	-2126.2	0	0	0.03830019	186.20	494.15	2921.28	0.00	382.80	3474.00	0.00	0.00	1146.61
CDB1-1202	288.425	-2187.2	3.05945045	1.00648649	0.98129149	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1008	290.165	-2210.3	2.07346285	1.63342368	6.95238451	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1192	295.150	-2276.4	3.19032738	3.65982557	10.0206456	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1018	297.650	-2309.6	0	1.40660046	0	5791.94	21992.61	48938.05	1331.40	11710.81	36037.11	173.80	985.48	10900.69
CDB1-174	300.720	-2350.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1028	304.700	-2402.0	2.32085571	1.93230719	5.32882602	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1042	310.725	-2480.0	0.16120205	0.02582396	0.12362322	24.71	85.75	304.91	0.00	62.76	300.46	0.00	0.00	120.13
CDB1-192	319.410	-2622.8	11.6216791	9.07942087	15.7211075	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1059	326.025	-2779.6	12.5842974	10.1047815	54.6053484	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1060	326.840	-2798.7	0	0	0	638.14	897.31	20418.27	0.00	270.45	5716.74	0.00	0.00	5189.13
CDB1-1066	330.195	-2878.3	0.19460094	0	0.07946571	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1080	336.995	-3036.0	6.10053347	3.5013467	5.95074505	241.74	850.77	4011.11	0.00	209.21	1303.22	0.00	0.00	154.41
CDB1-218	341.450	-3136.9	0	0.10201149	0.0365966	12837.36	59595.02	200054.75	2241.23	22180.51	127377.65	431.05	1577.52	23612.80
CDB1-1093	346.960	-3262.1	16.4336258	12.0742712	18.0690602	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1099	351.610	-3366.9	0.1140309	0	0.02995455	184.07	915.60	2382.92	0.00	469.89	1755.58	0.00	0.00	433.95
CDB1-232	358.260	-3496.8	18.8986173	22.1587234	61.4628883	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-252	372.305		0.95059203	0.5540422	0.3421115	317.23	1058.60	6902.73	0.00	331.24	2498.99	0.00	0.00	1081.00
CDB1-256	373.940		0.06969648	0.08358714	0.07603257	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-1134	380.550		9.29070576	10.0785241	46.1246253	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CDB1-272	387.030		0	0.11198872	0.09409994	24217.21	76293.06	478882.54	2496.81	8648.16	102528.04	232.53	1211.09	8370.85
CDB1-496	391.530		1.45478095	0	0.23182651	10581.31	34565.31	194584.71	1657.55	8782.95	79185.25	197.52	905.70	11921.43

Julie GHIRARDI

Impact de la transition climatique Eocène-Oligocène sur les écosystèmes continentaux

L'étude de l'impact des changements climatiques passés sur le domaine continental permet de comprendre les mécanismes, les vitesses et le calendrier des réponses des écosystèmes aux perturbations. La Transition Eocène-Oligocène (TEO) de la limite Eocène-Oligocène (EOb) se prête bien à ce type d'étude car elle enregistre la dernière transition climatique entre le mode greenhouse et le mode icehouse en passant par un intervalle mal compris : le doubthouse Cette transition climatique a été étudiée sur un enregistrement lacustre riche en Matière Organique. Le modèle d'âge est construit par cyclostratigraphie, les évolutions de la végétation par des biomarqueurs moléculaires, et le climat local (température et hydrologie) par des proxies moléculaires et isotopiques. Les évolutions du climat mettent en évidence un refroidissement et une aridification marqués, en réponse au refroidissement EO. La végétation ne montre pas ce changement brutal, mais des changements rythmiques et marqués, en phase avec l'excentricité, durant un intervalle qui commence 1750 ka avant l'EOb et qui se termine 300 ka après. Cet intervalle qualifié d'Intervalle de Transition Environnementale (ITE), plus chaud et plus humide, coïncide avec le doubthouse La mise en place de cet ITE correspond à un enregistrement distinct des paramètres orbitaux. Une meilleure expression des cycles solaires dans les sédiments résulte de la mise en place ou du renforcement des couplages océan-atmosphère, en relation avec l'installation de la calotte antarctique. Au total, ce travail résout en partie les incertitudes qui régnaient jusqu'alors sur le doubthouse.

Mots clés : Biomarqueurs, isotopes, paramètres orbitaux, cycles solaires, changement climatique, EOT

Impact of the Eocene-Oligocene transition on terrestrial ecosystems

The study of past climate changes on the terrestrial realm provides clues to understand the mechanisms, chronology, and timing of ecosystems response to climate disturbances. The Eocene-Oligocene Transition (EOT) of the Eocene-Oligocene boundary (EOb) is well suited for this type of study because it records the last climatic transition between the greenhouse and icehouse modes via a misunderstood interval: the doubthouse period. This climatic transition was studied through the analysis of organic-rich lacustrine sediments. After an astro-calibrated age model was set up, we reconstructed the evolution of vegetation by using molecular biomarkers specific of plant groups and of local climate (temperature and hydrological conditions) by using molecular and isotopic proxies. The climate record exhibits a marked cooling and drying at the EOT. The evolution of vegetation did not show any abrupt change but exhibited pronounced and rhythmic changes in phase with excentricity during an interval that started 1750 ka before the EOb and lasted until 300 ka after. This interval named Environmental Transition Interval (ETI) was warmer and wetter, and coincides with the doubthouseperiod. The start of the ETI is concomitant with changes in the recording of orbital parameters. The good expression of solar cycles in the sediments from that period attests to the setting or strengthening of ocean-atmosphere couplings linked to the establishment of the Antarctic icesheet. This work partly solves the uncertainties that prevailed on the doubthouseperiod.

Keywords: Biomarkers, isotopes, orbital parameters, solar cycles, climate change, EOT

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)
1A Rue de la Ferollerie, 45100 Orléans
Bureau de Recherche Géologiques et Minières (BRGM)
3 Avenue Claude Guillemin, 45100 Orléans