Signatures terrigène et volcanique des bassins sédimentaires : implications stratigraphiques et paléoclimatiques

Pierre Pellenard

▶ **To cite this version:**

Pierre Pellenard. Signatures terrigène et volcanique des bassins sédimentaires : implications stratigraphiques et paléoclimatiques. Stratigraphie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. tel-02614514

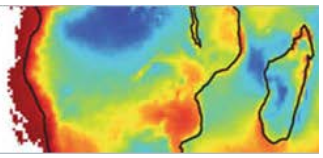
HAL Id: tel-02614514
https://theses.hal.science/tel-02614514

Submitted on 21 May 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.

BIOGÉOSCIENCES
unité mixte de recherche CNRS / uB 6282



Signatures terrigène et volcanique des bassins sédimentaires : implications stratigraphiques et paléoclimatiques

Pierre PELLENARD

Habilitation à diriger des recherches

13 Décembre 2018

Composition du Jury :

Nathalie Fagel, Pr.	Université de Liège (Bel.)	Rapporteur
Emanuela Mattioli, Pr.	Université Claude Bernard Lyon 1 (Fr.)	Rapporteur
Jean-Luc Schneider, Pr.	Université de Bordeaux (Fr.)	Rapporteur
Emmanuelle Vennin, Pr.	Université de Bourgogne (Fr.)	Examinateur
François Baudin, Pr.	Sorbonne Université (Fr.)	Examinateur
Jean-François Deconinck, Pr.	Université de Bourgogne (Fr.)	Examinateur

Biogéosciences UMR uB/CNRS 6282 - Université Bourgogne Franche-Comté

ÉCOLE DOCTORALE
Environnements - Santé
Bourgogne | Franche-Comté

UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

SOMMAIRE

Préambule **4**
CURRICULUM VITAE **8**
RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET PEDAGOGIQUES **10**
I. Responsabilités administratives 10
II. Activités et responsabilités pédagogiques 10
DOSSIER SCIENTIFIQUE ET ENCADREMENT DE LA RECHERCHE **14**
I. Responsabilités et animation scientifiques 14
II. Encadrement doctoral et de recherche 16
III. Programmes de recherche scientifiques et industriels financés 23
IV. Missions scientifiques depuis 2004 24
V. Valorisation de la recherche et distinctions 26
VI. Production scientifique 27
BILAN DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES **43**
PARTIE 1 – Signature terrigène et changements climatiques au Mésozoïque 44
1. Intérêt des minéraux argileux pour les reconstitutions climatiques : état de l'art 47
2. Variabilité climatique au Jurassique-Crétacé : apport des argiles couplées aux isotopes stables 57
2.1 - Les événements climatiques et géodynamiques du Pliensbachien-Toarcien 58
2.2 – Signal argileux et perturbation du cycle du carbone : exemples des événements du Toarcien (T-OAE) et du Campanien (LCE) 67
2.3 - Variabilité climatique au Jurassique supérieur : couplage des argiles et de la géochimie isotopique 77
PARTIE 2. Enregistrement du volcanisme explosif dans les bassins sédimentaires 93
1. Préservation d'événements volcaniques explosifs au sein des séries sédimentaires : les bentonites et tonsteins 95
2. Activité volcanique au Carbonifère-Permien et au Jurassique-Crétacé 99
2.1 Enregistrement du volcanisme explosif au Jurassique supérieur 101
2.2 Enregistrement du volcanisme explosif au Crétacé inférieur 108
2.3 Enregistrement du volcanisme explosif au Carbonifère-Permien 112
PARTIE 3 - Stratigraphie intégrée des bassins sédimentaires : cycles orbitaux, chimiostratigraphie et datations radio-isotopiques 118
1. Des flux terrigènes au calage astronomique 118
1.1 Corrélations et cycles orbitaux à partir de l'argilosité et de la minéralogie des argiles 119
1.2 Estimation de durées au Crétacé inférieur et implication paléoenvironementale 124
2. Datations radio-isotopiques des bentonites & tonsteins 128
2.1 Un nouvel âge radiométrique pour le Jurassique supérieur 129
2.2 Calibrage numérique de l'Autunien inférieur dans le bassin d'Autun 132
3. Stratigraphie intégrée du passage Jurassique moyen-supérieur 135
PROJETS DE RECHERCHE **139**
1. Vers une amélioration de l'échelle des temps géologiques 139
1.1. Une meilleure calibration du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur 141
1.2 De nouveaux modèles d'âge pour les bassins stéphano-permiens français 144
2. Une meilleure prise en compte du volcanisme dans les processus géodynamiques externes 147
3. Tracer l'altération continentale à l'aide de marqueurs complémentaires minéralogiques et géochimiques 153
3.1 Cycle du carbone et altération continentale au Pliensbachien 153
3.2 Rôle de l'altération continentale et de la tectonique sur les climats du Crétacé supérieur 157
3.3 Evolutions paléoenvironnementales et climatiques au passage Carbonifère-Permien 161
Références bibliographiques **165**
Sélection d'articles publiés **189**

Préambule

Ce dossier d'Habilitation à Diriger des Recherches rassemble les projets de recherche menés à bien, en cours et envisagés dans un avenir proche. Il présente de façon synthétique quinze années d'activités passées au sein du laboratoire Biogéosciences qui m'a accueilli en Septembre 2003. Voici donc venue l'heure difficile de l'introspection, de l'état des lieux sans doute nécessaire, au-delà de l'exercice administratif, le moment charnière de rassembler les idées, les projets et le chemin parcouru. Cette « pause » imposée est aussi l'occasion de se projeter vers un avenir scientifique guidé par des envies, des idées et de nouveaux projets. Les lignes qui suivront rendront compte d'une activité scientifique délibérément éclectique, mais qui aura pu répondre à certaines problématiques fondamentales de notre communauté en particulier sur la compréhension des climats anciens et le calage temporel des séries sédimentaires. Cette recherche n'a pu se faire sans le soutien du personnel technique du laboratoire Biogéosciences, des collègues enseignants-chercheurs et chercheurs dijonnais, notamment des équipes SEDS et SAMBA, collègues français et d'ailleurs qui ont grandement agrémenté la réflexion. Je ne peux les citer tous ici et prendrais le risque d'oublier l'un ou l'une d'entre vous, mais je tiens à vous remercier ici vivement. Cette recherche s'est aussi construite avec les étudiants encadrés, doctorants et nombreux étudiants de master 2, qui apportent le sang neuf scientifique et l'enthousiasme nécessaire pour un accompagnement actif et je l'espère éclairant. Je tiens donc à remercier ces divers acteurs, puisque la recherche contrairement aux idées reçues est avant tout une aventure collective, d'échanges, de complémentarités, motivant toujours un peu plus le désir de comprendre, de maintenir la curiosité en éveil, de poser les bonnes questions et de fixer les limites. Un grand merci aux membres du jury qui ont bien voulu me faire l'honneur de leur présence. A Jean-François et Emmanuelle merci pour votre accompagnement précieux tout au long de ces années. Ces dernières années nous ont arraché deux formidables collègues dijonnais, Jacques Thierry et Didier Marchand à qui je tiens à rendre hommage à travers ce mémoire, ayant tous deux marqué mon parcours par leur enseignement passionant puis lors de nos chaleureuses collaborations. Ce mémoire est finalement dédié à Mélanie, mes trois enfants et ma famille pour leur indéfectible soutien en dépit des nombreuses heures volées ces derniers temps.

Mes travaux s'intéressent à l'étude des séries sédimentaires anciennes, principalement d'âges Jurassique et Crétacé (Mésozoïque) et plus récemment de la fin du Paléozoïque (Carbonifère-Permien), pour décrypter les événements géodynamiques et comprendre leurs impacts sur les environnements terrestres et la biodiversité. Mes questionnements et préoccupations scientifiques sont par conséquent focalisés sur des problématiques d'interface, basées sur des reconstitutions complexes nécessitant des échelles de temps et d'espace variées, associées à des incertitudes temporelles et géographiques fortes,

impliquant de nombreuses hypothèses de travail. Les sédiments, océaniques en particulier, préservés dans les bassins sédimentaires, constituent des objets de choix permettant d'étudier les interactions entre les facteurs géodynamiques - externe comme le climat ou interne comme le volcanisme - et la biosphère. La dynamique des processus et les interactions ne peuvent toutefois être établies que lorsque l'enregistrement sédimentaire est contrôlé par un calage temporel précis et robuste. C'est pourquoi mes objectifs de recherche ont été essentiellement consacrés à l'étude des modifications paléoenvironnementales des séries sédimentaires en intégrant leurs calages temporels. Si notre perception des environnements anciens a grandement évolué depuis plusieurs décennies aussi bien concernant la résolution, par l'essor des nouvelles méthodes stratigraphiques et l'établissement d'échelles géologiques internationales, que par la compréhension de changements globaux, il n'en reste pas moins beaucoup de questions en suspens sur les moteurs, les processus et leurs cinématiques, les relations avec la biodiversité et de nombreuses incertitudes temporelles (âges et durées des événements et processus). Ma démarche est résolument celle du stratigraphe qui tente de reconstituer l'histoire terrestre avec une dimension intégrée pluridisciplinaire (chimiostratigraphie, cyclostratigraphie, radiochronologie isotopique...) et celle du sédimentologue qui étudie la dynamique des bassins sédimentaires et leurs évolutions post-dépôts, en utilisant en particulier les marqueurs terrigènes (minéraux argileux) et événementiels volcaniques.

L'étude du signal terrigène et des conditions d'hydrolyse, rendue notamment possible par la caractérisation des assemblages argileux, permet d'aborder la question de l'altération continentale, en lien avec le climat et les variations de la pCO_2 atmosphérique. Ces données sont confrontées avec différents marqueurs sédimentologiques (faciès, radioactivité naturelle, susceptibilité magnétique, $CaCO_3$) exprimant notamment l'argilosité du sédiment, tributaire des apports sédimentaires et du climat et des proxies géochimiques ($\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ des carbonates incluant les organismes calcifiés ou $\delta^{13}C$ de la matière organique), afin de discriminer l'influence des différents paramètres de contrôle (climat, eustatisme, tectonique).

Puisque les dépôts sédimentaires ne peuvent être compris sans un cadre stratigraphique optimal, une démarche de stratigraphie intégrée a été appliquée en parallèle en développant des approches :

i) cyclostratigraphique sur les paramètres terrigènes qui permettent d'établir des durées ;

ii) chimiostratigraphique à partir de l'utilisation du signal du carbone inorganique et organique pour établir des courbes d'évolution du carbone corrélables à l'échelle globale ;

iii) paléovolcanique par l'étude d'événements volcaniques instantanés (bentonites, tonsteins) qui permettent de proposer des corrélations longue distance et de fournir des points d'ancrage radio-isotopiques. L'étude des bentonites et tonsteins permet en outre de documenter le volcanisme et de mesurer la fréquence et l'impact des épisodes volcaniques contemporains de la sédimentation.

La figure 1 résume ces différentes interactions et la façon dont ma recherche a été guidée au cours des différents travaux menés et sera dirigée dans les futurs projets.

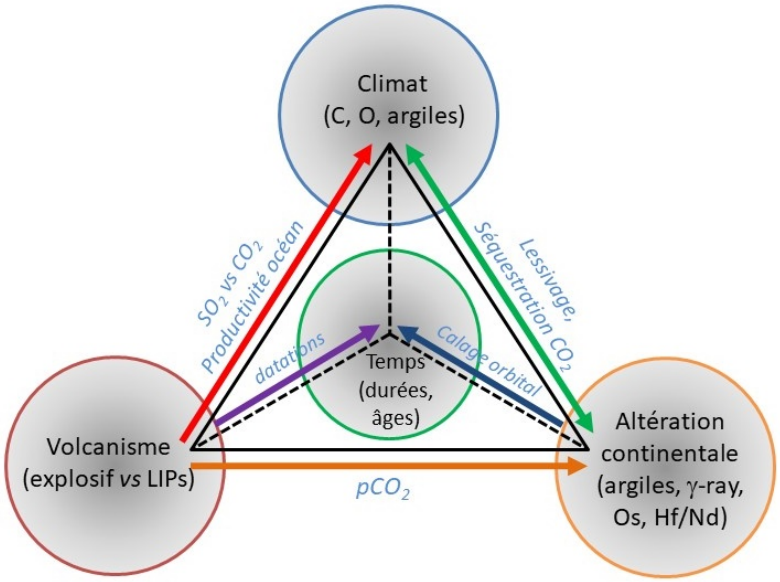


Figure 1 : Thématiques de recherche développées et leurs interactions, appliquées à l'étude des paléoenvironnements, de la stratigraphie et de la dynamique des bassins sédimentaires.

Mes problématiques scientifiques ont ainsi été articulées autour des 3 grands thèmes de recherche suivants :

(1) la variabilité climatique au cours du Jurassique-Crétacé ;

(2) l'enregistrement et la caractérisation du volcanisme explosif dans les séries sédimentaires ;

(3) l'enregistrement stratigraphique dans les bassins sédimentaires.

Ces thématiques ont donné lieu aux articles scientifiques regroupés par thèmes dans le tableau 1. Le déroulement de ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches, abordera successivement ces trois grands thèmes de recherche avec un volet bilan et un volet projet. Les 3 parties scientifiques du volet bilan développent les principaux résultats acquis depuis mon recrutement, illustrées par les publications scientifiques sélectionnées en fin de mémoire. Les projets scientifiques envisagés pour la suite de mon activité de recherche feront également l'objet de trois parties qui s'inscrivent dans la continuité des problématiques affichées. Un déroulé de carrière détaillant le bilan des activités administratives, pédagogiques et de recherche est proposé en introduction du mémoire.

Thème abordé	Période géologique	Portée de l'étude	Publications ACL>2003 *articles sélectionnés en annexes Etudiant encadré = souligné
Reconstitutions paléoclimatiques au Jurassique	Pliensbachien	NW Téthys	Deconinck *et al., Sedimentology submitted*
	Callovien-Tithonien	Asie-Téthys	Carmeille *et al*., 2018 *Mar. Petr. Geol.*
	Pliensbachien	NW Téthys	Bougeault, **Pellenard** *et al*., 2017 *Glo. Pla. Ch.**
	Callovien-Oxfordien	NW Téthys	**Pellenard** *et al.,* 2014 *Mar. Petr. Geol.**
	Toarcien	NW Téthys	Hermoso *et al.,* 2013 *Clim. Past*
	Jurassique	Globale	Dera *et al.*, 2011 *Geology*
	Pliensbachien-Toarcien	Téthys	Dera *et al.,* 2009 *EPSL*
	Pliensbachien-Toarcien	Téthys	Dera, **Pellenard** *et al.,* 2009 *P3**
	Oxfordien-kimméridgien	NW Téthys	Brigaud *et al.,* 2008 *EPSL*
Stratigraphie intégrée des bassins sédimentaires au Mésozoïque	Pliensbachien	NW Téthys	Petit *et al*., 2016 *P3*
	Valanginien-Hauterivien	Globale	Martinez *et al.,* 2015 *Glo. Pla. Cha. **
	Callovien-Oxfordien	NW Téthys	**Pellenard** *et al.,* 2014 *Vol. Jur.**
	Aptien	NW Téthys	Ghirardi *et al.,* 2014 *NOS*
	Valanginien	Globale	Martinez *et al.,* 2013 *P3*
	Hauterivien-Barrémien	NW Téthys	Moiroud *et al.,* 2012 *Sed. Geol.*
	Hauterivien-Barrémien	NW Téthys	Martinez, **Pellenard** *et al.,* 2012 *Cret. Res.*
Cycle du carbone - altération continentale	Pliensbachien	Téthys	Mercuzot, **Pellenard** *et al., NOS submitted*
	Santonien/Campanien	NW Téthys	Deville de Perrière *et al., Cret. Res. in press*
	Permo-Trias	Asie	Xu *et al*., 2017 *P3*
	Campanien	Téthys	Chenot *et al.,* 2018 *Glo. Pla. Cha.*
	Campanien	NW Téthys	Chenot, **Pellenard** *et al.,* 2016 *P3**
	Toarcien	NW Téthys	Hermoso & **Pellenard** 2014 *P3**
	Toarcien	NW Téthys	Lézin *et al.* 2013 *Chem. Geol.*
	Oxfordien	NW Téthys	Louis-Schmidt *et al.,* 2007 *P3*
Paléovolcanisme - bentonite - diagenèse - datations radiométriques	Carbonifère-Permien	Asie	Rossignol *et al., Sed. Geol. submitted*
	Carbonifère-Permien	Globale	**Pellenard** *et al.* 2017 *Gond. Research**
	Permo-Trias	Asie	Deconinck *et al.* 2014 *J. Asian Earth Sci.*
	Oxfordien	Globale	**Pellenard** *et al.* 2013 *Geol. Mag.**
	Valanginien	Téthys	Fesneau *et al.* 2009 *Cret. Res.*
Dynamique des bassins sédimentaires (sources, apports détritiques, circulation océanique)	Permien	Europe	Ducassou *et al., Int. J Earth Sci. submitted*
	Eocène	Europe	Lettéron *et al*., 2018 *Sed. Geol.*
	Permien	Europe	Gand *et al.,* 2013 *CR Pal.*
	Albien-Cénomanien	Globale	Charbonnier *et al.,* 2012 *Geoch. Cosm. Acta*
	Callovien-Oxfordien	NW Téthys	**Pellenard** & Deconinck, 2006 *CR Géosci.**
	Cénomanien-Campanien	NW Téthys	Deconinck *et al.,* 2005 *Cret. Res.*
Méthodologie - autres			Thomazo *et al.,* 2018, *Frontiers Earth Sci*. Roux *et al.* 2015 *Spect. Acta B* Fouché *et al*. 2004 *App. Clay Sci*.
Biodiversité	Pliensbachien-Toarcien	Téthys	Dera *et al.* 2010 *J. Geol. Soc.*

Tab. 1: Publications scientifiques internationales à comité de lecture (ACL) post-thèse (>2003) regroupées dans les différents thèmes de recherche abordés.

CURRICULUM VITAE

Pierre Pellenard

Né le 05 août 1975 (43 ans)

Nationalité française, pacsé, 3 enfants (2004, 2011, 2015)

Adresse professionnelle : UMR CNRS 6282 Biogéosciences, UFR Sciences de la Vie, de la Terre et de l'Environnement, COMUE UBFC, 6 Bd. Gabriel, Université de Bourgogne, 21000 Dijon

Tel. : 03 80 39 63 66

Mail : Pierre.Pellenard@u-bourgogne.fr

Page web personnelle : https://pellenard.wordpress.com/

Situation actuelle : Maître de conférences hors classe de l'Université de Bourgogne, COMUE UBFC

Section CNU 36 Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère.

Rattaché au laboratoire Biogéosciences UMR 6282 CNRS/uB

Rattaché à l'UFR des Sciences de la Vie, de la Terre et de l'Environnement

Domaine de recherche : Géologie sédimentaire et stratigraphie intégrée : reconstitution des paléoenvironnements, paléoclimats et du paléovolcanisme à partir de l'analyse des bassins sédimentaires.

I. Cursus

1993 : Baccalauréat scientifique (D), Lycée Saint-Paul (Roanne, 42)

1993-1995 : DEUG B, Université Jean Monnet de Saint-Etienne

1995-1997 : Licence et Maîtrise de Sciences de la Terre, Université de Bourgogne (mention bien)

1997-1998 : DEA "Géologie Géochimie Géophysique Sédimentaires", Université de Lille 1 (mention bien, major de promotion)

1998-2002 : Thèse de doctorat "Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France", Université de Lille 1 (bourse ministérielle, directeur de thèse : J.F. Deconinck, soutenue le 17 Mai 2002, mention très honorable avec les félicitations du jury)

II. Parcours professionnel

1998-2001 : Allocataire de recherche - moniteur à l'Université de Lille 1

2001-2002 : ATER temps plein (6 mois) à l'Université de Lille 1

2002-2003 : ATER mi-temps (1 an) à l'Université de Rouen

2003-2004 : Maître de Conférences stagiaire à l'Université de Bourgogne

2004-2017 : Maître de Conférences classe normale à l'Université de Bourgogne

2017- actuel : Maître de Conférences hors classe à l'Université de Bourgogne

III. Principales responsabilités administratives et scientifiques

2006-2012 : Chargé de mission pour l'Université de Bourgogne auprès de la vice-présidence déléguée aux enseignements

2008-2017 : Responsable de la première année de Licence, parcours Sciences de la Terre et de l'environnement à l'UFR SVTE

2012-actuel : Président du Groupe Français d'Etude du Jurassique (GFEJ)

2013-2015 : Membre élu du CA de l'Université de Bourgogne

2013-2017 : Membre du comité d'évaluation Tellus-SYSTER de l'INSU

2017-actuel : Secrétaire-adjoint de la section de stratigraphie de la SGF

2017-actuel : Membre élu du CAC (conseil académique) de la COMUE UBFC

2017-actuel : Directeur-adjoint de l'UFR SVTE

2017-actuel : Co-responsable adjoint de l'équipe de recherche SEDS (20 permanents, 6 non permanents)

2018-actuel : Membre du jury de l'agrégation externe SV-STU

IV. Activité de recherche et publimétrie

- Publications scientifiques à comité de lecture : 37 (rang A), 18 (rang B)

- Indices publimétriques : H = 21 (Google Scholar); 17 (WoS), Citation index = 1294 (Google Scholar), 896 (Wos)

- Co-auteur d'un ouvrage pédagogique publié en 2016 avec J.F. Deconinck et B. Brigaud (Ed. Dunod)

- Bénéficiaire de la PES niveau B (2011-2014) et de la PEDR niveau B (2015-2018)

- Participation à 20 projets scientifiques et industriels financés (dont 8 en porteur)

- 3 co-directions de thèse et un co-encadrement (30%) ; 1 co-encadrement de post-doctorat

RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET PEDAGOGIQUES

I. Responsabilités administratives

A l'échelle nationale

- Référé pour l'AERES (expertises de Licence en 2008, 2010, 2013)
- Membre du jury de l'agrégation externe en SV-STU depuis 2018

A l'Université de Bourgogne (uB) et Université Bourgogne-Franche-Comté (UBFC)

- Membre élu du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire de l'uB (2005 à 2008)
- Membre de la "Commission de la pédagogie et de l'évaluation" de l'uB (2006-2012)
- Chargé de mission "aide à la réussite" auprès de la vice-présidence déléguée aux enseignements (2006-2012) de l'uB
- Membre élu du Conseil d'Administration de l'uB (2013-2015)
- Membre élu du Conseil Académique de la COMUE UBFC

A l'UFR des Sciences de la Terre et de l'Environnement (STE) puis UFR des Sciences de la Vie de la Terre et de l'Environnement (SVTE)

- Responsable de la commission des locaux (UFR STE, 2004-2008)
- Membre élu du conseil de l'UFR STE (2006-2008)
- Membre élu du conseil et du bureau du conseil de l'UFR SVTE (2009-2012)
- Membre élu du conseil d'UFR et directeur adjoint de l'UFR SVTE (2017-)

A l'UMR CNRS 6282 Biogéosciences

- Membre élu de la commission de spécialistes sections 35-36/67 (2006-2009)
- Membre élu du conseil d'UMR (depuis 2007)
- Co-responsable adjoint de l'équipe SEDS

II. Activités et responsabilités pédagogiques

Activités pédagogiques

Mon activité d'enseignement repose sur des cours magistraux (26%), des travaux dirigés (27%) et des travaux pratiques (26%), essentiellement tournés vers la géologie sédimentaire et la minéralogie.

Cet enseignement théorique en salle est accompagné d'un enseignement pratique sur le terrain (21%) sous forme d'écoles et journées de terrain pour les niveaux Licence et Master (Tableau 1). La répartition de ces enseignements est en moyenne de 67% en niveau Licence, 23% en niveau Master et 10% en filières d'enseignements (BG).

Ces 10 dernières années ont été l'occasion de m'investir plus particulièrement dans le socle Licence, notamment en tant que directeur des études de première année, puis responsable du parcours Science Terre Environnement. Cette activité prend en compte la gestion des services des enseignants de Sciences de la Terre, la mise en place de l'emploi du temps, les réunions pédagogiques de mises en place des enseignements de L1, notamment pour les TD et les TP, les évolutions d'enseignement après retour d'évaluation des maquettes, l'animation du jury des différentes sessions, la promotion des géosciences dans les différents forums et salons et lors des journées portes ouvertes de l'établissement.

Une part d'activité de création d'enseignements a été lié à la mise en place du Plan Réussite en Licence comme le tutorat d'accompagnement, le contrat soutien pédagogique, les modules de mise à niveau, les révisions inter-sessions, le semestre rebond pour les réorientations des étudiants de PACES (partenariat avec l'UFR Santé). Cela m'a permis de tirer profit d'une certaine expérience pédagogique, relayée et étoffée auprès des services de l'Université de Bourgogne en tant que membre de la commission de la pédagogie et du CEVU, puis comme chargé de mission pendant 6 ans sur la réussite et l'accompagnement des étudiants. Cette expérience m'a également été bénéfique pour les évaluations de mention de Licences auprès de l'AERES. J'ai notamment supervisé le tutorat d'accompagnement depuis 2007 au sein de l'UFR SVTE pour la partie Sciences Terre. La part d'encadrement de travaux de recherche en Master et de stage en Licence constitue enfin une part importante de mes activités liées à la formation par la recherche (26 stages de master 2 encadrés ou co-encadrés; 18 stages de master 1 encadrés ou co-encadrés; 17 stages de recherche de L2 ou L3 encadrés).

Les principaux enseignements dont j'ai ou ai eu la charge à l'UFR SVTE, correspondant à de la formation initiale, sont résumés dans le tableau 1. A ces enseignements s'ajoutent le suivi de mémoires bibliographiques en L3 STE et l'encadrement de stages en laboratoire (niveau Licence L2 et L3, M1 et M2). Le nombre d'heures équivalent TD (ETD) et la répartition des services en % de cours magistraux (CM), travaux dirigés (TD) et travaux pratiques (TP) sont résumés dans le tableau 2.

Niveau (effectif)	Matière	Année	Volume (ETD)	Type
L1 SVTE (450)	Structure et Dynamique de la Terre	2008-2012	18h-35h	CM +TD/TP
	Base de minéralogie	2008-2012	16h	CM
	PRL (enseignant-référent, tutorat ...)	2007-2016	6-18h	autre
L1 SVTE (120)	Pétrologie -Minéralogie	2007-actuel	24h	CM +TD/TP
L1 STE (40-60)	Projet Professionnel de l'Etudiant	2007-actuel	11h	CM +TD
L2 STE (30-50)	Minéralogie	2007-actuel	36h	CM +TD/TP
	Sédimentologie	2007-actuel	25h	CM +TD/TP
	Terrain métamorphisme & magmatisme	2007-actuel	7h	Terrain
L3 STE (30-40)	Outils d'analyse des matériaux	2003-actuel	14-21h	CM +TD/TP
	Sédimentologie	2003-actuel	12-22h	TD/TP
	Paléoclimatologie	2015	15h	CM
L3 BGSTU (35-70)	Cartographie	2003-2008	13-44h	TD/TP
	Sédimentologie	2017	10h	TP
M1 SP2G (15-20)	Diagraphie	2005-2007	12h	TD/TP
	Ichnologie	2003-2006	11h	TD/TP
	Diagenèse	2004-actuel	6h	TD/TP
	Géomatériaux	2012-actuel	4h	TD/TP
	Stage de terrain	2003-actuel	40h	Terrain
M2 SP2G (15)	Paléoclimats	2007-actuel	4h	TD
Prépa CAPES	Leçons	2003-2012	6-10h	TD
Autres	Semestre rebond (UFR Santé)	2011-2016	2h	TD

Tab.1 : Nature des enseignements par filières, volume horaires et effectifs concernés.

Responsabilités de filière

J'ai été directeur des études de première année et co-responsable pour la première année de L1 de 2007 à 2012 au sein de l'UFR Sciences Vie Terre Environnement puis responsable du parcours Sciences Terre Environnement pour le second semestre (contrat 2012-2017). Je me suis occupé notamment de la gestion du second semestre (réunion d'information, gestion de l'emploi du temps, jury, animation pédagogique, gestion des heures…) pour les étudiants ayant choisi le parcours Sciences Terre Environnement (50-60 étudiants). J'ai toutefois continué d'assurer la coordination du premier semestre pour les matières et UE des géosciences pendant ces années (mise en place des enseignements, suivi des services, dépenses, emploi du temps).

Années	% CM	%TD	%TP	% Terrain	Tot H
2003-2004	4	32	47	17	245
2004-2005	7	26	36	31	185
2005-2006	15	37	30	18	190
2006-2007	15	26	27	32	229
2007-2008	29	38	22	11	230
2008-2009	40	29	19	12	216
2009-2010	34	31	21	14	249
2010-2011	39	21	23	17	218
2011-2012	37	24	21	18	218
2012-2013	25	32	26	17	238
2013-2014	27	24	26	23	208
2014-2015	35	21	22	22	202
2015-2016	27	19	20	34	209
2016-2017	28	18	24	30	199
2017-2018	19	26	24	31	229
moyenne	**25**	**27**	**26**	**22**	**216**

Tab. 2 : Répartition des enseignements en CM, TD, TP et total des heures.

Diffusion et rayonnement liés à la pédagogie

Un ouvrage intitulé "pétrographie et environnements sédimentaires" publié en 2016 chez Dunod a été conçu avec J.F. Deconinck et B. Brigaud sur la base des enseignements dispensés depuis un certain nombre d'année en licence et master. Cet ouvrage est destiné aux étudiants de Sciences de la Terre de la Licence au Master et aux étudiants préparant les concours du CAPES et de l'agrégation SV/STU.

Réf : Deconinck, J. F., Brigaud, B., & Pellenard, P. (2016). *Pétrographie et environnements sédimentaires: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 345p.

Par ailleurs, j'ai pu m'investir dans la diffusion et communication des Sciences de la Terre à travers différentes actions menées au sein de l'UFR SVTE, comme la présentation de nos filières lors de forums lycéens, salons de l'étudiant (studyrama) ou journées portes ouvertes de l'université, l'accueil de collégiens et lycéens pour visiter notre laboratoire, l'aide de lycéens pour des travaux de TPE. Je suis également intervenu de façon ponctuelle dans le cadre de sorties de terrain organisées par des lycées de Bourgogne.

DOSSIER SCIENTIFIQUE ET ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

I. Responsabilités et animation scientifiques

Internationalement

- Coordinateur d'un projet sur la définition du GSSP Oxfordien.
- Membre votant de l'*Oxfordian Working group*
- Membre votant du *Kimmeridgian Working group*
- Référé pour des journaux de publications scientifiques (*Nature Comm., Terra Nova, Sedimentology, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Marine and Petroleum Geology, Chemie des Erde/Geochemistry, Clays and Clay minerals, Clay minerals, Comptes Rendus Geosciences, ...*)

Nationalement

- Président du Groupe Français d'Etude du Jurassique (depuis 2012)
- Secrétaire de la section de stratigraphie de la Société Géologique de France (depuis 2017)
- Membre du Comité Thématique Tellus-SYSTER Système Terre de l'INSU (2013-2017)
- Membre du conseil académique (CAC) de la COMUE UBFC

Au sein du Laboratoire Biogéosciences

- Co-responsable adjoint de l'équipe SEDS (Systèmes, Environnements et Dynamique Sédimentaire).
- Membre élu du conseil de laboratoire depuis 2007

Rattaché à l'équipe SEDS au sein de l'UMR 6282 Biogéosciences, mes thématiques de recherche, s'inscrivent plus spécifiquement dans l'axe « paléoclimats ». Il est possible de résumer mon implication scientifique à travers les trois thèmes de recherche suivants :

- La caractérisation des paléoenvironnements et des paléoclimats du Mésozoïque par l'utilisation de marqueurs terrigènes (minéraux argileux) et isotopiques ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$).

- Les implications stratigraphique, sédimentologique et géodynamique d'événements volcaniques explosifs préservés dans les séries sédimentaires.

- L'amélioration de l'échelle des temps géologique par une approche combinée géochronologique et cyclostratigraphique des séries sédimentaires.

Organisation et animation de colloques et workshop

- Membre du comité d'organisation du colloque "Journées AFK, Rouen 2003, le karst de la craie en Normandie".

- Co-responsable avec B. David de la coordination des symposiums de la RST 2006 à Dijon.

- Co-responsable avec S. Nomade de la session "Future and new advances in isotopic geochronology", Strati 2010, Paris.

- Co-responsable avec E. Pucéat de la session "Cyclostratigraphie et paléoclimats", ASF 2011, Dijon.

- Coordinateur d'un workshop GFEJ-OWG-ISJS sur le GSSP Oxfordien dans le bassin du Sud-Est en 2013.

- Co-responsable avec L. Riquier des journées thématiques du Groupe Français Crétacé "Volcanisme et Anoxie", Paris, 2013.

- Co-responsable avec C. Lézin de la session "Bouleversements paléoenvironnementaux du Phanérozoïque" pour la 24ème RST, Pau, 2014.

- Organisateur avec P. Neige des journées scientifiques du GFEJ "Biodiversité, Stratigraphie et Paléogéographie du Jurassique - Un hommage à Jacques Thierry", Dijon, Avril 2015.

- Co-responsable avec S. Bourquin et J-F. Ghienne de la session "Enregistrement sédimentaire des événements et crises à l'échelle des temps géologiques", RST Caen, Octobre 2016.

- Co-responsable avec J-F. Deconinck et K. Górniak de la session "Clay minerals in sediments: palaeoenvironment, geodynamic, evolution and sedimentary basins", 16th International Clay Conference, Juillet 2017.

- Membre du comité scientifique de l'International Meeting of Sedimentology 2017 avec G. Dera, E. Chapron et M. Joachimski du thème "Paleo-Environments and Paleo-climats" Toulouse, Octobre 2017.

- Responsable avec E Mattioli, J. Palfy et G. Dera d'une session "Jurassic-Cretaceous climates, (bio)-events and palaeogeography: from data to modelling" pour l'International Meeting of Sedimentology 2017, Toulouse, Octobre 2017.

- Co-responsable avec B. Galbrun, S. Gardin, D. Do Couto d'une session « Stratigraphie intégrée des bassins sédimentaires » pour la RST Lille 2018.

Conférences scientifiques invitées :

- « Enregistrement sédimentaire d'événements volcaniques dans le Mésozoïque des bassins sédimentaires français », Université de Lyon 1, PEPS, 2003.

- « Le Callovo-Oxfordien du bassin de Paris et du bassin subalpin: Message terrigène - marqueurs volcaniques (bentonites) », Université de Nancy, G2R, 2003.

- « Enregistrement sédimentaire d'événements volcaniques dans le Mésozoïque des bassins sédimentaires français », Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel, 2004.

- « Volcanisme et climat, la part du volcanisme explosif », Société Minéralogique et Paléontologique de Dijon, 2007.
- « Volcanisme et climat », Société linnéenne de Lyon, groupe de Roanne, 2010.
- « Des roches aux climats du passé », Société linnéenne de Lyon, groupe de Roanne, 2015.
- « La stratigraphie de l'Autunien réévaluée par le volcanisme : l'exemple du bassin d'Autun », Journées FFAMP, Dijon, 27 Mars 2017
- « Ages radio-isotopiques et temps géologique », Journées Scientifiques de la SGF, 22 Novembre 2017

II. Encadrement doctoral et de recherche

Depuis mon recrutement à l'Université de Bourgogne, j'ai pu co-diriger 2 thèses ministérielles à Dijon, et co-dirige actuellement une troisième thèse qui a débuté en 2018. Je co-encadre également une thèse région Bretagne/BRGM initiée en 2017 à hauteur de 30%. La thèse de **Guillaume Dera** (2006-2009, directeur HDR P. Neige) "Rôle des changements climatiques sur l'évolution de la biodiversité au Pliensbachien et au Toarcien" a permis de répondre à une problématique d'interface entre les sédimentologues et géochimistes de l'équipe SEDS et les paléontologues de l'équipe BIOME du laboratoire Biogéosciences. Ce travail a donné lieu à 4 publications en sortie de thèse dans *Palaeo3* (2009), *EPSL* (2009), *J. Geol. Soc.* (2010) et *Geology* (2011). Guillaume Dera est aujourd'hui Maître de Conférences à l'Université de Toulouse (laboratoire GET).

La thèse de **Mathieu Martinez** (2009-2013) "Calibration astronomique du Valanginien et de l'Hauterivien (Crétacé inférieur) : implications paléoclimatiques et paléocéanographiques" a été co-dirigée avec Jean-François Deconinck (directeur HDR). Cette thèse a été mise en place sur la problématique de l'ANR ASTS-CM (2008-2012) porté par J. Laskar. Elle a donné lieu à 3 publications en sortie de thèse dans *Cret. Res.* (2012), *Palaeo3* (2013), *Glob. Plan. Change* (2015). Aujourd'hui Mathieu Martinez est Maître de Conférence à l'Université de Rennes 1 aprés avoir été post-doctorant au Marum Center de Brême (superviseur Pr. Heiko Pälike). Il a reçu le prix du Comité Français de Stratigraphie pour sa thèse en 2013.

Je participe actuellement à l'encadrement (30 %) de la thèse de **Mathilde Mercuzot** (2017-) sur les "Reconstitutions paléoenvironnementales en contexte tardi-orogénique : les bassins sédimentaires fini Carbonifère-Permien du Massif-Central et du bassin de Paris" (directrice HDR : Sylvie Bourquin, DR Géosciences Rennes), dans le cadre d'un projet commun avec Géosciences Rennes et le BRGM.

Enfin depuis Octobre 2018, je co-dirige la thèse de **Pauline Corentin** avec Emmanuelle Pucéat (directrice HDR) sur « l'Evolution de l'altération continentale au cours du Crétacé supérieur sur la

marge Africaine : application d'un nouveau traceur géochimique (systèmes isotopiques combinés Lu-Hf et Sm-Nd) couplé à la minéralogie des argiles ».

J'ai également pu m'impliquer ces dernières années dans l'encadrement d'**Elise Chenot** à Dijon (2014-2017, directeur HDR J.F. Deconinck, E. Pucéat) sur les paléoclimats et reconstitutions océanographiques du Campanien, de **Medhi Carmeille** à l'ENSEGID de Bordeaux (directeur HDR P. Razin, R. Bourillot) sur l'évolution des plate-formes carbonatées d'Ouzbékitan au Jurassique supérieur, de **Guozhen Xu** thèse à Dijon en co-tutelle avec l'Université de Wuhan (Chine) (directeurs HDR J.F. Deconinck et Q. Feng) sur les évolutions climatiques du Permo-Trias de Chine à partir du signal minéralogique des argiles. Mon implication dans ces travaux de thèse s'est traduit par ma participation dans des communications et publications scientifiques. Pour ces 3 thèses, j'ai été sollicité en tant que membre du comité de suivi de thèse, ce qui est le cas également pour la thèse d'Hicham Baghli à Lyon 1 en co-tutelle avec l'Université de Tlemcen en Algérie (directrice HDR E. Matiolli).

- **Synthèse de l'encadrement doctoral et participation aux jury de thèses**

Encadrements principaux :

(1) 2006-2009 : co-direction de la thèse de **Guillaume Dera** à 50% (directeur habilité P. Neige; école doctorale Environnement-Santé, uB) « Rôle des changements climatiques sur l'évolution de la biodiversité au Pliensbachien et au Toarcien ».

Situation actuelle : Maître de Conférences (GET Toulouse) depuis 2011.

(2) 2009-2013 : co-direction de la thèse de **Mathieu Martinez** à 50% (directeur habilité J.F. Deconinck; école doctorale Environnement-Santé, uB) « Calibration astronomique du Valanginien et de l'Hauterivien (Crétacé inférieur): implications paléoclimatiques et paléocéanographique ».

Situation actuelle : Maître de Conférences (Géosciences Rennes) depuis 2017.

(3) 2017- : Co-encadrement de la thèse de **Mathilde Mercuzot** à 30% (directrice habilitée S. Bourquin; école doctorale SDLM, Univ. Rennes) « Reconstitutions paléoenvironnementales en contexte tardi-orogénique : les bassins sédimentaires fini Carbonifère-Permien du Massif-Central et du bassin de Paris ».

(4) 2018- : Co-direction de la thèse de **Pauline Corentin** à 50% (directrice habilitée E. Pucéat ; école doctorale Environnement-Santé, uB) « Evolution de l'altération continentale au cours du Crétacé supérieur sur la marge Africaine : application d'un nouveau traceur géochimique (systèmes isotopiques combinés Lu-Hf et Sm-Nd) couplé à la minéralogie des argiles ».

Participation à l'encadrement et suivi de thèses :

(4) 2014- : **Elise Chenot** (directeur habilité J.F. Deconinck et co-directrice E. Pucéat) « Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogique et géochimique ». Membre du comité de suivi de la thèse, participation à 20%.

(5) 2014-2017 : **Guozhen Xu** (directeur habilité J.F. Deconinck, Q. Feng), thèse uB/Biogéosciences en co-tutelle avec l'Université de Wuhan (Chine). Membre du comité de suivi de la thèse, participation à 10%.

(6) 2015- : **Medhi Carmeille** (directeur habilité P. Razin, co-directeur R. Bourillot), thèse ENGESID Bordeaux. Implication : membre du comité de suivi de la thèse, participation à 20%.

(7) 2016- : **Hicham Baghli** (directrice habilitée E. Matiolli), thèse Lyon 1 en co-tutelle avec l'Université de Tlemcen (Algérie). Implication : membre du comité de suivi de la thèse.

Evaluation de travaux de thèse :

Examinateur de la thèse d'Alexis Caillaud « Dépôts organiques en milieu marin : les facteurs clés des bassins hémipélagiques. Le Mésozoïque du Bassin du Sud-Est de la France », Lille le 11 Juin 2018.

Examinateur de la thèse de Medhi Carmeille « Faciès, architecture et diagénèse des carbonates du Jurassique moyen et supérieur dans la chaîne du sud-ouest Gissar (Ouzbékistan) », Bordeaux le 9 Novembre 2018.

Rapporteur de 2 thèses présentées pour les prix de thèse SGF Ami Boué et ASF Yvonne Gubler.

- **Encadrements post-doctoral**

Co-encadrement avec Sylvie Bourquin (Géosciences Rennes) du post-doctorat de **Céline Ducassou** sur la datation U/Pb et la caractérisation du volcanisme permien du Massif Central.

- **Encadrements de stage de recherche de Master 2:**

(1) 2004-2005 : **Romain Gaspard** (M2 Géobiosphère): « Recherche de hiatus et comparaison de signaux paléoenvironnementaux dans le Callovo-Oxfordien (Terres Noires) du bassin subalpin ». Situation actuelle : ingénieur géologue AREVA.

(2) 2005-2006 : **Benjamin Brigaud** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec B. Vincent et E. Pucéat): « Variations paléoclimatiques au Jurassique supérieur : enregistrement dans les carbonates néritiques de l'Est du bassin de Paris ». Situation actuelle : MCF Géosciences Paris-Sud.

(3) 2005-2006 : **Antoinette Serrurier** (M2 Archéosciences, co-encadrement avec C. Jeunesse, O. Lemercier, E. Laval): « Les "ocres" Néolithiques. Mise en place d'un protocole d'étude ». Situation actuelle inconnue.

(4) 2006-2007 : **Aurélie Bonin** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec C. Durlet): « Etude d'une coulée volcanique au Jurassique (Gorges du Tarn) ». Situation actuelle : docteur ingénieur chez Badley Ashton.

(5) 2007-2008 : **Virginie Ferret** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck et E. Pucéat) : « Détermination des températures des eaux marines en domaine Boréal au Kimméridgien/Tithonien ». Situation actuelle: Ingénieur sécurité nucléaire.

(6) 2007-2008 : **Stéphane Sautonie** (M2 Géobiosphère) : « Le Callovien-Oxfordien du sud-est de la France (La Voulte, Ardèche) : étude paléoclimatique et paléoenvironementale ». Situation actuelle : pigiste jeux vidéo.

(7) 2008-2009 : **Aurélie Boichut** (M2 AGE, co-encadrement avec C. Petit) : « Caractérisation minéralogique des sédiments du lac d'Igaliko (Groenland) : implication des changements paléo-environnementaux ». Situation actuelle inconnue.

(8) 2008-2009 : **Franceline De Oliveira Ramalho** (M2 Géobiosphère) : « Enregistrement du volcanisme explosif dans les bassins d'Italie septentrionale (province de Trento) au Jurassique supérieur ». Situation actuelle : ingénieur géologue Statoil.

(9) 2008-2009 : **Mathieu Martinez** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck) : « Cyclostratigraphie de l'Hauterivien du Bassin vocontien et du domaine subbétique ». Situation actuelle : MCF Géosciences Rennes 1.

(10) 2009-2010 : **Mathieu Moiroud** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck et M Martinez) : « Etude minéralogique et cyclostratigraphique à haute résolution du passage Hauterivien/Barrémien dans les cordillères bétiques ». Situation actuelle : docteur, enseignement des SVT dans le secondaire.

(11) 2009-2011 : **Noémie Breillat** (M2 Géobiosphère puis DSER Université de Bourgogne, co-encadrement avec F. Quesnel, C. Dupuis, E. Vennin) : « Enregistrement du PETM dans le Bassin de Paris: étude minéralogique et stratigraphique à la limite Paléocène-Eocène de l'affleurement et du sondage de Therdonne et des forages carottés de Noyon-Porquericourt ». Situation actuelle : docteur et chargé d'affaire environnement.

(12) 2010-2011 : **Morgane Gigoux** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec E. Pucéat) : « Enregistrement des variations climatiques à partir des données minéralogiques et géochimiques au cours du Kimméridgien-Berriasien dans l'Est du bassin de Paris ». Situation actuelle : docteur et chargé de recherche à Consorem (Canada).

(13) 2011-2012 : **Julie Ghirardi** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck et M. Martinez) : « Analyse minéralogique et cyclostratigraphique à la limite Aptien inférieur-supérieur du Bassin Vocontien (coupe de Serre-Chaitieu, Diois, SE France) ». Thèse Université Orléans/BRGM. Situation actuelle : docteur, enseignement des SVT dans le secondaire.

(14) 2011-2012 : **Romain Tramoy** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec E. Pucéat) : « L'évolution du cycle du carbone et des paléotempératures à la transition Callovo-Oxfordien ». Thèse UPMC. Situation actuelle : post-doctorat Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains.

(15) 2012-2013 : **Christophe Continanza** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck) : « Paléothermicité du Bassin Vocontien d'après la minéralogie des argiles des bentonites aptiennes (Crétacé inférieur) ». Situation actuelle : technicien de laboratoire environnement & géotechnique.

(16) 2012-2013 : **Marine Cornuault** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec E. Pucéat) : « Evolution du cycle du carbone et des paléotempératures dans le Bassin subalpin à la transition Callovien/Oxfordien ». Situation actuelle : docteur, médiation dans l'enseignement.

(17) 2013-2014 : **Elise Chenot** (M2 Géobiosphère, co-encadrement avec J.F. Deconinck) : « Paléoclimatologie, paléocéanographie et paléoenvironnement du Campanien d'après les données minéralogiques et isotopiques ». Situation actuelle : docteur, contractuelle Université de Bourgogne.

(18) 2014-2015 : **Cédric Bougeault** (M2 Géobiosphère) : « Reconstitution paléoclimatiques au Pliensbachien à partir de l'analyse couplée de la minéralogie des argiles et de la géochimie isotopique ». Situation actuelle: doctorant Université de Bourgogne & Total.

(19) 2015-2016 : **Victor Dupias** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec J. Schnyder) : « Caractérisation minéralogique et géochimique de dépôts riches en matière organique du Jurassique supérieur (Massif du Ghissar, Ouzbékistan) ». Situation actuelle : ingénieur Total en CDD.

(20) 2015-2016 : **Romain Bachelet** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec J.F. Deconinck) : « Caractérisation minéralogique des formations du Maastrichtien terminal à l'Eocène inférieur du bassin de Tremp (Pyrénées espagnoles): paléoenvironnements et diagenèse ». Situation actuelle : ingénieur infrastructure & management.

(21) 2015-2016 : **Loïc Marlot** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec E Pucéat) : « Impact du soulèvement du sud de l'Afrique sur l'érosion continentale au Crétacé supérieur dans le bassin d'Angola : approche tectonique, minéralogique et géochimique ». Situation actuelle : Technicien à MINES ParisTech.

(22) 2016-2017 : **Myriam Ferrand** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec J.F. Deconinck) : « Evolution paléoclimatique de l'Albien moyen à la base du Cénomanien dans le bassin subalpin : étude minéralogique des Marnes Bleues de la région de Rosans (Bassin Vocontien) ». Situation actuelle : recherche emploi.

(23) 2016-2017 : **Laure Glé** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec C. Thomazo) : « Evolutions paléoenvironementale et paléoclimatique au passage Carbonifère-Permien : l'apport des environnements continentaux lacustres du Massif Central ». Situation actuelle : enseignement des SVT dans le secondaire.

(24) 2016-2017 : **Mathilde Mercuzot** (M2 Géobiosphère co-encadrement avec C. Durlet) : « Evolution du cycle du carbone au Pliensbachien : comparaison des marges sud et nord téthysiennes ». Situation actuelle : doctorante à l'Université de Rennes 1.

(25) 2017-2018 : **Pauline Corentin** (M2 SP2G co-encadrement avec J-F Deconinck) : « Etude sédimentologique et minéralogique de l'Albien des forages Andra FAVL au nord du Bassin de Paris ». Situation actuelle : doctorante à l'Université Bourgogne Franche-Comté.

(26) 2017-2018 : **Lucie Tupinier** (M2 SP2G co-encadrement avec Edouard Ravier, Le Mans et Mathieu Martinez, Rennes) : « Analyse spectrale de la susceptibilité magnétique et minéralogie argileuse des dépôts de black-shales de la Vaca Muerta (Basin de Neuquén) ». Situation actuelle : stagiaire chez INGEN innovations pour les Géosciences.

- **Encadrements de stage de recherche de Master 1:**

(1) 1999-2000 : **Mbina Mbina** (Maitrise STU Lille1, co-encadrement avec M. Dubois) : « Etude pétrographique et analyse des inclusions fluides dans un niveau d'extension régionale à sulfate et carbonate et dans des nodules minéralisés (Terres Noires du Bassin Subalpin) ».

(2) 2000-2001 : **Dorothée Manteau** (Maitrise STU Lille1, co-encadrement avec N. Tribovillard) : « Evolution de paramètres sédimentaires au passage Oxfordien inférieur - Oxfordien moyen : les Terres Noires du Bassin du Sud-Est de la France ».

(3) 2003-2004 : **Nazik Alfeddy** (M1 Géobiosphère, co-encadrement avec C. Durlet) : « Caractérisation minéralogique et géochimique de dépôts volcaniques et/ou hydrothermaux dans les séries marines du Lias et du Dogger du Haut Atlas Marocain ».

(4) 2004-2005 : **Stéphanie Lasalle** (M1 Géobiosphère) : « Caractérisation minéralogique d'une bentonite de l'Oxfordien moyen : approche typologique des zircons ».

(5) 2006-2007 : **Chloé Morales** (M1 Géobiosphère) : « Enregistrement et caractérisation des flux terrigènes et du volcanisme explosif au Jurassique Supérieur Ile de Skye (Ecosse) ».

(6) 2007-2008 : **Alexandra Bouilloux** (M1 Géobiosphère) : « Etude sédimentologique et minéralogogique de l'Oxfordien moyen-supérieur: secteur de Flavignerot (Bourgogne) ».

(7) 2007-2008 : **Aurélie Boichut** (M1 AGES, co-encadrement avec C. Petit) : « Caractérisation minéralogique des sédiments du lac d'Antre (Jura, France): Implication de l'impact anthropique ».

(8) 2007-2008 : **Thomas Chevallier** (M1 Géobiosphère, co-encadrement avec F. Monna) : « Etude de l'enregistrement du volcanisme explosif au Jurassique en Europe de l'Ouest par l'analyse statistique des données géochimiques ».

(9) 2008-2009 : **Delphine Triquet** (M1 Géobiosphère) : « Evolution du flux terrigène au Bajocien dans le Sud du Bassin de Paris: étude minéralogique et géophysique de la coupe de Pouillenay (Côte d'Or) ».

(10) 2009-2010 : **Aurélie Lefèvre** (M1 Géobiosphère) : « Caractérisation des argiles liasiques de l'Est du Bassin de Paris: rôle de la diagenèse et des paléoenvironnements ».

(11) 2010-2011 : **Alexia Jaugey** (M1 Géobiosphère) : « Minéralogie des argiles dans les dépôts du Sinémurien des coupes de Mandelot (21) et Créot (71) ».

(12) 2011-2012 : **Gérald Mouedi** (M1 Géobiosphère) : « Message terrigène au passage Oxfordien Kimméridgien : les coupes de Staffin et Flodigarry de l'Ile de Skye (Ecosse) ».

(13) 2011-2012 : **Harmonie Staebler** (M1 Géobiosphère, co-encadrement avec C. Lézin) : « Analyse des flux terrigènes et de la micropaléontologie à la transition Pliensbachien/Toarcien à partir de coupes des Grands Causses et du Quercy ».

(14) 2014-2015 : **Cédric Bailly** (M1 Géobiosphère, co-encadrement avec P.Y Collin) : « Caractérisation géochimique organique et inorganique de la transition callovien-oxfordien dans le bassin subalpin ».

(15) 2015-2016 : **Myriam Ferrand** (M1 Géobiosphère co-encadrement avec C. Durlet) : « Caractérisation minéralogique et géochimique (ICP-MS et XRF) de tonsteins des bassins stéphano-permiens du Massif Central ».

(16) 2015-2016 : **Igor Girault** (M1 Géobiosphère co-encadrement avec C. Durlet) : « Caractérisation isotopique et élémentaire des rostres de bélemnites du Pliensbachien-Toarcien du forage A901 de Montcornet (Aisne) ».

(17) 2016-2017 : **Pauline Corentin** (M1 Géobiosphère co-encadrement avec J.F. Deconinck et C. Durlet) : « Caractérisation minéralogique et géochimique du Pliensbachien de la coupe de Villegusien-le-Lac (Haute-Marne) ».

(18) 2017-2018 : **Eole Paulin** (M1 SP2G co-encadrement avec O. Mathieu et J. Schnyder UPMC) : « Caractérisation du $\delta^{13}C$-$\delta^{15}N$ de la MO et des palynofaciès d'échantillons riches en MO du jurassique supérieur d'Ouzbékistan ».

- **Autres encadrements scientifiques :**

En dehors des stages de master, j'ai également assuré l'encadrement de stages de recherche de deuxième et troisième années:

(1) 2007-2008 : **Ludivine Sauvage** (L2 STE, stage recherche en laboratoire co-encadré avec E. Pucéat) : « Signal isotopique de coquilles d'huîtres de l'Oxfordien moyen, Staffin bay, Ile de Skye ».

(2) 2009-2010 : **Xavier Mangenot** (L1-L2 STE) : « Caractérisation de bentonites et lithofacièslithofacies associés du bassin de Barmer (Rajasthan, Inde) ».

(3) 2009-2010 : **Pierre-Alexandre Teboul** (L2 STE, co-encadré avec G. Gand) : « Caractérisation pétrographique et minéralogique de cinérites Permiennes du bassin de Lodève (Hérault-France) ».

(4) 2010-2011 : **Emeline Arnoux** (L2 STE) : « Caractérisation de niveaux de gores des schistes bitumineux de l'Autunien de Muse ».

(5) 2011-2012 : **Adeline Roche** (L2 STE, co-encadré avec J.F. Deconinck et Beicip-Franlab) : « Etude pétrographique de grés réservoirs paléozoïques d'Algérie ».

(6) 2012-2013 : **Marion Auxerre** (L3 STE) : « analyse minéralogique des bentonites jurassiques de Skye ».

(7) 2012-2013: **Laure Glé** (L3 BG) : « Etude du forage d'Igornay et caractérisation minéralogiques des gores autuniens d'Igornay et Saint-Léger du Bois ».

(8) 2012-2013: **Irvin Charpentier** (L2 STE) : « Caractérisation minéralogique des argiles de Saïda (Algérie) ».

(9) 2012-2013: **Thomas Emin** (L2 STE) : « Caractérisation minéralogique des argiles du Maastrichtien de forages du bassin Danois ».

(10) 2013-2014: **Maxence Collin** (L2 STE) : « Caractérisation des argiles de la chaine septentrionale des Carpathes (Pologne) au cours de l'Oxfordien-Kimméridgien ».

(11) 2013-2014: **Elodie Robert** (L2 STE) : "Caractérisation pétrographique et minéralogique de tuffites et laves jurassiques des Carpathes orientales (Ukraine)".

(12) 2013-2014: **Igor Girault** (L2 STE) : « Signal isotopique du Callovo-Oxfordien à partir des données des argiles de Saïda (Algérie) et de bélemnites de Jaisalmer (Inde) et du sud-est de la France (Lazer, La voulte-sur-Rhône) ».

(13) 2013-2014: **Régis Deheul** (L2 STE) : « Signal isotopique du Callovo-Oxfordien à partir des données du sud-est de la France (La voulte-sur-Rhône) ».

(14) 2013-2014: **Sofia El Meknassi** (L3 STE) : « Etude des argiles du site de Cap Verde au cours de l'OAE2 (Cénomanien) ».

(15) 2015-2016: **Anthony Raclot** (L2 STE) : « Etude des argiles du secteur de Bénia (Tiaret, Algérie Occidentale) au passage Pliensbachien-Toarcien ».

(16) 2016-2017: **Justine Blondet** (L2 STE) : « Caractérisation géochimique ($\delta^{13}C_{org}$) de la matière organique de la transition Pliensbachien-Toarcien du forage de Montcornet ».

(17) 2017-2018 : **Clémentine Mattera** (L2 ST) : « Etude d'un horizon à analcimolite de l'Autunien supérieur (Formation de Millery) du bassin d'Autun ».

III. Programmes de recherche scientifiques et industriels financés

2004 : Programme ECLIPSE II « Modifications biotiques et accumulation de la matière organique en réponse aux changements climatiques : exemples jurassiques (Toarcien, Jurassique supérieur) », (Participation à hauteur de 20%, porteur P. Neige, 6000 €).

2004-2005 : Convention de recherche avec l'IFP (convention n°29161) « Caractérisation des hiatus dans les séries sédimentaires » (porteur P. Pellenard, 9000€).

2005 : Programme RELIEF DE LA TERRE GLACIO-EROS « Vitesse d'érosion des systèmes glaciaires : Quantification des vitesses d'érosion glaciaire et influence des facteurs de contrôle (lithologie et climat) sur les modalités et les bilans de l'érosion glaciaire » (participation à hauteur de 10%, porteur projet : J.F. Buoncristiani).

2005-2007 : Convention de recherche avec l'ANDRA (n°032831) « Datation des zircons du niveau bentonitique échantillonné dans le puits principal » (porteur P. Pellenard, 16 400 €).

2008-2012 : ANR Astronomical Time Scale for the Cenozoic and Mesozoic (ASTM-CM), (participation à hauteur de 30%, porteur J. Laskar, IMCCE, 35000 € pour l'équipe partenaire de Dijon) : « cyclostratigraphie à partir des paramètres terrigènes (susceptibilité magnétique, gamma-ray, minéraux argileux) portés par les sédiments dans des séries sédimentaires mésozoïques ».

2010 : Projet FORPRO - TAPSS « Conditions paléoenvironnementales et minéralogie magnétique dans l'intervalle Domérien supérieur - Toarcien inférieur » (porteur C. Lézin 14 000€; participation à hauteur de 10%).

2011 : Convention de recherche avec l'ANDRA (D.RP.0UNB.11.0001) « Caractérisation des propriétés pétrophysiques, minéralogiques et géochimiques des calcaires du Kimméridgien-Tithonien (Calcaires du Barrois) de la ZIRA » (porteur P. Pellenard, 18 000€).

2012 : Convention de recherche avec l'ANDRA (C.NT.0UNB.12.0001.A) « L'évolution du cycle du carbone et des paléotempératures à la transition Callovien-Oxfordien » (porteur P. Pellenard, 3000€).

2013 : Convention de recherche avec l'ANDRA, « Caractérisation géochimique ($\delta^{13}C$) du Callovo-Oxfordien des forages EST433 et EST413 : comparaison avec le bassin subalpin », (porteur P. Pellenard, 4000€).

2012-2017 : ANR AnoxSea, (participation à hauteur de 30%, porteur: E Pucéat, Biogéosciences, 175 100 € pour le partenaire Dijon) : « rôle de l'altération continentale à partir de l'étude des assemblages argileux ».

2014 : Projet INSU INTERRVIE et SRO OSU THETA (porteur: E. Fara, Biogéosciences, 16 600 €). « Etude intégrée des processus à l'origine d'un Lagerstätte: taphonomie, géochimie et paléoécologie du Membre Romualdo (Formation Santana, Crétacé du Brésil) ».

2014 : Projet SRO OSU THETA « Analyse de la variabilité saisonnière de la composition minéralogique des aérosols désertiques à Dédougou au Burkina Faso » (porteur N. Martiny, 6000 €).

2014-2016 : Projet TOTAL « les carbonates du Jurassique moyen/Supérieur d'Ouzbekistan-Tadjikistan (porteurs M.F. Brunet, E. Barrier, J. Schnyder, R. Bourillot, F. Fürsich, 10 000 €).

2015-2016 : Projet TOTAL-Angola « Etude des paléobassins versants de la marge Sud Angola (Source to Sink): caractérisation des différents facteurs de contrôle des réservoirs offshores » (porteur M. Guiraud, Biogéosciences, 25 000 €).

2016 : Convention de recherche avec l'ANDRA sur « l'analyse minéralogique et géochimique du Pliensbachien-Toarcien du forage A901 (Montcornet) », (porteur P. Pellenard, 10 000 €).

2016 : projet de recherche INSU/SYSTER sur « les bassins permiens nord Massif Central » (porteur S. Bourquin, 5000 €).

2017 : projet de recherche INSU/SYSTER sur « l'évolution du cycle du carbone au Pliensbachien : comparaison des marges sud et nord-téthysiennes », (porteur P. Pellenard, 8000 €).

2017 : projet de recherche "*Expression of orbital climate change in the Late Cretaceous: toward an astronomical time scale in the Mesozoic*" (porteur N. Thibault, Univ. Copenhague, 400 000 €).

2018 : projet de recherche INSU/SYSTER « Apports de la Géochimie à la reconstitution du signal climatique des bassins Carbonifère – Permien du Massif Central » (porteur A.C. Pierson-Wickmann, 6000€).

2018 : Projet SRO de l'OSU TETHA « DATAPERM : Datation radio-isotopique du Permien continental du Massif Central et caractérisation du volcanisme en contexte tardi-orogénique » (porteur P. Pellenard, 2500€).

Des contrats ponctuels avec des industriels comme Beicip-Franlab, Cambridge Carbonates Ldt et Hydrogeotechnique ont également été conduits sur la caractérisation pétrographique de grés réservoirs ou la caractérisation minéralogique à des fins géotechniques.

IV. Missions scientifiques depuis 2004

Sont listées ci-dessous les principales campagnes de terrain et missions scientifiques menées dans le cadre de mes activités de recherche depuis mon recrutement :

2004 : Mission en Marches-Ombrie (Italie) : caractérisation des hiatus dans les séries sédimentaires Jurassiques (collaboration avec F. Cecca, C. Durlet, J.F. Deconinck).

2004 : Mission dans le Haut-Atlas (Amellago, Maroc) : étude sédimentologique et géochimique de la série Liasique (collaboration avec C. Durlet, A. Pierre, P. Neige, L. Le Callonnec).

2004 : Mission dans le bassin du Sud-Est (Beauvoisin, Trescléoux, France) : signature géochimique ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) des marnes des Terres Noires (collaboration avec H. Weissert, S. Bernasconi, B. Louis-Schmidt B., P.Y. Collin, D. Fortwengler).

2005 : Mission dans le bassin du Sud-Est (Saint-Pierre d'Argençon, Savournon, Thuoux) : identification de hiatus discret dans les séries argileuses (collaboration avec D. Fortwengler, D. Marchand, encadrement de R. Gaspard).

2006 : Campagne de terrain à Pagny-sur-Meuse (Bassin de Paris, France) : études sédimentologique, minéralogique et géochimique des calcaires et marnes oxfordiennes et kimméridgiennes (collaboration avec B. Vincent, encadrement de B. Brigaud).

2006 : Mission à Staffin Bay (Ile de Skye, Ecosse) : paléovolcanisme et cyclostratigraphie de la série callovo-oxfordienne boréale (collaboration avec B. Galbrun, D. Marchand).

2007 : Campagne de terrain dans les Causses (France) : étude de la coulée volcanique des Vigne et des paléoenvironnements associés (collaboration avec C. Durlet, encadrement de A. Bonin).

2007 : Campagne de terrain en Normandie (Cap de la Hève) et dans le Boulonnais : étude géochimique de coquilles d'huitres, rostres de bélemnites et dents de poissons du Kimméridgien-Tithonien (collaboration avec J.F. Deconinck, C. Fesneau, encadrement de V. Ferret).

2007 : Mission dans le Haut-Atlas central du Maroc (Bou Oumerdoul, Amellago) : étude minéralogique (argiles) et géochimique ($\delta^{13}C$, $\delta 18O$) du passage Pliensbachein/Toarcien, (colloboration avec C. Durlet et E. Pucéat, encadrement de la thèse de G. Dera).

2008 : Campagne de terrain en Ardèche (La Voulte-sur-Rhône) : étude cyclostratigraphique du passage Jurassique moyen/supérieur à partir du gamma-ray spectral (collaboration avec D. Fortwengler, S. Charbonnier, encadrement de S. Sautonie).

2008 : Campagne de terrain à la Charce - Vergons (Haute Alpes) : étude cyclostratigraphique de l'Hauterivien (collaboration avec J.F. Deconinck).

2008: Mission en Italie du Nord-Est (Trentino Alto-Adige) : étude des bentonites de l'Ammonitico Rosso Veronese (collaboration avec L. Martire, encadrement de F. de Oliveira Ramalho).

2009 : Mission à Rio Argos (Murcie, domaine Subbétique, Sud-Est Espagne) : cyclostratigraphie de l'Hauterivien, (collaboration avec J.F. Deconinck et L. Riquier, encadrement de la thèse de M. Martinez).

2009 : Campagne de terrain dans le Sud-Est (bassin vocontien, La Charce) : cyclostratigraphie du Valanginien, (collaboration avec J.F. Deconinck et F. Monna, encadrement de la thèse de M. Martinez).

2010 : Campagne de terrain dans le Sud-Est (bassin vocontien, Angles) : cyclostratigraphie du Valanginien, (encadrement de la thèse de M. Martinez).

2010 : Campagne de terrain dans le bassin de Lodève et Graissessac : études des cinérites du Permien (collaboration avec G. Gand, J. Galtier, G. Garric, encadrement de X. Mangenot et P.A. Teboul).

2010 : Campagne de terrain à Therdonne (Bassin de Paris): étude sédimentologique et minéralogique du passage Paléocène-Eocène (collaboration avec F. Quesnel, C. Dupuis, encadrement de N. Breillat).

2010 : Mission dans le bassin d'Hanovre (Allemagne): cyclostratigraphie du Crétacé inférieur (collaboration avec J. Mutterlose, encadrement de la thèse de M. Martinez).

2011 : Campagne de terrain dans le Sud-Est (bassin vocontien, Vergol) : cyclostratigraphie du Valanginien (encadrement de la thèse de M. Martinez).

2011 : Mission sur l'Ile de Skye (Flodiggary, Staffin) : étude des dépôts de l'Oxfordien et du Kimméridgien sur le site potentiel du GSSP Kimméridgien (collaboration avec F. Monna).

2011 : Campagne de terrain dans l'Est du Bassin de Paris sur les calcaires du Barrois (collaboration avec P. Landrein, B. Brigaud, C. Durlet, encadrement de M. Gigoux, J.B. Regnet).

2011 : Campagne de terrain dans le bassin vocontien (Serre-Chaitieu, Sud-Est France): étude cyclostratigraphique de l'Aptien (collaboration avec J.F. Deconinck, encadrement de J. Ghirardi).

2012 : Campagne de terrain dans les Causses (Suèges, Caylus) : étude paléoenvironnementale et minéralogique du passage Pliensbachien/Toarcien (collaboration avec C. Lézin et B. Andreux, encadrement de H. Staebler).

2012 : Campagne de terrain à Muse (Morvan) : étude des niveaux de gores de la découverte de Muse (collaboration avec G. Gand, D. Chabard, encadrement de E. Arnoux).

2012 : Campagne de terrain dans le bassin du sud-est (Propriac-Beauvoisin, Thuoux, La Voulte-sur-Rhône) : étude géochimique des Terres Noires au cours du Callovien (collaboration avec D. Fortwengler, encadrement de M. Cornuault).

2012 : Campagne de terrain dans le bassin du sud-est : étude des bentonites de l'aptien (collaboration avec J.F. Deconinck, encadrement de C. Continanza).

2013 : Campagne de terrain à Tercis-les-bains (bassin Aquitaine, sud-ouest France): étude minéralogique du Campanien (collaboration avec J.F. Deconinck, encadrement d'E. Chenot).

2014 : Mission en Lombardie (coupe de la Breggia, frontière Suisse-Italie) : étude de bentonites au passage Jurassique-Crétacé (collaboration avec D. Bernoulli).

2014 : Campagne de terrain à Lazer (bassin du Sud-Est) : étude stratigraphique intégrée dans le cadre d'un GSSP Oxfordien (collaboration avec B. Galbrun, S. Boulila, P.Y. Collin, J. Thierry, D. Fortwengler).

2014 : Mission dans le Dorset (Sud Angleterre) : visite des coupes de Redcliff point dans le cadre de la définition du GSSP Oxfordien (collaboration avec B. Galbrun, S. Gardin, D. Fortwengler, C. Chateau).

2014 : Mission dans les Hautes-Alpes (Serre-Ponçon) pour étudier le Pliensbachien inférieur (collaboration avec J.L Dommergues, encadrement de C. Bougeault).

2015 : Mission dans le bassin de Tremp (Espagne) : Caractérisation minéralogique des formations du Maastrichtien terminal à l'Eocène inférieur du bassin de Tremp (Pyrénées espagnoles) : paléoenvironnement et diagenèse (collaboration avec J.F. Deconinck, encadrement de R. Bachelet).

2016 : Mission dans le Haut-Atlas marocain : sédimentologie et chemostratigraphie de la série sédimentaire du Pliensbachien inférieur (collaboration avec C. Durlet, T. Saucède, B. Lathuilière, R. Martini, I. Lazar).

2016 : Mission dans le bassin subalpin (Rosans, Col de Paluel) : sédimentologie (caractérisation des argiles, gamma-ray spectral) et cyclostratigraphie de l'Albien supérieur (collaboration avec J.F. Deconinck, encadrement de M. Ferrand).

2016 : Mission dans le Haut-Atlas marocain : sédimentologie et chimiostratigraphie de la série sédimentaire du Pliensbachien supérieur, (collaboration avec C. Durlet, T. Saucède et C. Meister, encadrement de M. Mercuzot).

2017 : Mission dans le bassin de l'Aumance pour l'étude des séries stéphano-permiennes (collaboration avec S. Bourquin, L. Beccaletto, A.C. Pierson-Wickman, C. Ducassou, P. Debriette dans le cadre de la thèse de M. Mercuzot).

2018 : Mission dans le Morvan pour la datation des roches éruptives permiennes du secteur de Montreuillon (collaboration avec G. Gand, M. Durand, S. Bourquin, L. Beccaletto, dans le cadre du post-doctorat de C. Ducassou).

2018 : Mission dans le bassin d'Autun pour l'étude du Permien (collaboration avec G. Gand, S. Bourquin, L. Beccaletto, C. Thomazo, P. Sans-Jofre, F. Fluteau dans le cadre de la thèse de M. Mercuzot).

V. Valorisation de la recherche et distinctions

Manifestations grand public

Conférence « Volcanisme et Climat : la part du volcanisme explosif » à la Société Minéralogique et Paléontologique de Dijon, 2007

Participation à la « Nuit des chercheurs 2008 », septembre 2008, Dijon

Interviews pour France3 Bourgogne et Radio Cultures Dijon, 2008

Participation à la « Nuit des chercheurs 2009 » Septembre 2009, Dijon

Réalisation d'une vidéo dans le cadre de la nuit des chercheurs 2009: http://www.dailymotion.com/video/xtbyr8_pierre-pellenard-geologue_school

Conférence « Volcanisme et Climat » à la Société linnéenne de Lyon - Groupe de Roanne, 2010, Roanne

Participation à la « Nuit des chercheurs 2012 » septembre 2012, Dijon

Réalisation d'une vidéo dans le cadre de la nuit des chercheurs 2012 : http://www.dailymotion.com/video/xtbyr8_pierre-pellenard-geologue_school

Conférence « Des roches aux climats du passé » à la Société linnéenne de Lyon - Groupe de Roanne, 2015, Roanne

Conférence dans le cadre des journées nationales de la Fédération Française des Amateurs de Paléontologie et de Minéralogie : « La stratigraphie de l'Autunien réévaluée par le volcanisme : l'exemple du bassin d'Autun », 27 Mars 2017, Dijon

Conférence lors des journées scientifiques de la SGF sur l'échelle des temps géologique : « Ages radio-isotopiques et temps géologique », 22 Novembre 2017, Paris

Publications liées à la diffusion scientifique

THIVENT V., GARCIA J.P., **PELLENARD P.**, HANTZPERGUE P. (2007). Les couches géologiques. *Bac to Basics, La Recherche*, n°405, pp. 75-78.

BRIGAUD, B., DECONINCK, J.-F., DURLET, C., **PELLENARD, P**., THIERRY, J., TROUILLER, A. AND VINCENT, B. (2009). Le stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes. *uB Sciences*, 4**.** 111-121.

PELLENARD, P., BRIGAUD, B., DERA, G., NEIGE, P., (2014). Quoi de neuf au Jurassique en France? *Géologues*, 180, 53-58.

COLOMBIE, C., SCHNYDER, J., **PELLENARD, P**., SAUCEDE T. (2017). Excursion du GFEJ 2017 dans les Charentes. *Géochronique*, 144, 6.

En cours :
Participation à la rédaction d'un ouvrage sur le stratotype Sinémurien (Coordinateur: P. Neige & J.L. Dommergue, Univ. Bourgogne).

Participation à la rédaction d'un ouvrage sur le stratotype Autunien (Coordinateur: S. Charbonnier, J.S. Steyer, MNHN).

Participation à la rédaction d'un ouvrage sur le GSSP Valanginien/Hauterivien (Coordinateur: M. Company, Univ. Grenade).

Distinctions et Prix :

Prime d'Excellence Scientifique (2011-2014)

Prime d'Encadrement Doctorale et de Recherche (2015-2018)

VI. Production scientifique

Type de publications: A = revues internationales à comité de lecture (ACL); B = revues nationales à comité de lecture non indexées WoS (ACLN), C autres publications sans comité de lecture (livret-guides, short-papers et articles de vulgarisation, ASCL).

Les noms soulignés correspondent aux étudiants encadrés en doctorat, les noms soulignés et en italique aux étudiants encadrés en master 2.

Publications rang A (ACL) : 37 ; publications rang B (ACLN) : 18 ; autres publications C (ASCL) : 10

Actes de colloque : 136

Citation index : 1294 (Google Scholar), 896 (Wos)

H-index : 21 (Google Scholar), 17 (WoS)

Articles publiés

1998

B01 **PELLENARD** P.E., THIRY-BASTIEN P., THIERRY J., VINCENT B. (1998). Approche sédimentologique du Bajocien supérieur-Bathonien inférieur du nord-ouest de la Bourgogne (sud-est du Bassin de Paris) : dynamique sédimentaire et reconstitution paléogéographique d'un secteur de plate-forme carbonatée péri-téthysienne. *Géol. France*. 1, 21-38.

1999

A01 **PELLENARD** P., DECONINCK J.F., MARCHAND D., THIERRY J., FORTWENGLER D., VIGNERON G. (1999). Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du Bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 328, 807-813 (IF=1.401).

2000

B02 DECONINCK J.F., AMEDRO F., ROBASZYNSKI F, **PELLENARD** P., RECOURT P. (2000). Influences détritiques et volcaniques sur la minéralogie de la fraction argileuse des formations crayeuses traversées par le forage de Poigny (projet *craie* 700). Résultats préliminaires. *Bull. Inf. Bass. Paris*, Vol. 37, n°2, p. 107-111.

C01 ATROPS F., BOUCHETTE F., DECONINCK J.F., FORTWENGLER D., GAILLARD C., MARCHAND D., MOUSSINE-POUCKINE A., **PELLENARD** P., SEGURET M., THIERRY J. (2000). Le Jurassique supérieur du bassin du sud-est: biostratigraphie, cyclostratigraphie, sédimentologie et paléoécologie. Données récentes et nouvelles interprétations. *Groupe Français d'Etude du Jurassique, excursion 2000, Livret-guide Alexis Moussine-Pouchkine & Frédéric Bouchette (Eds)*, 15-17 septembre 2000, p81-88.

2003

A02 **PELLENARD** P., DECONINCK J.F., HUFF W.D., THIERRY J., MARCHAND D., TROUILLER A. (2003). Characterisation and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits of the Paris Basin and the South-Eastern Basin of France. *Sedimentology*, 50, 6, 1035-1060 (IF=2.611).

B03 GODET A., DECONINCK J.F., AMEDRO F., DRON P., **PELLENARD** P., ZIMMERLIN I., (2003). Enregistrement sédimentaire d'événements volcaniques dans le Turonien du Nord-Ouest du Bassin de Paris. *Ann. Soc. Géol. Nord*, 10, 147-162.

C02 **PELLENARD** P. (2003). Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France. *Soc. Géol. Nord, Publication* n°31, 362 p.

C03 **PELLENARD** P., DECONINCK J-F., (2003). Caractérisation et corrélation de marqueurs stratigraphiques (bentonites) de très haute résolution dans le Callovo-Oxfordien argileux. Chapitre 4.1 - Bilan des Etudes et Travaux 2002, (c) – *Les Editions Stratégiques ANDRA 2003,* n°229.

2004 (publications post-recrutement)

A03 FOUCHE O., WRIGHT H., LE CLEAC'H J.M., **PELLENARD** P. (2004). Fabric control on strain and rupture of heterogeneous shale samples by using a non-conventional mechanical test. *Applied Clay Science,* 26, 367-387 (IF=2.34).

2005

A04 DECONINCK J.F., AMEDRO F., BAUDIN F., GODET A, **PELLENARD** P., ROBASZYNSKI F., & ZIMMERLIN I. (2005). Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian - Campanian chalks from the east of the Paris Basin. *Cretaceous Research, 26,* 171-179 (IF=1.630).

2006

A05 **PELLENARD** P., DECONINCK J.F. (2006). Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes rendus Geosciences*, 338, 854-866 (IF=1.401).

B04 GUILLOT F., LASALLE S., DECONINCK J.F., **PELLENARD** P., AVERBUCH O., PAQUETTE J.L., HERBOSCH A., DEVLEESHOUVER W. (2006). Typologie du zircon des bentonites du Frasnien (carrière du Lion, Belgique) : utilité avant la datation U-Pb. *Géologie de la France*, 1-2, 59-63.

2007

A06 LOUIS-SCHMIT B., RAIS P., BERNASCONI S., **PELLENARD** P., COLLIN P.Y., WEISSERT H. (2007). Towards a carbonate world: the Oxfordian turning point in the marine carbon cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology* 248, 459-472 (IF=2.745).

C04 THIVENT V., GARCIA J.P., **PELLENARD** P., HANTZPERGUE P. (2007). Les couches géologiques. *Bac to Basics, La Recherche*, nº405, pp. 75-78.

2008

A07 *BRIGAUD B.*, PUCEAT E., **PELLENARD** P., VINCENT B., JOACHIMSKI M. (2008). Climatic fluctuations and seasonality during the Late Jurassic (Oxfordian-Early Kimmeridgian) inferred from d18O of Paris Basin oyster shells. *Earth and Planetary Science Letters, 273, 1-2, 58-67* (IF=4.349).

B05 FERRY S., **PELLENARD** P., COLLIN P.Y., THIERRY J., MARCHAND D., DECONINCK J.F., ROBIN C., CARPENTIER C., DURLET C., CURIAL A. (2008). Synthesis of recent stratigraphic data on Bathonian to Oxfordian deposits of the eastern Paris basin. *Mém. Soc. Géol. France*, 2007, n°178, pp 37-57.

C05 THIERRY J., BRIGAUD B., CARPENTIER C., **PELLENARD** P. (2008). L'environnement sédimentaire du laboratoire Andra du site de Bure (Meuse/Haute-Marne). *Association des Géologues du Bassin de Paris. Journées d'Automne 4-5 Octobre 2008. Livret-guide* 1-48pp.

2009

A08 DERA G., **PELLENARD** P., NEIGE P., DECONINCK J.F., PUCEAT E., DOMMERGUES J.L. (2009). Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 271, 39-51* (IF=2.745).

A09 FESNEAU C., DECONINCK J.F., **PELLENARD** P., REBOULET S. (2009). Evidence of aerial volcanic activity during the Valanginian along the northern Tethys margin *Cretaceous Research, 30,* 533-539 (IF=1.630).

A10 DERA G., PUCEAT E., **PELLENARD** P., DELSATE D., JOACHIMSKI M. M., REISBERG L., NEIGE P., MARTINEZ M. (2009). Water mass exchanges in the NW Tethys and variations of seawater temperatures throughout the Early Jurassic: new evidences from neodymium and oxygen isotope data of fish teeth and belemnites. *Earth and Planetary Science Letters, 286, 198-207* (IF=4.349).

C06 BRIGAUD, B., DECONINCK, J.-F., DURLET, C., **PELLENARD**, P., THIERRY, J., TROUILLER, A. AND VINCENT, B. (2009). Le stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes. *uB Sciences*, 4. 111-121.

2010

A11 DERA G., NEIGE P., FARA E., DOMMERGUES J.L., FARA E., LAFFONT R., **PELLENARD** P. (2010). High-resolution dynamics of Early Jurassic marine extinctions: the case of Pliensbachian-Toarcian ammonites (Cephalopoda). *Journal of the Geological Society*, 167, 21-33 (IF=2.58).

2011

A12 DERA G., BRIGAUD B., MONNA F., LAFFOND R., PUCEAT E., DECONINCK J.F, **PELLENARD** P., JOACHIMSKY M., DURLET C (2011). Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. *Geology*, 39, 215-218 (IF=4.087).

C07 **PELLENARD**, P., DECONINCK, J. F., FORTWENGLER, D., MARCHAND, D., MONNA, F., & MARTIRE, L. (2010). Upper Jurassic Explosive Volcanic Events from Tethyan and Boreal Domains: Geodynamic and Stratigraphic Consequences. In Marine and non-marine Jurassic. *Short papers for the 8th International Congress on the Jurassic System - Marine and non-marine Jurassic, August 9-13, Shehong of Sichuan, China, 2010. Earth Science Frontiers, Special Issue*, 17: 364-365.

2012

A13 *MARTINEZ, M.*, **PELLENARD**, P., DECONINCK, J.-F., MONNA, F., RIQUIER, L., BOULILA, S., *MOIROUD, M.* AND COMPANY, C. (2012). An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Rio Argos, Spain). *Cretaceous Research*, 36, 106-115 (IF=1.630).

A14 *CHARBONNIER G.*, PUCÉAT, E., BAYON, G., DESMARES D., DERA, G., DURLET, C. DECONINCK, J.F., AMÉDRO F., GOURLAN A.T., **PELLENARD P.**, BOMOU, B. (2012). Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas: Testing the potential of Fe–Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99, 39-56. (IF=3.884).

A15 *MOIROUD, M.*, MARTINEZ, M., DECONINCK, J.F., MONNA, F., **PELLENARD**, P., RIQUIER, L., COMPANY, M. (2012). High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: Example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). *Sedimentary Geology*, 282, 336-346. (IF=1.802).

2013

A16 LEZIN, C., ANDREU, B., **PELLENARD**, P., BOUCHEZ, J.L., EMMANUEL, L., FAURE, P., LANDREIN, P. (2013). Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. *Chemical Geology*, 341, 1-15. (IF=3.154).

A17 MARTINEZ, M., DECONINCK, J.F., **PELLENARD**, P., REBOULET, S., RIQUIER, L. (2013). Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,376, 91-102.* (IF=2.745).

A18 GAND, G., GALTIER, J., GARRIC, J., TEBOUL, P.A., **PELLENARD**, P. (2013). Discovery of an Autunian macroflora and lithostratigraphic re-investigation on the western border of the Lodève Permian basin (Mont Sénégra, Hérault, France). Paleoenvironmental implications. *Comptes Rendus Palevol*, 12, 69-79. (IF=1.01).

A19 **PELLENARD**, P., NOMADE, S., MARTIRE, L., *DE OLIVEIRA RAMALHO, F.*, MONNA, F., GUILLOU, H. (2013). The first 40Ar–39Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic. *Geol. Mag., 150, 6, 1136-1142. (*IF=2.27).

A20 HERMOSO, M., MINOLETTI, F., & **PELLENARD**, P. (2013). Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. *Climate of the Past, 9*, 2703-2712. (IF=3556).

B06 **PELLENARD** P. (2013). Workshop on the base of the Oxfordian Stage in the Subalpine Basin, France, 30th September to 2nd October 2013. *Volumina Jurassica* 2013, XI: 167–172.

C08 FORTWENGLER D., MARCHAND D., **PELLENARD** P., THIERRY J., CHATEAU-SMITH C. (2013). Integrated stratigraphy of some key Callovian-Oxfordian boundary sections in South-East France. Contribution to the choice of the Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) of the Oxfordian Stage. *Groupe Français d'Etude du Jurassique 2013, field guide book: 1-78. Oxfordian GSSP Workshop 30th September–2nd October 2013*.

2014

A21 DECONINCK J.F., CRASQUIN S., BRUNEAU, L., **PELLENARD**, P., BAUDIN, F., FENG, Q. (2014) Diagenesis of clay minerals and K-bentonites in Late Permian/Early Triassic sediments of the Sichuan Basin (Chaotian section, Central China). *Journal of Asian Earth Sciences*, 81, 28-37. (IF=2.379).

A22 **PELLENARD**, P., *TRAMOY, R.*, PUCÉAT, E., HURET, E., MARTINEZ, M., BRUNEAU, L., THIERRY, J. (2014). Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle-Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France). *Marine and Petroleum Geology*, 53, 30-43. (IF=2.111).

A23 HERMOSO, M., & **PELLENARD**, P. (2014). Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 399, 385-393. (IF=2.745).

A24 **PELLENARD** P., Fortwengler F., Marchand D., Thierry J., Bartolini A., Boulila S., Collin P.Y, Enay R., Galbrun B., Gardin S., Huault V., Huret E., Martinez M., Chateau Smith C. Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine basin (SE France). *Volumina Jurassica*, XII (1), 1-44. (IF=1.00)

A25 *GHIRARDI J.*, DECONINCK J.F., **PELLENARD**, P., MARTINEZ, M., BRUNEAU, L., AMIOTTE-SUCHET, P., 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). *Newsletter on Stratigraphy*, 47(3, 247-262). (IF=3.20).

B07 GAND, G., STEYER S., CHABARD, D., **PELLENARD**, P., *GLE, L.* & VAN WAVEREN I. (2014) Etudes géologiques 2013 et projets 2014 sur l'Autunien du Bassin d'Autun. *Bull. Soc. His. Nat. Autun*, 206, 7-20.

B08 GAND, G., STEYER S., **PELLENARD, P.**, BETHOUX, O., ODIN, G., ROUCHON, V., VAN WAVEREN I., PLOEG de G., CHABARD, D. (2015) Le stratotype Autunien (Permien) du bassin d'Autun: résultats préliminaires des travaux réalisés en 2014 sur les niveaux de la couche de Muse (Saône-et-Loire). Bull. Soc. His. Nat. Autun, 207, 12-31.

B09 *GLE, L.*, **PELLENARD, P.**, GAND, G. & STEYER, J.S. (2014). Etude de niveaux de cendres volcaniques de la formation d'Igornay du stratotype Autunien du Bassin d'Autun (France). Study of Volcanic ashlevels of the Igornay Formtion of the Autunian Basin (France). ***Bull. Soc. His. Nat. Autun***, 206, 21-32.

B10 DECONINCK, J. F., *GHIRARDI, J.*, MARTINEZ, M., BRUNEAU, L., PUCEAT, E., & **PELLENARD, P.** (2014). Orbital Chronology of the Lower–Middle Aptian: Palaeoenvironmental Implications (Serre Chaitieu Section, Vocontian Basin). *STRATI 2013 First International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer*, pp.181-184.

B11 FORTWENGLER, D., MARCHAND, D., THIERRY, J., & **PELLENARD, P.** (2014). Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon Sections (Subalpine Basin, Southeastern France): Case Studies of Ammonite Biostratigraphy for the Potential Candidate Callovian–Oxfordian GSSP. *STRATI 2013 First International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer*, pp. 243-246.

B12 MARTINEZ, M., DECONINCK, J. F**., PELLENARD, P.**, REBOULET, S., & RIQUIER, L. (2014). Astrochronology of the Valanginian Stage from GSSP Candidates and Hypostratotype. *STRATI 2013 First*

International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer, pp. 209-212.

B13 **PELLENARD, P**., BARTOLINI, A. C., BOULILA, S., COLLIN, P. Y., FORTWENGLER, D., GALBRUN, B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D. & THIERRY, J. (2014). Integrated Stratigraphy of the Potential Candidate Oxfordian GSSP at Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon (France). *STRATI 2013 First International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer*, pp. 271-275.

B14 **PELLENARD P**., *TRAMOY R*., *CORNUAULT M*., PUCÉAT E., BARTOLINI A., HURET E., MARTINEZ M., FORTWENGLER D., MARCHAND D. & THIERRY J. (2014). Carbon and oxygen isotopic signals from the Callovian- Oxfordian in French sedimentary basins. *STRATI 2013 First International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer*, pp. 865-867.

C09 **PELLENARD, P**., BRIGAUD, B., DERA, G., NEIGE (2014). Quoi de neuf au Jurassique? *Géologues*, 180, 53-59.

2015

A26 ROUX C.P.M., RAKOVSKÝ J., MUSSET O., MONNA F., BUONCRISTIANI J-F., **PELLENARD P**., THOMAZO C. (2015). In situ LIBS as a tool to discriminate volcanic rocks and magmatic series. *Spectrochimica Acta Part B, 103-104, 63-69* (IF=3.15).

A27 MARTINEZ, M., DECONINCK, J.F., **PELLENARD**, P., RIQUIER, L., COMPANY, M., REBOULET, S., MOIROUD, M. (2015). Astrochronology of the Valanginian-Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná-Etendeka Large igneous province and the Weissert and the Faraoni events. *Global and Planetary Change*, 131 158-173. (IF=3.71).

B15 GAND, G., STEYER S., **PELLENARD, P**., BETHOUX, O., ODIN, G., ROUCHON, V., VAN WAVEREN I., PLOEG de G., CHABARD, D. (2015) Le stratotype Autunien (Permien) du bassin d'Autun: résultats préliminaires des travaux réalisés en 2014 sur les niveaux de la couche de Muse (Saône-et-Loire). *Bull. Soc. His. Nat. Autun*, 207, 12-31.

B16 **PELLENARD, P**., NEIGE, P. (2015). Jacques Thierry (1941-2014). *Volumina Jurassica*, 13, 2, 143-152.

2016

A28 *CHENOT, E*., **PELLENARD, P**., MARTINEZ, M., DECONINCK, J.F., AMIOTTE-SUCHET, P., BRUNEAU, L., COCQUEREZ, T., PUCEAT, E., ROBASZYNSKI, F. (2016). Mineralogical and geochemical expression of the Late Campanian Event in the Aquitaine and Paris Basins: palaeoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 447*, 42-52. (IF=2.52).

2017

A29 XU G., DECONINCK, J.F., FENG, Q., BAUDIN F., **PELLENARD, P**., SHEN J., BRUNEAU L. (2017) Clay mineralogical characteristics at the Permian-Triassic Shangsi section and their paleoenvironmental and/or paleoclimatic significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 474*, 152-163 (IF=2.52).

A30 PETI, L., THIBAULT, N., CLÉMENCE, M.E., KORTE, C., DOMMERGUES, J.L., *BOUGEAULT, C*., **PELLENARD, P**., JELBY M.E., ULLMANN, C. (2017) Sinemurian-Pliensbachian calcareous nannofossil biostratigraphy and organic carbon isotope stratigraphy in the Paris Basin: Calibration to the ammonite biozonation of NW Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 468*, 142-161 (IF=2.52).

A31 *BOUGEAULT, C*., **PELLENARD, P**., DECONINCK, J.F., HESSELBO, S.P., DOMMERGUES, J.L., BRUNEAU, L., COCQUEREZ, T., LAFFONT, R., HURET, E., THIBAULT N. (2017). Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (Early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe). *Global and Planetary Change, 149*, 139-152 (IF=3.54)

A32 **PELLENARD, P**., GAND G., SCHMITZ M., GALTIER J., BROUTIN J., STEYER J.S. (2017). High-precision U-Pb zircon ages for explosive volcanism calibrating the NW European continental Autunian stratotype. *Gondwana Research, 51*, 118-136 doi.org/10.1016/j.gr.2017.07.014 (IF=6.95).

A33 THOMAZO, C., BUONCRISTIANI, J.F., VENNIN, E., **PELLENARD, P**., COCQUEREZ, T., MUGNIER, J.L., GERARD, E. (2017). Geochemical processes leading to the precipitation of subglacial carbonate crusts at Bossons Glacier, Mont Blanc Massif (French Alps). *Frontiers in Earth Sciences*, 5, 70. doi: 10.3389/feart.2017.00070.

B17 GAND, G., **PELLENARD, P**., GALTIER, J., BROUTIN, J., STEYER, J.S. (2017). Le stratotype Autunien du bassin d'Autun (Bourgogne-France) : évolution de la stratigraphie et des âges. *Bull. Soc. His. Nat. Autun*, 211, 19-36.

B18 FAURE P., CUBAYNES, R., ALMERAS, Y., LEZIN, C., **PELLENARD, P**. (2017). Le Toarcien inférieur et moyen du Quercy mérdional. Etudes stratigraphique, sédimentologique et paléoécologique d'après la nouvelle coupe de Caylus (Tarn-et-Garonne, France). *Carnets natures*, 4, 43-62.

C10 COLOMBIE, C., SCHNYDER, J., **PELLENARD, P**., SAUCEDE T. (2017). Excursion du GFEJ 2017 dans les Charentes. *Géochronique*, 144, 6.

2018

A34 LETTERON, A., HAMON, Y., FOURNIER, F., SERANNE, M., **PELLENARD, P**., JOSEPH, P. (2018). Reconstruction of a saline, lacustrine carbonate system (Priabonian, St-Chaptes Basin, SE France): depositional models, paleogeographic and paleoclimatic implications. *Sedimentary Geology*, 367, 20-47 (IF=2.37).

A35 CHENOT, E., DECONINCK, J.F., PUCÉAT, E., **PELLENARD, P**., GUIRAUD, M., JAUBERT, M., JARVIS, I., THIBAULT, N., COCQUEREZ, T., BRUNEAU, L., BOUSSAHA, M., RICHARD, J., SIZUN, J.P., STEMMERICK, L. (2018). Continental weathering as a driver of Late Cretaceous cooling: new insights from clay mineralogy of Campanian sediments from the southern Tethyan margin to the Boreal realm. G*lobal and Planetary Change*, 162, 292-312 (IF=3.91).

A36 CARMEILLE, M., BOURILLOT, R., BRUNET, M. F., **PELLENARD, P.,** FÜRSICH, F. T., SCHNYDER, J., BARRIER C., BLANPIED, C., SIDOROVA, I. (2018). Architecture and sedimentary evolution of the southwestern Gissar carbonate platform (Uzbekistan) during the Middle–Late Jurassic. *Marine and Petroleum Geology*, 97, 437-465 (IF=3.28)

A37 DEVILLE DE PERIERE M., **PELLENARD, P**., THIBAULT, N. (*In press*). The Santonian/Campanian Boundary Event (SBCE) in Boreal basins. New geochemical and mineralogical data from the Northern Chalk Province (East Yorkshire, UK). *Cretaceous Research* (IF=1.92).

Articles en révision et en préparation

DECONINCK, J.F., HESSELBO, S., **PELLENARD, P**., Climatic and sea-level control of Pliensbachian clay mineral sedimentation in the Cardigan Bay Basin, Llanbedr (Mochras Farm) borehole Wales. *Sedimentology (en révision).*

MERCUZOT, M., **PELLENARD, P.,** DURLET, C., BOUGEAULT, C., MEISTER, C., DOMMERGUES, J.L., THIBAULT, N., BAUDIN, F., MATHIEU O., BRUNEAU, L., HURET, E., EL MHIDI, K. Carbon isotope events during the Pliensbachian along the southern and northern Tethyan margins. *Newsletter on Stratigraphy* (*soumis*).

DUCASSOU, C., MERCUZOT, M., BOURQUIN, S., ROSSIGNOL, C., BECCALETTO, L., PIERSON-WICKMANN, A.C., **PELLENARD, P**., POUJOL, M., HUE, C., RAVIER, E., Depositional environment and U-Pb zircon ages of volcaniclastic Permian series of the North Massif Central (France): geodynamic implications. *International Journal of Earth Science (soumis).*

ROSSIGNOL, C., HALLOT, E., BOURQUIN, S., POUJOL, M., JOLIVET, M., **PELLENARD, P.,** DUCASSOU, C., NALPAS, T., HEILBRONN, G., YUE J., DABARD, M.P. Using volcaniclastic rocks to constrain sedimentation ages: to what extent are volcanism and sedimentation synchronous? *Sedimentary Geology (soumis)*

PUCÉAT, E., FRESLON, N., *MARLOT, L.*, **PELLENARD, P**., GUIRAUD, M., BAYON, G., DECONINCK, J.F., AMIOTTE-SUCHET, P., GOURLAN, A., VENNIN E., CHENOT, E., Initiation of Greenhouse to modern Icehouse transition driven by African Plateau uplift. *(en préparation)*

RAVIER, E., MARTINEZ, M., **PELLENARD, P**., *TUPINIER, L*., ZANELLA, A, Milankovitch forcing on the distribution of mineralised fractures in organic-rich sediments. *(en préparation)*

CARMEILLE, M., BOURILLOT, R., **PELLENARD, P**., *DUPIAS, V*., SCHNYDER, J., RIQUIER, L., MATHIEU, O., BRUNET, M.F., ENAY, R., BLANPIED, C., Palaeoclimatic and paleoenvironmental significances of Upper Jurassic organic-matter-rich carbonates recorded in the SW Gissar Mountains (Tubiegatan section, Uzbekistan) (*en préparation*).

PELLENARD, P., FORTWENGLER, D., MARCHAND, D., COLLIN P.Y., *BAILLY, C*., BOULILA, S., GALBRUN, B., HUAULT, V., GARDIN, S., BARTOLINI, A., ENAY, R., MARTINEZ, M., THIERRY, J.,

HURET, E., CHATEAU-SMITH, C., New advances for the Oxfordian GSSP: the Lazer and Thuoux sections as candidate sections from the French Subalpine Basin. *(en préparation)*.

PELLENARD, P., MARTINEZ, M., *CORNUAULT, M*., *GIRAULT, I*., *TRAMOY, R*., *GASPARD, R*., PUCEAT, E., HURET, E., FORTWENGLER, D., MARCHAND, D., THIERRY, J., Carbon cycle evolution during the Middle-Late Jurassic transition inferred from French sedimentary basins. *(en préparation*).

PELLENARD, P., *GIGOUX, M*., *REGNET, J.B*., PUCEAT, E., DURLET C., DECONINCK, J.F., LANDREIN, P. Combined use of clay mineralogy and isotope geochemistry as an evidence of cooling and arification during the Late Jurassic in the NW Tethyan domain. *(en préparation*).

Rapports industriels à caractère scientifique

1 LOREAU J.P., DUC B., **PELLENARD P.E**., THIRY-BASTIEN P., VINCENT B. (1996). Oolithe blanche et comblanchien à Ravières (Yonne) : géométrie des corps sédimentaires, environnements et cycles de dépôt. Application aux grandes carrières. *Contrat de Recherche Région Bourgogne-Université de Bourgogne-Rocamat DAF* 95511054 rapport n°1.

2 **PELLENARD P**., DECONINCK J.F. (1998). Biostratigraphie, sédimentologie et minéralogie à haute résolution des dépôts du Callovo-Oxfordien à l'Est du Bassin de Paris. *Rapport interne ANDRA D RP 0FSL* 98-001**,** 52 p.

3 **PELLENARD P.** (2001). Détection et caractérisation de niveaux riches en smectites dans le Callovo-Oxfordien, *Rapport interne ANDRA SG 01-003/A***,** 106 p.

4 **PELLENARD P**., THIERRY J., GASPARD R., MARCHAND D. (2005). Caractérisation des hiatus dans les séries sédimentaires. *Rapport IFP, convention 29161*, 72p.

5 **PELLENARD P**. (2007). Datation des zircons du niveau bentonitique échantillonné dans le puits principal. *Rapport ANDRA C.RP.0UNB.07-0001*, 29p.

6 **PELLENARD P**., GIGOUX M., REGNET J.B., DURLET C., PUCEAT E., RICHARD J., SIZUN J.P., LANDREIN P. (2012). Caractérisation des propriétés pétrophysiques, minéralogiques et géochimiques des calcaires du Kimméridgien-Tithonien (Calcaires du Barrois) de la ZIRA. Rapport ANDRA D.RP.0UNB.11.0001, 114p.

7 TRAMOY R., **PELLENARD P**., PUCEAT E., HURET E. (2012). L'évolution du cycle du carbone et des paléotempératures à la transition Callovien-Oxfordien. Rapport ANDRA C.NT.0UNB.12.0001.A, 64p.

8 CORNUAULT M., **PELLENARD P.** (2013). Caractérisation géochimique (d13C) du Callovo-Oxfordien des forages EST433 et EST413 : comparaison avec le bassin subalpin. Rapport ANDRA, 58p.

9 BOUGEAULT C., **PELLENARD P**., CAMPY M. (2014). Caractérisation, origine et prospection de la "Terre Jaune" de la carrière de Lantenne-Vertière et de ses alentours. Rapport Wienerberger, 23p.

10 BOUGEAULT C., **PELLENARD P.** (2015). Reconstitutions paléoclimatiques au Pliensbachien à partir de l'analyse couplée de la minéralogie des argiles et de la géochimie isotopique. Rapport ANDRA CGRPFGES150063, 50p.

Actes de colloques (*présentation orale, **poster)

01 VINCENT B., THIRY-BASTIEN P., THIERRY J., **PELLENARD P**. (1998). Approche sédimentologique de la transition Bajocien-Bathonien du Nord-Ouest de la Bourgogne : dynamique sédimentaire et reconstitution paléogéographique d'un secteur d'une plate-forme carbonatée péri-Tethysienne. 2ème congrès français de stratigraphie « strati 2000 », Paris 8-11 septembre 1998, p.161.

02 ***PELLENARD P**., DECONINCK J.F., MARCHAND D., THIERRY J., VIGNERON G. (1998). Minéralogie des argiles des sédiments du Callovien moyen à l'Oxfordien moyen du forage ANDRA HTM 102 (Est du Bassin de Paris) : contrôle eustatique et influence volcanique. Réunion spécialisée ASF-SGF « argiles : sédimentologie, diagenèse, environnement ». Lille, 20-21/11/98. Publication ASF, Paris, 30: p. 67-68

03 ****PELLENARD P**., DECONINCK J.F., MARCHAND D., THIERRY J., FORTWENGLER D., VIGNERON G. (1999). Middle Callovian to Middle Oxfordian clay sedimentation in the Paris Basin : eustatic control and volcanic event. 19th, regional european meeting of sedimentology, IAS, Copenhagen, p. 196-197

04 **PELLENARD P., DECONINCK J.F., MARCHAND D., THIERRY J. (1999). Signification du changement minéralogique des argiles dans les forages ANDRA à l'Est du bassin de Paris (Oxfordien inférieur) et identification d'un niveau à smectite pure (Bentonite). Résumé des Journées scientifiques de l'ANDRA, décembre 1999, Nancy, p. 65

05 **PELLENARD P., DECONINCK J.F., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J. (1999). Niveau repère minéralisé dans les Terres Noires du bassin du Sud-Est (Oxfordien inférieur et moyen) : rôle des horizons de bentonites comme barrière de perméabilité. 7ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 1999, Publ. ASF, Paris, n°33, p. 251

06 DECONINCK J.F., ACCARIE H., AMEDRO F., **PELLENARD P.**, ROBASZYNSKI F., VANDERAVEROET P. (1999). Activité volcanique exprimée par des niveaux de bentonite dans le Cénomanien et le Turonien du bassin de Paris. Relations avec l'anoxie globale. 7ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 1999, Publ. ASF, Paris, n°33, p. 107

07 ***PELLENARD P.,** DECONINCK J.F., COLLIN P-Y, COURVILLE P., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J. (2000). Marqueurs volcaniques et paléogéographiques du bassin de Paris et du bassin du Sud-Est au Callovien-Oxfordien. 18ème Réunion des Sciences de la Terre 2000, La Villette, Paris, 17-20 avril

08 **PELLENARD P.,** DECONINCK J.F., MARCHAND D., SCHNEIDER J.L. THIERRY J., VIGNERON G. (2000). Identification and characterisation of bentonites in the middle/upper Jurassic (Callovian/Oxfordian) clay deposits in France (Paris Basin and south-eastern basin). First Latin-American clay conference, Madeira, Funchal, 17-22 septembre 20000, p. 113-116

09 ***PELLENARD P.,** DECONINCK J.F., TROUILLER A., VIGNERON G. (2001). Niveaux de bentonites oxfordiens des bassins de Paris et du Sud-Est de la France. Réunion du Groupe Français des Argiles, 2001

10 **PELLENARD P., DECONINCK J.F., MARCHAND D., THIERRY J., TRIBOVILLARD N. (2001). Characterization and correlation of bentonite layers in Oxfordian deposits (Paris Basin, Subalpine Basin, France). 21st IAS Meeting of sedimentology Davos, Switzerland 3 - 5 September

11 ***PELLENARD P.,** DECONINCK J.F., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J., VIGNERON G. (2001). Caractérisation et corrélation de niveaux de bentonites oxfordiens des bassins de Paris et du sud-est de la France: les témoins d'un volcanisme explosif au Jurassique supérieur. 8ième Congrès de sédimentologie – Livre des résumés, 2001, Publ. ASF, Paris, n°36, p. 375

12 DECONINCK J.F., **PELLENARD P.**, (2001). Les bentonites oxfordiennes et turoniennes des bassins de Paris et du Sud-Est : intérêts stratigraphiques et géodynamiques. Réunion séance libre SGF, 29 Janvier 2001

13 DECONINCK J.F., AMEDRO F., **PELLENARD P.**, ROBASZYNSKI F. (2001). Clay mineralogical variability of Turonian bentonites of the Paris Basin). 21st IAS Meeting of sedimentology Davos, Switzerland 3-5 September

14 COLLIN P.Y., COURVILLE P., LOREAU J.P., THIERRY J., **PELLENARD P.** (2001). Condensed series and crisis of carbonate sedimentation at the Middle-Upper Jurassic limit: consequences of global palaeoenvironmental changes? 21st IAS Meeting of sedimentology Davos, Switzerland 3-5 September

15 WRIGHT H., FOUCHE O., **PELLENARD P.** (2002). Petrofabric control on strain and rupture of heterogeneous shale samples by using a non-conventional mechanical test. ANDRA, International meeting, 9-12 december, Reims

16 ***PELLENARD P.,** DECONINCK J.F., FORTWENGLER D., HUFF W.D., MARCHAND D., THIERRY J. (2002). Les bentonites oxfordiennes du bassin subalpin : implications stratigraphiques et géodynamiques. 3ième congrès de stratigraphie, STRATI 2002, Lyon

17 DECONINCK J.F., AMEDRO F., GODET A., **PELLENARD P.**, ROBASZYNSKI F., ZIMMERLIN I. (2002). Les bentonites, un outil de corrélation remarquable dans le mésozoïque des bassins sédimentaires Français : Exemple des craies turoniennes du Bassin de Paris. 3ième congrès de stratigraphie, STRATI 2002, Lyon

18 COLLIN P.Y, ELION, P., MARCHAND D., **PELLENARD P.**, THIERRY J., TROUILLER A. (2002). Le Callovo-Oxfordien de l'Est du Bassin de Paris: biochronologie haute résolution, corrélations et évolution sédimentaire - Apports des travaux de l'ANDRA. 3ième congrès de stratigraphie, STRATI 2002, Lyon

19 ***PELLENARD P.**, DECONINCK J.F. (2003). Enregistrement sédimentaire d'événements volcaniques dans le Mésozoïque des bassins sédimentaires français. 9ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 2003, Publ. ASF, Paris, n°38, p. 392

20 ***PELLENARD P.**, DECONINCK J.F. (2003). Sedimentary record of volcanic events in the Mesozoic of french sedimentary basins. 22nd IAS Meeting of sedimentology, Opatija, Septembre 2003. abstract p. 153

21 **PELLENARD P.**, DECONINCK J.F. (2003). Palaeogeographic, eustatic and palaeoclimatic significances of changes in terrigenous sedimentation, across the Middle/Upper Jurassic boundary in France. 22nd IAS Meeting of sedimentology, Opatija, Septembre 2003, abstract p. 154

22 LAIGNEL B., MASSEI N., RODET J., DECONINCK J.F., DUPUIS E., OGIER S., **PELLENARD P.**, SEBAG D., BROCARD G., RAISBECK G., & YIOU F. (2003). The sedimentary infill of the Petites Dales cave (Normandy) Preliminary investigations. Résumé de poster, Journées de l'AFK Septembre 2003 Rouen. Résumé p. 24

23 LAIGNEL B., DUPUIS E., MASSEI N., RODET J., DECONINCK J.F., FROUIN M., OGIER S., **PELLENARD P.**, RAISBECK G., SEBAG D., & YIOU F. (2003). The sedimentary infill of the Petites Dales cave (Normandy, France) Characterization, origins and hydrosedimentary behaviour. Résumé de poster, 22nd IAS Meeting of sedimentology, Opatija, Septembre 2003 abstract p. 105

24 LAIGNEL B., BROCARD G., DECONINCK J.F., DUPUIS E., MASSEI N., OGIER S., PAQUET T., **PELLENARD P.**, RODET J., SEBAG D. (2003). The sedimentary infill of the "Petites Dales" cave (Normandy, France). Preliminary investigations. Climate changes: the karst record III (KRIII), 11-14 may, Montpellier, France

25 DECONINCK J.F., DEVLEESCHOUWER X., GUILLOT F., HERBOSCH A. **PELLENARD P.**, RIBOULLEAU A., AVERBUCH O. (2003). Bentonites du passage Frasnien/Famennien (Belgique, Allemagne) : données préliminaires. 9ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 2003, Publ. ASF, Paris, n°38, p.152

26 PELLAN C., BAUDIN F., BARTOLINI A., GARDIN S., DUCHAMP S., DECONINCK JF., **PELLENARD P.**, GUICHARD N., HUMLER H. (2005). La Géochimie organique des sédiments valanginiens-hauteriviens du site OPD 692B permet-elle d'enregistrer l'événement Weissert dans l'hémisphère sud. 10ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 2005, Publ. ASF, Paris, n°51, p. 229

27 *GASPARD* R., **PELLENARD P.**, FORTWENGLER D., MARCHAND D. (2005). Enregistrement HR du temps et variabilité spatiale au passage Callovien/Oxfordien : les Terres Noires du bassin suablpin. 10ème Congrès Français de sédimentologie – Livre des résumés, 2005, Publ. ASF, Paris, n°51, p. 135

28 DECONINCK J.F, AMEDRO F., BAUDIN F., GODET A., **PELLENARD P.,** ROBASZYNSKI F., ZIMMERLIN I. **(**2005). Minéralogie des argiles des craies cénomaniennes à campaniennes traversées par les forages du Programme Craie 700 : influences tectoniques et volcaniques. Colloque AIH BRGM

29 ***PELLENARD P.**, *BRIGAUD B.*, VINCENT B., PUCÉAT E., DECONINCK J.F., JOACHIMSKI M. (2006). Fluctuations climatiques enregistrées dans le Bassin de Paris au Jurassique supérieur (Oxfordien-Kimméridgien) d'après les données combinées de la minéralogie des argiles et de la géochimie isotopique. 21ème RST, Dijon, p. 220

30 *GASPARD R.*, **PELLENARD P.**, FORTWENGLER D., MARCHAND D. (2006). Mise en évidence de hiatus de courte durée dans les Terres Noires (Callovien-Oxfordien) du bassin subalpin à partir des données de gamma-ray spectral. 21ème RST, Dijon, p. 135

31 FESNEAU C., DECONINCK J.F., **PELLENARD P.**, GARCIA J.P., REBOULET S. (2006). Enregistrement d'événements volcaniques dans les dépôts valanginiens du Bassin Vocontien : implications océaniques et climatiques. 21ème RST, Dijon, p. 210

32 *BRIGAUD B.*, PUCEAT E., **PELLENARD P.**, VINCENT B., JOACHIMSKI M. (2006). Changements climatiques rapides et saisonnalité au cours du Jurassique supérieur (Oxfordien-Kimméridgien inférieur) déduit des valeurs en $\delta^{18}O$ obtenues sur des coquilles d'huîtres. 21ème RST, Dijon, p. 206

33 *BRIGAUD, B.*, PUCÉAT, E., **PELLENARD, P.**, VINCENT, B. & JOACHIMSKI, M.M. (2007). Rapid climatic fluctuations and seasonality during the Upper Jurassic (Oxfordian-Lower Kimmeridgian) inferred from oyster shell 18O. EGU Vienne Avril 2007 Geophysical Research Abstract, vol. 9, poster

34 FESNEAU C., DECONINCK J.F., **PELLENARD P.,** GARCIA J.P., REBOULET S. (2007). Volcanic ash-falls (bentonites) in the Valanginian deposits of the Vocontian Basin (south-east France) : oceanic and climatic implications. EGU Vienne Avril 2007 Geophysical Research Abstract, vol. 9, 04216 poster

35 DECONINCK J.F., FESNEAU C., **PELLENARD P.**, PUCEAT E. (2007). Aerial volcanism and cold intervals during the Cretaceous : a causal link ? EGU Vienne Avril 2007. Geophysical Research Abstract, vol. 9, 3950

36 LASALLE S., GUILLOT F., PAQUETTE J.L., AVERBUCH O., **PELLENARD P.**, DECONINCK J.F., DEVLEESCHOUWER X., HERBOSCH A. (2007). Zircon U-Pb ages from late Frasnian K-bentonites of Frasnes (Belgium). EGU Vienne Avril 2007. Geophysical Research Abstract, vol. 9, poster

37 LASALLE S., GUILLOT F., AVERBUCH O., **PELLENARD P**., DECONINCK J.F., DEVLEESCHOUWER X., HERBOSCH A. (2007). Volcanic origin of K-bentonite: criteria from zircons. EGU Vienne Avril 2007. Geophysical Research Abstract, vol. 9, 10519

38 *BRIGAUD B.*, **PELLENARD P**., PUCEAT E., VINCENT B. (2007). Climatic control on Oxfordian-Kimmeridgian shallow-marine sedimentation evidence by oyster shells oxygen isotopes and clay mineralogy from the eastern Paris Basin (France). 25nd IAS Meeting of sedimentology Patras 2007 Abstract book, p. 212

39 DECONINCK JF., FESNEAU C., **PELLENARD P**., PUCÉAT E. (2007). Stratigraphic distribution of bentonites: Relationship with cold Late Jurassic-Cretaceous climatic intervals. 25nd IAS Meeting of sedimentology Patras 2007 Abstract book, p. 71

40 DERA G., PUCEAT E., **PELLENARD P**., NEIGE P., DELSATE D. (2007). Paleoclimatic and paleoceanographic variations in Tethys through the early Jurassic via Neodynium and oxygen isotopes. 25nd IAS Meeting of sedimentology Patras 2007 Abstract book, p. 224

41 FESNEAU C, DECONINCK J.F., COMPANY M., LEVÊQUE J., **PELLENARD P**., PUCÉAT E., (2007). Environnemental changes expressed by the clay mineralogy and organic matter of Valanginian deposits of Vocontian Basin and Betic Cordillera. 25nd IAS Meeting of sedimentology Patras 2007 Abstract book, p. 79

42 ****PELLENARD P.**, *BRIGAUD B.*, DECONINCK J.F., MORALES C., PUCEAT E., VINCENT B. (2007). Climatic and geodynamic control of Middle/Upper Jurassic clayey sedimentation from north-western tethysian domains. 25nd IAS Meeting of sedimentology Patras 2007 Abstract book, p. 286

43 DERA G., **PELLENARD P**. (2007). Synthèse de l'évolution des minéraux argileux des domaines téthysiens du Plienbachien au Toarcien : signification paléoclimatique ? 11ème Congrès Français de sédimentologie (Caen), Livre des résumés, 2007, Publ. ASF, Paris, n°57, p.87

44 ***PELLENARD P**., MARCHAND D., *MORALES C.*, GALBRUN B. (2007). Préservation d'événements volcaniques explosifs au Jurassique moyen-supérieur dans le bassin des Hébrides (Ile de Skye, Ecosse) - comparaison avec l'enregistrement du volcanisme dans les bassins sédimentaires français. 11ème Congrès Français de sédimentologie (Caen), Livre des résumés, 2007, Publ. ASF, Paris, n°57, p. 241

45 ****PELLENARD P**., DECONINCK J.F., FORTWENGLER D., MARCHAND D., MONNA F. (2008). Middle-Upper Jurassic volcanic ash layers (bentonites) as potential interbasinal high-resolution stratigraphic and radiometric markers. 33rd International Geological congress, Oslo august 2008

46 DERA G., **PELLENARD P**., NEIGE P., DECONINCK J.F., PUCEAT E., DOMMERGUES J.L., (2008). Pliensbachian-Toarcian (Early Jurassic) paleoclimatic changes highlighted by the conjunctive use of geochemical and mineralogical proxies. 26th IAS Regional Meeting/SEPM-CES Sediment 2008 Bochum, p.87

47 DERA G., MARTINEZ M., DELSATE D., NEIGE P., PUCÉAT E., **PELLENARD P**., JOACHIMSKI M. (2008). Paleoecology of Early Jurassic belemnites: a new contribution by d18O analyses of belemnites from Belgium and comparison with fish tooth data. *3rd International Symposium "Coleoids through Time"*, Luxemburg

48 DERA G., NEIGE P., DOMMERGUES J.-L., FARA E., LAFFONT R., **PELLENARD P.** (2009). La crise Pliensbachien-Toarcien vue par les ammonites: analyse multi-approches. 4ème congrès de l'Association Paléontologique Française, Lille

49 DERA G., PUCEAT E., **PELLENARD P**., NEIGE P., DELSATE N., JOACHIMSKI M., REISBERG L., MARTINEZ M. (2009). Circulation océanique et variations climatiques au Jurassique inférieur : apport des isopotes du Néodyme et de l'Oxygène de dents de poissons et bélemnites. 12ème Congrès Français de Sédimentologie – Rennes 2009 – livre des résumés, Publ. ASF n °64 p. 100

50 ***PELLENARD P**., *DE OLIVEIRA RAMALHO F.*, MONNA F., DECONINCK JF., MARCHAND D., FORTWENGLER D., MARTIRE L. (2009). Enregistrement du volcanisme explosif dans les bassins sédimentaires ouest-européens au Jurassique supérieur : quelle(s) sources ? 12ème Congrès Français de Sédimentologie – Rennes 2009 – livre des résumés, Publ. ASF n °64 p. 253

51 ***PELLENARD P**., DECONINCK JF., FORTWENGLER D., MARCHAND D., MONNA M., MARTIRE L. (2010). Upper Jurassic explosive volcanic events from Tethyan and Boreal domains: geodynamic and stratigraphic consequences. The 8th International Congress on the Jurassic System, Earth Science Frontiers, vol. 17, Special Issue, p.364

52 *MOIROUD M.*, DECONINCK J.F., ***PELLENARD P.**, MARTINEZ M., RIQUIER L., MONNA F., COMPANY M. (2010). High-resolution clay mineralogy for orbital tuning of the Hauterivian-Barremain transition in the Betic Cordilla (SE Spain). Colloque Strati2010, Paris, 2010, p.172

53 *MARTINEZ M.*, **PELLENARD P.**, DECONINCK J.-F., RIQUIER L., MONNA F., COMPANY M., BOULILA S. (2010). Orbital calibration of the Hauterivian-Barremain boundary: new duration of Ohmi and Hugii biozones. Colloque Strati2010, Paris, 2010, p.161

54 MARTINEZ M., DECONINCK J.-F., **PELLENARD P.**, RIQUIER L. (2011). Toward an astronomical time scale for the Valanginian. 28th IAS meeting, Saragoza, 2011.

55 MARTINEZ M., *MOIROUD M.*, DECONINCK J.-F., **PELLENARD P.**, RIQUIER L., COMPANY M. (2011). Astroclimatic signal of hemipelagic marl-limestone alternations from the Hauterivian/ Barremian boundary (Subetic domain, Spain). 28th IAS meeting, Saragoza, 2011

56 ** **PELLENARD P.**, NOMADE S., MARTIRE L., MONNA F., GUILLOU H. (2011). Un nouvel âge $^{40}Ar/^{39}Ar$ pour le Jurassique supérieur à partir de l'étude de bentonites dans l'Ammonitico Rosso Veronese (Italie septentrionale). 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 273

57 MONNA F., DAGOIS A., JEBRANE A., MARTINEZ M., **PELLENARD P.**, LAFFOND R., DECONINCK J.F. (2011). Optimisation de l'identification des cycles de Milankovitch à partir d'analyses spectrales de type Fourier. 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 248

58 MARTINEZ M., DECONINCK J.-F., **PELLENARD P.**, RIQUIER L., REBOULET S. (2011). Une calibration astronomique pour le Valanginien. 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 232

59 *GIGOUX M.*, **PELLENARD P**., PUCEAT E., DURLET C., *REGNET J.B.*, LANDREIN P., SYLVESTRO A. (2011). Nouvelles données paléoclimatiques à la transition Jurassique/Crétacé dans l'Est du Bassin de Paris. 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 152

60 *REGNET J.B.*, DURLET C., SIZUN J.P., RICHARD J., **PELLENARD P**., LANDREIN P. (2011). Influence des environnements de dépôts et de la diagenèse sur les propriétés pétrophysiques d'une série calcaire kimméridgienne et tithonienne de l'Est du Bassin de Paris, France. 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 291

61 LEZIN C., ANDREU B., BOUCHEZ J.L., EMMANUEL L., **PELLENARD** (2011). Reconstitutions paléoenvironnementales du Toarcien inférieur de Bure, comparaison régionales. 13ème congrès français de sédimentologie, Dijon 2011, Pub. ASF, 68, p. 214

62 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., RIQUIER L. & REBOULET S. (2012). An astronomical time scale for the Valanginian based on French reference sections (Vocontian basin, SE. France) 20th Meeting of Swiss Sedimentologists, Fribourg, Février 2012, p. 37

63 *GHIRARDI J.*, MARTINEZ M., DECONINCK JF., **PELLENARD P**. (2012). Signal orbital et changements environnementaux à la limite Aptien inférieur-supérieur dans le Bassin vocontien (coupe de Serre-Chaitieu). Réunion thématique du GFC, les événements de l'Aptien/Albien. Paris , décembre 2012, p. 18-20

64 MARTINEZ M., *MOIROUD M.*, DECONINCK J.-F., **PELLENARD P**., MONNA F., BOULILA S., RIQUIER L. & COMPANY M. (2012). Orbital signal of the Hauterivian-Barremian GSSP candidate from clay minerals and magnetic susceptibility (Río Argos section, Southeastern Spain). 4th International Geologica Belgica Meeting, Brussels

65 DOMMERGUES J.L., ALMERAS Y., BRUNEAU L., CORNA M., DECONINCK JF, DURLET C., FARA E., GUIFFERAY A., NEIGE P., NICOLLIN JP., **PELLENARD P**., PINARD J.D., PUCÉAT E., SAUCÈDE T., THOMAS J. (2012). Paléoclimats, Paléoenvironnements et Paléobiodiversités du Sinémurien de la région type. Un projet d'étude collectif autour du "stratotype d'unité" de l'Etage Sinémurien à Semur-en-Auxois (Côte-d'Or). Réunion du Groupe français d'étude du Jurassique, Paris, Novembre 2012. p. 10-13

66 *TRAMOY R.*, **PELLENARD P**., PUCEAT E., HURET E., MARTINEZ M., BRUNEAU L. & THIERRY J. (2012). L'évolution du cycle du carbone et des paléotempératures à la transition Jurassique moyen-supérieur. Réunion du Groupe français d'étude du Jurassique, Paris, Novembre 2012. p.18-20

67 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., REBOULET S. & RIQUIER L. (2013). Astrochronology of the Valanginian Stage (Early Cretaceous): implications for the origin of the Weissert Event. EGU General Assembly Conference Abstracts 15, 5612

68 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., REBOULET S. & RIQUIER L. (2013). Orbital calibration of the Valanginian Stage to better constrain the palaeoceanographic changes during the $\delta^{13}C$ 'Weissert' Event. Pre-Cenozoic Climates International Workshop, Toulouse, 17-19 Juin 2013

69 DECONINCK J.F., *GHIRARDI J.*, MARTINEZ M., BRUNEAU L., PUCÉAT E., **PELLENARD P.** (2013). Orbital Chronology of the Lower–Middle Aptian: Palaeoenvironmental Implications (Serre Chaitieu Section, Vocontian Basin). STRATI 2013 1st international congress on stratigraphy, 181-184

70 FORTWENGLER, D., MARCHAND, D., THIERRY, J., & **PELLENARD, P.** (2013). Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon Sections (Subalpine Basin, Southeastern France): Case Studies of Ammonite Biostratigraphy for the Potential Candidate Callovian–Oxfordian GSSP. STRATI 2013 1st international congress on stratigraphy, 243-246

71 MARTINEZ, M., DECONINCK, J. F**., PELLENARD, P**., REBOULET, S., & RIQUIER, L. (2013). Astrochronology of the Valanginian Stage from GSSP Candidates and Hypostratotype. STRATI 2013 1st international congress on stratigraphy 209-212

72 ** **PELLENARD, P**., BARTOLINI, A. C., BOULILA, S., COLLIN, P. Y., FORTWENGLER, D., GALBRUN, B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D. & THIERRY, J. (2013). Integrated Stratigraphy of the Potential Candidate Oxfordian GSSP at Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon (France). STRATI 2013 1st international congress on stratigraphy, 271-275

73 ***PELLENARD P**., *TRAMOY R.*, *CORNUAULT M*., PUCÉAT E., BARTOLINI A., HURET E., MARTINEZ M., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J. (2013). Carbon and oxygen isotopic signals from the Callovian- Oxfordian in French sedimentary basins. STRATI 2013 1st international congress on stratigraphy, 865-867

74 MARTINEZ M., DECONINCK, J.F., **PELLENARD P**., REBOULET S. & RIQUIER L. (2013). Astrochronology of the Valanginian Stage using the 405-kyr eccentricity cycles: palaeoceanographic implications. 9th International Symposium on the Cretaceous System, 1-5 september Ankara, Turkey.

75 DECONINCK J.F., *GHIRARDI J.*, *MOIROUD M*., MARTINEZ M., BRUNEAU L., MONNA F., **PELLENARD P.,** BREZIAT C., GIRAUD F., REBOULET S., RIQUIER L. (2013). Des argiles au temps géologique : contrôle astroclimatique de la sédimentation argileuse au Crétacé inférieur –exemple du grand cycle de l'excentricité (405 Ka). 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, p. 110

76 DECONINCK J.F., CRASQUIN S., BRUNEAU L., **PELLENARD P**., BAUDIN F. & FENG Q. (2013). Paléothermicité du bassin du Sichuan (Chine) d'après l'étude minéralogique des K-bentonites du Permien supérieur. 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, p. 111

77 CHARBONNIER G., PUCEAT E., BAYON G., DESMARES D., DERA G., DURLET C., DECONINCK J.F., AMEDRO F., GOURLAN A., **PELLENARD P**., BOMOU B. (2013). Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas: testing the potential of Fe-Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations. 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, poster, p. 78

78 *GHIRARDI J.*, DECONINCK JF., **PELLENARD P.** MARTINEZ M., L. BRUNEAU & E. PUCEAT (2013). Multi-proxy orbital chronology in the aftermath of OAE1a (Lower Aptian): Paleoceanographic implications (Serre-Chaitieu section, Vocontian basin). 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, com. orale, p. 166.

79 HERMOSO M., MINOLETTI F., **PELLENARD** P. (2013). Stratigraphie séquentielle et événements paléoclimatiques au cours de l'OAE du Toarcien inférieur. 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, com. orale, p. 197

80 MARTINEZ M., DECONINCK J.-F., **PELLENARD P.,** RIQUIER L. & COMPANY M., *MOIROUD M*., REBOULET S. (2013). Calibration astronomique et radiométrique de l'Hauterivien supérieur dans le bassin vocontien (Sud-Est de la France) et kle domaine subbétique (Sud est de l'Espagne.). 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, com. orale, p. 268

81 ***PELLENARD P**., BRIGAUD B., DECONINCK J.F., DERA G., *GIGOUX M*., HERMOSO M., PUCEAT E. & BRUNEAU L. 2013. Apport des minéraux argileux aux reconstitutions paléoclimatiques du Jurassique. 14ème Congrès français de sédimentologie, Paris, p. 324

82 DECONINCK JF., *GHIRARDI J*., MARTINEZ M., BRUNEAU L., **PELLENARD P.,** PUCEAT E. (2013). Orbital chronology of the Lower-Middle Aptian: Palaeoenvironmental implications (Serre Chaitieu section, Vocontian Basin, France). Swiss geoscience meeting, Lausanne Com. orale, Novembre 2013

83 DECONINCK J.F., MARTINEZ M., **PELLENARD P**. (2013). Enregistrement du volcanisme aérien dans les basins sédimentaires français au Crétacé : quelques questions ouvertes. Res com. orale. Réunion thématique volcanisme et anoxie du GFC. Paris décembre 2013, 16–18

84 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P.,** RIQUIER L., REBOULET S. (2013). Astro et radiochronologie intégrées du Valanginien-Hauterivien : relations chronologiques entre événements Weissert, Faraoni et Trapps du parana-Etendeka. Res com. orale. Réunion thématique volcanisme et anoxie du GFC. Paris décembre 2013, p. 32–34

85 ***PELLENARD P**., BARTOLINI A., BOULILA S., COLLIN P.Y., FORTWENGLER D., GALBRUN B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D. & THIERRY J. (2014). Integrated stratigraphy of the

potential candidate Oxfordian GSSP at Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon (France). 9th International Congress on the Jurassic System, Jaipur, India, 139-140

86 ***PELLENARD P**., NOMADE S., MARTIRE L., MONNA F. & GUILLOU H. 2014. A first Upper Jurassic $^{40}Ar/^{39}Ar$ date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) from the Rosso Ammonitico Veronese, Italy. (2014). 9th International Congress on the Jurassic System, Jaipur, India, 137-138

87 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P.,** RIQUIER L., COMPANY M., *MOIROUD M.*, REBOULET S. (2014). Integrated orbital time scale of the valanginian-Hauterivian (Early Cretaceous): Chronological relationships between Parana-Etendeka LIP, Weissert and Faraoni events. Geophysical Research Abstract, vol. 16, EGU 2014 Vienne, 9898

88 CHENOT E., DECONINCK J.F., **PELLENARD** P., BRUNEAU L., COCQUEREZ L., & PUCEAT E. (2014). Le « Late Campanian Event » dans les Bassins de Paris et d'Aquitaine : analyse couplée des apports terrigènes et du $\delta^{13}C$. Réunion des Sciences de la Terre, Pau 2014

89 PAGEL M., BRIGAUD B., **PELLENARD P**., CARPENTIER C., BLAISE T., BENSENOUCI F., REBEX R., COSENZA P., MARI J.L. +55 auteurs GNR FORPRO, TAPSS 2000 et ANDRA (2014). Transferts actuels et passés dans un système sédimentaire aquifère-aquitard : un forage de 2000 mètres dans le Mésozoïque du Bassin de Paris, colloque Géologie du bassin parisien, 12-14 Novembre 2014, AGBP

90 *CHENOT E.*, DECONINCK J.F., **PELLENARD** P., BRUNEAU L., COCQUEREZ L., AMIOTTE-SUCHET P., MARTINEZ M., PUCEAT E., ROBASZYNSKI F. (2014). Expression minéralogique et géochimique du "Late Campanian Event" dans les bassins d'Aquitaine et de Paris: implications paléoclimatiques. Réunion thématique du GFC, Paris 2 décembre 2014

91 CARMEILLE M., BOURILLOT R., BARRIER E., FÜRSICH F., THIERRY J., **PELLENARD P**., SCHNYDER J., AUXIETRE J.L., MUNSCH H., MORTVINTSEV D., SIDOROVA, I. (2014). Facies, architecture and diagenesis of middle to upper Jurassic carbonates in the Ghissar Range (Uzbekistan). In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 16, 12208

92 BOULILA S., GALBRUN B., COLLIN P.Y., FORTWENGLER D., MARCHAND D., **PELLENARD P**., RAVENNE C., BREGOIN S (2015). Les Terres Noires oxfordiennes: excellentes archives astroclimatiques. Journées Scientifiques du GFEJ 9-10 avril 2015 "Biodiversité, Stratigraphie et Paléogéographie du Jurassique - un hommage à Jacques Thierry"

93 CARMEILLE M., BOURILLOT R., BARRIER E., FÜRSICH F., THIERRY J., **PELLENARD P**., SCHNYDER J., BLANPIED C., MORTVINDSEV D., SIDOROVA I. (2015). Faciès, architecture et diagénèse des carbonates du Jurassique moyen-supérieur en Asie Centrale (Ouzbékistan, Tadjikistan, Turkménistan). Journées Scientifiques du GFEJ 9-10 avril 2015 "Biodiversité, Stratigraphie et Paléogéographie du Jurassique - un hommage à Jacques Thierry"

94 ***PELLENARD P**., BARTOLINI A., *BAILLY C.*, BOULILA S., CHATEAU SMITH C., COLLIN P.Y., ENAY R., FORTWENGLER D., GALBRUN B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D., MARTINEZ M., THIERRY J. 2015. Synthèse concernant le GSSP Oxfordien: perspectives dans le bassin du Sud-Est français. Journées Scientifiques du GFEJ 9-10 avril 2015 "Biodiversité, Stratigraphie et Paléogéographie du Jurassique - un hommage à Jacques Thierry"

95 CHENOT E., DECONINCK J.F., **PELLENARD** P., MARTINEZ M., AMIOTTE-SUCHET P., BRUNEAU L., COCQUEREZ L., PUCEAT E., ROBASZYNSKI F. (2015). Mineralogical and geochemical expression of the Late Campanian Event in the Aquitaine and Paris Basins (Tercis-les Bains section and Poigny borehole): palaeoclimatic implications. 31st IAS Meeting of Sedimentology, Krakow 2015, p. 119

96 DECONINCK JF., *GHIRARDI J.*, **PELLENARD P.,** MARTINEZ M., BRUNEAU L, AMIOTTE-SUCHET P., PUCEAT E. (2015). Conjunctive use of spectral gamma ray, magnetic susceptibility, calcium carbonate content and clay mineralogy for cyclostratigraphic analyses of the Serre-Chaitieu section (Aptian, Vocontian basin, South-East France). 31st IAS Meeting of Sedimentology, Krakow 2015, p. 250

97 MARTINEZ M., DECONINCK J.F., **PELLENARD P.,** RIQUIER L., REBOULET S COMPANY M., MOIROUD M. (2015). New constraints for the Geological Time Scale for astrochronology of the Valanginian–Hauterivian stages (Early Cretaceous) from gamma-ray spectrometry signals. 31st IAS Meeting of Sedimentology, Krakow 2015, p. 333

98 ****PELLENARD P**., BARTOLINI A., *BAILLY C.*, BOULILA S., CHATEAU SMITH C., COLLIN P.Y., ENAY R., FORTWENGLER D., GALBRUN B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D., MARTINEZ M., THIERRY J. (2015). New advances for the Callovian-Oxfordian GSSP, from the Lazer section (Subalpine Basin, France). STRATI 2015, 2nd International Congress on Stratigraphy, Graz, Autriche, 19-23 Juillet 2015

99 BOULILA S., YAMAMOTO Y., **PELLENARD P**., de RAFELIS M., LASKAR J., GALBRUN B. (2015). Precession-scale variations in paleoceanography and paleoclimate during the Middle Eocene (Chron C18n) in the North Atlantic Basin. IODP Expedition 342 – Post-cruise Science Meeting. Abstract 2.11. p. 42

100 *BOUGEAULT C*., **PELLENARD P**., THIBAULT N., DECONINCK J.F., DOMMERGUES J.L., NEIGE P., LAFFONT R., BRUNEAU L., HURET E. (2015). Reconstitutions paléoclimatiques au Pliensbachien à partir de l'analyse couplée de la minéralogie des argiles et de la géochimie isotopique. 15ème Congrès Français de Sédimentologie, ASF, 13-15 Octobre 2015, p. 80

101 CHARGROS A., CHANVRY E., DECONINCK J.F., DESCHAMPS R., GARCIA D., JOSEPH P., **PELLENARD P**., TEINTURIER S. (2015). Influences détritiques et diagénétiques sur la minéralogie des argiles des formations du Crétacé terminal à l'Eocène dans le bassin de Graus-Tremp (Espagne). 15ème Congrès Français de Sédimentologie, ASF, 13-15 Octobre 2015, p. 104

102 CHENOT E., **PELLENARD P**., MARTINEZ M., DECONINCK J.F., AMIOTTE-SUCHET P., BRUNEAU L., COQUEREZ T., LAFFONT R., PUCEAT E., ROBASZYNSKI F., THIBAULT N. (2015). Expression minéralogique et géochimique du "Late Campanian Event" dans les bassins d'Aquitaine et de Paris (France) et des Marches-Ombries (Italie). 15ème Congrès Français de Sédimentologie, ASF, 13-15 Octobre 2015, p. 111

103 SEBANE A.T., **PELLENARD P,** SEBANE A. (2015). Evolutions paléo-environnementales et tectoniques de la formation des Argiles de Saida du Tell Algérien au Jurassique moyen-supérieur. 15ème Congrès Français de Sédimentologie, ASF, 13-15 Octobre 2015, p. 383

104 XU G., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., BRUNEAU L., FENG Q. (2015). Clay mineralogy of marine sediments across the Permian-Triassic boundary in South China. 15ème Congrès Français de Sédimentologie, ASF, 13-15 Octobre 2015, p. 430

105 CARMEILLE M., BOURILLOT R., BRUNET M.F., BARRIER E., **PELLENARD P.,** SCHNYDER J., BLANPIED C., SIDOROVA I. (2016). Facies, architecture and diagenesis of middle to upper Jurassic carbonates: an outcrop analogue for subsurface reservoir prediction (Uzbekistan, Tajikistan, Turkmenistan). AAPG/SEG International Conference & Exhibition

106 CHENOT E., FRESLON N., PUCEAT E., RAZMJOOEI M., THIBAULT N., DECONINCK J.-F., **PELLENARD P**. (2016). Evolution of the Tethyan circumglobal current during the Late Cretaceous: new insights from neodymium isotopes of carbonates and authigenic oxides from Iran (Zagros basin). 12th International Conference on Paleoceanography (ICP12)

107 *MARLOT L*., FRESLON N., PUCÉAT E., **PELLENARD P**., BAYON G., GUIRAUD M., CHENOT E., GOURLAND A., BOUGEAULT C. (2016). Evolution of weathering and erosion in the South Atlantic during the Late Cretaceous. Goldschmidt Conference p. 1976

108 ***PELLENARD P.,** *FERRAND M*., ROSSIGNOL C., GAND G., BOURQUIN S., BECCALETTO L., POUJOL M., *HUE C*. (2016). Volcanisme explosif aérien au passage Carbonifère-Permien dans les bassins stéphano-autuniens d'Europe de l'Ouest. 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 255

109 *HUE C*., ROSSIGNO C., BOURQUIN S., BECCALETTO L., **PELLENARD P**., POUJOL M., *FERRAND M*., LE CARLIER DE VESLUD C., GASTINEAU R. (2016). Reconstitution des environnements de dépôt du Carbonifère supérieur/ Permien inférieur au Sud du bassin de Paris : implication géodynamique. 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 163

110 *GIRAULT I*., **PELLENARD P**., DURLET C., *BOUGEAULT C*., NEIGE P., COCQUEREZ T., HURET E. (2016). Caractérisations élémentaire (HXRF) et isotopique (C, O) de rostres de bélemnites du Pliensbachien/Toarcien du Bassin de Paris (forage A901, Aisne, France). 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 141

111 *GIRAULT I*., PUCEAT E., **PELLENARD P**., NEIGE P. (2016). Première preuve d'un effet vital dans les rostres de bélemnites du Jurassique inférieur ? 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 140

112 CHENOT E., FRESLON N., PUCEAT E., RAZMJOOEI M., THIBAULT N., DECONINCK J.F., **PELLENARD** P. (2016). Evolution du courant circumglobal téthysien pendant le Crétacé Supérieur: nouvelles données des isotopes du néodyme sur les carbonates et les oxydes authigènes d'Iran (bassin du Zagros). 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 81

113 *BOUGEAULT C*., *GIRAULT I*., **PELLENARD P.,** DOMMERGUES J.L., DECONINCK J.F., BAUDIN F., DURLET C., COQUEREZ T., HURET E. (2016). Les événements isotopiques du Lias (Sinémurien-Toarcien). Apports du forage Andra A901 (nord du Bassin de Paris). 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 57

114 *BOUGEAULT C*., **PELLENARD P**., THIBAULT N., HESSELBO S., DECONINCK J.F., BRUNEAU L., HURET E. (2016). Relations entre événements isotopiques et lessivage continental au passage

Pliensbachien/Toarcien : nouvelles données des bassins de Paris et de Cleveland (Yorkshire, GB). 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 56

115 DECONINCK J.F., MARTINEZ M., **PELLENARD P**. (2017). From clay minerals to the Geological Time Scale: astronoclimatic control of clay sedimentation in Cretaceous sediments – example of the long excentricity cycle (405 kyr). XVI International Clay Conference, Granada, Spain, 17-21 Juillet 2017, p. 189

116 CHENOT E., DECONINCK J.F., JAUBERT M., PUCEAT E., **PELLENARD P**., BOUSSAHA M., THIBAULT N., COQUEREZ T., BRUNEAU L., JARVIS I., SIZUN J.P., RICHARD J. (2017). Late Cretaceous cooling enhanced by continental weathering expressed by clay minerals in Campanian sediments. XVI International Clay Conference, Granada, Spain, 17-21 Juillet 2017, p. 188

117 *BOUGEAULT C*., ***PELLENARD P.**, DECONINCK J.F., HESSELBO S., HURET E., THIBAULT N. (2017). Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe). XVI International Clay Conference, Granada, Spain, 17-21 Juillet 2017, p. 613

118 CHENOT E., DECONINCK J.F., JAUBERT M., PUCEAT E., **PELLENARD P**., BOUSSAHA M., THIBAULT N., COQUEREZ T., BRUNEAU L., JARVIS I., SIZUN J.P., RICHARD J. (2017). Late Cretaceous cooling enhanced by continental weathering expressed by clay minerals in Campanian sediments. 10th International Symposium on the Cretaceous, Vienna, 21-26 aout 2017, p. 50

119 COMPANY M., AGUADO R., BAUDIN, F., BOULILA S., COCCIONI, R., DECONINCK J.F., FRONTALINI F., GIUSBERTI L., MARTINEZ, M., MOIROUD M., MONNA, F., O'DOGHERTY L., **PELLENARD P**., RAWSON P.F., RIQUIER L., ROMERO G., SANDOVAL J., TAVERA J.M., WEISSERT H. (2017). The Barremian GSSP – state of the art. 10th International Symposium on the Cretaceous, Vienna, 21-26 août 2017, p. 54

120 FRESLON N., PUCEAT E., ABRAMOVICH S., ASHCKENAZI-POLIVODA S., CAPETTA H., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., THOMAZO C., CHENOT E. (2017). Evolution of the oceanic circulation on the southern Tethyan margin during the Late Cretaceous. 10th International Symposium on the Cretaceous, Vienna, 21-26 août 2017, p. 83

121 *MARLOT L*., FRESLON N., PUCEAT E., **PELLENARD P**., BAYON G., GUIRAUD M., CHENOT E., GOURLAN A.T. *BOUGEAULT C*. (2017). Evolution of weathering and erosion in the South Atlantic during the Late Cretaceous. 10th International Symposium on the Cretaceous, Vienna, 21-26 août 2017, p. 176

122 CARMEILLE M., BOURILLOT R., BRUNET M.F., BARRIER E., **PELLENARD P**., DUPIAS V., SCHNHYDER J., BLANPIED C., SIDOROVA I. (2017). Structure and evolution of the Gissar carbonate platform (Uzbekistan): a record of palaeoenvironmental changes in the northern Tethys margin during the Middle and Late Jurassic. 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 Octobre 2017 p. 157

123 CHENOT E., DECONINCK J.F., PUCEAT E., **PELLENARD P**., GUIRAUD M., JAUBERT M., JARVIS I., THIBAULT N., COQUEREZ T., BRUNEAU L., BOUSSAHA M., RICHARD J., STEMMERICK L., SIZUN J.P., (2017). Continental weathering as a driver of Late Cretaceous cooling: new insights from clay mineralogy of Campanian sediments from the Southern Tethyan margin to the boreal realm. 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 Octobre 2017 p. 192

124 DEVILLE DE PERRIERE M., **PELLENARD P**., THIBAULT N., MORTIMORE R. (2017). Variations of the marine carbon isotopes signal across the Santonian/Campanian boundary. New data from the Flamborough chalk formation, East Yorshire, United Kingdom. 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 Octobre 2017 p. 240

125 *DUPIAS V*., ****PELLENARD P**., CARMEILLE M., BOURILLOT R., SCHNYDER J., RIQUIER L., BRUNET M.F., ENAY R., BLANPIED C. (2017). Characterization of Upper Jurassic organic-matter-rich carbonates in the Gissar Mountains (Tubiegatan section, Uzbekistan). 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 Octobre 2017 p. 258

126 FRESLON N., PUCEAT E., ABRAMOVITCH S., ASHKENAZI-POLIDOVA S., CAPETTA H., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., THOMAZO C., CHENOT E. (2017). Ocean circulation during the Late Cretaceous: insights from Nd isotope values of fish remains and carbonates on the southern Tethyan margin (Levant Platform, Israel). 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 Octobre 2017 p. 312

127 *MERCUZOT M*., **PELLENARD P**., DURLET C., *BOUGEAULT C*., DOMMERGUES J.L., MEISTER C., MATHIEU O., BRUNEAU L., BAUDIN F., HURET E. (2017). Synchronous carbon-isotope events during the Lower Pliensbachian along the Northern and Southern Tethyan margins. 33rd International Meeting of Sedimentology 2017 – Toulouse, 10-12 October 2017 p. 601

128 *FERRAND M*., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., MARTINEZ M. (2017). Minéralogie des argiles, gamma-ray spectral et analyse cyclostratigraphique de l'Albien supérieur de Rosans (Bassin Vocontien). Réunion thématique du GFC « Quoi de neuf sur le Crétacé », 4 et 5 décembre 2017, Paris.

129 FRESLON N., PUCÉAT E., ABRAMOVICH S., ASHCKENAZI-POLIVODA S., CAPPETTA H., DECONINCK J.F., **PELLENARD P**., THOMAZO C., CHENOT E. (2018). Evolution of the oceanic circulation on the southern Tethyan margin during the Late Cretaceous. *EGU General Assembly Conference Abstracts* (Vol. 20, p. 14584).

130 PUCEAT E., FRESLON N., MARLOT L., **PELLENARD P**., GUIRAUD M., BAYON G., THIBAULT N., RAZMJOOEI M.J., DECONINCK J.F., GOURLAN A.T., VENNIN E., AMIOTTE-SUCHET P., GODDERIS, Y., CHENOT E., (2018). Evolution of weathering and erosion of the Angola margin: did tectonic uplift of the African Plateau triggered the late Cretaceous cooling? *EGU General Assembly Conference Abstracts* (Vol. 20, p. 14209).

131 CARMEILLE M., BOURILLOT R., BRUNET M.F., **PELLENARD P**., FURSICH F., SCHNYDER J., BARRIER E., BLANPIED C., SIDOROVA I., (2018). Stratigraphic evolution of the southwestern Gissar carbonate platform (Uzbekistan) during the Middle-Late Jurassic. 20th International Sedimentological Congress 13-17 august, Québec.

132 MERCUZOT M., **PELLENARD P**., DURLET C., BOUGEAULT C., MEISTER C., DOMMERGUES J.-L., THIBAULT N., MATHIEU O., BAUDIN F., EL HMIDI K., (2018). Enregistrement du cycle du carbone au Pliensbachien sur la marge sud téthysienne (Amellago, Haut-Atlas Central, Maroc). 26ème Réunion des Sciences de la Terre, 22-26 Octobre 2018, Lille.

133 MERCUZOT M., BOURQUIN S., **PELLENARD P**., PIERSON-WICKMANN A.-C., THOMAZO C., BECCALETTO L., DUCASSOU C., SCHNYDER J., BAUDIN F., RAVIER E. (2018). Reconstitutions paléoenvironnementales et enregistrement paléoclimatique fini-carbonifère à permien du bassin d'Autun (nord-est du Massif central). 26ème Réunion des Sciences de la Terre, 22-26 Octobre 2018, Lille.

134 DECONINCK J.F., HESSELBO S., **PELLENARD P.,** (2018). Fluctuations du cycle hydrologique au cours du Pliensbachien (bassin de Cardigan Bay, Pays de Galles). 26ème Réunion des Sciences de la Terre, 22-26 Octobre 2018, Lille.

135 DUCASSOU C., ROSSIGNOL C., BOURQUIN S., **PELLENARD P.,** BECCALETTO L., POUJOL M., HUE C., MERCUZOT M., (2018). Différentes approches pour la datation U/Pb des tonsteins intercalés dans les séries continentales d'âge fini-carbonifère à permien de Lucenay-lès-Aix (Sud du Bassin de Paris, France). 26ème Réunion des Sciences de la Terre, 22-26 Octobre 2018, Lille.

136 DUCASSOU C., BOURQUIN S., **PELLENARD P**., BECCALETTO L., MERCUZOT M., ROSSIGNOL C., POUJOL M., HALLOT E., PIERSON-WICKMANN A.C., GAND G., (2018). Caractérisation pétro-géochimique et datation U/Pb du volcanisme contemporain des bassins d'âge fini-Carbonifère à Permien du Nord du Massif Central. 26ème Réunion des Sciences de la Terre, 22-26 Octobre 2018, Lille.

BILAN DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Note bibliographique : la bibliographie précédée d'un * correspond à des publications écrites ou co-écrites, la bibliographie précédée de ** aux publications fournies en annexes du mémoire.

PARTIE 1 – Signature terrigène et changements climatiques au Mésozoïque

Introduction

Le Phanérozoïque est caractérisé par l'alternance de longues périodes froides (*icehouse*), marquées par le développement de calottes glaciaires étendues, notamment pour la fin de l'Ordovicien, la fin du Carbonifère - début Permien et le Cénozoïque à partir de l'Oligocène jusqu'à aujourd'hui, et de périodes chaudes (*greenhouse*), à effet de serre marqué, ne permettant pas le développement pérenne de calottes glaciaires, identifiées au Cambro-Ordovicien *p.p.*, au Siluro-Dévonien, au Permo-Trias et au Mésozoïque et Paléocène-Eocène (Fig. 2, Price *et al.*, 2013). L'intervalle Jurassique-Crétacé, qui m'a principalement intéressé dans le cadre de mes problématiques de recherche, s'inscrit ainsi dans une longue période *greenhouse* d'environ 135 Ma, longtemps réputée chaude et humide et relativement stable (Frakes *et al.*, 1979, Hallam 1985). Les archives paléoclimatiques du Jurassique-Crétacé, caractérisées par une absence de dépôts glaciaires étendus et des teneurs en pCO_2 atmosphérique élevées, indiquent toutefois, sur la base de données isotopiques d'organismes calcifiés, des températures relativement basses par rapport à d'autres périodes *greenhouse* comme le Permo-Trias ou le Dévonien (Fig. 2). Ce constat a incité certains auteurs à proposer un découplage entre la teneur en gaz à effet de serre et les températures des eaux océaniques (Veizer *et al*., 2000; Shaviv & Veizer 2003), et la nécessité de réévaluer les concentrations et variations de pCO_2 atmosphérique au cours du Mésozoïque (Wallmann 2008). Cette apparente contradiction pourrait aussi en partie être liée à l'utilisation de certains groupes fossiles qui enregistrent des températures de l'eau de mer systématiquement plus froides que d'autres groupes comme les bélemnites par rapport aux bivalves, brachiopodes ou foraminifères planctoniques (Fig. 3; Price *et al*., 2013). L'absence de glaciations prolongées au Mésozoïque résulterait ainsi des fortes teneurs en pCO_2 atmosphérique couplées à la distribution des masses continentales et d'une plus forte activité solaire (Berner & Kothavala 2001; Weissert & Erba 2004; Price *et al.*, 2013).

L'accumulation de données récentes sédimentologiques, paléontologiques et isotopiques ainsi que les modélisations climatiques pour le Jurassique-Crétacé (Sellwood & Price 1994; Sellwood & Valdes 2006: *Dera *et al.*, 2011) attestent cependant d'une grande variabilité climatique au sein de cette longue période *greenhouse* de 135 Ma tant au niveau des conditions de températures que d'humidité. Des épisodes froids de "courtes" durée (million d'années), ne conduisant pas nécessairement à l'installation de calottes étendues, sont ainsi identifiés à partir des indices sédimentologiques comme les tillites, dropstones et nodules de glendonites (Price *et al.*, 1999, Suan *et al.*, 2011), des migrations fauniques (Dromart *et al.*, 2003a; Cecca *et al.*, 2005), ou encore de fortes valeurs isotopiques du $\delta^{18}O$ d'organismes marins calcifiés ou phosphatés (Lécuyer *et al.*, 2003, Pucéat *et al.*, 2003, Jenkyns 2003,

Van de Schootbrugge *et al.*, 2005, *Dera *et al.*, 2009b; *Dera *et al.*, 2011; Friedrich *et al.*, 2012; **Pellenard *et al.*, 2014a).

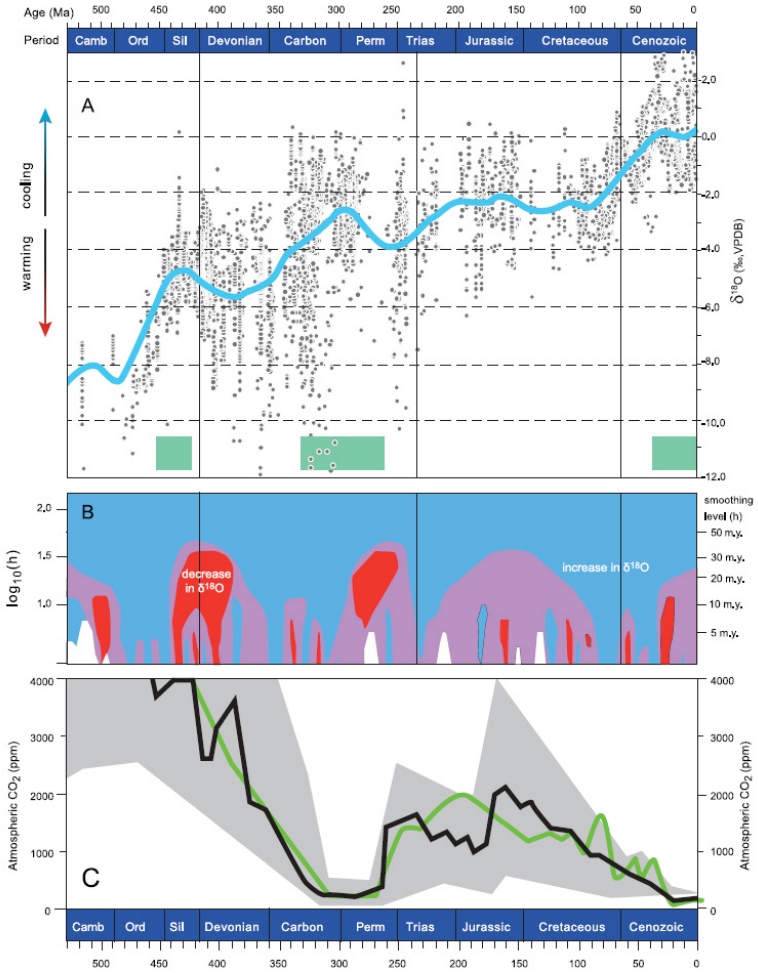


***Figure 2**: Reconstitution des paléotempératures au Phanérozoïque à partir du signal primaire de $\delta^{18}O$ de calcite d'organismes calcifiés (brachiopodes, foraminifères planctoniques). La courbe bleue lissée montre les grandes tendances, les rectangles verts les périodes icehouse associées aux grandes glaciations. B: Méthode statistique siZer appliquée au jeu de données matérialisant en rouge les périodes de diminution du $\delta^{18}O$ (réchauffement) et en bleu les périodes d'augmentation du $\delta^{18}O$ (refroidissement). C: Teneur en CO_2 atmosphérique modélisé (Geocarb III) et mesuré au cours du Phanérozoïque (Price et al., 2013).*

Ces épisodes froids ou *cold snap* (Jenkyns, 2003) correspondraient en particulier au Pliensbachien, à l'Aalénien, à l'Oxfordien, au passage Jurassique-Crétacé, au passage Berriasien-Valanginien, à la base du Valanginien supérieur, au Barrémo-Aptien et au Turonien supérieur (Fig. 4). D'autres épisodes à l'inverse, se manifestent par des anomalies thermiques positives, parfois associées à des concentrations importantes de matière organique (MO) formant des dépôts de *Black Shales* en contexte suffisamment réducteur, d'ampleur régionale voire globale définissant les Evénements Océaniques Anoxiques (OAE; Schlanger & Jenkyns, 1976), dont la durée varie de quelques dizaines de milliers d'années à plusieurs millions d'années (Erba, 2004). C'est le cas pour le Toarcien inférieur (T-OAE) seul événement anoxique clairement identifié et global pour le Jurassique, l'OAE-1a (niveau Selli

ou Goguel) à l'Aptien inférieur ou l'OAE-2 au passage Cénomanien-Turonien (niveau Bonarelli), événements identifiés à l'échelle globale (Erba, 2004, Fig. 3). Les deux OAE majeurs du Crétacé sont accompagné d'OAEs de moindre ampleur, au moins reconnaissables à l'échelle de la Téthys, au sein de l'Albien (OAE-1b, OAE-1c, OAE-1d) ainsi qu'au passage Coniacien/Santonien (OAE-3). S'y ajoutent des événements s'apparentant à des OAEs sans que l'ensemble des critères (concentration anormales en MO et anomalies positives en $\delta^{13}C$) y soit reconnu, ce qui est le cas des événements Weissert au Valanginien supérieur et Faraoni à l'Hauterivien supérieur (Weissert & Erba, 2004, Erba, 2004, Baudin, 2005; Jenkyns, 2010; **Martinez *et al.*, 2015).

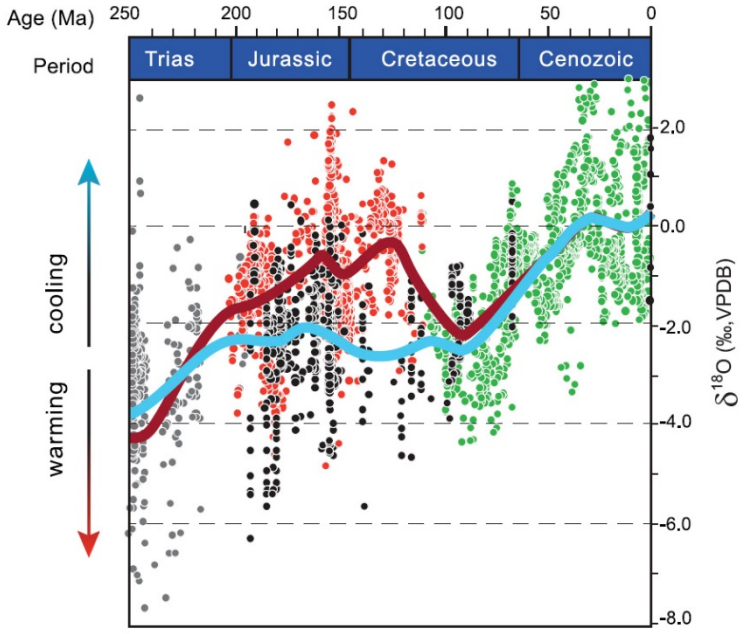


Figure 3 *: Evolution du $\delta^{18}O$ au cours du Méso-Cénozoïque traduisant les grandes tendances de températures des eaux marines (brachiopodes: gris et noir, bélemnites: rouge, foraminifères planctoniques: vert). Les deux courbes lissées (rouge = incluant les bélemnites, bleu = uniquement basé sur les données de brachiopodes et foraminifères planctoniques) soulignent les écarts importants sur les grandes tendances climatiques du Jurassique-Crétacé inférieur (Price et al., 2013).*

Dans ce contexte de variabilité climatique du Jurassique-Crétacé, l'étude du lessivage continental et des produits délivrés aux océans est de prime importance. L'altération continentale est dépendante du degré de lessivage et d'hydrolyse, lui-même fonction des conditions de températures et d'humidité et de résistance et nature de la roche-mère soumise à l'altération/érosion. Outre les particules produites par désagrégation mécanique et chimique transférées à l'océan sous forme de sédiments (Wold & Hay, 1990), l'altération continentale jouera un rôle déterminant dans la consommation de CO_2 atmosphérique par les processus d'altération chimique et par conséquent sur le bilan global du carbone (Berner *et al.*, 1983; Gaillardet *et al.*, 1999; Amiotte-Suchet *et al.*, 2003; Dupré *et al.*, 2003). Si les paramètres de température pour les eaux marines dans l'ancien sont bien documentés à l'aide de différents marqueurs biologiques (fonction de transfert à partir de différents organismes ou micro-

organismes marins, spores et pollens, marqueurs biomoléculaires, TEX_{86}) et géochimiques ($\delta^{18}O$, Mg/Ca), l'estimation des conditions d'humidité et d'hydrolyse demeure plus complexe. L'identification et répartition des dépôts sédimentaires (bauxites, latérites, évaporites) peuvent s'avérer utiles, bien que restreintes à certaines périodes où les données sont suffisamment bien préservées et datées, et peuvent dans ce cas être couplées aux modèles climatiques (Frakes, 1979; Parrish *et al.*, 1982; Hallam, 1984; Price *et al.*, 1997). Les études détaillées à grande échelle demeurent néanmoins rares pour le Mésozoïque. Les conditions d'altération continentale et d'humidité peuvent être approchée par les évolutions de la minéralogie des argiles dans les sédiments marins (Singer, 1984; Chamley, 1989, Ruffell *et al.*, 2002 ; Fagel, 2007). C'est cette approche couplée aux données isotopiques et paléontologiques qui a alimenté mes recherches sur les reconstitutions paléoclimatiques du Jurassique-Crétacé.

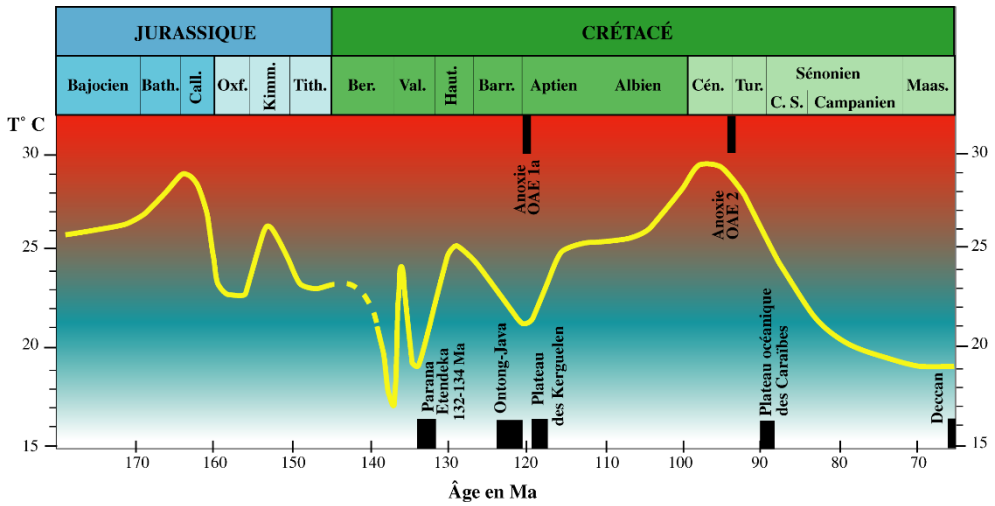


***Figure 4** : Synthèse des paléotempératures des eaux de surface des domaines téthysiens pour l'intervalle Jurassique moyen-Crétacé supérieur déduites du $\delta^{18}O$ de dents de sélaciens (Deconinck, 2014 d'après Lécuyer et al., 2003 et Pucéat et al., 2003).*

1. Intérêt des minéraux argileux pour les reconstitutions climatiques : état de l'art

Les argiles témoins de l'altération continentale et du climat

L'utilisation des assemblages argileux pour les reconstitutions paléoenvironnementale et climatique est clairement démontrée depuis que la distribution des minéraux argileux dans les océans modernes reflète une ségrégation latitudinale dépendante des conditions d'hydrolyse et de température (Biscaye, 1965; Gibbs, 1977; Griffin et al., 1968; Pédro, 1968; Chamley, 1989, Chamley, 1997; Fig. 5). Les applications climatiques et océanographiques issues du signal minéralogique des argiles ont été largement débattues et utilisées au cours des 50 dernières années, en particulier pour les sédiments lacustres et océaniques quaternaires (*e.g.* Latouche & Parra 1979; Singer, 1984; Chamley, 1989; Gingele

et al., 1996; Vanderaveroet *et al.*, 1999; Liu *et al.* 2003; Bout-Roumazeilles *et al.*, 2007; Montero-Serrano et *al.*, 2010). C'est également le cas pour les périodes plus anciennes au Cénozoïque (*e.g.* Chamley, 1989; Robert & Kennett, 1992; Fagel *et al.*, 1994; Deconinck & Vanderaveroet, 1996; Foucault & Mélières, 2000), ou anté-cénozoïques, bien que ces dernières soient moins nombreuses (cf. Chamley, 1981; Deconinck & Bernoulli, 1991; **Pellenard & Deconinck, 2006; **Dera *et al.*, 2009a; **Bougeault *et al.*, 2017).

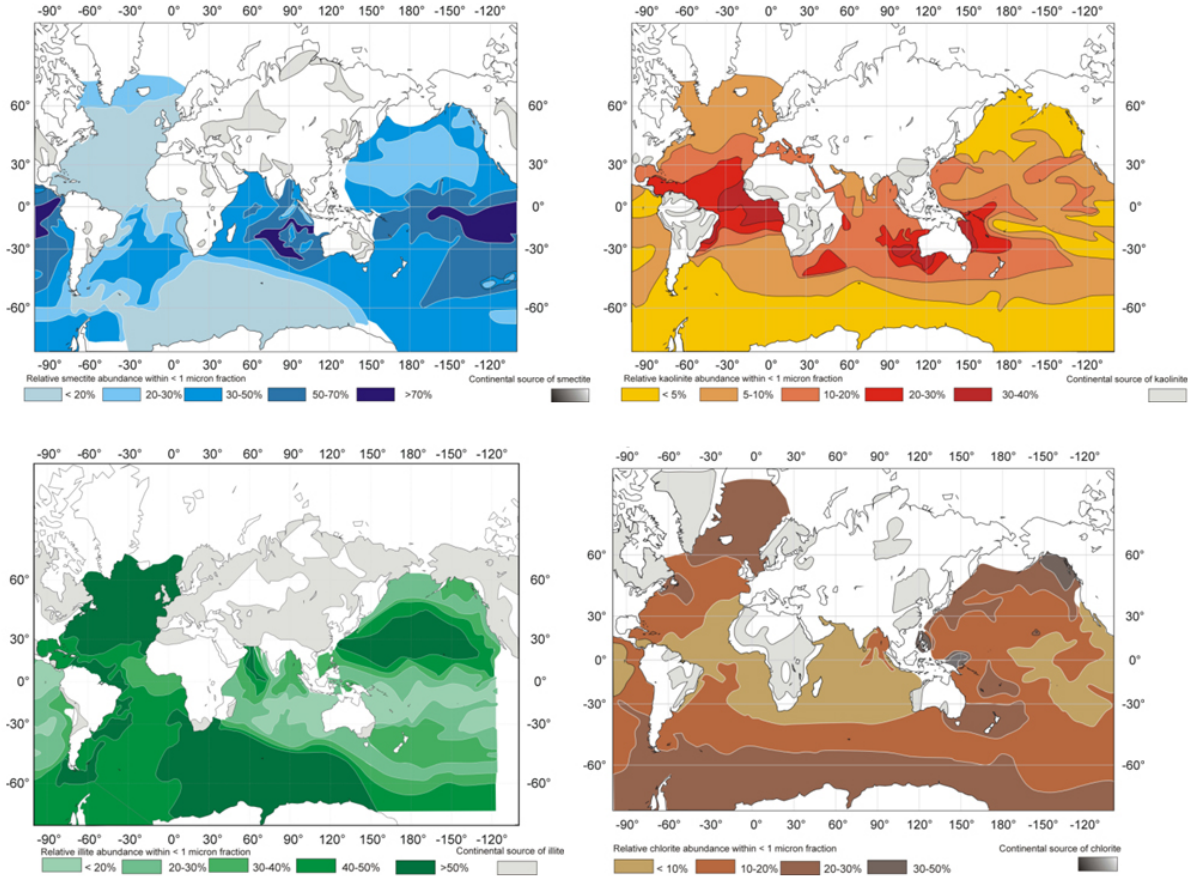


***Figure 5** : Répartition des grandes familles argileuses (smectite en bleu, kaolinite en rouge, illite en vert, chlorite en marron) dans les océans actuels (fraction <1µm de la fraction argileuse) reflétant un gradient latitudinal dépendant des ceintures climatiques. Les principales sources sur les masses continentales sont également reportées en gris d'après Lizitzin 1996 in Fagel 2007.*

Les reconstitutions climatiques basées sur les argiles s'appuient sur le postulat qu'une large majorité des minéraux argileux identifiés dans les sédiments continentaux ou marins est le résultat du transport et de la sédimentation des minéraux argileux formés dans les sols, reflétant les conditions d'altération mécanique et chimique des surfaces continentales alentours (*continental weathering*) et dépendant des conditions climatiques locales. Cela semble vrai pour au moins 90% des sédiments argileux marins, bien que cela soit dépendant des environnements de dépôts considérés et du contexte géodynamique associé (Chamley, 1989; Velde, 1995; Chamley, 1997). Les cartes de répartitions des différents types de minéraux argileux dans le domaine océanique et le lien incontestable avec les sources sur les continents, illustrent bien ce concept pour les environnements actuels (Fig. 5), bien que certaines

répartition d'argiles, en particulier les smectites, résultent également de néoformations spécifiques conditionnées par l'hydrothermalisme, l'altération de produits volcaniques ou encore par sédimentation différentielle des argiles (Chamley, 1989; Thiry, 2000). Il est toutefois clair que les apports de kaolinite dans le milieu océanique aux basses latitudes correspondent au démantèlement des sols et paléosols des ceintures climatiques tropicales humides, tandis que les répartitions de l'illite et de la chlorite (minéraux argileux primaires), concentrées aux hautes latitudes, soulignent des processus d'altérations chimique réduite et mécanique importante des roches continentales soumises aux climats tempérés froids ou polaires (Fig. 5).

Sur les continents, les minéraux argileux se forment au cours des processus de la pédogenèse lors de l'attaque chimique et drainage par les solutions interagissant avec les roches mères. Parmi les différents processus de l'altération chimique, l'hydrolyse y joue un rôle majeur, si bien que la formation des sols et des minéraux argileux associés est directement tributaire du produit du lessivage et du ruissellement, eux-mêmes fonction des conditions hydriques (Millot, 1964; Pédro & Sieffermann 1979). Au premier ordre, ces conditions sont liées aux conditions de précipitation puis de température. L'attaque chimique produite libère la silice et arrache les ions les plus mobiles aux minéraux primaires des roches-mères formant selon le degré d'altération (monosialitisation - bisialitisation - allitisation) la grande diversité des produits secondaires dérivés, incluant minéraux argileux, phases colloïdales et oxydes/hydroxydes caractérisant les sols (Millot, 1964). L'érosion des sols formés, par les divers agents d'attaque (eau, vent, glace), libère les particules fines et les transportent dans les différentes aires de sédimentation (fleuves, lacs, bordures littorales, marges, océans profonds...). La répartition des produits de l'altération issus des masses continentales dans les océans, témoigne ainsi des conditions de température et de précipitation gouvernées par les ceintures climatiques (Fig. 5). Toutefois les relations établies entre minéralogie des argiles et climat sont parfois plus complexes et réalisées de façon indirecte (Thiry, 2000; Fagel, 2007). D'autres paramètres géodynamiques et de sources jouent en effet en parallèle un rôle incontestable dans la formation, le transport, la sédimentation (et l'évolution post-dépôt) des espèces argileuses (Singer, 1984; Chamley, 1989; Thiry, 2000; Fagel, 2007). Il est également nécessaire d'ajouter la dimension temporelle pour les applications paléoclimatiques étudiées à partir des sédiments anciens (Thiry, 2000).

On peut rappeler ici brièvement les principaux groupes de minéraux argileux fréquemment rencontrées dans les sédiments et leur signification en terme d'altération et de climat.

Les **chlorites** (14Å; 7.07Å; 4.72 Å; 3.52Å pour les réflexions principales en DRX) sont composées de trois couches, deux tétraédriques et une octaédrique, avec un espace interfoliaire occupé par une couche additionnelle d'hydroxyde de Mg, Fe et Al (type 2/1/1). Dans les milieux sédimentaires, les chlorites sont principalement trioctaédriques avec des sites octaédriques remplis par des cations bivalents (Fe, Mg, Mn), ou plus rarement, monovalents (Li, Ni). Certaines espèces sont dioctaédriques comme la sudoïte. Leur composition chimique est complexe et variée en raison de nombreuses substitutions

possibles à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que dans l'espace interfoliaire. Elles dérivent principalement des roches magmatiques et métamorphiques ou de l'altération de roches volcaniques et sont à ce titre considérées comme minéraux argileux primaires, c'est à dire ayant subi des transformations minéralogiques limitées dans un contexte de faible altération chimique. On les retrouvera en association étroite avec les minéraux primaires des roches-mères (quartz, feldspaths amphiboles, pyroxènes ...) et l'illite. Du point de vu climatique, ces minéraux témoignent d'une hydrolyse et d'un drainage limitée, conditions réunies en climat sec froid (régions polaires) et chaud (désert) ou climat d'altitude (Chamley, 1989). Elles signent des conditions environnementales où l'érosion mécanique prévaut comme les environnements glaciaires et périglaciaires. Cela est notamment démontré par la forte concentration de ces minéraux aux hautes latitudes ou par l'utilisation du rapport K/C (kaolinite/chlorite) dans les sédiments océaniques du Pléistocène de l'Atlantique Nord-Ouest au large du New-Jersey, corrélées avec les alternances des stades glaciaires et interglaciaires (Vanderaveroet et al., 1999). Les chlorites issuent du démantèlement des vieux boucliers par les glaciers voit en effet leurs concentrations augmentées (et le rapport K/C diminué) dans le sédiment lors des stades glaciaires. Dans ce contexte, l'impact climatique est indirect car ce sont essentiellement les modifications de sources lors des avancées/reculs glaciaires qui sont en causes (Thiry, 2000; Fagel, 2007). Malgré ces liens étroits avec le climat, les chlorites peuvent également traduire dans le sédiment des conditions d'authigenèse et de néoformations spécifiques, authigenèse dans les milieux poreux en lien avec les circulations de fluides notamment dans les grès, néoformations dans les sédiments de plates-formes continentales ou de milieux estuariens au cours de la diagenèse précoce avec des variétés de chlorite ferrifère (**chamosite)** fréquemment identifiées dans les dépôts riches en fer, associées à la **berthiérine** (variété de kaolinite ferrifère, cf. Young, 1989; Kozłowska & Maliszewska, 2015).

Les illites *s.l.* identifiées à 10Å, 5Å et 3.33 Å pour les réflexions principales en DRX pour la fraction <2µm, correspondent à un ensemble de phyllites proches des micas où statistiquement prédomine l'illite *s.s.* qui s'apparente chimiquement à une muscovite enrichie en Si, Mg et H_2O et appauvrie en K (Chamley, 1989). Structuralement, elles résultent de la combinaison de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique intercalée (phyllites de type 2/1). Ce minéral dioctaédrique est caractérisé par la présence de K^+ dans l'interfoliaire qui compense le déficit de charge résultant de la substitution R^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraédrique et de substitutions ou vacances dans la couche octaédrique (Bailey, 1980). Tout comme les chlorites, ce minéral argileux primaire reflète des conditions d'hydrolyse limitées et des climats relativement secs et froids, bien que ce minéral soit ubiquiste dans les sédiments en raison de sa faible vulnérabilité. La plupart des sols de hautes latitudes sont ainsi caractérisés par de fortes proportions en chlorite et illite (Fig. 5), en lien avec l'altération mécanique des cratons anciens magmatiques ou métamorphiques, livrant micas exfoliés, feldspaths séricitisés et produits silicatés chloritisés. En conditions d'hydrolyse plus marquées, caractéristiques des climats tempérés humides, les illites seront dégradées ("illites ouvertes" correspondant à la perte de K) et seront mal cristallisées. La cristallinité de ce minéral (défini par la largeur de la réflexion principale à 10Å à mi-hauteur) a ainsi été

utilisée comme indicateur des conditions d'humidité et de lessivage (Chamley, 1967, 1989; Lamy, 2000). Néanmoins ce minéral étant commun de la plupart des roches et sédiments, il est extrêmement difficile de faire la part entre le remaniement depuis des dépôts anciens et le degré d'altération chimique contemporain des dépôts sédimentaires limitant cet usage. La datation K/Ar ou Ar/Ar de ce minéral dans les séries sédimentaires permet de rendre compte de ces remaniements (Jeans *et al*., 2001, Jeans, 2006a).

Les **vermiculites** sont une variété de minéraux argileux de type 2/1 avec un espace interfoliaire occupé par des molécules d'eau et des cations (Mg^{2+}, Ca^{2+}) fortement liés à la structure, limitant les effets de gonflement par saturation à l'éthylène-glycol (valeurs autour de 14Å qui chutent à 10Å au chauffage). Les variétés formées dans les sols sont soit dioctaédriques soit trioctaédriques. Son apparition est conditionnée par des conditions d'altération chimique plus poussées, caractéristiques des climats tempérés humides froids donnant lieu à des interstratifiés et des mélanges complexes (Millot, 1964, Chamley, 1989). Les **interstratifiés** sont formées par l'empilement régulier ou irrégulier de deux ou plusieurs types de couches (I/S, C/V, C/S...) avec des combinaisons multiples, traduisant des phénomènes de dégradation par l'altération chimique et mécanique ou d'aggradation et de nourrissage dans le cadre de la diagenèse (Millot, 1964; Środoń, 1999; Moore & Reynolds, 2002). La dégradation et l'exfoliation des micas (muscovite, illite) vont donner lieu à des interstratifiés illite-vermiculite, tandis que les chlorites vont générer des interstratifiés chlorite-vermiculite. Si l'altération chimique est davantage poussée (climats tempérés chauds), les vermiculites donneront à leur tour des interstratifiés vermiculite-smectite, ainsi que des interstratifiés chlorite-smectite et illite-smectite puis des smectites dégradées mal cristallisées (pseudo-bisiallitisation).

Les **kaolinites** (7.15Å; 3.57Å pour les réflexions principales en DRX), combinaison d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (type couche 1/1), correspondent à des minéraux dioctaédriques bien ordonnés avec les deux tiers des sites octaédriques occupés par un cation trivalent (Al ou Fe^{3+}). Elles se forment principalement au cours de la pédogenèse dans des sols acides ayant subi un drainage important et présentant des solutions à faible activité cationique (Dixon, 1989). Elles se rencontrent également fréquemment en authigenèse dans les milieux poreux (grès, calcaire) dans le cadre de la diagenèse précoce ou plus tardive (si celle-ci n'est pas trop poussée auquel cas la kaolinite forme alors de la dickite voire de la nacrite en conditions hydrothermales). Dans le cade de la pédogenèse, cette phase minérale est néoformée sous des conditions climatiques chaudes et humides, lessivantes, favorisant l'altération chimique et la dégradation des minéraux primaires, les feldspaths en particulier, rendant compte du processus de monosiallitisation. Elle est classiquement associée aux profils latéritiques développés aujourd'hui dans les ceintures équatoriales et inter-tropicales en association avec des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (Fig. 5). Une altération chimique plus poussée conduira à l'allitisation, c'est à dire la formation de dépôts limités aux oxydes/hydroxydes d'aluminium et de fer (bauxite) associés à de la kaolinite, caractéristique des cuirasses latéritiques ferrifères et des ferralsols. L'abondance de la kaolinite dans les sédiments marins ou continentaux anciens est, en conséquence,

souvent interprétée pour les reconstitutions paléoclimatiques par l'existence de climats chauds et humides contemporains de la sédimentation (Millot, 1964; Singer, 1984; Chamley, 1989; Bolle & Adatte 2001 ; Adatte *et al*., 2002 ; **Dera *et al*., 2009a; Boucot *et al*., 2013). Toutefois les remaniements possibles de ce minéral, sa néoformation dans les milieux poreux, les différences entre les kaolinites latéritiques (plus riches en Fe^{3+}, plus petites et mal cristallisées) et les kaolinites des dépôts géologiques (Wilson, 1999), ainsi que les mécanismes de formation dans les sols et d'érosion nécessitant des durées longues, ont suscité un débat sur l'utilisation direct de ce minéral à des fins paléoclimatiques (Thiry, 2000).

Des relations climatiques antagonistes (*i.e*. climat froid-humide ou chaud-sec) peuvent également donner lieu à des concentrations importantes de certaines variétés argileuses :

Les **smectites**, minéraux de type 2/1, se caractérisent par des quantités variables de cations échangeables (Na^+, K^+, Ca^{2+}) dans la couche interfoliaire, avec une à plusieurs couches d'eau ce qui lui confère un comportement de gonflement spécifique lors de la saturation par l'éthylène-glycol (passage de 14-15Å à 17-18Å). La grande variété de minéraux rattachés aux smectites est conditionnée par la diversité de leur genèse et de leur chimie (Güven, 1988). Celles-ci peuvent se regrouper en smectites dioctaédriques, riches en Al et Fe (montmorillonite, beidellite, nontronite) et en smectites trioctaédriques magnésiennes (stevensite, saponite, hectorite). Les smectites alumino-ferrifères (*i.e.* beidellites) se forment lorsque le drainage est limité et la concentration ionique importante, conditions réunies lorsque les topographies sont planes ou en cuvette. Elles se rencontrent en conditions tempérées chaudes (climats méditerranéens) ou semi-arides (climats tropicaux secs) à saisons contrastées (alternance de périodes pluvieuses et sèches), notamment dans les sols hydromorphes de type vertisol (Paquet, 1970; Chamley, 1989). Dans ce contexte saisonnier, l'altération chimique est discontinue, mais permet une bisiallitisation complète favorisant la néoformation de smectites bien cristallisées.

Les argiles fibreuses comprenant la **palygorskite** (10.3-10.5Å; 6.30-6.45 en DRX) et la **sépiolite** (12.05-12.30Å; 6.70-6.75Å), sont des minéraux argileux magnésiens comprenant deux couches tétraédriques continues et une couche octaédrique discontinue, avec un espace disponible important pour les molécules d'eau, les hydroxyles OH et les cations échangeables (Mg et Al). Ces propriétés cristallographiques leur confèrent une structure spécifique en fibres allongés caractéristiques au MET (Caillère *et al*., 1982). Elles se forment dans des sols plus ou moins drainés calcaires (calcisols, calcrète) combinant hydrolyse et alcalinolyse, mais où l'évaporation demeure un phénomène déterminant. Elles sont par conséquent caractéristiques des climats chauds et subarides. Elles y sont associées aux smectites magnésiennes avec lesquelles elles sont parfois substituées. Leur intérêt paléoclimatique est manifeste dans les séries sédimentaires continentales ou marines (Daoudi, 2004; Xie *et al*., 2003), bien que celles-ci puissent facilement être remaniées, transportées par le vent ou parfois liées à des authigenèses dans le domaine marin profond, en association avec des courants de fonds chauds et hypersalins (Fagel, 1983, Thiry & Jacquin 1993; Pletsch, 1998).

Les climats froids et humides, qui s'expriment sur des surfaces forestières étendues libérant de la matière organique, favorisent l'acidolyse (pH<5) et donnent lieu aux podzols caractérisés par une minéralogie siliceuse (opale, cristoballite...) et des assemblages argileux complexes (interstratifiés, illite et chlorite dégradées, voire kaolinite et smectite, Chamley, 1989).

Les limites de l'utilisation climatique des minéraux argileux

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte, qui accompagnent et masquent parfois l'empreinte climatique : 1) l'héritage des morphologies puisque le relief va déterminer la capacité d'efficacité du drainage ou à l'inverse de concentration en ions ; 2) la nature des roches-mères altérées qui détermine les espèces argileuses formées; 3) les conditions environnementales locales, notamment les modifications chimiques du milieux (pH, Eh) pouvant modifier les minéraux argileux ou favoriser leur floculation; 4) les conditions physiques au cours du transport par l'eau, le vent ou la glace qui déterminent les temps réactionnels et les vitesses différentielles de sédimentation des argiles; 5) les changements et mélanges de sources qui rendent parfois complexe l'interprétation des assemblages argileux; 6) les évolutions post-dépôts au cours de la diagenèse précoce et d'enfouissement, qui modifient sensiblement ou complètement la minéralogie originelle. L'interprétation climatique des assemblages argileux dans les sédiments et leurs évolutions au cours du temps, en particulier pour les dépôts anciens, est par conséquent complexe et souvent indirecte. Elle peut être biaisée par des facteurs géodynamiques comme la tectonique, les variations eustatiques, les changements de sources, les néoformations dans les milieux poreux ou milieux spécifiques à forte concentration ionique, volcaniques ou hydrothermaux (Fig. 6). Ces biais ont été largement discutés par Singer (1984), Chamley (1989), Curtis (1990) ou Thiry (2000).

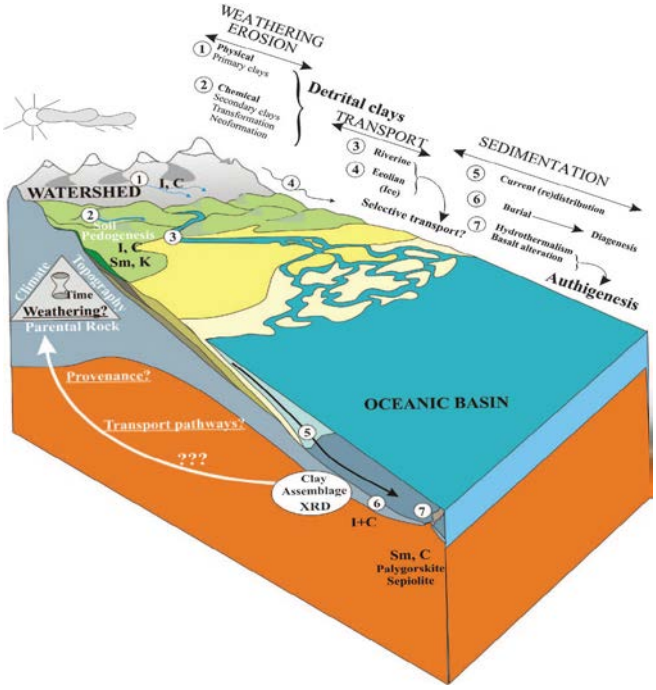


***Figure 6**: Cycle et processus impactant les minéraux argileux depuis leur formation sur les continents jusqu'à leurs dépôts dans les sédiments océaniques, reflétant indirectement les conditions d'altération continentale et climatiques combinées aux conditions de transports et de changements de sources : "clay Toolbox" in Fagel (2007).*

Une des difficultés pour les reconstitutions dans les séries anciennes est d'être en mesure de comprendre les vitesses d'équilibre entre la formation des sols et leur décapage permettant le transfert particulaire vers les bassins sédimentaires. Cet équilibre dépend de la stabilité climatique, de la vitesse d'altération de la roche-mère, de la maturation du sol et de l'épaisseur générée, et du démantèlement/érosion par les agents érosifs. L'approche par la modélisation comparée aux données de terrain et couplée aux datations des sols par les méthodes $^{40}K/^{39}Ar$ et $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur l'alunite ou le cryptomélane, montre que la croissance et maturation des sols est lente, soit plusieurs millions d'années pour former par exemple des sols kaolinitiques de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur (Thiry, 2000). Le déséquilibre pédogenèse/érosion des sols des continents peut ainsi favoriser la remobilisation de sols ou de sédiments anciens dans le cas d'une érosion trop rapide ou à l'inverse favoriser des néoformations spécifiques dans le milieu marin dans le cas d'une érosion et d'un transfert trop lent. Dans ce cas, la sédimentation argileuse ne reflète pas les conditions climatiques contemporaines de la formation des sols, mais rend compte d'apports remaniés ou distaux liés à des processus géodynamiques autre que climatiques (tectonique, modifications paléogéographiques ou des sources). Le cas de remaniement de sols ou sédiments anciens a ainsi été décrit par plusieurs travaux dans les sédiments anciens (cénozoïque) et modernes, en particulier pour la kaolinite ou la smectite (cf. Curtis, 1990; Thiry, 2000). De fortes concentration en kaolinite ont par exemple été rapportées en hautes latitudes dans l'océan arctique liées à l'érosion de roches sédimentaires mésozoïque des continents environnants (Singer, 1984). Dans les exemples mésozoïques, une partie de la kaolinite semble également provenir de sédiments plus anciens notamment paléozoïques (Jeans *et al*., 2006) sur la base de datation K/Ar, ce que nous avons également envisagé pour le Jurassique inférieur (**Dera *et al*., 2009a ou de **Bougeault *et al*., 2017), notamment en raison des co-évolutions entre la kaolinite et la chlorite, minéraux normalement antagoniste du point de vue climatique mais qui peuvent être générés simultanément par érosion de roches existantes ayant subies notamment des processus diagénétiques spécifiques. Cela a incité certains auteurs à la prudence sur les interprétations directes des changements minéralogiques en terme climatique Thiry (2000). Une autre difficulté provient du caractère localisé et régional des données minéralogiques (cf. **Pellenard & Deconinck, 2006). Ces biais peuvent néanmoins être levés et discutés 1) en élargissant les secteurs d'études et en intégrant des bases de données étendues, 2) en confrontant les données des argiles à d'autres *proxies* climatiques comme les isotopes de l'oxygène ou du carbone, ou les données paléontologiques. **Cette démarche a été appliquée sur les travaux réalisés ces dernières années** (*Dera *et al*., 2009a; **Chenot *et al*., 2016; **Bougeault *et al*., 2017; *Chenot *et al*., 2018).

Méthodologie utilisée pour les reconstitutions climatiques du Mésozoïque à partir des argiles

Les reconstitutions climatiques (*i.e.* variation des conditons d'humidité) établies à partir des minéraux argileux sont pour l'essentiel fondées sur les évolutions qualitatives et quantitatives des assemblages argileux dans les sédiments au cours du temps. Les variations étant parfois discrètes, il a dès lors été nécessaire d'être le plus précis possible sur les quantifications des assemblages argileux. Au

laboratoire Biogéosciences, l'acquisition d'un diffractomètre Brucker D4 Endeavor en 2007 équipé d'un détecteur rapide Lynxeye a permis de passer un grand nombre d'échantillons dans des conditions parfaitement reproductibles générant des diffractogrammes de qualité avec un faible rapport bruit de fond/pics. Les spectres ont été traités avec les logiciels de traitement Eva Brucker et MacDiff 4.2.5 (Petschick, 2001) permettant une approche rigoureuse et reproductible de la quantification des données par le calcul d'aires et la déconvolution de pics. Si la haute résolution analytique des séries et la mesure précise des évolutions des proportions relatives des minéraux argileux de la fraction argileuse <2µm demeurent satisfaisantes pour accéder au signal paléoenvironnemental, il serait souhaitable à l'avenir de caractériser plus finement les diffractogrammes, avec la modélisation (Kemp *et al.*, 2016) ce qui n'a pu être fait dans le cadre de mes recherches, notamment en raison du grand nombre d'échantillon traités. Dans le cadre des travaux menés, des rapports d'aires de pics K/I (ou K/IS+I) ont été utilisés comme indicateurs des conditions de ruissellement (*runoff*) sur les surfaces continentales : la kaolinite étant formée soit de façon contemporaine dans les sols en contexte chaud et humide soit provenant d'anciens sols et sédiments riches en kaolinite, qui prévalaient au Paléozoïque, une augmentation de la kaolinite dans les sédiments océaniques résultait d'un ruissellement plus actif, lors d'épisodes de précipitations accrues. Les variations de la kaolinite ne sont donc pas simplement discutées en terme de variation des conditions d'humidité ou de température mais seront davantage reliées au lessivage continental qui implique aussi bien les remaniements issus de paléoaltérations que les conditions de précipitation contemporaines de la sédimentation.

L'utilisation isolée et dogmatique des argiles comme indicateur des variations climatiques peut s'avérer simpliste et parfois erronée. J'ai par conséquent souhaité couplé le plus souvent possible les données minéralogiques à d'autres critères sédimentologiques, paléontologiques et géochimique (Fig. 7). Les travaux menés sur les reconstitutions paléoclimatiques du Mésozoïque, ont par conséquent été menées en confrontant les données d'argiles à d'autres facteurs indépendant mais tributaire du climat, en particulier les isotopes stables de l'oxygène et du carbone mesurés par spectrométrie de masse au laboratoire Biogéosciences (specromètre ThermoFisher Kiel IV couplé avec un Delta V Plus mass). Les isotopes de l'oxygène issus de parties minéralisées d'organismes calcifiés (bélemnites, huîtres) ont ainsi été mesurés pour les reconstitutions des températures d'eaux marines (*Brigaud *et al.*, 2008 ; *Dera *et al.*, 2011 ; **Pellenard *et al.*, 2014a). Les données isotopiques d'oxygène de la phase carbonatée totale ont également pu être utilisées dans certaines conditions où les phénomènes de recristallisation et de diagenèse étaient limités (**Pellenard *et al.*, 2014a ; **Bougeault *et al.*, 2017). Enfin les isotopes de l'oxygène de la fraction phosphatée ainsi que les isotopes du néodyme (εNd) ont également fait l'objet d'analyses sur des dents de poissons pour établir des paléotempératures et discuter des variations paléocéanographiques du Jurassique inférieur (*Dera *et al.*, 2009b) et du Cénomanien-Turonien (*Charbonnier *et al.*, 2012). Les variations du cycle du carbone et les événements correspondant aux excursions positives et négatives du carbone ont de la même façon été intégrés et comparés aux données argileuses (**Hermoso & Pellenard 2014; **Pellenard *et al.*, 2014a; *Pellenard *et al.*, 2014c; **Chenot

et al., 2016; *2018 ; **Bougeault *et al.*, 2017). La géochimie élémentaire mesurée par ICP-AES, ICP-MS ou XRF a également permi d'accéder 1) aux conditions environnementales du milieu (conditions anoxiques, productivité, acidité des eaux...) à travers la mesure de certains indicateurs comme la concentration en U, Mo, Co, V, Ni, P, (*Lézin *et al.*, 2013; *Hermoso *et al.*, 2013) 2) au détritisme (Th, Ti, Al, Si...) ou encore au degré d'altération comme l'indice CIA (*Xu *et al.*, 2017). Enfin la diagenèse étant un paramètre important à considérer pour l'utilisation du signal primaire des argiles, des analyses par pyrolyse Rock-Eval (Tmax) ont permise de contraindre les évolutions diagenétiques des bassins sédimentaires.

Les autres indicateurs climatiques utilisés comprennent les données palynologiques (spore et pollens), les migrations de faunes d'ammonites et les installations de faunes comme les éponges et les coraux, indicateurs d'eaux plus chaudes (**Pellenard & Deconinck, 2006; *Brigaud *et al.*, 2008; *Dera *et al.*, 2009b; *Dera *et al.*, 2011; *Pellenard *et al.*, 2014a; *Pellenard *et al.*, 2014b). Les données lithologiques comme la teneur en carbonates ou l'argilosité exprimée indirectement par les outils géophysiques (*i.e.* susceptibilité magnétique et spectrométrie gamma-ray de terrain) ont été exploitées de façon à coupler le signal climatique des argiles au lessivage produit sur les continents lors des périodes de précipitations accrues, susceptibles de transporter plus activement la charge détritique fine dans le milieu marin (*Martinez *et al.*, 2012, *2013, **2015; *Moiroud *et al.*, 2012; *Ghirardi *et al.*, 2014).

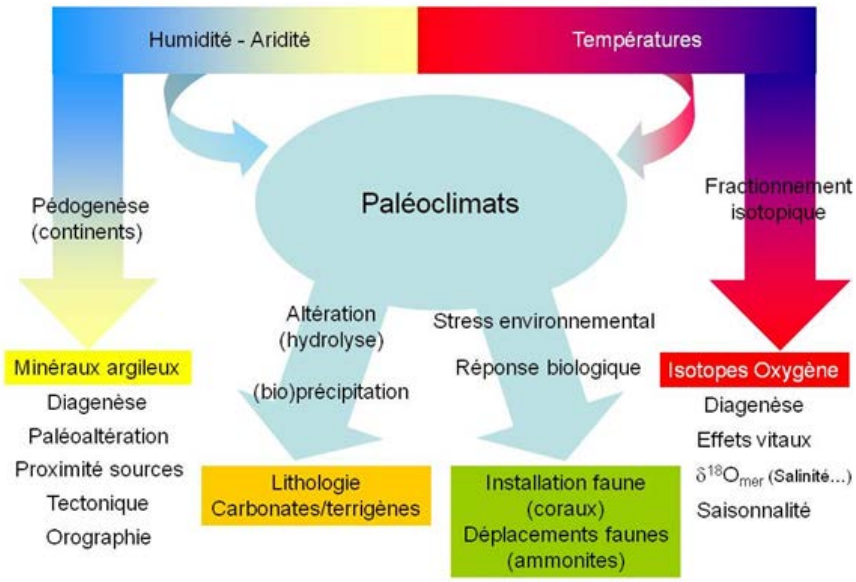


***Figure 7** : Modèle d'utilisation des minéraux argileux pour les reconstitutions climatiques en parallèle d'autres proxies du climat intégrant le faciès, la géochimie et les données paléontologiques.*

2. Variabilité climatique au Jurassique-Crétacé : apport des argiles couplées aux isotopes stables

Suite aux travaux menés dans le cadre de ma thèse sur la sédimentation terrigène du Callovo-Oxfordien des bassins sédimentaires français (bassins de Paris et du Sud-Est, *Pellenard, 2003), où j'ai pu établir des liens entre les évolutions des assemblages argileux et les modifications des conditions d'humidité/aridité au passage Jurassique moyen/supérieur, j'ai souhaité étendre les reconstitutions des conditions d'humidité sur les systèmes Jurassique et Crétacé marqués par une variabilité climatique récemment admise (cf. introduction). Les principales périodes de temps étudiées ont été le Pliensbachien-Toarcien (**Dera *et al.*, 2009; *Lézin *et al.*, 2013; *Hermoso *et al.*, 2013; **Hermoso & Pellenard 2014; **Bougeault *et al.*, 2017), le Callovien-Oxfordien (**Pellenard & Deconinck 2006; *Pellenard *et al.*, 2014a, b, c), l'Oxfordien-Kimméridgien (*Brigaud *et al.*, 2008), le passage Jurassique-Crétacé (*Pellenard *et al.*, 2012), l'Hauterivien-Barrémien (*Moiroud *et al.*, 2012) et l'Aptien (*Ghirardi *et al.*, 2014). Ces intervalles ont été choisis en raisons des manifestations climatiques et géodynamiques s'y étant produits et des nouvelles questions posées :

(1) refroidissements et glaciations nouvellement envisagés pour le Pliensbachien (Price, 1999), l'Oxfordien (Dromart *et al.*, 2003a, b) et la fin du Jurassique (*Dera *et al.*, 2011) ;

(2) liens entre l'altération continentale, les perturbations du cycle du carbone et les événements hyperthermaux (Cohen, 2004; Hesselbo *et al.*, 2007) ;

(3) réponse des minéraux argileux face aux cyclicités climatiques induites par le forçage orbital (notamment pour l'obliquité et l'excentricité, Foucault & Mélières, 2000; Mutterlose & Ruffell, 2007).

En dehors du Mésozoïque, les liens entre minéralogie des argiles et climats ont également pu être abordés à travers les travaux menés sur le Permo-Trias (collaboration avec J.F. Deconinck dans le cadre de la thèse de Guozhen Xu, *Xu *et al.*, 2017), la transition Crétacé-Eocène des Pyrénées espagnoles (collaboration avec Philippe Joseph de l'IFP et J.F. Deconinck), la transition paléocène-Eocène et le PETM (collaboration avec Florence Quesnel du BRGM et Christian Dupuis de l'Ecole Polytechnique de Mons), l'Eocène moyen (collaboration avec Slah Boulila sur le leg IODP 342), l'Eocène supérieur (collaboration avec François Fournier du CEREGE, *Létteron *et al.*, 2018), l'holocène lacustre du Groenland et du Jura (collaboration avec V. Bichet de Chrono-environnement Besançon). Ces divers travaux ne seront pas exposés dans le cadre de ce mémoire.

2.1 - Les événements climatiques et géodynamiques du Pliensbachien-Toarcien

Historique, problématique et stratégie des travaux réalisés

Ces travaux se sont inscrits dans le cadre des recherches axées sur les reconstitutions climatiques du Jurassique inférieur mises en place au laboratoire Biogéosciences en 2003 (« Modifications biotiques et accumulation de la matière organique en réponse aux changements climatiques : exemples jurassiques (Toarcien, Jurassique supérieur) », programme ECLIPSE II porté par P. Neige). Les questions posées étaient à travers une démarche pluridisciplinaire paléontologique (diversité taxonomique et disparité morphologique), sédimentolologique (cortèges argileux, matière organique) et géochimique (géochimie isotopique) d'explorer (1) la chaîne de mécanismes provoquant les modifications environnementales et climatique, en particulier les événements anoxiques et les accumulations de matière organique), (2) les patterns de fluctuation de la biodiversité et (3) le rôle de la structuration paléogéographique dans la continuité des modifications climatiques et biologiques. Dans ce contexte, j'ai pu co-diriger avec Pascal Neige la **thèse de Guillaume DERA** (2006 à 2009) sur le « rôle des changements climatiques sur l'évolution de la biodiversité au Pliensbachien et au Toarcien ». Cette thématique de recherche a été poursuivie avec les collaborations menées avec Carine Lézin (Toulouse) et Christophe Durlet sur les données de forage de l'Andra et coupes de Bourgogne, des Causses et du Quercy qui s'est traduit par l'encadrement de plusieurs masters 1 (Aurélie Lefevre, Alexia Jaugey, Harmonie Staebler) entre 2010 et 2012, puis par une collaboration menée avec Mickael Hermoso sur le forage de Sancerre (Bassin de Paris). Plus récemment (2015-2017), j'ai structuré un projet sur les dépôts du Pliensbachien et du Toarcien dans le bassin de Paris (forage Andra de Montcornet), le domaine alpin (Serre-Ponçon) et le Haut-Atlas marocain (secteur Amellago) en collaboration avec plusieurs collègues de Biogéosciences (C. Durlet, J.F. Deconinck, J.L. Dommergues, P. Neige,...), collègues français (F. Baudin, E. Huret, B. Lathuillère) et étrangers (N. Thibault, C. Meister) et l'encadrement des masters 2 de Cédric Bougeault (2016), Mathilde Mercuzot (2017) et master 1 de Pauline Corentin (2017). Ce projet a bénéficié récemment d'un financement INSU-Syster (« Evolutions du cycle du carbone et du climat au Pliensbachien »). L'ensemble de ces recherches a été valorisé par les publications **Dera *et al*. (2009a), *(2009b), *(2010), *(2011); *Lézin *et al*. (2013), *Hermoso *et al*. (2013), **Hermoso & Pellenard (2014), **Bougeault *et al*. (2017).

Les perturbations environnementales du Pliensbachien-Toarcien

Le Jurassique inférieur a été l'une des périodes marquantes de l'histoire de la planète en raison de perturbations majeures du cycle du carbone, associées à de grands changements environnementaux et biologiques (Figure 8). Ces perturbations résulteraient notamment du contexte de fragmentation de la Pangée, de réorganisations paléogéographiques et d'épisodes volcaniques intenses liés à la mise en place des provinces magmatiques de l'Atlantique Central (CAMP) et du Karoo-Ferrar (Little & Benton, 1995;

Pálfy & Smith, 2000; Pankhurst *et al.*, 2000; Riley & Knight, 2001; Wignall *et al.*, 2005; Jourdan *et al.*, 2008, 2009; *Dera *et al.*, 2011; Moulin *et al.*, 2011; Guex *et al.*, 2016; Benedini *et al.*, 2014). Au cours du Toarcien inférieur, une accumulation de matière organique (MO) dans les sédiments marins, associée à des conditions anoxiques enregistrées dans de nombreuses régions du monde, définit l'événement anoxique du Toarcien (T-OAE, ~183 Ma). Cette accumulation de MO est associée à une augmentation des températures de l'eau de mer et à une longue excursion positive des isotopes du carbone ($\delta^{13}C$) enregistrée dans les carbonates des sédiments océaniques (Jenkyns, 1988; Suan *et al.*, 2008a; Krencker *et al.*, 2014). Celle-ci est interrompue par une excursion négative prononcée du $\delta^{13}C$ (-7 ‰) enregistrée dans les carbonates et la matière organique, en réponse à l'injection de CO_2 isotopiquement léger dans l'atmosphère en lien avec l'activité volcanique du Karoo-Ferrar et l'injection massive de méthane (Hesselbo *et al.*, 2000; Hesselbo *et al.*, 2007; Suan *et al.*, 2008a). Précédant cet événement d'anoxie et cette excursion majeure du rapport isotopique du carbone, une excursion négative de moindre amplitude est enregistrée à la limite Pliensbachien-Toarcien (*P-To Event*). De la même façon, elle semble associée à l'injection de carbone léger dans l'atmosphère par une activité volcanique précurseur du Karro-Ferrar et/ou au relargage de méthane (Littler *et al.*, 2010; Suan *et al.*, 2008b, 2010).

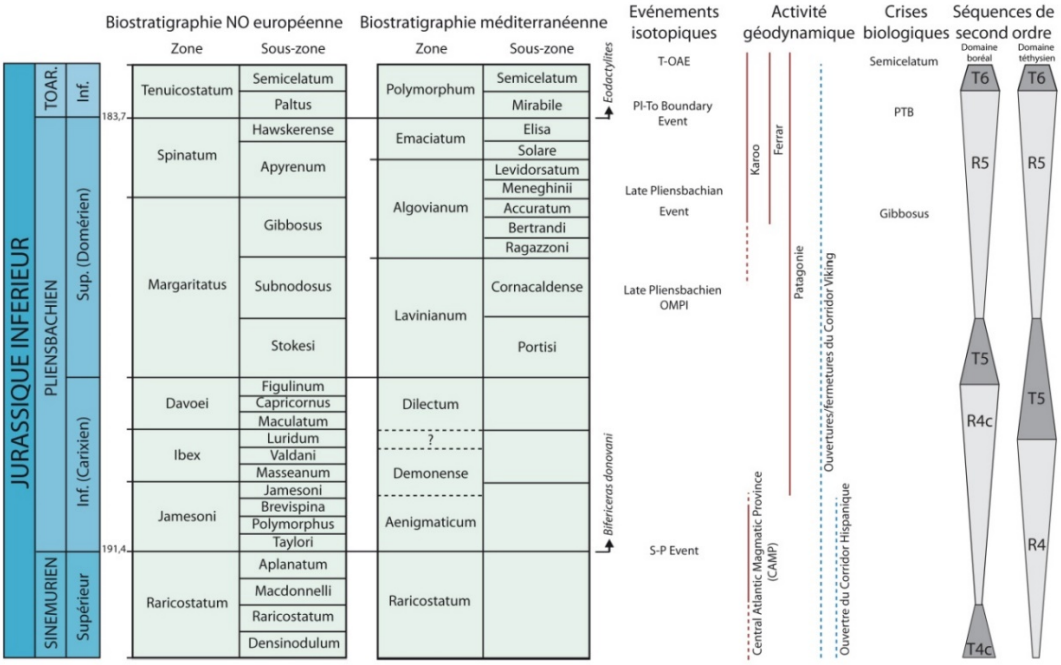


***Figure 8**: Principaux événements de la fin du Sinémurien au Toarcien basal. Hardenbol et al. (1998) pour le découpage séquentiel ; Hesselbo et al. (2000, 2007), Korte & Hesselbo (2011), Silva et al. (2011), Silva & Duarte (2015), Ruhl et al. (2016) pour les événements isotopiques ; Pankhurst et al. (2000), Riley & Knight (2001), Jourdan et al. (2008, 2009), Benedini et al., (2014) pour les événements volcaniques et tectoniques ; Pálfy & Smith (2000) et Dera et al. (2010) pour les crises biologiques.*

Les données plus récentes acquises pour le Pliensbachien (191,4-183,7 Ma) suggérent l'existence de deux autres excursions isotopiques du $\delta^{13}C$ associées à des épisodes de stockage de MO, traduisant potentiellement des perturbations régionales voire globales du cycle du carbone : 1) une excursion négative (-2 ‰) à la limite Sinémurien-Pliensbachien, dénommée *Sinemurian-Pliensbachian*

Boundary Event (SPBE), 2) une excursion positive (+2 ‰) au cours du Pliensbachien supérieur, appelée *Late Pliensbachian Event* (Korte & Hesselbo, 2011; Silva *et al*., 2011; Franceschi *et al*., 2014; Silva & Duarte, 2015; Gómez *et al*. 2016; Plancq *et al*., 2016; Peti *et al*., 2017). Ces événements isotopiques semblent contemporains de variations de températures de l'eau de mer calculées à partir du $\delta^{18}O$ d'organismes calcifiés et du rapport Mg/Ca des carbonates. Des périodes plus chaudes sont ainsi proposées à la fin du Sinémurien et au passage Pliensbachien inférieur/supérieur (Korte & Hesselbo, 2011; Silva & Duarte, 2015; Martinez & Dera, 2015; Gómez *et al.*, 2016), tandis qu'une phase de refroidissement semble associée à la fin du Pliensbachien, sur la base des données de $\delta^{18}O$ mesurées sur des rostres de bélemnites (Rosales et al., 2004; *Dera *et al.*, 2009b; Korte & Hesselbo, 2011; Martinez & Dera, 2015; Gómez *et al*., 2016), coquilles de brachiopodes et bivalves (Suan *et al.*, 2010; Korte & Hesselbo, 2011) et à partir d'indices sédimentologiques et palynologiques (Suan *et al*., 2011).

Une synthèse que nous avons récemment proposée dans l'article **Bougeault *et al*., (2017) rassemble l'essentiel des données sédimentologiques (occurrence de dépôts de black shales, variation eustatiques), isotopiques du carbone ($\delta^{13}C_{carb}$), de températures des eaux marines établis à partir du $\delta^{18}O$ d'organismes calcifiés et du sédiment, du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$), du néodyme (εNd) et des conditions de ruissellement (*runoff*) exprimé par le rapport K/I (Fig. 9).

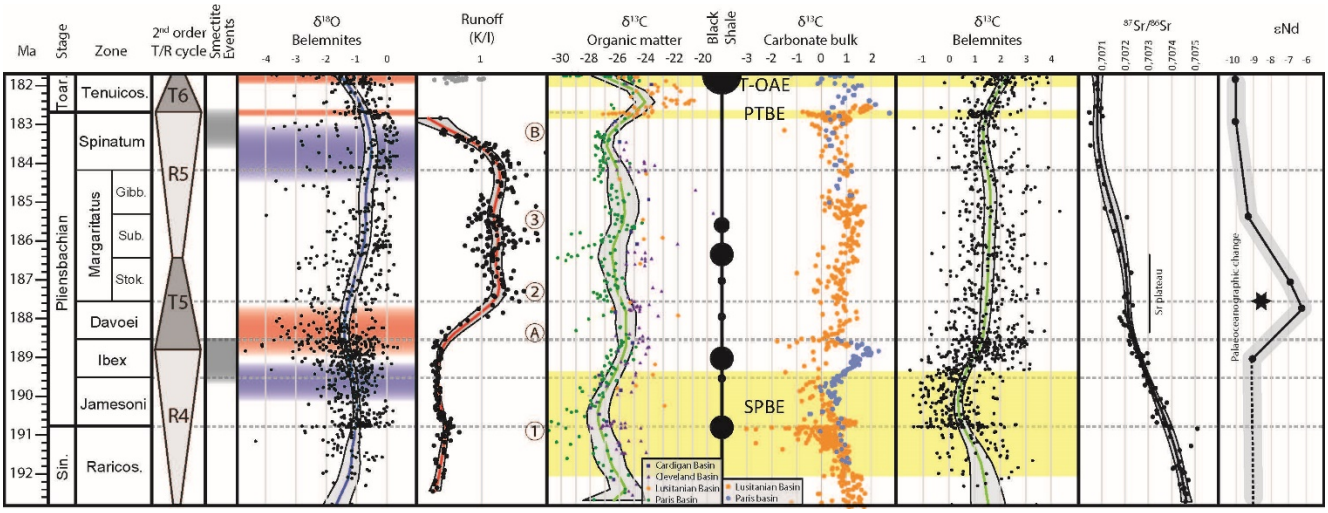


Figure 9 *: Synthèse des événements isotopiques et évolutions climatiques au cours du Pliensbachien-Toarcien basal (**Bougeault et al., 2017).*

Les principaux résultats obtenus

Dans le travail de thèse de G. Dera, valorisé notamment par les articles **Dera *et al*., 2009a, b, des bases de données originales ont été générées sur les minéraux argileux et les données isotopiques (O, C, Sr, Nd) disponibles de la littérature, complétées par de nouvelles acquisitions minéralogiques et géochimiques. Dans cette étude, les relations entre la minéralogie des argiles, témoin des conditions d'humidité et les données isotopiques de l'oxygène issues de rostres de bélemnites et de dents de poissons, témoins des conditions de température, ont permis de faire le lien entre les modifications

paléoenvironnementales et les crises biologiques de l'intervalle Pliensbachien-Toarcien révélées par le registre fossile des ammonites. De façon à enregistrer un signal climatique à grande échelle à partir du signal argileux, une base de données issue de 20 bassins sédimentaires et 60 localités des domaines nord européens et méditerranéens incluant également le Moyen-Orient (Arabie Saoudite) et l'Asie (Japon) a été construite, couvrant l'ensemble de l'intervalle Pliensbachien-Toarcien en prenant la biozone d'ammonite comme unité de résolution temporelle (Figs. 9 & 10a).

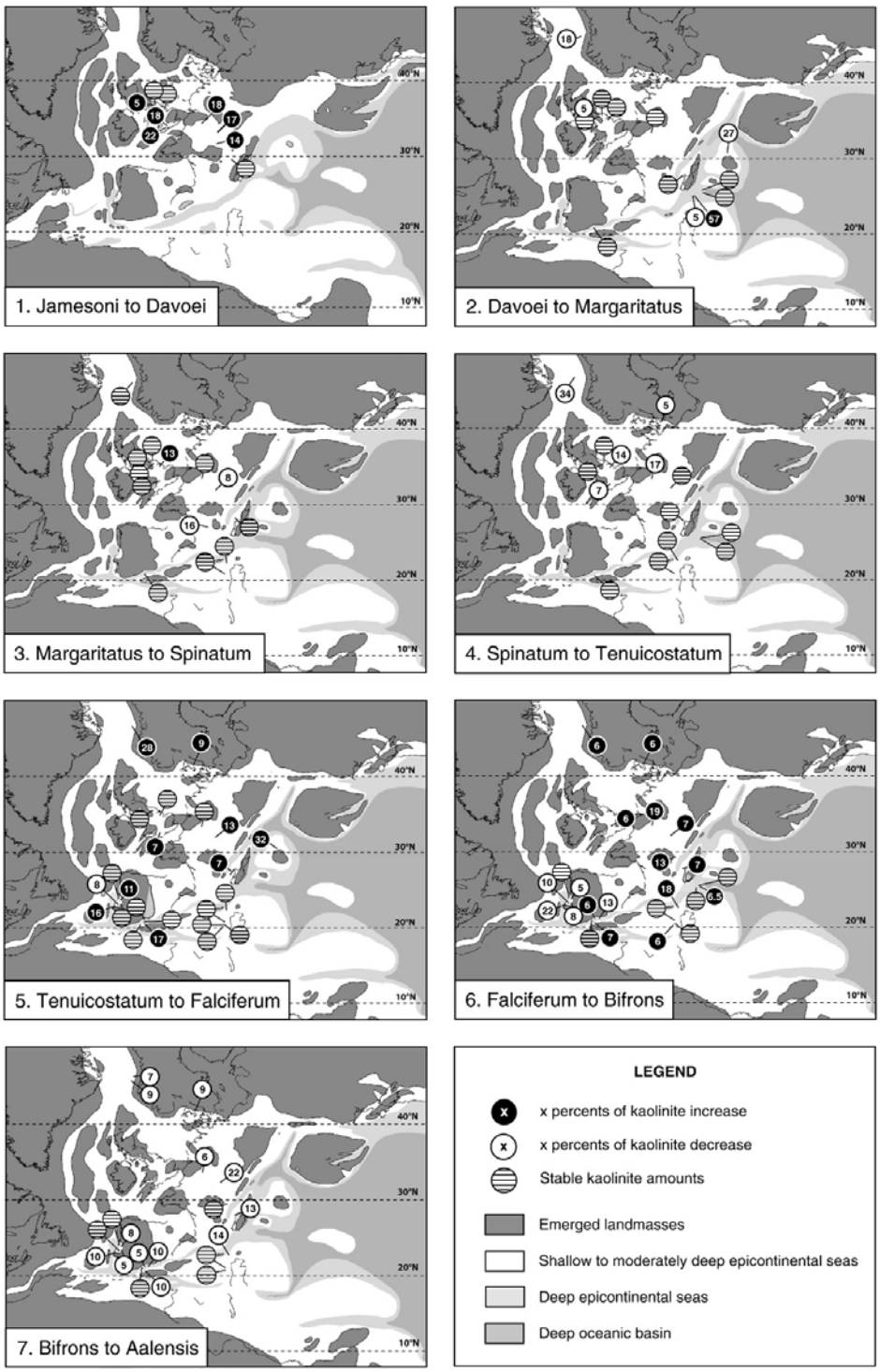


***Figure 10** : Fluctuations de la kaolinite dans les sédiments océaniques du domaine ouest téthysien pour l'intervalle Pliensbachien-Toarcien (**Dera et al., 2009a).*

L'impact de la diagenèse d'enfouissement et des biais liés à la comparaison des données minéralogiques étant discuté, les principales conclusions sont les suivantes :

(1) Les périodes d'augmentation de la kaolinite correspondent aux ruptures et augmentation du $^{87}Sr/^{86}Sr$, couplées à la diminution du $\delta^{18}O$ et du Mg/Ca de rostres de bélemnites. Des climats plus humides et plus lessivants sont ainsi associés aux périodes les plus chaudes au cours des zones d'ammonites à Davoei, Falciferum et Bifrons (Fig. 10). A contrario, les périodes plus froides et moins humides avec un ruissellement moins intense sont enregistrées à la fin du Pliensbachien et à la fin du Toarcien.

2) Des concentrations anormales en kaolinite pour certaines aires géographiques (domaine boréal) traduisent des enrichissements liés aux effets possibles de l'hydrothermalisme et/ou de phénomènes diagénétiques localisés, notamment pour les séries silicoclastiques grossières et ne peuvent être prise en compte pour les reconstitutions paléoclimatiques.

3) Une ségrégation latitudinale des minéraux argileux notamment de la kaolinite est observée (Fig. 11). Cette distribution latitudinale est conforme aux données phytogéographiques et aux modèles climatiques disponibles pour le Jurassique inférieur (Rees *et al.*, 2000, Arias 2007).

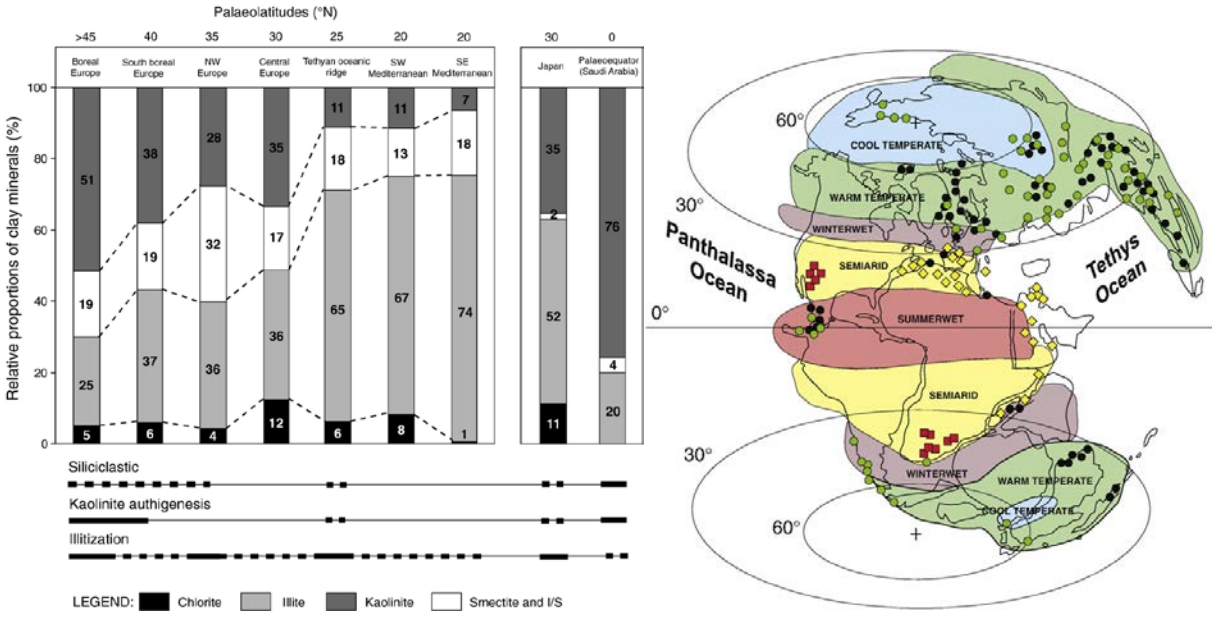


***Figure 11**: Répartition latitudinale des minéraux argileux par grandes provinces géographiques (à gauche) et ceintures climatiques (à droite) proposées par Rees et al., (2000) et Arias (2007) (**Dera et al., 2009a).*

Cette étude met ainsi en lumière des fluctuations concomittantes et relativement rapides du climat en terme de température et d'humidité au Jurassique inférieur. Elle démontre que les temps de réponse liés à l'altération continentale et à l'export du matériel dans les océans sont relativement courts.

Les bases de données minéralogiques et géochimiques établies dans le cadre de la thèse de G. Dera ont permis d'observer à grande échelle et à moyenne résolution, la convergence de *proxies* environnementaux et climatiques impliquant des perturbations régionales voire globales du climat au cours de la période Pliensbachien-Toarcien. Ces perturbations couplées à celles liées à la géodynamique interne (volcanisme du CAMP au Sinémurien-Pliensbachien puis du Karoo-Ferrar au Toarcien, Jourdan *et al.*, 2008; Ruhl *et al.*, 2016) ont pu déclencher des stress écologiques sur les communautés marines comme les ammonites (*Dera *et al.*, 2010) ou le nannoplancton calcaire (Mattioli *et al.*, 2008, 2009).

Dans l'optique de mieux **comprendre les relations entre l'altération continentale, le cycle du carbone et les perturbations climatiques du Pliensbachien**, j'ai entrepris d'étudier à plus haute résolution la minéralogie des argiles et les isotopes du carbone et de l'oxygène (fraction carbonatée de la roche totale et rostres de bélemnites) à partir de forages et coupes du bassin de Paris, du bassin de Cleveland (U.K.) et du domaine alpin. Le travail a porté notamment sur l'exploitation du forage Andra de Montcornet au Nord du bassin de Paris (contrat Andra 2016; M2 Bougeault 2016, M2 Mercuzot 2017, M1 Girault). Pour ce forage, un échantillonnage précis, tous les 50 cm, a été effectué sur les 270 m de dépôts de la fin du Sinémurien (zone à Semicostatum) jusqu'au début du Toarcien, de façon à obtenir un signal minéralogique à haute-résolution couplé au signal géochimique du carbone et de l'oxygène sur la fraction carbonatée du sédiment (*Bougeault *et al.*, 2016, **2017). Ces données ont été complétées par l'analyse isotopique de 78 rostres de bélemnites (*Girault *et al.*, 2016) et l'étude du $\delta^{13}C$ de la matière organique du sédiment ($\delta^{13}C_{org}$) sur l'ensemble de l'intervalle d'étude (M2 Mercuzot, 2017).

Les données isotopiques font ainsi ressortir plusieurs événements isotopiques bien exprimés dans le forage sous la forme d'excursion négative (passage Sinémurien/Pliensbachien à zone à Ibex, base de la zone à Davoei) et positives (transition Ibex/Davoei et sous-zone à Figulinum de la zone à Davoei; Figs. 12 & 13). Ces données isotopiques sont comparables à celles obtenues pour le forage de Sancerre (*Peti *et al.*, 2017) et celles mesurées sur la coupe de Serre-Ponçon dans le domaine alpin (Fig. 12). Ces perturbations du cycle du carbone, en particulier celle négative de la limite Sinémurien/Pliensbachien, et celle positive de la zone à Davoei, ont également été identifiées dans les autres bassins ouest-européens (Korte & Hesselbo 2011; Franceschi *et al.*, 2014; Silva & Duarte 2015; Ruhl *et al.*, 2016).

L'étude des assemblages argileux a pu être réalisée sur les forages de Montcornet et Sancerre dans le bassin de Paris (M2 Bougeault, 2015), complété par des coupes additionnelles à l'Est du bassin de Paris en Haute-Marne (M1 Corentin, 2017), à l'ouest en Normandie (coupe de Fresnay-le-Puceux), ainsi que dans le Wessex et le Yorkshire (*Bougeault *et al.*, 2016). Les données font ressortir deux principales observations (**Bougeault *et al.*, 2017) : (1) Deux périodes de sédimentation riches en smectites sont enregistrées à proximité du massif Londres-Brabant : base de la zone à Ibex et zone à Spinatum (Fig. 9). Celles-ci correspondent à des maxima régressifs et font suite à des épisodes plus froids mis en évidence par le jeu de données isotopiques de l'oxygène (bélemnites et roche totale). (2) des augmentations discrètes (limite Sinémurien/Pliensbachien, zone à Margaritatus) et majeures (zone

à Davoei) du rapport K/I, sont observées et corrélées sur l'ensemble des secteurs d'étude, interprétées comme une intensification du lessivage continental (Fig. 13).

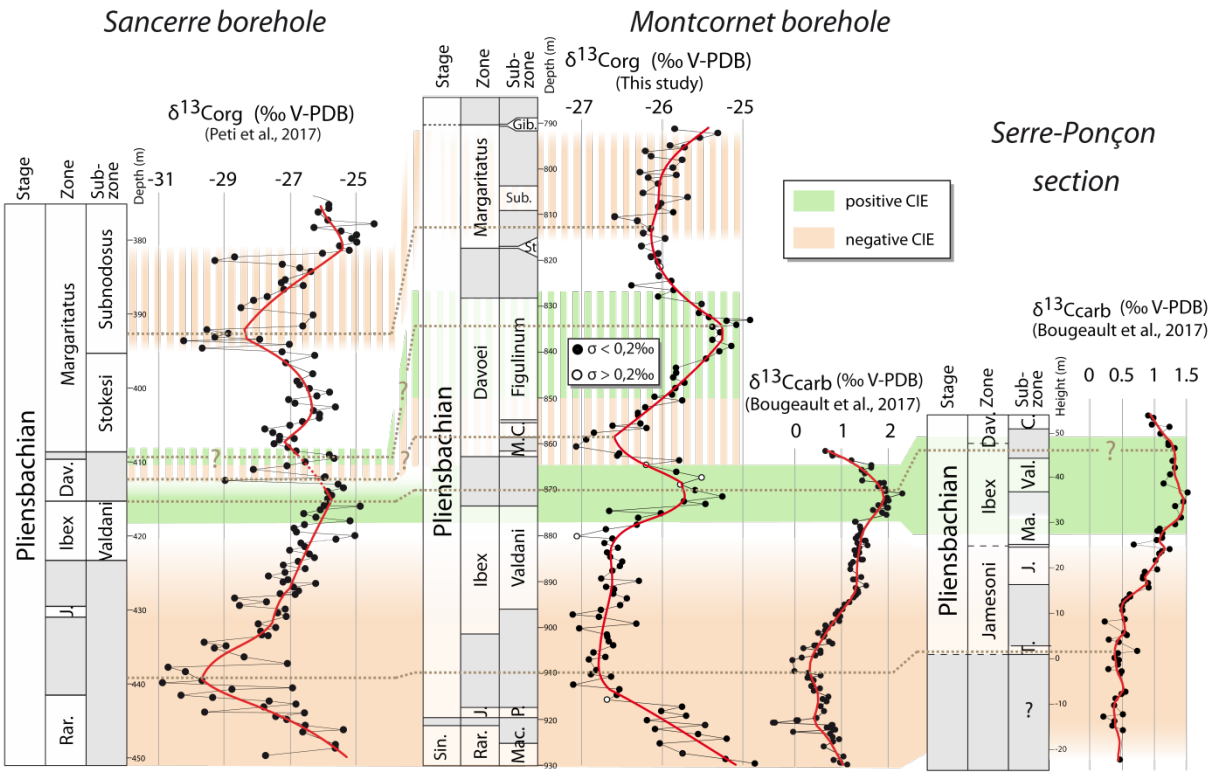


Figure 12 *: Evénements isotopiques du Pliensbachien identifiés dans le bassin de Paris et le domaine alpin (M2 Mercuzot, 2017).*

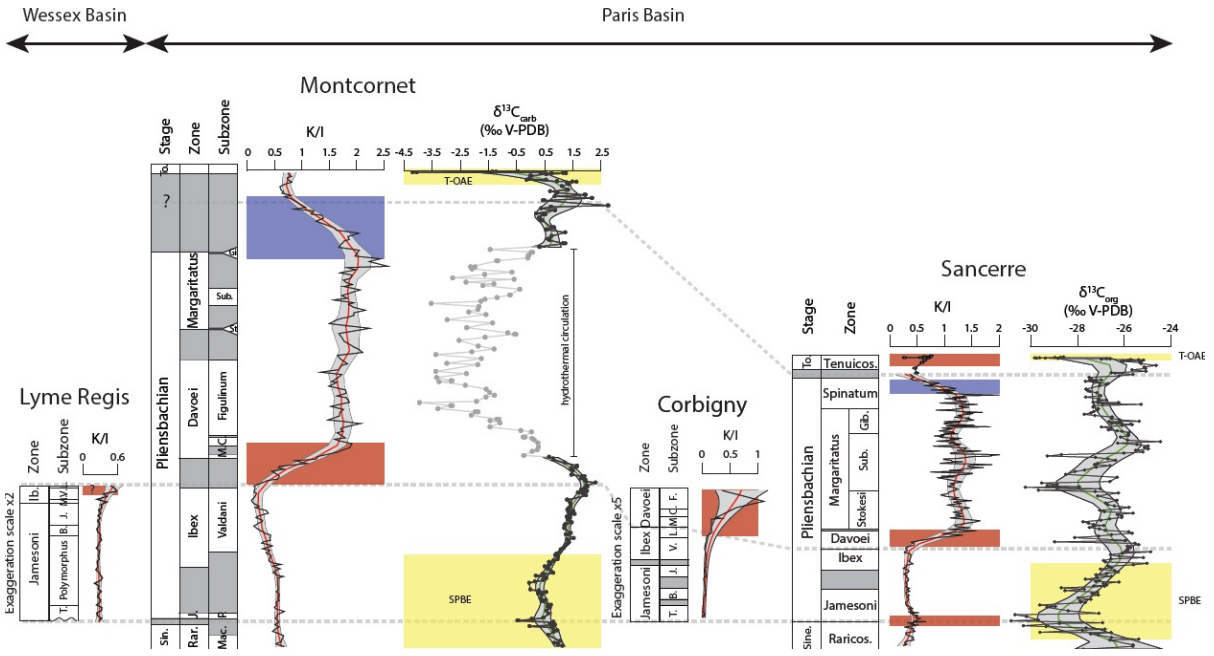


Figure 13 : *Corrélation du signal isotopique du carbone et du rapport K/I des argiles entre coupes et forages du bassin de Paris et du Wessex.* Les augmentations du rapport K/I sont soulignées en rouge, les diminutions en bleu, les excursions négatives du carbone sont reportées en jaune *(**Bougeault et al., 2017).*

Les **épisodes sédimentaires riches en smectites** ne sont enregistrés qu'au Nord du bassin de Paris à proximité des massifs Londres-Brabant et Rhénan, ce qui semble constituer une spécificité récurrente pour ce massif au cours du Jurassique (Debrabant *et al.*, 1992; **Pellenard & Deconinck, 2006). En comparaison avec les autres massifs hérités de l'orogenèse varisque (massifs Armoricain, Central, Bohémien...), le Massif Londres-Brabant, qui inclut la plate-forme ardennaise, devait constituer une topographie relativement plane, favorable à la pédogenèse de smectites en climats semi-arides à tempérés chauds marqués par une forte saisonnalité. L'uplift progressif des massifs Londres-Brabant et Rhénan au cours du Jurassique (Vercoutere & Van den Haute, 1993) a sans doute participé à la dénudation lente et continue des reliefs, favorisant la pédogenèse et le stockage de smectites dans les sols. Les autres massifs, à reliefs plus accusés limitant de fait l'altération chimique, constituaient des sources pourvoyeuses d'illite, de chlorite et de kaolinite (Fig. 14). Au cours des phases régressives du Pliensbachien (zones à Ibex et Davoei), le décapage accéléré des sols a pu favoriser une sédimentation marine enrichie en smectites sur les bordures proches des massifs Londres-Brabant et Rhénan (Fig. 14a). A l'inverse les périodes transgressives ont pu ennoyer une partie des reliefs et favoriser le transfert de minéraux argileux (kaolinite, chlorite) depuis des sources plus distales comme le domaine boréal avec notamment l'érosion des roches du bouclier fenno-scandinave (Fig. 14b). Cette relation peu habituelle entre sédimentation argileuse riche en smectite et périodes de bas niveau marin (la sédimentation différentielle des argiles concentrant davantage les smectites dans les dépôts marins distaux et lors des phases transgressives) est également caractéristique du Nord du bassin de Paris et du Boulonnais du Callovien au Tithonien (Schnyder *et al*., 2000; **Pellenard & Deconinck, 2006; Deconinck & Baudin, 2008; Hesselbo *et al*., 2009). Les épidodes riches en smectite du bassin de Paris au Pliensbachien rendent ainsi compte 1) d'une topographie déjà aplanie des massifs Londres-Brabant et Rhénan au Jurassique inférieur, 2) d'un impact des variations eustatiques sur la sédimentation argileuse mais spatialement localisée, au Nord du bassin de Paris. Les correspondances entre les périodes de bas niveau marin et les températures plus froides observées à la limite des zones à Jamesoni/Ibex et au cours de la zone à Spinatum, peuvent s'expliquer par la formation de calottes glaciaires au cours du Pliensbachien. En effet les amplitudes de variation du niveau marin nécessaires pour l'immersion ou emersion des massif Londres-Brabant et Rhénan au cours du temps, en l'espace de quelques millions d'années, ne peut que difficilement se concevoir sans faire appel à des variations d'ordre glacio-eustatiques. De telles variations glacio-eustatiques suggérées au Jurassique (Suan *et al.*, 2010 et Korte & Hesselbo, 2011) permettraient d'expliquer les variations importantes des faciès et des géométries observées dans les bassins sédimentaires NW téthysiens et d'expliquer en partie l'origine des cycles eustatiques de 3ème ordre. **Dans ce travail, les épisodes de sédimentation riches en smectites constituent ainsi des marqueurs indirects mais pertinents de potentiels développements de glaces aux pôles, qui pourraient être responsables de variations glacio-eustatiques encore peu évoquées pour le Jurassique.**

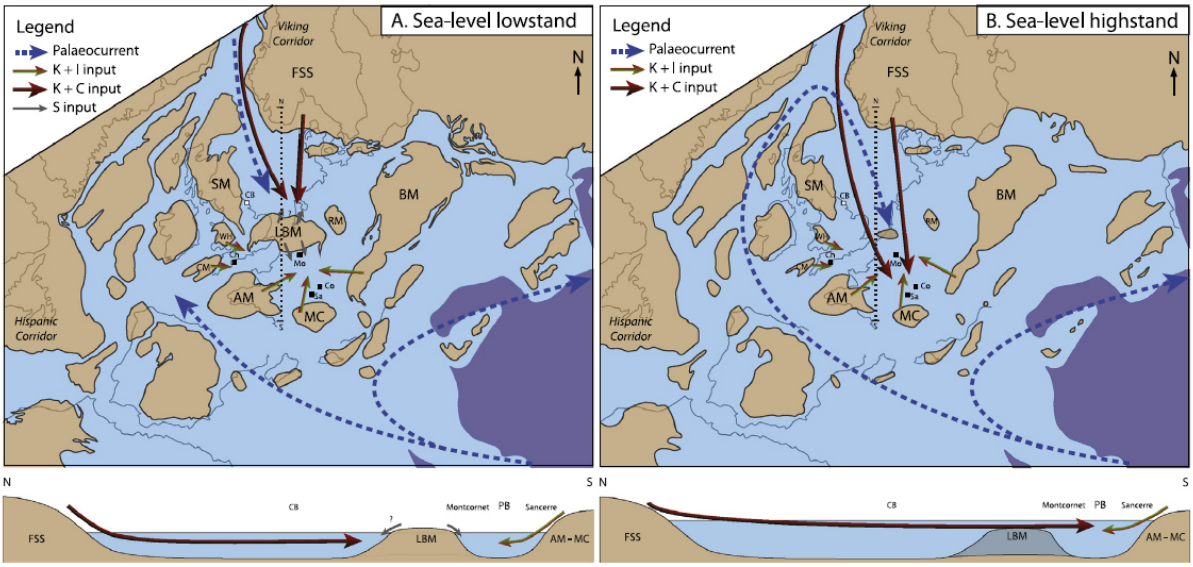


Figure 14 *: Sources et apports de minéraux argileux dans les bassins nord-ouest européens fonction des variations eustatiques et paléogéographiques. A : modèle en période de bas niveau marin (zones à Ibex et Spinatum); B : modèle en période de haut-niveau marin (zones à Davoei, Margaritatus et Toarcien inférieur, **Bougeault et al., 2017).*

Les variations du rapport K/I enregistrées au Pliensbachien témoignent des variations de conditions d'humidité et de lessivage continental. L'augmentation significatif de ce rapport signe des conditions d'hydrolyse plus intense en lien avec un climat chaud et humide, susceptibles 1) de former des kaolinites dans les sols en conditions drainantes (reliefs marqués), 2) de reprendre des paléoaltérations anciennes ou sédiments anciens par le ruissellement plus actif (cf. partie 1.1). Les données à haute-résolution du bassin de Paris confortent le travail de synthèse de **Dera *et al.*, (2009a), tout en précisant l'intensité des variations et le lien avec les proxies géochimiques. Bien que l'augmentation des températures déduite des isotopes de l'oxygène plaide pour un climat plus chaud au cours de la zone à Davoei (Silva *et al.*, 2011; **Dera et al., 2009b; Silva & Duarte, 2015; **Bougeault *et al.*, 2017), l'augmentation drastique de kaolinite dans la zone à Davoei, reconnue sur l'ensemble du bassin de Paris ainsi que dans le Wessex (Fig. 13) ne semble pouvoir s'expliquer que par la seule action du climat. Etant donné que cette période enregistre des valeurs d'εNd moins négatives, témoignant de l'apport de masses d'eaux chaudes plus radiogéniques en provenance du domaine équatorial de la Téthys dans les bassins euro-boréaux (*Dera *et al.*, 2009b; 2015), il est envisageable que des modifications océanographiques et courantologiques majeures puissent également être responsables des variations de proportion de kaolinite. Dans ce scénario, la kaolinite proviendrait de l'érosion d'anciens sédiments depuis les bassins boréaux (Fig. 14). Pour les variations plus discrètes du rapport K/I (*e.g.* passage Sinémurien-Pliensbachien), des conditions de runoff plus efficaces sont envisagées, en lien avec des climats plus chauds et humides couplés à une forte pCO_2 pouvant être générée par l'activité volcanique du CAMP (Ruhl *et al.*, 2016) ou par une activité hydrothermale en lien avec l'ouverture du corridor hispanique (Porter *et al.*, 2013), hypothèses qui nécéssitent d'être précisées.

2.2 – Signal argileux et perturbation du cycle du carbone : exemples des événements du Toarcien (T-OAE) et du Campanien (LCE)

Le rôle de l'altération des roches continentales sur le cycle du carbone est largement admis (Walker *et al.*, 1981; Berner *et al.*, 1983; Raymo *et al.*, 1988 ; Berner & Berner, 1997 ; Raymo & Ruddiman 1992; Gaillardet *et al.*, 1999; Dessert *et al.*, 2003; Amiotte-Suchet *et al.*, 2003; Berner, 2004). La sédimentation argileuse des domaines océaniques reflétant en partie les conditions de l'altération continentale, il m'a paru dès lors pertinent de tester les liens entre les perturbations du cycle du carbone et le signal enregistré par les argiles. J'ai notamment examiné ces relations pour certaines périodes clés correspondant à des crises majeures du carbone et de la pCO_2 atmosphérique au Mésozoïque et au Cénozoïque (notamment le PETM). Je développerai ici le travail mené sur l'événement T-OAE, réalisé en collaboration avec Mickaël Hermoso (ISTeP Sorbonne Univeristé), Fabrice Minoletti (ISTeP Sorbonne Université), Nicolas Thibault (Univ. Copenhague) et Cédric Bougeault. Ces travaux ont été valorisés par les publications *Hermoso *et al.*, (2013) et **Hermoso & Pellenard (2014). Dans un second temps ces relations seront abordées pour le Crétacé supérieur à travers le travail effectué sur les dépôts du Campanien réalisé dans le cadre du master 2 puis de la thèse d'Elise Chenot, en collaboration avec Jean-François Deconinck et Emmanuelle Pucéat, valorisé par les articles **Chenot *et al.*, (2016) et *Chenot *et al.*, (2018).

T-OAE et altération continentale

Parmi les événements hyperthermaux majeurs, marqués par des perturbations abruptes et sévères du cycle du carbone, qui ont ponctués l'histoire de la Terre, se trouvent les OAEs du Mésozoïque (Jenkyns, 2003, 2010). Ces événements caractérisés par des conditions de faibles oxygénation des eaux de fonds et d'enrichissements notables en matière organique du sédiment, formant des dépôts de black shales, sont fréquemment associés à de fortes concentrations de CO_2 atmosphérique en lien avec l'activité volcanique ou l'injection massive de méthane, des conditions greenhouse accentuées, ainsi qu'une augmentation drastique des températures des eaux de surface (SST). Parmi ces événements anoxiques, le T-OAE (~183 Ma), enregistré au cours des zones d'ammonites Tenuicostatum-Falciferum (Serpentinum) du Toarcien inférieur, est l'un des plus remarquables, responsable de la plus importante crise de biodiversité du Mésozoïque avec 15 à 20% d'extinction de familles et de genres marins (Raup & Sepkoski, 1984; Sepkoski, 1996; *Dera *et al.*, 2010). Il se caractérise par des dépôts riches en matière organique pouvant dépasser 15% (Schistes Cartons en France, Jet Rock Formation en Angleterre, Posidonienschiefer Formation en Allemagne ; Baudin *et al.*, 1990). En raison du stockage important de matière organique, le T-OAE est associé à une excursion positive du $\delta^{13}C$ (Jenkyns, 2010) mais présente également à sa base une excursion négative de -7 ‰ en moyenne (*Toarcian Carbon Isotope Excursion* ou T-CIE), liée à l'injection de carbone isotopiquement léger associée au volcanisme du Karoo-Ferrar (Duncan *et al.*, 1997; Pálfy & Smith, 2000; Jourdan *et al.*, 2008; Moulin *et al.*, 2011) et aux émanations

de méthane dans l'atmosphère (Hesselbo *et al.*, 2000, 2007; Kemp *et al.*, 2005, 2006; Hesselbo & Pieńkowski, 2011; Hermoso *et al.*, 2012). En raison de cette activité volcanique et des injections de méthane, le Toarcien présente une pCO_2 particulièrement élevée, passant de 350 ppm à 1200 ppm d'après les estimations basées sur la réduction de l'indice stomatique foliaire, et un réchauffement de 6.5 °C (McElwain *et al.*, 2005). Au-delà du carbone, des perturbations importantes de la chimie des eaux sont démontrées par un ensemble d'anomalies géochimiques (Li, Os, Re, S, Hg…) et isotopiques ($^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{187}Os/^{188}Os$) en lien avec les perturbations climatiques, océanographiques et volcaniques induites (*e.g.* Cohen *et al.*, 2004 ; **Hermoso & Pellenard 2014 ; Percival *et al.*, 2015, 2106). Les estimations de la température des eaux de surface ont fait l'objet de plusieurs travaux sur la base du $\delta^{18}O$ de différents organismes calcifiés ou phosphatés et du rapport Mg/Ca de bélemnites (Bailey *et al.*, 2003; Rosales *et al.*, 2004; Hermoso *et al.*, 2009; *Dera *et al.*, 2009b, *2011), estimations probablement biaisées par l'apport d'^{16}O par les eaux douces amenées depuis les continents dans un contexte de lessivage plus intense (Sælen *et al.*, 1996; Cohen *et al.*, 2004; *Dera *et al.*, 2009b) et l'apport d'eaux arctiques suite à l'ouverture du Viking Graben à la même époque (Bjerrum *et al.*, 2001; *Dera *et al.*, 2009b; Dera & Donnadieu, 2012).

Dans l'étude que nous avons menée à très haute résolution du forage de Sancerre (bassin de Paris Figs. 15 & 16, **Hermoso & Pellenard 2014), les données des argiles, en particulier l'évolution du rapport K/(I+IS) utilisée comme indicateur du lessivage continental, ont pu être comparées avec les variations de la pCO_2 estimées par le $\Delta^{13}C$ ($\Delta^{13}C = \delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$). Pour ce bassin l'utilisation des argiles est possibles car les conditions de diagenèse d'enfouissement sont limitées (Disnar *et al.*, 1996; Ménétrier *et al.*, 2005; Blaise *et al.*, 2014), avec des T°<90°C, compatibles avec les données de pyrolyse Rock-Eval (T-max<430°C) qui indiquent que la matière organique est immature. Les observations microscopiques au MEB réalisées indiquent également une absence de néoformation. Toutefois il n'est pas exclu que les interstratifiés IS R1 puissent résulter de la transformation d'IS R0 ou de smectites (Delavenna *et al.*, 1989). La kaolinite étant réputée stable dans les conditions d'enfouissement modérées (T°<120°C) (cf. Lanson *et al.*, 2002; Bentablo *et al.*, 2003; Mantovani *et al.*, 2010) l'utilisation du rapport K/(I+IS) ne semble pas pouvoir être influencée par les processus de la diagenèse d'enfouissement. Ces précisions sont importantes car les fluctuations minéralogiques observées restent faibles (Figs. 15 & 16).

Les évolutions du rapport K/(I+IS) font ressortir (1) une diminution progressive du rapport jusqu'à la base de la zone à Tenuicostatum, (2) une stabilisation jusqu'au démarrage de la T-CIE, (3) une augmentation synchrone du T-CIE (*step* 2 & 3), (4) une stabilisation puis augmentation du rapport jusque dans la zone à Bifrons (Figs. 15 & 16). Les causes purement eustatiques ou liées à la sédimentation différentielle des argiles peuvent être ici écartées dans la mesure où il n'y a pas de correspondance immédiate entre les variations du niveau marin et les variations du rapport K/(I+IS) (Fig. 16). La baisse de rapport K/(I+IS) intervient en effet pendant la régression de la fin Pliensbachien

alors que les augmentations ont lieu pendant les surfaces d'inondation maximale et montée générale du niveau marin (Fig. 15; Lorentz & Gély 1994; Guillocheau *et al.*, 2000; *Hermoso *et al.*, 2013).

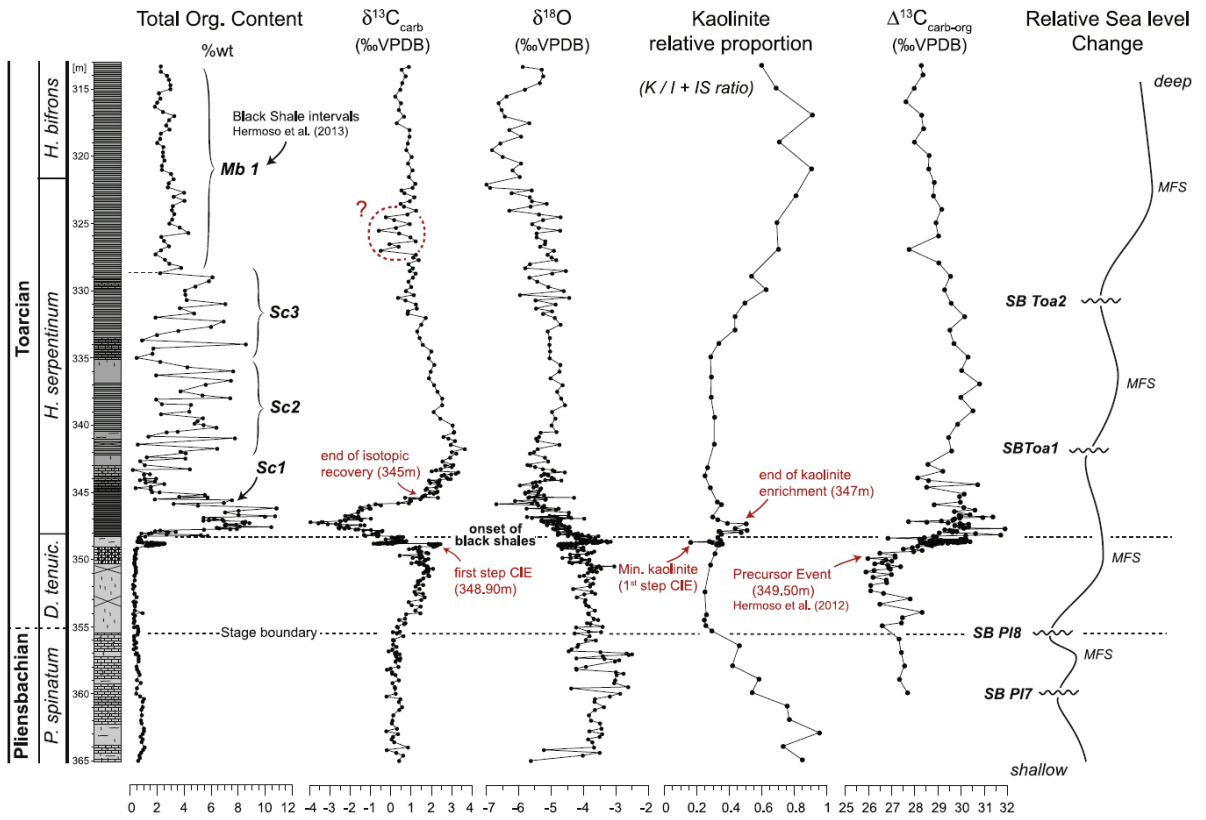


Figure 15 *: Correspondance entre les variations de la minéralogie des argiles exprimée par le rapport K/(I+IS) et les données chimiostratigraphiques (δ13C$_{carb}$, δ^{18}O, Δ^{13}C), les variations du niveau marin et l'occurence des intervalles riches en MO exprimées par le TOC du forage de Sancerre pour l'intervalle Serpentinum-Bifrons (**Hermoso & Pellenard 2014).*

La diminution des proportions de kaolinite au cours du Pliensbachien supérieur est conforme aux travaux de **Dera *et al.*, (2009a) et **Bougeault *et al.*, (2017) et en relation avec un refroidissement des températures et une diminution des conditions de ruissellement et de l'altération sur les continents, également en cohérence avec la diminution des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Jones & Jenkyns 2001). Les faibles proportions de kaolinite au cours du Toarcien inférieur pourraient sembler contradictoire avec les données de synthèse de **Dera *et al.*, (2009a) qui mettent en avant une augmentation de la kaolinite au cours du Toarcien inférieur. Toutefois plusieurs travaux menés à plus haute résolution convergent pour mettre en évidence des fluctuations de la kaolinite et des rapports K/I ou K(I+IS) entre les zones d'ammonites à Tenuicostatum et Bifrons, notamment en Hongrie (Mecsek Mountains, Raucsik & Varga 2008) ou dans les bassins polonais (Brański, 2012). De façon similaire, l'augmentation de la kaolinite correspond à l'initiation de l'excursion isotopique de la CIE et des blacks shales. Bien que discrètes les variations du rapport K/(I+IS) du forage de Sancerre sont significatives et observables dans plusieurs autres bassins européens, ce qui atteste d'un contrôle environnemental et climatique à grande échelle.

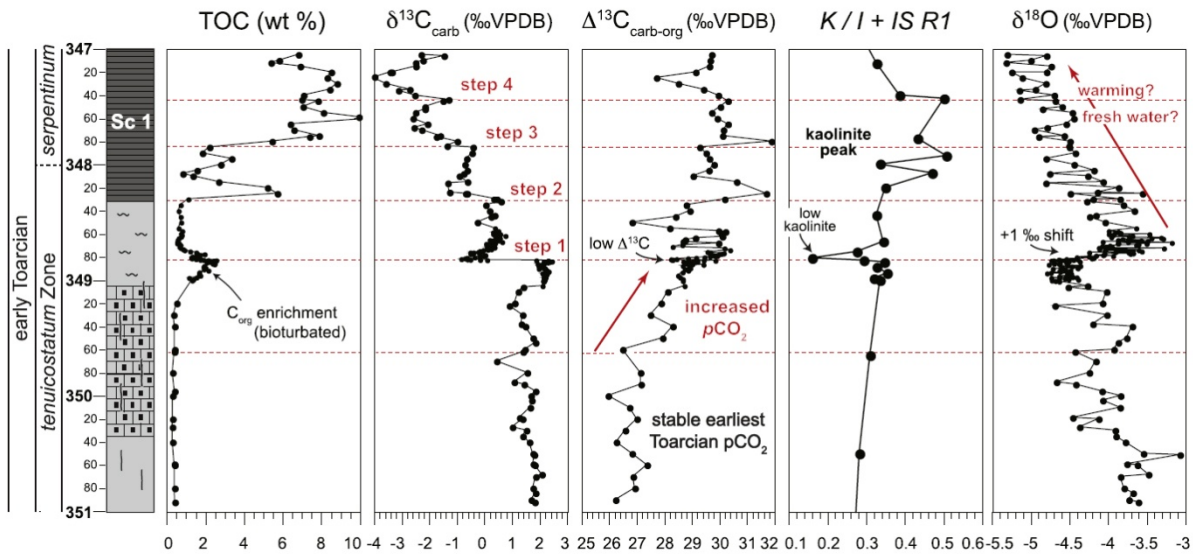


Figure 16 *: Détail des correspondances entre les variations de la minéralogie des argiles exprimées par le rapport K/(I+IS), les données chimiostratigraphiques à haute résolution (δ13C$_{carb}$, δ^{18}O, Δ^{13}C) montrant différents paliers (seps 1-4), et les données de TOC du forage de Sancerre pour la transition des zones d'ammonites Tenuicostatum-Serpentinum (**Hermoso & Pellenard 2014).*

Le détail des variations enregistrées permises par à la haute résolution fait ressortir un lien net entre l'augmentation de la kaolinite interprétée comme une accélération des conditions du *runoff* sur les continents, l'excursion négative du δ^{13}C$_{carb}$ du Toarcien, l'augmentation des valeurs du δ^{18}O et du Δ^{13}C (Fig. 16). Cela démontre que la réponse climatique exprimée par la minéralogie des argiles est particulièrement rapide puisque l'augmentation de l'altération continentale et du ruissellement produits par un climat plus chaud et hydrolysant en contexte de forte *p*CO$_2$ (souligné par les valeurs du Δ^{13}C) est quasi synchrone des perturbations géochimiques enregistrées. Chacun des paliers successifs (*step* 1-4) de l'anomalie négative du carbone, corrélables entre sites a en effet pu être lié à des cycles astronomiques estimé entre 20 ky (Kemp *et al.*, 2005, 2006; Wignall *et al.*, 2006) et 100 Ky (Suan *et al.*, 2008a). L'augmentation du rapport K/(I+IS) se fait ressentir dès le *step* 2 et se poursuit jusqu'aux valeurs minimales de l'excursion négative (*step* 4). Elle s'accompagne d'une diminution des valeurs de δ^{18}O qui peut s'interpréter soit comme une augmentation des températures de surface en lien avec un climat plus chaud et humide, soit par un apport d'eaux douces (enrichies en ^{16}O) en lien avec l'augmentation du ruissellement. La période intense d'altération et de lessivage continentale, exprimée ici par le rapport K/(I+IS), serait par conséquent extrêmement rapide, puisque le retour à l'équilibre se fait bien avant la fin de l'excursion du δ^{13}C$_{carb}$ (T-CIE), la stabilisation et diminution de la *p*CO$_2$ et l'inversion de tendance du δ^{18}O. Le maintien d'une forte *p*CO$_2$ et de températures élevées au cours du Toarcien inférieur peut s'expliquer par la persistance de l'activité volcanique du Karoo-Ferrar relâchant de façon continue du CO$_2$ appauvri en ^{13}C pendant plusieurs millions d'années. En revanche l'excursion négative principale du δ^{13}C$_{carb}$ (T-CIE) a pu être initiée par l'injection massive de méthane lié à la déstabilisation de clathrates en contexte hyperthermique en lien avec les variations eustatiques (Hesselbo *et al.*, 2000; Hesselbo & Pieńkowski 2011) ou par des pulses de méthane thermogénique liés aux injections de sills magmatiques

dans des roches carbonées (Svensen et al., 2007). Ces conditions d'atmosphère enrichies en CO_2, couplées à des climats chauds et hydrolysants, perdurant au cours du Toarcien inférieur, permettent d'expliquer à la fois le stockage de MO en plusieurs étapes (Fig. 16) et l'augmentation du rapport K/(I+IS) plus régulière et lente au cours des zones d'ammonites à Serpentinum et Bifrons.

Les relations établies entre altération continentale au Toarcien, déduit du signal des argiles, et les perturbations du cycle du carbone ont également pu être testées et étendues à d'autres secteurs (Est et Nord du bassin de Paris, Causses, Quercy, Yorkshire anglais) et à d'autres événements isotopiques comme l'événement de la limite Pliensbachien-Toarcien (*P-To Event* ; Hesselbo *et al.*, 2007 ; Suan *et al.*, 2008b, Littler *et al.*, 2010). Dans le bassin de Paris, le passage Pliensbachien/Toarcien inférieur et la base du Toarcien ont pu être étudiés à partir du forage Andra E433 dans l'Est du bassin sur une carotte de 9 m (zone à Tenuicostatum et Serpentinum, *Lézin *et al.*, 2013) et à partir du forage de Montcornet au Nord du bassin de Paris. Pour ce dernier forage, les données biostratigraphiques établies à partir des faunes d'ammonites ne permettent cependant pas de positionner clairement la limite Pliensbachien/Toarcien, bien qu'un ensemble de paramètres sédimentologiques (données lithologiques, valeurs plus élevées du TOC) et la présence systématique de *Dactylioceras* sp., classiquement associée au Toarcien inférieur, suggèrent de placer la limite autour de 772 m. Les valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{13}C_{org}$ obtenues ne permettant pas d'identifier clairement les événements isotopiques P-To Event et T-CIE, il est fort probable qu'un hiatus masque ces événements en accord avec la présence de niveaux de remaniement et de hardgrounds. Des hiatus et discontinuités autour de la limite Pliensbachien/Toarcien et au sein du Toarcien inférieur sont relativement fréquents dans le domaine NW téthysien (Röhl & Schmid-Röhl; Léonide *et al.*, 2012; Pittet *et al.*, 2014). Dans le cas de la limite Pliensbachien/Toarcien, le maximum régressif de second ordre de la fin du Pliensbachien (Jacquin & de Graciansky; 1998; Guillocheau *et al.*, 2000; Hesselbo, 2008) ne permet sans doute pas aux dépôts de bordures d'être préservés, tandis que des successions de surfaces régressives et transgressives rapides au sein du Toarcien inférieur, probablement occasionnées par des variations importantes du niveau marin de type glacio-eustatiques, peuvent occasionner des érosions et des hiatus de courte durée au sein du T-OAE (Kemp *et al.*, 2011; Pittet *et al.*, 2014). L'évolution du rapport K/I du forage de Montcornet au passage Pliensbachien/Toarcien et Toarcien basal montre des valeurs relativement basses puis une remontée des valeurs au cours du Toarcien sans augmentation brusque de la kaolinite. La tendance à grande échelle est donc bien la même que celle observée à Sancerre mais sans préservation du P-To Event et du T-CIE. Des évolutions minéralogiques semblables sont enregistrées dans l'Est du bassin de Paris, où le T-CIE a été reconnue (*Lézin *et al.*, 2013) ainsi que dans les Causses et le Quercy (M1 H. Staebler). Pour ces domaines, la présence de hiatus de courte durée pourrait également expliquer l'absence d'augmentation de kaolinite synchrone du T-CIE, mais restent à préciser.

Les analyses à haute résolution des argiles des coupes littorales du Yorkshire anglais, largement étudiées du point de vue sédimentologique, biostratigraphique et géochimique (Cohen *et al.*, 2004;

Littler *et al.*, 2010; Kemp *et al.*, 2011; Thibault *et al.*, 2018), permettent également de tester les relations entre l'altération continentale et les perturbations du cycle du carbone (Fig. 17). Ces coupes enregistrent très clairement les événements isotopiques du P-To Event et du T-CIE à partir du carbone organique et inorganique et constituent des coupes de référence pour le domaine NW téthysien au même titre que la coupe de Péniche (Hesselbo *et al.*, 2007 ; Suan *et al.*, 2008b). Il est possible d'observer une augmentation du rapport K/I parfaitement synchrone de l'événement isotopique du P-To Event (~184 Ma), précurseur du T-CIE, qui pourrait également être associé à une injection massive de méthane et/ou de carbone léger en lien avec une activité volcanique précoce du Karoo-Ferrar (Hesselbo *et al.*, 2007; Suan *et al.*, 2010; Littler *et al.*, 2010; Bodin *et al.*, 2016). L'événement isotopique du T-CIE est également marqué par une augmentation du rapport K/(I+IS) mais ici interrompu par un intervalle enrichi en interstratifiés IS R1 (Fig. 17). Des cycles dans les proportions de la kaolinite et du rapport K/(I+IS) sont également observés pour la fin du Toarcien inférieur et pourraient être liés à des cyclicités orbitales. Les variations minéralogiques synchrones des deux événements isotopiques sont interprétées comme des variations dans le cycle hydrologique en lien avec des périodes de plus forts lessivage sur les continents. La forte pCO_2 associée au volcanisme du Karoo-Ferrar et aux émissions probablement importantes de méthane au cours du Toarcien basal a en effet pu générer des conditions d'humidité plus marquées, favorisant un cycle hydrologique accéléré et un lessivage important sur les continents. Ce lessivage plus intense marqué par l'augmentation de la kaolinite est en cohérence avec les données de l'osmium et du strontium qui indiquent également des conditions d'altération chimique plus efficaces au cours des deux événements (Cohen *et al.*, 2004; McArthur *et al.*, 2008). La présence de hiatus identifiés par Kemp *et al.*, (2011) au sein du T-CIE marqué par un intervalle enrichi en IS R1 pourrait témoigner d'une période d'érosion active favorisant un remaniement plus intense des sols.

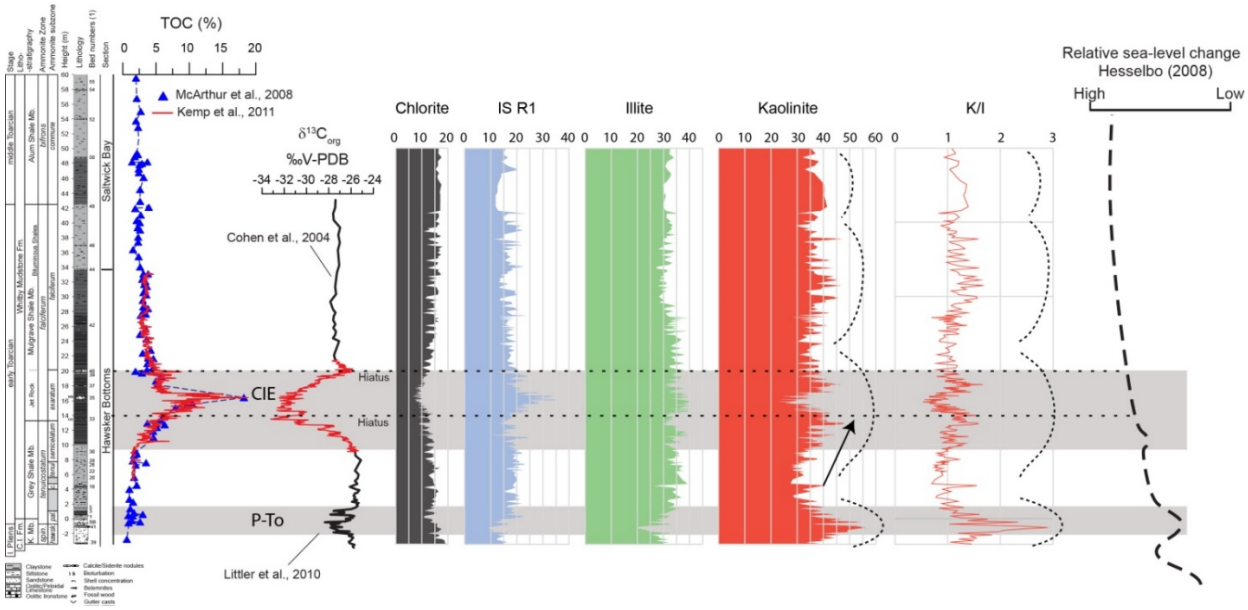


***Figure 17**: Minéralogie des argiles à haute résolution des coupes littorales du Yorkshire (Hawsker Bottoms et Saltwick Nab; bassin de Cleveland, U.K. Hesselbo & Jenkyns 1995); Evènements du P-To et CIE (en gris) d'aprés Cohen et al., 2004 et Littler et al., 2010; TOC d'après McArthur et al., 2008 et Kemp et al., 2011.*

Ces différents exemples soulignent le fait que **l'enregistrement des assemblages argileux au cours des CIEs du Toarcien ne sont pas univoques**, à l'image des pulses de kaolinite associés au PETM et puissent refléter au-delà d'effets purement climatiques, des effets d'érosion mécanique en lien avec un cycle hydrologique intense (John *et al.*, 2012; Kemp *et al*., 2016). Dans cette optique, l'altération chimique des surfaces continentales est limitée au profit d'une érosion mécanique plus marquée ce qui a des conséquences sur la compréhension du cycle du carbone, puisque le CO_2 atmosphérique sera d'autant moins recyclé par l'altération des silicates et permettra le maintien de conditions hyper-greenhouses. **A l'échelle de plusieurs millions d'années, les données minéralogiques à haute résolution démontrent un caractère synchrone des variations des assemblages argileux (en particulier de la kaolinite), reflétant ainsi des modulations climatiques en lien avec l'humidité et le lessivage continental. Les événements exceptionnels et de courte durée de type CIEs, caractérisés par un intense lessivage et une accélération de l'altération chimique sur les continents, s'expriment par des augmentations abruptes du rapport K/I.**

Les événements du Campanien et l'altération continentale

Le Crétacé supérieur connait avec l'intervalle Cénomanien-Turonien un optimum climatique caractérisé par des températures maximales des eaux océaniques de surface (Jenkyns *et al*., 1994; Clarke & Jenkyns, 1999; Pucéat *et al*., 2005; Friedrich *et al*., 2012). Il est suivi par un refroidissement sur le long terme et par à-coups à la fin du Crétacé marqué par une accélération au Campanien (Huber *et al*., 1995; Friedrich *et al*., 2012, Linnert *et al*., 2014; Fig. 18). Cette baisse des températures pourrait être liée à la diminution de la pCO_2 (Royer *et al*., 2004; Wang *et al*., 2014) induite notamment par la diminution de l'activité des dorsales océaniques, des LIPs (*Large Igneous Provinces*) et du volcanisme d'arc continental (Berner, 2004; Cogné & Hummler, 2006; Van der Meer *et al*., 2014; McKenzie *et al*., 2016). Dans le même temps, le Crétacé supérieur est marqué par des réorganisations paléogéographiques et de la circulation océanique ayant pu induire des modifications climatiques (Robinson *et al*., 2010; Robinson & Vance, 2012; Moiroud *et al*., 2016). L'activité géodynamique, marquée au cours de cette période par la fermeture de la Téthys lors de la convergence de l'Afrique et de l'Europe a pu induire des reliefs et favoriser l'altération continentale, qui en retour a pu agir sur le système climatique par consommation de CO_2 atmosphérique. Le Campanien constitue l'une des périodes clés pour comprendre ces relations qui se marquent notamment par des perturbations du cycle du carbone, exprimées par de nombreuses excursions négatives et positives (*Santonian–Campanian Boundary Event* ou SCBE; Mi*d Campanian Event* ou MCE; *Conica Event*; *Late Campanian Event* ou LCE; *Epsilon Event*; *Campanian–Maastrichtian Boundary Event* ou CMBE, *cf.* Jarvis *et al*., 2002, 2006; Thibault *et al*., 2012). Ces perturbations du cycle du carbone seraient en lien avec la variation de la productivité primaire et les variations eustatiques (Jarvis *et al*., 2002, 2006). Dans le même temps des modifications des assemblages argileux ont été décrits en Atlantique sud, sur la plateforme saharienne, le bassin Ombrie-Marches et le bassin de Paris (Chamley, 1984; Deconinck, 1992; Li *et al*., 2000; *Deconinck *et al.*,

2005). Les modifications des flux terrigènes témoignant des variations de l'altération continentale et du climat, nous nous sommes posés la question de savoir quels liens précis pouvaient être établis entre le signal des argiles, le cycle du carbone et les températures des eaux de surfaces. Pour cela des données ont été obtenues sur le bassin de Paris et d'Aquitaine (**Chenot *et al.*, 2016) puis étendues à la partie occidentale du domaine téthysien (**Chenot *et al.*, 2016).

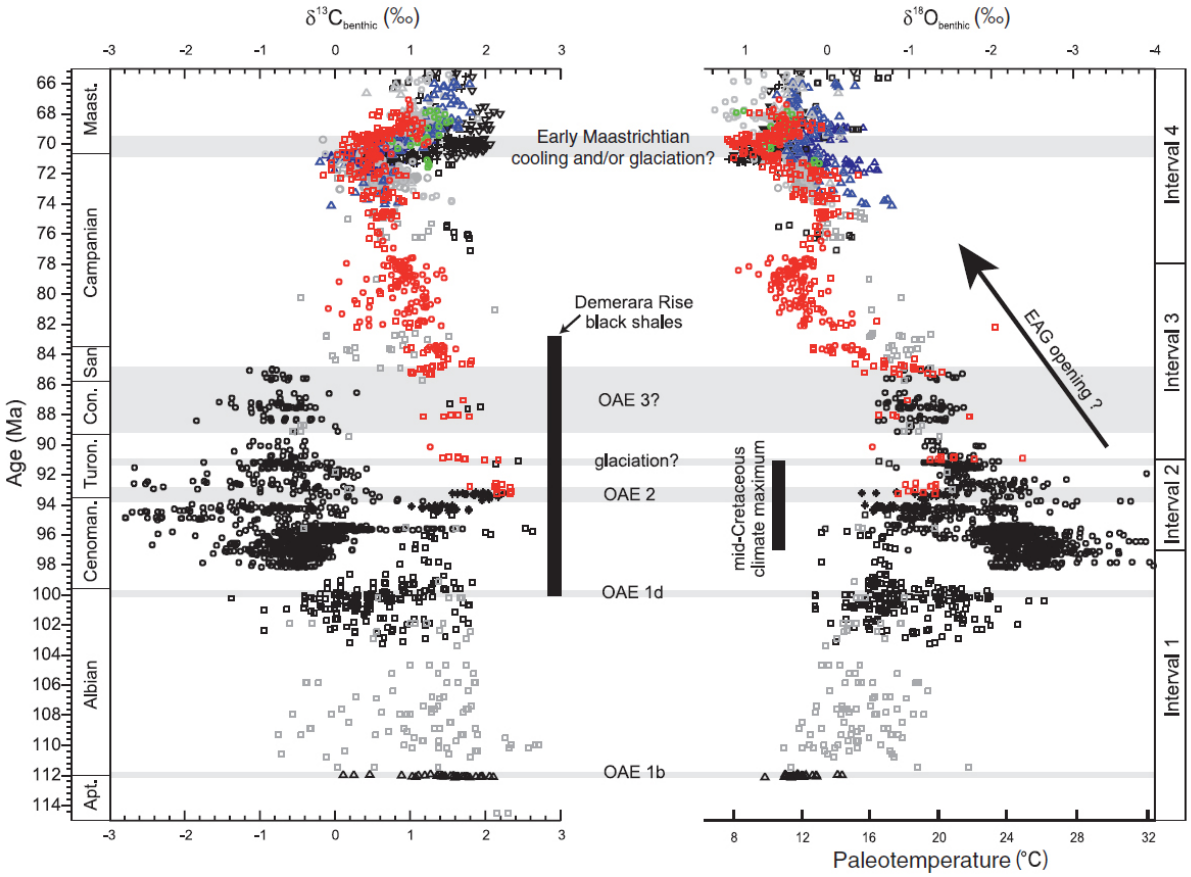


***Figure 18**: Cycle du carbone, OAEs et évolution des températures au Crétacé à partir des données de $\delta^{18}O$ de foraminifères benthiques (Friedrich et al., 2012).*

La sédimentation argileuse du Campanien, comme la majeure partie du Crétacé supérieur, est dominée par des smectites qui résultent à la fois d'apports détritiques issus de couvertures pédogénétiques formées en climats chauds semi-arides à saisons contrastées (smectites de type beidellites Al-Fe), de smectites volcanogènes en lien avec les émissions volcaniques du Crétacé et dans une moindre mesure de smectites transformées (smectites lattées) ou authigènes (Chamley *et al.*, 1990; Deconinck & Chamley 1995; Jeans *et al.*, 2006b). Dans le bassin aquitain (coupe de Tercis-les-Bains), les assemblages argileux enregistrent une brusque apparition de kaolinite, de chlorite et d'illite au sein de cette sédimentation dominée par des smectites au cours de la zone de foraminifère planctonique *R. calcarata* du Campanien supérieur traduisant un important pulse détritique (**Chenot *et al.*, 2016). Cet épisode détritique est synchrone de l'événement isotopique négatif du LCE qui est associé à un cycle régressif démarrant dans la zone d'ammonite à Polyplocum (Jarvis *et al.*, 2002; Fig. 19).

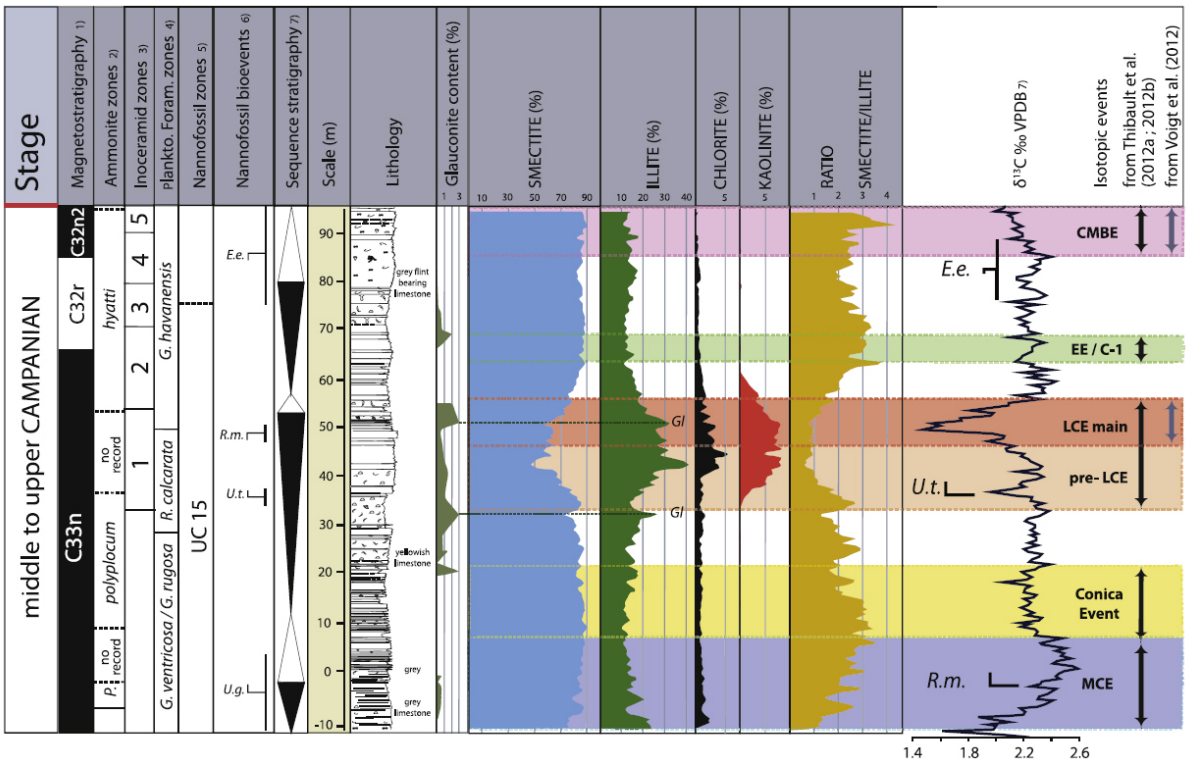


Figure 19 *: Episode détritique marqué par la kaolinite et l'augmentation de la chlorite et de l'illlite synchrone du LCE au cours du Campanien sur le site de Tercis-les-Bains (**Chenot et al., 2016).*

Dans le bassin de Paris (forage de Poigny) un pic de détritisme qui s'exprime par une augmentation de l'illite et de la chlorite est également synchrone du LCE (*Deconinck *et al.*, 2005 ; **Chenot *et al.*, 2016). Le synchronisme des événements exprimé dans les deux bassins sédimentaires français témoigne d'une intensification de l'érosion continentale en lien avec (1) une chute du niveau marin, permettant d'expliquer la chute du $\delta^{13}C$ conformément au modèle retenu par Jarvis *et al.*, (2002, 2006), ou (2) un épisode tectonique favorisant la surrection et la dénudation de reliefs, sources de minéraux primaires tels que l'illite et la chlorite, en lien avec les événements géodynamiques plus globaux du Crétacé supérieur. Une intensification de l'érosion continentale, favorisant la consommation de CO_2 atmosphérique par l'attaque chimique des silicates et l'oxydation de la MO pendant 1,3 Ma, durée estimée par cyclostratigraphie pour la globalité de l'événement du LCE (pré-LCE et LCE), permettrait d'expliquer à la fois la chute du $\delta^{13}C$ observée, modélisée par un bilan de masse isotopique (Kump & Arthur, 1999), et l'enregistrement d'un pic de détritisme dans la sédimentation (**Chenot *et al.*, 2016). Une accélération de l'altération continentale au cours de la zone à *R. Calcarata* serait également appuyée par l'augmentaton du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ (McArthur *et al.*, 1993; Wagreich *et al.*, 2012). Pour confirmer cette hypothèse, un travail a plus grande échelle spatiale a été menée dans le cade de la thèse d'Elise Chenot en combinant l'étude des assemblages argileux des domaines téthysiens et boréaux aux données chimiostratigraphiques du carbone inorganique. A cette échelle, un déphasage entre épisodes détritiques et l'excursion du LCE est visible. Les épisodes détritiques apparaissent effectivement diachrones selon un transect sud-nord, en se répartissant du Santonien au Campanien supérieur, avec une initiation au Sud et une propagation en direction du Nord (Fig. 20). **Des périodes**

de plus forte intensité de l'érosion continentale en réponse aux contraintes tectoniques et en lien avec la fermeture de l'Océan Téthys lors de la rotation antihoraire et convergence de l'Afrique, sont mises en évidence (*Chenot *et al.*, 2018). La fermeture de la Téthys au cours du Crétacé supérieur favoriserait ainsi une succession de périodes tectoniquement instables, augmentant l'altération chimique sur les continents susceptibles de consommer le CO_2 atmosphérique par attaque des produits silicatés, et aurait ainsi pu contribuer activement au refroidissement de la fin du Crétacé. **Cette étude montre l'importance d'étudier les minéraux argileux à grande échelle pour étudier les liens entre altération continentale et climat.**

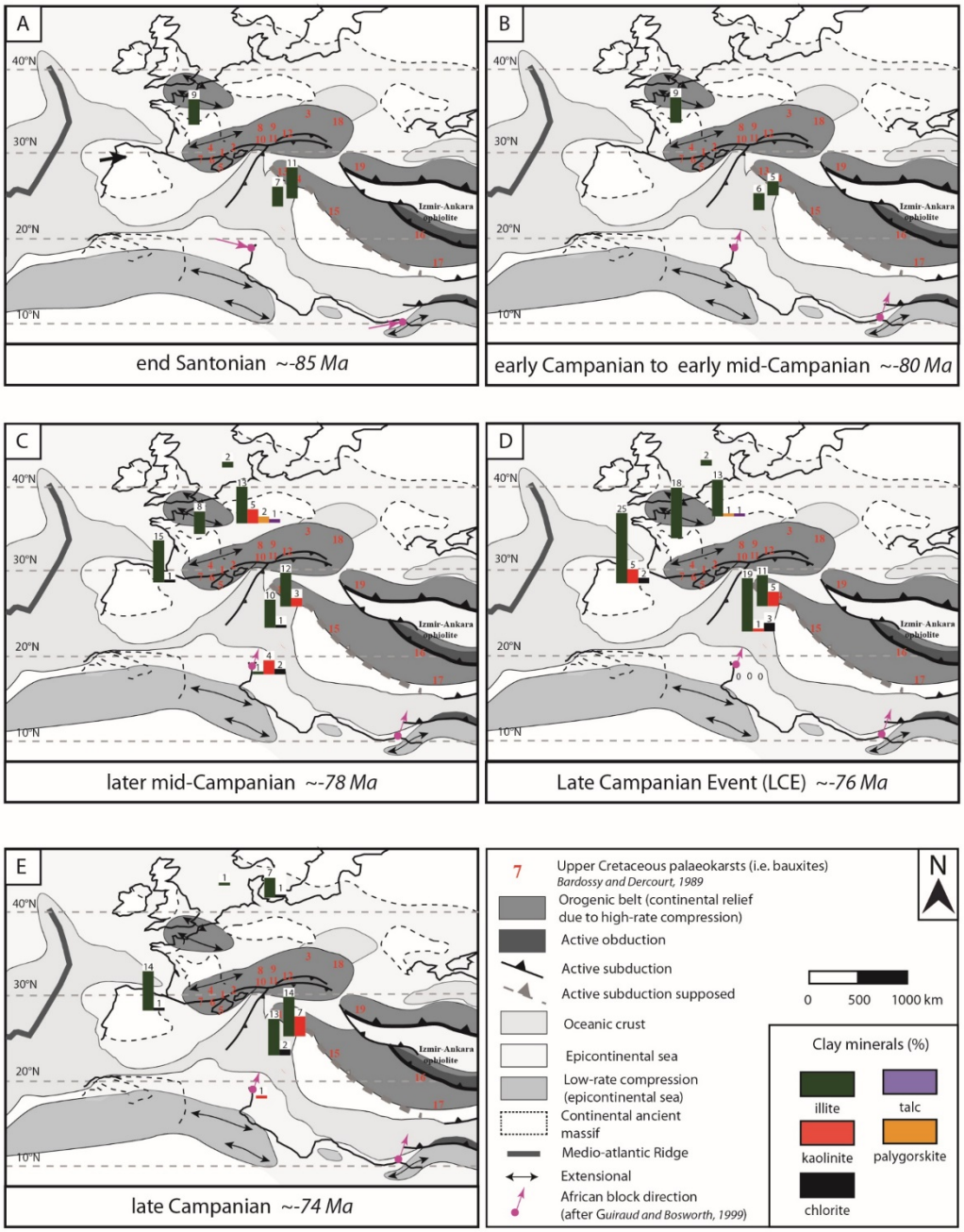


***Figure 20**: Evolution des assemblages argileux de la fin du Santonien au Campanien supérieur illustrant la propagation des pulses détritiques du Sud au Nord en lien avec les modifications paléogéographiques et tectoniques du Crétacé supérieur favorisant une altération continentale prolongée susceptible de refroidir le climat global (*Chenot et al., 2018).*

2.3 - Variabilité climatique au Jurassique supérieur : couplage des argiles et de la géochimie isotopique

La variabilité climatique du Jurassique moyen/supérieur (Callovien à Tithonien *i.e.* ~166Ma - 145Ma) a constitué l'un des axes de travail, dans la continuité de mes travaux de thèse. Le Jurassique supérieur est connu pour l'extension de ses plates-formes carbonatées notamment sur les pourtours de la Téthys, favorisée par des périodes de haut niveau marin et des conditions *greenhouse*. Ces épisodes carbonatés sont interrompus par des périodes de condensation ou à l'inverse par le développement de dépôts argileux extrêmement épais (*e.g.* Terres Noires du Callovien-Oxfordien, dépôts argileux du Kimméridgien) soulignant des périodes de perturbations de la production carbonatée à grande échelle. Certains de ces dépôts argileux riches en matière organique forment les *black shales* et roches mères d'importances économiques (*e.g.* Kimmeridge Clay Fm). A l'échelle du Jurassique cette alternance de périodes de production de carbonate et de non-production semble pouvoir être mise en relation avec les cycles de 9Ma identifiés à partir du $\delta^{13}C$ et correspondant à la modulation d'amplitude de la grande excentricité (Martinez & Dera 2015), favorisant le développement des plates-formes carbonatées pendant les périodes de forte excentricité en climat contrasté (saisons séche/humide) et à l'inverse réduisant la production carbonatée en période de faible excentricité en climat plus humide (Andrieu *et al.*, 2016). Cette variabilité climatique se fait également dans un contexte de modifications importantes paléogéographiques, géodynamiques et océanographiques propres au Jurassique supérieur (Dercourt *et al.*, 1986; Ziegler, 1988; Hallam, 2001; Stampfli & Borel, 2002; Dera *et al.*, 2015), qu'il convient de prendre en considération pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

Les questions en suspens que j'aborde autour de la variabilité climatique du Jurassique moyen-supérieur peuvent être résumées de la façon suivante :

- Quelles ont été les variations des conditions d'humidité qui ont accompagnées les variations de températures? Les climats chauds du Jurassique correspondaient-t'ils aux périodes de plus forte hydrolyse? A l'inverse les périodes plus froides qui ponctuent le Jurassique ("*cold snap")* sont elles associées à des phases d'aridité?

- Quel a été le caractère local ou global des perturbations climatiques enregistrées? Les intervalles froids de courte durée (<1Ma*)* ont-ils été associés à des périodes d'englacement au sein d'un climat globalement *greenhouse*?

Le couplage entre les données de la minéralogie des argiles et la géochimie isotopique (C, O) a permis d'apporter un éclairage nouveau sur l'évolution des climats jurassiques, illustré ici à travers quelques exemples.

D'un point de vue plus appliqué, les recherches menées, pour une large part impactant la couverture du bassin de Paris, répondaient également à un objectif de caractérisation des dépôts et des

discontinuités des couches cibles de l'Andra (COx argileux, Calcaires du Barrois), organisme avec lequel j'ai pu établir plusieurs collaborations scientifiques (*Pellenard *et al.,* 2012). Cet axe de recherche, intègre notamment les travaux de master 2 de Benjamin Brigaud, Romain Tramoy, Marine Cornuault et Morgane Gigoux, et ont été valorisés par les publications **Pellenard & Deconinck (2006); *Brigaud *et al*., (2008); **Pellenard *et al*., (2014a).

Y a-t-il eu un refroidissement important et global à la limite Callovien-Oxfordien?

Dromart *et al.,* (2003a, b) ont fait l'hypothèse d'un refroidissement global associé au développement de glaces aux pôles à la transition du Jurassique moyen-supérieur (*Middle Late Jurassic Transition* ou MLJT) à partir d'un ensemble d'arguments incluant notamment une baisse drastique et généralisée du niveau marin, une chute de 5 °C des températures des eaux marines, ainsi que des déplacements faunistiques des ammonites (*kosmoceratidae* et *cardioceratidae*) depuis les provinces boréales dès le Callovien supérieur. La synthèse proposée par *Dera *et al*., (2011) utilisant les données disponibles de $\delta^{18}O$ de bélemnites et de bivalves pour les reconstitutions de paléotempératures conforte ce scénario. Cette hypothèse de refroidissement et de glaciation en lien avec les variations eustatiques (glacio-eustatisme) au MLJT est contradictoire avec les synthèses et modèles climatiques généralement admis (Valdes, 1993; Sellwood & Price 1994; Sellwood *et al*., 2000; Hallam, 2001; Sellwood & Valdes 2006). Entre temps, d'autres travaux ciblant les reconstitutions de températures des eaux marines à partir des données $\delta^{18}O$ de bélemnites, en Europe, en Russie ou en Inde, ainsi que des travaux utilisant les données d'εNd, évoquent un refroidissement localisé et limité, fonction de la courantologie et des variations eustatiques, en lien avec les modifications de la circulation océanique et de la paléogéographie (Wierzbowski *et al*., 2009; Wierzbowski & Rogov 2011; Wierzbowski *et al*., 2013; Alberti *et al*., 2012; Wierzbowski, 2015; Dera *et al*., 2015). La baisse importante de la productivité carbonatée qui a débuté dès le Callovien moyen a également pu jouer un rôle sur la chimie des océans et le système climatique dans sa globalité. C'est ce que tend à montrer la modélisation climatique réalisée par Donnadieu *et al*., (2011), qui suggère, à partir du modèle GEOCLIM couplant un modèle de circulation général 3D (FOAM) et un modèle biogéochimique (COMBINE), qu'une chute de la production carbonatée conséquente (incluant les plates-formes carbonatées des latitudes les plus basses) a favorisé l'augmentation de l'alcalinité des océans. Ce mécanisme permet d'augmenter le pH et la concentration en CO_3^{2-} des océans et de consommer davantage de CO_2 atmosphérique, ce qui abaisse en retour la pCO_2 et favorise un refroidissement global. Cela n'explique toutefois pas la causalité de la chute de la productivité carbonatée initialement produite au Callovien moyen.

A travers l'étude des dépôts sédimentaires callovo-oxfordiens des forages de l'Andra à l'Est du bassin de Paris, j'ai pu fournir de nouvelles données sédimentologiques, minéralogiques et géochimiques, permettant de préciser les variations climatiques du MLJT (**Pellenard & Deconinck, 2006; *Ferry *et al*., 2007; **Pellenard *et al*., 2014a). Ceci a pu être réalisé grâce à un cadre temporel

extrêmement précis à l'échelle de l'horizon d'ammonite (Thierry *et al.*, 2006; 2010; 2011), ce qui est particulièrement rare dans la plupart des bassins connus autour de la limite Callovien-Oxfordien, notamment en raison de lacunes et de condensations généralisées (Dromart *et al.*, 2003a; Rais *et al.*, 2007). L'étude à haute résolution des argiles, de la géochimie isotopique ($\delta^{18}O_{carb}$, $\delta^{13}C_{carb}$) de la phase carbonatée de la roche totale et du $\delta^{18}O$ d'organismes calcifiés (bélemnites et bivalves), a fourni une base de donnée détaillée et précise permettant de comparer l'évolution des signaux climatiques à l'échelle des bassins téthysiens et de répondre plus précisément quant au timing et aux mécanismes mis en jeux (Fig. 21).

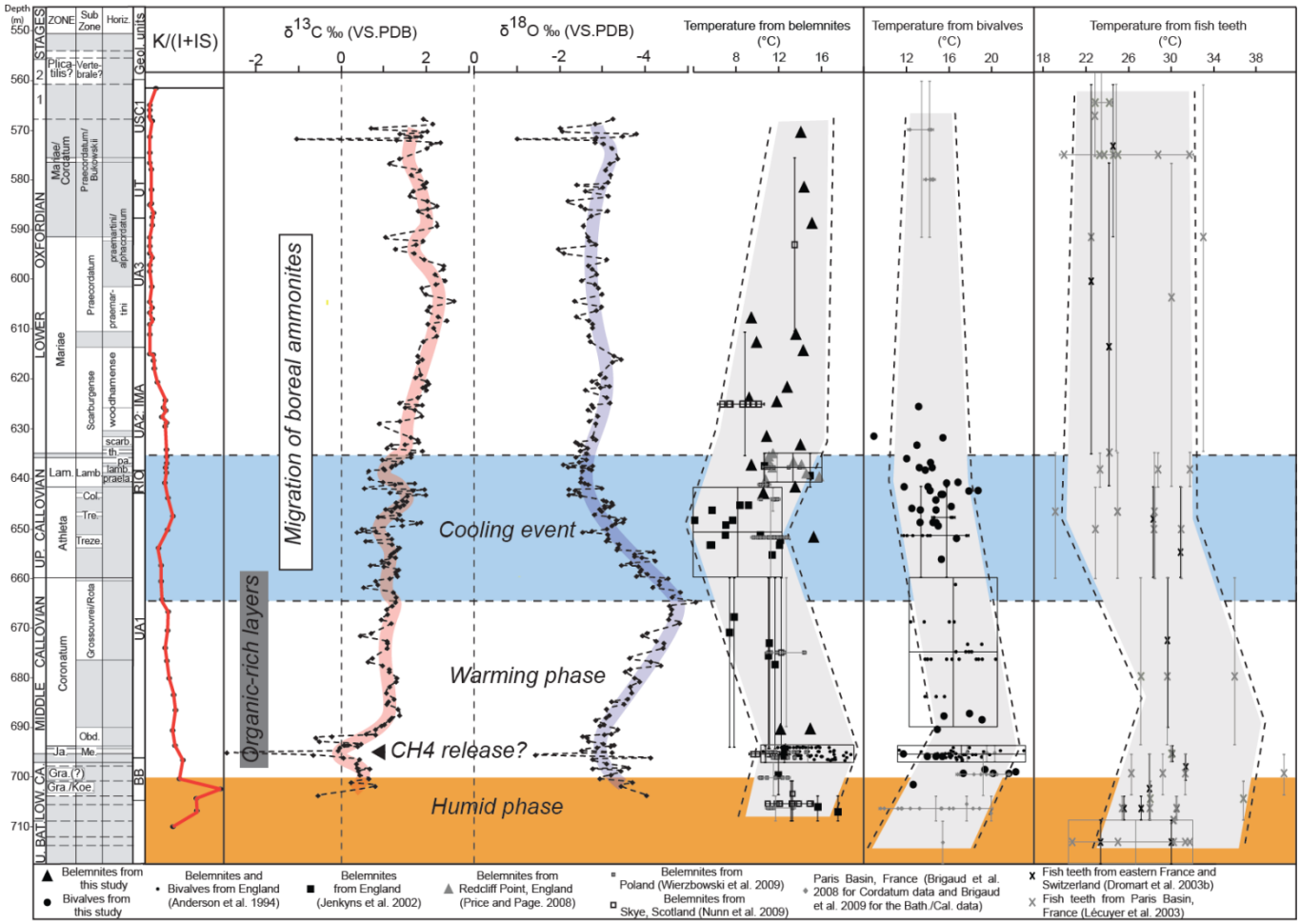


Figure 21 *: Evolution du cycle du carbone, des températures des eaux marines et des conditions d'humidité au Callovien-Oxfordien à partir des données de la minéralogie des argiles (K/I+IS), des isotopes du carbone et de l'oxygène de la fraction carbonatée et de bélemnites et bivalves des forages Andra - Comparaison avec les données isotopiques provenant de bassins européens (**Pellenard et al., 2014a).*

La préservation des signaux environnementaux testés (argiles et isotopes), permettant une interprétation à des fins paléoclimatiques, bénéficie d'un contexte particulier qui est celui d'une couche argileuse particulièrement homogène de 130 m d'épaisseur et d'une histoire diagénétique et thermique peu évoluée (<60° C) propre au bassin de Paris (**Pellenard & Deconinck 2006; Lerouge *et al.*, 2011; Blaise *et al.*, 2014). Cela se traduit par la persistence des smectites (plus exactement des IS R0) dans les

assemblages argileux, des phénomènes limités de recristallisation des parties minéralisées des organismes calcifiés (rostres de bélemnites, bivalves) observés en cathodoluminescence, une absence de corrélation entre le signal isotopique du carbone et de l'oxygène et une dispersion limitée des valeurs isotopiques de la phase carbonatée totale qui s'alignent sur des tendances bien marquées. La préservation de la signature isotopique du carbone et de l'oxygène est manifeste en comparant les jeux de données disponibles pour l'Est du Bassin de Paris (cf. Thèse de Brégoin, 2003 et Lavastre *et al*., 2011). Cette préservation exceptionnelle a permis d'envisager l'utilisation du signal isotopique de l'oxygène de la fraction carbonatée totale ($\delta^{18}O_{carb}$) pour l'évolution des températures (et/ou de la salinité des eaux marines). L'analyse cyclostratigraphique du signal isotopique du carbone et de l'oxygène réalisé en collaboration avec Mathieu Martinez sur ces dépôts ont par ailleurs montré des cyclicités et des durées pour les chronozones cohérentes avec celles obtenues par susceptibilité magnétique notamment par la reconnaissance de cycles de 405 ka (Huret, 2006; Boulila *et al*., 2008a; Huret *et al*., 2011). Ces cycles isotopiques pourraient résulter de variations paléoenvironementales (température, salinité, productivité…) à hautes fréquences portées par le forçage astronomique.

En prenant un $\delta^{18}O_{SMOW}$ de l'eau de mer à -1‰ considérant d'une part, une Terre dépourvue de glaces (et sans modifications de composition isotopique au cours du temps suite au possible englacement) et d'autre part, des effets d'évaporation de surface limités qui pourraient s'exprimer aux latitudes tropicales, les températures obtenues pour les eaux de fond à l'Est du bassin de Paris s'échelonnent de 9° à 22°C à partir des coquilles de bivalves et de 9° à 17° C à partir des rostres de bélemnites. Ces résultats, cohérents avec les gradients du $\delta^{13}C$, attestent de températures plus basses des bélemnites pouvant refléter des déplacements dans des eaux plus profondes de ces organismes necto-benthiques, qui ont pu voyager à la fois dans la colonne d'eau et géographiquement au cours de leur cycle de vie (*Dera *et al*., 2009b). La combinaison des différentes données isotopiques indique des températures des eaux plus froides au cours de la dernière zone d'ammonite du Callovien (z. à Lamberti) et de la première zone d'ammonite de l'Oxfordien (z. à Mariae), tandis que les températures les plus chaudes sont enregistrées au cours de la transition entre les zones à Jason et Coronatum du Callovien moyen. L'écart de 13° C observé entre ces deux périodes ne peut pas simplement être expliquée par la différence de profondeur d'eau ou par des fluctuations de salinité qui devaient être par ailleurs limitées pour les environnements d'offshore inférieur considérés (tranche d'eau>100m). Par la suite les températures augmentent à nouveau à partir de la zone à Mariae et s'inscrivent dans les tendances observées au cours de la transiton entre l'Oxfordien inférieur et moyen (Cecca *et al.*, 2005; *Brigaud *et al*., 2008; Brigaud *et al*., 2009; Martin-Garin *et al*., 2010; Brigaud *et al*., 2014). Les tendances du $\delta^{18}O_{carb}$ de la roche totale suivent relativement bien les données isotopiques des bivalves et des bélemnites. Considérant à la fois une diagenèse limitée et des circulations de fluides réduites dans les argilites imperméables du COx et une absence de modification des assemblages de nannofossiles au cours du temps, nous avons suggéré que le signal $\delta^{18}O_{carb}$ de la roche totale rendait compte d'une signature primaire climatique. Dans ce cas, un pic de température est observable dans la zone à Coronatum tandis

que la chute des températures débuterait au sommet de cette même zone. Il est intéressant de voir que le déclenchement de cette baisse de température apparaît immédiatement après une période de stockage de matière organique dans les dépôts du Callovien moyen reconnue à l'échelle mondiale (Bartolini *et al.*, 1999; Dromart *et al*., 2003b). La comparaison de nos données avec les bassins européens où les données géochimiques sont suffisamment bien calées temporellement (*i.e.* Angleterre, Pologne, Ecosse, Suisse) et après correction de l'équation utilisée pour les phosphates des dents de poissons (Pucéat *et al*., 2010) et des valeurs $\delta^{18}O_{SMOW}$ utilisées, permet de constater des évolutions semblables (Fig. 21).

En parallèle de ces nouvelles données isotopiques, l'étude de la minéralogie des argiles (*Pellenard *et al*., 1999; *Pellenard, 2003; *Pellenard & Deconinck 2006) a permis de documenter l'évolution des conditions d'humidité. Le rapport K/(I+IS) permet notamment de suivre l'évolution de la kaolinite au cours du temps. Son interprétation en terme de modification des conditions hydriques peut sembler ici délicate, car dans un contexte de plate-formes carbonatées developpées, ce minéral peut également refléter les effets de la sédimentation différentielle des argiles, qui consiste à piéger préferentiellement la kaolinite dans les environnements proximaux au sein des carbonates néritiques (Godet *et al*., 2008). Si cet effet en lien avec les variations eustatiques et les morphologies de plate-formes ne peut pas être entièrement évacué dans le cas des coupes du bassin de Paris étudiées, les variations notables des proportions d'argiles à l'échelle du bassin (*Pellenard, 2003), ainsi que la correspondance entre les données isotopiques, la minéralogie des argiles et les données palynologiques (Abbink *et al*., 2001) ou biomoléculaires (Hautevelle *et al*., 2006) plaident pour une modification importante des conditions d'humidité au cours de l'intervalle Callovien inférieur-Oxfordien moyen. Des climats chauds et hydrolysants prévalaient ainsi au cours du Bathonien au Callovien moyen tandis que le refroidissement du passage Callovien-Oxfordien est à mettre en parallèle de conditions climatiques plus arides qui se sont amplifiées au cours de la fin de l'Oxfordien inférieur et de l'Oxfordien moyen (Fig. 21). **L'ensemble des données à haute résolution produites pour cet intervalle de temps souligne ainsi des modifications climatiques drastiques au passage Jurassique moyen-supérieur (refroidissement et aridification) et permet de préciser l'enchainement des perturbations enregistrées**. Si certaines études plaident pour un caractère régional de ces changements (Dera *et al*., 2015; Wierzbowski, 2015) en lien avec des modifications paléogéographiques majeures (*Louis-Schmid *et al*., 2007; Rais *et al*., 2007), le caractère global des perturbations climatiques de la MLJT ne peut en l'état être exclu. De futures avancées couplant données paléontologiques, géochimiques et minéralogiques en dehors du domaine téthysien devront le préciser à l'avenir.

Variabilité climatique au passage Oxfordien-Kimméridgien

S'inscrivant dans un contexte climatique de réchauffement, l'Oxfordien moyen voit à nouveau l'installation de plates-formes carbonatées étendues dans le domaine NW téthysien avec le développement de systèmes coralliens et de spongiaires (Gaillard 1983; Insalaco *et al.,* 1997; Cecca *et al*., 2005; Lathuillière *et al.,* 2005; Brigaud *et al*., 2014). En parallèle, une excursion positive du carbone est enregistrée au cours de la zone à Transversarium (Oxfordien moyen) suggérant une perturbation majeure du cycle du carbone (Weissert & Mohr 1996; Bartolini *et al*., 1996), tandis qu'une excursion négative de courte durée identifiée au sommet de la zone a été assimilée à un relargage massif de méthane par Padden *et al*., (2001) ce qui aurait amplifié le climat *greenhouse* du Jurassique supérieur. Ces anomalies du carbone pourraient également résulter de modifications paléogéographiques avec l'ouverture de nouvelles voies marines dans le contexte de dislocation de la Pangée (Rais *et al*., 2007; *Louis-Schmid *et al.,* 2007).

A travers l'étude du master 2 de Benjamin Brigaud, co-encadré avec Benoit Vincent et Emmanuelle Pucéat, valorisé par l'article *Brigaud *et al*., (2008), nous nous sommes intéréssés à mieux connaître la variabilité climatique du passage Oxfordien-Kimmérdgien en utilisant 1) les données des isotopes de l'oxygène issues des carbonates précipités dans la coquille de bivalves pour reconstituer les paléotempératures des eaux de la mer épicontinentale qui occupait le Bassin de Paris et 2) la minéralogie des argiles afin d'établir les variations des conditions d'hydrolyse et d'humidité. En effet, si des courbes de paléotempérature existaient pour cette période, elles utilisaient différents supports paléontologiques (bélemnites, dents de poissons, brachiopodes, assemblages palynologiques) issus d'affleurement ou de collection (Riboulleau *et al.*, 1998 ; Abbink *et al*., 2001 ; Lécuyer *et al*., 2003 ; Cecca *et al*., 2005) et aboutissaient parfois à des résultats contradictoires ou imprécis, liés aux supports utilisés, aux effets diagénétiques, ou encore à la faible résolution biostratigraphique disponible. Le matériel utilisé dans notre étude consiste pour l'essentiel en des coquilles d'huîtres (78 échantillons) et quelques brachiopodes (19 échantillons) issus des coupes de Foug (54), de Pagny-sur-Meuse (55) et de Gudemont (52), localisées à l'Est du Bassin de Paris. Après avoir discriminé par cathodoluminescence les coquilles montrant les effets d'une recristalisation tardive pouvant impacter les valeurs originelles isotopiques, 54 coquilles d'huîtres retenues ont permis 264 mesures isotopiques en $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ sur l'intervalle Oxfordien inférieur - Kimméridgien inférieur, permettant d'interpréter les variations du $\delta^{18}O$ en température des eaux marines (*Brigaud *et al*., 2008). En parallèle de ces analyses isotopiques, 150 analayses par DRX ont permis d'accéder à la nature minéralogique des argiles des marnes et calcaires (Fig. 22).

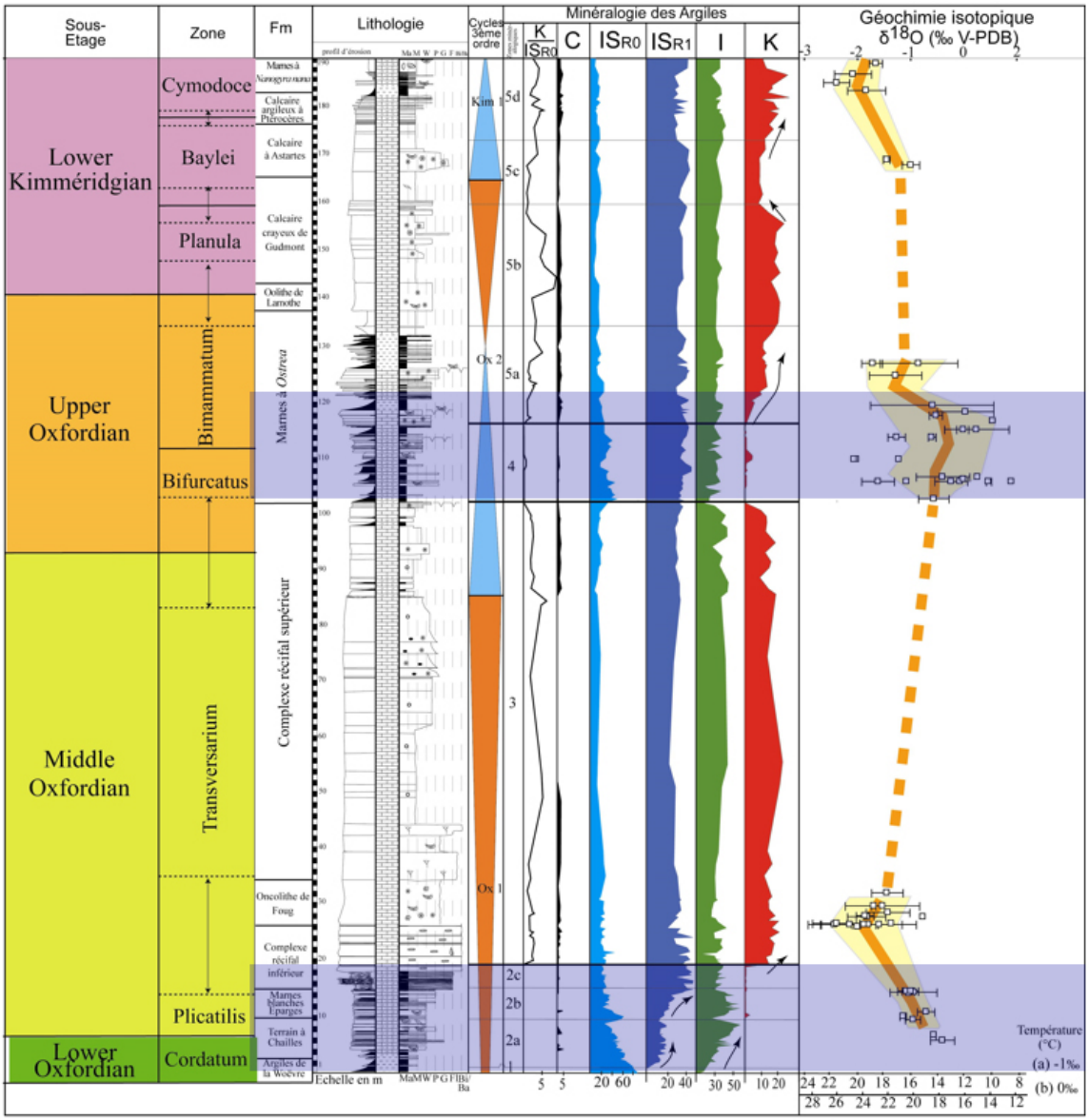


Figure 22 : Confrontation de l'évolution des minéraux argileux et des isotopes de l'oxygène de bivalves au cours de l'Oxfordien inférieur – Kimméridgien inférieur dans l'Est du Bassin de Paris. Les périodes plus froides établies à partir du $\delta^{18}O$ et moins humides d'après la teneur en kaolinite, correspondant aux épisodes les plus marneux, sont soulignées en bleues.

Les données isotopiques révèlent des écarts de l'ordre de 4 ‰ (-3,1‰ à 1‰) résultant à la fois de la variabilité isotopique intra-coquille et de la variabilité isotopique interbanc. La variabilité intra-coquille a évolué avec le temps (0,6‰ pour l'Oxfordien inférieur soit 2-3°C d'écart de température en moyenne au cours des zones à Cordatum-Plicatilis à 1,4‰ pour l'Oxfordien supérieur soit 5-6°C d'écart de température en moyenne au cours de la zone à Bimmamatum). Cette variabilité peut s'expliquer par des variations saisonnières de la température et de la salinité et sera d'autant plus réduite que la tranche d'eau sera importante, conformément aux données océaniques modernes. L'évolution de cette variabilité intra-coquille au cours de l'intervalle Oxfordien inférieur-Kimméridgien inférieur suit bien cette logique avec des paléoprofondeurs plus importantes à l'Oxfordien inférieur qu'à l'Oxfordien moyen ou supérieur. La variabilité isotopique interbanc rend compte de l'évolution des températures des eaux

marines sur l'intervalle stratigraphique, si l'on considère que les effets de sursalure ou d'apport d'eaux douces sont limités ce que suggère les faciès et les environnements de dépôts associés. Une augmentation de 6°C est observée entre l'Oxfordien inférieur (18°C au cours de la zone à Cordatum en prenant une valeur de 0‰ pour le $\delta^{18}O$ de l'eau de mer) et l'Oxfordien moyen (24°C au maximum pour la zone à Transversarium). Cette augmentation des températures est suivie par un refroidissement de 7°C au cours des zones à Bifurcatus-Bimmamatum de l'Oxfordien supérieur avant de revenir à des valeurs de 25°C au cours du Kimméridgien inférieur (zone à Cymodoce). Ces évolutions de températures ont été pondérées par les tranches d'eau estimées pour chaque période sur la base de gradients thermiques verticaux modernes d'environnements comparables et des gradients verticaux mesurés au Jurassique (Picard *et al*., 1998). Elles ont également été corrigées des variations du $\delta^{18}O$ de l'eau de mer estimé à 1‰ suite à l'apport d'eau douce lié à la probable déglaciation suivant l'épisode de refroidissement de la transition Jurassique moyen-supérieur (MLJT, Dromart *et al*., 2003a, b). **Au final un réchauffement de 3°C est envisagé à l'Oxfordien moyen suivi d'un refroidissement de 7°C à l'Oxfordien supérieur puis d'un réchauffement de 7°C au Kimméridgien inférieur**. Ces évolutions des températures à la transition Oxfordien-Kimméridgien sont en accord avec les données paléontologiques qu'il s'agisse des migrations d'ammonites, de la diversité des coraux ou des changements d'assemblages palynologiques (Matyja & Wierzbowski, 2000 ; Głowniak, 2000 ; Abbink *et al.*, 2001 ; Cecca *et al.*, 2005 ; Carpentier *et al.*, 2006). Si ces nouvelles données de reconstitution de températures des eaux au Jurassique supérieur sont cohérentes avec les données isotopiques de bivalves (Malchus & Steuber 2002), de nannofossiles (Bartolini *et al*., 2003) ou de brachiopodes (Carpentier *et al*., 2006) des bassins NE européens, elles semblent toutefois plus contrastées que les données isotopiques issues des bélemnites en provenance des bassins d'Europe Centrale (Pologne, Allemagne) ou de Russie qui montrent une progressive augmentation des températures de 3 à 4°C de l'Oxfordien inférieur au Kimméridgien inférieur (Wierzbowski *et al*. 2013 ; Wierzbowski, 2015). **Notre étude a ainsi mis en évidence un refroidissement de relativement courte durée au cours de l'Oxfordien supérieur** (~2 Ma GTS 2004 ; 2,7 Ma GTS 2012) encore peu étudié, attestant d'oscillations climatiques de moyenne fréquence ponctuant les climats du Jurassique. Ces nouvelles données ont pu être intégrées dans la synthèse climatique du Jurassique produite par *Dera *et al*., (2011).

L'étude combinée de la minéralogie des argiles et des isotopes stables sur la plate-forme lorraine montre des fluctuations concomittantes notamment entre les variations de la teneur en kaolinite et les valeurs de $\delta^{18}O$ (Fig. 22) : aux épisodes chauds caractérisés par de faibles valeurs en $\delta^{18}O$ (e.g. transition des zones Plicatilis/Transversarium de l'Oxfordien moyen et zone à Bimmamatum – zone à Divisum de la fin de l'Oxfordien supérieur-Kimméridgien inférieur) correspondent des cortèges argileux riches en kaolinite ; aux épisodes froids caractérisés par de fortes valeurs en $\delta^{18}O$ (zones à Mariae-Plicatilis *p.p.* de l'Oxfordien inférieur et zones à Bifurcatus - Bimmamatum *p.p.* de l'Oxfordien supérieur) une absence de kaolinite est clairement observable. Par ailleurs les données minéralogiques disponibles du Bassin de Paris et du Jura pour l'intervalle Oxfordien-Kimméridgien (*Pellenard, 2003 ; *Pellenard & Deconinck

2006) ont été comparées aux données d'argiles issues de la plate-forme lorraine. La cohérence dans la distribution des apports terrigènes à l'échelle du bassin de Paris suggère un contrôle indépendant de facteurs sédimentaires purement locaux liés à la tectonique, la paléogéographie ou à de possibles effets diagénétiques. **Les épisodes riches en kaolinite reflèteraient ainsi des climats plus chauds et humides, tandis que les épisodes dépourvus de kaolinite témoigneraient de conditions plus froide et aride**. La relation entre lithologie et minéralogie des argiles qui s'exprime par de faible teneur ou d'absence de kaolinite dans les sédiments les plus argileux (Argiles de la Woëvre pour l'Oxfordien Inférieur, Marnes des Eparges de l'Oxfordien Moyen, Marnes à Ostrea de l'Oxfordien Supérieur) et à l'inverse de fortes teneurs dans les calcaires (20%), soulèvent toutefois la question des effets de la sédimentation différentielle des argiles en lien avec l'évolution de la paléoprofondeur et des variations eustatiques de troisième ordre. En effet, la kaolinite, caractérisée par une taille granulométrique majoritairement plus grossière que celle des autres minéraux argileux, à tendance à sédimenter plus rapidement et à être piégée dans les environnements proximaux de plate-formes carbonatées (Gibbs, 1977 ; Chamley, 1989 ; *Pellenard, 2003 ; Godet *et al.*, 2008). Cet effet pourrait expliquer l'augmentation de kaolinite dans les calcaires néritiques et sa diminution dans les marnes caractéristiques de milieux d'offshore. Ce mécanisme de ségrégation des minéraux argileux au cours de leur transport ne semble toutefois pas pouvoir expliquer à lui seul les variations minéralogiques observées dans l'Est du Bassin de Paris, car des modifications des proportions d'illite et de chlorite, particules également grossières et sédimentant plus précocément, devraient dans ce cas également être observables. L'augmentation des teneurs en kaolinite dans les calcaires peut également paraître surprenante étant donné que ce minéral est souvent associé à une sédimentation plus argileuse, notamment dans les alternances marnes/calcaires (cf. Mutterlose & Ruffel, 1999 ; *Moiroud *et al.*, 2002). En effet, il est généralement admis qu'une sédimentation argileuse témoigne d'apports détritiques plus importants en lien avec un lessivage accru lors des périodes à plus forte humidité. Dans le cas des calcaires du Jurassique supérieur de l'Est du Bassin de Paris, les fortes teneurs en kaolinite associées aux calcaires pourraient refléter des périodes de plus forte humidité et de lessivage intense couplé à des climats plus chauds qui ont pu favoriser une accélération de l'euthrophisation par l'apport de nutriments depuis les aires émergées voisines, favorisant ainsi la productivité primaire carbonatée. Ces relations entre température, humidité, eutrophisation et développement des plates-formes carbonatées au Jurassique moyen et supérieur semblent clairement démontrées à l'échelle du bassin de Paris (Olivier *et al.*, 2004 ; Brigaud *et al.*, 2014 ; Andrieu *et al.*, 2016). Si la signature terrigène de l'Est du Bassin de Paris est bien portée au premier ordre par les variations des conditions d'humidité, il faut alors considérer que le développement des plate-formes carbonatées a été favorisé en contexte chaud et humide alors que des climats plus secs et froids ont limité la production carbonatée et favorisé la part des apports terrigènes dans la sédimentation. Une relation systématique entre lessivage plus important et sédimentation plus argileuse ne semble ainsi pouvoir être généralisée à l'ensemble du Jurassique.

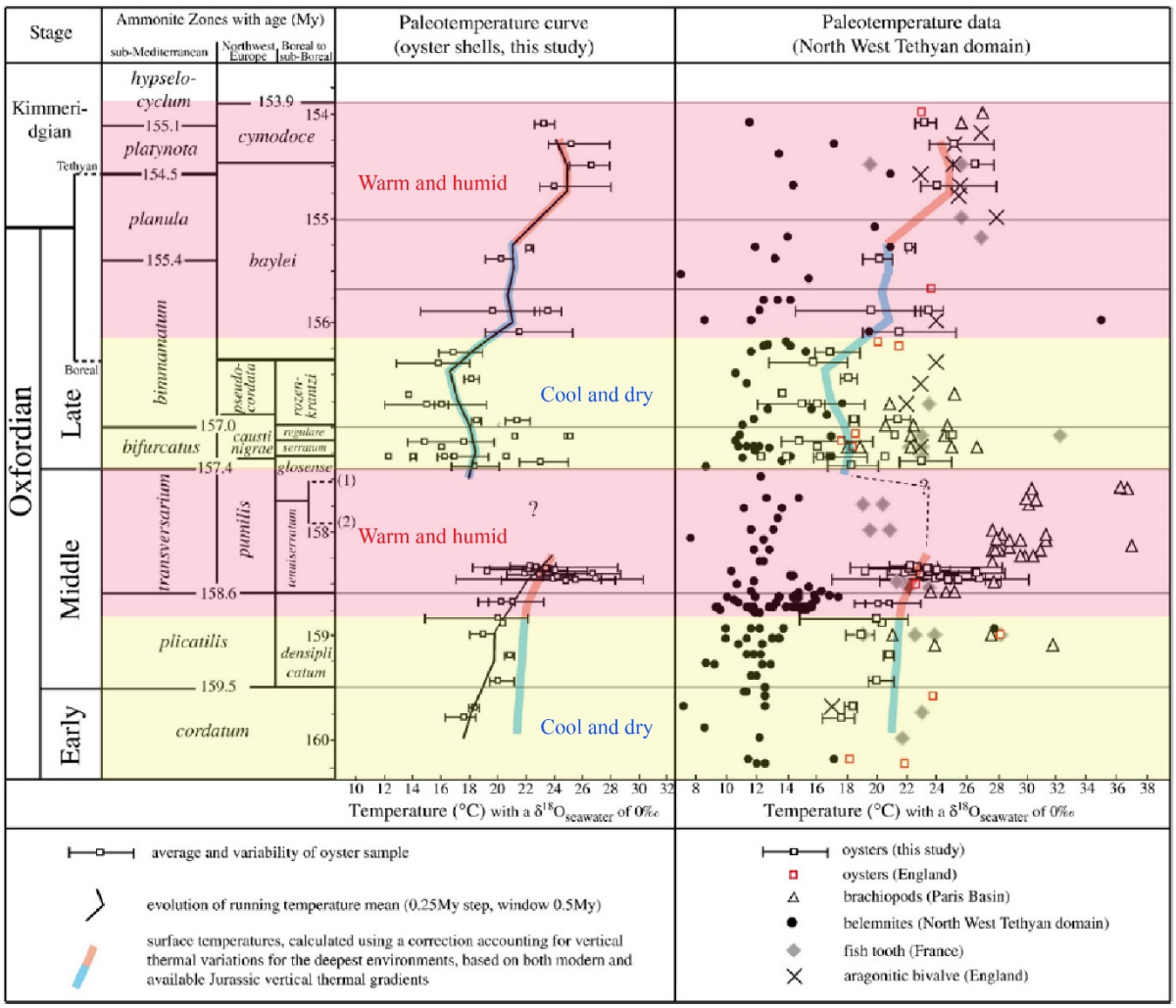


*Figure 23 : Evolution des températures au cours de la période Oxfordien inférieur – Kimméridgien (modèle d'âge GTS 2004) sur la base des nouvelles données isotopiques d'huîtres du bassin de Paris, comparaison avec les données du domaine NW Téthysien. Les périodes humides (rouge) et plus sèche (jaune) établies sur la base des données de la minéralogie des argiles ont été ajoutées démontrant l'alternance de périodes chaudes/humides et froides/sèches au Jurassique supérieur (*Brigaud et al., 2008 modifié).*

Le parallélisme établi entre les signaux minéralogiques et géochimiques sur la plate-forme lorraine ainsi que la cohérence des données des argiles et des différents proxies climatiques (isotopes, palynologie) à l'échelle nord-téthysienne suggèrent que le signal argileux constitue ici un indicateur climatique pertinent, témoin des variations des conditions d'humidité/aridité. L'occurrence de périodes plus sèches couplées à des climats plus froids au Jurassique supérieur est également confirmée par les données d'assemblages palynologiques (Abbink *et al.*, 2001) et par les biomarqueurs moléculaires des plantes vasculaires (Hautevelle *et al.*, 2006). **Le début du Jurassique supérieur correspondrait ainsi à une période marquée par des alternances de périodes chaudes humides et de périodes plus froides et sèches dont les fluctuations relativement rapides (>1Ma), s'effectuent à l'échelle de la zone d'ammonite** (Fig. 23 ; *Dera *et al.*, 2011). L'un des moteurs

prépondérants de cette variabilité climatique pourrait trouver son origine dans le forçage astronomique notamment via la modulation de la grande excentricité (Martinez & Dera 2015 ; Andrieu *et al*., 2016).

Vers une aridification et un refroidissement fin Jurassique ?

Les nombreuses études paléoclimatiques réalisées pour la fin du Jurassique et la transition Jurassique-Crétacé ont clairement démontré des changements importants en terme de températures et d'humidité à partir de supports sédimentologiques, minéralogiques, paléontologiques et isotopiques (*e.g.* Hallam, 1984 ; 1985 ; Wignall & Ruffel, 1990 ; Abbink *et al*., 2001 ; Ruffel *et al*., 2002 ; Deconinck & Baudin, 2008 ; *Dera *et al*., 2011). Si le Kimméridgien fut une période chaude et humide ayant permis le développement d'une productivité primaire importante à l'origine des dépôts riches en matière organique, notamment en Mer du Nord (*e.g.* Kimmeridge Clay Fm ; Wignall & Ruffel, 1990 ; Deconinck & Baudin, 2008 ; Hesselbo *et al*., 2009 ; Nunn & Price 2010 ; Armstrong *et al.*, 2016), mais aussi en Sibérie occidentale, en Arabie Saoudite ou dans le Golfe du Mexique (Baudin *et al.*, 2017), les dépôts du Tithonien puis du Berriasien sont caractérisés par le développement de faciès évaporitiques à l'échelle globale (Europe, Asie Centrale), incluant les faciès purbeckien des bassins d'Europe du Nord (Angleterre, France, Allemagne), témoignant de conditions semi-arides (Allen et al., 1998 ; Price, 1999 ; Schnyder, 2003 ; Schnyder *et al*., 2009). Les données isotopiques ($\delta^{18}O$) et de TEX_{86} témoignent d'un refroidissement au sein du Tithonien. Toutefois les données restent fragmentaires et l'interprétation climatique sujette à discussion en raison des problèmes de corrélation liés au fort provincialisme des faunes d'ammonites à cette époque, nécessitant l'emploi de plusieurs échelles biostratigraphiques parallèles (Fig. 24). Les signatures isotopiques sont aussi variables et fonction des supports biologiques utilisés (bélemnites, poissons, bivalves) avec des inconnues liées aux apports d'eaux douces ou de sursalures modifiant le $\delta^{18}O$ de l'eau de mer pouvant biaiser les reconstitutions de températures des eaux (Price & Rogov, 2009 ; Nunn & Price, 2010 ; *Dera *et al.*, 2011 ; Price *et al*., 2016).

La synthèse réalisée par *Dera *et al*., (2011) souligne à la fois un manque de données pour cette période de temps et des évolutions de température contradictoires entre bivalves et bélemnites pour la fin du jurassique (Fig. 25). Cette synthèse a bénéficié de nouvelles données isotopiques sur des huîtres et dents de poissons du Kimméridgien et Tithonien de Normandie (Cap de la Hève) et du Boulonnais réalisé dans le cadre du master 2 de Virginie Ferret (Ferret, 2008). Néanmoins les données restent encore peu abondantes et les reconstitutions paléoclimatiques dans le Boulonnais demeurent compliquées par l'existence de hiatus (zones d'ammonites à Hudlestoni et Pectinatus) et de la proximité des zones de sédimentation avec le massif Londres-Brabant (Deconinck & Baudin 2008). Les informations encore fragmentaires pour l'intervalle Kimméridgien-Tithonien, nécessitaient l'apport de nouvelles données minéralogiques et géochimiques.

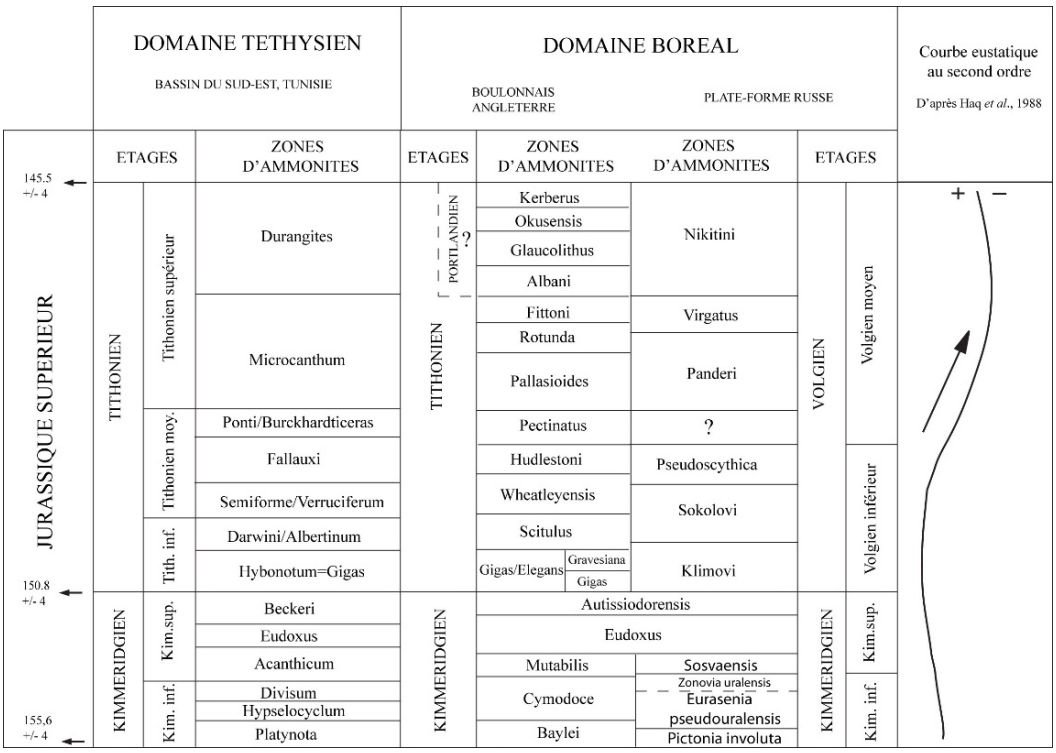


Figure 24 : Biostratigraphie du Jurassique supérieur des domaines boréaux et téthysiens (âges numériques GTS2008). Compilation d'après Cariou & Hantzpergue (1997), Hantzpergue et al. *(1998), Zakharov* et al.*, (2005), Rogov (2012) in *Pellenard (2012).*

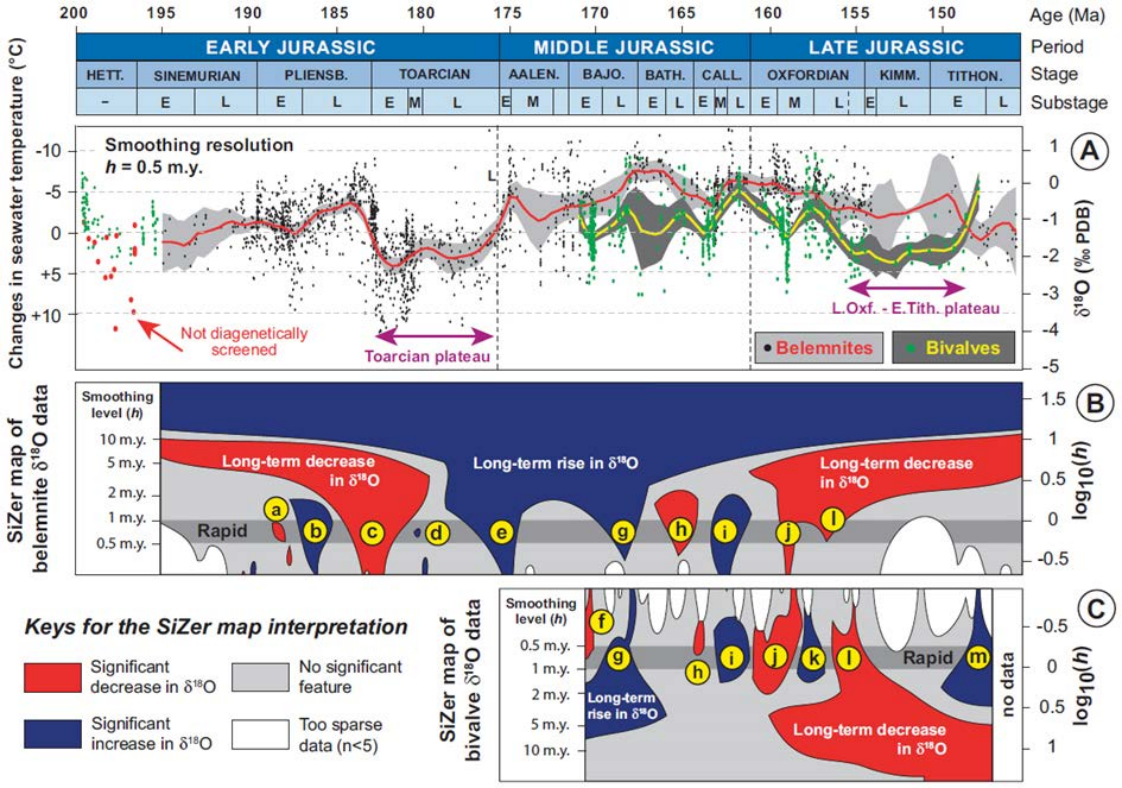


*Figure 25 : Evolution des températures au Jurassique sur la base des données isotopiques de l'oxygène de bivalves et bélemnites. La méthode SiZer (significant zero crossings of the derivates) permet de voir en parallèle les tendances de réchauffement et refroidissiment à moyen et long terme (*Dera et al., 2011).*

Dans l'Est du Bassin de Paris, en dehors de quelques travaux synthétiques sur les reconstitutions sédimentaires, eustatiques et diagénétiques (cf. Lathuillière *et al.,* 2005 ; Brigaud *et al.*, 2018), peu de données minéralogiques et géochimiques détaillées existent pour l'intervalle Kimméridgien-Tithonien. La problématique de stockage des déchets radioactifs à haute activité (HA) et moyenne activité vie longue (MA-VL) par l'Andra a demandé l'élaboration d'un modèle géologique et hydrogéologique de la ZIRA (zone d'intérêt pour une reconnaissance approfondie) qui passe par une meilleure connaissance des propriétés pétrophysiques de la couverture calcaire sus-jacente à la couche-hôte du Callovo-Oxfordien (Andra, 2009). Une convention de recherche passé avec l'Andra pour étudier les paramètres pétrographiques, minéralogiques et géochimiques des carbonates de la couverture m'a donné l'opportunité de pouvoir étudier les dépôts du Kimméridgien supérieur-Tithonien de l'Est du bassin de Paris avec des approches sédimentologiques et paléoclimatiques couplées. Cette étude a donné lieu à un rapport Andra (*Pellenard *et al.*, 2012) en s'appuyant sur les Master 2 recherche de Morgane Gigoux et Jean-Baptiste Regnet avec la collaboration de Christophe Durlet, Emmanuelle Pucéat, James Richard et Jean-Pierre Sizun (Chrono-Environnement Besançon). A travers ce travail, nous avons pu retracer les évolutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques du Jurassique supérieur. En particulier les minéraux argileux et la géochimie des isotopes stables (C, O) de la calcite de coquilles d'huîtres et de rudistes ont été interprétés en termes de variations d'humidité/aridité et de températures des eaux de surface. Les dépôts étudiés concernent les Marnes du Kimméridgien, les Calcaires du Barrois d'âge Kimméridgien-Tithonien et les dépôts du Purbeckien faisant la transition avec le Crétacé. L'étude a été réalisée à partir de forages carottés (EST1201, EST1203, EST1218) de la campagne RZS de la surface d'acquisition sismique retenue par l'Andra (Andra, 2010), de cutting de forage (EST1132) et d'une coupe, la carrière de la Fontaine à proximité de Brauvilliers dans la Meuse. L'étude des formations traversées a permis de les replacer dans un cadre litho- et biostratigraphique à l'échelle du Bassin de Paris, de définir les environnements de dépôts et de définir un cadre séquentiel en adéquation avec les données disponibles de la littérature. L'étude minéralogique par diffraction des rayons X a été menée sur 131 échantillons. L'étude géochimique ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) a été réalisée sur des coquilles de bivalves (74 analyses) après contrôle par cathodoluminescence.

Ce travail met en lumière une évolution vers des températures plus basses dès la base du Tithonien inférieur (Zone à Gigas) avec un écart de température d'environ 6°C. Le traitement statistique des données (test de segmentation de Hubert) permet de s'assurer que la tendance est significative et pas simplement liée à des effets de dispersion aléatoire des valeurs isotopiques en dépit de la variabilité intrabanc qui peut s'élever jusqu'à 1,5‰ qui correspond aux effets saisonniers de variation de température et de salinité (comparable avec la dispersion enregistrée dans les bivalves au cours de l'Oxfordien supérieur ; *Brigaud *et al.*, 2008). Le Kimméridgien supérieur est caractérisé par des températures de 18,2°C en moyenne tandis que le Tithonien inférieur affiche des valeurs autour de 12,2°C (Fig. 26). Ces valeurs de températures ont été calculées en utilisant une valeur isotopique de l'eau de mer $\delta^{18}O_{mer}$=-1‰ (monde sans calotte de glace) et l'équation d'Anderson & Arthur (1983).

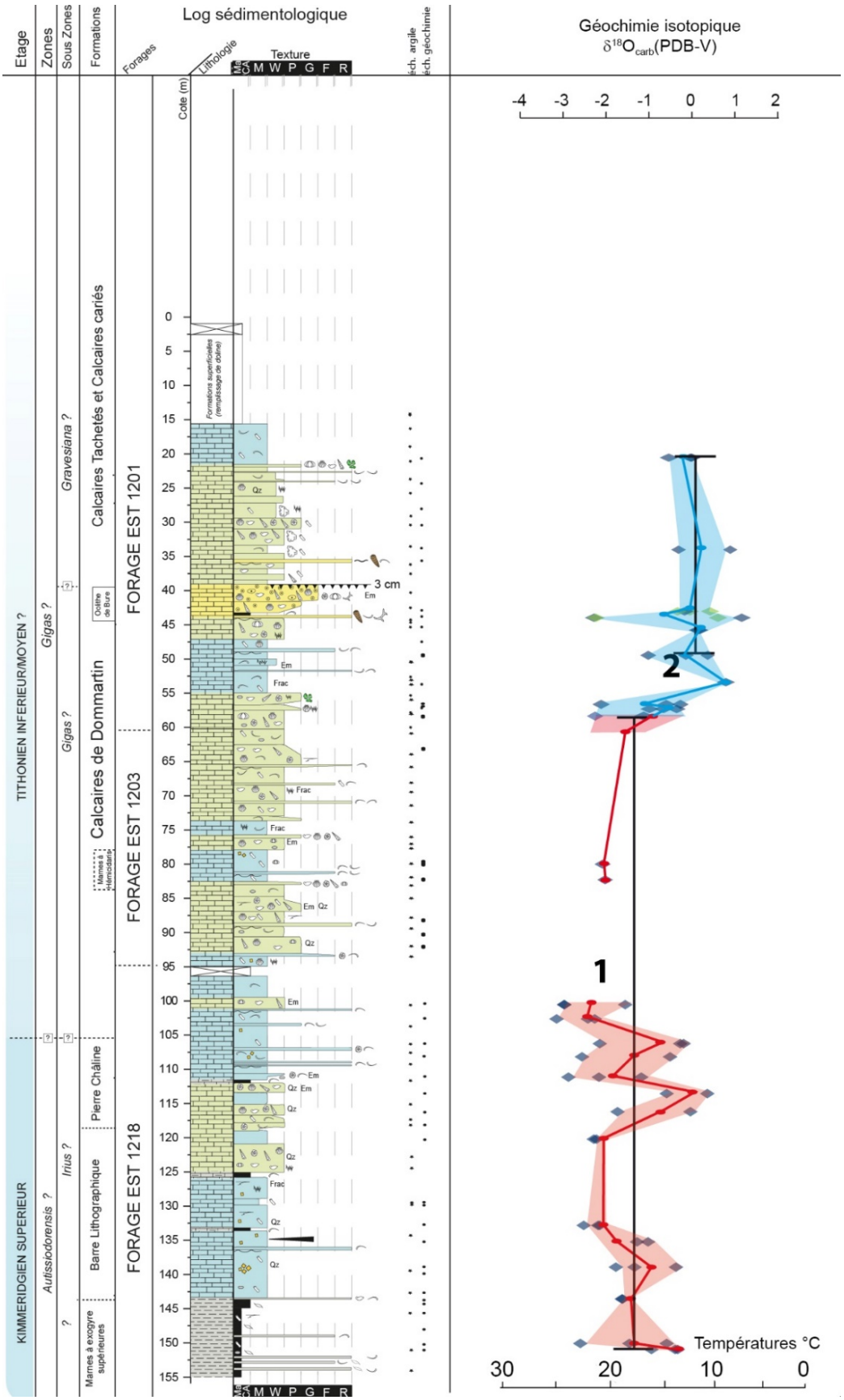


*Figure 26: Evolution des températures à la transition Kimméridgien-Tithonien à partir des données isotopiques de bivalves de forages Andra à l'Est du Bassin de Paris. Un test statistique de segmentation de Hubert rend compte d'un refroidissement au sein de la zone d'ammonite à Gigas du Tithonien inférieur (*Pellenard et al., 2012).*

Ces données isotopiques pourraient être imputables aux modifications de salinité ou variations bathymétriques, mais l'étude sédimentologique ne permet pas de mettre en évidence pour cet intervalle des conditions de sursalure ou déssalure, le milieu étant franchement marin jusqu'au Tithonien inférieur. La restriction du bassin pouvant entrainer sursalure et/ou apport d'eaux douces ne s'effectue qu'à partir de l'installation des faciès purbeckiens, correspondant aux formations de l'Oolithe de Savonnière et aux Dolomies Supérieures au cours du Tithonien moyen dans l'est du bassin de Paris (Fig. 27).

Le changement de sédimentation associé aux faciès purbeckiens est consécutif à la baisse du niveau marin signant la régression de la fin jurassique dans le Nord-ouest de l'Europe, dont la cause serait principalement tectonique (Haq 1988 ; Hardenbol 1998 ; Hallam 2001 ; Haq 2018 ; Brigaud *et al*., 2018). Cette tendance régressive amorcée dès le Tithonien inférieur aura pour conséquence de diminuer la tranche d'eau où vivaient les bivalves étudiés. L'écart de température mesuré ne peut par conséquent pas être expliqué par les variations eustatiques. **Une baisse significative des températures (6°C) est par conséquent suggérée pour la base du Tithonien dès la zone à Gigas, à partir des données isotopiques de l'oxygène de bivalves dans l'est du Bassin de Paris.** Ces nouvelles données sont comparables à celles obtenues à partir des données isotopiques de bivalves et de dents de poissons dans le Boulonnais avec une baisse de 5 à 7°C observée entre le Kimméridgien supérieur (Zone à Autissiodorensis) et le Tithonien supérieur (Zone à Okusensis) (Deconinck & Baudin 2008), et à partir des données isotopiques de rostres de bélemnites qui indiquent un refroidissement au cours du Tithonien moyen et supérieur en Ecosse (Nunn & Price 2010) et au Volgien inférieur sur la plate-forme russe (Price & Rogov 2009). Des évolutions comparables sont également constatées en Australie, située aux hautes latitudes de l'hémisphère sud au Jurassique supérieur, entre le Kimméridgien inférieur et le Tithonien moyen (Gröcke *et al*., 2003).

Les données de la minéralogie des argiles montrent une évolution importante des assemblages argileux à la fin du Tithonien inférieur dans l'Est du bassin de Paris (Fig. 27). Ce changement minéralogique se voit dans un premier temps par le remplacement des interstratifiés IS R1 par des interstratifiés IS R0 au sein de la sous-zone à Gravesiana, puis par la diminution et la disparition progressive de la kaolinite au cours du Tithonien moyen et supérieur. Compte tenu des effets négligeables de la diagenèse d'enfouissement sur ces séries et sur la minéralogie originelle des argiles, ce **changement minéralogique majeur montre des conditions d'hydrolyse plus faible à l'échelle du domaine NW téthysien pour la fin du Jurassique, des évolutions comparables étant observées en Angleterre, dans les Charentes, dans le bassin du Sud-Est, mais aussi en Tunisie et en Russie** (Wignall & Ruffell, 1990 ; Deconinck, 1993 ; Ruffell *et al*., 2002 ; Schnyder, 2003 ; Schnyder *et al.*, 2005, Hesselbo *et al.*, 2009). Ces données démontrent l'existance d'une phase d'aridification de grande ampleur à la fin du Jurassique, matérialisée par des fluctuactions importantes de la kaolinite et la présence sporadique de palygorskite (Fig. 27).

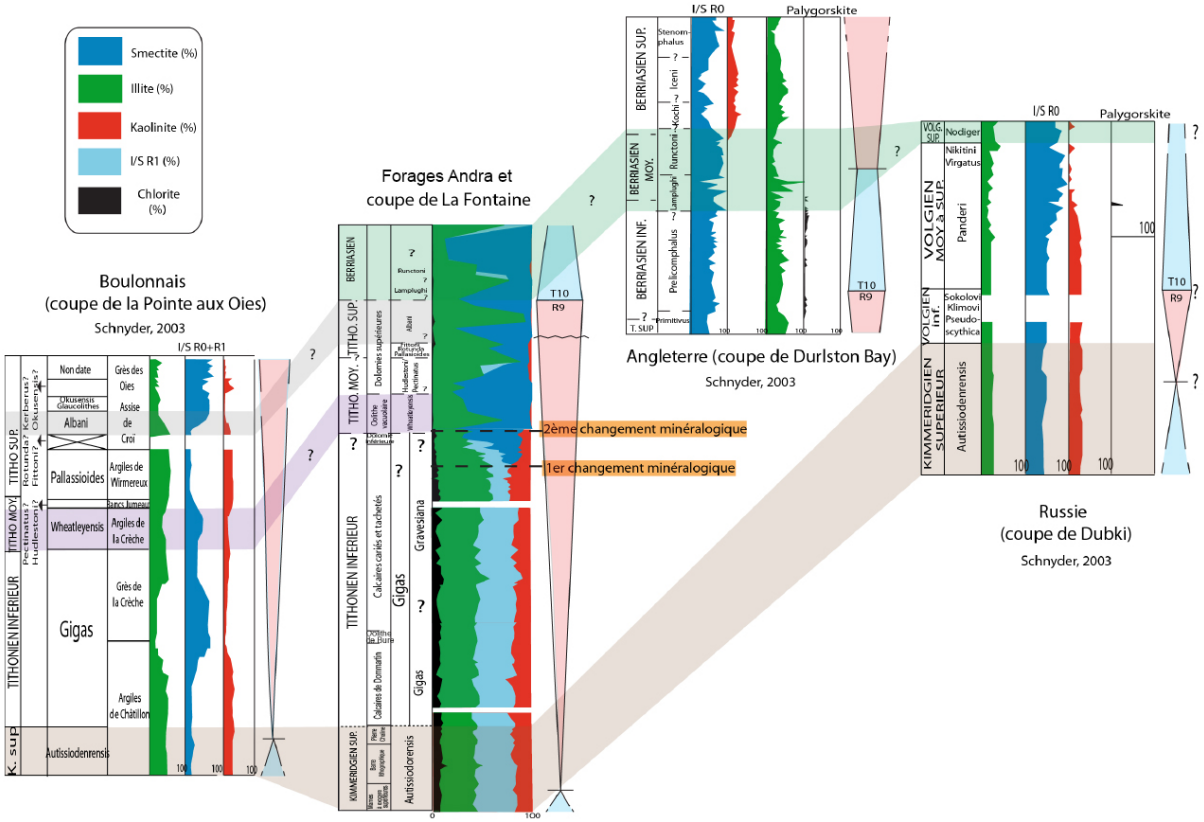


*Figure 27 : Evolution des assemblages argileux dans les bassins anglo-parisien et russe témoignant d'une aridification au cours du Jurassique supérieur/Crétacé (*Pellenard et al., 2012).*

Cette aridification de la fin du Jurassique pourrait débuter dés la fin du Tithonien inférieur comme le suggère les données de l'Est du bassin de Paris, alors qu'elle se poursuit au Tithonien supérieur et Berriasien pour certains domaines comme l'Angleterre, la Tunisie, le Sud-Est de la France et la Russie. Des oscillations dans les conditions d'humidité/aridité au cours du Tithonien sont toutefois avancées et pourraient être gouvernées par un forçage astro-climatique à plus court terme (Hesselbo *et al.*, 2009 ; Armstrong *et al.*, 2016).

L'installation d'un climat successivement plus froid et plus sec, mis en évidence par les données isotopiques de l'oxygène, certains indices paléontologiques et paléobotaniques (pollens de *Classopollis*, Schnyder, 2003), la disparition de kaolinite et l'apparition de palygorskite, accompagnerait ainsi la régression importante du passage Jurassique/Crétacé dans le domaine NW européen. **L'étude couplée minéralogique et géochimique réalisée dans l'est du Bassin de Paris permet ainsi de fournir de nouvelles contraintes climatiques pour le Jurassique supérieur et démontre l'installation d'un climat froid et sec dès le Tithonien inférieur.** Bien que non démontrée pour l'heure, la présence de calottes de glace aux pôles à la fin du Jurassique pourrait être envisagée comme suggéré par Price (1999) sur la base des dépôts généralisés de dropstones et tillites glaciaires avec un englacement d'un tiers de celui du Pléistocène. Cela supposerait alors une chute de la pCO_2 à la fin du Jurassique dont les mécanismes sous-jacents sont encores débattus.

PARTIE 2. Enregistrement du volcanisme explosif dans les bassins sédimentaires

L'activité volcanique joue un rôle déterminant sur les environnements et le climat (Sigurdsson *et al*., 2015). Je me suis intéressé à l'enregistrement du volcanisme explosif dans les archives sédimentaires à travers l'étude des bentonites et des tonsteins pour quatre raisons essentielles :

1) l'identification et l'étude de la fréquence d'épisodes volcaniques dans les séries sédimentaires permettent de documenter les liens entre l'activité géodynamique interne de la planète et les processus géodynamiques externes (climat, biodiversité, environnement, cycles géochimiques) ;

2) la caractérisation géochimique des cendres altérées permet d'identifier la nature du volcanisme et de tracer les sources émettrices actives ;

2) la caractérisation minéralogique des bentonites et tonsteins renseigne sur le degré de diagenèse atteint dans les bassins sédimentaires ;

3) la préservation d'événements volcaniques dans les séries sédimentaires donne la possibilité unique de fournir des datations radiométriques (cf. partie 3 du mémoire).

Les milieux de dépôts associés aux contextes volcaniques (systèmes d'arc en contexte de subduction, fossé d'effondrement lié à la formation des rifts…) préservent de nombreux vestiges de l'activité volcanique et forment des sédiments volcanoclastiques qui résultent du mélange de particules détritiques et de particules volcaniques. Ces environnements ont été largement étudiés et font l'objet d'ouvrages et publications spécialisés (*e.g*. Fisher & Schminke, 1984 ; Leyrit & Montenat 2000 ; Carey & Schneider 2011). Les séries sédimentaires sur lesquelles je me suis focalisées sont pour l'essentiel des environnements marins de plate-forme externe ou hémi-pélagiques (Jurassique-Crétacé) ou des environnements lacustres (Carbonifère-Permien) pour lesquels les sources volcaniques n'étaient sans doute pas proximales. Les dépôts pyroclastiques étudiés correspondent ainsi pour l'essentiel à dépôts de retombées de cendres, primaires, distaux à ultradistaux (>1000km) issus d'éruptions explosives particulièrement violentes pliniennes à ultra-pliniennes (Fig. 28). L'altération spécifique de ces téphras distaux, constitués pour l'essentiel de verres volcaniques, donne lieu après leur dépôt et enfouissement à des argiles de nature minéralogique et géochimique spécifique formant des **bentonites** lorsque la minéralogie est essentiellement dominée par les smectites (ou **K-bentonites** en cas d'interstratifiés illite-smectite riches en potassium), ce qui le cas dans les environnements marins, et des **tonsteins** si la minéralogie est dominée par la kaolinite, ce qui est généralement le cas dans les environnements continentaux.

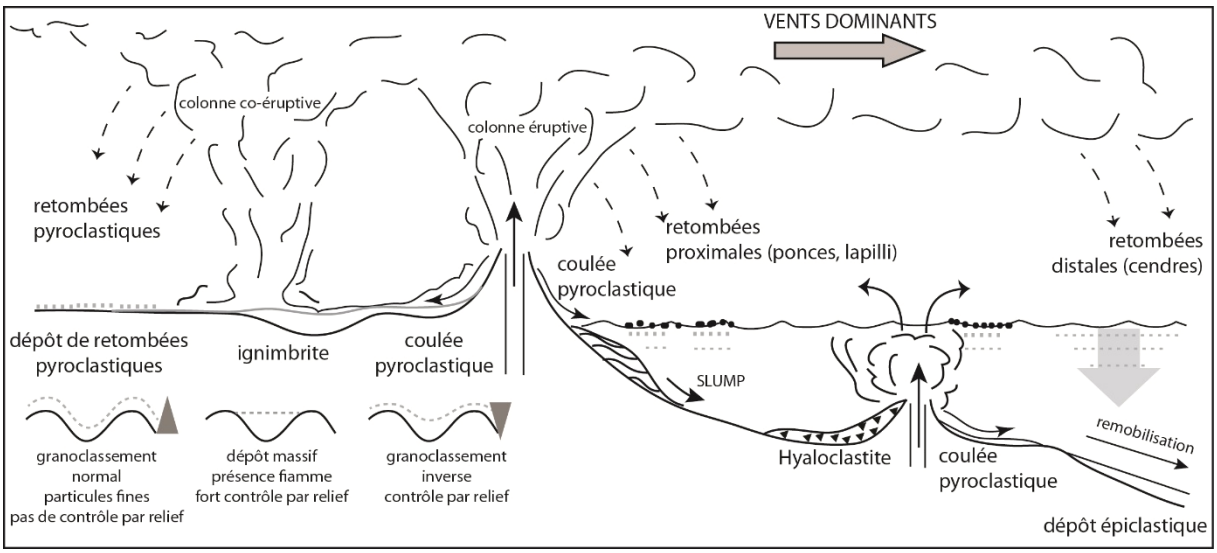


*Figure 28 : Différents mécanismes éruptifs produisant les dépôts volcaniques et volcano-sédimentaires associés (*Deconinck, Brigaud, Pellenard, 2016). Les bentonites et tonsteins étudiés correspondent à des retombées distales voire ultra-distales d'événements hautement explosifs (dynamique plinienne à ultra-plinienne).*

L'intérêt d'étudier les horizons de bentonites et tonsteins est multiple pour le sédimentologue. La littérature concernant les bentonites et tonsteins (en tant qu'objet géologique d'origine volcanique) est conséquente au vu des diverses applications téphrostratigraphiques (*e.g.* Kennett, 1981), paléogéographiques et tectoniques (*e.g.* Huff *et al.*, 1992 ; Huff, 2008), paléovolcaniques (*e.g.* Huff *et al.*, 1996), stratigraphiques (*e.g.* Schmitz & Davydov, 2012) ou diagénétiques (*e.g.* Altaner *et al.*, 1984 ; Šuchá, 1993).

Les horizons de bentonites et tonsteins, correspondant à des retombées de cendres volcaniques, enregistrent des événements quasi instantanés à l'échelle géologique, quelques jours, semaines ou mois étant suffisants pour déposer les cendres. Ils constituent ainsi des lignes-temps remarquables approchant la meilleure résolution possible pour l'étude stratigraphique précise des séries sédimentaires. Ces dépôts sont extrêmement utiles pour établir des corrélations intra et interbassins et affiner les corrélations bio, magnéto-, cyclo- et chimiostratigraphiques. De telles corrélations permettent dans certains exemples d'affiner les reconstitutions paléogéographiques (Huff *et al.*, 1992 ; 2008). L'utilisation de marqueurs chimiques peu mobiles et de minéraux primaires, vestiges du volcanisme originel, permet d'accéder à la composition du magma originel, d'en déduire le contexte géodynamique et la dynamique éruptive ou encore de localiser les appareils volcaniques actifs de l'époque (Wray, 1999, *Pellenard *et al.*, 2003, Huff, 2008, Spears, 2012). La préservation de niveaux de bentonites et tonsteins dans les séries sédimentaires permet d'estimer la rythmicité des éruptions volcaniques majeures et de mesurer l'impact du volcanisme sur les variations climatiques passées ou la paléobiodiversité. La possibilité de datations radiométriques à partir des minéraux primaires préservés (U-Pb sur zircon, $^{39}Ar/^{40}Ar$ sur sanidine ou biotite) est sans doute le point le plus remarquable car peu d'objets géologiques permettent à la fois une datation numérique et un positionnement parfaitement établi dans les successions sédimentaires. Enfin,

les niveaux de bentonites et tonsteins présentent un intérêt majeur dans l'étude des minéraux argileux et de la diagenèse argileuse. La composition monominérale de ces matériaux en fait des modèles naturels de choix pour comprendre les transformations diagénétiques des verres volcaniques en argiles et ultérieurement, les transformations en interstratifiés illite/smectite puis en illite dans les conditions de la diagenèse d'enfouissement. Ces niveaux peuvent également servir de géochronomètres pour dater les processus de diagenèse et d'illitisation par datations K/Ar dans les bassins sédimentaires (Šucha, 1993 ; Rousset & Clauer, 2003 ; Środoń *et al*., 2009).

1. Préservation d'événements volcaniques explosifs au sein des séries sédimentaires : les bentonites et tonsteins

La présence de particules volcaniques et l'intercalation d'horizons volcaniques (niveaux de cendres, tufs…) dans la sédimentation est relativement fréquente, fonction du contexte géodymique et de la proximité des sources. Pourtant leur identification est loin d'être aisée, notamment lorsque les effets de la diagenèse, en particulier ceux la diagenèse précoce, oblitèrent leur nature volcanique. Cela a eu pour conséquence de minimiser la reconnaissance de ces dépôts volcaniques dans les séries sédimentaires anciennes où l'enfouissement et les circulations de fluides ont largement participé à la dégradation des produits volcaniques originels. Les verres volcaniques en particulier ainsi que la plupart des minéraux thermodynamiquement instables dans les conditions de surface et particulièrement sensibles au processus d'altération par hydrolyse (olivine, pyroxène, amphibole, biotite, plagioclase…), vont rapidement se dégrader et donner lieu à des néoformations argileuses (smectites, kaolinite…) ainsi qu'à des zéolites (Fisher & Schminke, 1984 ; Cuadros *et al*., 1999). Les principaux facteurs de dégradation des verres volcaniques et de néoformations consécutives sont notamment liés 1) à la chimie originelle des verres, dépendant de la saturation en silice du magma et l'influence des phénocristaux associés; 2) aux paramètres physiques tels que température, porosité et perméabilité; 3) au pH et au chimisme des solutions de porosité allant d'une composition météorique à hydrothermale, celles-ci étant variables au cours de l'altération ; 4) à l'influence de la végétation et de l'action pédogénétique sur l'évolution des cinérites déposées en milieu continental ; 5) à la granulométrie des particules, les plus grossières étant moins facilement dégradables (Altaner & Grim 1990 ; Kiipli *et al*., 2007 ; Spears, 2012).

Le processus d'altération chimique commence par la diffusion de l'eau et d'ions dans les verres puis par un réarrangement de la structure, suivi d'une dissolution congruente et une précipitation de nouvelles phases minérales (Cuadros *et al*., 1999). Les études expérimentales montrent l'apparition d'allophane jouant le rôle de précurseurs avant la précipitation de minéraux argileux comme les smectites qui forment des sites de nucléation pour la cristallisation de nouvelles phases argileuses (Cuadros *et al*., 1999). Des variantes existent entre l'altération de verres volcaniques basaltiques (verres sidéromélanes) par rapport aux verres volcaniques acides (Fisher & Schmincke, 1984). En effet, les verres dérivant d'un magma basique et ultrabasique s'altèrent à faible température en palagonite, puis en smectite

dioctaédrique ferrifère (nontronite) si le système est ouvert ou en smectite trioctaédrique ferri-potassique et phillipsite (zéolite potasso-sodiques) si le système est fermé. L'altération des palagonites peut être accompagnée d'opale, de carbonates, d'oxydes de Fe ou Mn, plus rarement de gypse. L'illite, les interstratifiés illite/smectite et la chlorite peuvent constituer les termes ultimes de l'altération (Fisher & Schmincke, 1984; Cuadros *et al*., 1999). Cette altération s'accompagne d'une hydratation, d'une oxydation du fer et d'une perte en Ca et Na. Les verres acides, plus résistants, vont néanmoins être rapidement altérés en milieux basiques. Les produits d'altération seront principalement les montmorillonites de composition chimique variable et des zéolites de type clinoptilolite/heulandite. La néoformation d'illite ou d'halloysite à partir d'altération de verres acides de rhyolite ou d'andésite est dans certains cas observée. La formation de kaolinite et de feldspaths potassiques est liée au taux de solubilité de la silice, à la température et au pH de l'eau environnante. De manière générale, la réaction d'attaque lors de l'hydrolyse des verres volcaniques est la suivante:

Verres volcaniques + H_2O $\rightarrow$ (hydrolyse) $\rightarrow$ gels de silicate d'alumine hydratés $\rightarrow$ smectites et /ou zéolites + silice hydratée + H_2O + cations

Peu de données abordent les cinétiques de transformation de téphra en bentonites et tonsteins mais les transformations restent progressives. Leur évolution peut également être stoppée au cours de la diagenèse ou perturbée par les circulations de fluides présentes au cours de l'enfouissement. Si l'altération peut s'effectuer rapidement dans certaines conditions (quelques milliers d'années), comme le suggère l'altération complète de dépôts volcano-sédimentaries quaternaires, d'autres études indiquent des durées de 5 Ma pour une altération complète de cendres rhyolitiques en dépôts argileux dans les environnements marins profonds (Fisher & Schmincke, 1984 ; Christidis & Huff, 2009).

Les **bentonites**, terme défini par Knight (1898) à partir des dépôts crétacés riches en smectite de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis, sont les produits finaux de l'altération par dévitrification des verres pour des pH basiques, conditions atteintes dans le milieu marin (Grim & Güven, 1978). La définition donnée par Ross & Shannon (1926) est depuis largement utilisée: « *Bentonite is a rock composed essentially of a crystalline clay-like mineral formed by the devitrification and the accompanying chemical alteration of a glassy igneous material, usually a tuff or volcanic ash* ». Ces dépôts sont majoritairement composés de montmorillonite, mais d'autres variétés de smectites sont identifiées : hectorites, saponites, beideillites, nontronites (Huff, 2016). Le passage de bentonite en K-bentonite (ou métabentonite) par illitisation des smectites (Weaver, 1953), s'effectue au cours de la diagenèse d'enfouissement ou lors de processus hydrothermaux, nécessitant des températures supérieures à 60-70°C (Altaner *et al*., 1984; Christidis & Huff, 2009).

Les **tonsteins** (ou kaolinite-bentonites), sont classiquement intercalés dans les sédiments continentaux notamment au sein des formations charbonneuses carbonifères et permiennes d'Europe (Bouroz, 1967 ; Lyons *et al*., 1994 ; Spears, 2012). Dans ce cas, ce sont les conditions d'acidité du milieu

dérivant de la dégradation de la matière organique qui permettront la néoformation de kaolinite et plus accessoirement de leverriérite. Ces dépôts peuvent évoluer latéralement en smectite ou en interstratifiés illite/smectite, parfois réguliers (rectorite) suivant l'épaisseur des dépôts, le pH, la salinité du milieu et la teneur en matière organique (Spears, 2012).

Bentonites et tonsteins, intercalés dans les sédiments détritiques ou carbonatés, se rencontrent dans des milieux de dépôts variés et différents contextes de bassins sédimentaires. Des caractéristiques communes macroscopique, minéralogique et géochimique sont spécifiques à ces dépôts volcanogènes issus de retombées de cendres volcaniques. A l'affleurement ces horizons sont caractérisés par un comportement déformable, plastique et doux (*soap clay*) voire lustré pour les K-bentonites, d'une grande continuité latérale et présentant une coloration pâle jaune ou ocre (voire vert ou bleu) selon l'incorporation et l'état d'oxydation du fer présent, tranchant nettement des sédiments encaissants (Fig. 29). Ces dépôts sont généralement de faible épaisseur (< 10 cm) lorsque les retombées de cendres n'ont pas été remaniés (dépôts primaires), bien que l'épaisseur soit conditionnée par la distance des sources, l'intensité de l'éruption, le nombre d'éruption et la compaction mécanique des cendres post-dépôt. Les dépôts remaniés (dépôts secondaires épiclastiques) par l'action des courants (turbidite, coulées, tempestites…) ainsi que les dépôts résultant d'événements multiples peuvent toutefois atteindre des épaisseurs importantes pluridécimétriques à plurimétriques (d'Atri *et al.*, 1999). Ces dépôts présentant un contact abrupt avec les sédiments encaissants notamment à la base (témoignant d'une sédimentation rapide des cendres), peuvent être identifiés sur le terrain par la végétation qui s'y installe en raison de la plus forte capacité de rétention d'eau des argiles. L'une des caractéristiques géométriques notable des bentonites et tonsteins est leur capacité d'extension géographique remarquable autorisant des corrélations grande distance intra ou inter-bassins lorsque l'éruption volcanique est suffisamment puissante pour transporter les cendres sur de grandes distances en fonction des vents dominants (Bergström *et al.*, 1995 ; Huff *et al.*, 1996 ; Huff, 2008).

En dehors des minéraux argileux, dont la nature spécifique est fonction de la nature de la roche parente et des fluides présents lors des processus de dévitrification (Christidis & Huff, 2009), les dépôts de bentonite et tonstein, préservent des minéraux volcaniques de haute température comme les quartz β, les sanidines, les biotites ou les zircons pour le volcanisme acide ou des pyroxènes et amphiboles pour un volcanisme intermédiaire à basique. Des phases primaires accessoires et secondaires d'altération peuvent également être reconnues comme l'apatite, l'anatase, le rutile, l'ilménite, la magnétite, la chlorite ou la pyrite (Bohor & Triplehorn 1993 ; *Pellenard *et al.*, 2003 ; Spears, 2012). Lors de l'examen par microscopie optique, la texture vitroclastique et fluidale spécifique des téphras est rarement préservée, et laisse place à des amas argileux néoformés qui englobent les rares cristaux préservés, rendant les examens pétrographiques complexes. Les analyses par DRX MEB/EDS et ATG/ATD sont en revanche pertinentes : caractérisation des phases argileuses, appréciation de la

contamination (mélange avec des clastes détritiques, xénoclastes, épiclastes), identification des phases minérales primaires volcaniques préservées.

Figure 29 : Aspect de différentes bentonites oxfordiennes à l'affleurement. a) sous-zone à Vertebrale, Staffin Bay (Ecosse) ; b) sous-zone à Vertebrale, la Voulte-sur-Rhône (Ardèche) ; c, d) zone à Transversarium, Asiago (NE Italie).

Les caractéristiques géochimiques des bentonites et tonsteins sont naturellement liées à la nature des phases minérales présentes, primaires ou secondaires mais principalement à la nature des minéraux argileux néoformés qui incorporent les éléments chimiques issus des verres volcaniques dissous. La nature de la roche volcanique parente joue un rôle primordial, et si les éléments majeurs (Si, Ca, Mg, Na…) et traces (Ba, Sr…), mobiles face au lessivage et aux circulations de fluides, ne sont plus représentatifs de la chimie initiale des cendres, les éléments majeurs et traces peu mobiles seront préservés et témoigneront des conditions chimiques de départ (Christidis, 1998 ; Kiipli *et al.*, 2017). D'une manière générale les bentonites et tonsteins présentent des concentrations d'éléments peu mobiles caractéristiques des dépôts pyroclastiques non altérés avec des enrichissements notables en Th, U, Zr, Y, Ta, Nb, Ti et terres rares légères (Merriman & Robert, 1990 ; Clayton *et al.*, 1996 ; Huff *et al.*, 1992 ; Bohor & Triplehorn, 1993 ; *Pellenard *et al.*, 2003 ; Spears, 2012). A l'inverse certaines anomalies négatives par rapport à la moyenne des shales sont fréquentes (Cr, Cs, Rb, V…) et une anomalie négative en Eu sera caractéristique des magmas acides, cet élément s'incorporant préférentiellement dans les plagioclases calciques lors de la différentiation magmatique (Wray, 1995 ; 1999). La préservation de la chimie des éléments traces peu mobiles face à l'altération au sein des argiles permet d'utiliser la signature géochimique des bentonites et tonsteins pour remonter à la nature des roches éruptives et tracer les sources par l'utilisation de différents diagrammes volcano-tectoniques et l'utilisation de diagrammes

étendus d'élements traces (Merriman & Robert, 1990 ; Bohor & Triplehorn, 1993 ; *Pellenard *et al.*, 2003 ; Huff, 2016). La chimie de cristaux individuels de biotite ou d'apatite est également utilisée pour établir des modèles téphrostratigraphiques ou disciminer plusieurs épisodes éruptifs au sein d'un même dépôt (Bachelor & Evans, 2000 ; Bachelor, 2003 ; Huff, 2008 ; 2016).

Les bentonites et tonsteins ont été idientifiés dans la plupart des systèmes et étages géologiques, bien que des périodes d'activité volcanique plus intenses sur Terre aient été propices à la préservation de ces dépôts volcaniques distaux. Ainsi le Silurien, l'Ordovicien, le Carbonifère, le Permien, le Trias et le Crétacé sont des périodes où les bentonites et tonsteins ont été particulièrement étudiés (Spears, 2012 ; Huff, 2016). Dans le cadre de mes activités de recherche je me suis focalisé sur les dépôts volcaniques du passage Carbonifère-Permien, du Jurassique et du Crétacé inférieur.

2. Activité volcanique au Carbonifère-Permien et au Jurassique-Crétacé

Le Carbonifère terminal et le Permien sont marqués par le regroupement des masses continentales en un supercontinent : La Pangée (Scotese & Langford, 1995 ; Weevers, 2004 ; Svensen *et al.*, 2017). Cette période de temps est marquée par un volcanisme orogénique et tardi-orogénique important à l'échelle mondiale en lien avec la mise en place et le démantellement de la chaîne varisque (Timmerman, 2008). Du Permien au Jurassique, ce supercontinent se fragmente et produit de nombreux rifts, subductions actives et grandes provinces magmatiques ou LIPs (Large Igneous Province, Fig. 30).

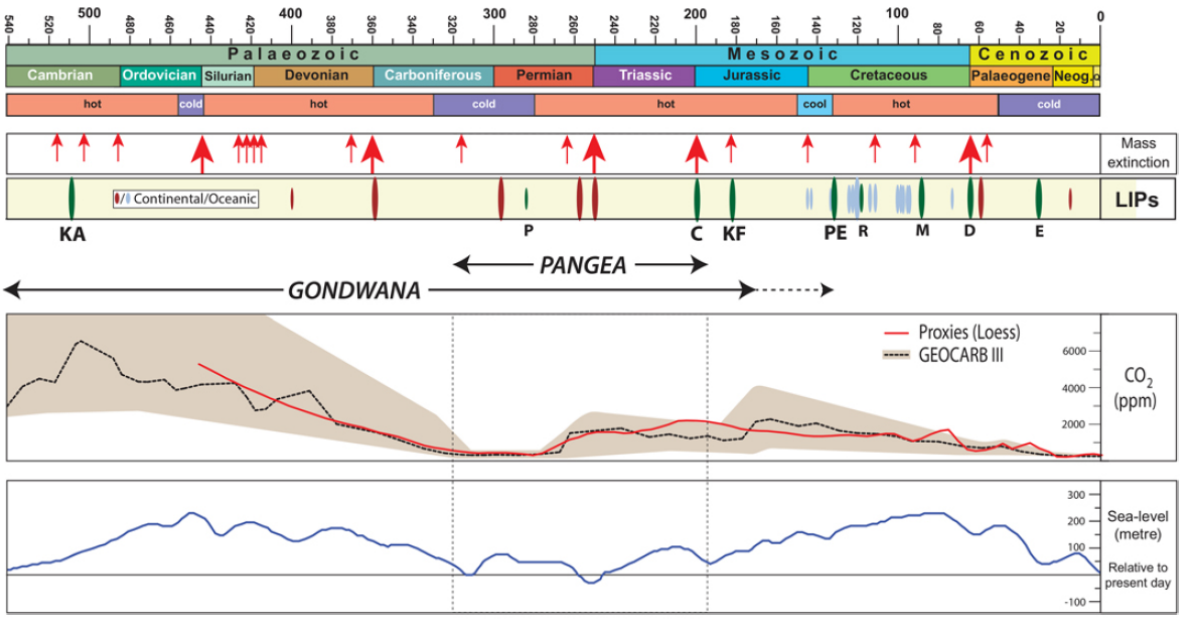


Figure 30 : LIPs, extinction de masse, teneur en CO_2 atmosphérique et variation du niveau marin au cours du Phanérozoïque d'après Svensen et al., 2017. Abbréviations pour les LIPs : KA, Kalkarindji; P, Panjal; C, Central Atlantic Magmatic Province; KF, Karoo-Ferrar; PE, Parená-Etendeka; R, Rajhmahal; M, Madagascar; D, Deccan; E, Ethiopia.

Le Jurassique est ponctué d'événements géodynamiques majeurs comme les ouvertures océaniques téthysienne et atlantique, auxquelles se surimposent la mise en place de grands épisodes

volcaniques comme le CAMP (*Central Atlantic Magmatic Province*) ou le Karoo-Ferrar, responsables de grands bouleversements en terme de climat et de biodiversité (Fig. 30). Il est admis aujourd'hui que la mise en place de la province magmatique du CAMP, datée autour de -201 Ma, constitue la cause majeure de l'extinction de masse au passage Trias/Jurassique (Wignall & Bond, 2008), tandis que l'activité volcanique du Karoo-Ferrar à la fin du Pliensbachien-Toarcien inférieur est associée à une crise de biodiversité de second ordre et à une perturbation globale du climat et du cycle du carbone (Little & Benton, 1995 ; Hesselbo *et al.*, 2000,). La figure 31 résume les différentes provinces volcaniques connues en relation avec l'activité tectonique du Jurassique et du Crétacé inférieur. Au-delà des LIPs du CAMP et du Karoo-Ferrar, une activité magmatique associée à l'ouverture de la Tethys occidentale se produit du Pliensbachien à l'Oxfordien donnant lieu aux séries ophiolitiques préservées dans l'actuel domaine méditérannéen (Bortolotti & Principi, 2005). Un volcanisme de subduction associés aux arcs volcaniques du pourtour nord-téthysien (*i.e.* subduction du Vardar) est également actif au Jurassique (Bonev & Stampfli, 2008). Enfin l'activité magmatique de Mer du Nord et provinces voisines (*e.g.* province de Skåne en Suède) s'échelonne du Jurassique inférieur au Crétacé inférieur en plusieurs phases (Bergelin, 2009 ; 2011 ; Fig. 31).

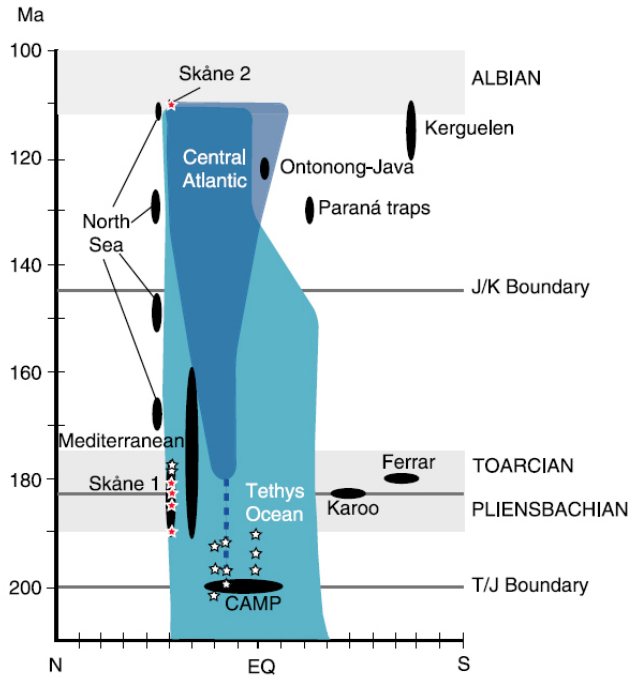


Figure 31 : Synthèse de l'activité volcanique au cours du Jurassique-Crétacé inférieur avec report des provinces magmatiques (noires) et ouvertures océaniques (bleu) dans les hémisphères nord et sud (Bergelin, 2009).

Dans ce contexte magmatique et tectonique, je me suis intéressé aux épisodes volcaniques explosifs de la transition Carbonifère-Permien, du Jurassique et du Crétacé. Les dépôts pyroclastiques issus d'événements paroxysmaux intercalés dans les sédiments et bien calés biostratigraphiquement ont permis de discuter de la fréquence des éruptions et de la localisation des sources actives. Les implications stratigraphiques (*i.e.* datations radiométriques) sont abordées dans la partie 3 du bilan du mémoire.

2.1 Enregistrement du volcanisme explosif au Jurassique supérieur

Au cours de ma thèse, la préservation d'événements volcaniques d'âge Oxfordien inférieur et moyen a pu être mis en évidence à partir de l'étude de forages Andra et coupes dans l'Est du bassin de Paris et coupes du bassin subalpin (*Pellenard 2003 ; *Pellenard *et al.*, 2003 ; **Pellenard & Deconinck 2006). En particulier, une bentonite relativement épaisse de 10-15 cm a été identifiée au sein de la zone à Plicatilis et corrélée sur la base d'arguments biostratigraphiques et géochimiques entre le bassin de Paris, le bassin subalpin et la marge ardéchoise (Figs. 29b & 32). Cela en fait un événement volcanique de grande extension qui résulte vraisemblablement d'une éruption explosive paroxysmale. Dans le bassin subalpin plusieurs autres niveaux plus fins millimétriques à centimétriques ont également été identifiés. Dans la continuité des travaux de thèse, j'ai souhaité poursuivre mes recherches sur les bentonites oxfordiennes afin de localiser les sources actives du volcanisme explosif, d'estimer l'extension latérale des dépôts et de fournir des points d'ancrage radiochronologiques. Des campagnes de terrain ont ainsi été effectuées en Ecosse en 2006 et 2011 (Staffin Bay, Ile de Skye) ainsi qu'en Italie du Nord en 2008 (région de Trento et de l'Altopiano di Asiago) sur la base des travaux préliminaires de Bernoulli & Peters (1970) et Knox (1977). Cela a conduit à l'identification de plus d'une vingtaine d'horizons volcaniques datés du Callovien supérieur (Zone à Atletha) à l'Oxfordien moyen (Zone à Bifurcatus) impliquant une forte activité volcanique explosive au Jurassique supérieur (Fig. 32).

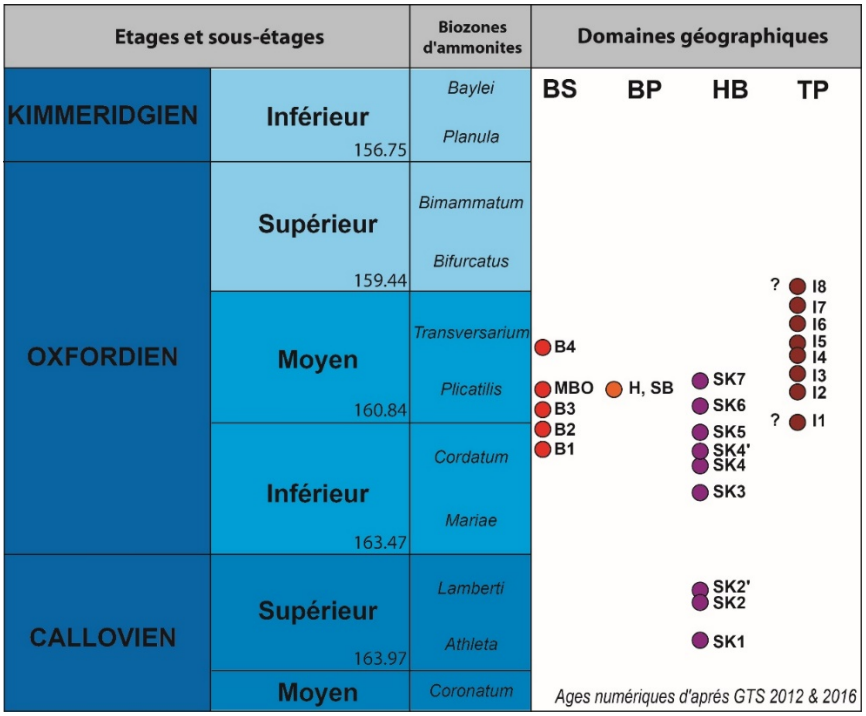


Figure 32 : Bentonites identifiées au Jurassique moyen et supérieur dans le domaine NW téthysien. BS=bassin subalpin ; BP=bassin de Paris ; HB=bassin des Hébrides (Ecosse) ; TP=plateau de Trento (Altopiano di Asiago, NE Italie). Les niveaux MBO (bassin subalpin, bordure ardéchoise), H (forages Andra) et SB (coupe de Saint-Blin) correspondent au même événement volcanique.

Enregistrement et source du volcanisme explosif dans le NE de l'Italie

Ce travail a été mené dans le cadre du Master 2 de Franceline de Oliveira Ramalho en collaboration avec Lucas Martire (Univ. Turin), Sébastien Nomade (LSCE) et Fabrice Monna (ARTHéIS) et valorisé par l'article **Pellenard *et al*., (2013). L'étude des dépôts du Jurassique moyen-supérieur de l'Altopiano di Asiago (Trentin-Haut-Adige et Vénétie, NE Italie), a permis d'identifier 11 niveau de bentonites sur les coupes de Serrada, Echar et Kaberlaba à partir de caractéristiques de terrain, minéralogiques et géochimiques (Fig. 33a). Ces bentonites apparaissent sous la forme d'horizons argileux continus, plastiques de couleur rouge à crème, d'épaisseur centimétrique, intercalées au sein des calcaires et cherts de la formation du Rosso Ammonitico Veronese (Fig. 29c, d). Cette formation carbonatée pélagique, datée du Bajocien supérieur au Tithonien, est divisée en trois unités : les unités inférieure (Rosso Ammonitico Inferiore : RAI) et supérieure (Rosso Ammonitico Superiore : RAS) sont composées de calcaires nodulaires massifs, tandis que l'unité intermédiaire (RAM), d'épaisseur variable et contenant les différentes bentonites, se compose de minces bancs calcaires homogènes riches en chert (Martire, 1992, 1996 ; Martire *et al*., 2006). A Kaberlaba, 5 bentonites sont identifiées au sein de l'unité RAM, datée du Callovien terminal pour la base par des assemblages de nannofossiles calcaires à l'Oxfordien moyen (zone à Transversarium) pour le sommet. L'unité RAS sus-jacente contient des ammonites caractéristiques des biozones à Strombecki et Herbichi du Kimméridgien inférieur. A Echar, l'unité RAM contenant également 5 bentonites est surmontée par trois couches stromatolitiques, datées de la zone à Transversarium de l'Oxfordien moyen à la zone à Herbichi du Kimméridgien inférieur. A Serrada, les 6 bentonites identifiées apparaissent également dans l'unité RAM, datée du Callovien supérieur à l'Oxfordien moyen. Les 11 niveaux de bentonites échantillonnées provenant de l'unité RAM sont ainsi intercalés dans des sédiments d'âge Callovien terminal à Oxfordien moyen. Les bentonites sommitales les plus épaisses (AB4 et AB5), sont clairement datées par encadrement de la zone d'ammonite à Transversarium de l'Oxfordien moyen (Fig. 33a).

Les bentonites préservées correspondent à des horizons de smectite pure contenant des cristaux volcaniques occasionnels comme la sanidine, le quartz et la biotite conformément aux observations de Bernoulli & Peters (1970). Elles sont notamment marquées par des anomalies positives en Th, Ta, Hf et Ga. L'analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur la géochimie d'éléments volcanogènes peu mobiles pour corréler les bentonites entre les coupes espacées de 28 km, fait ressortir 4 groupes cohérents avec la stratigraphie : (1) AB2, AB3, (2) SB1, SB2, AB1, (3) SB3, AB4 et (4) SB4, SB5, SB6, AB5 (Fig. 33b). **Au moins huit événements volcaniques individuels sont ainsi identifiés. Les corrélations établies montrent que tous les niveaux de bentonite ne sont pas systématiquement préservés**, ce qui peut facilement s'expliquer par la dynamique sédimentaire de haut-fonds marins propres au plateau de Trento, les plus épais étant toutefois corrélés sur une vaste zone géographique.

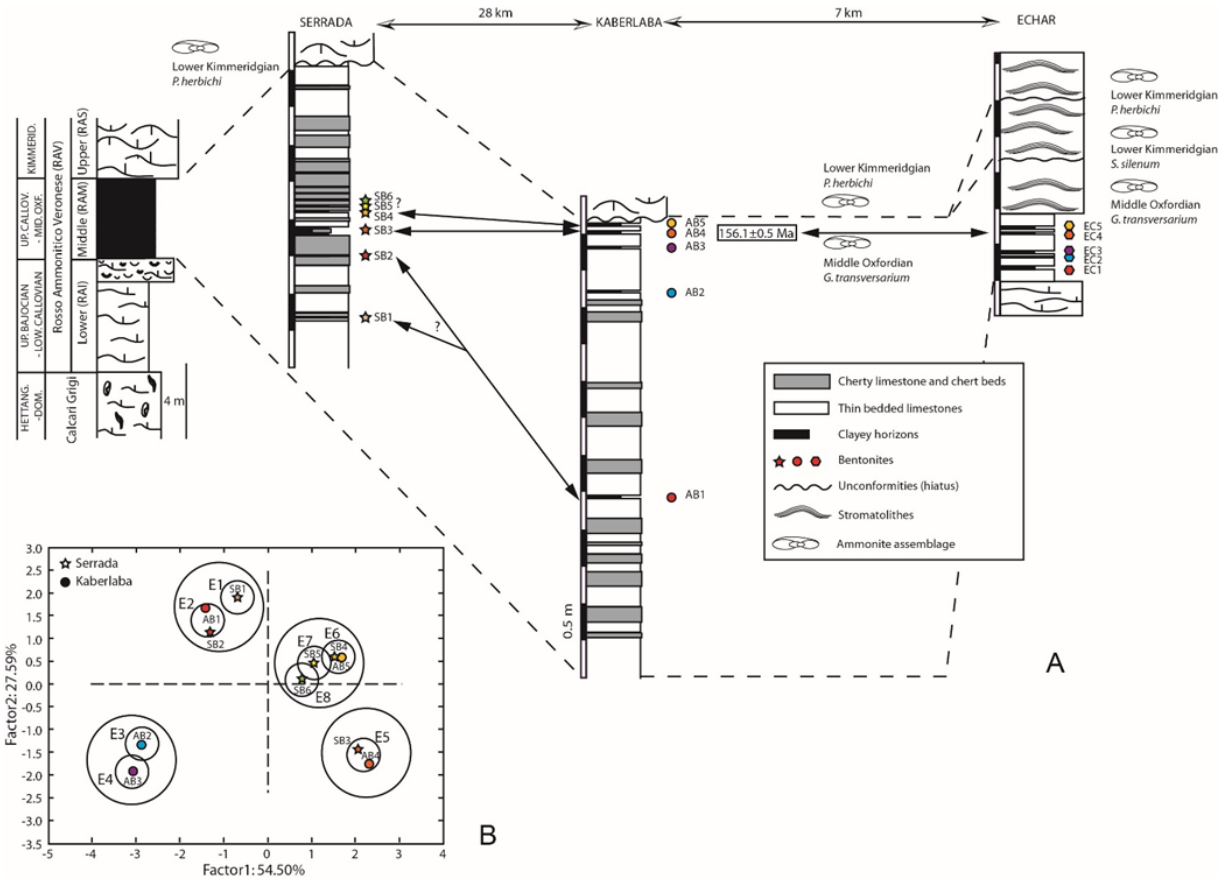


Figure 33 : Corrélation de niveaux de bentonites identifiés au Jurassique supérieur dans les secteurs d'Asiago, Serrada et Echar en Italie du Nord-Est (A). Analyse en composante principale (ACP) basée sur les concentrations normalisées à Al_2O_3 en Hf, Ga, Th, Ta, La, Zr et Ti. Les cercles rendent compte des meilleures corrélations et suggèrent huit événements volcaniques distincts (B).

Les données géochimiques reportées sur un diagramme de terres rares élargi et l'utilisation de diagrammes volcano-tectoniques basés sur les éléments volcanogènes les moins mobiles face à l'altération suggère que le volcanisme explosif résultait d'une série calco-alcaline et d'un magma différencié andésitique à rhyodacitique (Fig. 34). L'appauvrissement caractéristique en Nb et le report des données sur un diagramme Hf-Th-Ta (Wood, 1980) sont caractéristiques de produits pyroclastiques issus d'un contexte géodynamique d'arc volcanique. Etant donné l'absence d'édifices volcaniques, de dépôts effusifs ou pyroclastiques épais à proximité de la région de l'Altopiano di Asiago, les sources actives devaient être éloignées. Cette hypothèse est étayée par la grande extension des niveaux reconnus sur une partie des Préalpes vénitiennes, et la granulométrie des minéraux pyroclastiques de sanidine et quartz préservés dans les bentonites (50-100 μm). Dans la région orientale des Rhodopes-Thraces en Bulgarie et Grèce, des émissions de basaltes, d'andésites et de pyroclastites tholéiitiques sont rapportées au cours du Jurassique moyen-supérieur (Bonev & Stampfli, 2008). Ce volcanisme est associé à la subduction de l'océan Meliata-Maliac sous le système d'arc du Vardar (Bonev & Stampfli, 2008). **Le contexte géodynamique de subduction du Vardar était propice à produire des éruptions explosives paroxysmales et à générer des retombées de cendres de très grande extension**. L'âge de subduction du Vardar, qui débute avec un proto-arc au Jurassique inférieur et se poursuit avec un bassin d'arrière

arc au Jurassique moyen-supérieur, est cohérent avec l'âge biostratigraphique des bentonites étudiées. Par ailleurs la signature géochimique des bentonites est comparable à celle des produits pyroclastiques du Vardar, ce qui nous amène à penser que les sources volcaniques actives les plus probables étaient situées dans cette région (**Pellenard et al., 2013).

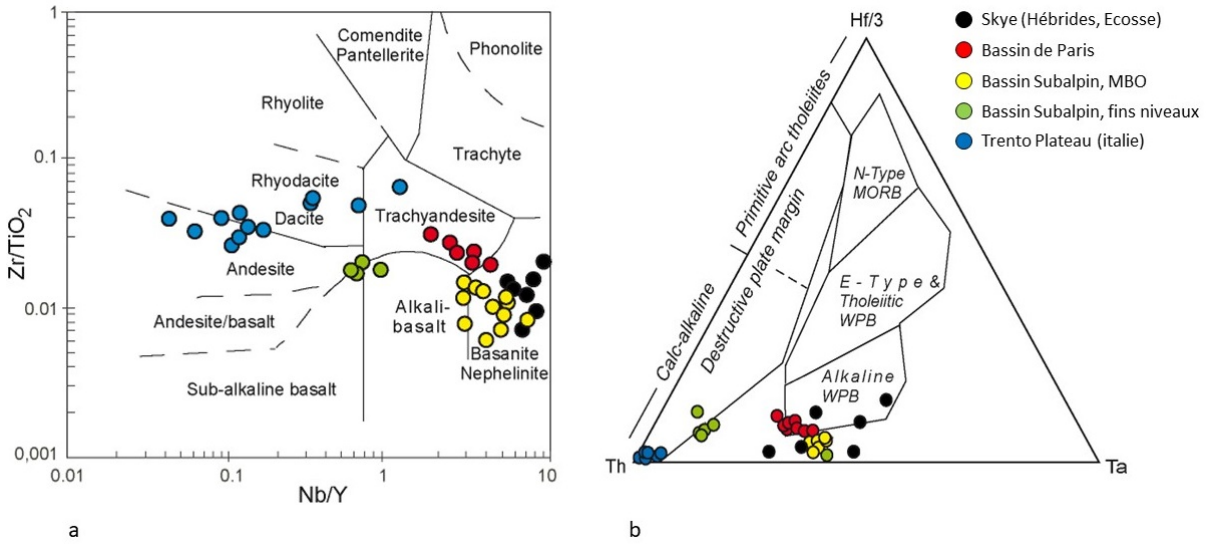


Figure 34 : Diagrammes volcano-tectoniques basés sur les éléments traces immobiles normalisés à 15% Al_2O_3, permettant de retracer la nature des produits pyroclastiques et le contexte géodynamique du magmatisme associé au volcanisme explosif du Jurassique supérieur : a) Winchester & Floyd (1977), b) Wood (1980).

Enregistrement et source du volcanisme explosif dans les Hébrides (Ecosse)

Dans la continuité des travaux de Knox (1977) qui mentionnaient l'existence de niveaux volcaniques à l'Est de l'Ile de Skye, j'ai réalisé deux campagnes de terrain (2006 et 2011) sur les coupes de Staffin Bay entre Staffin et Flodigarry dans l'optique de faire une étude complète des bentonites. En parallèle, l'étude biostratigraphique, sédimentologique, minéralogique et géophysique des dépôts du Callovien-Kimméridgien a été réalisé en partenariat avec Bruno Galbrun (ISTeP), Didier Marchand et Fabrice Monna (ARTHéIS). Le levé détaillé des coupes et la récolte de nombreuses ammonites déterminées par Didier Marchand ont permis d'identifier 8 niveaux de bentonites au sein de la Formation de Staffin Shale (Fig. 35) et de les dater biostratigraphiquement de la Zone à Athleta (Callovien supérieur) à la zone à Densiplicatum (Oxfordien moyen). Aucune bentonite n'a été identifiée au passage Oxfordien/Kimméridgien plus au Nord sur la coupe de Flodigarry candidate au GSSP de la base du Kimméridgien.

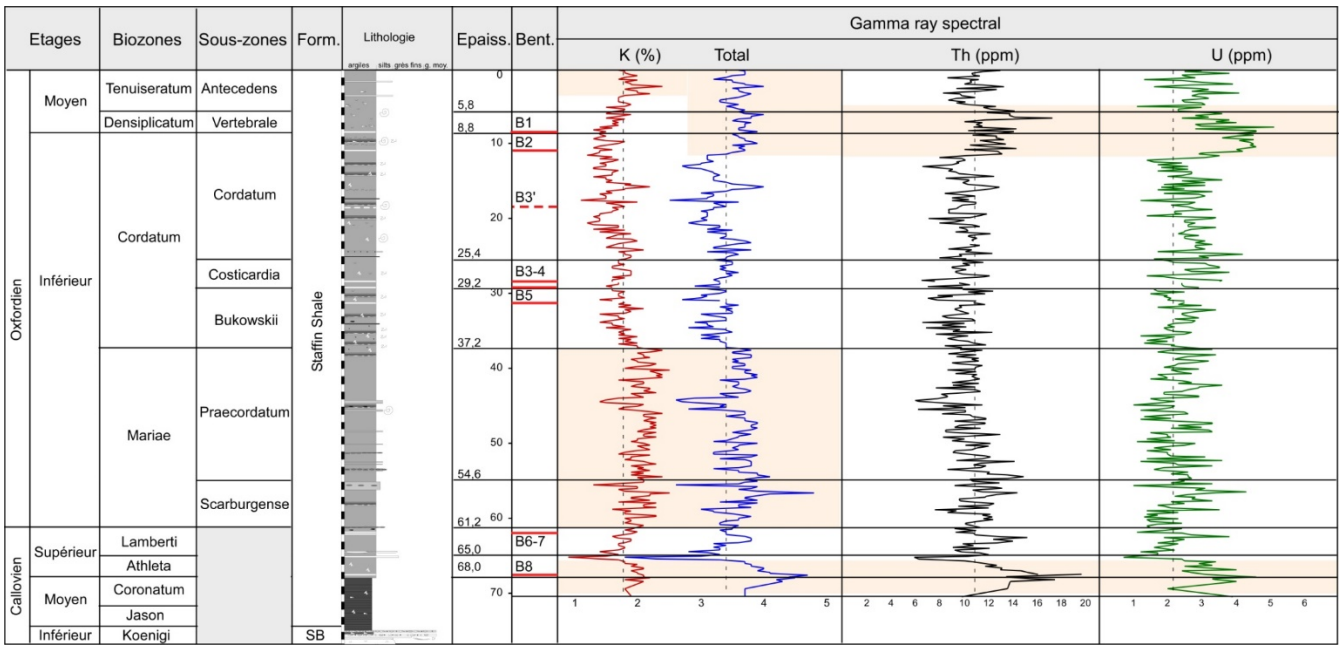


Figure 35 : Identification des huit niveaux de bentonite au Callovien-Oxfordien dans le bassin des Hébrides (Ile de Skye, Staffin bay, Ecosse). Les données biostratigraphiques et géophysiques (gamma-ray spectral) sont également reportées.

La minéralogie des bentonites de l'Ile de Skye est caractérisée par des smectites abondantes et bien cristallisées. Certains niveaux peuvent toutefois présenter des traces d'illite de kaolinite et de chlorite. La signature minéralogique diffère nettement des argilites encaissantes constituées d'un mélange d'interstratifiés IS R0 (proche de smectites), d'interstratifiés IS R1, d'illite, de kaolinite et de chlorite (Fig. 36). La bioturbation abondante (*chondrites*) au sein des argilites de Staffin Shale est visible au sein des bentonites les plus épaisses. Il est donc vraisemblable que les bentonites à plus forte proportion d'illite et kaolinite (ex : B8) aient incorporé des éléments terrigènes liés à l'activité bioturbatrice. Les analyses MEB et DRX de la fraction silteuse révèle des cristaux de nature volcanique, automorphes et plus ou moins cassés, incluant des sanidines, des biotites, des quartz β et certains minéraux accessoires comme le zircon et l'apatite confirmant la nature volcanique des dépôts.

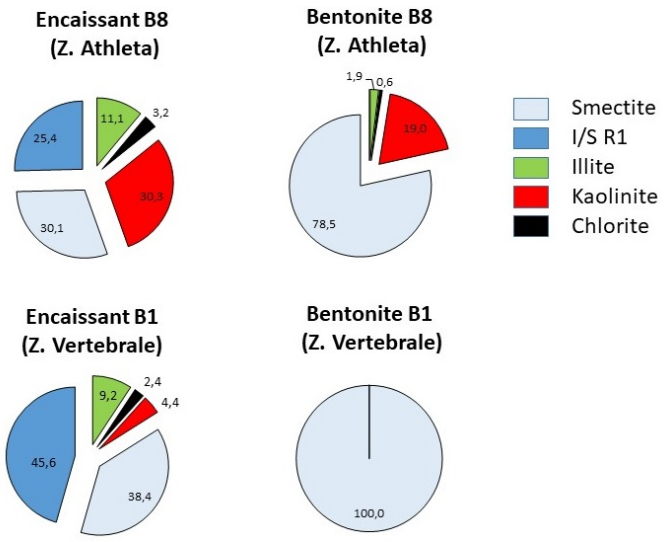


Figure 36 : Minéralogie de la fraction argileuse (<2µm) de bentonites et encaissants proches de Staffin Bay (Ile de Skye, Ecosse).

La géochimie des niveaux se marque par des anomalies positives en Nb, La, Nd, Pr, Ta, U, Mo, Ce et des appauvrissements en Cr, Rb et Cs. Le report des éléments géochimiques les moins mobiles dans les diagrammes volcano-tectoniques et diagrammes de terres rares étendus indique un volcanisme alcalin faiblement différenciée issu d'un contexte magmatique intraplaque (Fig. 34).

L'examen géochimique, en particulier des éléments traces et REE, montre des différences notables entre les différentes bentonites jurassiques des bassins considérés. L'utilisation de diagrammes volcano-tectoniques montre distinctement que **deux types de volcanisme contemporains ont fourni des cendres au Jurassique moyen-supérieur : *i*) un volcanisme calco-alcalin différencié (dacite à rhyolite) caractéristique des zones de subduction (bentonites italiennes) ; *ii*) un volcanisme alcalin faiblement à moyennement différencié (basanitique à trachy-andésitique) caractéristique des domaines intraplaques continentaux (bentonites des Hébrides)**. **Deux sources volcaniques actives sont ainsi envisagées** (Fig. 38) : 1) **la zone de subduction du Vardar** pour le volcanisme calco-alcalin aurait fourni le matériel identifié dans les bassins italiens et éventuellement dans le bassin subalpin (bentonite de faible épaisseur), 2) des **centres éruptifs de Mer du Nord**, comme celui identifié à Zuidwal (Pays-Bas) dont les datations de pyroclastes confirment une activité Jurassique supérieur à Crétacé basal (Sissingh, 2004), susceptibles de produire les cendres identifiées dans les bassins sédimentaires français et des Hébrides.

Des analyses statistiques par ACP (logratio à matrice de covariance) et des analyses discriminantes multivariées ont été réalisées avec l'aide de Fabrice Monna de façon à tester de possibles corrélations intra et interbassins (Fig. 37). Cette approche repose sur les mêmes principes téphrostratigraphiques menés sur les cendres volcaniques au Quaternaire (cf. Gorbarenko *et al*., 2002). Il faut toutefois noter que pour les dépôts récents, l'utilisation de la composition chimique *in situ* de verres volcaniques individuels, de couples isotopiques comme le Pb et de datations ^{14}C aident aux corrélations longue distance des téphras (Harangi *et al.*, 2005 ; Van den Bogaard *et al*., 2014 ; Plunkett *et al*., 2015), ce qu'il n'est pas possible de réaliser sur des bentonites. L'analyse ACP utilise 17 éléments géochimiques peu mobiles face à l'altération. Elle a été appliqué sur l'ensemble des données géochimiques des différentes bentonites des bassins de Paris, du Sud-Est et des Hébrides, compte tenu de la source volcanique potentiellement commune. Une certaine variabilité des données géochimiques s'exprime : projections variables pour un même niveau analysé en plusieurs localités (ex. bentonite MBO, cercle violet) ou pour un même niveau analysé sur une verticale (ex. bentonite H, cercle bleu). Cette variabilité peut être liée aux effets post-éruptifs (diagenèse et fluides post-dépôts, remaniement et incorporation de particules détritiques), mais également à la variabilité géochimique propre à l'éruption comme la ségrégation chimique et minéralogique lors du transport des cendres ou de l'évolution chimique du magma au cours de l'éruption (Hildreth & Mahood, 1985 ; Lowe, 2011). La variabilié chimique du niveau MBO pourrait notamment s'expliquer par des circulations de fluides matérialisées en affleurement par la présence systématique de minéralisations sous-jacentes au niveau (*Pellenard *et*

al., 2003). La bentonite H (forages Andra, bassin de Paris,) correspondant à la bentonite SB (bassin de Paris, affleurement de Saint-Blin) a été corrélé à la bentonite MBO du bassin subalpin (*Pellenard *et al.*, 2003). Malgré la dispersion importante, la projection des bentonites SK6 et SK7 du bassin des Hébrides (respectivement bentonites B2 et B1 Fig. 35) est proche de ces bentonites (cercle rouge, Fig. 37). Ces bentonites étant toutes identifiées au sein de la même zone d'ammonite (base de la zone à Plicatilis/Densiplicatum) et présentant des affinités magmatiques et géochimiques similaires, nous proposons que ces bentonites pourraient résulter du même événement explosif. **Il pourrait s'agir dans ce cas d'une éruption paroxysmale résultant d'un événement volcanique ultraplinien couvrant une distance qu'il est possible d'estimer à 600 000 km² pour un volume de cendres d'environ 650 km³** (Fig. 38). Ces caractéristiques sont celles des super-éruptions (VEI=8, éjecta>300 km^3) comme celles connues à l'Ordovicien (Huff *et al.*, 1996, éjecta entre 900 et 1500 km^3 pour les bentonites kinnekulle-Millbrig) ou au quaternaire (éruption de Toba cf. Costa *et al.*, 2014, éjecta proche de ~5300 km^3). De telles hypothèses restent bien entendu à conforter par des approches combinant des âges radiométriques précis et des analyses géochimiques plus précises, par exemple réalisées par ablation laser sur cristaux de zircons ou d'apatite.

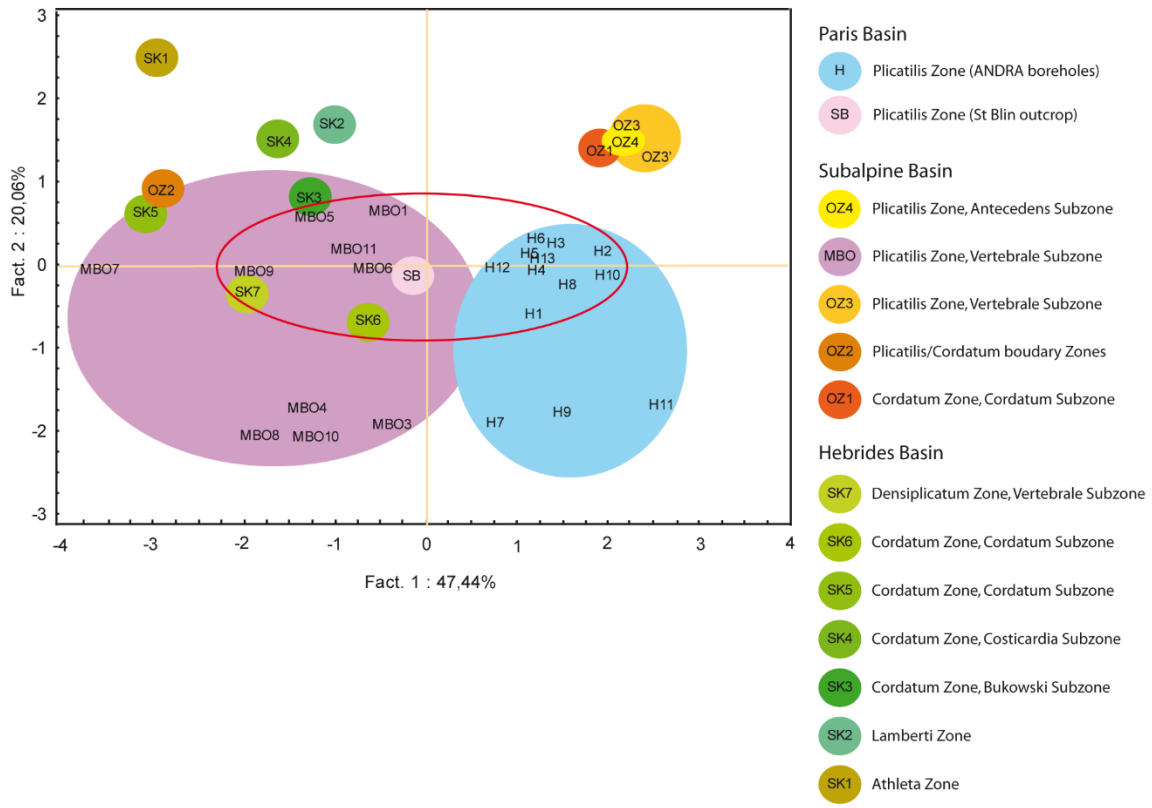


Figure 37 : ACP en logratio à matrice de covariance basée sur 17 variables d'éléments traces immobiles permettant de tester les corrélations entre les différentes bentonites reconnues dans les bassins des Hébrides (Ecosse) et les bassins de Paris et du Sud-Est de la France.

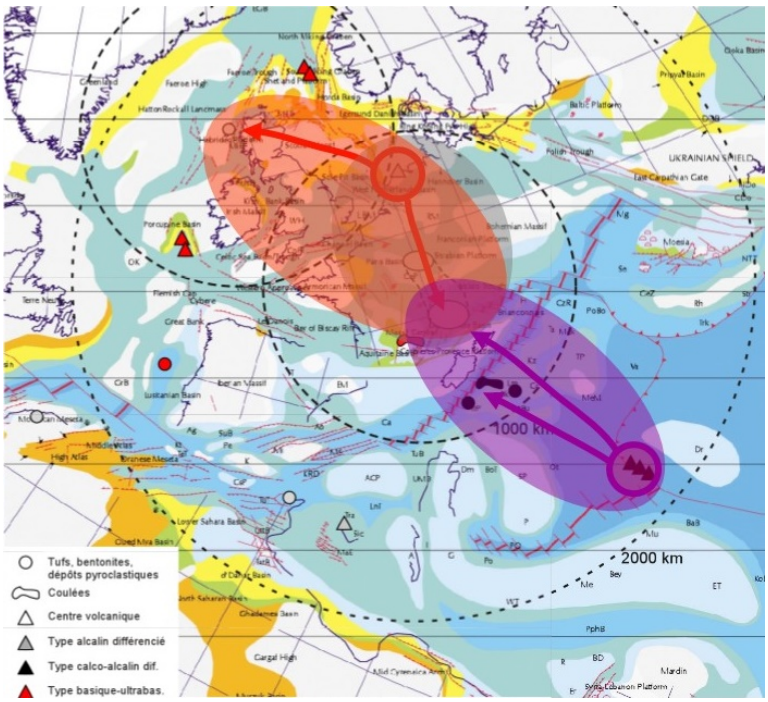


Figure 38 : Sources du volcanisme au Jurassique supérieur dans le domaine ouest Téthysien et dispersions possibles des cendres au cours d'éruptions paroxysmales depuis la zone de subduction du Vardar (violet) et les centres éruptifs de Mer du Nord (e.g. Zuidwal, rouge).

La préservation d'événements volcaniques sous forme de bentonite dans les séries sédimentaires n'est probablement que l'expression visible du volcanisme explosif paroxysmal, les éruptions d'intensité plus faible n'étant pas nécessairement préservées sous fome de dépôts. Les conséquences climatiques des épisodes volcaniques répétés et de forte magnitute restent difficiles à quantifier pour l'ancien, compte tenu de la résolution temporelle disponible au regard des conséquences climatiques modélisées montrant un impact de courte durée (Robock, 2000 ; Self, 2006; Robock et al., 2009). **Il est toutefois envisageable que l'activité volcanique explosive récurrente enregistrée à l'Oxfordien ait pu impacter le climat en parrallèle de l'activité magmatique effusive qui s'exprime tout au long du Jurassique, conséquence de l'éclatement de la Pangée**. De telles hypothèses restent encore à démontrer.

2.2 Enregistrement du volcanisme explosif au Crétacé inférieur

Les épisodes volcaniques du Crétacé inférieur sont liés à différentes manifestations magmatiques (Figs. 30 & 31) comme l'ouverture de l'Atlantique central et sud, l'activité volcanique de Mer du Nord, la mise en place de trapps volcaniques : provinces de Parana-Etendeka (132-134Ma), Ontong-Java I (122 Ma) et Rajmahal-Kerguelen (109-119 Ma), ainsi que par des zones de convergence formant différents arcs volcaniques (marge nord téthysienne, Pacifique, Asie). Si de nombreuses bentonites ont été documentées et datées au Crétacé supérieur, notamment dans le Western Interior Basin (Elder, 1988 ; Obradovich, 1993 ; Meyers *et al.*, 2012) et en Europe (Pacey, 1984 ; Wray, 1995 ; 1999 ; *Godet *et al.,* 2003 ; Bernoulli *et al.,* 2004 ; *Deconinck *et al.,* 2005), le volcanisme explosif du

Crétacé inférieur est en revanche peu documenté (cf. Knox & Fletcher, 1978 ; Jeans *et al.*, 1982 ; 2001) et rarement daté (Selby *et al.*, 2009) dans le domaine téthysien. Plusieurs niveaux de bentonites ont été décrits dans le bassin vocontien à l'Aptien et l'Albien (Beaudoin *et al.*, 1997, 2003) : il s'agit des niveaux Van Gogh, Matisse (I et II) et Cézanne de l'Aptien, Caillebotte et Bonnard de l'Albien, horizons précisément calés par la biostratigraphie des ammonites, définie par le « Kilian group » (Reboulet *et al.*, 2011) et précisément corrélés à l'échelle du bassin vocontien à partir du travail lithostratigraphique de Friès (1987). Leurs caractéristiques minéralogiques et géochimiques ont été précisés par Dauphin (2002). Ces bentonites pourraient constituer des équivalents temporels de tufs identifiés dans le bassin d'Hannovre en Allemagne (Mutterlose *et al.* 2003 ; Selby *et al.*, 2009).

Volcanisme explosif au Valanginien

Dans le cadre de la thèse de Corinne Fesneau encadrée par J.F Deconinck, plusieurs niveaux de couleur ocre et continus (O1 à O12) s'apparentant à des bentonites ont été identifiés dans le Valanginien de plusieurs coupes du bassin vocontien (Fig. 39). J'ai eu l'occasion de travailler sur ces niveaux dans l'optique de caractériser la nature du volcanisme et de localiser les sources, ce qui a donné lieu à la production de l'article *Fesneau *et al.*, (2009). L'examen minéralogique et géochimique des différents horizons a finalement révélé qu'un seul niveau correspondait à une bentonite sur la base des proportions de smectite (>90%) et de la signature géochimique spécifique enrichie en Zr, Ba, Th, Y, Hf, U, Pb, Nb, Ta, contrastant avec les marnes encaissantes. Cette bentonite (niveau O3) est datée de la Sous-zone à Campylotoxus (Zone à Campylotoxus du Valanginien inférieur).

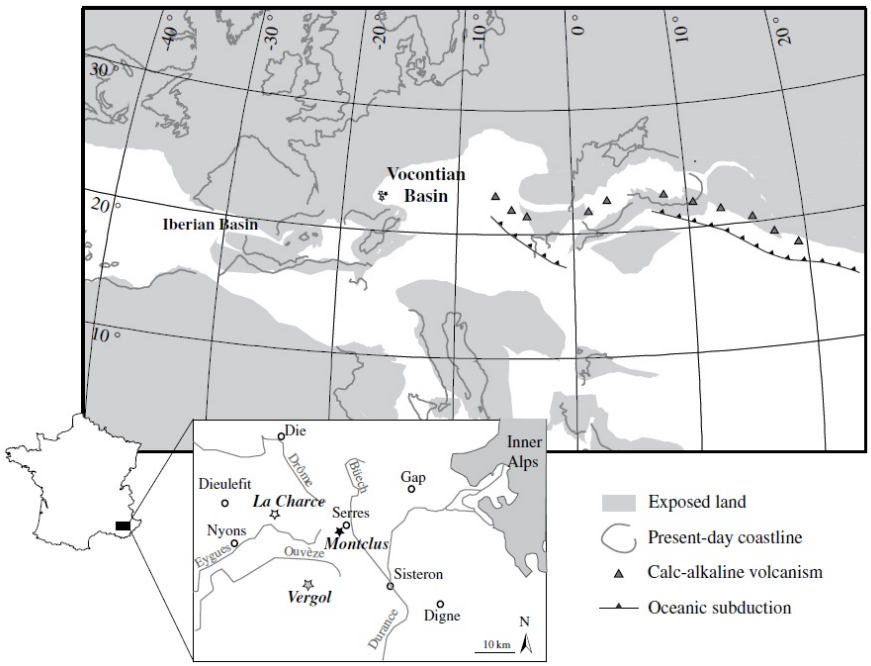


*Figure 39 : Position des coupes du bassin vocontien où une bentonite du Valanginien a été identifiée et localisation du volcanisme dans le domaine téthysien (*Fesneau et al., 2009 ; données paléogéographiques d'après Hay et al., 1999 et Dercourt et al., 1986).*

Afin de mieux contraindre la nature du volcanisme et la localisation des sources volcaniques au Valanginien, les éléments géochimiques volcanogènes peu mobiles face à l'altération (Nb, Y, Ti, Ta, Hf, Th…) ont été utilisés à partir de différents diagrammes volcano-tectoniques. Le diagramme de Winchester et Floyd (1977) suggère que la composition des cendres originelles dérivait de produits pyroclastiques trachy-andésitiques, tandis que le diagramme croisé TiO_2-Zr de Leat *et al*. (1986), suggère un volcanisme alcalin dans un contexte magmatique intraplaque. Cela est confirmé par les diagrammes Ta-Hf/3-Th de Wood (1980) et Tb3x-Ta2x-Ta de Cabanis & Thiéblemont (1988). Aucune autre manifestation d'activité volcanique n'est connue à ce jour dans les domaines voisins proches au Valanginien (*e.g.* domaine Subbétique, où les dépôts hémi-pélagiques seraient pourtant favorable à la préservation de bentonite). L'absence de minéraux pyroclastiques dans cette bentonite du Valanginien, malgré une recherche rigoureuse, suggère une source distale des centres éruptifs. Les caractéristiques géochimiques sont compatibles avec le magmatisme qui se structurait dans l'Atlantique nord. En effet des manifestations intrusives et extrusives sont connues au Crétacé inférieur en Mer du Nord : volcanisme de Zuidwal et complexes volcaniques de la mer Celtique (SW Approaches ; cf. Sissingh 2004). Toutefois en raison de l'absence de minéraux pyroclastiques qui portent la signature des éléments volcanogène utilisés (Zr, Ti…), de la distalité du dépôt par rapport aux sources éruptives rendant favorable la différenciation chimique au cours du transport, il convient de rester prudent sur l'utilisation des données géochimiques dans cet exemple. Etant donné, 1) la circulation atmosphérique générale de l'époque et les vents d'est dominants (Poulsen *et al*., 1998), 2) la forte activité volcanique explosive liée au contexte de subduction de la marge nord téthysienne à la même époque (Dercourt *et al.*, 1986 ; Ziegler, 1988), une origine du dépôt depuis des sources volcaniques à l'est du bassin vocontien a été priviligiée (*Fesneau *et al.*, 2009). Dans cet exemple, se pose la question de savoir pourquoi un seul événement volcanique est enregistré au Valanginien alors que cette période est marquée par une activité volcanique manifeste (cf. Charbonnier *et al*., 2017).

En dépit de nombreuses recherches de bentonites dans le Crétacé inférieur du bassin subalpin, où les environnements hémipélagiques sont propices à leur préservation, seuls 7 événements volcaniques explosifs sont identifiés à ce jour : un au Valanginien, quatre à l'Aptien et deux à l'Albien. **A l'échelle du domaine NW téthysien, l'activité volcanique explosive semble par conséquent limitée du Kimméridgien au Barrémien et deviendrait plus marquée au cours de l'Aptien et de l'Albien**. Toutefois la position très distale des centres éruptifs connus par rapport au bassin du Sud-Est pourrait biaiser cette observation. La recherche de bentonites dans des secteurs plus proches des sources permettrait de mieux répondre à cette question. Enfin la datation radiométrique des bentonites du Crétacé inférieur du bassin vocontien offrirait une perspective stratigraphique intéressante et permettrait d'envisager des corrélations longue distance avec les domaines boréaux.

Les bentonites de l'Aptien du bassin du Sud-Est : considérations diagénétiques

Les bentonites sont des objets géologiques pertinents de part leur nature minéralogique singulière monominérale. Leur étude permet dans un certain nombre de cas de documenter les effets de la diagenèse et des circulations de fluides (Altaner *et al.*, 1984 ; Šucha, 1993 ; *Deconinck *et al.*, 2014). Dans le cadre du master 2 de Christophe Continanza, en collaboration avec J.F. Deconinck, nous avons testé la variabilité minéralogique des bentonites de l'Albien à partir de plusieurs coupes du bassin vocontien (Fig. 40). Les niveaux Van Gogh, Matise I et II et Cézanne ont été soigneusement échantillonnés et traités selon différents protocoles (DRX sur fraction <2µm, <1µm, saturation au potassium, estimation du % de feuillet d'illite dans les interstratifiés IS et nature des IS, R0 ou R1). Il ressort de cette étude un gradient diagénétique croissant d'ouest en est, s'exprimant par des différences dans la nature des interstatifiés et une diminution de proportions de smectite. Ce gradient est conforme aux données de Tmax et de vitrinite mesurées sur la matière organique et cohérent avec de précédentes données minéralogiques sur les sédiments argileux détritiques du bassin (Levert & Ferry, 1988 ; Deconinck, 1987). En effet les coupes situées à l'Est du bassin (Veynes, Chavailles, Sauzeries) sont soit impactées par une diagenèse d'enfouissement plus importante liée au passage des nappes alpines (*e.g*. nappe de Digne), soit appartiennent aux nappes elle-mêmes où elles ont subi une diagenèse thermique plus marquée. De façon plus surprenante, la proportion de kaolinite varie fortement d'ouest en est (Fig. 40), et peut également varier au sein d'une même coupe pour différents niveaux de bentonites. La diagenèse d'enfouissement ne semble pas pouvoir expliquer à elle seule la variabilité minéralogique observable. La disponibilité en potassium, spécifique à chaque niveau, qui peut provenir de la dégradation de minéraux volcaniques primaires (K-feldspath, biotites, cf. Altaner *et al*., 1984) ou de circulations de fluides secondaires, et l'épaisseur des niveaux, semblent avoir joué un rôle majeur sur la minéralogie finale des bentonites, en parallèle de la diagenèse d'enfouissement et des surchages tectoniques contrôlées à plus grande échelle. **La minéralogie des bentonites aptiennes fournit ainsi des précisions importantes sur la paléothermicité et le modèle diagénétique complexe du bassin vocontien.** Des études géochimiques et thermométriques plus précises sur les bentonites, minéralisations associées et sédiment encaissant pourraient permettre à l'avenir d'affiner ce modèle diagénétique et la compréhension des mécanismes sous-jacents à la néoformation des minéraux argileux au sein des horizons volcaniques.

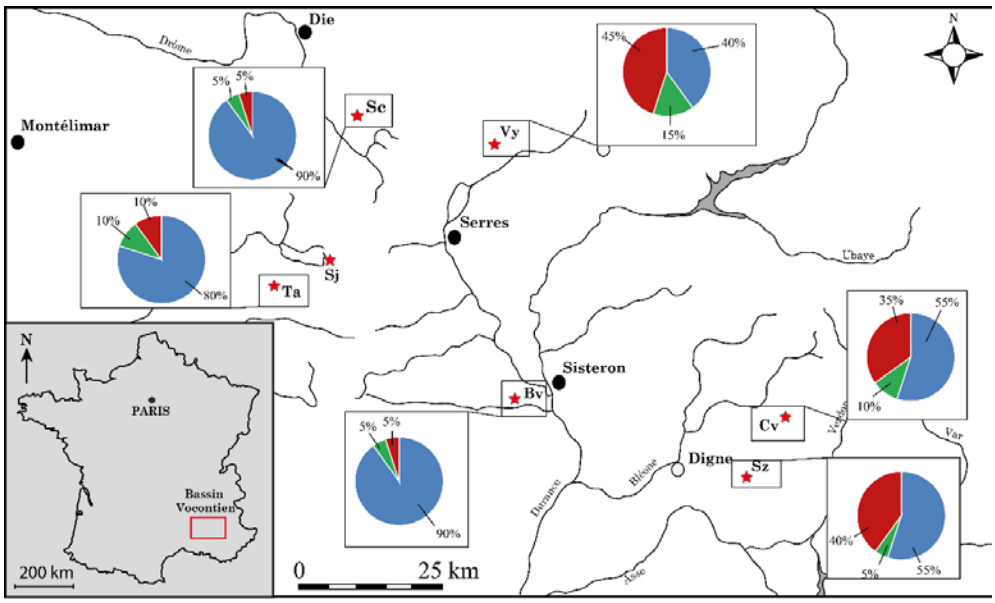


Figure 40 : Variation minéralogique de la bentonite Cézanne à l'échelle du bassin vocontien (Continanza, 2013).

2.3 Enregistrement du volcanisme explosif au Carbonifère-Permien

Les reconstitutions paléogéographiques et paléoclimatiques fini-paléozoïques (*i.e.* fin Carbonifère à Permien) restent compliquées en raison d'une stratigraphie complexe des bassins continentaux européens, basée sur de nombreuses nomenclatures régionales (McCann *et al.*, 2008). A la fin du Carbonifère, la chaîne Varisque s'érode et donne lieu à une dynamique de collapse. En Europe, une phase extensive généralisée se traduit par la formation de failles normales et de rifts, en relation avec l'ouverture de nouveaux domaines océaniques, dans lesquels vont se former un ensemble de bassins sédimentaires structurés au Permien (Beccaletto *et al.*, 2015). Cette extension généralisée s'accompagne presque partout d'un magmatisme important intrusif et extrusif, dont le régime explosif a été préservé dans les sédiments continentaux à l'échelle de l'Europe (Bruguier *et al.*, 1993 ; Königer & Lorentz 2002 ; McCann *et al.*, 2008 ; Michel *et al.*, 2015 ; Oplustil *et al.*, 2016). Ces intercalations volcaniques (tufs, coulées et ignimbrites), bien connues et identifiées lors de l'exploitation des bassins miniers stéphano-permiens français depuis plus d'un siècle, n'ont paradoxalement été que très peu caractérisées et rarement datées (Châteauneuf & Farjanel, 1989; McCann, 2008). Les sources actives de ce volcanisme restent par ailleurs mal connues.

Le travail que j'ai mené ces dernières années en colloration avec Georges Gand sur le bassin d'Autun, a consisté à rééchantillonner des horizons volcaniques dans l'optique de fournir des âges radiométriques précis permettant de caler stratigraphiquement la série autunienne, historiquement définie à Autun (*Gand *et al.*, 2014 ; *2017). La datation récente U-Pb sur zircons de niveaux de tonsteins préservés à la base de la série autunienne du bassin d'Autun, développées dans la partie 3 du

mémoire, a donné lieu à l'article **Pellenard *et al.*, (2017). Ce travail a permis de préciser la nature du volcanisme et de proposer des sources volcaniques actives à travers l'étude géochimique des tonsteins. Depuis une collaboration étroite est menée avec le BRGM (Laurent Beccaletto) et Géosciences Rennes (Sylvie Bourquin) sur l'étude du remplissage des bassins sédimentaires carbonifère-permiens du Massif Central notamment dans le cadre de la thèse de Mathilde Mercuzot que je co-encadre. Un travail de caractérisation et de datation du volcanisme Carbonifère-Permien est conduit en parallèle dans le cadre du post-doctorat de Céline Ducassou, co-encadrée avec Sylvie Bourquin.

En dehors du bassin d'Autun, de nombreux autres niveaux volcaniques sont reportés à l'affleurement et en sondage dans les bassins « stéphano-permiens » voisins de Blanzy-Le Creusot (Frere, 1982), de l'Aumance (Paquette, 1980) ou de Decize - la Machine (Cula, 1983) au Nord du Massif Central (Fig. 41). Des ignimbrites, associées à des brèches volcaniques et des tufs ont également été identifiés dans le Morvan occidental, dans le Stéphanien supérieur et l'Autunien supérieur (Carpéna *et al.*, 1984).

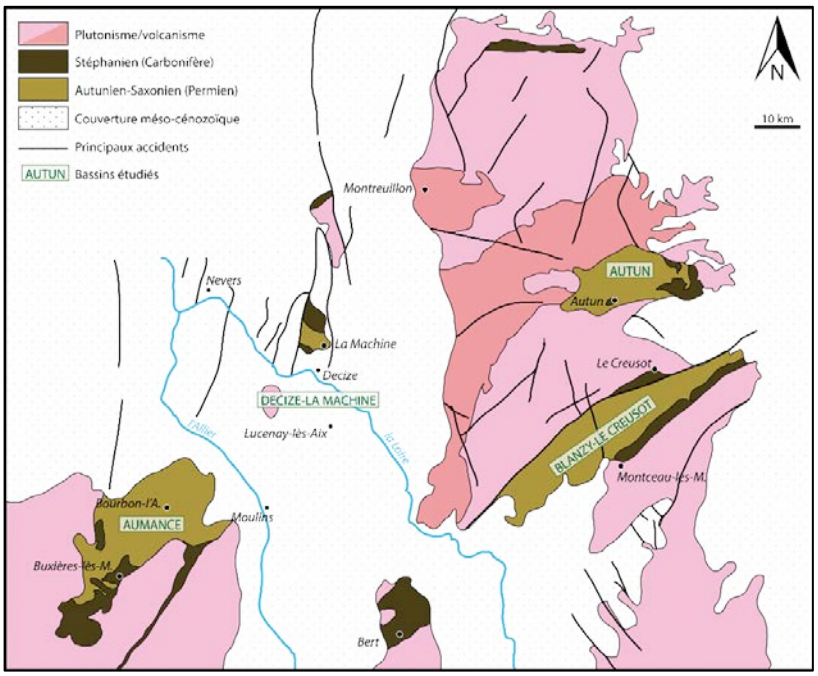


Figure 41 : Localisation des bassins stéphanien et autunien étudiés au nord du Massif Central (modifié d'après Gand et al., 2007)

Dans la partie méridionale du Massif Central, des manifestations volcaniques sont également reportées dans les gisements de Stéphanien des bassins d'Alès, Bertholène, Roujan-Neffies, Jaujac et Graissessac (Frere, 1984; Bruguier *et al.*, 2003) et dans les gisements de l'Autunien supérieur du bassin de Lodève (Nmila *et al.*, 1992; Michel *et al.*, 2015). Enfin dans la partie centrale du Massif Central, les intercalations volcaniques sont identifiées dans les gisements stéphaniens du bassin Meissex-Singles (Robert, 1985).

Dans les bassins stéphano-autuniens du Massif Central, les dépôts volcaniques correspondent majoritairement à des tonsteins localement appelés « gores » par les mineurs. Ces horizons comme les

bentonites et K-bentonites se présentent sous la forme de niveaux argileux continus de faible épaisseur (1-20 cm) et de couleur claire à jaunâtre en raison de la faible teneur en matière organique (Fig. 42a, b). Certains niveaux durs et silicifiés, souvent plus épais, sont décrit comme des cinérites notamment dans le bassin de Lodève (Nmila *et al.*, 1992). En forage, les tonsteins sont facilement reconnaissables par leur aspect clair et homogène (Fig. 42c), certains peuvent être partiellement reminéralisés en silice, carbonates ou sulfates (Fig. 42d).

Figure 42 : Différents aspects de tonsteins en affleurement et forage :a) tonsteins au sein de la couche de Muse (Muse, bassin d'Autun) ; b) tonstein LaIII au sein de la couche de Lally (Bois des Miens, bassin d'Autun) ; c) tonsteins épais au sein de dépôts charbonneux du forage BRGM LY-F (Lucenay-les-Aix) ; d) tonstein minéralisé en calcite et barytine du forage d'Igornay (Bassin d'Autun).

Plusieurs cas de figure sont rencontrés concernant la minéralogie des tonsteins du Carbonifère-Permien. Les proportions de kaolinite s'échelonnent de 10 à 100% en mélange fréquent avec des interstratifiés illite-smectite réguliers de type R1 (IS R1) ou réguliers (rectorite), pouvant dominer le mélange (Fig. 43). La présence d'illite et d'interstratifiés mal cristallisés chlorite-vermiculite indique une contamination par les sédiments détritiques encaissants qui en sont pourvus en association avec de la kaolinite et des IS R1 mal cristallisés. Le quartz est généralement en faible quantité à l'exception des tonsteins silicifiés. Bien qu'il puisse en partie correspondre à des quartz β de haute température, sa présence en trop forte concentration, couplé à la présence d'illite indique une contamination des cendres par les sédiments encaissants (Fig. 43). La caractérisation minéralogique fine des tonsteins s'avère de première importance pour évaluer le degré de contamination par la composante détritique, notamment pour les datations radiométriques ou pour l'utilisation de la géochimie à des fins de reconstitutions paléovolcaniques. La nature des minéraux argileux permet pour chaque bassin de considérer l'impact de la diagenèse d'enfouissement. La présence d'interstratifiés IS R1 résulte de la transformation des

smectites au cours de la diagenèse d'enfouissement, elles-même produit de la dévitrification des verres volcaniques, avec des mécanismes identiques à ceux produits pour les K-bentonites (Huff, 2016). Les fortes proportions d'IS R1 et/ou de rectorite dans les tonsteins habituellement dominés par de la kaolinite posent question. La néoformation de kaolinite ou de smectite dépend fortement des conditions de pH et du potentiel ionique du milieu (Spears, 2012). Les retombées de cendres déposées en environnements lagunaires, caractérisés par des mélanges d'eaux douces et salées, peuvent par exemple donner lieu à la formation conjointe de smectite et de kaolinite (cf. Spears *et al.*, 1999). L'épaisseur des niveaux semble également jouer un rôle par rapport à la diffusion des éléments. Dans le cas du bassin d'Autun, les dépôts lacustres et les données issues des palynofaciès (matière organique de type III dominante) ne montrent pas d'évidences d'influences marines ou de sursalures. Des variations locales du pH, de confinement des lacs ou d'épaisseur des tonsteins pourraient expliquer un mélange initial de kaolinite et de smectite. La présence secondaire d'IS R1 (60-80% feuillets illite) et de rectorite en remplacement des smectites est liée à la diagenèse d'enfouissement du bassin en accord avec les données de pyrolyse de la MO qui indiquent des Tmax compris entre 430 et 440°C.

L'observation de la fraction silteuse (<1%) au MEB montre la présence de quartz β, de felsdpaths potassiques et de levérrierite. La recherche de minéraux lourds après tris densimétriques a également permis d'identifier des zircons et apatites automorphes pour la majorité des niveaux. Ces critères minéralogiques rendent compte d'un volcanisme acide différencié.

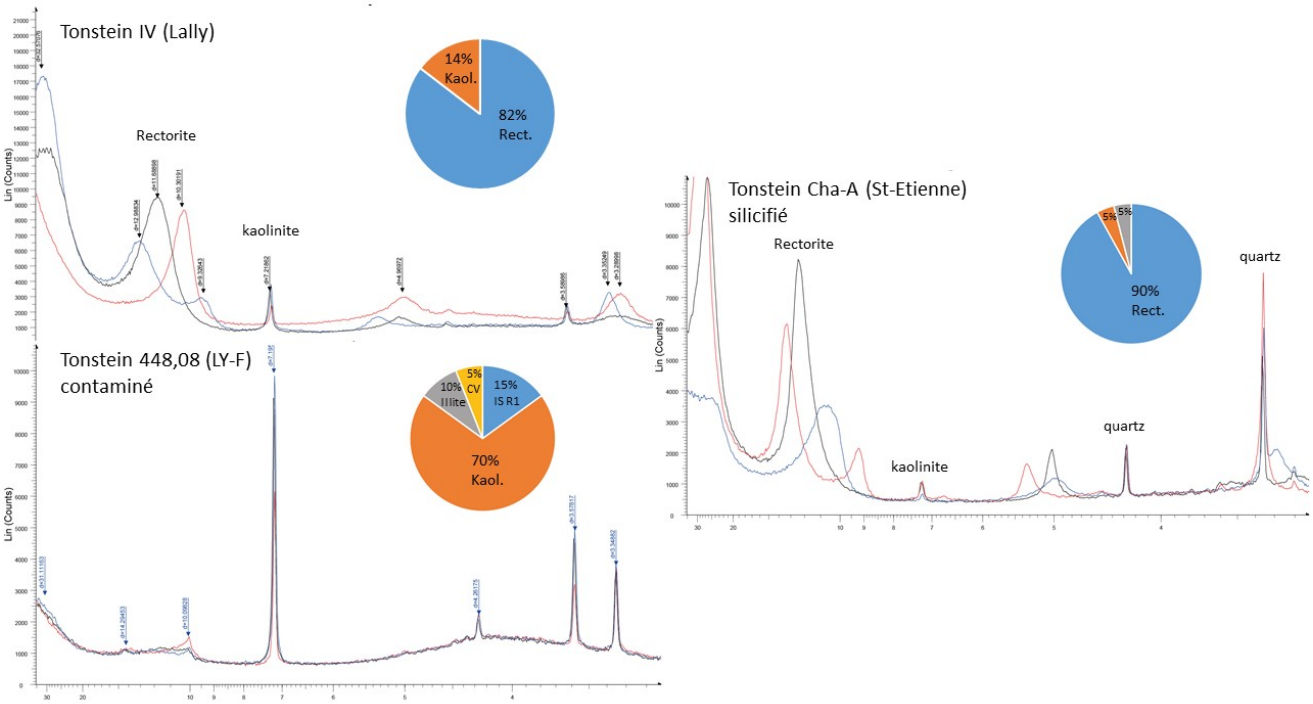


Figure 43 : Diffractogrammes caractéristiques de la fraction argileuse (<2µm) de différents tonsteins «pur» (Lally IV), «contaminé» (LY-F 448,08) et «silicifié» (Cha-A) du Carbonifère-Permien.

Les tonsteins des bassins stéphano-autuniens du Nord du Massif Central se caractérisent systématiquement par des anomalies positives en Hf, Ta, Th, Zr avec des facteurs d'enrichissement compris entre 1,5 et 2,5 pour les éléments traces et 1,3 pour Al_2O_3 par rapport aux argilites carbonées encaissantes. A l'inverse des anomalies négatives en Cr, Ni, Rb, U, V, W, Eu et TiO_2 sont mesurées. D'autres éléments chimiques peuvent de façon plus ponctuel être enrichis (La, Sn, Y, Yb) ou appauvrit (Co, Ge, Nb, K_2O). Ces caractéristiques géochimiques sont communes pour les bentonites et tonsteins (Spears, 2012 ; Huff, 2016) et soulignent à nouveau le caractère acide et différencié du volcanisme, en particulier si l'on se réfère au pic négatif en Eu pour les spectres de terres rares (Fig. 44). L'utilisation de diagrammes volcano-tectoniques basés sur les éléments peu mobiles et normés à 15% Al_2O_3 confirme que le volcanisme est différencié, puisqu'une majorité de tonsteins dériveraient d'une composition initiale dacitique, rhyodacitique et rhyolitique. Le contexte tectonique du magmatisme est associé à un volcanisme calco-alcalin compatible avec un magmatisme post-collision (Fig. 44), ce qui est cohérent avec le contexte géodynamique connu dans le Massif Central à la fin du Carbonifère et début Permien (Châteauneuf & Farjanel, 1989; McCann, 2008). La faible épaisseur de certains tonsteins ont pu favoriser des contaminations avec l'encaissant ou avec les circulations de fluides tardives et introduire un biais dans la signature géochimique (ex : La5 et Mu8). Il est donc important de garder à l'esprit que l'utilisation de tels diagrammes trouve ses limites et qu'il est nécessaire de multiplier les données pour dégager les grandes tendances. L'utilisation de la géochimie des cristaux préservés (apatite, zircon) permettrait d'aller plus loin dans la caractérisation du volcanisme.

La recherche des sources actives est de nouveau complexe étant donné 1) le caractère distal des retombées volcaniques qui devaient résulter d'éruptions explosives paroxysmales, 2) l'érosion des édifices volcaniques depuis 300 Ma, 3) la possibilité que plusieurs sources volcaniques actives du même contexte géodynamique aient pu co-exister. Les seules laves contemporaines et dépôts pyroclastiques associés connues, proches des bassins étudiés se trouvent dans le Morvan occidental (complexes de Blismes et de Montreuillon, Fig. 42). Il s'agit d'épais dépôts (250 m) d'ignimbrites et tufs intercalés avec des sédiments datés de la base de l'Autunien par assemblages palynologiques (Carpéna *et al*., 1984; Monnier & Stussi, 1984). Les âges issus des données floristiques et de datations par trace de fission sur apatite sont compatibles avec les tonsteins étudiés. Les données géochimiques et pétrographiques réalisées sur ces dépôts volcaniques indiquent un volcanisme calco-alcalin potassique compatible avec les données géochimiques des tonsteins. Ce volcanisme serait lié au régime extensif et à l'activité post-orogénique tardive de la chaîne hercynienne lors de la mise en place de failles actives à la fin du Carbonifère et Permien inférieur (Faure, 1995; Laurent *et al*., 2017). La proximité de cette zone affectée par un volcanisme particulièrement violent de type ignimbritique, l'âge contemporain et la nature pétrographique et géochimique compatible de ce volcanisme avec les tonsteins étudiés font de cette zone une source potentielle pour le volcanisme explosif préservé dans les bassins stéphano-autuniens alentours. Toutefois les retombées de cendres peuvent être retrouvées à plusieurs centaines ou milliers de kilomètres des lieux d'émission et d'autres sources volcaniques distales ou ultradistales ne peuvent

être d'emblée exclues. Les Vosges et la Forêt-Noire (SE Allemagne), pourraient ainsi constituer des sources volcaniques potentielles compte tenu des distances (200-250 km), et la nature volcanique des produits pyroclastiques rencontrés. Des tonsteins reportés dans le bassin allemand de la Saar-Nahe (Meisenheim Fm, Rotliegend inférieur) datés autour de 297Ma présentent des caractéristiques très proches des tonsteins du Massif Central et sont par exemple associés aux sources volcaniques des Vosges/Forêt-Noire (Königer & Lorenz, 2002 ; Königer *et al.*, 2002).

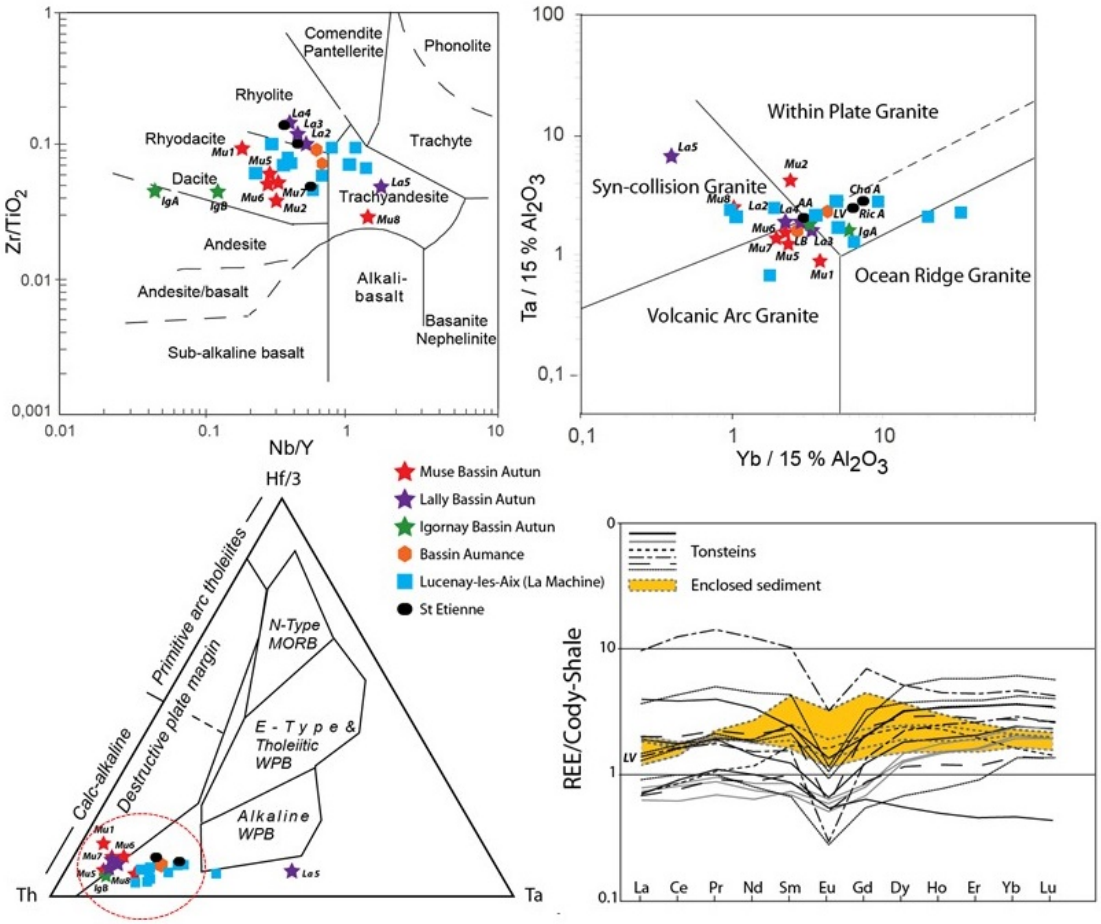


Figure 44 : Diagrammes volcanotectoniques de Winchester & Floyd (1977), Leat et al., (1986), Wood (1980) et profils de REE normés au Cody shale pour les tonsteins du Carbonifère-Permien du nord du Massif Central.

La fin du Carbonifère-Permien a connu une période d'activité volcanique majeure en lien avec la phase post-collision de la chaîne varisque**.** Cette activité est clairement démontrée par les nombreux tonsteins identifiés dans les coupes et forages des domaines européens (Königer *et al.*, 2002 ; Michel *et al.*, 2015 ; Oplustil *et al.*, 2016 ; **Pellenard *et al.*, 2017). **Le travail fin d'identification du volcanisme explosif, mené récemment dans les bassins du Massif Central, permet de mieux appréhender la part du volcanisme dans la sédimentation et pose des questions sur le rôle qu'a pu jouer cette activité volcanique (couplée à l'activité tectonique) sur les environnements de la transition Carbonifère-Permien marqués de grands bouleversements paléogéographiques et climatiques**.

PARTIE 3 - Stratigraphie intégrée des bassins sédimentaires : cycles orbitaux, chimiostratigraphie et datations radio-isotopiques

Une partie de mes recherches est axée sur la stratigraphie des bassins sédimentaires. Les objectifs ont été de mieux calibrer les modèles d'âges utilisés au Mésozoïque de façon à pouvoir corréler des événements entre eux et préciser la durée de certains événements géodynamiques. Pour cela j'ai employé plusieurs méthodes stratigraphiques, incluant la datation radiométrique de niveaux de cendres (bentonites et tonsteins), l'analyse cyclostratigraphique de séries sédimentaires à partir de différents proxies, et l'évolution haute-résolution des isotopes stables du carbone au cours du temps. Ces études ont été systématiquement confrontées aux données biostratigraphiques, notamment des ammonites, des nannofossiles, des dinoflagellés ou de la micro et macroflore, fournies grâce aux nombreuses collaborations établies avec les collègues paléontologues (J. Thierry†, D. Marchand†, D. Fortwengler, J.-L. Dommergues, C. Meister, P. Neige, R. Enay, S. Reboulet, M. Company, S. Gardin, V. Huault, J. Galtier, J. Broutin).

1. Des flux terrigènes au calage astronomique

L'enregistrement dans les séries sédimentaires du forçage climatique d'origine astronomique a été proposé depuis Agassiz & Bettanier (1840) à partir de l'observation des successions glaciaires au Quaternaire puis à partir des alternances marnes/calcaires du Crétacé Gilbert (1895). L'hypothèse d'un contrôle orbital sur l'insolation terrestre a été formalisée par Milankovitch (1920, 1941), qui a mis en évidence l'impact des variations de l'insolation en lien avec les variations des paramètres orbitaux (précession des équinoxes, obliquité et excentricité). Des perturbations régulières et cycliques à long terme jouent sur la répartition de l'insolation sur Terre et entraînent une modulation des contrastes saisonniers (étés plus ou moins chauds, hivers plus ou moins froids), amplifiée par des mécanismes de rétroactions positives, (albédo, variation des teneurs en carbone atmosphérique, circulations atmosphériques et océaniques…). Celles-ci peuvent s'exprimer et s'enregistrer dans le registre sédimentaire (Weedon, 2003 ; Berger & Loutre, 2004 ; Strasser *et al.*, 2006).

Dans le cadre de la **thèse de Mathieu Martinez** co-dirigée avec J.F. Deconinck, nous nous sommes intéressés à préciser la durée du Crétacé inférieur (Valanginien-Hauterivien) à partir de l'analyse cyclostratigraphique du signal terrigène (gamma-ray, susceptibilité magnétique, minéraux argileux) enregistré dans le bassin vocontien et les Chaînes subbétiques. Ces travaux ont donné lieu aux publications scientifiques *Moiroud *et al.*, 2012 ; *Martinez *et al.*, 2012 ; *2013 ; **2015. Par la suite des travaux axés sur d'autres périodes du Mésozoïque (Oxfordien, Aptien, Albien) ont été conduits à partir de l'analyse cyclostratigraphique de marqueurs géochimiques comme les isotopes stables (O, C)

et sédimentaire incluant la susceptibilité magnétique, le gamma-ray, la minéralogie des argiles ou les teneurs en $CaCO_3$ (*Ghirardi *et al.*, 2014 ; **Pellenard et *al.*, 2014a, **2014b).

1.1 Corrélations et cycles orbitaux à partir de l'argilosité et de la minéralogie des argiles

L'acquisition des données analytiques est effectuée *in situ* (gamma-ray spectral de terrain, SatisGeo GS-512 ; Fig. 45) et en laboratoire (calcimétrie, susceptibilité magnétique, minéralogie des argiles). Les données de susceptiblité magnétique (SM) sont couramment utilisées pour des applications cyclostratigraphiques, puisqu'elles reflètent principalement les variations des apports terrigènes *via* les minéraux ferromagnétiques et paramagnétiques en lien avec les variations des conditions climatiques (Weedon, 2003 ; Boulila *et al.*, 2008b). La spectrométrie gamma-ray est également utilisée à des fins stratigraphiques à partir des données de forage et d'acquisition sur le terrain (Parkinson, 1996 ; Ten Veen & Postma 1996, Rampino *et al*., 2000 ; Weedon *et al*., 2004). Elle permet de mesurer les rayonnements gamma des principaux isotopes radioactifs naturels des roches que sont le potassium (^{40}K), le thorium (^{232}Th) et l'uranium (^{238}U), le signal total (GRS total exprimé en ppm eU) étant la combinaison des trois types de radiations. Il est couramment admis que les teneurs en K, Th et U reflètent au premier ordre la teneur en argile du sédiment (argilosité). En effet ces éléments sont incorporés dans les minéraux argileux au cours de l'hydrolyse et de l'altération des roches mères (Parkinson, 1996 ; Ruffell & Worden 2000). Les modèles d'altération et d'incorporation de ces éléments tendent à montrer que K et U, plus solubles, sont plus facilement lessivés au cours du temps si les conditions d'hydrolyse et d'attaque des phases minérales primaires (felspath, micas…) sont réunies, tandis que le Th moins mobile, sera davantage concentré dans les argiles. Par ailleurs le K est un élément constitutif des illites et des interstratifiés IS alors que le Th est davantage concentré dans la kaolinite. Cela a conduit à utiliser les rapports Th/K et Th/U comme d'intéressants proxies des paléoclimats susceptibles de refléter les proportions des minéraux argileux (Deconinck *et al.*, 2003 ; Schnyder *et al.*, 2006 ; Hesselbo *et al*., 2009). De fortes concentrations en U et Th peuvent cependant refléter des concentrations en MO ou en phases minéralogiques spécifiques (phosphates, évaporites, minéraux accessoires, oxydes et hydroxydes) et rendre plus complexe l'interprétation paléoclimatique (Myers & Wignall, 1987 ; Ruffell, 2016). Nous avons appliqué cette méthode dans le cas de lithologie homogène argileuse ou d'alternance marne-calcaire présentant des taux de sédimentation élevés (« Terres Noires » du Callovien-Oxfordien, alternances du Valanginien-Hauterivien, « Marnes bleues » de l'Aptien-Albien). Dans les travaux stratigraphiques entrepris dans le bassin subalpin, le gamma-ray spectral a été utilisé comme outils de corrélation de grande précision entre les différentes coupes du bassin au Callovien-Oxfordien (*Pellenard *et al.*, 2005 ; **Pellenard *et al.*, 2014b) ainsi qu'au Valanginien (*Martinez *et al*., 2013). Comme attendu, le signal GRS reflètant au premier ordre l'argilosité du sédiment est anti-corrélé à la teneur en $CaCO_3$ mesurée par calcimétrie. Les variations du signal GRS peuvent ainsi traduire soit une fluctuation de la production carbonatée soit des modifications des apports terrigènes en lien avec des

périodes de lessivage contrastées sur les continents en réponse aux précipitations. Dans les deux cas, le climat joue un rôle déterminant. L'emploi combiné de plusieurs outils (GRS, SM, $CaCO_3$) a permis de vérifier la reproductibilité et la robustesse des différents signaux et des traitements statistiques appliqués pour les analyses cyclostratigraphiques.

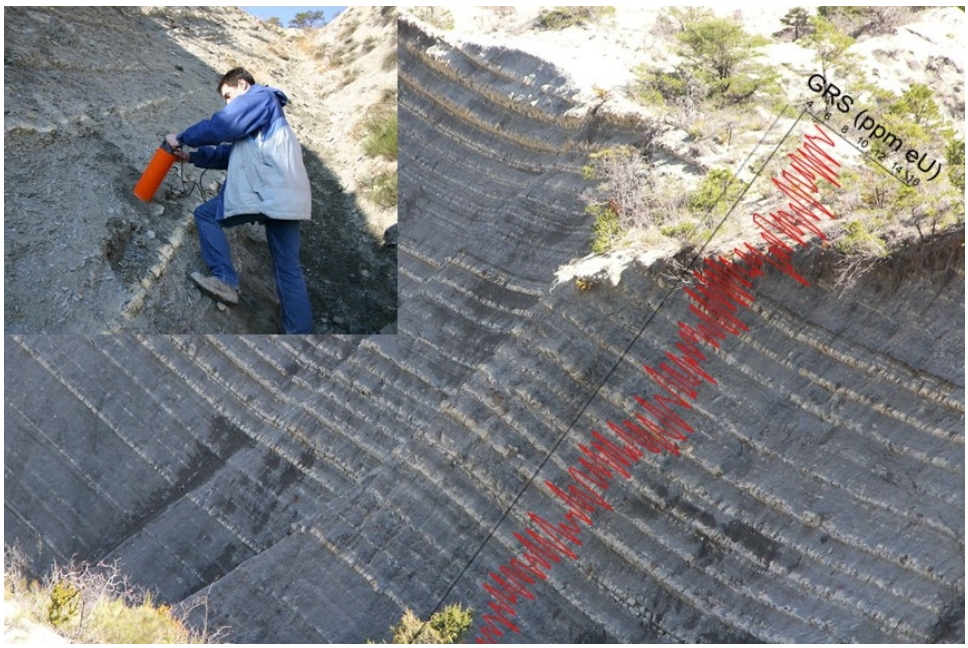


Figure 45 : Acquisition de données de gamma-ray spectral (GRS) sur le terrain permettant d'obtenir le signal sédimentaire utilisé pour le calage orbital des séries sédimentaires (coupe de La Charce, Valanginien).

L'utilisation des assemblages argileux pour tracer les cyclicités orbitales a été peu mentionnée en dehors de quelques études menées sur des sédiments plio-quaternaires (cf. Fagel *et al.*, 1992 ; Vanderaveroet *et al.*, 1999 ; Foucault & Mélières, 2000). Si la plupart des auteurs reconnaissent que la minéralogie des argiles peut influencer le signal de la susceptibilité magnétique (SM), il est aussi admis que les temps de formation des argiles dans les sols et leur export dans le domaine océnanique ne peuvent être compatibles avec les durées des cyclicités orbitales (Thiry, 2000). Cela pose des questions sur l'origine de la variabilité des assemblages argileux observée dans les alternances marnes-calcaires, que certains auteurs attribuent à l'enregistrement de la précession des équinoxes (Cotillon *et al.*, 1980 ; Deconinck & Chamley 1983 ; Mutterlose & Ruffell, 1999). Nous avons ainsi souhaité tester dans quelle mesure la minéralogie des argiles effectuée à haute-résolution pouvait enregistrer les cyclicités orbitales, en comparant notamment le signal argileux avec différents autres proxies climatiques ($CaCO_3$, SM, GRS). Ces travaux ont été réalisés sur les séries hémi-pélagiques de l'intervalle Hauterivien-Barrémien de la coupe de Rio Argos dans les cordillères bétiques (*Moiroud *et al.*, 2012) et de l'Aptien de Serre-Chaitieu dans le bassin vocontien (*Ghirardi *et al.*, 2014).

Dans l'exemple du passage Hauterivien-Barrémien de Rio Argos, les variations minéralogiques haute-fréquence entre les bancs carbonatés et les marnes sont systématiquement marquées par des

différences discrètes mais significatives des proportions d'illite, de kaolinite, de chlorite et d'interstratifiés IS R0. La diagenèse d'enfouissement n'étant pas responsable des variations au vue de la nature des argiles (IS R0 abondants), des valeurs de Tmax et des conditions d'enfouissement du bassin, les variations minéralogiques observées sont supposées climatiques. A plus basse résolution, des cyclicités dans l'évolution des assemblages argileux sont clairement exprimées en utilisant les rapports d'aires de pics de diffraction avec des motifs comparables à ceux enregistrés par les teneurs en $CaCO_3$ et la SM (Fig. 46). Le traitement statistique du signal par analyse spectrale (utilisation de méthodes multi-fenêtres MTM et de spectrogrammes d'amplitude, dérivées de la transformée de Fourier et de filtres de type bruit rouge *via* le toolkit SSA-MTM, cf. Martinez, 2009), couplé à la méthode de comparaison de rapports des cycles sédimentaires aux cycles orbitaux théoriques (Huang *et al.*, 1993 ; Laskar *et al.*, 2004 ; Boulila *et al.*, 2008a, b), a permis de démontrer que la cyclicité exprimée est liée à la grande excentricité (405 ky). Par ailleurs les spectres de puissance établis, les comparaisons de rapports de fréquence et les différents filtrages appliqués indiquent que les cycles de la précession et de la petite excentricité (100 ky) sont également préservés. Les résultats révèlent enfin qu'un doublet marne/calcaire correspond bien au cycle de précession (Fig. 47).

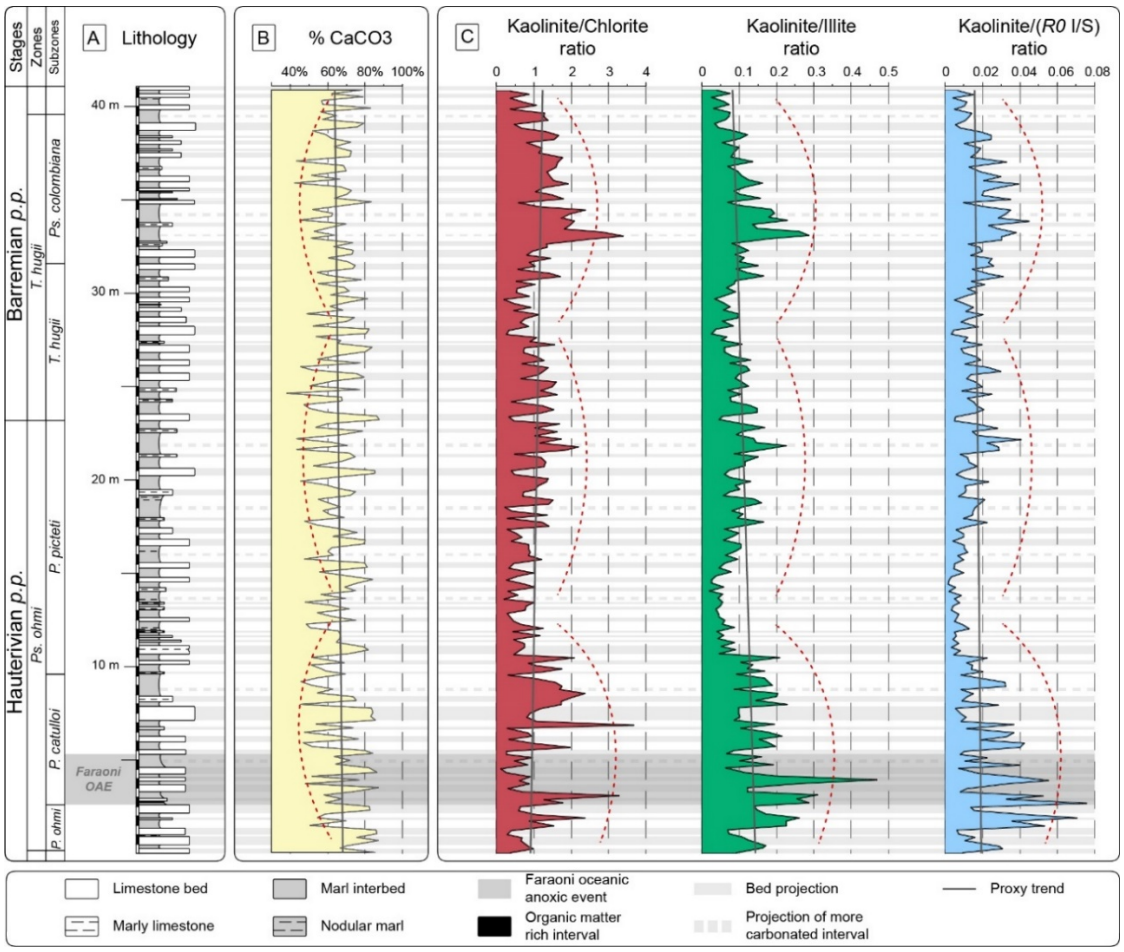


*Figure 46 : Evolution des argiles à la transition Hauterivien-Barrémien de la coupe X.Ag-1 (Rio Argos, Chaînes subbétiques). Les rapports K/C, K/I et K/IS R0 montrent très clairement des motifs cycliques imputables aux cycles de grande excentricité à partir du traitement statistique du signal (*Moiroud et al., 2012).*

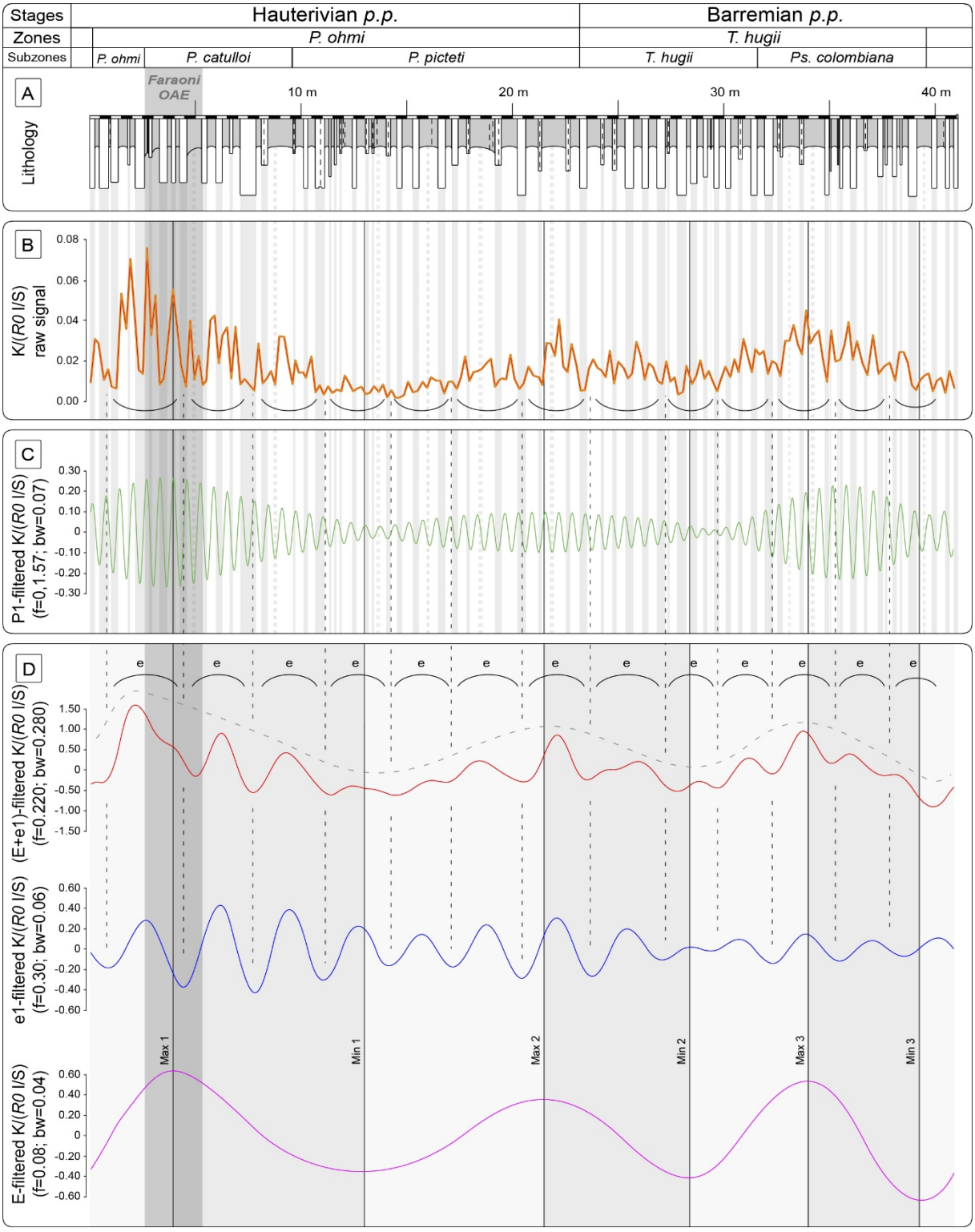


*Figure 47 : calibration orbitale du rapport K/IS R0 (*Moiroud et al., 2012). A) lithologie de la coupe X.Ag-1, B) variation du signal brut K/IS R0, C) signal filtré sur la précession montrant la relation avec les couples bancs-interbancs D) signal filtré sur l'excentricité totale (E+e), la petite excentricité (e) et la grande excentricité (E).*

Les teneurs plus élevées en illite et en kaolinite dans les interbancs marneux suggèrent ainsi des conditions plus humides alors qu'inversement, les plus fortes proportions d'IS R0 dans la fraction argileuse des bancs calcaires seraient révélatrices de conditions climatiques plus arides pendant le dépôt

des carbonates. Ce modèle de sédimentation argileuse est également exprimé dans plusieurs exemples de séries sédimentaires du Mésozoïque (cf. Mutterlose & Ruffell, 1999). Ces fluctuations climatiques à haute fréquence des assemblages argileux peuvent néanmoins s'expliquer par des conditions contrastées du lessivage sur les continents (*runoff*) exportant des particules à caractère détritique (illite, kaolinite) pendant les phases plus humides et limitant l'export aux smectites issues de sols formés en conditions semi-arides pendant les phases plus sèches (Fig. 48). Les temps longs de formation et d'érosion des sols (Thiry, 2000), qui semblent incompatibles avec la variabilité minéralogique haute fréquence observée, ne sont donc pas nécessaires si l'on invoque préférentiellement le lessivage continental comme moteur principal des variations des assemblages argileux. Des conclusions comparables sont formulées dans le cas des « Marnes Bleues » de l'Aptien en combinant le traitement du signal des minéraux argileux avec différents proxies climatiques (*Ghirardi *et al.*, 2014).

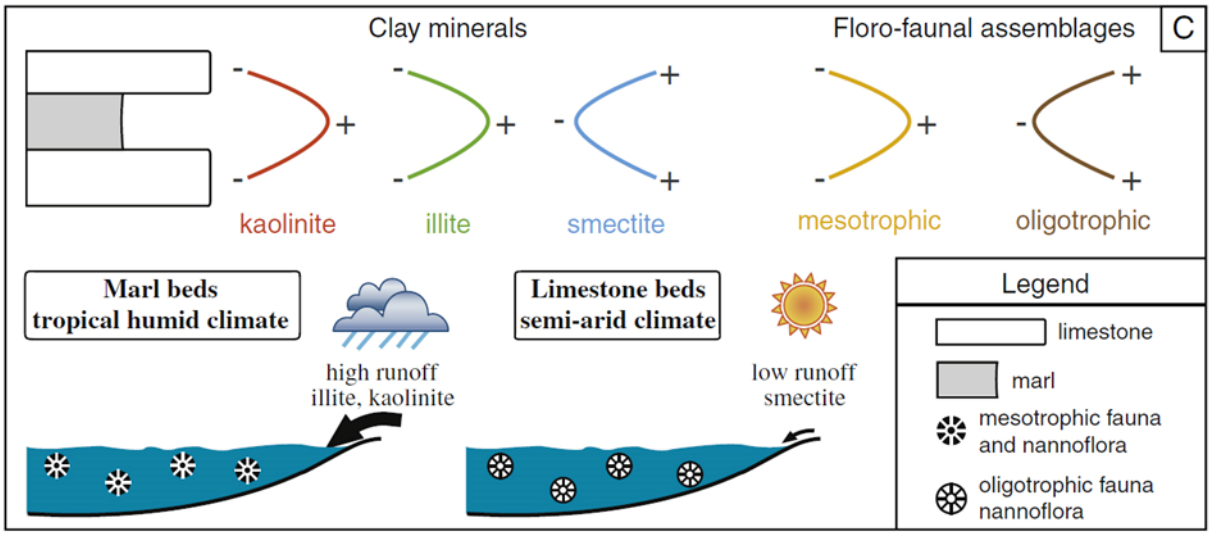


*Figure 48 : Modèle de relation entre minéralogie des argiles, variation lithologique et assemblages floro-faunique dans les alternances marnes-calcaires (d'après Mutterlose & Ruffell 1999, modifié par **Martinez et al., 2015).*

Nos différents travaux démontrent ainsi qu'il est possible : 1) d'utiliser les minéraux argileux dans les séries sédimentaires anciennes pour des reconstitutions climatiques à haute-résolution c'est-à-dire à l'échelle des cycles astronomiques ; 2) d'utiliser le signal argileux comme outils pertinent pour les applications cyclostratigraphiques, dans la mesure où l'impact de la diagenèse a été correctement évalué. Le rôle des précipitations et du *runoff* associé constituerait un mécanisme prépondérant dans l'enregistrement du signal orbital par les minéraux argileux des sédiments pélagiques et hémipélagiques.

1.2 Estimation de durées au Crétacé inférieur et implication paléoenvironementale

Le Crétacé inférieur comme le Jurassique supérieur sont parmi les périodes de l'histoire phanérozoïque de la Terre les moins bien calibrées du point de vue des âges et des durées en raison notamment de l'absence de datations radiométriques précises (Gradstein *et al.*, 2004 ; 2012). Dans le cadre de la **thèse de Mathieu Martinez**, la durée des zones d'ammonite et des étages Valanginien-Hauterivien a été approchée à partir de l'analyse cyclostratigraphique des séries hémipélagiques du bassin vocontien et des Chaînes Subbétiques en Espagne, donnant lieu aux publications *Martinez *et al.,* (2013) pour l'étage Valanginien et **Martinez *et al.,* (2015) pour l'étage Hauterivien. Les publications *Moiroud *et al.,* (2012) et *Martinez *et al.*, (2012) ont été axées sur la transition Hauterivien-Barrémien des Chaînes Subbétiques en utilisant différents paramètres sédimentaires. Le calibrage du Crétacé inférieur s'est inscrit dans le cadre du projet ANR *AStronomical Time Scale for the Cenozoïc and Mesozoïc Era* (ASTS-CM) piloté par Jacques Laskar, dont Biogéosciences était partenaire. **Ces travaux ont permis de préciser les durées des étages du Crétacé inférieur et la durée des biozones afférentes. Elles ont également permis de discuter à partir de l'intercalibrage entre la cyclostratigraphie, la magnétostratigraphie et les nouvelles datations radiométriques disponibles, de l'impact des événements géodynamiques et notamment du rôle de la mise en place de la province magmatique du Parana-Etendeka sur le cycle du carbone**.

Pour le Valanginien, les mesures à haute résolution du gamma-ray spectral effectuées sur plusieurs coupes de référence du bassin du Sud-Est de la France (La Charce, Vergol/Morénas, Angles, Reyniers), préalablement bien datées par biostratigraphie des ammonites, ont permis à partir de l'analyse spectrale du signal de définir des durées pour les zones et sous-zones d'ammonites et de nannofossiles calcaires (Fig. 49). Le calibrage orbital (*orbital tuning*) est notamment basé sur la reconnaissance des cycles de grande excentricité (E : 405 ky), périodicité réputée stable au cours du temps (Laskar *et al.*, 2011). Les rapports de fréquence entre cycles sédimentaires déduits à partir du traitement du signal et les cycles astronomiques théoriques calculés pour l'époque permettent en outre d'identifier les cycles de la petite excentricité (e : 100 ky), les cycles de précession (P1, P2…) et pour certains intervalles les cyclicités propres à l'obliquité (O1, O2…). Une durée totale de 5,08 Ma a été calculée pour l'ensemble du Valanginien à partir des cycles de 405 ky (Fig. 49). Cette durée est en accord avec celle définie à partir des données de $\delta^{13}C$ de la formation de la Maiolica en Italie centrale (Sprovieri *et al.*, 2006). La cohérence des durées définies dans deux bassins sédimentaires distincts et à partir de paramètres à la fois géochimique et géophysique est un gage de fiabilité de l'analyse cyclostratigraphique conduite. Si la durée ainsi proposée pour le Valanginien est proche de celle définie par la *Geologic Time Scale* (GTS 2012 ; Gradstein *et al.*, 2012), les durées proposées pour les biozones d'ammonites et de nannofossiles calcaires sont en revanche discordantes avec les propositions fondées sur un modèle d'expansion du plancher océanique calibré par les courbes isotopiques du Sr (Gradstein *et al.*, 2012).

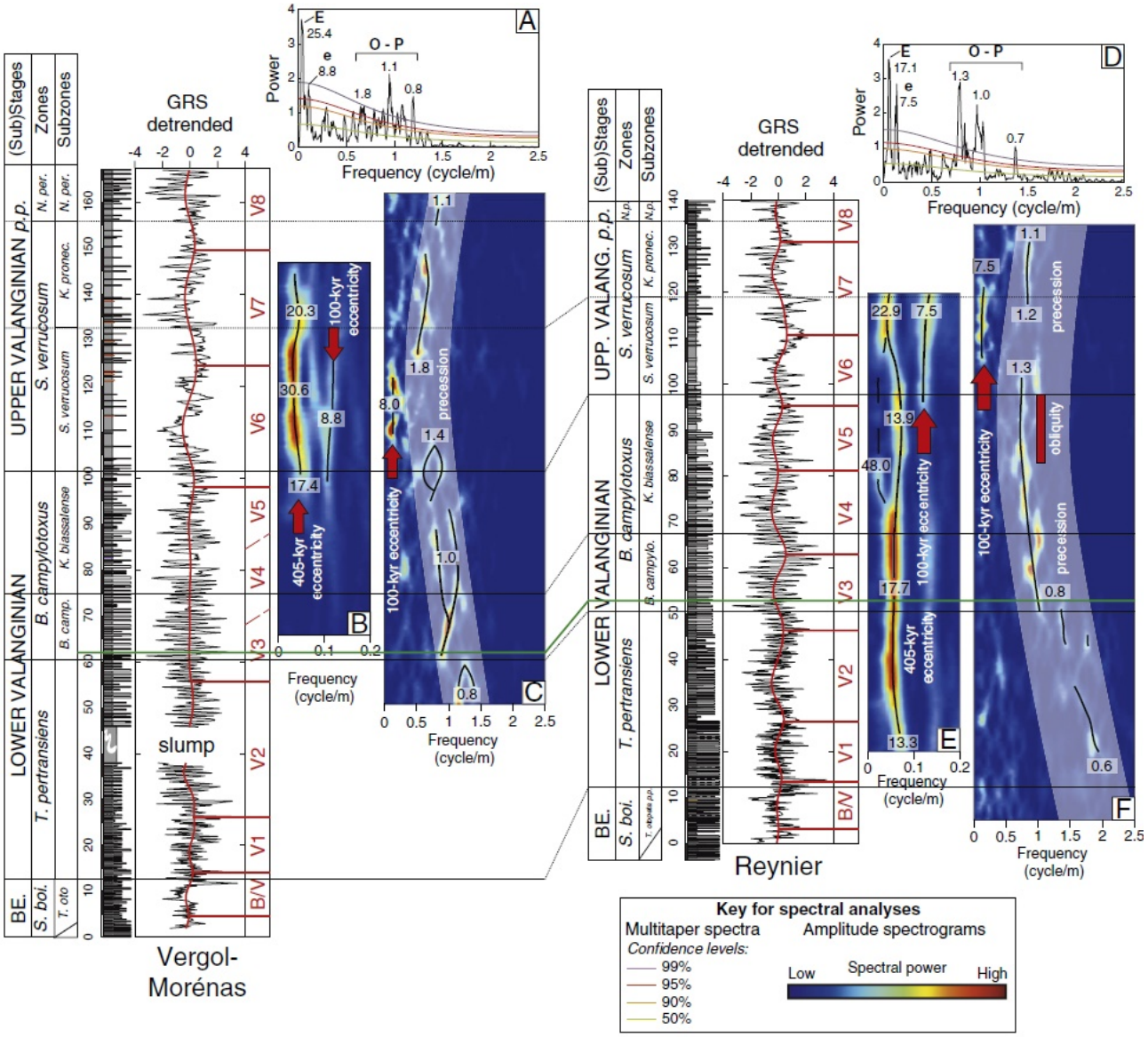


*Figure 49 : Exemple de corrélation entres les coupes de référence de Vergol/Morénas et Reynier et du traitement du signal (spectre de puissance $2\pi-MTM$ et spectrogramme d'amplitude) appliqué sur les données de GRS permettant de définir des cycles de grande excentricité de 405 ky (V1, V2, …) et de réaliser le calibrage orbital du Valanginien (*Martinez et al., 2013).*

Les nouvelles données cyclostratigraphiques ont également rendu possible un meilleur intercalibrage avec les données biostratigraphiques, magnétostratigraphiques, isotopiques (Sr, ^{13}C, ^{18}O) et minéralogiques, ce qui permet en retour de discuter de la durée des perturbations paléoenvironnementales du Crétacé inférieur et des liens avec les événements géodynamiques reconnus (Fig. 50). Des cyclicités caractéristiques de l'obliquité sont ainsi identifiées au sein des zones d'ammonite Peregrinus-Furcillata du Valanginien supérieur. Cet enregistrement s'exprime de façon concomittante au refroidissement, mis en évidence par les données isotopiques de l'oxygène, du Tex86 et du rapport Mg/Ca, ainsi qu'au lessivage continental limité, souligné par la diminution de kaolinite et la présence d'un plateau dans l'évolution du Sr (Fig. 50). L'enregistrement de l'obliquité est inhabituel pour ces latitudes et pourrait rendre compte d'un potentiel englacement aux pôles, conformément aux

données climatiques et en accord avec la présence de glendonite identifiée à 60° de latitude (Price & Nunn 2010). En effet, aux basses latitudes et au cours des périodes climatiques *greenhouse*, s'enregistre habituellement le couple excentricité/précession dans les sédiments dont l'amplitude est marquée (Berger & Loutre 2004). L'obliquité qui s'enregistre aux hautes latitudes notamment lors des périodes *icehouse* peut s'exprimer aux basses latitudes soit lors de minima de la grande excentricité, en lien avec les cycles de modulation de 2,4 Ma, soit lors d'épisodes climatiques froids et potentiellement englacés. Compte tenu des différents arguments disponibles, cette dernière hypothèse est retenue pour le Valanginien supérieur.

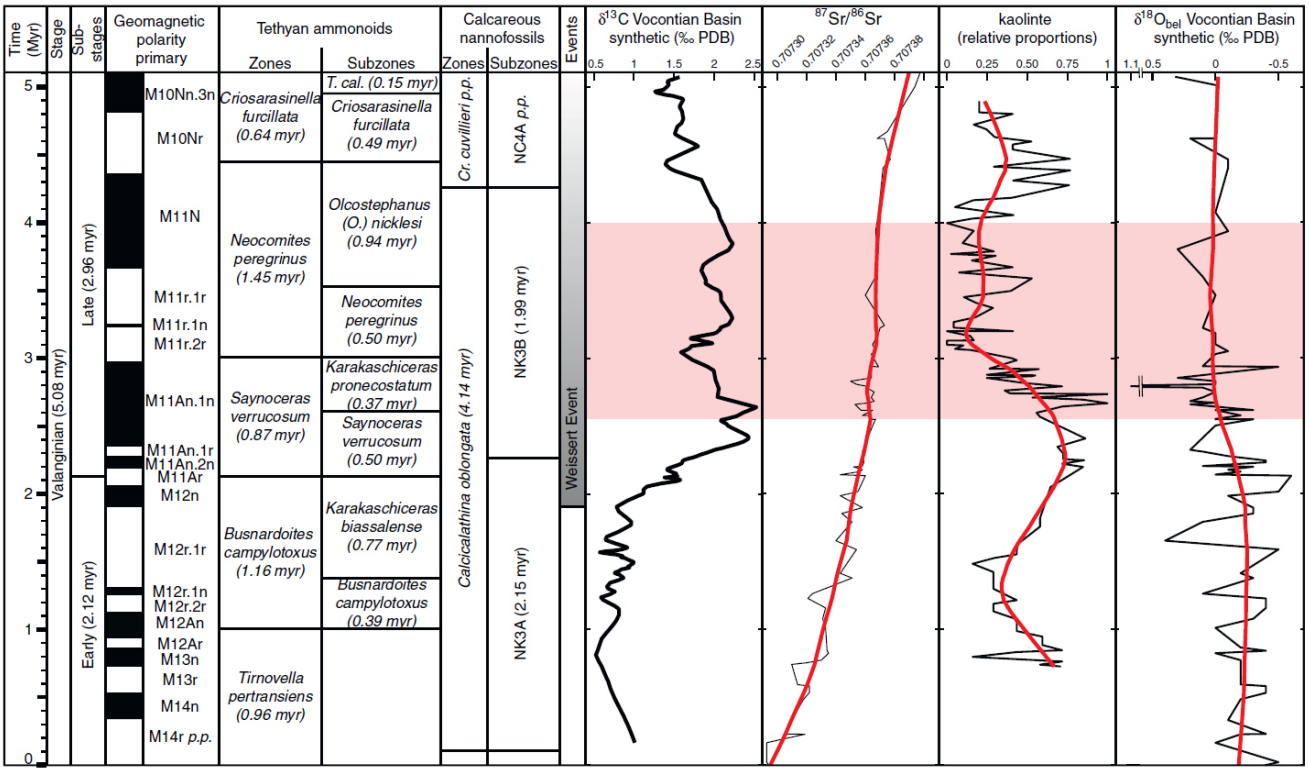


*Figure 50 : Attribution de durées pour l'étage Valanginien, zones et sous-zones d'ammonite et de nannofossiles calcaires (*Martinez et al., 2013). Les données isotopiques du C, O et Sr ainsi que les données de la minéralogie des argiles (% kaolinite liée aux conditions d'humidité) sont reportées. L'événement isotopique Weissert (gris) et un plateau dans l'évolution de la courbe de Sr (rouge) sont soulignés.*

Pour l'Hauterivien, la même démarche de calibrage orbital a été utilisée ce qui a permis de calculer une nouvelle durée de 5,93 ± 0.41 Ma pour l'étage (**Martinez *et al.*, 2015). Combiné à la durée du Valanginien de 5,08 Ma et utilisant des points radiométriques CA-TIMS U-Pb disponibles à partir de bentonites du Valanginien du bassin de Neuquén (Aguirre-Urreta *et al.*, 2015), un nouveau modèle d'âge du Valanginien-Hauterivien est proposé (Fig. 51) permettant de définir la base du Valanginien à −137.05 ± 1.0 Ma, la base de l'Hauterivien à −131.96 ± 1.0 Ma et la base du Barrémien à −126.02 ± 1.0 Ma.

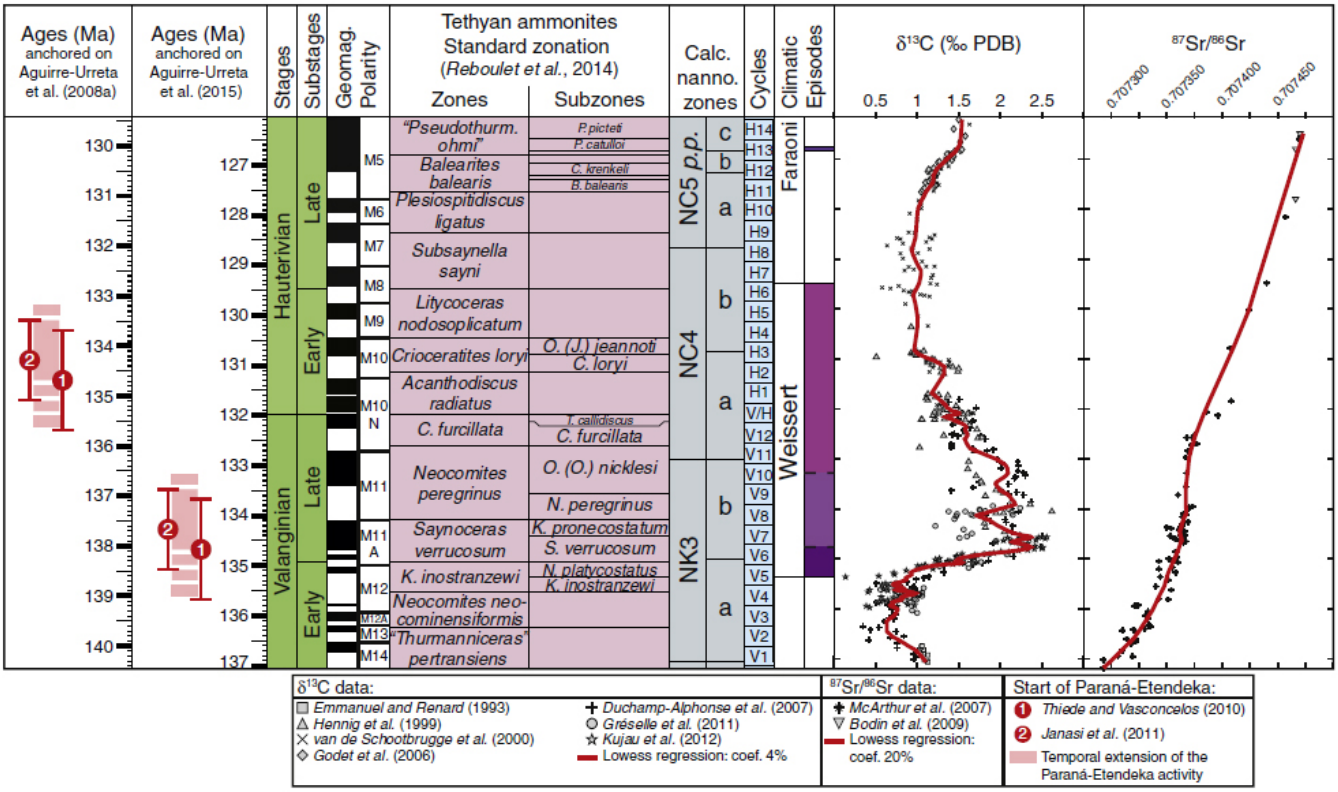


Figure 51 : Modèles d'âges proposés pour l'intervalle Valanginien-Hauterivien sur la base de données cyclostratigraphiques et nouvelles datations radiométriques U-Pb sur bentonites (Aguirre-Urreta et al., 2008 ; 2015). Les données radiométriques les plus récentes (2015) impliquent un lien entre l'activité volcanique du Paraná-Etendeka (âges reportés en rouge sur la gauche) et l'événement Weissert du Valanginien.

Le calibrage astronomique réalisé permet également de positionner le démarrage de l'événement Weissert à la fin du Valanginien inférieur à -135,22 ± 1,0 Ma et l'apparition de l'événement Faraoni de l'Hauterivien supérieur à -126,73 ± 1,0 Ma. La durée de l'excursion isotopique du carbone associée à l'événement Weissert est évaluée à 5,85 Ma. Le modèle d'âge établi (Fig. 51) montre que le début de l'activité de la province magmatique du Paraná-Etendeka coïncide avec le début de l'événement Weissert si l'on utilise les âges radiométriques récemment proposés par Aguirre-Urreta *et al.*, (2015). **Ce travail montre ainsi que la province volcanique du Paraná-Etendeka a vraisemblablement joué un rôle majeur dans les changements climatiques et océanographiques de l'intervalle Valanginien-Hauterivien et pourrait être à l'origine de la perturbation du cycle du carbone correspondant à l'événement Weissert.**

2. Datations radio-isotopiques des bentonites & tonsteins

L'identification de bentonite et tonstein dans les sédiments offre l'opportunité unique de fournir des âges radiométriques et de calibrer numériquement les séries sédimentaires compte tenu du caractère instantané des retombées pyroclastiques. En effet les cristaux datables (zircon, sanidine, biotite, apatite…) contenus dans les dépôts pyroclastiques se forment en général en quelques dizaines voire centaines de milliers d'année au maximum dans la chambre magmatique, avant qu'ils ne soient éjectés lors d'éruptions volcaniques (Simon *et al.*, 2008 ; Wotzlaw *et al.*, 2014). Il est toutefois nécessaire de s'assurer du caractère primaire des retombées volcaniques (*i.e.* dépôt instantané et non remanié) afin de pouvoir coupler les âges sédimentaires fournis par les données biostratigraphiques avec l'âge de l'éruption. Le caractère primaire des dépôts est parfois complexe à déterminer, d'autant plus que les dépôts seront proches des sources actives. Toutefois un ensemble de critères, géométriques (épaisseur, continuité), minéralogiques (pureté des horizons en argiles volcanogènes) et géochimiques (spectres de REE et anomalies en éléments volcanogènes tels que Zr, Ta, Th, Hf…) peut être vérifié (Clayton *et al.*, 1996 ; d'Atri *et al.*, 1999). Ces critères ont été systématiquement examinés lors des datations entreprises dans le cadre des travaux réalisés, mais les résultats ont montré que les processus de remaniement ont parfois pu être sous-estimés.

Pour cet axe de recherche, je me suis focalisé dans un premier temps sur la datation de bentonites du Jurassique supérieur, 1) parce que de nouveaux niveaux avaient été identifiés dans le domaine téthysien (*Pellenard 2003 ; *Pellenard *et al.*, 2003 ; **Pellenard & Deconinck 2006), 2) en raison du manque crucial d'âges numériques fiables et précisément calés dans les séquences marines du Jurassique supérieur. Ce dernier point a contraint la communauté à utiliser *i)* des interpolations basées sur les modèles d'accrétion des fonds océaniques (*see-floor spreading model*) utilisant des âges numériques du plancher océanique pacifique calibrés par les anomalies magnétiques elle-mêmes intercalibrées avec les biozonations à ammonites du domaine téthysien et *ii)* des durées égales de zones d'ammonites pour le Jurassique moyen et supérieur (Kent & Gradstein, 1985 ; Gradstein *et al.*, 2004 ; 2012 ; Ogg *et al.*, 2016). Un travail axé sur la datation radiométrique de bentonites oxfordiennes dans le NE de l'Italie a donné lieu à la publication **Pellenard *et al.*, (2013). **Ce travail a fourni pour la première fois un âge numérique précis ancré dans la biozonation à ammonites téthysienne et pose des questions sur le modèle d'âge existant pour le Jurassique supérieur (*i.e.* GTS 2012 & 2016).**

Le deuxième chantier, plus récent, a été la datation de tonsteins préservés au sein de la série autunienne du bassin d'Autun. L'Autunien stratotype historique, devenu « étage » régional, constitue une référence pour de nombreux bassins continentaux d'Europe au passage Carbonifère-Permien (Heckel & Clayton 2006 ; McCann 2008). L'absence de datations précises ne permettait pas d'attribuer un âge chronostratigraphique fiable à l'Autunien et d'établir des corrélations entre les séries marines de référence et les séries continentales. Le travail valorisé par la publication **Pellenard *et al.*, (2017), a

permis pour la première fois de proposer **un modèle d'âge numérique pour l'Autunien inférieur et de positionner très précisément la limite Carbonifère-Permien dans la série de l'Autunien basal du bassin d'Autun. Cela autorise dorénavant à utiliser les reconstitutions paléoclimatiques et paléofloristiques de l'Autunien et de les comparer avec les événements identifiés dans le domaine marin de la même époque c'est-à-dire au passage Ghzélien terminal-Assélien**.

2.1 Un nouvel âge radiométrique pour le Jurassique supérieur

Une première tentative de datation a été menée sur une bentonite identifiée dans les forages Andra (Est du bassin de Paris, site de Bure) au sein de l'unité USC (formation des Marnes des Eparges) datée par les ammonites de la Zone à Plicatilis (Oxfordien moyen), sus-jacente à la couche cible du callovo-oxfordien (*Pellenard *et al.*, 1999 ; *Pellenard *et al.*, 2003). Ce travail a été réalisé et financé dans le cadre d'un partenariat scientifique et industriel avec l'Andra (*Pellenard, 2007). Une collaboration a été menée en 2005-2006 avec J.L. Paquette (Lab. Magma & Volcan, Clermont-ferrand) pour la datation U-Pb des zircons par les méthodes de dilution isotopique (ID-TIMS) et d'ablation laser *in situ* (ELA-ICP-MS). Malgré la recherche de zircons automorphes et l'utilisation de la typologie des zircons pour discriminer les différentes populations de zircons présentes (cf. *Guillot *et al.*, 2006), aucun des zircons datés (n>50) n'a fourni d'âge jurassique. Les différentes populations de zircons datées par ID-TIMS indiquent des âges variables compris entre 500 Ma et 1,3 Ga, alors que les âges $^{206}Pb/^{238}U$ les plus jeunes, obtenus par la méthode ELA-ICP-MS sur une population de zircons automorphes et allongés, ont donné un âge moyen de 308 ± 7 Ma (Fig. 52), soit un âge typique du magmatisme hercynien. Ce résultat négatif implique que pour cette bentonite, les zircons sont majoritairement détritiques ou ont été arrachés du substrat lors de l'explosion (xénoclaste). La recherche d'âge par la méthode ^{40}Ar-^{39}Ar sur sanidine a conduit aux mêmes conclusions. Il semble par conséquent que cette bentonite ait été partiellement remaniée (dépôt épiclastique) en dépit de la forte teneur en smectite identifiée (95%), qui tranche nettement par rapport à la signature minéralogique propre à l'encaissant (*Pellenard *et al.*, 1999 ; *Pellenard *et al.*, 2003). Les proportions non négligeables de quartz, d'illite (2%) ou de chlorite (1%) détectées en DRX, de même que les analyses ATD/ATG conduites (mélange de smectites de type beidellite et cheto), confirment que ce niveau a pu subir un certain mélange avec des sédiments détritiques.

En définitive, il ressort que l'examen attentif minéralogique et pétrographique (analyse de la fraction silteuse après élimination des argiles) des bentonites et tonsteins s'avère indispensable avant toute tentative de datation radiométrique à des fins géochronologiques. L'étude morphologique et typologique des cristaux de zircon bien qu'intéressante n'est pas suffisante.

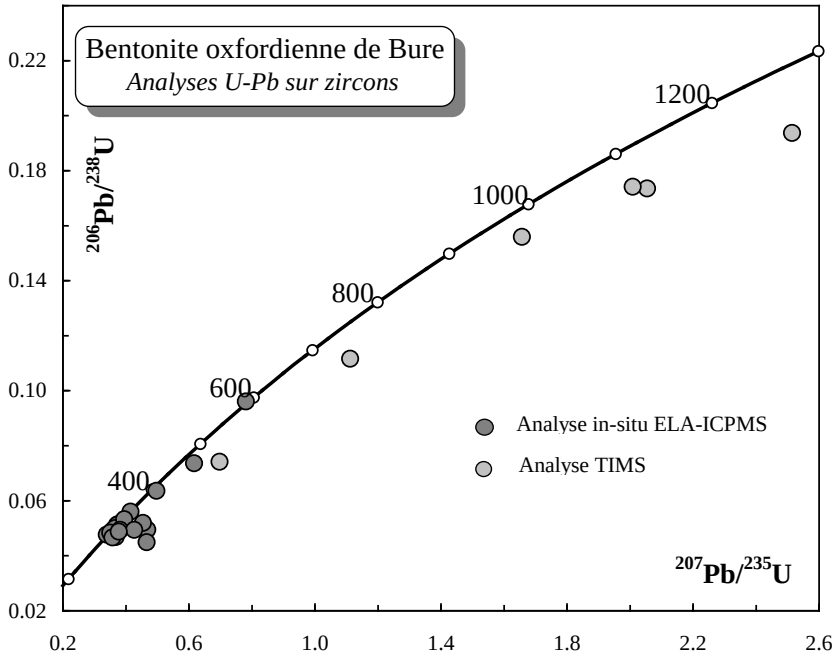


*Figure 52 : Diagramme Concordia de l'ensemble des résultats ID-TIMS et ELA-ICP-MS U-Pb zircon sur la bentonite oxfordienne des forages Andra (*Pellenard, 2007).*

La datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur sanidine de niveaux de bentonites préservées dans l'Altopiano di Asiago au NE de l'Italie (cf. partie 2 §2.1) a engendré une collaboration avec Sébastien Nomade et Hervé Guillou du LSCE et fait l'ojet de l'article **Pellenard *et al.*, (2013). La méthode $^{40}Ar/^{39}Ar$ (réacteur OSIRIS CEA Saclay, France) a été réalisée en chauffant par étapes 30 cristaux translucides de sanidine (<100 μm), triés au microscope binoculaire après lavage et séparations densimétriques, issus de 2 kg de la bentonite AB4 de la coupe de Kaberlaba (Fig. 33). Cette bentonite a été choisie en raison *i)* de la pureté du niveau rendant compte du caractère non remanié des cendres *ii)* du calage biostratigraphique établi à partir des faunes d'ammonites identifiées en-dessous et au-dessus du niveau permettant de s'assurer d'un âge fiable correspondant à la zone à Transversarium de l'Oxfordien moyen. Le spectre d'âge apparent obtenu pour les sanidines est parfaitement concordant et donne un âge plateau bien défini de 156,1 ± 0,89 Ma (2 σ). La calibration de l'échantillon a été réalisée à l'aide de standards AC (*Alder Creek sanidine*) et d'une valeur J définie, couplée à un modèle d'optimisation pour la constante de désintégration radioactive du ^{40}K, de façon à pouvoir comparer directement l'âge $^{40}Ar/^{39}Ar$ aux âges U-Pb de la littérature (Renne *et al.*, 2010 ; 2011).

L'âge calculé à 156,1 ± 0,89 Ma pour l'Oxfordien moyen (Z. à Transversarium) est particulièrement important car il existe très peu de points d'ancrage radiométriques bien définis biostratigraphiquement pour le Jurassique moyen-supérieur (cf. GTS 2004, 2012, 2016 ; Gradstein *et al.*, 2004, 2012 ; Ogg *et al.*, 2016). Pour le Jurassique moyen, des âges U-Pb proviennent de Colombie-Britannique, attribués au Bathonien supérieur (Pálfy, 2008) ainsi qu'à la limite Bathonien-Callovien dans le bassin de Neuquén en Argentine (Kamo & Riccardi, 2009). Aucun âge radiométrique précis

n'était disponible pour l'intervalle Oxfordien-Tithonien. Le modèle d'âge utilisé pour le Jurassique supérieur (GTS 2012 & 2016) est ainsi bâti sur quelques âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ provenant de basaltes tholéiitiques du Pacifique calibrés aux magnétochrons de la séquence M et aux faunes de radiolaires qui par interpolation ont fourni les âges numériques des étages Oxfordien et Kimméridgien (Gradstein *et al.*, 2012). Le premier âge radiométrique du Crétacé (Berriasien), utilisé dans ce modèle d'âge, est défini à partir des basaltes océaniques de l'océan Pacifique (Mahoney *et al.*, 2005). Le seul âge radiométrique bien ancré sur l'échelle biostratigraphique, correspond à une datation Re-Os à 154,1 ± 2,2 Ma (2σ) réalisé à Flodigarry (Ile de Skye, Écosse) sur les sédiments riches en matière organique de la limite Oxfordien-Kimméridgien (Selby, 2007).

En résumé, le modèle d'âge du Jurassique moyen-supérieur est principalement construit à partir de données radiométriques secondaires, de méthodes indirectes et d'interpolations mathématiques utilisant un modèle magnétostratigraphique basé sur le taux de renouvellement du plancher océanique hawaïen. Les durées établies reposent quant à elles sur des travaux récents de cyclostratigraphie (Boulila *et al.*, 2008a; 2010; Huang *et al.*, 2010a). L'âge de la limite Oxfordien-Kimméridgien est actuellement fixé à 157,3 ± 1,0 Ma (GTS 2012 & GTS 2016), alors qu'il était de 155,6 ± 4,0 Ma pour les précédentes versions (GTS 2004 et GTS 2008) en raison d'ajustements liés aux nouvelles données cyclostratigraphiques disponibles (Gradstein *et al.*, 2012). L'âge que nous proposons de 156,1 ± 0,89 Ma pour l'Oxfordien moyen (Z. Transversarium), cohérent avec l'âge Re-Os de 154,1 ± 2,2 Ma à la limite Oxfordien/Kimméridgien (Z. Pseudocordata/Z. Baylei), se situe ainsi en dehors des limites basales et sommitales de la biozone à Transversarium fixées à 160,09 ± 1,0 Ma (2σ) et 159,44 ± 1,0 Ma (2σ), interpolées à partir des limites d'étage de l'Oxfordien (Fig. 53). Il reste compatible avec les limites de l'Oxfordien (163,5 ± 1,1 Ma et 157,3 ± 1,0 Ma) proposées dans la GTS 2012 si les incertitudes maximales sont prises en compte. L'âge que nous proposons rend toutefois compte d'un meilleur ajustement avec les valeurs numériques proposées pour la base (161,2 ± 4,0 Ma) et le sommet (155,6 ± 4,0 Ma) de l'Oxfordien établies dans la GTS2004 et GTS2008, où les limites proposées étaient 2 Ma plus jeunes. Récemment de nouvelles datations radiométriques du bassin de Neuquén (Argentine) ont été proposées pour la limite Jurassique/Crétacé. Conformément à l'âge Oxfordien que nous proposons, ces données remettent en cause le modèle d'âge actuel du Jurassique supérieur et proposent que la valeur numérique de la limite Jurassique/Crétacé soit déplacée et rajeunie de 5 Ma, la limite actuelle étant fixée à 145,5 ± 0,8 Ma (Vennari *et al.*, 2014 ; Lena *et al.*, 2018).

La datation radiométrique précise $^{40}Ar/^{39}Ar$ d'une bentonite de l'Oxfordien moyen, fournit ainsi le premier âge numérique fiable actuellement disponible pour l'échelle de temps du Jurassique supérieur. Ce nouveau point d'ancrage précis peut être utilisé pour ancrer la cyclostratigraphie flottante et la magnétostratigraphie, contribuant ainsi à l'amélioration des modèles d'expansion des fonds océaniques pacifiques. Ce travail pose des questions sur la validité de l'actuelle échelle des temps proposée pour le Jurassique supérieur (GTS 2012 ; 2016) qui, en

accord avec les récentes données géochonologiques du bassin de Neuquén, semble proposer des limites d'étages et de systèmes trop vieilles de 2 à 5 Ma.

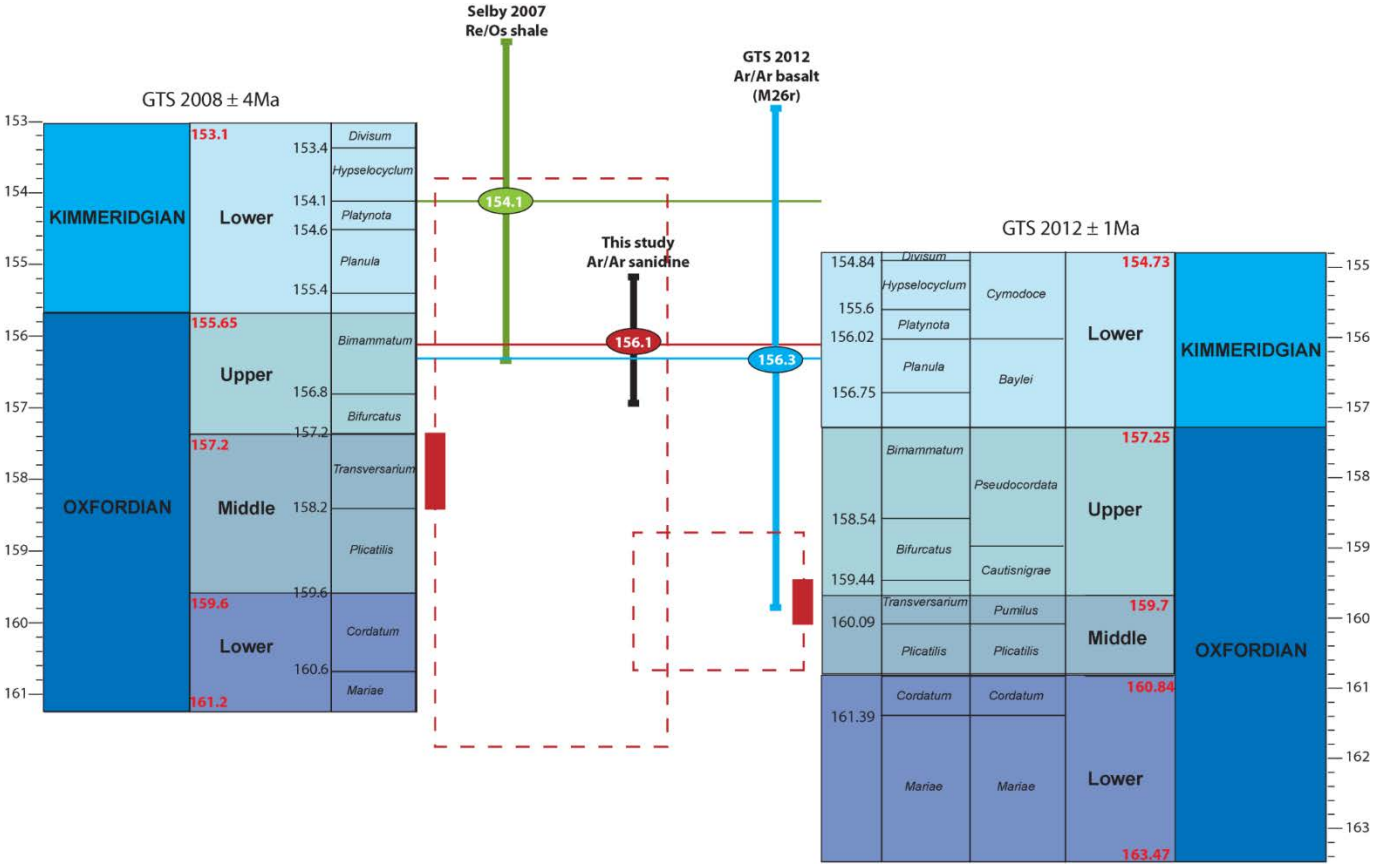


Figure 53 : Position du nouvel âge $^{40}Ar/^{39}Ar$ (rouge) issu de la bentonite AB4 incluant la marge d'erreur 2σ (trait noir) sur les échelles de temps proposées pour le Jurassique supérieur (GTS 2004/2008 et GTS 2012/2016). L'unique point radiométrique $^{40}Ar/^{39}Ar$ utilisé pour le modèle d'âge de la GTS daté du Kimméridgien (Zone à Baylei) par interpolation avec le magnétochron M26r, est reporté avec sa marge d'erreur en bleu. L'âge Re-Os de la limite Oxfordien-Kimméridgien incluant la marge d'erreur est reporté en vert. Les marges d'erreur proposées pour les différentes versions de la GTS (4 Ma pour la GTS 2004/2008 et 1 Ma pour la GTS 2012/2016) sont reportées en pointillets rouges pour la zone à Transversarium.

2.2 Calibrage numérique de l'Autunien inférieur dans le bassin d'Autun

L'absence de marqueurs biostratigraphiques robustes et précis dans les séries continentales du Carbonifère-Permien a généré une nomenclature stratigraphique régionale complexe, spécifique aux bassins continentaux ouest-européens, utilisant une terminologie lithostratigraphique peu précise (« Stéphanien A, B, C », « Autunien », « Saxonien », « Rotliegend », « Zechstein », « Thuringien »…) associé à un contenu floristique (macroflore, spores et pollens) et faunistique (insectes, crustacés, amphibiens…) fortement inféodé aux environnements de dépôts, limitant de fait leur fiabilité stratigraphique (Heckel & Clayton, 2006 ; Menning *et al.*, 2006 ; McCann, 2008). Ainsi, les séries sédimentaires des différents bassins et sous-bassins continentaux carbonifères-permiens restent difficiles à corréler d'un bassin à l'autre, empêchant les reconstitutions paléogéographiques et

paléoclimatiques à plus grande échelle (Tabor & Poulsen, 2008). La nécessité de fournir des âges radiométriques précis pour ces séries sédimentaires est d'autant plus pertinente que les évolutions paléoclimatiques affectant la transition Carbonifère-Permien sont particulièrement importantes dans un contexte de transition climatique *icehouse* à *greenhouse* associée à l'augmentation de la pCO_2 atmosphérique, à l'aridification progressive du climat au Permien et aux conséquences majeures sur les changements biotiques (Montañez *et al.,* 2007).

La présence de nombreux niveaux de cendres altérés en tonsteins dans le bassin d'Autun (cf. partie 2 §2.3), offre l'opportunité de dater précisément la série autunienne. En dépit de leur reconnaisssance par les géologues miniers et académiques depuis plus de 40 ans (*i.e.* Doubinger & Elsass 1975), ces niveaux n'avaient jamais fait l'objet de datations radiométriques. Une colloboration a ainsi été menée avec Georges Gand qui travaille sur le bassin d'Autun depuis de nombreuses années, ce qui a facilité la reconnaissance des tonsteins dans différentes « couches bitumineuses » du bassin. Pour l'heure, nous nous sommes concentrés sur l'Autunien inférieur où plusieurs tonsteins ont été identifiés et caractérisés par DRX et ICP-AES et ICP-MS (*Glé *et al*., 2014). La datation des zircons, préalablement triés au laboratoire Biogéosciences, a été réalisé par Mark Schmitz (Isotope Geology Laboratory, Boise University) par la méthode CA-ID-TIMS U-Pb sur monograin de zircons. Cette étude a été valorisée récemment par la publication **Pellenard *et al.*, (2017) à *Gondwana Research*.

La série autunienne du bassin d'Autun, qui peut atteindre plus de 1000 m d'épaisseur localement, a défini historiquement le stratotype de l'Autunien, considéré comme la référence de la base du Permien pour les séries continentales d'Europe de l'Ouest (**Gand *et al.,* 2017). Aujourd'hui l'Autunien est considéré comme un sous-étage régional pour le domaine européen (Heckel & Clayton 2006 ; Menning *et al*., 2006 ; McCann 2008). Il est divisé en Autunien inférieur et supérieur et plusieurs formations contenant des « couches bitumineuses » particulièrement riches en matière organique, exploitées du milieu du 19ème siècle jusqu'au milieu du 20ème, et ayant servi de niveaux repères lors des exploitations du bassin (Fig. 54). Les datations réalisées ont été effectuées sur 4 tonsteins parmi les 14 niveaux identifiés, en prenant en compte les caractéristiques minéralogiques et géochimiques de chaque niveau de façon à s'affranchir de toute contamination éventuelle. Ces tonsteins datés sont positionnés respectivement dans la Formation d'Igornay (environ 23 m sous la « couche bitumineuse d'Igornay »), au sein de la couche bitumineuse de Lally et au sein de la couche bitumineuse de Muse (Fig. 54).

Les âges U-Pb mesurées sur plusieurs cristaux ($4<n<6$) ne montrent pas d'écart d'âges significatif pouvant être attribué à des cristaux hérités ou à un remaniement au sein d'un même horizon et présentent des moyennes avec des marges d'erreur très faibles (2σ <0,4 Ma en propagation d'erreur totale). La répartition des âges est parfaitement concordante avec la position stratigraphique des tonsteins dans la pile sédimentaire (Fig. 54).

Ces nouvelles datations U-Pb de la série autunienne permettent pour la première fois 1) de calibrer l'Autunien inférieur avec les étages marins de références (Gzhélien et Assélien) et 2) de positionner très précisément la limite Carbonifère-Permien datée à 298,9 ± 0,15 Ma (GTS 2012/2016 ; Ogg et al., 2016) **au sein des dépôts autuniens du bassin d'Autun**, le tonstein daté dans la couche de Lally ayant lui-même fourni un âge très précis de 298,91 ± 0,08 Ma.

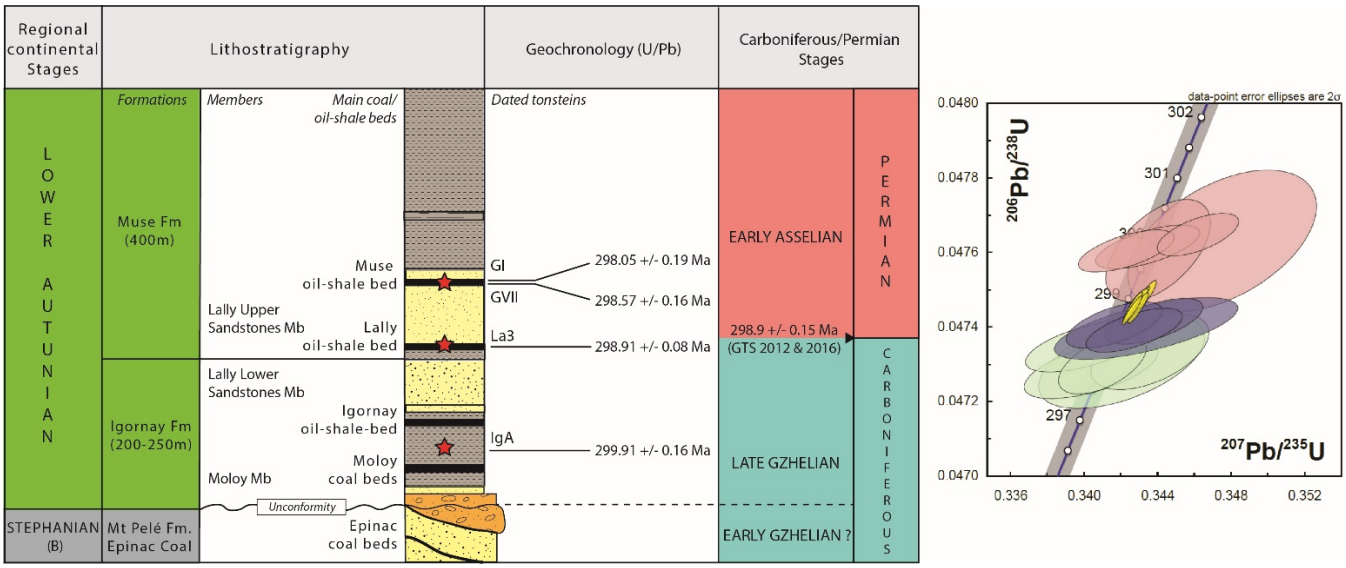


*Figure 54 : Modèle chronostratigraphique pour l'Autunien inférieur réalisé à partir des datations CA-ID-TIMS U-Pb effectuées sur les tonsteins des formations d'Igornay et de Muse (Bassin d'Autun, France, **Pellenard et al., 2017).*

Ce travail permettra d'utiliser à l'avenir les données paléoenvironnementales et paléontologiques (flore et faune) du bassin d'Autun (et des bassins permo-carbonifères voisins) pour des comparaisons régionales et globales. Il remet au devant de la scène internationale un « étage » régional longtemps discuté en raison des difficultés à définir correctement ses limites (e.*g.* Broutin *et al.*, 1999). **Les nouveaux âges isotopiques fournis, associés aux améliorations envisagées du cadre biostratigraphique, permettent de proposer l'Autunien comme une référence fiable des séries continentales pour l'Europe occidentale** (cf. Schneider *et al.*, 2017). Si l'Autunien débute bien dans le Carbonifère sommital (fin du Ghzélien), comme proposé par plusieurs auteurs (cf. Heckel & Clayton 2006), il n'est dorénavant plus acceptable de considérer l'Autunien dans sa globalité comme étant un équivalent des étages régionaux terminaux du Pennsylvanien et contemporain du Ghzélien comme proposé par Wagner & Álvarez-Vázquez (2010) sur la base des données paléobotaniques. **La majeure partie de l'Autunien est donc d'âge permien (Assélien)**. La datation de nouveaux tonsteins dans l'Autunien supérieur permettrait à l'avenir de préciser les limites supérieures de cet étage régional.

3. Stratigraphie intégrée du passage Jurassique moyen-supérieur

Le bassin subalpin, structuré au cours du Mésozoïque, et particulièrement subsident au cours de l'intervalle Bathonien supérieur-Oxfordien moyen, constitue l'un des rares bassin où le passage Jurassique moyen – Jurassique supérieur est continu. La sédimentation s'exprime par une épaisse série marneuse hémi-pélagique, la Formation des « Terres-Noires » (Artru, 1972 ; Tribovillard 1988 ; de Graciansky *et al.*, 1999 ; *Pellenard, 2003 ; *Pellenard *et al.*, 2005). Dans l'optique de proposer un GSSP pour la base de l'Oxfordien, un vaste chantier impliquant de nombreux spécialistes a été mené ces dernières années sur certaines coupes du bassin subalpin dans une démarche intégrée de dynamique des bassins sédimentaires, associant de nombreuses méthodes stratigraphiques : biostratigraphie de différents groupes fossiles, cyclostratigraphie, chimiostratigraphie. Ce travail a permis de montrer l'efficacité de coupler les différentes approches dans un intérêt stratigraphique commun, afin d'être le plus précis possible sur la définition d'une limite d'étage. Au-delà de cet aspect purement stratigraphique, les études menées ont permis de poser des questions fondamentales sur le remplissage du bassin, la modalité d'expression des cycles orbitaux dans les Terres Noires, l'enregistrement du cycle du carbone et des variations paléoenvironnementales au cours d'une période perturbée que constitue la transition Jurassique moyen-supérieur (MLJT cf. partie 1 §2.3).

Cet axe que j'ai pu conduire en équipe, a fait l'objet d'une excursion internationale en 2013 avec la sous-commission internationale du Jurassique (ISJS) (*Pellenard *et al.,* 2013) et d'une publication à Volumina Jurassica (*Pellenard *et al.*, 2014b). Ces travaux ont notamment permis de proposer que les coupes de Thuoux, Saint-Pierre d'Argençon et Lazer soient de nouveau discutées comme de potentielles coupes de références pour un GSSP Oxfordien (Ogg *et al.,* 2016). En effet, dans les bassins de l'Europe occidentale, la transition Jurassique moyen-supérieur est fréquemment marquée par des hiatus ou des niveaux condensés (*e.g.* Dromart *et al.,* 2003a; Rais *et al.*, 2007). La rareté des successions sédimentaires continues, permettant d'établir une biostratigraphie précise notamment à partir des ammonites, a rendu complexe le choix d'une coupe de référence mondiale pour définir la limite Callovien-Oxfordien. Parmi les choix possibles, les coupes de Savournon et de Thuoux du bassin subalpin avaient été proposées dès 1993, mais n'avaient pas fait l'objet d'un travail stratigraphique suffisamment précis et diversifié tel qu'il est préconisé aujourd'hui pour un GSSP (Remane *et al.,* 2006). Une alternative a été proposée depuis dans le Dorset (Weymouth, Angleterre) sur les coupes de Ham Cliff à proximité de Redcliff Point au sein de la Formation d'Oxford Clay, où les sections beaucoup plus condensées montrent de nombreuses ammonites et des biohorizons associés encadrant la limite callovien-oxfordienne (Page *et al.*, 2009 ; Meléndez & Page, 2015). Toutefois ces affleurements ne sont pas pérennes (zone d'arrachement en bord de falaise) et la stratigraphie y est mal exprimée.

Les études conduites dans le bassin subalpin ont permis d'établir une biozonation des ammonites extrêmement précise sur les coupes de Thuoux, Saint-Pierre d'Argençon et plus récemment de Lazer à partir des travaux de Dominique Fortwengler et Didier Marchand (*e.g.* Fortwengler, 1989 ; Fortwengler

et al., 1997). La limite Callovien-Oxfordien a pu ainsi être positionnée très précisément dans de nombreuses coupes du bassin subalpin (Figs. 55 & 56).

Figure 55 : Position de la limite Callovien-Oxfordien dans les Terre Noires du bassin subalpin à Thuoux (photo de gauche) et Saint-Pierre d'Argençon (photo de droite).

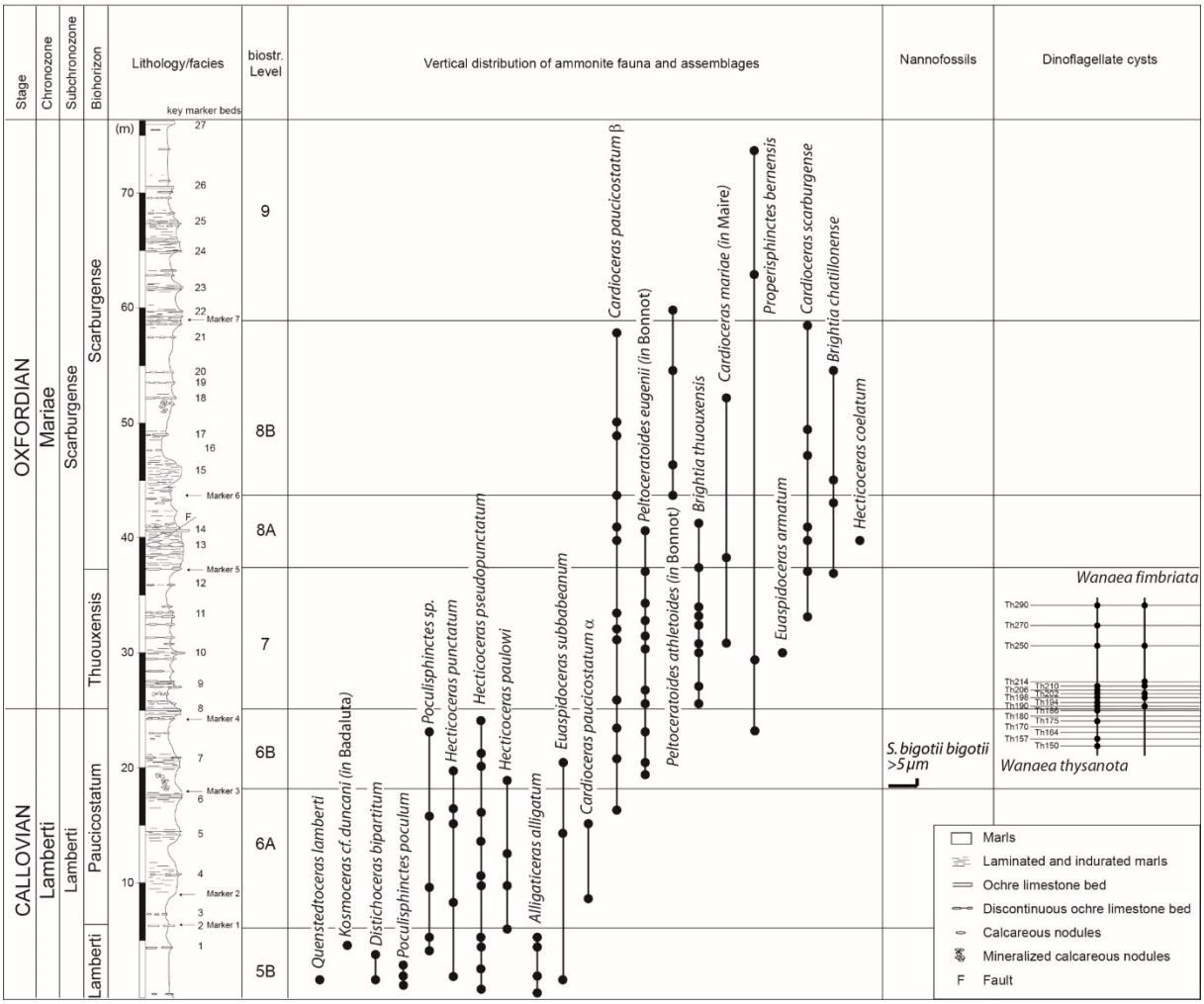


*Figure 56 : Lithologie détaillée et biostratigraphie basée sur les ammonites, les nannofossiles calcaires et les dinoflagélés de la coupe de Thuoux permettant de positionner très précisément la limite Callovien-Oxfordien en vue d'établir le GSSP oxfordien dans le bassin subalpin (**Pellenard et al., 2014b).*

Du point de vue des ammonites, la limite est définie par une modification importante des assemblages spécifiques de Cardioceratinae, Hecticoceratinae et Peltoceratinae avec l'apparition notable de l'espèce *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* qui définit le premier biohorizon à Thuouxensis (zone à Mariae) de l'Oxfordien (Fig. 56). La limite est également précisée par l'apparition de l'espèce de nannofossile *Stephanolithion bigotii bigotti* >5µm dans le dernier biohorizon du Callovien et l'apparition de l'espèce de dinoflagellé *Wanaea Fimbriata* immédiatement au dessus de la limite (Fig. 56).

Les analyses géophysiques (susceptibilité magnétique : SM ; gamma-ray spectral de terrain : GRS) conduites à très haute résolution montrent des cyclicités particulièrement nettes et comparables dans les marnes relativement homogènes des Terres Noires. Elles correspondent à l'expression des cycles de la petite excentricité à 100 ka et potentiellement de l'obliquité conformément aux cyclicités reconnues à plus grande échelle pour l'Oxfordien inférieur et moyen des Terres Noires (Boulila *et al.*, 2008a, 2010).

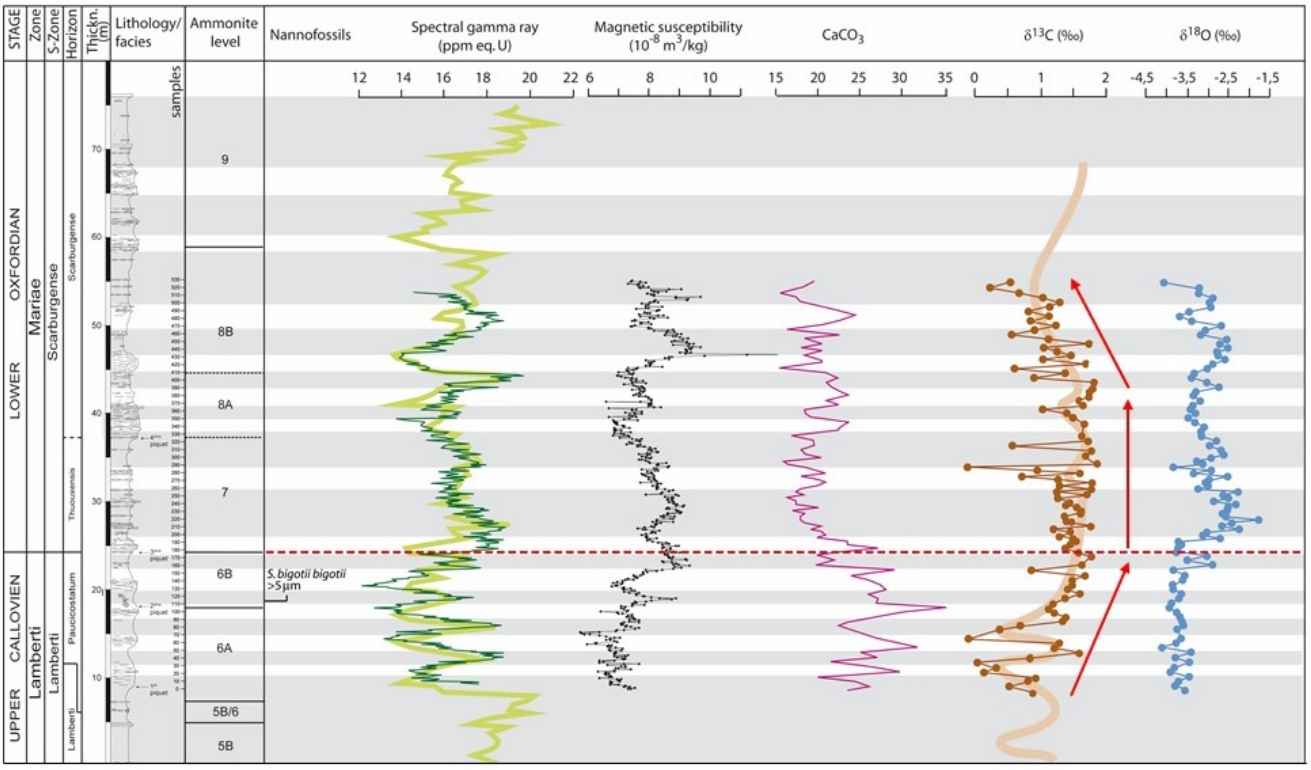


Figure 57 : Etude multiproxies incluant le gamma-ray spectral, la susceptibilité magnétique, la teneur en $CaCO_3$ et les isotopes du carbone et de l'oxygène sur la phase carbonatée sur la coupe de référence de Thuoux candidate pour le GSSP de l'Oxfordien.

Les données isotopiques réalisées à haute-résolution sur le carbone ($\delta^{13}C_{carb}$) et l'oxygène ($\delta^{18}O$) peuvent également être utilisées comme éléments de corrélation à l'échelle du bassin et comparées avec les données du bassin de Paris (*Pellenard *et al.*, 2014c). La caractéristique principale se marque par

une augmentation de 1,5 ‰ du $\delta^{13}C_{carb}$ à la fin du Callovien supérieur suivie d'un plateau et d'une légère baisse au cours de l'Oxfordien inférieur (Fig. 57). Cette tendance est observée sur plusieurs coupes du bassin subalpin et a été documentée dans d'autres sections et forages en France ainsi qu'en Suisse. Le signal isotopique du carbone semble ainsi pouvoir être utilisé comme marqueur auxiliaire de la limite Callovien-Oxfordien dans le bassin subalpin, probablement dans une grande partie de l'Europe occidentale voire à une échelle plus globale (cf. *Carmeille *et al.*, 2018). Les fluctuations observées à plus haute fréquence également corrélées entre les coupes du bassin subalpin sont vraisemblablement liées au forçage orbital, de même que les variations du TOC et d'argilosité mesurées par GRS et SM. Elles pourraient être en lien avec les apports continentaux (*runoff*) et la productivité primaire du bassin. Dans ce type de modèle, le lessivage continental et les processus d'oxydation/préservation de la matière organique pourraient ainsi être expliqués par les cycles astronomiques de haute fréquence (précession et/ou obliquité).

En résumé, nous montrons que les coupes du bassin subalpin (Thuoux, Lazer) répondent à un ensemble de critères stratigraphiques qui permettrait de définir le GSSP Oxfordien dans le Sud-Est de la France. Le bassin subalpin permet également une préservation remarquable de l'évolution du cyle du carbone à la transition Callovien-Oxfordien (cf. *Louis-Schmidt *et al.*, 2007 ; *Pellenard *et al.*, 2014c). Cela permettrait d'envisager à l'avenir une courbe de référence plus complète dans l'évolution du cycle du carbone (C_{org} et C_{carb}) pour le Jurassique moyen/supérieur (*i.e.* Callovien inférieur à Oxfordien supérieur), en raison de la continuité optimale des dépôts, de la préservation du signal isotopique et des possibilités de dater très précisément les dépôts par les approches biostratigraphique et cyclostratigraphique.

PROJETS DE RECHERCHE

Mes projets de recherche à court et moyen terme s'inscrivent dans la continuité des 3 axes de recherche présentés, intimement connectés les uns aux autres et visant à répondre à des problématiques scientifiques posées sur les environnements anciens (anté-Cénozoïque). Le volet stratigraphique *via* la datation radiométrique de bentonites et tonsteins me tient à cœur, car la nécessité d'améliorer le cadre temporel des séries sédimentaires est l'unique clé permettant pour notre communauté d'aller plus loin dans la compréhension des processus, des couplages facteurs externes-internes et de la corrélation d'événements. En parallèle, la reconnaissance d'horizons volcaniques permet de documenter le volcanisme explosif des séries anciennes et de le mettre en regard de l'activité magmatique plus globale. Si les liens volcanisme-climat sont largement étudiés et relativement bien documentés pour le quaternaire et l'actuel, ces relations sont encores balbutiantes pour les époques plus anciennes, ce qui constituera un volet plus original de mes recherches à venir. Enfin, l'utilisation des minéraux argileux en sédimentologie reste pour moi un outil pertinent et finalement original quand il est couplé avec d'autres marqueurs notamment géochimiques. Une problématique que je souhaite consolider dans les prochaines années sera la compréhension des processus de l'altération continentale et son impact sur le remplissage des bassins sédimentaires et la dynamique climatique.

1. Vers une amélioration de l'échelle des temps géologiques

J'envisage de travailler sur deux périodes de temps qui, pour des raisons différentes, nécessitent un nouveau calibrage temporel :

1) le Jurassique supérieur-Crétacé inférieur est probablement l'intervalle de temps où les incertitudes sont les plus importantes (4 Ma) selon la GTS 2004/2008, malgré la réduction des incertitudes (0.8 à 1.4 Ma de l'Aalénien au Thitonien) proposées dans la dernière version de la GTS 2012/2016 (Fig. 58). De nouveaux âges avancés pour le Tithonien et le Crétacé inférieur à partir de la datation de bentonites du bassin de Neuquén (Vennari *et al.*, 2014 ; Aguirre-Urreta *et al*., 2015 ; 2017 ; Lena *et al*., 2018) confortent l'idée que le modèle d'âge proposé pour le Jurassique supérieur, extrapolé à partir des modèles d'expension des fonds océaniques du Pacifique et de la séquence magnétique M, est probablement à revoir (Ogg *et al.*, 2016). Un décalage de 3 à 5 Ma des limites d'étages vers des âges numériques plus jeunes pourrait être envisagé.

2) La transition Carbonifère-Permien est bien datée par de nombreux âges U-Pb, permettant d'atteindre une résolution temporelle inférieure à 0,5 Ma (Fig. 58), avec des précisions d'âges qui, grâce à la technique CA-ID-TIMS sur zircon, avoisinent celles estimées par cyclostratigraphie, c'est à dire inférieures à 100 ka. En revanche, si les séquences marines sont très bien datées par les datations U-Pb

et calibrées par la biostratigraphie des conodontes, notamment les séries d'Oural du Sud et du bassin du Donetz (Schmitz & Davydov, 2012), les séries continentales sont quant à elles mal contraintes, en particulier pour les séries sédimentaires des bassins ouest-européens. Cela ne permet pas à l'heure actuelle d'envisager des comparaisons précises entres les domaines marins et continentaux.

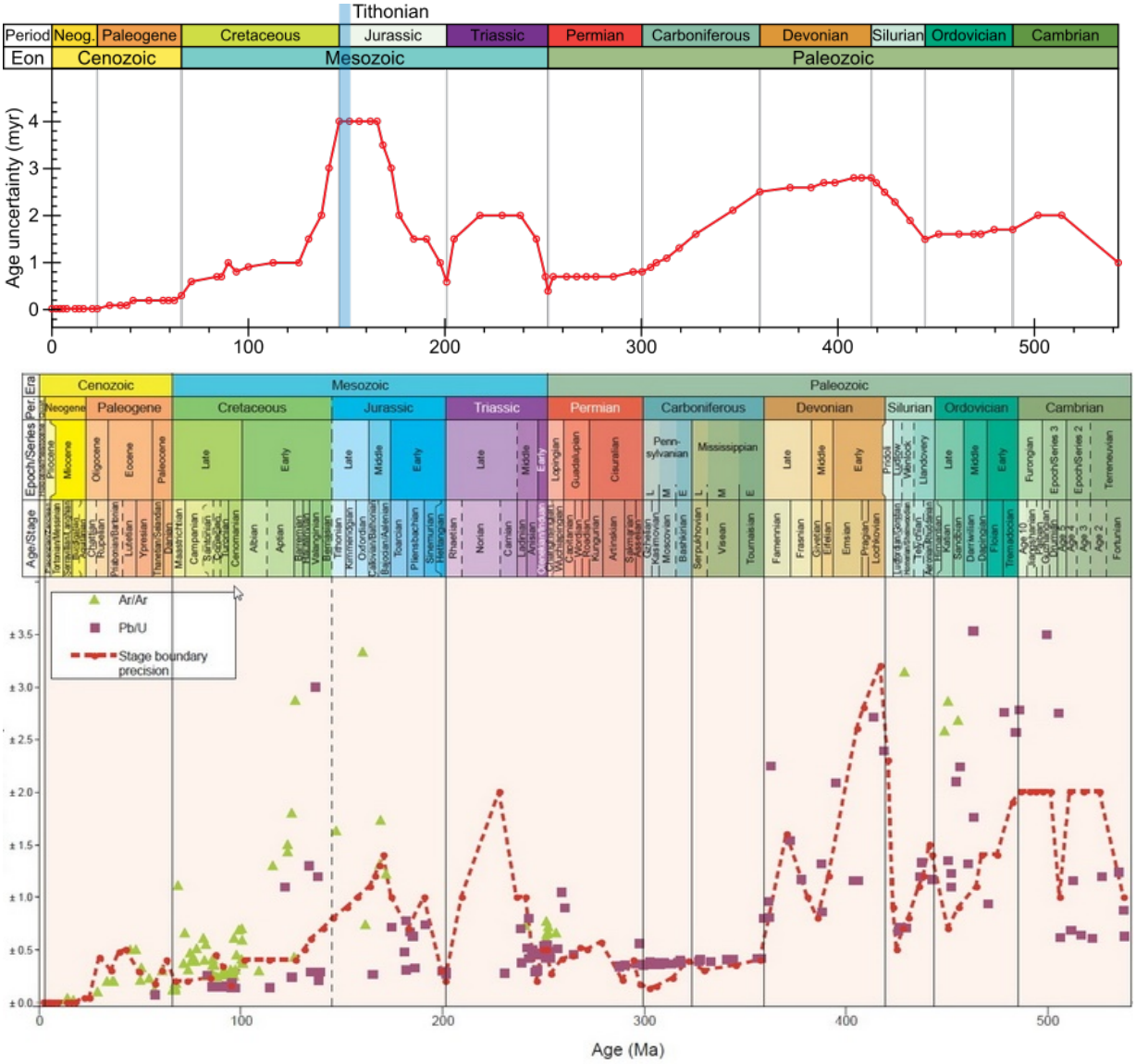


Figure 58 : Incertitudes sur les âges numériques de l'échelles des temps du Phanérozoïque. En haut, version de la GTS 2004/2008 (Hinnov & Ogg, 2007), en bas, version de la GTS 2012/2016 (Gradstein et al., 2012 ; Ogg et al., 2016).

1.1. Une meilleure calibration du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur

"*Geochronology of the Jurassic Time: status in 1984. The specialists of the Jurassic stratigraphy and the field geologists in general have a major role to play in this research. They have to found in marine sequence volcanic flows, bentonites, tuffs or glauconies. These rocks, after the necessary preliminary study and choice, will be welcome in many geochronological laboratories to calibrate the Jurassic sequence and build a tool presently non available for any geological application in this specific portion of the Time Scale*" (Odin, 1984).

Plus de 30 ans après, cet appel reste particulièrement vrai pour le Jurassique supérieur, l'une des périodes de l'histoire du Phanérozoïque les plus mal calibrée par les âges radiométriques (Pálfy, 2008). La base du Jurassique a été précisément datée à -201,36 ±0,17 Ma, par des âges U-Pb recalibrés (traceurs EARTHIME) issus de niveaux de cendres encadrant la limite Trias-Jurassique (Schoene *et al.*, 2010 ; Ogg *et al*., 2016). La limite supérieure du système est aujourd'hui extrapolée à -145,7 ±0,8 Ma, à partir du modèle d'expansion des fonds océaniques du Pacifique et d'âges radiométriques mesurés sur basaltes et placée dans le milieu du Chron M19n à partir de l'explosion de l'espèce *Calpionella alpina* (base de la zone B des Calpionelles ; Ogg *et al*., 2016). Avec une durée totale de 55,7 Ma le Jurassique présente des durées d'étages très contrastées allant de 2 Ma pour l'Hettangien et le Bajocien à 9,5 Ma pour le Toarcien. Des trois sous-systèmes, le Jurassique inférieur (Lias) représente dorénavant pratiquement la moitié du Jurassique (27,2 Ma), tandis que le Jurassique moyen dans son ensemble (4 étages) est à peine plus long (11,1 Ma) que le Toarcien. La réévaluation depuis plus de 20 ans des durées et âges numériques des limites d'étages et sous-système du Jurassique est principalement liée aux travaux de cyclostratigraphie, couplé à l'amélioration des modèles magnétostratigraphiques, l'utilisation des courbes de Sr et la réévaluation d'âges radiométriques. Par exemple l'étage Oxfordien correspond actuellement à une durée de 6 Ma (±1.1Ma) dont la première biozone d'ammonite (Zone à Mariae) correspond à elle seule à 2 Ma, alors qu'elle était estimée précédemment à 0,6 Ma (Boulila *et al*., 2008a). Les biais de corrélation entre les faunes d'ammonites liés au provincialisme entre les différentes provinces paléobiogéographiques (par exemple entre les domaines téthysiens et boréaux au Jurassique supérieur) induisent toutefois de nombreux ajustements biostratigraphiques et des incertitudes sur les modèles d'âge. Si certaines périodes présentent des points d'ancrage numériques fiables (Hettangien, Sinémurien, Toarcien) en raison de niveaux de cendres datés et calés précisément par la biostratigraphie, d'autres comme le Jurassique moyen et supérieur demeurent encore fortement dépendantes de méthodes indirectes et d'interpolations complexes (Gradstein *et al*., 2012 ; Ogg *et al.,* 2016). Ces modèles d'âges sont pourtant fondamentaux pour comprendre les relations de cause à effets entre les événements géodynamiques comprenant les crises volcaniques, les évolutions climatiques et les crises biologiques. Les âges radiométriques précis de la limite Trias/Jurassique couplés aux données biostratigraphiques et cyclostatigraphiques permettent par exemple de démontrer le synchronisme entre l'activité de la province magmatique du CAMP (*Central Atlantic Magmatic Province*) datée autour de -201Ma, les

événements paléoenvironnementaux de la limite (refroidissement, régression, perturbation du cycle du carbone) et l'extinction de masse du passage Trias/Jurassique (Nomade *et al.,* 2007 ; Deenen *et al.*, 2010 ; Schoene *et al.,* 2010 ; Blackburn *et al.,* 2013; Fujisaki *et al.,* 2018).

Dans ce contexte, une de mes priorités sera l'amélioration du cadre temporel du Jurassique moyen et supérieur. Cela passera d'une part par l'obtention de nouveaux âges radiométriques et d'autre part par l'estimation précise de durées à partir de l'identification de cycles orbitaux enregistrés dans les sédiments, notamment à partir du cycle de grande excentricité de 405 ka, stable au cours du temps (Laskar *et al.,* 2004). J'envisage ainsi un travail fin d'identification et de caractérisation de niveaux de cendres et de bentonites couplé à des datations précises en combinant les méthodes U-Pb CA-ID-TIMS sur zircons et $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur sanidine.

Plusieurs chantiers sur le Jurassique supérieur seront par conséquent menés dans les prochaines années, certains étant en cours de réalisation :

(1) Datation des bentonites de l'Oxfordien : les horizons de bentonite identifiés sur l'Ile de Skye sont actuellement en cours de datation en collaboration avec Sébastien Nomade (LSCE). Un âge de 157,15 +/- 0,7 Ma (2σ) (standard recalibré FCs à 28,294 Ma et constante de désintégration de Renne *et al*., 2011) a pu être mesuré sur 9 cristaux de sanidine sur la bentonite B1 appartenant à la Zone à Densiplicatum/Plicatilis (Fig. 33). Cet âge est parfaitement cohérent avec le niveau daté à 156,1 ± 0,89 Ma de la Zone à Transversarium en Italie (**Pellenard *et al.,* 2013) et la datation Re-Os à 154,1 ± 2,2 Ma (2σ) réalisée à Flodigarry quelques kilomètres plus au nord sur à la limite Oxfordien-Kimméridgien (Selby, 2007). Le travail doit être poursuivi sur les autres niveaux de l'Ile de Skye. Une collaboration avec Urs Schaltegger (Univ. Genève) est envisagée pour confirmer les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ avec des âges U-Pb CA-ID-TIMS. En parallèle une collaboration sera ménée avec Richard Batchelor (Univ. St Andrews, Ecosse) sur la caractérisation géochimique (REE des apatites) et isotopique (Sr et Nd) des bentonites de l'Ile de Skye et plus généralement sur la reconnaissance et datations de bentonites jurassiques d'Ecosse. Des tentatives d'âges Re-Os pourraient également être envisagées en partenariat avec Dave Selby (Univ. Durham).

(2) De potentiels niveaux de bentonites sont identifiés au Tithonien dans le Rosso ad Aptici des coupes de la Breggia (Suisse), datés par les nannofossiles de la biozone NJT16a (base du Tithonien). Une collaboration est actuellement menée avec Daniel Bernoulli pour la caractérisation de ces niveaux, avec l'aide d'Elisabetta Erba pour les nannofossiles et Ann Hirt pour le paléomagnétisme. Les datations U-Pb CA-ID-TIMS sur les potentiels zircons préservés pourront être effectuées au laboratoire de géochronologie de Genève avec Urs Schaltegger.

(3) Un projet de caractérisation et datation radiométrique de bentonites du Tithonien du bassin de Neuquén dans la haute chaîne andine (Fig. 59), couplé à une étude cyclostratigraphique des dépôts est

envisagé, en collaboration avec Mathieu Martinez (Rennes), Beatriz Aguirre-Urreta (Buenos Aires) et Urs Schaltegger (Univ. Genève). L'objectif est d'établir de nouveaux âges radiométriques pour le Jurassique supérieur en particulier pour le Tithonien et de coupler les âges numériques au calage astronomique des séries sédimentaires que nous envisageons d'obtenir par différents paramètres géophysiques (SM) et géochimiques (rapport Si/Ca par XRF). En parallèle des analyses isotopiques du C_{org} seront envisagées pour établir et calibrer une courbe chimiostratigraphique du Jurassique supérieur du domaine andin. Cela permettra notamment de réaliser des corrélations avec le domaine téthysien, compte tenu du fait que le provincialisme important à cette époque ne permet pas d'utiliser simplement les faunes d'ammonites ou les calpionelles pour des comparaisons biostratigraphiques (Riccardi, 2008 ; Vennari *et al.*, 2014).

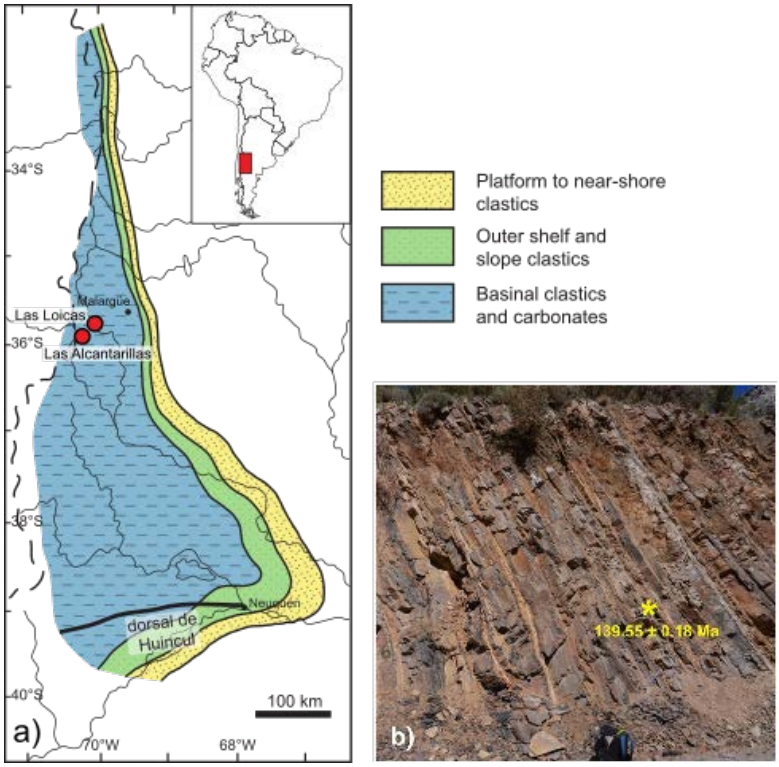


Figure 59 : a) Bassin de Neuquén (Argentine) et b) vue de la coupe de Las Loicas présentant des niveaux de bentonites. L'un d'eux a été récemment daté à la base du Berriasien (Vennari et al., 2014).

Le Crétacé inférieur présente également peu de datations radiométriques fiables et bien calées dans les échelles biostratigraphiques en vigueur, à la différence du Crétacé supérieur (cf. Meyers *et al.*, 2012 ; Sageman *et al.*, 2014). Le cadre géochronologique du Crétacé inférieur est également construit à partir d'interpolations basées sur 1) des âges radiométriques $^{40}Ar/^{39}Ar$ recalibrés du plancher océanique du Pacifique (cf. Mahoney *et al.*, 2005), couplés aux anomalies magnétiques de la séquence M (Jurassique supérieur - Barrémien) permettant de produire un modèle d'âge basé sur les vitesses d'expansion du plancher océanique (Gradstein *et al.*, 2012) ; 2) des durées de magnétochrons de la séquence M établies par les données cyclostratigraphiques du Berriasien-Aptien de la Formation

Maiolica d'Italie centrale (Sprovieri *et al.*, 2006) ; 3) des âges radiométriques de la base de l'Albien et base du Cénomanien, couplés aux données biostratigraphiques et cyclostratigraphiques du bassin subalpin et d'Italie (*e.g.* Selby *et al.*, 2009 ; Huang *et al.*, 2010 ; Gale *et al.*, 2011). Ce modèle d'âge est actuellement remis en cause par plusieurs études récentes utilisant des âges précis U-Pb du bassin de Neuquén (Vennari *et al.*, 2014 ; Aguirre-Urreta *et al.*, 2015 ; Schwarz *et al.*, 2016).

Il semble alors nécessaire de fournir de nouveaux âges radiométriques qui puissent être précisément calés dans l'échelle biostratigraphique du Crétacé inférieur en couplant ces âges avec une approche cyclostratigraphique. Le bassin subalpin serait particulièrement propice pour ce travail, puisque des niveaux de bentonite ont été identifiés pour l'intervalle Aptien-Albien, mais n'ont pas fait l'objet de datations numériques à ce jour (Dauphin, 2002 ; Beaudoin *et al.*, 1997 ; 2003). C'est également le cas pour la bentonite du Valanginien (*Fesneau *et al.*, 2009). Ces séries sédimentaires sont très bien datées par les ammonites et corrélées aux biozones de nannofossiles calcaires et de foraminifères planctoniques (Reboulet *et al.*, 2011). Un travail exhaustif de reconnaissance et datation des bentonites du bassin subalpin pour le Crétacé inférieur n'a pas été réellement finalisé. J'envisage ainsi pour la suite de caractériser plus finement les différents horizons de bentonite déjà reconnues sur les différentes coupes et de tenter des datations U-Pb à partir des techniques CA-ID-TIMS, qui permettront d'obtenir des âges robustes pour le Crétacé inférieur, en partenariat avec Urs Schalteger (Genève) ou Mark Schmitz (Boise University). En parallèle les travaux publiés et les études en cours de cyclostratigraphie du Crétacé inférieur (collaboration avec Mathieu Martinez et Jean-François Deconinck) pourront être utilisés pour définir les durées des biozones et étages. De nouveaux âges radiométriques des bentonites du bassin subalpin couplés aux données cyclostratigraphiques permettrait d'améliorer considérablement le modèle d'âge établi pour le Crétacé inférieur. Pour l'heure, il n'est pas certain que des cristaux de zircon ou de sanidine soient préservés compte tenu du fait que les sources volcaniques devaient être distales (cf. partie 2, 2.2). Ce chantier passera donc par une caractérisation minéralogique et pétrographique très fine de chacun des niveaux identifiés.

1.2 De nouveaux modèles d'âge pour les bassins stéphano-permiens français

A la suite de l'article publié **Pellenard *et al.*, (2017) sur la datation de tonsteins de l'Autunien inférieur qui a permis de positionner très précisément la limite Carbonifère-Permien dans le bassin d'Autun, il sera nécessaire de poursuivre le travail sur l'Autunien supérieur, de façon à définir numériquement les limites supérieures de l'Autunien et préciser les correspondances avec les étages marins. Pour l'heure, l'Autunien supérieur correspondrait au Sakmarien, mais cette hypothèse repose seulement sur des assemblages floristiques, dont la précision et valeur stratigraphique peuvent être discutables (Fig. 60). Dans le cadre de la **thèse de Mathilde Mercuzot**, de nouvelles coupes et forages de l'Autunien supérieur seront étudiées. Des tonsteins ont d'ores et déjà été identifiés, tandis que des

niveaux d'analcimolite (bancs indurés recristallisés en zéolites sodiques de type analcime), reportés dans la Formation sommitale de Millery, sont fortement suspectés comme étant le produit de l'altération de cendres volcaniques dans des environnements lacustres salins et alcalins soumis à de fortes conditions d'évaporation (cf. Karayaka *et al.*, 2013). Ces horizons volcaniques, précedemment identifiés par Doubinger & Elsass (1975), pourront être testés prochainement pour des datations radiométriques. La réévaluation du modèle d'âge de la série « stéphano-autunienne » du bassin d'Autun par l'acquisition de nouveaux âges radiométriques précis est importante, car l'Autunien, reconnu comme sous-étage régional (Heckel & Clayton, 2006 ; McCann, 2008), constitue une référence pour les séries continentales du passage Carbonifère-Permien. A court terme, obtenir de nouveaux âges radiométriques sur les tonsteins de ce bassin constituera une priorité du volet « datation » de mes futures recherches.

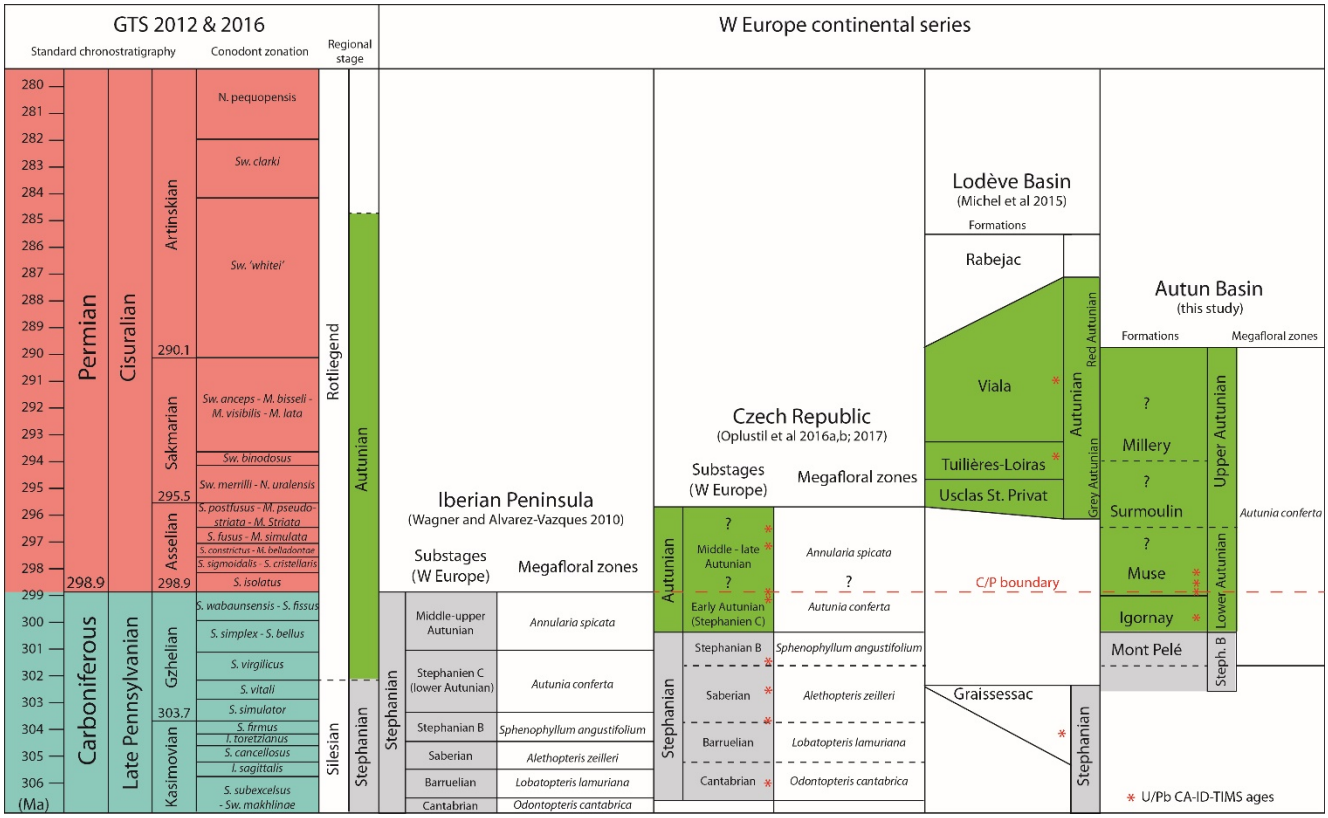


*Figure 60 : Synthèse chronostratigraphique de la fin Carbonifère-Permien pour les bassins européens à partir des âges radiométriques et biostratigraphiques disponibles (**Pellenard et al., 2017).*

En dehors du bassin d'Autun, de nombreux bassins et/ou sous-bassins « stéphano-autuniens » mériteraient d'être précisément datés. C'est le cas des bassins de l'Aumance et de Decize-La Machine (Fig. 41) où de nombreux tonsteins ont été identifiés. Dans le cadre de la **thèse de Mathilde Mercuzot et du post-doctorat de Céline Ducassou**, co-encadrées avec Sylvie Bourquin et Anne-Catherine Pierson-Wickmann à Rennes et Laurent Beccaletto au BRGM, nous envisageons de dater dans un premier temps plusieurs tonsteins de ces bassins par la méthode U-Pb LA-ICP-MS. Dans le bassin de Decize-La-Machine, à proximité de Lucenay-lès-Aix, plusieurs forages forés par le BRGM dans les années 80, traversant la série houillère de la fin Carbonifère-début Permien, sont en cours d'étude (Fig.

61). Les nombreux tonsteins répertoriés sont en cours d'analyses minéralogiques et géochimiques à Dijon et en cours de datation à Géosciences Rennes (collaboration avec Marc Poujol).

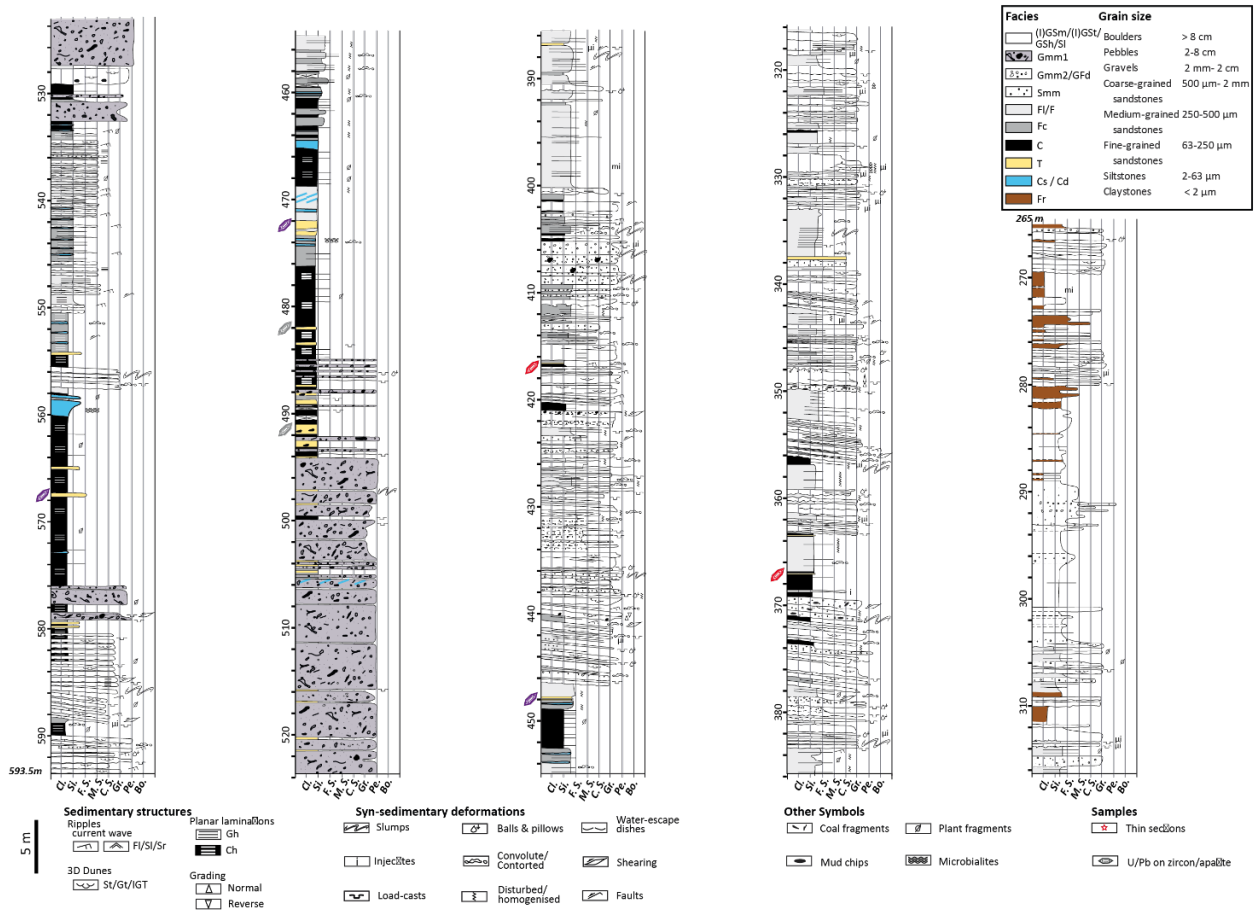


*Figure 61 : Niveaux de tonsteins (jaune) du forage BRGM LY-F (Lucenay-lès-Aix) et datations U-Pb LA-ICP-MS en cours (cristaux de couleur, *Ducassou et al., submitted)*

Les premiers âges obtenus s'échelonnent de 299 à 294 Ma, ce qui implique que les sédiments de ce bassin sont contemporains de ceux du bassin d'Autun. En revanche si la technique utilisée par ablation laser (LA-ICP-MS) permet de travailler sur une population nombreuse de zircons et de discuter de possibles remaniements lors des processus sédimentaires ou de cristaux hérités dans la chambre magmatique (antécristaux et xénocristaux, cf. Rossignol *et al., submitted*), elle ne permet pas d'approcher des incertitutes aussi réduites que celles permises par la méthode CA-ID-TIMS (± 0,1 à 0,5 Ma en CA-ID-TIMS *vs* ± 1 à 10 Ma en LA-ICP-MS). De façon à mieux préciser les limites stratigraphiques de chacun des sous-bassins, il sera par conséquent nécessaire d'utiliser de façon complémentaire la technique CA-ID-TIMS en poursuivant la colloboration menée avec Mark Schmitz (Boise University, USA).

Le calage chronostratigraphique précis des différents bassins « stéphano-permiens » est novateur, car il permettra pour la première fois de corréler les bassins, de comprendre la dynamique de remplissage dans un contexte tectonique et volcanique actif, et de mettre en regard les données paléoenvironnementales, paléoclimatiques et paléoécologiques des séries continentales de référence avec les évolutions connues du domaine marin.

2. Une meilleure prise en compte du volcanisme dans les processus géodynamiques externes

"*How can we better quantify the record of climatically significant volcanism? […] More study is also needed of possible volcanic components of distal sediments on land and in lakes and deep oceans. Volcanic geology and stratigraphy remain important areas of study, and continued refinement of petrologic methods will enhance interpretation of in situ deposits.*" Alan Robock (2002).

Quelles relations entre les LIPS (Large Igneous Province) et le volcanisme explosif au Jurassique ?

Les bentonites et tonsteins préservés dans les séries sédimentaires permettent de documenter le volcanisme explosif distal. Bien qu'il s'agisse souvent d'éruptions exceptionnelles de part leur intensité, l'étude de leur fréquence dans les archives sédimentaires permet de reconnaître les périodes d'activité intense du volcanisme explosif, généralement de nature felsique : trachyte à phonolite pour les séries alcalines de rifting ou de point chaud, dacite à rhyolite pour les séries calco-alcalines caractéristiques des arcs volcaniques associés à de la subduction. En revanche cette expression du volcanisme est rarement mise en parallèle de l'activité volcanique effusive, comme celle de la mise en place de provinces magmatiques de type LIP. Il est toutefois intéressant de remarquer que certaines périodes de l'histoire terrestre sont marquées par une activité contemporaine des deux modes d'expression volcanique, démontrant que des phases majeures d'activité volcanique ponctuent de façon régulière l'histoire de notre planète. Certaines hypothèses (*Plume Winter*) expliquent par exemple que les deux types d'activité volcanique puissent coexister ou se succéder dans le temps avec la mise en place d'épisodes explosifs particulièrement violents en contexte alcalin, lors de la montée du panache mantellique précédents les phases d'épanchements volcaniques basaltiques (Isozaki, 2007). De telles relations ne sont actuellement pas documentées pour le Jurassique, bien que pour cette période la coexistence des deux types d'activité volcanique soit reconnue (Fig. 62).

Je souhaite ainsi dans des perspectives de recherche faire davantage de lien entre les différentes expressions du volcanisme, notamment pour le Jurassique. Pour cette période, les deux principaux LIPs correspondent au *Central Atlantic Magmatic Province* (CAMP) débutant au Trias et se terminant au Sinémurien (*e.g.* Jourdan *et al.*, 2008 ; Blackburn *et al*., 2013 ; Ruhl *et al*., 2016) et au Karoo-Ferrar à la fin du Pliensbachien et Toarcien (*e.g.* Pálfy & Smith, 2000 ; Percival *et al*., 2015). Néanmoins de nombreuses autres phases volcaniques importantes ont été identifiés, comme le volcanisme acide d'Antartique et de Patagonie, qui s'exprime au cours du Toarcien, du Bajocien-Bathonien et de l'Oxfordien-Kimméridgien (*e.g.* Pankhurst *et al*., 2000 ; Benedini *et al.*, 2014), le volcanisme basique à intermédiaire du NE de l'Asie (*e.g.* McDermid *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2006) et le volcanisme de Mer du Nord qui s'échelonne sur l'ensemble du Jurassique (*e.g.* Sissingh, 2004 ; Bergelin, 2009, Bergelin *et*

al., 2011 ; Fig. 63). D'autre épisodes en relation avec le volcanisme d'ouverture puis de fermeture progressive de la Tethys dans le domaine méditerranéen ont été décrits notamment à partir de formations volcaniques complexes et aujourd'hui métamorphisés au Jurassique supérieur dans les Carpathes ukrainiennes (Hnylko *et al.*, 2015), en Crimée (Meijers *et al.*, 2010) ou dans le massif des Rhodopes dans la péninsule des Balkans (Grèce méridionnale – Bulgarie, Bonev & Stampfli, 2008 ; Dilek *et al.*, 2008). Un travail de synthèse exhaustif de l'activité volcanique au Jurassique permettrait à la fois d'obtenir de nouvelles contraintes d'âges pour préciser les périodes actives du volcanisme effusif et explosif et de faire le lien avec les retombées distales (bentonites, tuffites) identifiées dans les bassins sédimentaires en position plus distale. Un projet d'étudier le volcanisme du Jurassique supérieur des Carpathes ukrainiennes est par exemple envisagé en partenariat avec le *Polish Geological Institute – National Research Institute* (collaboration avec Anna Feldman-Olszewska, Jolanta Iwańczuk et Michał Krobicki). Cette collaboration serait focalisée sur la découverte de nouveaux dépôts volcaniques du Jurassique moyen-supérieur dans la chaine orientale des Carpathes (frontière Ukraine-Roumanie). Elle permettrait d'étudier les relations entre un volcanisme basique et sous-marin mais épisodiquement explosif et les conséquences environnementales sur les systèmes carbonatés jurassiques environnants. L'étude complète de cet(ces) épisode(s) volcanique(s) et leur datation radiométrique pourra être menée à la fois entre la Pologne et la France bénéficiant de compétences complémentaires. Cette étude permettrait d'apporter des informations nouvelles sur les épisodes paléovolcaniques du Jurassique du domaine téthysien et favoriserait les chances d'obtenir de nouveaux âges radiométriques pour l'amélioration de l'échelle des temps du Jurassique moyen-supérieur.

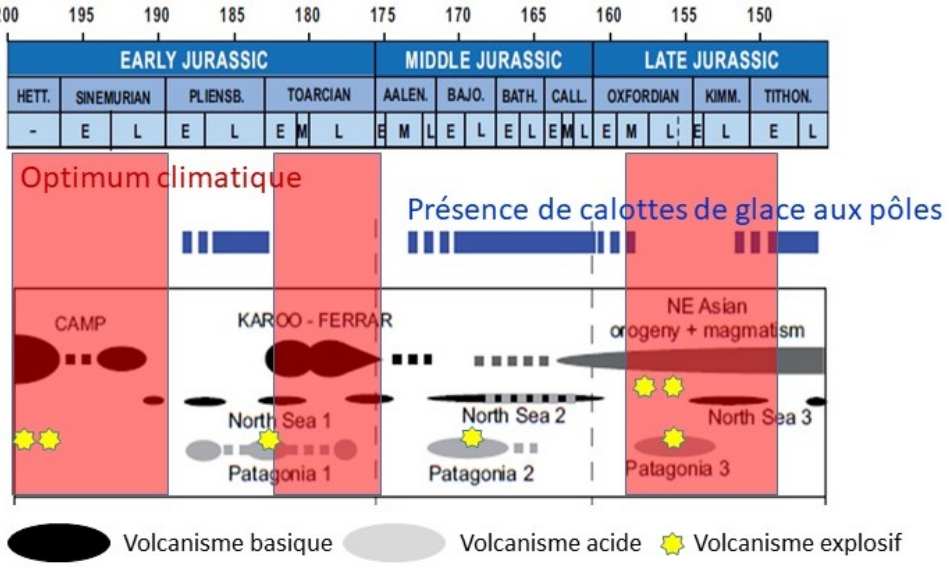


*Figure 62 : Synthèse des épisodes volcaniques au cours du Jurassique en lien avec les alternances de périodes chaudes (rouge) et froides marquées par le possible développement de glace aux pôles (Pliensbachien, Bajocien-Bathonien, Tithonien), modifié d'après *Dera et al., (2011).*

Utilisation de nouveaux marqueurs du volcanisme (Os, Hg) ?

De nouveaux marqueurs géochimiques du volcanisme ont récemment été utilisés en particulier pour caractériser le volcanisme associé aux LIPs dans les sédiments océaniques. Il s'agit notamment du rapport isotopique ^{187}Os-^{188}Os et du rapport Hg/TOC. Le couple ^{187}Os-^{188}Os peut effectivement renseigner sur l'activité volcanique générée au niveau des dorsales et grands épanchements volcaniques sous-marins *via* la signature spécifique du manteau par rapport à la croûte continentale et les réactions hydrothermales produites sur le matériel volcanique juvénile, qui favorisent une signature non-radiogénique du rapport isotopique (faible production de l'^{187}Os par désintégration du ^{187}Re ; Cohen, 2004). Par ailleurs le temps de résidence de cet élément dans l'eau de mer est estimé entre 10 et 40 ka ce qui est supérieur au temps de mélange des océans (2-3 ka), et permet d'enregistrer une signature globale des événements pour des périodes de temps relativement courtes (Cohen, 2004). Plusieurs études ont ainsi démontré le potentiel de ce proxy géochimique comme signature volcanique des LIPs mésozoïques dans les sédiments océaniques éloignés des sources volcaniques (*e.g.* Robinson *et al.*, 2009 ; Bottini *et al.*, 2012 ; Du Vivier *et al.*, 2014). En revanche comme pour le $^{87}Sr/^{86}Sr$, ce signal n'est pas univoque, puisqu'il est aussi dépendant du lessivage continental, l'érosion chimique de la croûte continentale enrichie en Re, favorisant des rapports plus radiogéniques (forte production d'^{187}Os). Ce proxy peut donc être utilisé à la fois comme indicateur du lessivage continental et du volcanisme (Cohen *et al.*, 2004 ; Pervival *et al.*, 2016). Le mercure est l'un des éléments volatils relâché lors d'éruptions volcanique, présentant l'intérêt par rapport à d'autres éléments métalliques d'avoir un temps de résidence relativement long dans l'atmopsphère de 1 à 2 ans (Pyle & Mather 2003 ; Pervical *et al.*, 2015). Cela permet d'enregistrer ses effets sur des distances importantes (hémisphériques) lors du brassage dans l'atmophère. Le mercure sous forme de gaz (Hg^0) s'oxyde dans un premier temps en cation Hg^{2+} soluble dans l'eau puis s'adsorbe à la matière organique ou aux argiles des sédiments lacustres ou océaniques lors de processus biotiques et abiotiques (Pervical *et al.*, 2015). La mesure du rapport Hg/TOC est ainsi réalisée pour pouvoir utiliser cet élément comme proxy du volcanisme dans les sédiments puisque la teneur en matière organique (et en argiles) jouera sur sa concentration. L'utilisation de ce proxy comme traceur du volcanisme dans les archives sédimentaires récentes est confirmée (cf. Schuster *et al.*, 2002 ; Riberiro Guevara *et al.*, 2010) et semble efficace pour tracer les crises volcaniques anciennes (Sanei *et al.*, 2012 ; Percival *et al.*, 2015 ; Font *et al.*, 2016 ; Thibodeau *et al.*, 2016 ; Charbonnier *et al.*, 2017 ; 2018).

Ces marqueurs géochimiques du volcanisme n'ont actuellement pas fait l'objet d'étude sur les dépôts de téphra anciens résultant d'une activité explosive. Les travaux réalisés sur les dépôts pyroclastiques récents semblent pourtant montrer de façon concluante un enrichissement en Hg (Riberiro Guevara *et al.*, 2010). Il serait par conséquent pertinent et novateur de tester ces nouveaux proxies du volcanisme sur les bentonites et tonsteins. Etant constitués par des argiles néoformées à partir des cendres volcaniques altérées rapidement au cours de la diagenèse précoce, ces horizons sont

susceptibles d'avoir concentrés de l'Os et du Hg. Je propose ainsi de vérifier dans quelle mesure les bentonites et tonsteins peuvent enregistrer des signatures élémentaires et isotopiques en Os et Hg. Cela permettrait notamment de documenter la nature du volcanisme et d'établir des liens entre volcanisme explosif et les grands épanchements volcaniques de type LIPs. Les bentonites et tonsteins résultant de plusieurs contextes géodynamiques et magmatiques (subduction, intraplaque, rifting…), les réponses en Os et Hg pour chaque type de contexte permettrait sans doute de mieux comprendre en retour le fonctionnement et affinités de ces marqueurs géochimiques. L'effet de la proximité des sources pourrait également être testé : l'enregistrement du mercure dans les sédiments étant conditionné par la distance aux sources, une étude sur la préservation du signal géochimique et sa variabilité latérale serait pertinente. Si ces proxies s'avèrent de bon marqueurs pour caractériser les niveaux de cendres, cela permettrait également de tester rapidement certains niveaux argileux dont l'origine volcanique n'est pas avérée, en dépit des caractéristiques minéralogiques et géochimiques spécifiques : horizons de bentonites intercalés dans une sédimentation détritique riche en smectite (cas du Crétacé supérieur), horizon isolé et dépourvus de minéraux volcaniques…etc. Pour le dosage du mercure une collaboration est d'ores et déjà envisagée avec Thierry Adatte (Univ. Lausanne). Pour l'Osmium des collaborations pourront être réalisées avec David Selby (Univ. Durham) à la fois pour les aspects de datation, de caractérisation du volcanisme et du lessivage continental.

Liens volcanisme et climat pour les séries pré-cénozoïques ?

Les relations entre le volcanisme et le climat, étudiées depuis de nombreuses années, sont notamment bien documentées pour les époques modernes où les apports de la modélisation ont permis des avancées notables dans la compréhension des processus et des conséquences des éruptions volcaniques sur la dynamique climatique (cf. Robock, 2000 ; Sigurdsson *et al.,* 2015). Les effets climatiques sont principalement liés au gaz émis dans la haute atmosphère (SO_2, CO_2, H_2O, H_2S…), susceptibles d'y résider quelques années à quelques dizaines d'années pour les éruptions les plus intenses (VEI> 7-8). Sur le court terme les gaz soufrés donneront lieu à des aérosols d'acide sulfurique (H_2SO_4) formés dans la stratosphère, qui par absorption des rayonnements infra-rouges solaires, privent les basses couches atmosphériques de l'énergie solaire et refroidissent la surface terrestre. Les conséquences à court terme sont susceptibles de générer des refroidissements globaux de 1 à 5 ° C sur quelques années à quelques siècles, pour les éruptions les plus violentes (*e.g*. super-éruptions de type Toba -75 000 ans). Elles sont susceptibles de perturber radicalement les écosystèmes et les environnements, voire de générer ou d'accélérer des épisodes glaciaires, bien que les données paléoclimatiques soient encore largement débattues (Rampino & Self, 1992 ; Robock, 2000 ; Opphenheimer, 2000). A long terme, le CO_2 jouera à l'inverse comme gaz à effets de serre, ce qui contribue à réchauffer l'athmosphère. Les études ménées sur l'éruption du Laki (1783-1784) ont démontré que ces gaz et effets associés jouaient également pour les éruptions effusives de type fissurales (Grattan & Pyatt 1999 ; Oman *et al*., 2006). Cela a conduit à considérer pour les grands épanchements

volcaniques des périodes géologiques (LIPs), une combinaison d'effets complexes sur le climat associant refroidissement et réchauffement, nécessitant une meilleure quantification de la durée, du timing et de l'intensité des éruptions (*e.g*. Wignall, 2001 ; Courtillot & Fluteau, 2014). Certaines études ont également souligné l'importance de la nature des sédiments intrudés par le volcanisme avec des effets de métamorphisme de contact importants, libérant des gaz à effets de serre (SO_2, CO_2, CH_4) contribuant au réchauffement de l'atmosphère et provoquant des perturbations chimiques majeures de la biosphère (*e.g.* Ganino & Arndt, 2009).

Si les effets du volcanisme en lien avec la mise en place de LIPs sur les environnements, le climat et la biodiversité ont été largement soulignés ces dernières années notamment au Mésozoïque (e.g. Jenkyns, 2003 ; Svensen *et al.*, 2007 ; Jourdan *et al.*, 2008 ; Schoene *et al*., 2010 ; Percival *et al.*, 2015 ; Bodin *et al*., 2015 ; Yang *et al*., 2018), les liens climatiques avec l'activité volcanique explosive restent peu étudiés. Certains travaux au Cénozoïque ont pourtant montré les effets directs et indirects du volcanisme explosif sur le climat en mettant en évidence le synchronisme entre des périodes froides et/ou glaciaires et des épisodes prolongés et intense d'activité volcanique explosive (cf. Prueher & Rea 2001 ; Cather *et al*., 2009). De tels scénarios peuvent être envisagés *via* la fertilisation des océans par les cendres lors d'érutpions conséquentes et répétées (cf. Frogner *et al.*, 2001 ; Duggen *et al.*, 2007). A l'échelle du Phanérozoïque, Cather *et al.*, (2009) suggèrent par exemple que des relations systématiques entre des périodes d'activité volcanique explosive intense, matérialisé par des flux importants de mise en place d'ignimbrite, et des climats froids aient pu exister (fig. 63).

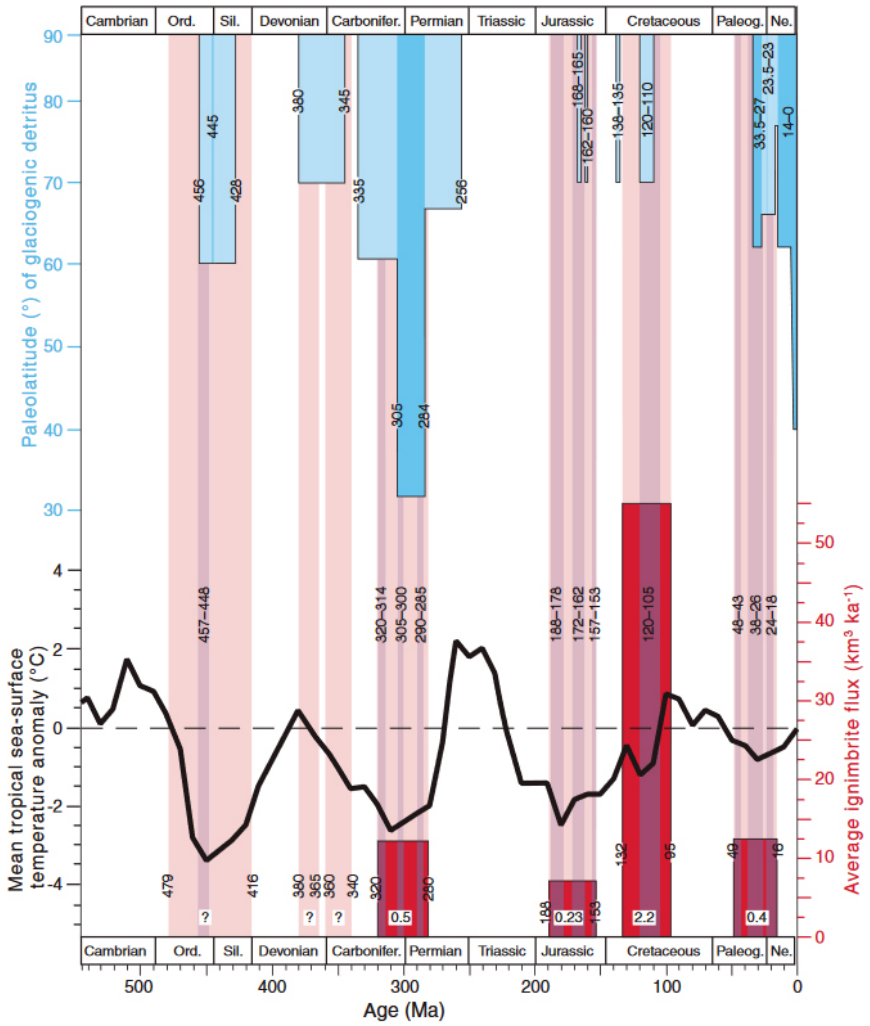


Figure 63 : Comparaison entre données paléoclimatiques et timing de provinces volcaniques acides majeures (volumes >10^5 km^3, en rouge) et pulses d'activité volcanique datés (bande violette) au cours du Phanérozoïque (Cather et al., 2009).

De telles relations restent à démontrer plus précisément notamment pour certaines périodes clés que sont le passage Carbonifère-Permien, le Jurassique ou le Crétacé inférieur. Pour le Jurassique, il semblerait que les pulses d'activité volcanique explosive aient eu lieu pendant des épisodes relativement chauds (Fig. 62). Seules des études détaillées du point de vue des paléoclimats et du paléovolcanisme avec un cadre temporel très précis permettrait des avancées notoires sur ces questions. Aussi je propose d'aborder dans les années à venir ces couplages entre volcanisme et climat pour les séries anciennes, à l'image des travaux du Permien supérieur de Chine qui semblent par exemple démontrer un synchronisme entre le volcanisme explosif et effusif d'Emeishan et le refroidissement du Wuchiapingien (Huang *et al.*, 2018).

3. Tracer l'altération continentale à l'aide de marqueurs complémentaires minéralogiques et géochimiques

Afin d'étudier les liens entre l'altération continentale, le cycle du carbone et les variations paléoclimatiques, j'envisage de coupler les données minéralogiques issues des argiles, qui reflètent à la fois les conditions d'hydrolyse des roches mères (érosion chimique) et les processus d'érosion mécanique des roches, avec des marqueurs géochimiques (éléments majeurs par XRF pour le CIA) et isotopiques ($\delta^{13}C$, $\Delta^{13}C$, couple Hf et Nd) permettant d'accéder au cycle du carbone et à l'altération chimique. Trois chantiers en démarrage sont ciblés sur ces problématiques dans les prochaines années dans l'optique de répondre aux questions scientifiques suivantes :

1 – Quels sont les mécanismes sous-jacents aux variations du cycle du carbone au Jurassique inférieur et quel est l'impact de l'altération continentale sur le climat et la séquestration du carbone ?

2 – Quel est le moteur du refroidissement enregistré à la fin du Crétacé, est-ce que l'altération continentale en lien avec l'activité tectonique du continent africain a pu jouer un rôle déterminant?

3 – Quels sont les liens entre l'activité post-orogénique hercynienne (contexte extensif de rifting, érosion des chaînes et magmatisme), les dynamiques de remplissage des bassins sédimentaires continentaux en contexte équatorial et la transition *icehouse-greenhouse* du passage Carbonifère-Permien ?

3.1 Cycle du carbone et altération continentale au Pliensbachien

Dans la continuité des travaux entrepris sur les reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques du Jurassique inférieur (cf. Partie 1 §2.1 et §2.2), j'envisage à l'avenir d'étendre les investigations menées sur les liens entre cycle du carbone et altération continentale, en particulier pour le Pliensbachien. Cet étage a été beaucoup moins documenté que le Toarcien, alors que plusieurs événements isotopiques majeurs du carbone (CIEs) et des variations importantes du climat sont reportés (Korte & Hesselbo 2011 ; Ruhl *et al.*, 2016 ; Price *et al.*, 2016 ; **Bougeault *et al.*, 2017).

Dans un premier temps je souhaite démontrer le caractère synchrone et global des événements identifiés sur la marge nord téthysienne. En effet, les données actuellement disponibles demeurent pour l'essentiel établies sur la marge nord-téthysienne (Fig. 64) : Yorkshire (bassin de Cleveland, U.K. ; Korte & Hesselbo 2011), bassin Lusitanien (Portugal; Suan *et al*., 2008a, b; 2010 ; Silva & Duarte., 2015), bassin Basque-Cantabrique (Espagne, Gómez *et al.*, 2016), Plateau de Trento en Italie (Franceschi *et al.*, 2014). L'étude à haute-résolution de nouveaux affleurements de la marge sud de la Téthys constitue ainsi un enjeu important qui permettrait de mieux appréhender les événements isotopiques et climatiques du Pliensbachien en termes d'extension géographique et de synchronisme des événements. Cela

permettrait notamment de mieux cerner les facteurs géodynamiques internes et externes impactants le cycle du carbone et le lessivage continental.

Des premiers travaux ont été réalisés très récemment (*Mercuzot *et al.*, *submitted*) dans cette optique sur la chaîne du Haut Atlas marocain (financement par un projet Insu Syster 2017). Les conditions exceptionnelles d'affleurements et les nombreuses ammonites récoltées tout au long des coupes permettent de suivre en continu la série sédimentaire de la fin du Sinémurien au Toarcien. Dans ce secteur, le passage Pliensbachien-Toarcien enregistre les événements de la limite Pliensbachien-Toarcien (Pl-To Event) ainsi que le T-OAE (Bodin *et al.*, 2016), mais le Pliensbachien inférieur et supérieur n'avait encore jamais fait l'objet d'étude à haute résolution des isotopes du carbone.

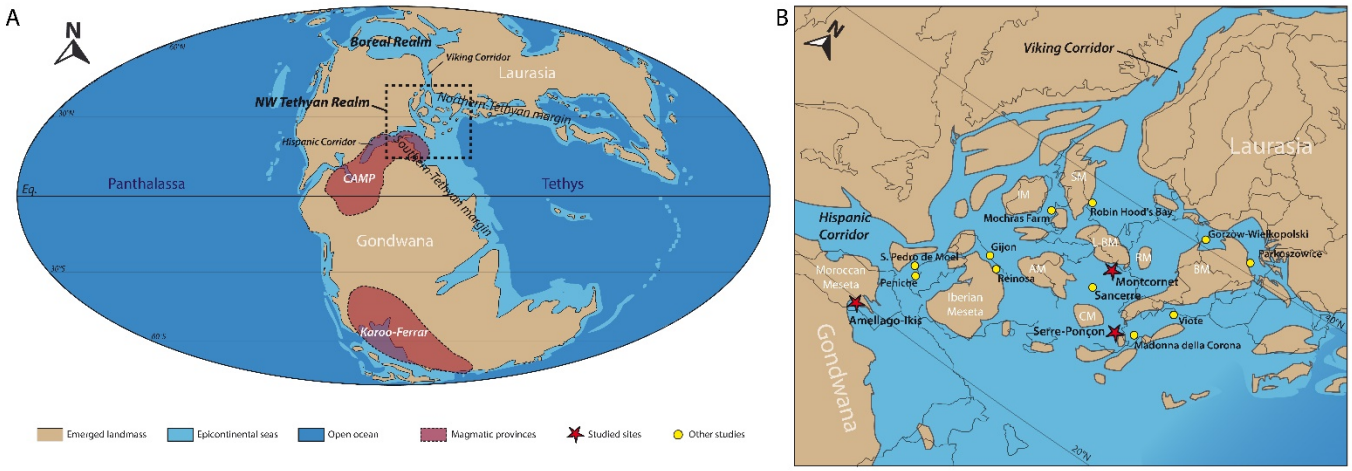


***Figure 64** : Position des coupes et forages de référence utilisés pour les reconstitutions paléoclimatiques du Pliensbachien. La plupart se situent sur la marge nord téthysienne. Le secteur d'Amellago-Ikis (Haut-Atlas, Maroc) permet d'accéder à de nouvelles données issues de la marge sud téthysienne. L'activité volcanique du CAMP et du Karoo-Ferrar sont replacé sur la carte paléogéographique de gauche (Blakey, 2012), le détail des coupes de référence du domaine NE téthysien sont replacés sur la carte de droite (*Mercuzot et al., submitted).*

Deux campagnes de terrain ont déjà été réalisées dans le secteur d'Amellago-Ikis, permettant de lever et d'échantillonner 900 mètres d'une coupe datée de la fin du Sinémurien (Zone à Raricostatum) au Pliensbachien supérieur (Zone à Spinatum). Des analyses à haute résolution des isotopes du carbone ont été réalisées sur la fraction totale des carbonates ($\delta^{13}C_{carb}$) et sur la matière organique ($\delta^{13}C_{org}$). Ces données ont permis d'établir pour la première fois une courbe chimiostratigraphique précise et bien datée par les faunes d'ammonites déterminées par C. Meister (Muséum Genève) et J.L. Dommergues (Dijon), complétée par les assemblages de nannofossiles calcaires (détermination N. Thibault, Copenhague). Les données isotopiques montrent des évolutions du carbone semblables à celles identifiées dans les coupes de référence du domaine nord téthysien avec l'identification de 5 événements isotopiques : 1) excursion négative de la limite Sinémurien-Pliensbachien ou SPBE ; 2) excursion positive de la zone à Ibex ; 3) excursion négative des zones Davoei-Margaritatus ; 4) excursion positive des sous-zones Subnodosus-Gibbosus ou *Late Pliensbachian Event* (LPE) ; 5) excursion négative de la

zone à Spinatum (*Mercuzot *et al.*, *submitted*). Cette première étude implique des modifications importantes du cycle du carbone à l'échelle supra-régionale voire globale au Pliensbachien. Elle permet d'affiner le modèle d'âge par la résolution biostratigraphique disponible à partir des faunes d'ammonites et du nannoplancton calcaire. Pour ce secteur, l'étude des assemblages de minéraux argileux n'a pas été possible en raison des conditions trop fortes d'enfouissement (8 km) qui ont détérioré le signal primaire des argiles. En revanche, l'analyse couplée du $\delta^{13}C_{carb}$ et du $\delta^{13}C_{org}$ a permis d'approcher les variations de la pCO_2 via la mesure du $\Delta^{13}C$ (Kump & Arthur, 1999) en considérant que les sources de carbone n'ont pas variées et que la diagenèse n'a pas eu d'impact sur le signal isotopique primaire. L'utilisation de ce proxy climatique et la comparaison avec les données récemment acquises sur le forage de Montcornet dans le bassin de Paris, impliquent une forte pCO_2 au cours du SPBE, au passage Ibex-Davoei et au sein de la Zone à Margaritatus (Fig. 65).

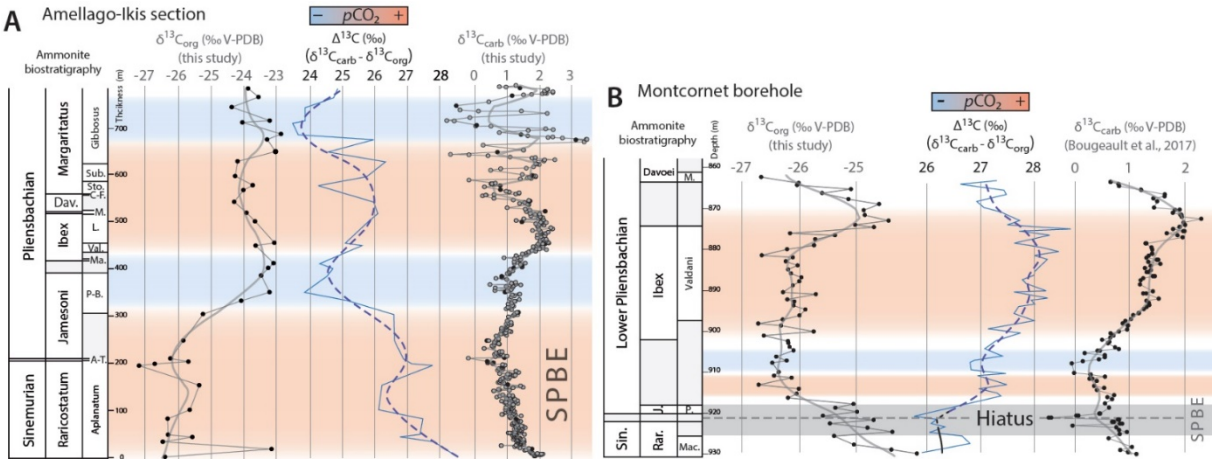


***Figure 65** : Evolution de la pCO_2 atmosphérique approchée par le $\Delta^{13}C$ au cours du Pliensbachien (*Mercuzot et al., submitted).*

Il est intéressant de remarquer que ces périodes à fortes pCO_2 sont marquées par 1) des rapports K/I (kaolinite/illite) élevés, témoins de conditions d'hydrolyse intensifiées, 2) des périodes globalement chaudes exprimées par les isotopes de l'oxygène et 3) des périodes d'accumulation de la MO sous forme de black shales (Fig. 65). L'origine de ces fortes pCO_2 et de manière générale des variations de pCO_2 au cours du Pliensbachien est encore sujette à discussion. Il semble toutefois que pour le SPBE, l'activité volcanique de la province magmatique du CAMP et/ou l'activité hydrothermale en lien avec l'ouverture du corridor hispanique ait pu jouer un rôle majeur comme semble le démontrer à la fois les données isotopiques de l'Os et du Sr et les nouvelles contraintes temporelles établies à partir de la cyclostratigraphie (Porter *et al.*, 2013 ; Ruhl *et al.*, 2016). Les baisses de pCO_2 sont quant à elles associées à des baisses de températures, voire des périodes d'englacement aux pôles (passage Jamesoni/Ibex, Zone à Spinatum ; **Bougeault *et al.*, 2017) comme le suggèrent les baisses associées du niveau marin, et la chute du rapport K/I pouvant traduire une érosion mécanique plus marquée sur les continents (Fig. 66).

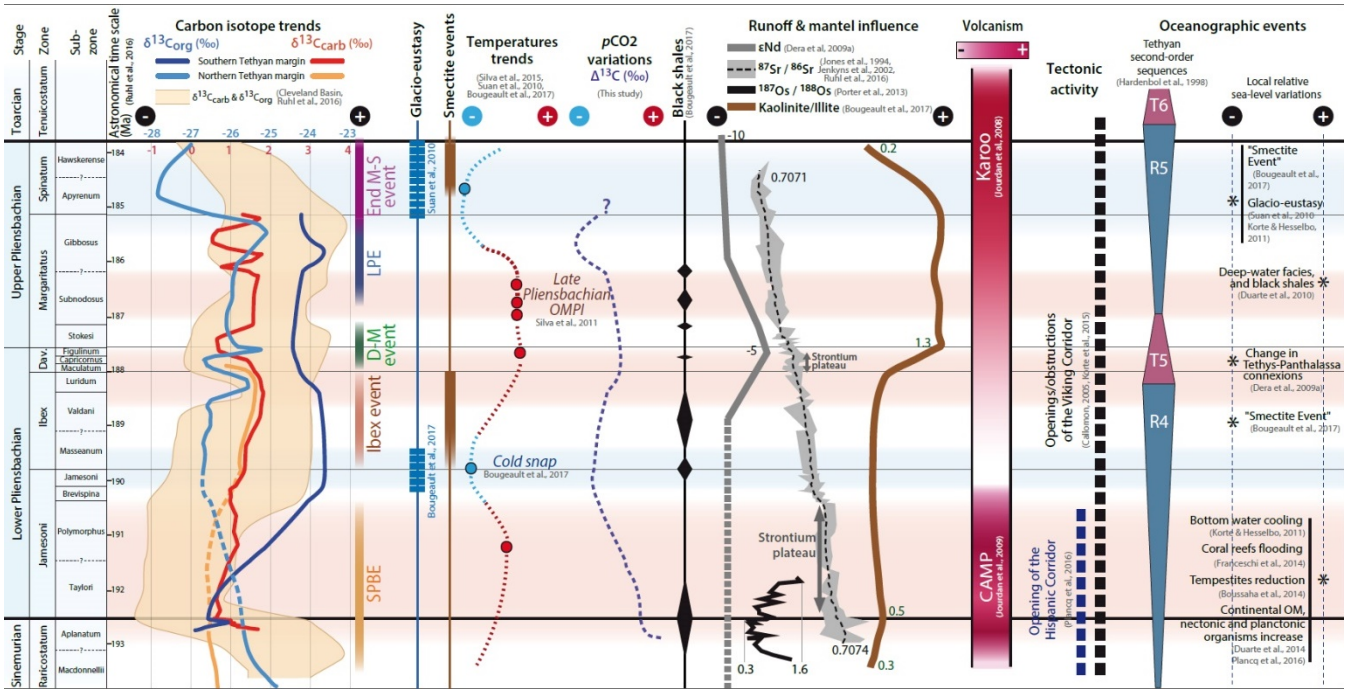


Figure 66 *: Synthèse des événements climatiques et paléoenvironnementaux au Pliensbachien pour le domaine NE téthysien (*Mercuzot et al., submitted).*

Les perspectives à court terme de ce travail seront d'augmenter la résolution des données de C_{org} sur l'ensemble de la coupe en particulier pour le Pliensbachien supérieur où les données de C_{carb} pourraient être influencées par l'export de carbonates proximaux de la plate-forme dans un contexte fortement tectonisé (tectonique syn-sédimentaire générant des pentes et des processus de resédimentation) et de baisse du niveau marin favorisant l'érosion des plates-formes carbonatées. Par la suite, il serait pertinent de tester sur cette coupe les proxies géochimiques qui permettraient de discriminer l'impact du volcanisme du CAMP de l'activité géodynamique liée à la dislocation de la Pangée. Des marqueurs tels que le Hg (volcanisme) ou l'Os (altération continentale, hydrothermalisme) pourront être envisagés, en particulier dans le contexte de proximité des coupes marocaines par rapport au CAMP (Fig. 64). Enfin le calage astronomique de cette série permettrait d'affiner le modèle d'âge du Pliensbachien et les durées des événements géochimiques.

D'autre secteurs de la marge sud téthysienne sont également envisagés pour étudier les variations climatiques et du cycle du carbone de l'intervalle Pliensbachien-Toarcien. Un travail en cours sur les coupes des monts du Nador (Tiaret, Algérie Occidentale en collaboration avec A. Sebane, Univ. Oran) montre par exemple un parallélisme entre l'évolution des assemblages argileux et les événements isotopiques du Toarcien (Pl-To et T-OAE). Pour ces coupes, la diagenèse d'enfouissement semble relativement modérée et permet l'utilisation des assemblages argileux pour des reconstitutions climatiques. Les premiers résultats montrent une absence de kaolinite qui pourrait s'expliquer par une position latitudinale intertropicale marquée par des ceintures climatiques semi-arides (cf. **Dera *et al.*, 2009a ; Fig. 11). Le rapport IS/I pourrait être utilisé dans ce contexte pour renseigner les conditions de

plus forte hydrolyse et d'intensification de l'altération continentale. L'exploitation des séries sédimentaires sous-jacentes du Pliensbachien serait une perspective pertinente de comparaison avec le Maroc et les coupes de la marge nord téthysienne. Enfin de nouvelles aquisitions sur des coupes en dehors du domaine téthysien dans l'hémisphère sud (*e.g.* amérique latine) et à des latitudes différentes, permettraient de tester si les signaux paléoenvironnementaux sont réellement globaux et synchrones au Pliensbachien à l'image de ce qui a pu être réalisé pour le Toarcien (Al-Suwaidi *et al*., 2010 ; 2016) et une partie du Pliensbachien supérieur (Fantasia *et al.*, 2018). Une des limites sera liée au calage biostratigraphique, un provincialisme important pour les faunes d'ammonite étant reconnu à cette époque (cf. Dommergues et al., 2009), en dépit des tentatives de corrélations biostratigraphiques entre le domaine andin et NW-téthysien (Riccardi, 2008). La possibilité de dater radiométriquement les cendres volcaniques exprimées sous la forme de bentonites dans les séries andines et le couplage possible avec la cyclostratigraphie devraient néanmoins permettre de préciser les corrélations entre les différents domaines.

Je souhaite ainsi dans les prochaines années compléter l'étude paléoenvironnementale (cycle du carbone, paléoclimat, altération continentale) du Jurassique inférieur en particulier pour le Pliensbachien encore trop partiellement documenté. J'envisage de le faire avec une démarche plurisciplinaire couplant les approches minéralogiques (minéraux argileux) et géochimiques (C_{org}, C_{carb}, O) et le souhait de développer de nouveaux proxies géochimiques de l'altération continentale (Os) et du volcanisme (Hg).

3.2 Rôle de l'altération continentale et de la tectonique sur les climats du Crétacé supérieur

Dans l'optique de coupler des approches associant la sédimentologie des argiles et de nouveaux proxies géochimiques, traceurs de l'altération continentale, j'envisage de travailler sur les liens entre la tectonique et le climat au Crétacé supérieur, période à la fois marquée par un refroidissement global du climat, et un épisode tectonique majeur générant le soulèvement d'une large partie de l'Afrique, susceptible d'accélérer l'érosion continentale et la consommation de CO_2. Ce travail se fera avec Emmanuelle Pucéat pour les approches géochimiques et Michel Guiraud pour les aspects tectoniques. Cette problématique sera dans un premier temps initiée avec la **thèse de Pauline Corentin** que nous co-encadrerons avec Emmanuelle Pucéat au laboratoire Biogéosciences en ciblant plusieurs forages océaniques. Une poursuite du projet à travers une demande ANR portée par Emmanuelle Pucéat permettra d'étendre les investigations.

Le Crétacé supérieur enregistre un refroidissement climatique majeur faisant suite à l'optimum climatique du Cénomanien-Turonien (~90-100 Ma) se poursuivant jusqu'au Maastrichtien (~66-72 Ma) (Friedrich *et al.*, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2017). Cette diminution des températures est à mettre en regard

des variations de la pCO_2 atmosphérique qui suggère l'implication de processus gouvernant le cycle du carbone à long terme (Royer *et al.*, 2012). En parallèle, une phase tectonique majeure liée à la convergence du continent Africain vers l'Eurasie produit des épisodes compressifs qui s'expriment par le soulèvement d'une partie importante de l'Afrique (Guiraud & Bosworth, 1997 ; Jolivet *et al.*, 2016). Cette activité tectonique se manifeste notamment par la dénudation d'une partie du continent africain et l'accumulation de sédiments sur la marge ouest et sud de l'Afrique, comme le montre les calculs de flux sédimentaire réalisés et les données de traces de fission sur apatite (AFTA) (Fig. 67 ; Gallagher & Brown, 1999 ; Raab *et al.*, 2005 ; Tinker *et al.*, 2008a, b ; Guillocheau *et al.*, 2012 ; Braun et al., 2014 ; Guillocheau *et al.*, 2018). La problématique sera ici de montrer les possibles liens entre les événements tectoniques majeurs et le refroidissement climatique du Crétacé supérieur *via* l'altération continentale et la consommation de CO_2. Cette piste est encore peu explorée, et l'utilisation combinée de proxies minéralogiques et géochimiques est innovante.

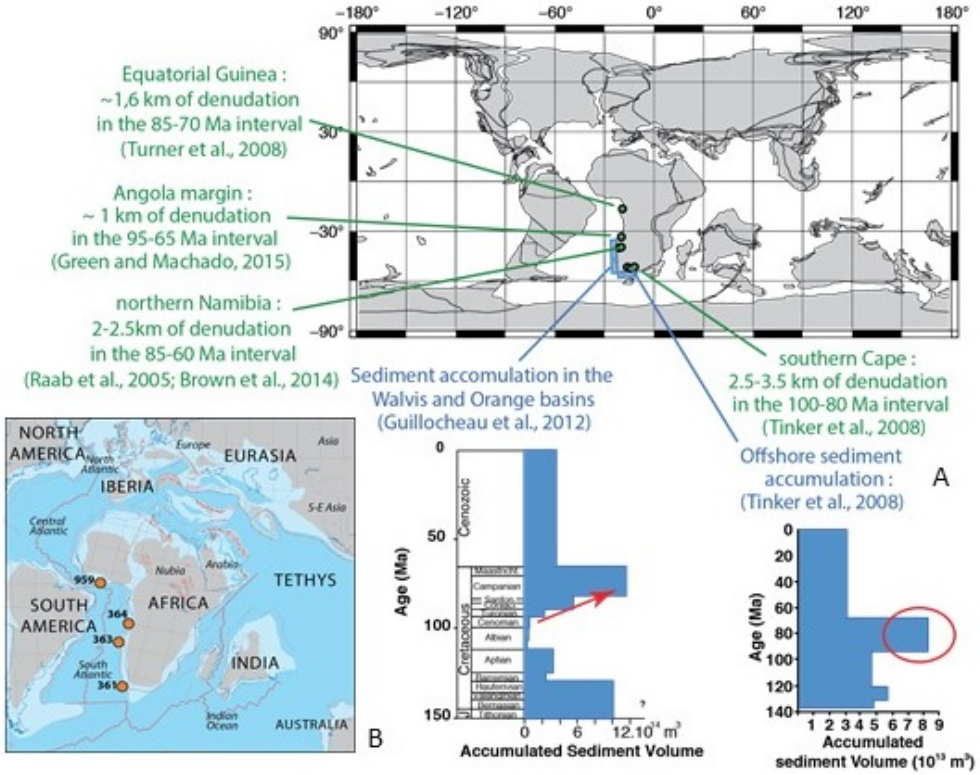


Figure 67 : Accumulation sédimentaire sur la marge ouest africaine en lien avec l'uplift de l'Afrique du Sud au Crétacé supérieur (A). Forages ODP/DSDP ciblés pour l'étude couplée des argiles et de la géochimie isotopique Hf et Lu, afin de tracer l'altération continentale et son impact sur le refroidissement du Crétacé supérieur.

Il est admis que l'altération continentale joue un rôle déterminant dans l'évolution du climat sur de longues échelles de temps (>1 Ma) à travers la consommation de CO_2 atmosphérique par l'altération chimique des minéraux silicatés sur les continents et la formation de carbonates dans les océans (Walker *et al.*, 1981 ; Raymo *et al.*, 1988 ; Berner and Berner, 1997). Toutefois l'étude de l'impact des orogenèses sur le climat est encore limitée à quelques exemples géologiques (e.g. surrection du plateau Tibétain et

de l'Himalaya au Cénozoïque, France-Lanord & Derry, 1997 ; Galy *et al*., 2007). Dans les séries sédimentaires anciennes, la plupart des traceurs géochimique de l'altération continentale ($^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{187}Os/^{188}Os$, $\delta^{44}Ca$, $\delta^{7}Li$…) donnent des signatures non univoques, puisqu'ils sont aussi dépendants d'autres facteurs interne ou externe comme le volcanisme, l'hydrothermalisme ou l'altération des carbonates. Par ailleurs leur temps de résidence dans l'océan ne permet que d'obtenir des signatures globales et non locales. C'est la raison pour laquelle des proxies de l'altération minéralogique (assemblages argileux) et géochimique (couple Hf et Nd) sont ici envisagés, car ils témoignent tous deux de processus locaux. Ils permettront de documenter l'impact du soulèvement africain et l'érosion/altération consécutive du matériel silicaté dans le contexte de climat *greenhouse* du Crétacé supérieur. Dans un contexte de forte activité tectonique, la désagrégation mécanique amplifiée des roches est en effet susceptible d'exposer davantage les minéraux à l'altération chimique, en zones topographiquement élevées ou en pied de reliefs où les produits d'érosion seront ensuite transportés vers le domaine océanique (Raymo *et al.,* 1988 ; Goddéris *et al*., 2017). Cette érosion mécanique et chimique est également tributaire 1) de facteurs climatiques comme la température ou les précipitations qui pourront amplifier les processeus d'altération et 2) de la nature des roches mères dégradées (Gaillardet, 1999 ; Dessert *et al*., 2001). Il sera donc important de prendre en compte ces deux paramètres, à travers 1) la connaissance des ceintures climatiques existantes dans le domaine atlantique au Crétacé supérieur et de voir à partir des sites étudiés (Fig. 67b) les effets climatiques locaux et 2) la connaissance des lithologies exprimées sur le continent africain soumises à l'érosion. Cette réflexion « *source to sink* » a déjà pu être initiée à partir des données sédimentaires du site 364 au large de l'Angola, dans le cadre du master 2 de Loïc Marlot que nous avons encadré avec Emmanuelle Pucéat et Michel Guiraud. Pour ce secteur la connaissance des lithologies, des surfaces d'érosion et de la dynamique d'érosion est actuellement précisée par le travail de Michel Guiraud à travers différents contrats industriels.

Les assemblages de minéraux argileux, reflétant les apports terrigènes seront discutés en terme de variation de sources, de climat et d'érosion physique. Les sites étudiés relativement peu enfouis ne devraient pas montrer d'effets notoires de la diagenèse d'enfouissement pouvant gêner les interprétations. Néanmoins les possibles néoformations argileuses pouvant avoir eu lieu lors de la formation des sédiments dans le domaine continental ou océanique seront discutées en réalisant des examens attentifs au MEB et au MET. La géochimie de l'Hf et du Nd sera établie à partir de la fraction argileuse représentant la composante terrigène et servira à tracer à la fois l'érosion chimique ($\Delta\varepsilon Hf$) et les variations de sources (εNd). Il sera donc nécessaire de vérifier le caractère détritique des argiles afin de récupérer un signal primaire de l'érosion chimique à terre et non la signature chimique de l'eau de mer.

Au Crétacé supérieur les minéraux argileux du domaine atlantique sont largement dominés par les smectites qui constituaient le bruit de fond de la sédimentation. Elles résultaient principalement de l'érosion de couvertures pédogénétiques formées sur les continents en contexte climatique chaud et à

humidité contrastée. Toutefois à certains endroits, les smectites peuvent traduire des authigenèses spécifiques résultant de plusieurs processus, comme des néoformations dans des lagunes côtières, l'altération de matériaux d'origines volcaniques ou hydrothermale et de possibles transformations des smectites originellement détritiques au cours de la diagenèse (Chamley, 1989 ; Robert & Chamley, 1990). Les smectites résultant de processus *in situ* sont généralement enrichies en magnésium et diffèrent de la plupart des smectites pédogèniques alumino-ferrifères et présentent des morphologies au MET en lattes ou voiles caractéristiques contrairement aux smectites détritiques qui donnent lieu à des morphologies floconneuses (Holtzappfel & Chamley, 1986). Il a été démontré que les grandes quantités de smectite enregistrées dans la fraction argileuse de nombreux sédiments déposés au Crétacé supérieur résultaient principalement de l'érosion des sols continentaux qui se sont développés dans des conditions chaudes et hydrolysantes (Chamley, 1989 ; Chamley *et al*., 1990 ; Robert & Chamley 1990 ; Deconinck & Chamley 1995). Cependant des épisodes spécifiques de la sédimentation argileuse sont caractérisés par une augmentation significative des proportions de minéraux argileux primaires (illite, chorite) ou secondaires (kaolinite, palygorskite), traduisant à la fois les effets de la tectonique, du climat et des apports sédimentaires conditionnés par les variations eustatiques et les changements de sources (Chamley, 1981 ; 1989 ; Robert, 1987 ; Chamley *et al.,* 1990 ; Robert & Chamley 1990). En particulier, les épisodes tectoniques favorisent la formation de reliefs escarpés où l'érosion mécanique active empêche le développement des sols. Au cours de ces épisodes, des enrichissements en illite et chlorite (minéraux argileux primaires) et parfois en interstratifiés illite-smectite ou kaolinite remaniées des zones amonts, alimentent la sédimentation continentale puis océanique (Robert, 1987 ; Robert & Chamley, 1990). Ainsi les fluctuations de leurs abondances sont directement liées à la proximité et à l'intensité de l'activité tectonique. Dans les perspectives envisagées, le rapport illite/smectite sera notamment utilisé comme indicateur des instabilités tectoniques et de l'altération mécanique consécutive sur les marges de l'Afrique de l'ouest et du sud.

La signature des assemblages argileux sera couplée à celle de nouveaux proxies géochimiques, les systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf développés à Dijon par Emmanuelle Pucéat. Ces isotopes seront mesurés sur la fraction argileuse (<2µm) afin de s'affranchir des zircons qui portent majoritairement le signal de l'Hf dans les sédiments (signal peu radioactif). Les roches d'origine mantellique sont caractérisées par une composition radiogénique en Nd et en Hf, exprimée par des valeurs élevées d'εNd et d'εHf, tandis que les roches crustales ont une composition peu radiogénique, exprimée par des valeurs négatives en εNd et εHf, et d'autant plus négatives que les roches sont anciennes. A l'inverse du néodyme, les valeurs d'εHf varient entre les minéraux constitutifs des roches magmatiques, les minéraux les plus facilement altérables possédant un εHf plus élevé que les minéraux les plus résistants (Bayon *et al*., 2016). Ainsi, pour une roche source donnée, des variations dans l'intensité de l'altération génèrent des différences dans la composition isotopique en hafnium des produits d'altération. Dans les argiles, l'εNd et l'εHf sont globalement corrélés, et définissent la droite des argiles (« clay array » Bayon *et al.,* 2016). Comme cela a pu être démontré sur des sédiments actuels

par la déviation des valeurs d'εHf par rapport à la droite des argiles, l'ΔεHf enregistre les variations de l'intensité de l'altération continentale. Ce traceur géochimique, récemment calibré sur des sédiments actuels (Bayon *et al.*, 2016), sera ici pour la première fois, appliqué à des environnements anciens.

Les premiers résultats acquis sur le forage DSDP 364 (marge angolaise ; Fig. 68) sont prometteurs car ils marquent une augmentation drastique et concomittante de l'érosion mécanique (rapport illite/smectite) et chimique (ΔεHf) au Santonien et au début du Campanien. Le découplage apparent entre l'altération mécanique et chimique pourrait toutefois traduire un décapage mécanique optimal susceptible de limiter l'attaque chimique.

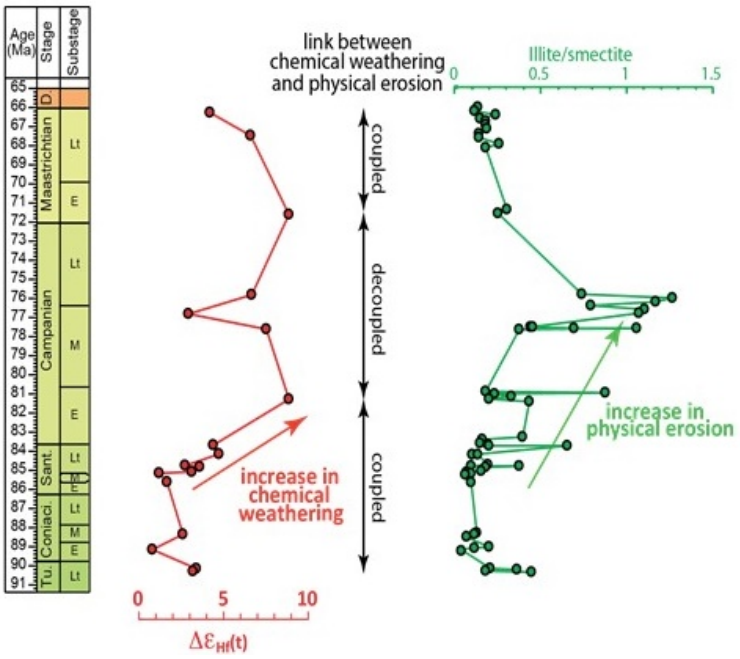


Figure 68 : Couplage des données de la minéralogie des argiles (rapport illite/smectite) avec le ΔεHf montrant à la fois l'augmentation de l'érosion chimique et physique sur les continents entre le Santonien et le Campanien sur la marge angolaire (Master 2 Marlot, 2016 ;Pucéat et al., in prep.).

3.3 Evolutions paléoenvironnementales et climatiques au passage Carbonifère-Permien

L'étude des bassins continentaux ouest-européens au passage Carbonifère-Permien a été partiellement réalisée, notamment en France, où des approches structurale, lithostratigraphique, pétrographique et paléontologique ont été menées au cours des deux derniers siècles dans le cadre de l'exploitation minière des charbons et des couches de « schistes bitumineux » (Châteauneuf & Farjanel, 1989). Cependant, la compréhension fine des processus gouvernant les variations paléoenvironnementales et paléoclimatiques demeure incomplète pour ces bassins et nécessite de passer

par l'utilisation d'approches sédimentologiques et géochimiques modernes et haute-résolution. Un des verrous à lever est la difficulté de replacer l'évolution de ces bassins dans un contexte climatique plus large et d'établir des corrélations précises entre bassins sédimentaires continentaux adjacents. Un autre est lié à la perception des mécanismes moteurs du fonctionnement de ces bassins en particulier de savoir si l'enregistrement sédimentaire résulte au premier ordre de la tectonique ou du climat (cf. Michel *et al*., 2015 ; Pochat & Van Den Driessche 2016). La compréhension des événements géodynamiques et climatiques enregistrés au cours de cet intervalle de temps s'avère capitale compte tenu des bouleversements globaux propres à cette période de l'histoire de la Terre. En effet, elle est marquée par un ensemble d'événements (Fig. 69) dont les relations spatio-temporelles et les liens de causes à effets restent à préciser : 1) cycles de glaciations-déglaciations à la transition permo-carbonifère, ces glaciations constituant la dernière grande période glaciaire pré-cénozoïque (Crowley *et al*., 1991 ; Joachimski *et al*., 2006 ; Poulsen *et al.*, 2007 ; Isbell *et al*., 2008); 2) niveaux de CO_2 atmosphériques les plus bas du Phanérozoïque, comparables à l'actuel, ceux-ci semblent augmenter de façon drastique au cours du Permien inférieur (Royer, 2006 ; Montañez *et al.*, 2007) ; 3) augmentation des températures et de l'aridité au cours du Permien inférieur marquant le passage progressif d'un climat *icehouse* à *greenhouse* (Tabor & Montañez 2004 ; Joachimski *et al.*, 2006 ; Montañez *et al.*, 2007) ; 4) changements conséquents de la paléogéographie, induisant des modifications majeures de la circulation océanique, de la dynamique des (méga)moussons et des vents (Blakey, 2003 ; Tabor & Montañez 2002) ; 5) variations d'altitude des chaînes Varisque, Mauritanides et Ouachita-Apppalaches (orogenèse alléghanienne) soumises à l'érosion, dans le contexte post-orogénique hercynien de la fin du Carbonifère-début Permien (Rowley *et al*., 1985; Tabor & Montañez , 2004).

La position des bassins continentaux d'Europe occidentale en zone équatoriale à cette époque rend leur étude particulièrement intéressante (Fig. 70). Par ailleurs les nouveaux apports d'âges radiométriques envisagés pour ces bassins (cf. partie 1.2 projet) permettront à l'avenir de travailler dans un cadre stratigraphique défini et de comparer les bassins sédimentaires entre eux. De nombreuses questions restent posées sur les bassins continentaux d'Europe occidentale, qui enregistrent des séquences continentales particulièrement développées de référence : quels sont les liens entre l'activité tectonique extensive, l'érosion de la chaîne hercynienne, l'altération continentale et la dynamique de remplissage des bassins ? quelles sont les évolutions du climat (températures, précipitations) au cours de la transition Carbonifère-Permien et quel rôle celui-ci a joué sur le remplissage des bassins ? Quel est l'impact du volcanisme sur le cycle du carbone et le climat (à grande échelle) et plus localement sur les paléoenvironnements (acidité du milieu, contribution aux apports détritiques, néoformations spécifiques dans les lacs et paléosols…) ? quels étaient les paléopaysages (relief environnants, altitude des bassins) et la taille des bassins lacustres (lacs connectés ou endoréïques) ? Ces nombreuses questions ne pourront être levées qu'en adoptant une démarche intégrée d'étude des bassins sédimentaires et de comparaison avec les données existantes de la littérature (*i.e.* Europe de l'est, Amérique du nord et du sud, Afrique du Sud…). Un projet collaboratif est actuellement en cours entre Biogéosciences,

Géosciences Rennes, le BRGM, Sorbonne-Université et l'IPGP. Celui-ci a démarré dans le cadre **de la thèse de Mathilde Mercuzot** que je co-encadre et du post-doctorat de Céline Ducassou sur les bassins du nord Massif Central. Il sera élargi à travers une demande ANR que nous souhaitons déposer entre plusieurs équipes.

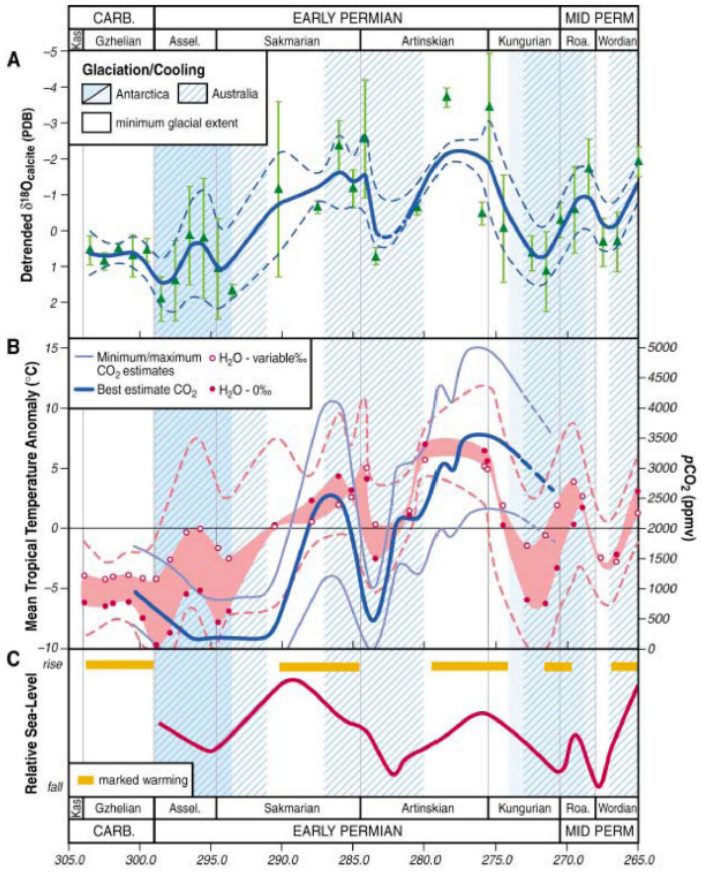


Figure 69 : Evolution de la pCO_2, des températures, du niveau marin et des périodes d'extension de glace à la fin du Carbonifère et au Permien inférieur (Montañez et al., 2007).

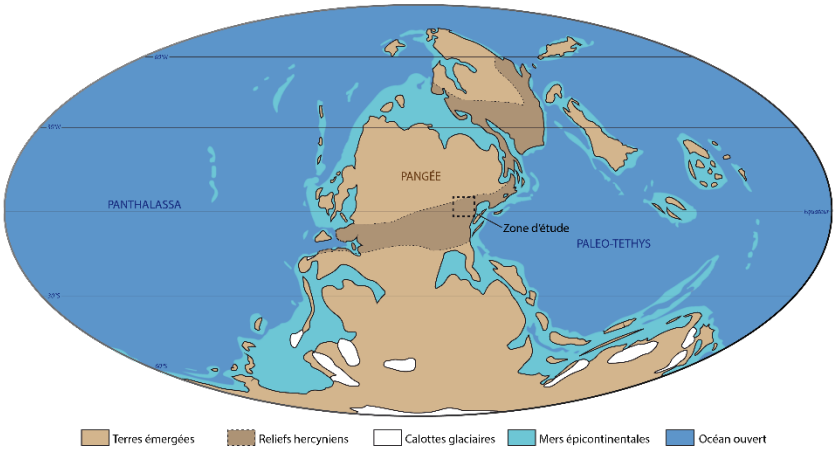


Figure 70 : Carte paléogéographique au Carbonifère terminal (300 Ma) d'après Blakey (2016) et position des bassins ouest-européens étudiés.

Dans un premier temps l'étude des bassins sédimentaires du Massif Central sera menée. La vision des années 80 de bassins individuels déconnectés les uns des autres est progressivement remise en question et l'idée de grands lacs plus ou moins connectés semble se dessiner d'après les nouvelles analyses géométriques et faciologiques (*Ducassou *et al.*, *submitted*). Les datations radiométriques en cours sur plusieurs bassins (Aumance, Autun, Decize-La Machine, Lodève, Graissesac…) permettront

d'établir des corrélations et d'affiner les modèles de dépôts. Dans le même temps des analyses sédimentologiques et géochimiques menées à haute-résolution sont envisagées sur les sédiments lacustres de la transition Carbonifère-Permien à travers l'étude d'anciens forages disponibles, de rares affleurements et de nouveaux petits forages réalisés dans le bassin d'Autun. Une approche cyclostratigraphique sera également tentée sur les proxies géochimiques de dépôts lacustres continus en collaboration avec Mathieu Martinez (Géosciences Rennes). Cela permettra notamment de tester les paramètres orbitaux enregistrés (précession, obliquité, excentricité) et de voir les liens avec l'évolution du cycle du carbone. Dans l'optique de contraindre l'évolution des conditions d'humidité et du lessivage continental, des analyses minéralogiques seront menées sur la fraction argileuse des sédiments les plus fins. En particulier l'évolution des proportions de kaolinite par rapport aux minéraux primaires (illite, chlorite) ou aux interstratifiés permettra de tracer les périodes les plus humides et le drainage des bassins versants au cours du temps. Les périodes d'activité tectonique et de démantellement des reliefs hercyniens pourraient être reconnues à partir des abondances de minéraux primaires (illite, chlorite). Enfin une attention particulière sera portée sur les niveaux présentant une signature minéralogique spécifique commes les tonsteins, les paléosols ou les horizons d'analcimolite (sédiment lacustre minéralisé au cours de la diagenèse précoce par des zéolites sodiques) identifiés tout au long des séries, ceux-ci pouvant renseigner sur l'activité volcanique et les conditions d'évaporation des bassins. Des indices d'altération chimique (CIA) couplant la minéralogie de la roche totale et la géochimie dosée par XRF sont également envisagés. Ces données seront mises en regard des évolutions du cycle du carbone ($\delta^{13}C_{org}$), de l'azote ($\delta^{15}N$) et du soufre ($\delta^{34}S$) en collaboration avec Christophe Thomazo (Biogéosciences) et Anne-Catherine Pierson-Wickmann (Géosciences Rennes), ainsi que des marqueurs de la MO (pyrolyse Rock-Eval, TOC, Tmax, palynofaciès, analyse des composés organiques par pyrolyse) en collaboration avec Olivier Mathieu (Biogéosciences), Johann Schnyder et François Baudin (ISTEP Paris). Ces nouvelles acquisitions permettont d'établir des liens entre l'altération continentale, les cycles biogéochimiques et la productivité/séquestration de la MO dans les bassins continentaux dans un contexte complexe tectonique et d'évolutions majeures du climat.

Mes recherches s'orienteront plus spécifiquement sur les deux approches suivantes : 1) l'évolution des conditions d'humidité/aridité au cours de la transition Carbonifère-Permien dans les bassins continentaux équatoriaux ; 2) l'impact du volcanisme et du lessivage continental sur la dynamique de remplissage des bassins sédimentaires lacustres et le cycle du carbone.

Références bibliographiques

Abbink, O., Targarona, J., Brinkhuis, H., Visscher, H. (2001). Late Jurassic to earliest Cretaceous palaeoclimatic evolution of the southern North Sea. *Glob. Plan. Change*, 30(3), 231-256.

Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W. (2002). Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 178(3-4), 165-196.

Agassiz, L., Bettannier, J. (1840). Etudes sur les glaciers. Jent & Gassmann, Neuchâtel, 346pp.

Aguirre-Urreta, B., Lescano, M., Schmitz, M. D., Tunik, M., Concheyro, A., Rawson, P. F., Ramos, V. A. (2015). Filling the gap: new precise Early Cretaceous radioisotopic ages from the Andes. *Geol. Mag.*, 152(3), 557-564.

Aguirre-Urreta, B., Schmitz, M., Lescano, M., Tunik, M., Rawson, P. F., Concheyro, A., Buhler, M., Ramos, V. A. (2017). A high precision U–Pb radioisotopic age for the Agrio Formation, Neuquén Basin, Argentina: Implications for the chronology of the Hauterivian Stage. *Cret. Res.*, 75, 193-204.

Aguirre-Urreta, M. B., Pazos, P. J., Lazo, D. G., Fanning, C. M., Litvak, V. D. (2008). First U–Pb SHRIMP age of the Hauterivian stage, Neuquén Basin, Argentina. *J. of South Am. Earth Sc.*, 26(1), 91-99.

Alberti, M., Fürsich, F. T., Pandey, D. K., & Ramkumar, M. (2012). Stable isotope analyses of belemnites from the Kachchh Basin, western India: paleoclimatic implications for the Middle to Late Jurassic transition. *Facies*, *58*(2), 261-278.

Allen, P., +35 co-authors (1998). Purbeck–Wealden (early Cretaceous) climates. *Proc. of the Geol. Ass.*, 109(3), 197-236.

Al-Suwaidi, A. H., Angelozzi, G. N., Baudin, F., Damborenea, S. E., Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Mancenido, M.O., Riccardi, A. C. (2010). First record of the Early Toarcian oceanic anoxic event from the Southern Hemisphere, Neuquén Basin, Argentina. *J. of the Geol. Soc.*, 167(4), 633-636.

Al-Suwaidi, A. H., Hesselbo, S. P., Damborenea, S. E., Manceñido, M. O., Jenkyns, H. C., Riccardi, A. C., Angelozzi, G.N., Baudin, F. (2016). The Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic) in the Neuquén Basin, Argentina: a reassessment of age and carbon isotope stratigraphy. *The Jour. of Geol.*, 124(2), 171-193.

Altaner, S. P., & Grim, R. E. (1990). Mineralogy, chemistry, and diagenesis of tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene), eastern Oregon. *Clays and clay Min.*, 38(6), 561-572.

Altaner, S. P., Hower, J., Whitney, G., & Aronson, J. L. (1984). Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, 12(7), 412-415.

Altaner, S. P., Hower, J., Whitney, G., Aronson, J. L. (1984). Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, 12(7), 412-415.

Amiotte Suchet, P., Probst, J. L., Ludwig, W. (2003). Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Glob. Biogeoch. Cycl.*, *17*(2).

Anderson, T.F., Arthur, M.A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, pp. 1.1e1.151.

Andra (2009). Synthèse du programme de reconnaissance de la zone de transposition 2007-2008. – Doc. Andra no D.RP.ALS.08.1356, 128 p.

Andra (2010). Projet HA-MAVL - Campagne de reconnaissance de la zone de stockage (RZS) Campagne 2010 de forages VT & WZ Rapport d'opérations (RO), Rapport Andra n° D.RP.ASMG.10.0190

Andrieu, S., Brigaud, B., Barbarand, J., Lasseur, E., Saucède, T. (2016). Disentangling the control of tectonics, eustasy, trophic conditions and climate on shallow-marine carbonate production during the Aalenian–Oxfordian interval: From the western France platform to the western Tethyan domain. *Sedim. Geol.*, *345*, 54-84.

Arias, C. (2007). Pliensbachian–Toarcian ostracod biogeography inNWEurope: Evidence for watermass structure evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol*. 251, 398– 21.

Armstrong, H. A., Wagner, T., Herringshaw, L. G., Farnsworth, A. J., Lunt, D. J., Harland, M., Imber, J., Loptson, C., Atar, E. F. (2016). Hadley circulation and precipitation changes controlling black shale deposition in the Late Jurassic Boreal Seaway. *Paleoceanography*, 31(8), 1041-1053.

Artru, P. (1972). Les terres noires du bassin rhodanien (Bajocien supérieur à Oxfordien moyen): stratigraphie, sédimentologie, géochimie-Alpes françaises. Thèse doct. Univ. Lyon I.

Bailey, S. W. (1980). Structure of layer silicates. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, 1-125.

Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., van de Schootbrugge, B., (2003). Paleoceanographic changes of the Late Pliensbachian – Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. *Earth Planet. Sci. Lett*., 212, 307–320.

Bartolini, A., Baumgartner, P. O., Guex, J. (1999). Middle and Late Jurassic radiolarian palaeoecology versus carbon-isotope stratigraphy. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, *145*(1), 43-60.

Bartolini, A., Baumgartner, P. O., Hunziker, J. C. (1996). Middle and Late Jurassic carbon stable-isotope stratigraphy and radiolarite sedimentation of the Umbria-Marche Basin (Central Italy). *Eclog. Geolog. Helv.*, 89, 811-844.

Bartolini, A., Pittet, B., Mattioli, E., & Hunziker, J. C. (2003). Shallow-platform palaeoenvironmental conditions recorded in deep-shelf sediments: C and O stable isotopes in Upper Jurassic sections of southern Germany (Oxfordian–Kimmeridgian). *Sed. Geol.*, 160(1-3), 107-130.

Batchelor, R. A. (2003). Geochemistry of biotite in metabentonites as an age discriminant, indicator of regional magma sources and potential correlating tool. *Miner. Mag*., 67, 807–817.

Batchelor, R. A., Evans, J. (2000). Use of strontium isotope ratios and rare earth elements in apatite microphenocrysts for characterization and correlation of Silurian metabentonites: a Scandinavian case study. *Norsk Geol. Tidssk.*, 80(1), 3-8.

Baudin, F. (2005). A Late Hauterivian short-lived anoxic event in the Mediterranean Tethys: the 'Faraoni Event'. *C. R. Geoscience*, *337*(16), 1532-1540.

Baudin, F., Herbin, J. P., Bassoullet, J. P., Dercourt, J., Lachkar, G., Manivit, H., Renard, M. (1990). Distribution of organic matter during the Toarcian in the Mediterranean Tethys and Middle East. Deposition of organic facies. *Ass. Am. Petr. Geol.*, 30, 73-92.

Baudin, F., Tribovillard, N., Trichet, J. (2017). Géologie de la matière organique. EDP Sciences.

Bayon, G., Skonieczny, C., Delvigne, C., Toucanne, S., Bermell, S., Ponzevera, E., Andre, L. (2016). Environmental Hf–Nd isotopic decoupling in World river clays. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 438, 25-36.

Beaudoin, B., Agassant, J., André, M., Atrops, F., Bahamian, O., Bulot, L., Delattre, M., Dauphin, L., Eckert, S., Friès, G., Guyard, F., Jacquemin, O., Lalande, M., Marcombes, D., Mazingue, V., Parize, O., Pasquier, C., Pinault, M., Reboulet, S., Rosenzweig, F., Rouger, G., Sandamiani, A., Spindler, P., Szymkowski, B. and Veret, G. (2003). Les bentonites du Crétacé inférieur du SE de la France. In: Bassin crétacés de France et d'Europe occidentale, Réunion spécialisée de la Société Géologique de France, 6–7 Novembre 2003, Paris, abstract, 8–9.

Beaudoin, B., Dauphin, L., Friès, G. (1997). Aptian bentonite key-beds (volcanic ashes) in the Subalpine Basin (SE France). In 18th IAS regional meeting of sedimentology, Heidelberg (pp. 68-69).

Beccaletto, L., Capar, L., Serrano, O., & Marc, S. (2015). Structural evolution and sedimentary record of the Stephano-Permian basins occurring beneath the Mesozoic sedimentary cover in the southwestern Paris basin (France). *Bull. Soc. Géol. France*, 186(6), 429-450.

Benedini, L., Gregori, D., Strazzere, L., Falco, J.I., Dristas, J.A., (2014). Lower Pliensbachian caldera volcanism in high-obliquity rift systems in the western North Patagonian Massif, Argentina. *J. South Am. Earth Sci*. 56, 1-19.

Bentablo, M., Ruiz Cruz, M.D., Huertas, F.J., Linares, J., (2003). Hydrothermal transformation of kaolinite to illite at 200 and 300 °C. *Clay Miner*. 38, 161–172.

Bergelin, I. (2009). Jurassic volcanism in Skåne, southern Sweden, and its relation to coeval regional and global events. *GFF*, 131(1-2), 165-175.

Bergelin, I., Obst, K., Söderlund, U., Larsson, K., Johansson, L. (2011). Mesozoic rift magmatism in the North Sea region: 40 Ar/39 Ar geochronology of Scanian basalts and geochemical constraints. *Int. Journ. Earth Sci.*, 100(4), 787-804.

Berger, A., Loutre, M.F., (2004). Théorie astronomique des paléoclimats. *C. R. Geosc*. 336 (7–8), 701–709

Bergström, S. M., Huff, W. D., Kolata, D. R., Bauert, H. (1995). Nomenclature, stratigraphy, chemical fingerprinting, and areal distribution of some Middle Ordovician K-bentonites in Baltoscandia. *GFF*, 117(1), 1-13.

Berner, R. A., Berner, E. K. (1997). Silicate weathering and climate. In Tectonic uplift and climate change (pp. 353-365). Springer, Boston, MA.

Berner, R. A., Kothavala, Z. (2001). GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO2 over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.*, *301*(2), 182-204.

Berner, R. A., Lasaga, A. C., & Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci*, *283*(7), 641-683.

Berner, R.A., (2004). The Phanerozoic Carbon Cycle: CO2 and O2. Oxford University Press, Oxford, 158 pp.

Bernoulli, D., Peters, T. (1970). Traces of rhyolitic-trachytic volcanism in the Upper Jurassic of the Southern Alps. *Eclogae Geol. Helv.*, 63(2), 609-621.

Bernoulli, D., Schaltegger, U., Stern, W. B., Frey, M., Caron, M., Monechi, S. (2004). Volcanic ash layers in the Upper Cretaceous of the Central Apennines and a numerical age for the early Campanian. *Int. J. Earth Sci.*, 93(3), 384-399.

Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 76(7), 803-832.

Bjerrum, C.J., Surlyk, F., Callomon, J.H., Slingerland, R.L., (2001). Numerical paleoceanographic study of the Early Jurassic Transcontinental Laurasian Seaway. *Paleoceanography* 16, 390–404.

Blackburn, T. J., Olsen, P. E., Bowring, S. A., McLean, N. M., Kent, D. V., Puffer, J., McHone, G., Rasbury, E.T., Et-Touhami, M. (2013). Zircon U-Pb geochronology links the end-Triassic extinction with the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, 340(6135), 941-945.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, J.P., Boiron, M.C., Landrein, P., (2014). Reconstruction of low temperature (< 100 C) burial in sedimentary basins: a comparison of geothermometer in the intracontinental Paris Basin. *Mar. Petrol. Geol.*, *53*, 71-87.

Blakey, R. C., Wong, T. E. (2003). Carboniferous–Permian paleogeography of the assembly of Pangaea. In Proceedings of the XVth International Congress on Carboniferous and Permian Stratigraphy, Utrecht, Vol. 10, p. 16.

Blakey, R.C. (2012). Jurassic ca. 200 Ma. www.deeptimemaps.com

Blakey, R.C. (2016). Pennsylvanian ca. 300 Ma. www.deeptimemaps.com

Bodin, S., Krencker, F. N., Kothe, T., Hoffmann, R., Mattioli, E., Heimhofer, U., Kabiri, L. (2016). Perturbation of the carbon cycle during the late Pliensbachian–early Toarcian: New insight from high-resolution carbon isotope records in Morocco. *J. Afr. Earth Sci.*, *116*, 89-104.

Bodin, S., Meissner, P., Janssen, N. M., Steuber, T., Mutterlose, J. (2015). Large igneous provinces and organic carbon burial: Controls on global temperature and continental weathering during the Early Cretaceous. *Glob. Plan. Change*, 133, 238-253.

Bohor, B. F., Triplehorn, D. M. (1993). Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal-bearing sequences (Vol. 285). *Geol. Soc. of Am.* Special Paper.

Bolle, M. P., Adatte, T. (2001). Palaeocene-early Eocene climatic evolution in the Tethyan realm: clay mineral evidence. *Clay minerals*, 36(2), 249-261.Boucot, A. J., Xu, C., Scotese, C. R., & Morley, R. J. (2013). *Phanerozoic paleoclimate: an atlas of lithologic indicators of climate.* SEPM.

Bonev, N., Stampfli, G. (2008). Petrology, geochemistry and geodynamic implications of Jurassic island arc magmatism as revealed by mafic volcanic rocks in the Mesozoic low-grade sequence, eastern Rhodope, Bulgaria. *Lithos*, 100(1-4), 210-233.

Bortolotti, V., Principi, G. (2005). Tethyan ophiolites and Pangea break-up. The Island Arc, Wiley 14(4), 442-470.

Bottini, C., Cohen, A. S., Erba, E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L. (2012). Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology*, 40(7), 583-586.

Bougeault C. (2015). Reconstitution paléoclimatiques au Pliensbachien à partir de l'analyse couplée de la minéralogie des argiles et de la géochimie isotopique. Mém. Master 2 non publié, Univ. Bourgogne.

Bougeault C., Girault I., Pellenard P., Dommergues J.L., Deconinck J.F., Baudin F., Durlet C., Coquerez T., Huret E. (2016). Les événements isotopiques du Lias (Sinémurien-Toarcien). Apports du forage Andra A901 (nord du Bassin de Paris). 25ème Réunion Sciences Terre, Caen p. 57.

Bougeault, C., Pellenard, P., Deconinck, J.D., Hesselbo, S.P., Dommergues, J.L., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Huret, E., Thibault N. (2017). Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (Early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe). *Glob. Plan. Change, 149*, 139-152.

Boulila, S., Galbrun, B., Hinnov, L. A., Collin, P. Y. (2008b). High-resolution cyclostratigraphic analysis from magnetic susceptibility in a Lower Kimmeridgian (Upper Jurassic) marl–limestone succession (La Méouge, Vocontian Basin, France). *Sedim. Geol.*, *203*(1-2), 54-63.

Boulila, S., Galbrun, B., Hinnov, L. A., Collin, P. Y., Ogg, J. G., Fortwengler, D., Marchand, D. (2010). Milankovitch and sub-Milankovitch forcing of the Oxfordian (Late Jurassic) terres noires formation (SE France) and global implications. *Basin Res.*, 22(5), 717-732.

Boulila, S., Hinnov, L. A., Huret, E., Collin, P. Y., Galbrun, B., Fortwengler, D., Marchand, D., Thierry, J. (2008a). Astronomical calibration of the Early Oxfordian (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. *Earth Plan. Sci. Lett.*, *276*(1), 40-51.

Bouroz, A., (1967). Corrélations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers de Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-de-Calais. *C. R. Acad. Sci.*, série D 264, 2729.

Bout-Roumazeilles, V., Nebout, N. C., Peyron, O., Cortijo, E., Landais, A., Masson-Delmotte, V. (2007). Connection between South Mediterranean climate and North African atmospheric circulation during the last 50,000 yrBP North Atlantic cold events. *Quatern. Sci. Rev.*, *26*(25), 3197-3215.

Brański, P. (2012). The mineralogical record of the Early Toarcian stepwise climate changes and other environmental variations (Ciechocinek Formation, Polish Basin). *Volum. Jur.*, *10*(10), 1-24.

Braun, J., Guillocheau, F., Robin, C., Baby, G., Jelsma, H. (2014). Rapid erosion of the Southern African Plateau as it climbs over a mantle superswell. *J. Geoph. Res.* 119(7), 6093-6112.

Brégoin, S. (2003). Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Thèse doctorat Ecole des Mines de Paris, p. 258.

Brigaud, B., Durlet, C., Deconinck, J. F., Vincent, B., Pucéat, E., Thierry, J., Trouiller, A. (2009). Facies and climate/environmental changes recorded on a carbonate ramp: a sedimentological and geochemical approach on Middle Jurassic carbonates (Paris Basin, France). *Sedim. Geol.*, *222*(3), 181-206.

Brigaud, B., Pucéat, E., Pellenard, P., Vincent, B., Joachimski, M. M. (2008). Climatic fluctuations and seasonality during the Late Jurassic (Oxfordian–Early Kimmeridgian) inferred from $\delta^{18}O$ of Paris Basin oyster shells. *Earth Plan. Sci. Lett.*, *273*(1), 58-67.

Brigaud, B., Vincent, B., Carpentier, C., Robin, C., Guillocheau, F., Yven, B., Huret, E. (2014). Growth and demise of the Jurassic carbonate platform in the intracratonic Paris Basin (France): interplay of climate change, eustasy and tectonics. *Mar. Petrol. Geol.*, *53*, 3-29.

Brigaud, B., Vincent, B., Pagel, M., Gras, A., Noret, A., Landrein, P., Huret, E. (2018). Sedimentary architecture, depositional facies and diagenetic response to intracratonic deformation and climate change inferred from outcrops for a pivotal period (Jurassic/cretaceous boundary, Paris Basin, France). *Sedim. Geol.*, 373, 48-76.

Broutin, J., Châteauneuf, J.J., Galtier, J., Ronchi, A., (1999). L'Autunien d'Autun reste-t-il une référence pour les dépôts continentaux du Permien inférieur d'Europe? Apport des données paléobotaniques. *Géol. France* 2, 17–31.

Bruguier, O, Becq-Giraudon J.F., Champenois, M., Deloule, E., Ludden, J., Mangin, D. (2003). Application of in situ zircon geochronology and accessory phase chemistry to constraining basin development during post-collisional extension: a case study from the French Massif Central. *Chem. Geol.* 201: 319-336

Cabanis, B., Thiéblemont, D., (1988). La discrimination des tholéiites continentales et des basaltes arrière-arc. Proposition d'un nouveau diagramme, le triangle Th-3x Tb-2x Ta. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 6, 927–935.

Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. (1982). Minéralogie des argiles. Structures et propriétés physico-chimiques, Tome II p 184 Edition Masson, Paris.

Carey, S. N., Schneider, J. L. (2011). Volcaniclastic processes and deposits in the deep-sea. In Developments in sedimentology, vol. 63, pp. 457-515, Elsevier.

Cariou, E., Hantzpergue P., (1997). Biostratigraphie du Jurassique ouest-européen et méditerranéen: zonations parallèles et distributions des vertébrés et microfossiles. Mém. 17, *Bull. Centre Rech. Expl. Prod. Elf-Aquit.*, 440 p.

Carmeille, M., Bourillot, R., Brunet, M. F., Pellenard, P., Fürsich, F. T., Schnyder, J., Barrier, E., Blanpied, C., Sidorova, I. (2018). Architecture and sedimentary evolution of the southwestern Gissar carbonate platform (Uzbekistan) during the Middle–Late Jurassic. *Mar. Petrol. Geol.*, 97, 437-465.

Carpéna, J., Doubinger, J., Guérin, R., Juteau, J., Monnier, M., (1984). Le volcanisme acide de l'ouest-Morvan dans son cadre géologique: caractérisation géochimique, structurale et chronologique de mise en place. *Bull. Soc. Géol. Fr.*7, 839-859.

Carpentier, C., Martin-Garin, B., Lathuilière, B., Ferry, S. (2006). Correlation of reefal Oxfordian episodes and climatic implications in the eastern Paris Basin (France). *Terra Nova*, 18(3), 191-201.

Cather, S. M., Dunbar, N. W., McDowell, F. W., McIntosh, W. C., Scholle, P. A. (2009). Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse–silicic large igneous province (SLIP) hypothesis. *Geosphere*, 5(3), 315-324.

Cecca, F., Garin, B. M., Marchand, D., Lathuiliere, B., Bartolini, A. (2005). Paleoclimatic control of biogeographic and sedimentary events in Tethyan and peri-Tethyan areas during the Oxfordian (Late Jurassic). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, *222*(1), 10-32.

Chamley, H. (1967). Possibilités d'utilisation de la cristallinité d'un minéral argileux (illite) comme témoin climatique dans les sédiments récents. *C. R. Acad. Sci., série D*, *265*(3), 184.

Chamley, H. (1981). Long-term trends in clay deposition in the ocean. *Oceanol. Acta, Special issue*.

Chamley, H. (1989). Clay sedimentology. Springer Science, 623 p.

Chamley, H. (1997). Clay mineral sedimentation in the ocean. In Soils and Sediments (pp. 269-302). Springer Berlin Heidelberg.

Chamley, H., Deconinck, J.-F., Millot, G., (1990). Sur l'abondance des minéraux smectitiques dans les sédiments marins communs déposés lors des périodes de haut niveau marin du Jurassique supérieur au Paléogène. *C. R. Acad. Sci.*, 311, Série II, pp. 1529–1536

Chamley, H., Maillot, H., Duée, G., Robert, C., (1984). Paleoenvironmental history of the Walvis Ridge at the Cretaceous–Tertiary transition, from mineralogical and geochemical investigations. *Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj*. 74, 685–695.

Charbonnier, G., Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K. B. (2018). Mercury anomalies, volcanic pulses, and drowning episodes along the northern Tethyan margin during the latest Hauterivian-earliest Aptian. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 505, 337-350.

Charbonnier, G., Morales, C., Duchamp-Alphonse, S., Westermann, S., Adatte, T., Föllmi, K. B. (2017). Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. *Sci. reports*, 7, 40808.

Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durlet, C., Deconinck J.F., Amédro, F., Gourlan, A., Pellenard, P. Bomou, B. (2012). Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas: Testing the potential of Fe–Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations. *Geoch. Cosmo. Acta*, *99*, 39-56.

Châteauneuf, J.J., Farjanel, G., (1989). Synthèse géologique des bassins permiens français. BRGM (ed), 128.

Chenot, E., Deconinck, J.D., Pucéat, E., Pellenard, P., Guiraud, M., Jaubert, M., Jarvis, I., Thibault, N., Cocquerez, T., Bruneau, L., Boussaha, M., Richard, J., Sizun, J.P., Stemmerik, L., (2018). Continental weathering as a

driver of Late Cretaceous cooling: new insights from clay mineralogy of Campanian sediments from the southern Tethyan margin to the Boreal realm. *Glob. Plan. Change* 162, 292-312.

Chenot, E., Pellenard, P., Martinez, M., Deconinck, J. F., Amiotte-Suchet, P., Thibault, N., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Pucéat, E. & Robaszynski, F. (2016). Clay mineralogical and geochemical expressions of the "Late Campanian Event" in the Aquitaine and Paris basins (France): Palaeoenvironmental implications. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 447, 42-52.

Christidis, G.E., (1998). Comparative study of themobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the Islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays Clay Min.* 46, 379–399

Christidis, G.E., Huff, W.D. (2009). Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, 5(2), 93-98.

Clarke, L.J., Jenkyns, H.C., (1999). New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere. *Geology* 27, 699–702.

Clayton, T., Francis, J. E., Hillier, S. J., Hodson, F., Saunders, R. A., Stone, J. (1996). The implications of reworking on the mineralogy and chemistry of Lower Carboniferous K-bentonites. *Clay Min*., 31(3), 377-390.

Cogné, J.-P., Humler, E., (2006). Trends and rhythms in global seafloor generation rate. *G*^{3} 7 (3), 1–17.

Cohen, A. S. (2004). The rhenium–osmium isotope system: applications to geochronological and palaeoenvironmental problems. *J. Geol. Soc.*, 161(4), 729-734.

Cohen, A. S., Coe, A. L., Harding, S. M., Schwark, L. (2004). Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO_2 by continental weathering. *Geology*, *32*(2), 157-160.

Continanza, C. (2013). Paléothermicité du Bassin Vocontien d'après la minéralogie des argiles des bentonites aptiennes (Crétacé inférieur). Mém. Master 2 non publié, Univ. Bourgogne.

Corentin, P. (2017). Caractérisation minéralogique et géochimique du Pliensbachien de la coupe de Villegusien-le-Lac (Haute-Marne). Mém. Master 1 non publié, Univ. Bourgogne.

Costa, A., Smith, V. C., Macedonio, G., Matthews, N. E. (2014). The magnitude and impact of the Youngest Toba Tuff super-eruption. *Front. Earth Sci*., 2, 16.

Cotillon, P., Ferry, S., Gaillard, C., Jautée, E., Latreille, G., Rio, M., (1980). Fluctuation des paramètres du milieu marin dans le domaine vocontien (France Sud-Est) au Crétacé inférieur: mise en évidence par l'étude des formations marno-calcaires alternantes. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 5, 735–744.

Courtillot, V., Fluteau, F. (2014). A review of the embedded time scales of flood basalt volcanism with special emphasis on dramatically short magmatic pulses. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 505, SPE505-15.

Crowley, T.J., Baum, S.K., Hyde, W.T. (1991). Climate model comparison of Gondwanan and Laurentide glaciations: *J. Geoph. Res.*, 96, p. 9217–9226.

Cuadros, J., Caballero, E., Huertas, F.J., Cisneros, C.J.D., Huertas, F., Linares, J., (1999). Experimental alteration of volcanic tuff: smectite formation and effect on ^{18}O isotope composition. *Clays Clay Min.*, 47, 6, 769-776.

Cula, P. (1983). Les gores du gisement de charbon stéphano-autunien de Lucenay-lès-Aix (Nièvre). Mém. non publié, Univ. Bourgogne.

Curtis, C. D. (1990). Aspects of climatic influence on the clay mineralogy and geochemistry of soils, palaeosols and clastic sedimentary rocks. *J. Geol. Soc.*, *147*(2), 351-357.

Daoudi, L. (2004). Palygorskite in the uppermost Cretaceous–Eocene rocks from Marrakech High Atlas, Morocco. *J. Afr. Earth Sci.*, 39(3-5), 353-358.

d'Atri, A., Pierre, F. D., Lanza, R., Ruffini, R. (1999). Distinguishing primary and resedimented vitric volcaniclastic layers in the Burdigalian carbonate shelf deposits in Monferrato (NW Italy). *Sedim. Geol.*, 129, 143-163.

Dauphin, L. (2002). Litho-, bio-et chronostratigraphie comparées dans le bassin Vocontien, à l'Aptien. Thèse doctorat, non publiée Univ. Lille 1, 516p.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J. F., Recourt, P., Trouiller, A. (1992). Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the northern Paris Basin. *Scient. Drill.*, *3*, 138-152.

Deconinck, J. F. (1987). Identification de l'origine détritique ou diagénétique des assemblages argileux; le cas des alternances marne-calcaire du Crétacé inferieur subalpin. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 3(1), 139-145.

Deconinck, J. F. (1992). Sédimentologie des argiles dans le Jurassique-Crétacé d'Europe occidentale et du Maroc. Mém. HDR, Univ. Lille 1, 248 p.

Deconinck, J. F. (1993). Clay mineralogy of the Late Tithonian–Berriasian deep-sea carbonates of the Vocontian Trough (SE France): relationships with sequence stratigraphy. *Bull. Centr. Rech. Expl.–Prod. Elf Aquit.*, 17, 223-234.

Deconinck, J. F. (2014). Paléoclimats : l'enregistrement des variations climatiques. Vuibert, 240 p.

Deconinck, J. F. Bernoulli, D. (1991). Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. *Geol. Rund.*, *80*(1), 1-17.

Deconinck, J. F. Chamley, H. (1983). Héritage et diagenèse des minéraux argileux dans les alternances marno-calcaires du Crétacé inférieur du domaine subalpin. *C. R. Acad. Sci.* 297 (7), 589–594.

Deconinck, J. F. Chamley, H. (1995). Diversity of smectite origins in Late Cretaceous sediments: example of chalks from northern France. *Clay Min.*, *30*(4), 365-379.

Deconinck, J. F., Amédro, F., Baudin, F., Godet, A., Pellenard, P., Robaszynski, F., Zimmerlin, I. (2005). Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian–Campanian chalks from the east of the Paris Basin. *Cret. Res.*, *26*(2), 171-179.

Deconinck, J. F., Baudin, F., (2008). Les dépôts du Kimméridgien et du Tithonien du nord-ouest du Bassin de Paris (Haute-Normandie, Boulonnais). *Ann. Soc. Géol. Nord* 15, 77–90.

Deconinck, J. F., Brigaud, B., Pellenard, P. (2016). Pétrographie et environnements sédimentaires: cours et exercices corrigés. Dunod p. 384.

Deconinck, J. F., Crasquin, S., Bruneau, L., Pellenard, P., Baudin, F., Feng, Q. (2014). Diagenesis of clay minerals and K-bentonites in Late Permian/Early Triassic sediments of the Sichuan Basin (Chaotian section, Central China). *J. Asian Earth Sci.*, 81, 28-37.

Deconinck, J. F., Hesselbo, S. P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J. (2003). Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). *Int. J. Earth Sci*., 92(2), 255-266.

Deconinck, J. F., Vanderaveroet, P. (1996). Eocene to Pleistocene clay mineral sedimentation off New Jersey, western North Atlantic (sites 903 and 905). In *Proc. Ocean Drill. Program. Sci. Res.* 150, 147-170.

Deenen, M. H., Ruhl, M., Bonis, N. R., Krijgsman, W., Kuerschner, W. M., Reitsma, M., Van Bergen, M. J. (2010). A new chronology for the end-Triassic mass extinction. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 291(1-4), 113-125.

Delavenna, M. F., Steinberg, M., Trauth, N., Holtzapffel, T., (1989). Influence des cycles eustatiques et de la tectonique synsédimentaire sur la minéralogie du Lias et du Dogger du forage de Sancerre-Couy (Cher). Programme Géologie profonde de la France. *C. R. Acad. Sci.* 308, 111–116.

Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffont, R., Pucéat, E., Deconinck, J. F., Pellenard P., Joachimski M. Durlet, C. (2011). Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. *Geology*, *39*(3), 215-218.

Dera, G., Donnadieu, Y., (2012). Modelling evidences for global warming, Arctic seawater freshening, and sluggish oceanic circulation during the Early Toarcian anoxic event. *Paleoceanography* 27, PA2211.

Dera, G., Neige, P., Dommergues, J. L., Fara, E., Laffont, R., Pellenard, P. (2010). High-resolution dynamics of Early Jurassic marine extinctions: the case of Pliensbachian–Toarcian ammonites (Cephalopoda). *J. Geol. Soc.*, *167*(1), 21-33.

Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J. F., Pucéat, E., Dommergues, J. L. (2009a). Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 271*(1), 39-51.

Dera, G., Prunier, J., Smith, P.L., Haggart, J.W., Popov, E., Guzhov, A., Rogov, M., Delsate, D., Thies, D., Cuny, G., Pucéat, E., Charbonnier, G., Bayon, G., (2015). Nd isotope constraints on ocean circulation, paleoclimate, and continental drainage during the Jurassic breakup of Pangea. *Gond. Res.* 27, 1599–1615.

Dera, G., Pucéat, E., Pellenard, P., Neige, P., Delsate, D., Joachimski, M. M., Reiber L., Martinez, M. (2009b). Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. *Earth Plan. Sci. Lett.*, *286*(1), 198-207.

Dercourt, J., Zonenshain, L.P., Ricou, L.-E., Kazmin, V.G., Le Pichon, X., Knipper, A.L., Grandjacquet, C., Sbortshikov, I.M., Geyssant, J., Lepvrier, C., Pechersky, D.H., Boulin, J., Sibuet, J.-C., Savostin, L.A., Sorokhtin, O., Westphal, M., Bazhenov, M.L., Lauer, J.P., Biju-Duval, B., (1986). Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. *Tectonophys*ics 123, 241–315.

Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* 202, 257–273.

Dilek, Y., Furnes, H., Shallo, M. (2008). Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust. *Lithos*, 100(1-4), 174-209.

Disnar, J. R., Le Strat, P., Farjanel, G., Fikri, A. (1996). Organic matter sedimentation in the northeast of the Paris Basin: consequences on the deposition of the lower Toarcian Black Shales. *Chem. Geol.*, *131*(1-4), 15-35.

Dixon, J. B. (1989). Kaolin and serpentine group minerals. Minerals in soil environments, pp. 467-525.

Dommergues, J. L., Fara, E., Meister, C. (2009). Ammonite diversity and its palaeobiogeographical structure during the early Pliensbachian (Jurassic) in the western Tethys and adjacent areas. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 280(1-2), 64-77.

Donnadieu, Y., Dromart, G., Godderis, Y., Pucéat, E., Brigaud, B., Dera, G., Dumas, C., Olivier, N. (2011). A mechanism for brief glacial episodes in the Mesozoic greenhouse. *Paleoceanography*, *26*(3).

Doubinger, J., Elsass, F., (1975). Nouvelles données minéralogiques et palynologiques sur les sédiments permiens du bassin d'Autun. *Bull. Soc. Hist. Nat. Autun* 91, 13–28.

Dromart, G., Garcia, J. P., Gaumet, F., Picard, S., Rousseau, M., Atrops, F., Lécuyer, C. & Sheppard, S. M. (2003b). Perturbation of the carbon cycle at the Middle/Late Jurassic transition: geological and geochemical evidence. *Am. J. Sci.*, 303(8), 667-707.

Dromart, G., Garcia, J. P., Picard, S., Atrops, F., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F. (2003a). Ice age at the Middle–Late Jurassic transition? *Earth Plan. Sci. Lett.*, *213*(3), 205-220.

Du Vivier, A. D., Selby, D., Sageman, B. B., Jarvis, I., Gröcke, D. R., Voigt, S. (2014). Marine $^{187}Os/^{188}Os$ isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during Oceanic Anoxic Event 2. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 389, 23-33.

Ducassou, C., Mercuzot, M., Bourquin, S., Rossignol, C., Beccaletto, L., Pierson-Wickmann, A.C., Pellenard, P., Poujol, M., Hue, C., Ravier, E. (*submitted*). Depositional environment and U-Pb zircon ages of volcaniclastic Permian series of the North Massif Central (France): geodynamic implications. *Int. J. Earth Sc*.

Duggen, S., Croot, P., Schacht, U., Hoffmann, L. (2007). Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data. *Geophys. Res. Lett.* 34(1).

Duncan, R. A., Hooper, P. R., Rehacek, J., Marsh, J., Duncan, A. R. (1997). The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *J. Geophys. Res. 102*(B8), 18127-18138.

Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddéris, Y., Viers, J., François, L., Millot R., Gaillardet, J. (2003). Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C. R. Geosc.*, *335*(16), 1141-1160.

Elder, W. P. (1988). Geometry of Upper Cretaceous bentonite beds: implications about volcanic source areas and paleowind patterns, Western Interior, United States. *Geology*, 16(9), 835-838.

Erba, E. (2004). Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. *Mar. Micropal.*, 52(1-4), 85-106.

Fagel, N. (1993). Flux argileux du Néogène au Quaternaire dans l'Océan Indien Nord. Mise en évidence et interprétation. Thèse doctorat Univ. Lille 1.

Fagel, N. (2007). Chapter four clay minerals, deep circulation and climate. Developments in marine geology, 1, 139-184.

Fagel, N., Debrabant, P., André, L. (1994). Clay supplies in the Central Indian Basin since the Late Miocene: climatic or tectonic control? *Mar. Geol.*, *122*(1-2), 151-172.

Fagel, N., Debrabant, P., DeMenocal, P., Demoulin, B. (1992). Utilisation des minéraux sédimentaires argileux pour la reconstitution des variations paléoclimatiques à court terme en mer d'Arabie. *Oceanol. Acta,* 15(2), 125-136.

Fantasia, A., Föllmi, K. B., Adatte, T., Bernárdez, E., Spangenberg, J. E., Mattioli, E. (2018). The Toarcian oceanic anoxic event in southwestern gondwana: an example from the Andean Basin, northern Chile. *J. Geol. Soc.* 2018-008.

Faure, M., (1995). Late orogenic carboniferous extensions in the Variscan French Massif Central. *Tectonics* 14: 132-153

Ferret V. (2008). Détermination des températures des eaux marines en domaine boréal au Kimméridgien/Tithonien. Mém. Master 2 non publié, Univ. Bourgogne.

Ferry, S., Pellenard, P., Collin, P. Y., Thierry, J., Marchand, D., Deconinck, J. F., Robin, C., Carpentier, C., Durlet C., Curial, A. (2007). Synthesis of recent stratigraphic data on Bathonian to Oxfordian deposits of the eastern Paris Basin. *Mém. Soc. Géol. France*, *178*(3).

Fesneau, C., Deconinck, J. F., Pellenard, P., Reboulet, S. (2009). Evidence of aerial volcanic activity during the Valanginian along the northern Tethys margin. *Cret. Res.*, 30(3), 533-539.

Fisher, R. V., Schmincke, H. U. (1984). Submarine volcaniclastic rocks. In Pyroclastic Rocks (pp. 265-296). Springer, Berlin, Heidelberg.

Font, E., Adatte, T., Sial, A. N., Drude de Lacerda, L., Keller, G., Punekar, J. (2016). Mercury anomaly, Deccan volcanism, and the end-Cretaceous mass extinction. *Geology*, 44(2), 171-174.

Fortwengler, D. (1989). Les Terres noires d'âge Callovien supérieur à Oxfordien moyen des chaînes subalpines du Sud (Diois, Baronnies, Dévoluy) : nouvelles données biostratigraphiques. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série 2*, 308(5), 531-536.

Fortwengler, D., Marchand, D., Bonnot, A. (1997). Les coupes de Thuoux et de Savournon (SE de la France) et la limite Callovien-Oxfordien. *Geobios* 30(4), 519-540.

Foucault, A., Mélières, F. (2000). Palaeoclimatic cyclicity in central Mediterranean Pliocene sediments: the mineralogical signal. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol. 158*(3), 311-323.

Frakes, L. A. (1979). Climates throughout geologic time. Elsevier Scientific Pub. Co.; distributors for the USA and Canada, Elsevier/North-Holland.Hallam, A. (1985). A review of Mesozoic climates. *J. Geol. Soc.*, *142*(3), 433-445.

France-Lanord, C., Derry, L. A. (1997). Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 390(6655), 65.

Franceschi, M., Dal Corso, J., Posenato, R., Roghi, G., Masetti, D., Jenkyns, H.C., (2014). Early Pliensbachian (Early Jurassic) C-isotope perturbation and the diffusion of the *Lithiotis* Fauna: insights from the western Tethys. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol*. 410, 255-263.

Frere, I. (1984). Le bassin stéphanien des Cévennes (Gard): dynamique du remplissage, place du charbon, cinérites. Thèse doctorat Univ. Dijon.

Frere, I., (1982). Les gores du faisceau de Montceau Bassin de Blanzy-Montceau, Saône-et-Loire (Faciès - minéralogie - corrélations). Mém. Non publié, Univ. Dijon.

Friedrich, O., Norris, R. D., Erbacher, J. (2012). Evolution of middle to Late Cretaceous oceans—A 55 my record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology 40*(2), 107-110.

Friès, G. (1987). Dynamique du bassin subalpin méridional de l'Aptien au Cénomanien. Thèse doctorat Univ. Paris VI et Ecole Mines Paris, 370 p.
Frogner, P., Gíslason, S. R., Óskarsson, N. (2001). Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. *Geology*, 29(6), 487-490.
Fujisaki, W., Matsui, Y., Asanuma, H., Sawaki, Y., Suzuki, K., Maruyama, S. (2018). Global perturbations of carbon cycle during the Triassic–Jurassic transition recorded in the mid-Panthalassa. *Earth Planet. Sci. Let.*, 500, 105-116.
Gaillard, C., (1983). Les biohermes à Spongiaires et leur environnement dans l'Oxfordien du Jura méridional. Doc. Lab. Géol. Lyon 90, 515 p.
Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO 2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.*, *159*(1), 3-30.
Gale, A. S., Bown, P., Caron, M., Crampton, J., Crowhurst, S. J., Kennedy, W. J., Petrizzo, M.R., Wray, D. S. (2011). The uppermost Middle and Upper Albian succession at the Col de Palluel, Hautes-Alpes, France: An integrated study (ammonites, inoceramid bivalves, planktonic foraminifera, nannofossils, geochemistry, stable oxygen and carbon isotopes, cyclostratigraphy). *Cret. Res.*, 32(2), 59-130.
Gallagher, K., Brown, R. (1999). Denudation and uplift at passive margins: the record on the Atlantic Margin of southern Africa. *Philosoph. Trans. Royal Soc. London A* 357(1753), 835-859.
Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., Palhol, F. (2007). Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature*, 450(7168), 407.
Gand, G., Châteauneuf, J. J., Durand, M., Chabard, D., Passaqui, J. P. (2007). Permian continental environnements in the Autun Basin. Pre-symposium fieldtrip guide Autun. Paris, Publ. ASF 56.
Gand, G., Pellenard, P., Galtier, J., Broutin, J., Steyer, J. S. (2017). Le stratotype Autunien du bassin d'Autun (Bourgogne-France) : évolution de la stratigraphie et des âges. *Bull. Soc. Hist. Nat. Autun* 211, 19-36.
Gand, G., Steyer, J. S., Chabard, D., Pellenard, P., Glé, L., Van Waveren, I. (2014). Études géologiques 2013 et projets 2014 sur l'Autunien du bassin d'Autun. *Bull. Soc. Hist. Nat. Autun* 206, 7-20.
Ganino, C., Arndt, N. T. (2009). Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces. *Geology* 37(4), 323-326.
Ghirardi, J., Deconinck, J. F., Pellenard, P., Martinez, M., Bruneau, L., Amiotte-Suchet, P., 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). *News. Strat.* 47(3), 247-262.
Gibbs, R. J. (1977). Clay mineral segregation in the marine environment. *J. Sed. Res. 47*(1).
Gilbert, G. K. (1895). Sedimentary measurement of Cretaceous time. *J. of Geol.* 3(2), 121-127.
Gingele, F. X. (1996). Holocene climatic optimum in Southwest Africa—evidence from the marine clay mineral record. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol. 122*(1-4), 77-87.
Girault I., Pellenard P., Durlet C., Bougeault C., Neige P., Cocquerez T., Huret E. (2016). Caractérisations élémentaire (HXRF) et isotopique (C, O) de rostres de bélemnites du Pliensbachien/Toarcien du Bassin de Paris (forage A901, Aisne, France). 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen p. 141.
Glé, L., Pellenard, P., Gand, G., Steyer, J.S. (2014). Etude de niveaux de cendres volcaniques de la Formation d'Igornay du stratotype Autunien du Bassin d'Autun (France). *Bull. Soc. Hist. Nat. Autun* 206, 21-32.
Głowniak, E. (2000). The Platysphinctes immigration event in the middle Oxfordian of the Polish Jura Chain (central Poland). *Acta Geol. Pol.*, 50(1), 143-160.
Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Carretier, S., Aretz, M., Dera, G., Macouin, M., Regard, V. (2017). Onset and ending of the late Palaeozoic ice age triggered by tectonically paced rock weathering. *Nat. Geosc.* 10, 382.
Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K.B., (2008). Platform-induced clay–mineral fractionation along a northern Tethyan basin–platform transect: implications for the interpretation of Early Cretaceous climate change (Late Hauterivian–Early Aptian). *Cret. Res*. 29, 830–847.
Godet, A., Deconinck, J. F., Amédro, F., Dron, P., Pellenard, P., Zimmerlin, I. (2003). Enregistrement sédimentaire d'évènements volcaniques dans le Turonien du Nord-Ouest du Bassin de Paris. *Ann. Soc. Géol. Nord* 10, 147-162.
Gómez, J.J., Comas-Rengifo, M.J., Goy, A., (2016). Palaeoclimatic oscillations in the Pliensbachian (Early Jurassic) of the Asturian Basin (Northern Spain). *Clim. Past* 12, 1199-1214.
Gorbarenko, S. A., Nürnberg, D., Derkachev, A. N., Astakhov, A. S., Southon, J. R., Kaiser, A. (2002). Magnetostratigraphy and tephrochronology of the Upper Quaternary sediments in the Okhotsk Sea: implication of terrigenous, volcanogenic and biogenic matter supply. *Mar. Geol.*, 183(1-4), 107-129.
Graciansky, P. C. de., Dardeau, G., Bodeur, Y., Elmi, S., Fortwengler, D., Jacquin, T., Marchand, D., Thierry, J. (1999). Les Terres Noires du Sud-Est de la France (Jurassique moyen et supérieur): interprétation en termes de stratigraphie séquentielle. *Bull. Cent. Rech.-Expl.-Prod. Elf-Aquitaine*, 22(1), 35-70.
Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M. D., Ogg, G. M. (2012). The geologic time scale 2012, 2 volumes.
Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Smith, A. G. (2004). A geologic time scale 2004.
Grattan, J. P., Pyatt, F. B. (1999). Volcanic eruptions dry fogs and the European palaeoenvironmental record: localised phenomena or hemispheric impacts? *Glob. Planet. Change* 21(1-3), 173-179.

Griffin, J. J., Windom, H., Goldberg, E. D. (1968). The distribution of clay minerals in the world ocean. In Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, Vol. 15, pp. 433-459, Elsevier.

Grim, R.E., Güven, N. (1978). Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, New York, 256 p.

Gröcke, D. R., Price, G. D., Ruffell, A. H., Mutterlose, J., Baraboshkin, E. (2003). Isotopic evidence for late Jurassic–Early Cretaceous climate change. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 202(1-2), 97-118.

Guex, J., Pilet, S., Müntener, O., Bartolini, A., Spangenberg, J., Schoene, B., Sell, B., Schaltegger, U. (2016). Thermal erosion of cratonic lithosphere as a potential trigger for mass-extinction. *Scient. Reports* 6

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Braulta, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garciboura, J.P., Gaulier, J.M., Gaumet, F., Grosdo, B., Franck Hanot, F., Le Strat, Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G. (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodin. Acta* 13, 189–245.

Guillocheau, F., Rouby, D., Robin, C., Helm, C., Rolland, N. (2012). Quantification and causes of the terrigeneous sediment budget at the scale of a continental margin: a new method applied to the Namibia-South Africa margin. *Basin Res.* 24(1), 3-30.

Guillocheau, F., Simon, B., Baby, G., Bessin, P., Robin, C., Dauteuil, O. (2018). Planation surfaces as a record of mantle dynamics: The case example of Africa. *Gond. Res.* 53, 82-98.

Guillot, F., Lasalle, S., Deconinck, J. F., Pellenard, P., Averbuch, O., Paquette, J. L., Herbosch, A., Devleeschouwer, X. (2006). Typologie du zircon des bentonites du Frasnien (carrière du Lion, Belgique): utilité avant la datation U-Pb. *Géol. France* (1-2), 59-63.

Guiraud, R., Bosworth, W. (1997). Senonian basin inversion and rejuvenation of rifting in Africa and Arabia: synthesis and implications to plate-scale tectonics. *Tectonophysics* 282(1), 39-82.

Güven, N. (1988). Smectites. *Rev. Min. Geochem. 19*(1), 497-559.

Hallam, A. (1984). Continental humid and arid zones during the Jurassic and Cretaceous. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 47*(3), 195-223.

Hallam, A. (1985). A review of Mesozoic climates. *J. Geol. Soc. 142*(3), 433-445.

Hallam, A. (2001). A review of the broad pattern of Jurassic sea-level changes and their possible causes in the light of current knowledge. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 167*(1), 23-37.

Hantzpergue, P., Baudin, F., Mitta, V., Olferiev, A., Zakharov, V.-A. (1998). Le Jurassique supérieur du bassin de la Volga: biostratigraphie des faunes d'ammonites et corrélations avec les zonations standards Européennes. *C. R. Acad. Sci.* 326, 633- 640.

Haq, B. U. (2018). Jurassic sea-level variations: a reappraisal. *GSA Today*, 28(1).

Haq, B. U., Hardenbol, J., Vail, P. R. (1988). Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea-level change. SEPM special publication 42.

Harangi, S., Mason, P. R., Lukács, R. (2005). Correlation and petrogenesis of silicic pyroclastic rocks in the Northern Pannonian Basin, Eastern-Central Europe: In situ trace element data of glass shards and mineral chemical constraints. *J. Volcan. Geoth. Res.* 143(4), 237-257.

Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., de Graciansky, P.-C., Vail, P.R., (1998). Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins, in de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P. R. Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of European basins. SEPM Special Publication 60.

Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A. (2006). Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organ. Geochem.*, 37(5), 610-625.

Hay, W.W., DeConto, R.M., Wold, C.N., Wilson, K.M., Voigt, S., Schulz, M., Rossby Wold, A., Dullo, W.-C.H.R., Ronov, A.B., Balukhovsky, A.N., Söding, E., (1999). Alternative global cretaceous paleogeography. In: Barrera, E., Johnson, C. (Eds.), The Evolution of Cretaceous Ocean/Climate Systems, Geol. Soc. Am. Special Paper, vol. 332, pp. 1–47.

Heckel, P. H., Clayton, G. (2006). The Carboniferous System. Use of the new official names for the subsystems, series, and stages. *Geol. acta*, 4(3), 0403-407.

Hermoso, M., Le Callonnec, L., Minoletti, F., Renard,M., Hesselbo, S.P., (2009). Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 194–203.

Hermoso, M., Minoletti, F., Pellenard, P. (2013). Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. *Clim. Past*, *9*(6), 2703-2712.

Hermoso, M., Minoletti, F., Rickaby, R.E.M., Hesselbo, S.P., Baudin, F., Jenkyns, H.C., (2012). Dynamics of a stepped carbon-isotope excursion: ultra high-resolution study of Early Toarcian environmental change. *Earth Planet. Sci. Lett.* 319, 45–54.

Hermoso, M., Pellenard, P. (2014). Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 399*, 385-393.

Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Duarte, L. V., Oliveira, L. C. (2007). Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth Plan. Sci. Lett. 253*(3), 455-470.

Hesselbo, S. P., Pieńkowski, G. (2011). Stepwise atmospheric carbon-isotope excursion during the Toarcian oceanic anoxic event (Early Jurassic, Polish Basin). *Earth Plan. Sci. Lett. 301*(1), 365-372.

Hesselbo, S.P., (2008). Sequence stratigraphy and inferred relative sea-level change from the onshore 826 British Jurassic. *Proc. Geol. Ass.* 119, 19–34.

Hesselbo, S.P., Deconinck, J.-F., Huggett, J.M., Morgans-Bell, H.S., (2009). Late Jurassic palaeoclimatic change from clay mineralogy and gamma-ray spectrometry of the Kimmeridge Clay, Dorset, UK. *J. Geol. Soc*. 166, 1123–1133.

Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans-Bell, H.S., Green, O.R., (2000). Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature* 406, 392-395.

Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., (1995). A comparison of the Hettangian to Bajocian successions of Dorset and Yorkshire, in Taylor, P.D. (ed.): Field Geology of the British Jurassic. Geological Society, London, pp.105-150.

Hildreth, W., Mahood, G. (1985). Correlation of ash-flow tuffs. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 96(7), 968-974.

Hinnov, L. A., Ogg, J. G. (2007). Cyclostratigraphy and the astronomical time scale. *Stratigraphy*, 4(2-3), 239-251.

Hnylko, O., Krobicki, M., Feldman-Olszewska, A., Iwańczuk, J. (2015). Geology of the volcano-sedimentary complex of the Kamyanyi Potik Unit on Chyvchyn Mount (Ukrainian Carpathians): preliminary results. *Geol. Quart.* 59(1), 145-156.

Holtzapffel, T. T., Chamley, H. (1986). Les smectites latees du domaine Atlantique depuis le Jurassique superieur : gisement et signification. *Clay Min.* 21(2), 133-148.

Huang, C., Hesselbo, S. P., Hinnov, L. (2010a). Astrochronology of the late Jurassic Kimmeridge Clay (Dorset, England) and implications for Earth system processes. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 289(1-2), 242-255.

Huang, C., Hinnov, L., Fischer, A. G., Grippo, A., Herbert, T. (2010). Astronomical tuning of the Aptian Stage from Italian reference sections. *Geology* 38(10), 899-902.

Huang, H., Cawood, P. A., Hou, M. C., Ni, S. J., Yang, J. H., Du, Y. S., Wen, H. G. (2018). Provenance of late Permian volcanic ash beds in South China: Implications for the age of Emeishan volcanism and its linkage to climate cooling. *Lithos* 314-315, 293-306

Huang, Z., Ogg, J.G., Gradstein, F.M., (1993). A quantitative study of Lower Cretaceous cyclic sequences from the Atlantic Ocean and the Vocontian Basin (SE France). *Paleoceanography* 8 (2), 275–291.

Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., (1995). Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geol. Soc. Am. Bull*. 107, 1164–1191.

Huff, W. D. (2008). Ordovician K-bentonites: Issues in interpreting and correlating ancient tephras. *Quat. Int.* 178(1), 276-287.

Huff, W. D. (2016). K-bentonites: A review. *Am. Mineral.* 101(1), 43-70.

Huff, W. D., Bergström, S. M., Kolata, D. R. (1992). Gigantic Ordovician volcanic ash fall in North America and Europe: Biological, tectonomagmatic, and event-stratigraphic significance. *Geology*, 20(10), 875-878.

Huff, W. D., Kolata, D. R., Bergström, S. M., Zhang, Y. S. (1996). Large-magnitude Middle Ordovician volcanic ash falls in North America and Europe: dimensions, emplacement and post-emplacement characteristics. *J. Volc. Geoth. Res.*, 73(3-4), 285-301.

Huret, E. (2006). Analyse cyclostratigraphique des variations de la susceptibilité magnétique des argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris: application à la recherche de hiatus sédimentaires. Thèse de doctorat, Univ. Paris 6.

Huret, E., Thiesson, J., Tabbagh, A., Galbrun, B., Collin, P. Y. (2011). Improvement of cyclostratigraphic studies by processing of high-resolution magnetic susceptibility logging: Example of PEP1002 borehole (Bure, Meuse, France). *C. R. Geoscience 343*(6), 379-386.

Insalaco, E., Hallam, A., Rosen, B. (1997). Oxfordian (Upper Jurassic) coral reefs in Western Europe: reef types and conceptual depositional model. *Sedimentology 44*(4), 707-734.

Isbell, J. L., Cole, D. I., Catuneanu, O. (2008). Carboniferous-Permian glaciation in the main Karoo Basin, South Africa: Stratigraphy, depositional controls, and glacial dynamics. In Resolving the Late Paleozoic ice age in time and space (Vol. 441, pp. 71-82). *Geol. Soc. Am. Special Paper*.

Isozaki, Y. (2007). Plume winter scenario for biosphere catastrophe: the Permo-Triassic boundary case. In Superplumes: beyond plate tectonics (pp. 409-440). Springer, Dordrecht.

Jacquin, T., de Graciansky, P.-C., (1998). Major transgressive/regressive cycles: the stratigraphic signature of European basin development. Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, SEPM Special Publication. 60, pp. 15–29.

Jarvis, I., Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., (2006). Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}C$ carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–882 70.6 Ma). *Geol. Mag.* 143 (05), 561–608.

Jarvis, I., Mabrouk, A., Moody, R.T.J., De Cabrera, S., (2002). Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 188, 215–248.

Jeans C.V., Merriman R.J., Mitchell J.G. Bland D.J. (1982). Volcanic clays in the Cretaceous of southern England and Northern Ireland. *Clay Min.* 17, 105-156.

Jeans, C. V. (2006a). Clay mineralogy of the Jurassic strata of the British Isles. *Clay Min.*, *41*(1), 187-307.

Jeans, C. V. (2006b). Clay mineralogy of the Cretaceous strata of the British Isles. *Clay Min.*, *41*(1), 47-150.

Jeans, C. V., Mitchell, J. G., Fisher, M. J., Wray, D. S., Hall, I. R. (2001). Age, origin and climatic signal of English Mesozoic clays based on K/Ar signatures. *Clay miner. 36*(4), 515-539.

Jenkyns, H. C. (1988). The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. *Am. Journ. Sc*. 288, 101–151.

Jenkyns, H. C. (2003). Evidence for rapid climate change in the Mesozoic–Palaeogene greenhouse world. *Phil. Trans. Royal Soc. London A* 361(1810), 1885-1916.

Jenkyns, H. C. (2010). Geochemistry of oceanic anoxic events. *G^3 11*(3).

Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M. (1994). Carbon-and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. *Geol. Mag*. 131 (1), 1–34.

Joachimski, M.M., von Bitter, P.H., Buggisch, W. (2006). Constraints on Pennsylvanian glacioeustatic sea-level changes using oxygen isotopes on conodont apatite. *Geology* 34, p. 277–280.

John, C. M., Banerjee, N. R., Longstaffe, F. J., Sica, C., Law, K. R., & Zachos, J. C. (2012). Clay assemblage and oxygen isotopic constraints on the weathering response to the Paleocene-Eocene thermal maximum, east coast of North America. *Geology 40*(7), 591-594.

Jolivet, L., Faccenna, C., Agard, P., Frizon de Lamotte, D., Menant, A., Sternai, P., Guillocheau, F. (2016). Neo-Tethys geodynamics and mantle convection: from extension to compression in Africa and a conceptual model for obduction. *Can. J. Earth Sci.* 53(11), 1190-1204.

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *Am. J. Sci*. 301, 112–149.

Jourdan, F., Féraud, G., Bertrand, H., Watkeys, M.K., Renne, P.R. (2008). The $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of the sill complex of the Karoo large igneous province: Implications for the Pliensbachian-Toarcian climate change. *G^3* 9, Q06009.

Jourdan, F., Marzoli, A., Bertrand, H., Cirilli, S., Tanner, L. H., Kontak, D. J., McHone, G., Renne, P.R., Bellieni, G., (2009). $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of CAMP in North America: Implications for the Triassic–Jurassic boundary and the ^{40}K decay constant bias. *Lithos* 110(1-17), 167-180.

Kamo, S. L., Riccardi, A. C. (2009). A new U–Pb zircon age for an ash layer at the Bathonian–Callovian boundary, Argentina. *GFF* 131(1-2), 177-182.

Karakaya, N., Karakaya, M. Ç., Temel, A. (2013). Mineralogical and chemical properties and the origin of two types of analcime in SW Ankara, Turkey. *Clays Clay Min.* 61(3), 231-257.

Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., (2005). Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. *Nature* 437, 396–399.

Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., (2006). Methane release in the Early Jurassic period (Reply to comment by Wignall et al.). *Nature* 441, E5–E6.

Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Weedon, G.P., (2011). Astronomical forcing and chronology of the early Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event in Yorkshire, UK. *Palaeoceanography* 26, PA4210.

Kemp, S. J., Ellis, M. A., Mounteney, I., & Kender, S. (2016). Palaeoclimatic implications of high resolution clay mineral assemblages preceding and across the onset of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum, North Sea Basin. *Clay Min*. 51(5), 793-813.

Kennett, J. P. (1981). Marine tephrochronology. The sea, 7. *In* The Oceanic Lithosphere, C. Emiliani, ed., Wiley, New York, 1981, pp. 1373- 1436,

Kent, D. V., Gradstein, F. M. (1985). A Cretaceous and Jurassic geochronology. *Geol. Soc. Am. Bull.* 96(11), 1419-1427.

Kiipli, T., Hints, R., Kallaste, T., Verš, E., Voolma, M. (2017). Immobile and mobile elements during the transition of volcanic ash to bentonite - An example from the early Palaeozoic sedimentary section of the Baltic Basin. *Sedim. Geol*., 347, 148-159.

Kiipli, T., Kiipli, E., Kallaste, T., Hints, R., Somelar, P., Kirsimäe, K. (2007). Altered volcanic ash as an indicator of marine environment, reflecting pH and sedimentation rate - example from the Ordovician Kinnekulle bed of Baltoscandia. *Clays Clay Min*. 55(2), 177-188.

Knox, R. O. B. (1977). Upper Jurassic pyroclastic rocks in Skye, west Scotland. *Nature*, 265(5592), 323.

Knox, R. O. B., Fletcher, B. N. (1978). Bentonites in the lower D beds (Ryazanian) of the Speeton Clay of Yorkshire. *Proc. Yorkshire Geol. Soc.* 42(1), 21-27.

Königer, S., Lorenz, V., (2002). Geochemistry, tectonomagmatic origin and chemical correlation of altered Carboniferous–Permian fallout ash tuffs in southwestern Germany. *Geol. Mag.* 139: 541-558

Königer, S., Lorenz, V., Stollhofen, H., Armstrong, R.A., (2002). Origin, age and stratigraphic significance of distal fallout ash tuffs from the Carboniferous–Permian continental Saar–Nahe Basin (SW Germany). *Int. J. Earth Sc.* 91: 341-356

Korte, C., Hesselbo, S.P. (2011). Shallow marine carbon and oxygen isotope and elemental records indicate icehouse-greenhouse cycles during the Early Jurassic. *Paleoceanography* 26, PA4219.

Kozłowska, A., Maliszewska, A. (2015). Berthierine in the Middle Jurassic sideritic rocks from southern Poland. *Geol. Quart. 59*(3), 551-564.

Krencker, F. N., Bodin, S., Hoffmann, R., Suan, G., Mattioli, E., Kabiri, L., Föllmi, K.B., Immenhauser, A. (2014). The middle Toarcian cold snap: trigger of mass extinction and carbonate factory demise. *Glob. Planet. Change 117*, 64-78.

Kump, L.R., Arthur, M.A., (1999). Interpreting carbon–isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chem. Geol*. 161, 181–198.

Lamy, F., Klump, J., Hebbeln, D., Wefer, G. (2000). Late Quaternary rapid climate change in northern Chile. *Terra Nova 12*(1), 8-13.

Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabere, A., Meunier, A. (2002). Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Miner*. 37, 1–22.

Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H. (2011). La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. *Astron. Astroph.* 532, A89.

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., Levrard, B. (2004). A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astroph.* 428(1), 261-285.

Lathuilière, B., Bartier, D., Bonnemaison, M., Boullier, A., Carpentier, C., Elie, M., Gaillard, C., Gauthier-Lafaye, F., Grosheny D., Hantzpergue P., Hautevelle, Y., Huault, V., Lefort, A., Malartre F., Mosser-ruck R., Nori, L., Trouiller, A., Werner, W., (2015). Deciphering the history of climate and sea level in the Kimmeridgian deposits of Bure (eastern Paris Basin). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 433, 20-48.

Lathuilière, B., Gaillard, C., Habrant, N., Bodeur, Y., Boullier, A., Enay, R., Hanzo, M., Marchand, D., Thierry, J., Werner, W. (2005). Coral zonation of an Oxfordian reef tract in the northern French Jura. *Facies 50*(3-4), 545-559.

Latouche, C., Parra, M. (1976). Mineralogie et geochimie des sediments quaternaires de l'Océan atlantique nord-oriental (Mer de Norvège - Golfe de Cascogne). Essais d'interprétations sédimentologiques. *Mar. Geol.*, *22*(1), 33-69.

Laurent, O., Couzinié, S., Zeh, A., Vanderhaeghe, O., Moyen, J.F., Villaros, A., Gardien, V., Chelle-Michou, C. (2017). Protracted, coeval crust and mantle melting during Variscan late-orogenic evolution: U–Pb dating in the eastern French Massif Central. *Int. J. Earth Sci.* 106: 1-31

Lavastre, V., Ader, M., Buschaert, S., Petit, E., Javoy, M. (2011). Water circulation control on carbonate-δ 18 O records in a low permeability clay formation and surrounding limestones: The Upper Dogger–Oxfordian sequence from the eastern Paris basin, France. *Appl. Geoch. 26*(5), 818-827.

Leat, P.T., Jackson, S.E., Thorpe, R.S., Stillman, C.J. (1986). Geochemistry of bimodal basalt-subalkaline/peralkaline rhyolite provinces within the southern British Caledonides. *J. Geol. Soc. London* 143, 259–273.

Lécuyer, C., Picard, S., Garcia, J. P., Sheppard, S. M., Grandjean, P., Dromart, G. (2003). Thermal evolution of Tethyan surface waters during the Middle-Late Jurassic: Evidence from $\delta^{18}O$ values of marine fish teeth. *Paleoceanography 18*(3).

Lena, L., López-Martínez, R., Lescano, M., Aguirre-Urrreta, B., Concheyro, A., Vennari, V., Naipauer, M., Samankassou, E., Pimentel, M., Ramos, V., Schaltegger, U. (2018). Cross-continental age calibration of the Jurassic/Cretaceous boundary. *Solid Earth Discuss*. https://doi.org/10.5194/se-2018-57

Léonide, P., Floquet, M., Durlet, C., Baudin, F., Pittet, B., Lécuyer, C. (2012). Drowning of a carbonate platform as a precursor stage of the Early Toarcian global anoxic event (Southern Provence sub-Basin, South-east France). *Sedimentology* 59, 156–184.

Lerouge, C., Grangeon, S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., Buschaert, S. (2011). Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the CallovianeOxfordian clayey formation of Bure (France). *Geoch. Cosmoch. Acta* 75, 2633e2663.

Levert, J., Ferry, S. (1988). Diagenèse argileuse complexe dans le Mésozoïque subalpin révélée par cartographie des proportions relatives d'argiles selon des niveaux isochrones. *Bull. Soc. Géol. Fr*. 8, 1029-1038.

Leyrit, H., Montenat, C. (2000). Volcaniclastic Rocks, from Magmas to Sediments. CRC Press, 270 p.

Lézin, C., Andreu, B., Pellenard, P., Bouchez, J. L., Emmanuel, L., Fauré, P., Landrein, P. (2013). Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. *Chem. Geol. 341*, 1-15.

Li, L., Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., (2000). Late Cretaceous sea-level changes in Tunisia: a multi-disciplinary approach. *J. Geol. Soc*. 157, 447-458.

Linnert, C., Robinson, S. A., Lees, J. A., Bown, P. R., Pérez-Rodríguez, I., Petrizzo, M.R., Falzoni, F., Littler, K., Arz, J.A., Russell, E. E. (2014). Evidence for global cooling in the Late Cretaceous. *Nat. Comm. 5*.

Lisitzin, A. P. (1996). The age of terrigenous material as an indicator of its origins (Age and Isotopic Measurements). Oceanic Sedimentation, Lithology and Geochemistry, American Geophysical Union Publication. pp. 192–230.

Little, C.T.S., Benton, M.J., (1995). Early Jurassic mass extinction: A global long-term event. *Geology* 23, 495-498.

Littler, K., Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C. (2010). A carbon-isotope perturbation at the Pliensbachian–Toarcian boundary: evidence from the Lias Group, NE England. *Geol. Mag.*, *147*(02), 181-192.

Liu, Z., Trentesaux, A., Clemens, S.C., Colin, C., Wang, P., Huang, B., Boulay, S. (2003). Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: implications for East Asian monsoon evolution over the past 2 million years. *Mar. Geol. 201*(1), 133-146.

Lorenz, J., Gély, J.P., (1994). Interprétation séquentielle du Jurassique inférieur et moyen du Sud du Bassin Parisien à partir des corrélations diagraphiques calées sur le forage de Couy (Cher, France). *Geobios* 27, 597–604.

Louis-Schmid, B., Rais, P., Bernasconi, S.M., Pellenard, P., Collin, P. Y., Weissert, H. (2007). Detailed record of the mid-Oxfordian (Late Jurassic) positive carbon-isotope excursion in two hemipelagic sections (France and Switzerland): A plate tectonic trigger? *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 248*(3), 459-472.

Lowe, D. J. (2011). Tephrochronology and its application: a review. *Quat. Geochron.* 6(2), 107-153.

Lyons, P.C., Spears, D.A., Outerbridge, W.F., Congdon, R.D., Evans Jr, H.T. (1994). Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin, and depositional-tectonic implications. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 106(1-4), 113-134.

Mahoney, J. J., Duncan, R. A., Tejada, M. L. G., Sager, W. W., Bralower, T. J. (2005). Jurassic-Cretaceous boundary age and mid-ocean-ridge–type mantle source for Shatsky Rise. *Geology* 33(3), 185-188.

Malchus, N., Steuber, T. (2002). Stable isotope records (O, C) of Jurassic aragonitic shells from England and NW Poland: palaeoecologic and environmental implications. *Geobios*, 35(1), 29-39.

Mantovani, M., Escudero, A., Becerro, A.I., (2010). Effect of pressure on kaolinite illitization. *Appl. Clay Sci*. 50, 342–347.

Marlot, L. (2016). Impact du soulèvement du sud de l'Afrique sur l'érosion continentale au Crétacé supérieur dans le bassin d'Angola : approche tectonique, minéralogique et géochimique. Mém. Master 2 non publié Univ. Bourgogne.

Martinez (2009). Calibration astronomique du Valanginien et de l'Hauterivien (Crétacé inférieur) : implications paléoclimatiques et paléoocéanographiques. Thèse de doctorat Univ. Bourgogne, 210p.

Martinez, M., Deconinck, J. F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L. (2013). Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 376, 91-102.

Martinez, M., Deconinck, J. F., Pellenard, P., Riquier, L., Reboulet, S., Moiroud, M. (2015). Astrochronology of the Valanginian–Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná–Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraoni events. *Glob. Plan. Change*, 131, 158-173.

Martinez, M., Dera, G., (2015). Orbital pacing of carbon fluxes by a ∼9-My eccentricity cycle during the Mesozoic. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 112, 12604-12609.

Martinez, M., Pellenard, P., Deconinck, J. F., Monna, F., Riquier, L., Boulila, S., Moiroud, M. (2012). An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Río Argos, Spain). *Cret. Res.*, 36, 106-115.

Martin-Garin, B., Lathuilière, B., Geister, J., Ramseyer, K. (2010). Oxygen isotopes and climatic control of Oxfordian coral reefs (Jurassic, Tethys). *Palaios 25*(11), 721-729.

Martire, L. (1992). Sequence stratigraphy and condensed pelagic sediments. An example from the Rosso Ammonitico Veronese, northeastern Italy. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 94, 169–91.

Martire, L. (1996). Stratigraphy, facies and sedimentary tectonics in the Jurassic Rosso Ammonitico Veronese (Altopiano di Asiago, NE Italy). *Facies* 35, 209–36.

Martire, L., Clari, P., Lozar, F., Pavia, G. (2006). The Rosso Ammonitico Veronese (Middle-Upper Jurassic of the Trento Plateau): a proposal lithostratigraphic ordering and formalization. *Riv. It. Pal. Strat.* 112(2).

Mattioli, E., Pittet, B., Petitpierre, L., Mailliot, S. (2009). Dramatic decrease of pelagic carbonate production by nannoplankton across the Early Toarcian anoxic event (T-OAE). *Glob. Plan. Change 65*(3), 134-145.

Mattioli, E., Pittet, B., Suan, G., Mailliot, S. (2008). Calcareous nannoplankton changes across the early Toarcian oceanic anoxic event in the western Tethys. *Paleoceanography*, *23*(3).

Matyja, B. A., Wierzbowski, A. (2000). Biological response of ammonites to changing environmental conditions: an example of Boreal Amoeboceras invasions into Submediterranean Province during Late Oxfordian. *Acta Geol. Pol.* 50(1), 45-54.

McArthur, J.M., Algeo, T.J., van de Schootbrugge, B., Li, Q., Howarth, R.J., (2008). Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography* 23, PA4217, doi: 10.1029/2008PA001607.

McArthur, J.M., Thirlwall, M.F., Chen, M., Gale, A.S., Kennedy, W.J. (1993). Strontium isotope stratigraphy in the Late Cretaceous: numerical calibration of the Sr isotope curve and intercontinental correlation for the Campanian. *Paleoceanography* 8 (6), 859–873.

McCann, T., (2008). The Geology of Central Europe: Volume 1: Precambrian and Palaeozoic. Geological Society of London 2008.

McDermid, I. R., Aitchison, J. C., Davis, A. M., Harrison, T. M., Grove, M. (2002). The Zedong terrane: a Late Jurassic intra-oceanic magmatic arc within the Yarlung–Tsangpo suture zone, southeastern Tibet. *Chem. Geol.*, 187(3-4), 267-277.

McElwain, J. C., Wade-Murphy, J., Hesselbo, S. P. (2005). Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. *Nature 435*(7041), 479.

McKenzie R., Horton, B.K., Loomis, S. E., Stockli, N.J., Planavsky, N.J., Lee, C.A., (2016). Continental arc volcanism as the principal driver of icehouse-greenhouse variability, *Science* 352, 444-447. doi:10.1126/science.aad5787

Meijers, M. J. M., Vrouwe, B., Van Hinsbergen, D. J. J., Kuiper, K. F., Wijbrans, J., Davies, G. R., Stephenson, R.A., Kaymakci, N., Matenco, L., Saintot, A. (2010). Jurassic arc volcanism on Crimea (Ukraine): implications for the paleo-subduction zone configuration of the Black Sea region. *Lithos* 119(3-4), 412-426.

Meléndez, G., Page, K. N. (2015). Report of the Oxfordian Task Group (OTG) Meeting: the section of Ham Cliff, Redcliff Point, Weymouth, UK (11-14th June 2014). *Vol. Jur.*, 13(2), 159-163.

Ménétrier, C., Elie, M., Martinez, L., Le Solleuz, A., Disnar, J. R., Robin, C., Guillocheau, F., Rigollet, C. (2005). Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques. *C. R. Geos. 337*(15), 1323-1330.

Menning, M., Alekseev, A.S., Chuvashov, B.I., Davydov, V.I., Devuyst, F.X., Forke, H.C., Grunt, T.A., Hance, L., Heckel, P.H., Izokh, N.G., Jin, Y.G., Jones, P.J., Kotlyar, G.V., Kozur, H.W., Nemyrovska, T.I., Schneider, J.W., Wang, X.D., Weddige, K., Weyer, D., Jin, Y.G., (2006). Global time scale and regional stratigraphic reference scales of central and west Europe, east Europe, Tethys, south China, and North America as used in the Devonian–Carboniferous–Permian Correlation Chart 2003 (DCP 2003). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 240, 318–372.

Mercuzot, M. (2017) Evolution du cycle du carbone au Pliensbachien : comparaison des marges sud et nord téthysiennes. Mémoire Master 2 non publié Univ. Bourgogne.

Mercuzot, M., Pellenard, P., Durlet, C., Bougeault, C., Meister, C., Dommergues, J.L., Thibault, N., Mathieu O., Baudin, F., Bruneau, L., Huret, E., El Mhidi, K. (*submitted*). Carbon-isotope events during the Lower Pliensbachian along the southern and northern and Tethyan margins. *Newsletters on Stratigraphy*.

Merriman, R. J., Roberts, B. (1990). Metabentonites in the Moffat Shale Group, Southern Uplands of Scotland: Geochemical evidence of ensialic marginal basin volcanism. *Geol. Mag.* 127(3), 259-271.

Meyers, S. R., Siewert, S. E., Singer, B. S., Sageman, B. B., Condon, D. J., Obradovich, J. D., Jicha, B.R., Sawyer, D. A. (2012). Intercalibration of radioisotopic and astrochronologic time scales for the Cenomanian-Turonian boundary interval, Western Interior Basin, USA. *Geology* 40(1), 7-10.

Michel, L.A., Tabor, N.J., Montañez, I.P., Schmitz, M.D., Davydov, V.I. (2015). Chronostratigraphy and Paleoclimatology of the Lodève Basin, France: Evidence for a pan-tropical aridification event across the Carboniferous–Permian boundary. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 430: 118-131.

Milankovitch, M.K. (1920). Théorie mathématique des phénomènes thermiques produits par la radiation solaire. Gauthier-Villars, Paris, 340 p.

Milankovitch, M.K. (1941). Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem. *Roy. Serbian Acad. Special Publ.*, 133, 1-633.

Millot, G. (1964). Géologie des argiles, altérations, sédimentologie, géochimie. Bulletin du Groupe français des argiles. Tome 14, nouvelle série n°9, Masson. 500 p.

Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J. F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L. (2012). High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: Example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). *Sedim. Geol.*, 282, 336-346.

Moiroud, M., Pucéat, E., Donnadieu, Y., Bayon, G., Guiraud, M., Voigt, S., Deconinck, J-F., Monna, F., (2016). Evolution of neodymium isotopic signature of seawater during the Late Cretaceous: implications for intermediate and deep circulation. *Gond. Res.* 36, 503–522. doi:10.1016/j.gr.2015.08.005.

Monnier, M., Stussi, J.M., (1984). Le bassin de Montreuillon (Nord Morvan): élément d'une association volcano-plutonique subalcaline hercynienne. Données géochimiques. *C. R. Acad. Sci.* 298: 601-604

Montañez, I. P., Tabor, N. J., Niemeier, D., DiMichele, W. A., Frank, T. D., Fielding, C. R., Isbell, J.L., Birgenheier, L. P., Rygel, M. C. (2007). CO_2-forced climate and vegetation instability during Late Paleozoic deglaciation. *Science* 315(5808), 87-91.

Montero-Serrano, J. C., Bout-Roumazeilles, V., Sionneau, T., Tribovillard, N., Bory, A., Flower, B. P., Riboulleau, A., Martinez, P., Billy, I. (2010). Changes in precipitation regimes over North America during the Holocene as recorded by mineralogy and geochemistry of Gulf of Mexico sediments. *Glob. Plan. Change* 74(3), 132-143.

Moore, D. M., Reynolds, R. C. (2002). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Vol. 378, p. 155). Oxford: Oxford university press, 2nd Ed.

Moulin, M., Fluteau, F., Courtillot, V., Marsh, J., Delpech, G., Quidelleur, X., Gérard, M., Jay, A. E. (2011). An attempt to constrain the age, duration, and eruptive history of the Karoo flood basalt: Naude's Nek section (South Africa). *J. Geoph. Res. Solid Earth*, 116(B7).

Mutterlose, J., Bornemann, A., Luppold, F.W., Owen, H.G., Ruffelld, A., Weisse, W., Wray, D. (2003). The Vöhrum section (northwest Germany) and the Aptian/Albian boundary. *Cret. Res.* 24, 203–252.

Mutterlose, J., Ruffell, A. (1999). Milankovitch-scale palaeoclimate changes in pale–dark bedding rhythms from the Early Cretaceous (Hauterivian and Barremian) of eastern England and northern Germany. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 154(3), 133-160.

Myers, K. J., Wignall, P. B. (1987). Understanding Jurassic organic-rich mudrocks – new concepts using gamma-ray spectrometry and palaeoecology: examples from the Kimmeridge Clay of Dorset and the Jet Rock of Yorkshire. In: Legget, J. K., Zuffa, G. G. (Eds.), Marine Clastic Environments: Concepts and Case Studies. Graham and Trotman, London, 172–189.

Nmila, A., Cabanis, B., Leroy, S., Henriot, O., Mathis, V., (1992). Découverte de nouveaux horizons tuffiques dans le Permien Rouge supérieur du bassin de Lodève (Hérault, France). Essai de caractérisation du volcanisme. *C. R. Acad. Sci.* 315, 689-696.

Nomade, S., Knight, K. B., Beutel, E., Renne, P. R., Verati, C., Féraud, G., Marzoli A., Yubi, N., Bertrand, H. (2007). Chronology of the Central Atlantic Magmatic Province: implications for the Central Atlantic rifting processes and the Triassic–Jurassic biotic crisis. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 244(1-4), 326-344.

Nunn, E. V., Price, G. D. (2010). Late Jurassic (Kimmeridgian–Tithonian) stable isotopes ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) and Mg/Ca ratios: new palaeoclimate data from Helmsdale, northeast Scotland. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 292(1), 325-335.

Obradovich, J., (1993). A Cretaceous time scale. *In* Caldwell, W.G.E., and Kauffman, E.G., eds., Evolution of the Western Interior Basin: Geol. Soc. Can. Special Paper 39, p. 379–396.

O'Brien, C. L., Robinson, S. A., Pancost +25 co-authors (2017). Cretaceous sea-surface temperature evolution: Constraints from TEX86 and planktonic foraminiferal oxygen isotopes. *Earth Sci. Rev.* 172, 224-247.

Odin, G. S. (1984). Geochronology of the Jurassic time: status in 1984. In International Symposium on Jurassic Stratigraphy, Vol. 3, pp. 767-776.

Ogg, J., Ogg, G., Gradstein, F. (2016). A Concise Geologic Time Scale: 2016. Elsevier.

Olivier, N., Pittet, B., Mattioli, E. (2004). Palaeoenvironmental control on sponge-microbialite reefs and contemporaneous deep-shelf marl-limestone deposition (Late Oxfordian, southern Germany). *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 212(3-4), 233-263.

Oman, L., Robock, A., Stenchikov, G. L., Thordarson, T., Koch, D., Shindell, D. T., Gao, C. (2006). Modeling the distribution of the volcanic aerosol cloud from the 1783–1784 Laki eruption. *J. Geoph. Res.: Atmospheres*, 111(D12).

Opluštil, S., Schmitz, M., Cleal, C.J., Martínek, K. (2016). A review of the Middle-Late Pennsylvanian west European regional substages and floral biozones, and their correlation to the Geological Time Scale based on new U–Pb ages. *Earth Sci. Rev.* 154, 301-335.

Oppenheimer, C. (2002). Limited global change due to the largest known Quaternary eruption, Toba ≈ 74 kyr BP? *Quat. Sci. Rev.*, 21(14-15), 1593-1609.

Pacey, N. R. (1984). Bentonites in the Chalk of central eastern England and their relation to the opening of the northeast Atlantic. *Earth Plan. Sci. Lett.* 67(1), 48-60.

Padden, M., Weissert, H., de Rafelis, M. (2001). Evidence for Late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology* 29(3), 223-226.

Page, K., Meléndez, G., Hart, M., Price, G., Wright, J., Bown, P., Bello, J. (2009). Integrated stratigraphical study of the candidate Oxfordian Global Stratotype section and point (GSSP) at Redcliff point, Weymouth, Dorset, UK. *Vol. Jur.*, 7(7), 101-111.

Pálfy, J. (2008). The quest for refined calibration of the Jurassic time-scale. *Proc. Geol. Assoc.* 119(1), 85-95.

Pálfy, J., Smith, P., (2000). Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. *Geology* 28, 747-750.

Pankhurst, R., Riley, T., Fanning, C., Kelley, S., (2000). Episodic silicic volcanism in Patagonia and the Antarctic Peninsula: Chronology of magmatism associated with the break-up up of Gondwana. *J. Petrol.* 41, 605-625.

Paquet, H., (1970). Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditérannéens et tropicaux à saisons contrastées. *Mém. Serv. Carte géol. Als.-lorr.*, 30, 212p.

Paquette, Y. (1980). Le bassin autunien de l'Aumance (Allier). Sédimentologie, Tectonique synsédimentaire. Thèse doctorat Univ. Dijon.

Parkinson, D.N., (1996). Gamma ray spectrometry as a tool for stratigraphical interpretation: examples from the western European Lower Jurassic. In: Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N. (Eds.), Sequence Stratigraphy in British Geology. *Geolog. Soc., Special Publ.* 103, 231–255.

Parrish, J. T., Ziegler, A. M., Scotese, C. R. (1982). Rainfall patterns and the distribution of coals and evaporites in the Mesozoic and Cenozoic. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol. 40*(1), 67-101.

Pédro, G. (1968). Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn. 10*(5), 457-470.
Pédro, G., & Sieffermann, G. (1979). Weathering of rocks and formation of soils. Review in Modern Problems of Geochemistry. UNESCO, 39-55.
Pellenard, P. (2003). Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du sud-est de la France. Thèse doctorat Univ Lille 1, Mém. 31, Soc. Géol. Nord, 362p.
Pellenard, P. (2007). Datation des zircons du niveau bentonitique échantillonné dans le puits principal. Rapport ANDRA C.RP.0UNB.07-0001, 29p.
Pellenard, P., Deconinck, J. F. (2006). Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *C. R. Geosci.*, *338*(12), 854-866.
Pellenard, P., Deconinck, J. F., Huff, W. D., Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Trouiller, A. (2003). Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the Subalpine Basin, France. *Sedimentology* 50(6), 1035-1060.
Pellenard, P., Deconinck, J. F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., Vigneron, G. (1999). Eustatic and volcanic influence during Middle Callovian to Middle Oxfordian clay sedimentation in the eastern part of the Paris Basin. *C. R. Acad. Sci. Series II*, *12*(328), 807-813.
Pellenard, P., Fortwengler, D., Marchand, D., Thierry, J., Bartolini, A., Boulila, S., Collin, P.Y., Enay, R., Galbrun, B., Gardin, S., Huault, V., Huret, E., Martinez, M. Chateau-Smith C. (2014b). Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France). *Vol. Jur. 12*(1), 1-44.
Pellenard, P., Gand, G., Schmitz, M., Galtier, J., Broutin, J., Stéyer, J. S. (2017). High-precision U-Pb zircon ages for explosive volcanism calibrating the NW European continental Autunian stratotype. *Gond. Res.* 51, 118-136.
Pellenard, P., Gigoux, M., Regnet, J.B., Durlet, C., Pucéat, E., Richard, J., Sizun, J.P., Landrein, P. (2012). Caractérisation des propriétés pétrophysiques, minéralogiques et géochimiques des calcaires du Kimméridgien-Tithonien (Calcaires du Barrois) de la ZIRA. Document technique externe ANDRA D.RP.0UNB.11.0001, 114 p.
Pellenard, P., Nomade, S., Martire, L., Ramalho, F. D. O., Monna, F., Guillou, H. (2013). The first 40Ar–39Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic. *Geol. Mag.*, 150(6), 1136-1142.
Pellenard, P., Thierry, J., Gaspard, R., Marchand, D. (2005). Caractérisation des hiatus dans les séries sédimentaires. Rapport IFP, convention 29161, 72p.
Pellenard, P., Tramoy, R., Cornuault, M., Pucéat, E., Bartolini, A. C., Huret, E., Martinez, M., Fortwengler, D., Marchand, D. Thierry, J. (2014c). Carbon and oxygen isotope signals from the Callovian–Oxfordian in French sedimentary basins. STRATI 2013 First International Congress on Stratigraphy At the Cutting Edge of Stratigraphy (eds R. Rocha, J. Pais, J.C. Kullberg, S. Finney), Springer, pp. 865-867.
Pellenard, P., Tramoy, R., Pucéat, E., Huret, E., Martinez, M., Bruneau, L., Thierry, J. (2014a). Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle–Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France). *Mar. Petrol. Geol.*, *53*, 30-43.
Percival, L. M. E., Witt, M. L. I., Mather, T. A., Hermoso, M., Jenkyns, H. C., Hesselbo, S. P., Suwaidi, A.H., Storm M.S., Ruhl, M. (2015). Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. *Earth Plan. Sci. Lett.* 428, 267-280.
Percival, L. M., Cohen, A. S., Davies, M. K., Dickson, A. J., Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Leng, M.J., Mather T.H., Storm M.S., Xu, W. (2016). Osmium isotope evidence for two pulses of increased continental weathering linked to Early Jurassic volcanism and climate change. *Geology* 44(9), 759-762.
Peti, L., Thibault, N., Clémence, M.E., Korte, C., Dommergues, J.L., Bougeault, C., Pellenard, P., Jelby, M.E., Ullmann, C.V. (2017). Sinemurian–Pliensbachian calcareous nannofossil biostratigraphy and organic carbon isotope stratigraphy in the Paris Basin: Calibration to the ammonite biozonation of NW Europe. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 468*, 142-161.
Petschick, R. (2001). MacDiff. Freeware scientific graphical analysis software for X-ray diffraction profiles. Frankfurt, Germany.
Picard, S., Garcia, J. P., Lécuyer, C., Sheppard, S. M., Cappetta, H., Emig, C. C. (1998). $\delta^{18}O$ values of coexisting brachiopods and fish: Temperature differences and estimates of paleo–water depths. *Geology* 26(11), 975-978.
Pittet, B., Suan, G., Lenoir, F., Duarte, L. V., Mattioli, E. (2014). Carbon isotope evidence for sedimentary discontinuities in the lower Toarcian of the Lusitanian Basin (Portugal): Sea level change at the onset of the Oceanic Anoxic Event. *Sedim. Geol. 303*, 1-14.
Plancq, J., Mattioli, E., Pittet, B., Baudin, F., Duarte, L.V., Boussaha, M., Grossi, V. (2016). – A calcareous nannofossil and organic geochemical study of marine palaeoenvironmental changes across the Sinemurian/Pliensbachian (early Jurassic, ~191 Ma) in Portugal. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 449, 1-12.
Pletsch, T. (1998). Origin of lower Eocene palygorskite clays in the Cote d'Ivoire-Ghana Transform Margin, eastern equatorial Atlantic. In proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results pp. 137-152.

Plunkett, G., Coulter, S. E., Ponomareva, V. V., Blaauw, M., Klimaschewski, A., Hammarlund, D. (2015). Distal tephrochronology in volcanic regions: challenges and insights from Kamchatkan lake sediments. *Glob. Plan. Change* 134, 26-40.

Pochat, S., Van den Driessche, J. (2016). Comment on "Chronostratigraphy and Paleoclimatology of the Lodève Basin, France: Evidence for a pan-tropical aridification event across the Carboniferous–Permian boundary" by Michel, LA, Tabor, NJ, Montañez, IP, Schmitz, MD, & Davydov, VI (2015). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 430, 118–131. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 441(4), 997-999.

Porter, S., Selby, D., Suzuki, H., Gröcke, D., (2013). Opening of a trans-Pangaean marine corridor during the Early Jurassic: insights from osmium isotopes across the Sinemurian–Pliensbachian GSSP, Robin Hood's Bay, UK. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 375, 50-58.

Poulsen, C. J., Pollard, D., Montañez, I. P., Rowley, D. (2007). Late Paleozoic tropical climate response to Gondwanan deglaciation. *Geology* 35(9), 771-774.

Poulsen, C. J., Seidov, D., Barron, E. J., Peterson, W. H. (1998). The impact of paleogeographic evolution on the surface oceanic circulation and the marine environment within the Mid-Cretaceous Tethys. *Paleoceanography* 13(5), 546-559.

Price, G. D., Baker, S. J., Van De Velde, J., Clémence, M. E. (2016). High-resolution carbon cycle and seawater temperature evolution during the Early Jurassic (Sinemurian-Early Pliensbachian). *G³* 17(10), 3917-3928.

Price, G.D. (1999). The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth Sci. Rev. 48*(3), 183-210.

Price, G.D., Nunn, E.V. (2010). Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: Transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 38(3), 251-254.

Price, G.D., Rogov, M.A. (2009). An isotopic appraisal of the Late Jurassic greenhouse phase in the Russian Platform. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 273(1), 41-49.

Price, G.D., Twitchett, R.J., Wheeley, J.R., Buono, G. (2013). Isotopic evidence for long term warmth in the Mesozoic. *Scient. Reports* 3, 1438.

Price, G.D., Valdes, P.J., Sellwood, B. W. (1997). Quantitative palaeoclimate GCM validation: Late Jurassic and mid-Cretaceous case studies. *J. Geol. Soc.* 154(5), 769-772.

Prueher, L. M., Rea, D. K. (2001). Volcanic triggering of late Pliocene glaciation: Evidence from the flux of volcanic glass and ice-rafted debris to the North Pacific Ocean. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 173(3), 215-230.

Pucéat, E., Freslon, N., Marlot, L., Pellenard, P., Guiraud, M., Bayon, G., Deconinck, J.F., Amiotte-Suchet, P., Gourlan, A., Vennin E., Chenot, E. (*in prep*). Initiation of Greenhouse to modern Icehouse transition driven by African Plateau uplift.

Pucéat, E., Joachimski, M. M., Bouilloux, A., Monna, F., Bonin, A., Motreuil, S., Morinière, P., Hénard, S., Mourin, J., Dera, G., Quesne, D. (2010). Revised phosphate–water fractionation equation reassessing paleotemperatures derived from biogenic apatite. *Earth Plan. Sci. Lett.* 298(1), 135-142.

Pucéat, E., Lécuyer, C., Reisberg, L., (2005). Neodymium isotope evolution of NW Tethyan Upper Ocean waters throughout the Cretaceous. *Earth Plan. Sci. Lett.* 236, 705–720.

Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S. M., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P. (2003). Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography 18*(2).

Pyle, D. M., Mather, T. A. (2003). The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmosph. Envir.* 37(36), 5115-5124.

Raab, M. J., Brown, R. W., Gallagher, K., Weber, K., Gleadow, A. J. W. (2005). Denudational and thermal history of the Early Cretaceous Brandberg and Okenyenya igneous complexes on Namibia's Atlantic passive margin. *Tectonics* 24(3).

Rais, P., Louis-Schmid, B., Bernasconi, S. M., Weissert, H. (2007). Palaeoceanographic and palaeoclimatic reorganization around the Middle–Late Jurassic transition. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 251*(3), 527-546.

Rampino, M. R., Prokoph, A., Adler, A. (2000). Tempo of the end-Permian event: High-resolution cyclostratigraphy at the Permian-Triassic boundary. *Geology* 28(7), 643-646.

Rampino, M. R., Self, S. (1992). Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. *Nature* 359(6390), 50.

Raucsik, B., Varga, A. (2008). Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: an evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol., 265*(1), 1-13.

Raup, D. M., Sepkoski, J. J. (1984). Periodicity of extinctions in the geologic past. *Proc. Nat. Acad. Sci. 81*(3), 801-805.

Raymo, M. E., Ruddiman, W. F., Froelich, P. N. (1988). Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16(7), 649-653.

Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., (1992). Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359, 117–122.

Reboulet, S., Rawson, P. F., Moreno-Bedmar, J. A., Aguirre-Urreta, M. B., Barragán, R., Bogomolov, Y., Company, M., Gonzalez-Arreola C., Stoyanova, I., Lukeneder, A., Matrion, B., Mitta, V., Randrianaly, H., Vasicek, Z., Barabosshkin, E.J., Bert, D., Bersac, S., Bogdanova T.N., Bulot, L., Latil, J.L., Mikhailova, I.A., Ropolo, P., Szives, O. (2011). Report on the 4th international meeting of the IUGS Lower Cretaceous ammonite working group, the "Kilian Group" (Dijon, France, 30th August 2010). *Cret. Res.* 32(6), 786-793.

Rees, P.M., Ziegler, A.M., Valdes, P.J., (2000). Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. In: Huber, B.T., Macleod, K.G., Wing, S.L. (Eds.). Warm climates in Earth history. Cambridge University Press, pp. 297–318.

Remane, J., Bassett, M. G., Cowie, J. W., Gohrbandt, K. H., Lane, H. R., Michelsen, O., Naiwen, W. (1996). Revised guidelines for the establishment of global chronostratigraphic standards by the International Commission on Stratigraphy (ICS). *Episodes* 19, 77-81.

Renne, P. R., Balco, G., Ludwig, K. R., Mundil, R., Min, K. (2011). Response to the comment by WH Schwarz et al. on "Joint determination of 40K decay constants and $^{40}Ar^{*}/^{40}K$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for 40Ar/39Ar geochronology" by PR Renne et al.(2010). *Geoch. Cosmoch. Acta*, 75(17), 5097-5100.

Renne, P. R., Mundil, R., Balco, G., Min, K., Ludwig, K. R. (2010). Joint determination of 40K decay constants and $^{40}Ar^{*}/^{40}K$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 74(18), 5349-5367.

Ribeiro Guevara, S., Meili, M., Rizzo, A., Daga, R., Arribére, M. (2010). Sediment records of highly variable mercury inputs to mountain lakes in Patagonia during the past millennium. *Atmosph. Chem. Phys.* 10(7), 3443-3453.

Riboulleau, A., Baudin, F., Daux, V., Hantzpergue, P., Renard, M., Zakharov, V. (1998). Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. *C. R. Acad. Sci. Series II* 326(4), 239-246.

Riccardi, A.C. (2008). The marine Jurassic of Argentina: a biostratigraphic framework. *Episodes* 31(3), 326-335.

Riley, T., Knight, K. (2001). Age of pre-break-up Gondwana magmatism. *Antartic Sci.* 13, 99-110.

Robert, C. (1987). Clay mineral associations and structural evolution of the South Atlantic: Jurassic to Eocene. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 58(1-2), 87-108.

Robert, C., Chamley, H. (1990). Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous-Tertiary passage. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 79(3-4), 205-219.

Robert, C., Kennett, J. P. (1992). Paleocene and Eocene kaolinite distribution in the South Atlantic and Southern Ocean: Antarctic climatic and paleoceanographic implications. *Mar. Geol.* 103(1-3), 99-110.

Robert, P., (1985). Le Bassin stéphanien de Messeix-Singles (Puy-de-Dôme). Thèse doctorat Univ. Dijon.

Robinson, N., Ravizza, G., Coccioni, R., Peucker-Ehrenbrink, B., Norris, R. (2009). A high-resolution marine $^{187}Os/^{188}Os$ record for the late Maastrichtian: Distinguishing the chemical fingerprints of Deccan volcanism and the KP impact event. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 281(3), 159-168.

Robinson, S. A., Vance, D. (2012). Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography*, *27*(1) PA1102.

Robinson, S.A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., (2010). Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous: evidence from Nd-isotopes. *Geology* 38(10), 871–874.

Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Rev. Geophys.* 38(2), 191-219.

Robock, A. (2002). Blowin'in the wind: Research priorities for climate effects of volcanic eruptions. *Eos Trans. Am. Geoph. Union* 83(42), 472-472.

Robock, A., Ammann, C. M., Oman, L., Shindell, D., Levis, S., Stenchikov, G. (2009). Did the Toba volcanic eruption of∼ 74 ka BP produce widespread glaciation? *J. Geoph. Res. : Atmospheres*, 114(D10).

Rogov, M. A. (2012). Latitudinal gradient of taxonomic richness of ammonites in the Kimmeridgian-Volgian in the Northern Hemisphere. *Paleontol. Journ.* 46(2), 148-156.

Röhl, H.J., Schmid-Röhl, A., (2005). Lower Toarcian (Upper Liassic) black shales of the Central European Epicontinental basin: a sequence stratigraphic case study from the SW German Posidonia Shale. In: Harris, N.B. (Ed.), Deposition of Organic-Carbon-Rich Sediments: Models, Mechanisms, and Consequences. SEPM Special Publication, 82, pp. 165–189.

Rosales, I., Quesada, S., Robles, S., (2004). Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 203, 253-275.

Ross, C. S., Shannon, E. V. (1926). The minerals of bentonite and related clays and their physical properties 1. *J. Am. Cer. Soc.*, 9(2), 77-96.

Rossignol, C., Hallot, E., Bourquin, S., Poujol, M., Jolivet, M., Pellenard, P., Ducassou, C., Nalpas, T., Heilbronn, G., Yue J., Dabard, M.P. (*submitted*) Using volcaniclastic rocks to constrain sedimentation ages: to

Rousset, D., Clauer, N. (2003). Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K–Ar and Rb–Sr) study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145(2), 182-198.

Rowley, D. B., Raymond, A., Parrish, J. T., Lottes, A. L., Scotese, C. R., Ziegler, A. M. (1985). Carboniferous paleogeographic, phytogeographic, and paleoclimatic reconstructions. *Int. J. Coal Geol.*, 5(1-2), 7-42.

Royer, D. L., Pagani, M., Beerling, D. J. (2012). Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO_2 during the Cretaceous and Cenozoic. *Geobiology* 10(4), 298-310.
Royer, D.L., (2006). CO_2-forced climate thresholds during the Phanerozoic: *Geoch. Cosmoch. Acta* 70, p. 5665–5675.
Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N.J., Beerling, D.J., (2004). CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14, 4.
Ruffell, A. (2016). Do spectral gamma ray data really reflect humid–arid palaeoclimates? A test from Palaeogene Interbasaltic weathered horizons at the Giant's Causeway, N. Ireland. *Proc. Geol. Ass.*, 127(1), 18-28.
Ruffell, A., McKinley, J. M., Worden, R. H. (2002). Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. *Phil. Trans. Royal Soc. London A* 360(1793), 675-693.
Ruffell, A.H., Worden, R.H., (2000). Palaeoclimate analysis using spectral gamma ray data from the Aptian (Cretaceous) of southern England and southern France. *Palaeoecol., Palaeogeogr., Palaeoclim.* 154, 313–325.
Ruhl, M., Hesselbo, S.P., Hinnov, L., Jenkyns, H.C., Xu, W., Riding, J.B., Storm, M., Minisi, D., Ullmann, C.V., Leng, M.J., (2016). Astronomical constraints on the duration of the Early Jurassic Pliensbachian Stage and global climatic fluctuations. *Earth Plan. Sci. Lett.* 295(1), 262-276.
Sælen, G., Doyle, P., Talbot, M.R., (1996). Stable-isotope analyses of belemnite rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: surface water conditions during deposition of a marine black shale. *Palaios* 11, 97-117.
Sageman, B. B., Singer, B. S., Meyers, S. R., Siewert, S. E., Walaszczyk, I., Condon, D. J., Jicha, B.R., Obradovich, J.D., Sawyer, D. A. (2014). Integrating $^{40}Ar/^{39}Ar$, U-Pb, and astronomical clocks in the Cretaceous Niobrara Formation, Western Interior Basin, USA. *GSA Bull.* 126(7-8), 956-973.
Sanei, H., Grasby, S. E., Beauchamp, B. (2012). Latest Permian mercury anomalies. *Geology* 40(1), 63-66.
Schlanger, S. O., Jenkyns, H. C. (1976). Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. *Netherlands J. Geosci.* 55(3-4), 179-184.
Schmitz, M. D., Davydov, V. I. (2012). Quantitative radiometric and biostratigraphic calibration of the Pennsylvanian–Early Permian (Cisuralian) time scale and pan-Euramerican chronostratigraphic correlation. *GSA Bull.* 124(3-4), 549-577.
Schneider, J. W., Scholze, F., Voigt +15 authors (2017). Report on the activities of the Late Carboniferous–Permian–Early Triassic Nonmarine-Marine Correlation Working Group for 2016 and 2017. *Permophiles*, 65, Dec. 2017.
Schnyder, J. (2003). Le passage Jurassique/Crétacé: événements instantanés, variations climatiques enregistrées dans les faciès purbeckiens français (Boulonnais, Charentes) et anglais (Dorset): comparaison avec le domaine téthysien. Thèse doctorat Univ. Lille1.
Schnyder, J., Baudin, F., Deconinck, J. F. (2009). Occurrence of organic-matter-rich beds in Early Cretaceous coastal evaporitic setting (Dorset, UK): a link to long-term palaeoclimate changes? *Cret. Res.* 30(2), 356-366.
Schnyder, J., Baudin, F., Deconinck, J.-F., Durlet, C., Jan du Chene, R., Lathuilière, B., (2000). Stratigraphie et analyse sédimentologique du passage Oxfordien/Kimméridgien dans le Boulonnais. *Géol. France* 4, 21–37.
Schnyder, J., Gorin, G., Soussi, M., Baudin, F., Deconinck, J. F. (2005). A record of the Jurassic/Cretaceous boundary climatic variation on the southern margin of the Tethys: clay minerals and palynofacies of the early Cretaceous Jebel Meloussi section (Central Tunisia, Sidi Kralif Formation). *Bull. Soc. Géol. Fr.* 176(2), 171-182.
Schnyder, J., Ruffell, A., Baudin, F., Deconinck, J.-F. (2006). Conjunctive use of clay mineralogy and spectral gamma ray logs in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change. *Palaeoecol., Palaeogeogr., Palaeoclim.* 229, 303-320.
Schoene, B., Guex, J., Bartolini, A., Schaltegger, U., Blackburn, T. J. (2010). Correlating the end-Triassic mass extinction and flood basalt volcanism at the 100 ka level. *Geology* 38(5), 387-390.
Schuster, P. F., Krabbenhoft, D. P., Naftz, D. L., Cecil, L. D., Olson, M. L., Dewild, J. F., Susong, D.D., Green, J.R., Abbott, M. L. (2002). Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Techn.* 36(11), 2303-2310.
Schwarz, E., Spalletti, L. A., Veiga, G. D., Fanning, C. M. (2016). First U–Pb SHRIMP age for the Pilmatué Member (Agrio Formation) of the Neuquén Basin, Argentina: implications for the Hauterivian lower boundary. *Cret. Res.*, 58, 223-233.
Scotese, C. R., Langford, R. P. (1995). Pangea and the paleogeography of the Permian. *In* The Permian of Northern Pangea (pp. 3-19). Springer, Berlin, Heidelberg.
Selby, D. (2007). Direct Rhenium-Osmium age of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, UK, and the Late Jurassic time scale. *Norv. J. Geol.* 87(3), 291.
Selby, D., Mutterlose, J., Condon, D. J. (2009). U–Pb and Re–Os geochronology of the Aptian/Albian and Cenomanian/Turonian stage boundaries: implications for timescale calibration, osmium isotope seawater composition and Re–Os systematics in organic-rich sediments. *Chem. Geol.* 265(3-4), 394-409.
Self, S. (2006). The effects and consequences of very large explosive volcanic eruptions. *Philos. Trans. Royal Soc. A* 364, 2073–2097.

Sellwood, B. W., Price, G. D. (1994). Sedimentary facies as indicators of Mesozoic palaeoclimate. *In* Palaeoclimates and their modelling (pp. 17-25). Springer Netherlands.
Sellwood, B. W., Valdes, P. J. (2006). Mesozoic climates: General circulation models and the rock record. *Sedim. Geol. 190*(1), 269-287.
Sellwood, B.W., Valdes, P.J., Price, G.D. (2000). Geological evaluation of multiple general circulation model simulations of Late Jurassic palaeoclimate. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* 156:147–160
Sepkoski Jr, J. J. (1996). Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. *In* Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic (pp. 35-51). Springer Berlin Heidelberg.
Shaviv, N. J., Veizer, J. (2003). Celestial driver of Phanerozoic climate? *GSA Today 13*(7), 4-10.
Sigurdsson, H., Houghton, B., McNutt, S., Rymer, H., & Stix, J. (Eds.). (2015). The encyclopedia of volcanoes. Elsevier.
Silva, R., Duarte, L.V., Comas-Renfigo, M.J., Mendonça Filho, J.G., Azerêdo, A.C., (2011). Update of the carbon and oxygen isotopic records of the Early–Late Pliensbachian (Early Jurassic, ~187 Ma): Insights from the organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). *Chem. Geol.* 283, 177-184
Silva, R.L., Duarte, L.V. (2015). Organic matter production and preservation in the Lusitanian Basin (Portugal) and Pliensbachian climatic hot snaps. *Glob. Plan. Change* 131, 24-34.
Simon, J. I., Renne, P. R., Mundil, R. (2008). Implications of pre-eruptive magmatic histories of zircons for U–Pb geochronology of silicic extrusions. *Earth Plan. Sci. Lett.* 266(1-2), 182-194.
Singer, A. (1984). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments - a review. *Earth Sci. Rev.* 21(4), 251-293.
Sissingh, W. (2004). Palaeozoic and Mesozoic igneous activity in the Netherlands: a tectonomagmatic review. *Netherl. J. Geosci.* 83(2), 113-134.
Spears D.A., (2012). The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *Int. J. Coal Geol.*, 94, 22-31.
Spears, D. A., Kanaris-Sotiriou, R., Riley, N., Krause, P. (1999). Namurian bentonites in the Pennine Basin, UK: Origin and magmatic affinities. *Sedimentology*, 46(2), 385-401.
Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F. (2006). Orbital tuning of a lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). *Paleoceanogr. Paleoclim.* 21(4).
Środoń, J. (1999). Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.* 27(1), 19-53.
Środoń, J., Clauer, N., Huff, W., Dudek, T., Banaś, M. (2009). K-Ar dating of the Lower Palaeozoic K-bentonites from the Baltic Basin and the Baltic Shield: implications for the role of temperature and time in the illitization of smectite. *Clay min.* 44(3), 361-387.
Stampfli, G. M., Borel, G. D. (2002). A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. *Earth Plan. Sci. Lett. 196*(1), 17-33.
Strasser, A., Hilgen, F. J., Heckel, P. H. (2006). Cyclostratigraphy–concepts, definitions, and applications. *News. Stratigr.* 42(2), 75-114.
Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Lécuyer, C., Suchéras-Marx, B., Duarte, L.V., Philippe, M., Reggiani, L., Martineau, F., (2010). Secular environmental precursors to Early Toarcian (Jurassic) extreme climate changes. *Earth Plan. Sci. Lett.* 290, 448-458.
Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Mailliot, S., Lécuyer, C. (2008b). Evidence for major environmental perturbation prior to and during the Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event from the Lusitanian Basin, Portugal. *Paleoceanography*, 23(1).
Suan, G., Nikitenko, B. L., Rogov, M. A., Baudin, F., Spangenberg, J. E., Knyazev, V. G., Glinskikh, L.A., Goryacheva, A.A., Adatte, T., Riding, J., Föllmi, K., Pittet, B., Mattioli, E., Lécuyer, C. (2011). Polar record of Early Jurassic massive carbon injection. *Earth Plan. Sci. Lett.* 312(1), 102-113.
Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L. V., Mailliot, S. (2008a). Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. *Earth Plan. Sci. Lett.*, *267*(3), 666-679.
Šucha, V., Kraus, I., Gerthofferova, H., Petes, J., Serekova, M. (1993). Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. *Clay Min.*, 28, 243-243.
Svensen, H., Planke, S., Chevallier, L., Malthe-Sørenssen, A., Corfu, F., Jamtveit, B. (2007). Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth Plan. Sci. Lett.* 256(3-4), 554-566.
Tabor, N. J., Montanez, I. P. (2002). Shifts in late Paleozoic atmospheric circulation over western equatorial Pangea: Insights from pedogenic mineral $\delta^{18}O$ compositions. *Geology*, 30(12), 1127-1130.
Tabor, N. J., Montañez, I. P. (2004). Permo-Pennsylvanian alluvial paleosols (north-central Texas): Highresolution proxy records of the evolution of early Pangean paleoclimate. *Sedimentology*, 51, 851-884.
Tabor, N. J., Poulsen, C. J. (2008). Palaeoclimate across the Late Pennsylvanian–Early Permian tropical palaeolatitudes: a review of climate indicators, their distribution, and relation to palaeophysiographic climate factors. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 268(3-4), 293-310.

Ten Veen, J. H., Postma, G. (1996). Astronomically forced variations in gamma-ray intensity: Late Miocene hemipelagic successions in the eastern Mediterranean basin as a test case. *Geology* 24(1), 15-18.

Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N., Schiøler, P., Minoletti, F., Galbrun, B., Lauridsen, B.W., Sheldon, E., Stemmerik, L., Surlyk, F. (2012). Upper Campanian–Maastrichtian nannofossil biostratigraphy and high-resolution carbon–isotope stratigraphy of the Danish Basin: towards a standard $\delta^{13}C$ curve for the Boreal Realm. *Cret. Res.* 33, 72–90.

Thibault, N., Ruhl, M., Ullmann, C. V., Korte, C., Kemp, D. B., Gröcke, D. R., Hesselbo, S. P. (2018). The wider context of the Lower Jurassic Toarcian oceanic anoxic event in Yorkshire coastal outcrops, UK. *Proc. Geol. Ass.* 129(3), 372-391.

Thibodeau, A. M., Ritterbush, K., Yager, J. A., West, A. J., Ibarra, Y., Bottjer, D. J., Berelson, W. M., Bergquist, B. A., Corsetti, F. A. (2016). Mercury anomalies and the timing of biotic recovery following the end-Triassic mass extinction. *Nature comm.* 7, 11147.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., (2010). Détermination des ammonites du Callovien-Oxfordien (Jurassique moyen-supérieur) et calibrage biochronostratigraphique des unités lithologiques traversées par les forages Andra 2007-2008. Synthèse bio-chronostratigraphique. Est du Bassin de Paris. Forages EST 413, EST 423, EST 441, p. 163. Rapport contrat Andra n° 044414.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., (2011). Complément au rapport sur la détermination des ammonites du Callovien-Oxfordien (Jurassique moyen supérieur) et le calibrage bio-chronostratigraphique des unités lithologiques traversées par les forages Andra 2007-2008. Forage EST 433. Rapport contrat Andra n° 044414.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Bonnot, A., Jardat, R. (2006). Les ammonites du Callovien–Oxfordien des sondages Andra dans l'Est du bassin de Paris: synthèse biochronostratigraphique, intérêts paléoécologique et paléobiogéographique. *C. R. Geoscience 338*(12), 834-853.

Thiry, M. (2000). Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth Sci. Rev., 49*(1), 201-221.

Thiry, M., Jacquin, T. (1993). Clay mineral distribution related to rift activity, sea-level changes and paleoceanography in the Cretaceous of the Atlantic Ocean. *Clay Min.* 28, 61-61.

Timmerman, M.J., 2008. Palaeozoic magmatism. In: McCann (Ed.), The Geology of Central Europe Volume 1: Precambrian and Palaeozoic, pp. 665–748.

Tinker, J., de Wit, M., Brown, R. (2008a). Linking source and sink: Evaluating the balance between onshore erosion and offshore sediment accumulation since Gondwana break-up, South Africa. *Tectonophysics* 455(1-4), 94-103.

Tinker, J., de Wit, M., Brown, R. (2008b). Mesozoic exhumation of the southern Cape, South Africa, quantified using apatite fission track thermochronology. *Tectonophysics*, 455(1-4), 77-93.

Tribovillard, N., (1988). Géochimie organique et minérale dans les Terres Noires calloviennes et oxfordiennes du bassin dauphinois (France SE): mise en évidence de cycles climatiques. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 8(4), 141-150.

Valdes P (1993). Atmospheric general circulation models of the Jurassic. *Philos. Trans. Royal Soc. London Ser. B* 341:317–326

Van de Schootbrugge, B., McArthur, J. M., Bailey, T. R., Rosenthal, Y., Wright, J. D., Miller, K. G. (2005). Toarcian oceanic anoxic event: an assessment of global causes using belemnite C isotope records. *Paleoceanography* 20(3).

Van den Bogaard, C., Jensen, B. J. L., Pearce, N. J. G., Froese, D. G., Portnyagin, M. V., Ponomareva, V. V., Wennrich, V. (2014). Volcanic ash layers in Lake El'gygytgyn: eight new regionally significant chronostratigraphic markers for western Beringia. *Clim. Past*, 10, 1041-1062.

Van Der Meer, D.G., Zeebe, R., Van Hisbergen., D.J.J., Sluijs, A., Sparkman, W., Torsvik, T.H., (2014). Plate tectonic controls on atmospheric CO2 levels since the Triassic. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 111, 4380–4385.

Vanderaveroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J. F., Chamley, H. (1999). A record of glacial/interglacial alternations in Pleistocene sediments off New Jersey expressed by clay mineral, grain-size and magnetic susceptibility data. *Mar. Geol., 159*(1), 79-92.

Veevers, J. J. (2004). Gondwanaland from 650–500 Ma assembly through 320 Ma merger in Pangea to 185–100 Ma breakup: supercontinental tectonics via stratigraphy and radiometric dating. *Earth Sci. Rev.* 68(1-2), 1-132.

Veizer, J., Godderis, Y., François, L. M. (2000). Evidence for decoupling of atmospheric CO_2 and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature* 408(6813), 698-701.

Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals. In Origin and mineralogy of clays (pp. 8-42). Springer Berlin Heidelberg.

Vennari, V. V., Lescano, M., Naipauer, M., Aguirre-Urreta, B., Concheyro, A., Schaltegger, U., Amstrong, R., Pimentel, M., Ramos, V. A. (2014). New constraints on the Jurassic–Cretaceous boundary in the High Andes using high-precision U–Pb data. *Gond. Res.* 26(1), 374-385.

Vercoutere, C., Van den Haute, P. (1993). Post-Palaeozoic cooling and uplift of the Brabant Massif as revealed by apatite fission track analysis. *Geol. Mag.* 130(5), 639-646.

Wagner, R. H., Álvarez-Vázquez, C. (2010). The Carboniferous floras of the Iberian Peninsula: a synthesis with geological connotations. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 162(3), 239-324.

Wagreich, M., Hohenegger, J., Neuhuber, S., (2012). Nannofossil biostratigraphy, strontium and carbon isotope stratigraphy, cyclostratigraphy and an astronomically calibrated duration of the Late Campanian Radotruncana calcarata zone. *Cret. Res.* 38, 80–96.

Walker, J. C., Hays, P. B., Kasting, J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.: Oceans* 86(C10), 9776-9782.

Wallmann, K. (2008). Mesozoic climate: Liverworts and all. *Nat. Geosci.*, *1*(1), 14-15.

Wang, F., Zhou, X. H., Zhang, L. C., Ying, J. F., Zhang, Y. T., Wu, F. Y., Zhu, R. X. (2006). Late Mesozoic volcanism in the Great Xing'an Range (NE China): timing and implications for the dynamic setting of NE Asia. *Earth Plan. Sci. Lett.* 251(1-2), 179-198

Wang, Y., Huang, C., Sun, B., Quan, C., Wu, J., Lin, Z., (2014). Paleo-CO_2 variation trends and the Cretaceous greenhouse climate. *Earth Sci. Rev.* 129, 136–147.

Weaver, C. E. (1953). Mineralogy and petrology of some Ordovician K-bentonites and related limestones. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 64(8), 921-944.

Weedon, G. P., Coe, A. L., Gallois, R. W. (2004). Cyclostratigraphy, orbital tuning and inferred productivity for the type Kimmeridge Clay (Late Jurassic), Southern England. *J. Geol. Soc.* 161(4), 655-666.

Weedon, G.P. (2003). Time-series analysis and cyclostratigraphy: examining stratigraphic records of environmental cycles. Cambridge University Press.

Weissert, H., & Mohr, H. (1996). Late Jurassic climate and its impact on carbon cycling. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* 122(1-4), 27-43.

Weissert, H., Erba, E. (2004). Volcanism, CO_2 and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *J. Geol. Soc.* 161(4), 695-702.

what extent are volcanism and sedimentation synchronous? *Sedimentary Geology*.

Wierzbowski, H. (2015). Seawater temperatures and carbon isotope variations in central European basins at the Middle–Late Jurassic transition (Late Callovian–Early Kimmeridgian). *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* 440, 506-523.

Wierzbowski, H., Dembicz, K., Praszkier, T. (2009). Oxygen and carbon isotope composition of Callovian–Lower Oxfordian (Middle–Upper Jurassic) belemnite rostra from central Poland: A record of a Late Callovian global sea-level rise? *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol. 283*(3), 182-194.

Wierzbowski, H., Rogov, M. (2011). Reconstructing the palaeoenvironment of the Middle Russian Sea during the Middle–Late Jurassic transition using stable isotope ratios of cephalopod shells and variations in faunal assemblages. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol 299*(1), 250-264.

Wierzbowski, H., Rogov, M. A., Matyja, B. A., Kiselev, D., Ippolitov, A. (2013). Middle–Upper Jurassic (Upper Callovian–Lower Kimmeridgian) stable isotope and elemental records of the Russian Platform: Indices of oceanographic and climatic changes. *Glob. Plan. Change* 107, 196-212.

Wignall, P. B. (2001). Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Sci.Rev.* 53(1), 1-33.

Wignall, P. B., Bond, D. P. (2008). The end-Triassic and Early Jurassic mass extinction records in the British Isles. *Proc. Geol. Ass.* 119(1), 73-84.

Wignall, P.B., McArthur, J.M., Little, C.T.S., Hallam, A., (2006). Palaeoceanography: methane release in the Early Jurassic period. Brief communications arising. *Nature* 441, E5.

Wignall, P.B., Newton, R.J., Little, C.T. (2005). The timing of paleoenvironmental change and cause-and-effect relationships during the Early Jurassic mass extinction in Europe. *Am. J. Sci.* 305, 1014-1032.

Wilson, M. J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay min.*, 34(1), 7-7.

Winchester, J. A., Floyd, P. A. (1977). Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.* 20, 325–343.

Wold, C. N., Hay, W. W. (1990). Estimating ancient sediment fluxes. *Am. J. Science* 290(9), 1069-1089.

Wood, D. A. (1980). The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. *Earth Plan. Sci. Lett.* 50, 11–30.

Wotzlaw, J. F., Hüsing, S. K., Hilgen, F. J., Schaltegger, U. (2014). High-precision zircon U–Pb geochronology of astronomically dated volcanic ash beds from the Mediterranean Miocene. *Earth Plan. Sci. Lett.* 407, 19-34.

Wray, D. S. (1995). Origin of clay-rich beds in Turonian chalks from Lower Saxony, Germany - A rare-earth element study. *Chem. Geol*. 119(1-4), 161-173.

Wray, D. S. (1999). Identification and long-range correlation of bentonites in Turonian–Coniacian (Upper Cretaceous) chalks of northwest Europe. *Geol. Mag*. 136(4), 361-371.

Xie, Q., Chen, T., Zhou, H., Xu, X., Xu, H., Ji, J., Lu, H., Balsam, W. (2013). Mechanism of palygorskite formation in the Red Clay Formation on the Chinese Loess Plateau, northwest China. *Geoderma, 192*, 39-49.

Xu, G., Deconinck, J. F., Feng, Q., Baudin, F., Pellenard, P., Shen, J., Bruneau, L. (2017). Clay mineralogical characteristics at the Permian–Triassic Shangsi section and their paleoenvironmental and/or paleoclimatic significance. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol*. 474, 152-163.

Yang, J., Cawood, P. A., Du, Y., Condon, D. J., Yan, J., Liu, J., Huang, Y., Yuan, D. (2018). Early Wuchiapingian cooling linked to Emeishan basaltic weathering? *Earth Plan. Sci. Lett.* 492, 102-111.

Young, T. P. (1989). Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geol. Soc. Lond. Special Publ.* 46(1), ix-xxv.

Zakharov, V.A., Baudin, F, Dzyuba, O.S., Daux, V., Zverev, K.V., Renard, M. (2005). Isotopic and faunal record of high paleotemperatures in the kimmeridgian of Subpolar Urals. *Rus. Geol. Geophys.* 46, 3- 20.

Ziegler, P. A. (1988). Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys: A visual presentation of a series of Paleogeographic-Paleotectonic maps. *AAPG mem. 43*, 164-196.

Sélection d'articles publiés

(Étudiants encadrés = souligné)

1. **Pellenard, P**., Deconinck, J. F. (2006). Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes Rendus Geoscience*, *338*(12), 854-866.

2. Dera, G., **Pellenard, P**., Neige, P., Deconinck, J. F., Pucéat, E., Dommergues, J. L. (2009). Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 271*(1), 39-51.

3. **Pellenard, P**., Nomade, S., Martire, L., Ramalho, F. D. O., Monna, F., Guillou, H. (2013). The first 40Ar–39Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic. *Geological Magazine*, 150(6), 1136-1142.

4. Hermoso, M., **Pellenard, P**. (2014). Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 399*, 385-393.

5. **Pellenard, P**., Fortwengler, D., Marchand, D., Thierry, J., Bartolini, A., Boulila, S., Collin, P.Y., Enay, R., Galbrun, B., Gardin, S., Huault, V., Huret, E., Martinez, M. Chateau-Smith C., (2014). Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France). *Volumina Jurassica*, *12*(1), 1-44.

6. **Pellenard, P**., Tramoy, R., Pucéat, E., Huret, E., Martinez, M., Bruneau, L., Thierry, J. (2014). Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle–Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France). *Marine and Petroleum Geology, 53*, 30-43.

7. Martinez, M., Deconinck, J. F., **Pellenard, P**., Riquier, L., Reboulet, S., Moiroud, M. (2015). Astrochronology of the Valanginian–Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná–Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraoni events. *Global and Planetary Change*, 131, 158-173.

8. Chenot, E., **Pellenard, P**., Martinez, M., Deconinck, J. F., Amiotte-Suchet, P., Thibault, N., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Pucéat, E. & Robaszynski, F. (2016). Clay mineralogical and geochemical expressions of the "Late Campanian Event" in the Aquitaine and Paris basins (France): Palaeoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 447, 42-52.

9. Bougeault, C., **Pellenard**, P., Deconinck, J.D., Hesselbo, S.P., Dommergues, J.L., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Huret, E., Thibault N. (2017). Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (Early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe). *Global and Planetary Change, 149*, 139-152.

10. **Pellenard, P.,** Gand, G., Schmitz, M., Galtier, J., Broutin, J., Stéyer, J. S. (2017). High-precision U-Pb zircon ages for explosive volcanism calibrating the NW European continental Autunian stratotype. *Gondwana Research*, 51, 118-136.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
C. R. Geoscience 338 (2006) 854–866
COMPTES RENDUS GEOSCIENCE
http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/

Geomaterials (Mineralogy)

Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin

Pierre Pellenard *, Jean-François Deconinck

Biogéosciences, UMR 5561 CNRS, département des sciences de la Terre, université de Bourgogne, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon, France

Received 22 April 2005; accepted after revision 11 May 2006

Available online 7 July 2006

Written on invitation of the Editorial Board

Abstract

High-resolution clay mineralogical data at the Middle/Upper Jurassic boundary from the French Subalpine Basin, the Jura Mountains and the Paris Basin (ANDRA boreholes) from Callovo-Oxfordian clayey deposits allow spatial and temporal terrigenous flux evolution to be considered over a period of 6 to 7 Myr. Recorded diachronisms of major mineralogical changes and complex clays distribution at the Paris Basin scale result to combined palaeogeographic/eustatic variations and climate input. In the French Subalpine Basin, mineralogical homogeneity confirms the burial diagenesis influence, but other terrigenous supplies must be involved in contrast to the Paris Basin domains. Volcanogenic clays (bentonites) recorded in the two basins reflect paroxysmal explosive volcanic events allowing high resolution correlations to be made and to define active volcanic sources for the Jurassic. ***To cite this article: P. Pellenard, J.-F. Deconinck, C. R. Geoscience 338 (2006).***

© 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Résumé

Variabilité minéralogique des argiles du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris et du bassin subalpin. La synthèse des analyses à haute résolution des argiles du Jurassique moyen et supérieur du bassin subalpin méridional, du Jura et du bassin de Paris (forages ANDRA) permet de reconstituer l'évolution spatiale et temporelle des flux terrigènes sur une période d'environ 6 à 7 Ma. Elle révèle un diachronisme des changements minéralogiques et une répartition spatiale complexe, qui résulte de la structuration des bassins, de la paléogéographie couplée aux variations eustatiques et des influences climatiques sur la pédogenèse. Dans le bassin subalpin, l'homogénéité des cortèges argileux implique des sources différentes des apports terrigènes, auxquels s'ajoute l'effet d'une diagenèse d'enfouissement. La présence d'argiles volcanogènes (bentonites), témoins d'événements explosifs aériens permet d'établir des corrélations précises entre bassins et de discuter de l'origine des sources volcaniques actives. ***Pour citer cet article : P. Pellenard, J.-F. Deconinck, C. R. Geoscience 338 (2006).***

© 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Clay minerals; Bentonites; Palaeogeography; Palaeovolcanism; Paris Basin; Subalpine Basin; Callovian; Oxfordian; France

Mots-clés : Minéraux argileux ; Bentonites ; Paléogéographie ; Paléovolcanisme ; Bassin de Paris ; Callovien ; Oxfordien ; France

* Corresponding author.
E-mail addresses: Pierre.Pellenard@u-bourgogne.fr (P. Pellenard), Jean-Francois.Deconinck@u-bourgogne.fr (J.-F. Deconinck).

1631-0713/$ – see front matter © 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.
doi:10.1016/j.crte.2006.05.008

1. Objectives and previous data: borehole HTM 102

Biostratigraphical, sedimentological, and mineralogical studies performed on the ANDRA (French nuclear waste disposal agency) HTM 102 borehole throw light on the origin of clay minerals and on the evolution of clay assemblages (Fig. 1) [42]. The mineralogy of the bulk rock and the clay fraction was studied using X-ray diffraction. Samples were taken from the cores at ∼0.5-m spacing throughout the Callovian and Oxfordian argillaceous formations. The determination and relative abundance of the clay minerals were obtained following the procedure described by Moore and Reynolds [39]. The relative abundance of clay minerals is estimated at ±5% from the area of the main diffraction peaks [4,39,46] using the MacDiff software [44].

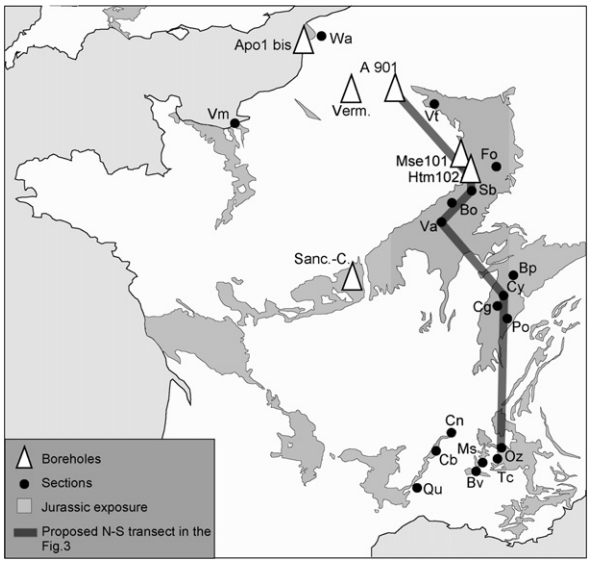


Fig. 1. Location of the studied boreholes and outcrops location. **Vm**: Villers-sur-Mer, **Wa**: Le Wast, **Verm.**: Vermandovilliers, **Vt**: Villers-le-Tourneur, **Fo**: Foug, **Sb**: Saint-Blin-Semilly, **Bo**: Bologne, **Va**: Veuxhaulles-sur-Aube, **Sanc.-C**: Sancerre-Couy, **Bp**: Bonnevaux-le-Prieuré, **Cy**: Crotenay, **Cg**: Creux-du-Giron, **Po**: Le Pontet, **Oz**: Oze, **Tc**: Trescléoux, **Bv**: Beauvoisin, **Ms**: Montréal-les-Sources, **Cn**: Le Chenier, **Cb**: Chanabier, **Qu**: Quissac, **A901**, **MSE 101**, **HTM 102**: ANDRA boreholes, **Apo1 bis**: borehole near Boulogne-sur-Mer.

Fig. 1. Localisation des forages et affleurements utilisés dans le cadre de l'étude. **Vm** : Villers-sur-Mer, **Wa** : Le Wast, **Verm.** : Vermandovilliers, **Vt** : Villers-le-Tourneur, **Fo** : Foug, **Sb** : Saint-Blin-Semilly, **Bo** : Bologne, **Va** : Veuxhaulles-sur-Aube, **Sanc.-C** : Sancerre-Couy, **Bp** : Bonnevaux-le-Prieuré, **Cy** : Crotenay, **Cg** : Creux-du-Giron, **Po** : Le Pontet, **Oz** : Oze, **Tc** : Trescléoux, **Bv** : Beauvoisin, **Ms** : Montréal-les-Sources, **Cn** : Le Chenier, **Cb** : Chanabier, **Qu** : Quissac, **A901**, **MSE 101**, **HTM 102** : forages Andra, **Apo1 bis** : forage à proximité de Boulogne-sur-Mer.

The clay minerals identified include kaolinite, chlorite, illite, random smectite-rich illite–smectite mixed layers (R0, 45 to 75% of smectite layers estimated using the saddle index [31] and here called smectites) and ordered illite–smectite mixed layers (R1, containing 25 to 45% of smectite layers). Two mineralogical units are roughly distinguished by their clay mineralogy; the lower part of the argillaceous formation is dominantly composed of illite and kaolinite, while the upper part is characterised by smectite-rich clay assemblages. A transitional Lower Oxfordian zone (Mariae Zone, Scarburgense subzone) separates the two units.

In detail, five zones are distinguished in the HTM 102 borehole following their clay mineralogy (Fig. 2):

(1) the first one, characterised by abundant kaolinite (45 to 50%) and illite (25–30%), coincides with the Lower Callovian oobioclastic limestones (Calloviense zone);
(2) from 472.1 to 418.7 m, the sediments show relatively homogeneous clay assemblages composed of illite (35–50%) and kaolinite (15–35%);
(3) the thin transitional zone (8 m) between 418.23 and 410.1 m corresponds to the major mineralogical change. The proportions of kaolinite and illite decrease abruptly from 30 to 5% and from 50 to 30%, respectively. The decreasing proportions of these minerals are balanced by increasing proportions of illite–smectite mixed layers. Upwards, the main reflection of the mixed layers shifts from 14–16 to 17 Å after ethylene-glycol solvation indicating that R1 mixed layers decrease and are progressively replaced by R0 smectite-rich mixed layers. This major observation shows that the mineralogical change had a detrital rather than a diagenetic origin. The following thermometric data measured on organic compounds [35], and the isotopic studies performed on the clays [49] have confirmed the low diagenetic influence on clay minerals, which cannot therefore be held responsible for the clay mineralogical evolution of the argillaceous formation;
(4) a homogeneous zone from 409.63 to 373.43 m, with high proportions of I–S R0 (60–80%) shows weak fluctuations;
(5) the uppermost part shows abrupt fluctuations of the relative proportions of illite and illite–smectite mixed layers.

A single horizon, composed of almost pure smectite (K-rich, Al–Fe dioctahedral beidellites), occurs at 351.42 m. Detailed petrographic and geochemical investigations have shown that it corresponds to

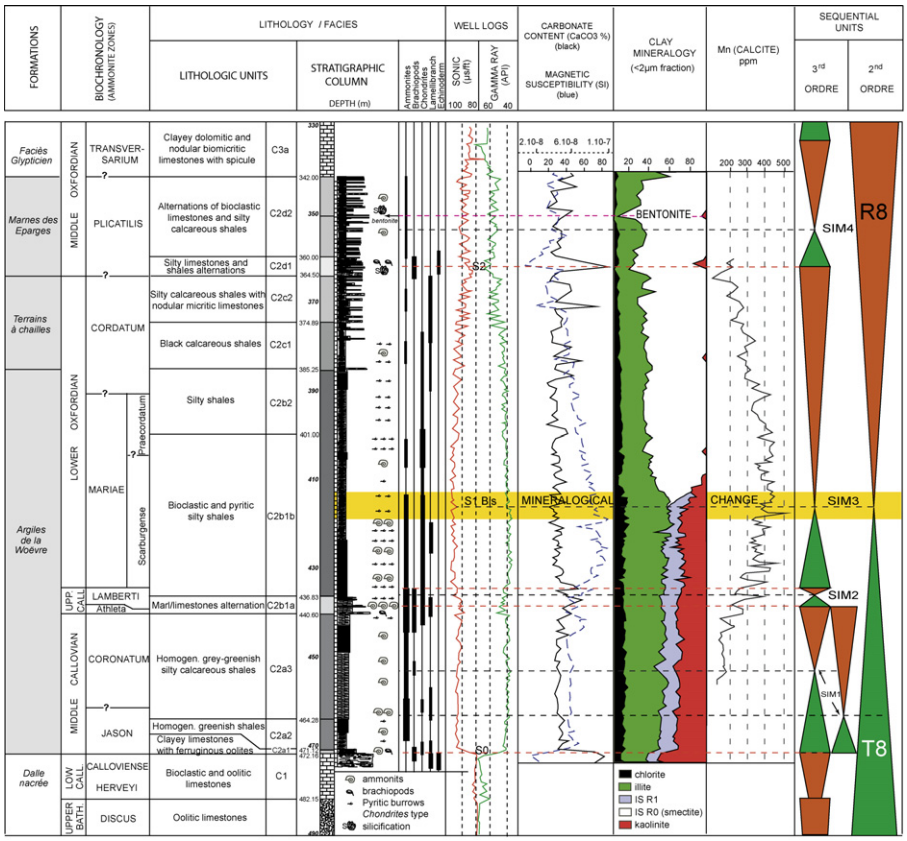


Fig. 2. Biostratigraphical and lithological data, facies description, sonic and γ-ray data, mineralogical and geochemical data, sequential interpretation from ANDRA HTM 102 borehole. Lithology, sonic and gamma-ray data are mainly from ANDRA [2]. Manganese data on calcite from [3].

Fig. 2. Données biostratigraphiques, litho-faciologiques, diagraphiques, minéralogiques, géochimiques et séquentielles du sondage Andra HTM 102. Lithologie et diagraphies en partie issues de données Andra. Données de manganèse sur phase carbonatée issues de [3].

a pyroclastic horizon (bentonite) containing volcanic ash transformed into smectite during early diagenetic processes. The occurrence of this horizon reveals the influence of an explosive volcanism described for the first time in French sedimentary basins [42].

The major mineralogical changes within the Callovian and Oxfordian sediments, identified by preliminary studies of the HTM 102 borehole, imposed further study of the lateral evolution of clay minerals around the ANDRA site, in the entire Paris Basin, and in the French Subalpine Basin, where these argillaceous formations are particularly well exposed. Lateral studies would also provide more detailed information about the bentonite layer, thus helping to identify active volcanic centres.

Several additional sections and boreholes were therefore studied in the East of the Paris Basin (from the Burgundy carbonate platform to the Lorraine platform), in the North (Boulonnais, and Ardennes platform), and in the West (close to the Armorican Massif), including for this final section other studies [17,18]. Sections from the Jura Mountains and the Southeast of the Massif Central were studied, including those considered within the frame of the 'Oxfordian transect' from the 'French Group for Jurassic study' [24,25]. Subalpine Basin sections were studied in the Diois area, the Baronnies, and the Serres–Laragne zone.

The comparison of Callovian to Oxfordian clay assemblages deposited in various environments ranging from inner platform to distal outer environments, allows the origin of terrigenous fluxes to be studied and the relative influence of eustatism, climate and tectonics to be deciphered.

Sedimentary marker beds (bentonites), preserved in the Callovian/Oxfordian interval, indicating explosive volcanism, were studied thoroughly [43], as explosive palaeovolcanism was previously unknown in Europe and on Tethyan borders. Bentonites, which are instantaneously deposited over wide areas, allow section correlation over long distances. Within the biostratigraphical framework based on ammonite fauna [52], bentonites

allow inter-basin correlations with the highest possible resolution. The occurrence of preserved pyroclastic minerals (including apatites, biotite and K-feldspar) allows calculation of radiometric age. Finally, the authigenic origin of clays (mainly smectites) derived from the weathering of volcanic ash gives some information on the diagenetic overprint of the whole sedimentary series. Various stratigraphic, palaeovolcanic and diagenetic applications are discussed in this paper.

2. New data on the distribution of clay minerals in the Callovian/Oxfordian deposits

2.1. Paris Basin

The ANDRA boreholes provide access to new information that could not otherwise have been obtained, as good quality outcrops of argillaceous formations are rare in the eastern part of the Paris Basin. Sedimentological, mineralogical, geophysical and geochemical analyses performed on the deep boreholes [2] allow a precise interpretation of the sedimentary environments from the Lower Callovian oobioclastic facies (carbonate platform of the Dogger) to the Middle Oxfordian transitional facies (more carbonated), announcing the development of a new carbonate platform [10,20]. A sequence stratigraphic framework is proposed within the homogeneous argillaceous formation based on log data, facies analysis, microfacies, grain-size analyses, carbonate percentages, magnetic susceptibility, mineralogy (bulk rock and clay fraction) and chemical analyses of the carbonates (Fig. 2) [20,41,42].

At a regional scale (ANDRA borehole EST 103/104, HTM/102, located 3 km to the south, and MSE 101, 12 km to the north), the clay assemblages show the same mineralogical evolution within the correlation framework based on well-logging and biostratigraphy (ammonite faunas and the occasional occurrence of brachiopods). The transition from carbonate to clay is synchronous and dated to the Middle Callovian [52]. The major mineralogical change occurring in the Scarburgense Subzone (Lower Oxfordian) can easily be correlated; it seems synchronous, from the available biostratigraphic data provided by the ammonite fauna.

The outcrop of coeval formations located about 20 km to the south close to Saint-Blin-Semilly allows a comparison with the data from the borehole. This section is particularly well dated by abundant ammonites [9]. Despite a reduced sedimentation rate, the sedimentary evolution is the same as in the boreholes (Fig. 3). In particular, the same major clay mineralogical change identified in the Scarburgense Subzone also occurs. The more precise biostratigraphic framework available for this section allows this mineralogical change to be located more precisely at the transition between the Scarburgense and Woodhamense horizons. No diachronism in clay evolution between the boreholes and this section can be detected from the biostratigraphic data.

In the ANDRA borehole A901 located on the Ardennes border, about 160 km to the north, the clay assemblages are mainly composed of smectites as early as the Macrocephalus zone of the Lower Callovian, while these minerals are absent elsewhere in the Paris Basin. The mineralogical change dated from the Mariae Zone is much less visible along the Ardennes border [13].

2.2. Burgundy platform and Jura Mountains

The highly condensed deposits (Middle Callovian to Middle Oxfordian) of the Burgundy platform are characterised by abundant iron-rich oolites (Fig. 3). At Veuxhaulles-sur-Aube, the well-dated section comprises Fe-oolite bearing marly and calcareous units. Frequent erosional surfaces, evidence of reworking and bored surfaces indicate shoreface to lower offshore environments [8]. The clay assemblages include abundant illite, I–S mixed layers (R1 and R0), and kaolinite. The Athleta zone is characterised by the appearance of kaolinite and small amounts of chlorite. The major mineralogical change occurring in the Mariae Zone, close to the ANDRA site, is not recorded in this section. In addition, the occurrence of kaolinite in the Upper Callovian suggests that this area belonged to a different mineralogical province.

In the external part of the Jura Mountains, the Crotenay section (Fig. 1) shows Upper Callovian (Lamberti Zone) to Middle Oxfordian (Transversarium Zone) sediments, including the upper part of the ‘Calcaires d’Arnans’, the ‘Marnes à Renggeri’, the ‘Couches de passages’ and the ‘couches de Birmensdorf’ [11]. The argillaceous facies with limestone beds of the Lower Oxfordian, and the sponge-rich marls and limestones with *Disaster* indicate open offshore environments from the outer platform. The clay assemblages similar to those of the Burgundy platform contain more chlorite. A mineralogical change characterised by the disappearance of kaolinite and increasing proportions of smectites occurs in the Antecedens Subzone (Fig. 3).

2.3. Subalpine Basin and Southeast of the Massif Central

From Veynes–Sisteron to the east, and the Diois and the Baronnies to the west, several sections from the Sub-

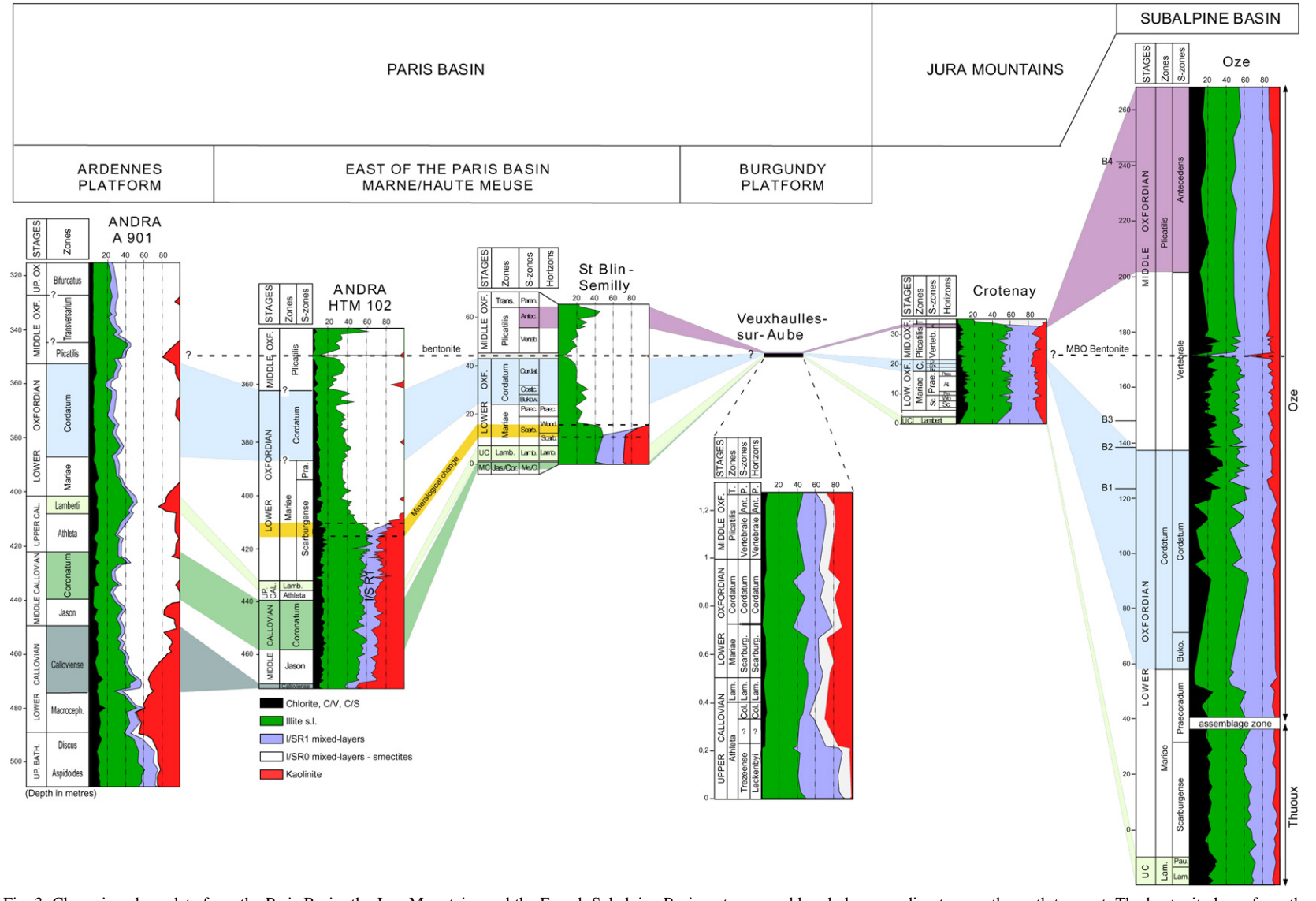


Fig. 3. Clay mineralogy data from the Paris Basin, the Jura Mountains and the French Subalpine Basin outcrops and boreholes according to a north–south transect. The bentonite layer from the Paris Basin equivalent to the Mbo layer from the Subalpine Basin is taken as an isochrone.

Fig. 3. Évolution des séquences argileuses de coupes et forages du bassin de Paris, du Jura et du bassin subalpin méridional, du Bathonien supérieur à l'Oxfordien moyen, selon une transversale nord–sud (cf. Fig. 1). La bentonite du forage corrélée à la bentonite Mbo du Sud-Est constitue l'isochrone de référence.

alpine Basin were studied, mainly to identify ash layers around the Lower Oxfordian/Middle Oxfordian boundary. Because the stratigraphic series is expanded close to the Callovian/Oxfordian boundary (Fig. 3), and in the upper part of the Middle Oxfordian, analyses were performed at less regular intervals. The outcrops did not allow the study of the whole stratigraphic interval from the Upper Callovian to the Middle Oxfordian on the same section. Therefore, a composite section was built from the Thuoux section, for the Callovian/Oxfordian boundary, and from the Oze section, for the Praecordatum to the Plicatilis zones. The relatively homogeneous clay assemblages are composed of iron-rich chlorite, illite, I–S R1, and kaolinite. The bentonites are enriched in kaolinite and sub-regular I–S R1 (Fig. 3).

From the Middle and Upper Oxfordian (Transversarium to Bifurcatus zones), the marly and calcareous series showing the Argovian facies studied on the Trescleoux sections in the eastern part of the Subalpine Basin, and in the Beauvoisin section in the western part, show very similar clay assemblages to those from the underlying 'Terres noires' Formation (Fig. 1) [24,25].

On the southeastern border of the Massif Central, the clay mineralogy was studied on three sections: Quissac, Chanabier, and Chenier (Fig. 1) [24–26]. In the Middle Callovian, the clay assemblages in the Quissac section and in the Subalpine Basin Formation are similar. From the Athleta Zone upwards (Upper Callovian), the R1 I–S mixed layers (25% in average) are progressively replaced by R0 I–S; their proportion increases from 30 to 75% up to the Mariae Zone (Lower Oxfordian). The sections of Chenier and Chanabier (Middle and Upper Oxfordian) show the same clay assemblages as sections located in the centre of the basin, but the absence of kaolinite characterises the interval between the Plicatilis and the Parandieri subzones (Transversarium zone).

The Subalpine Basin is therefore characterised by the absence of major mineralogical changes from the Middle Callovian to the Middle Oxfordian, except for the Quissac section, where significant proportions of smectites occur as early as the Upper Callovian.

3. Preservation of volcanic markers

Volcanic ash layers occurring in the sedimentary series are instantaneously deposited from pyroclastic ash fall. In marine environments, volcanic glass is replaced by smectites at the seawater/sediment interface during early diagenetic processes. Therefore, bentonites are composed of thin argillaceous layers displaying distinct mineralogical, geochemical and rheological properties from the enclosing shales [21].

3.1. Bentonites from the Paris Basin

A 12-cm-thick horizon essentially composed of dioctahedral well-crystallized smectites was identified within the Plicatilis ammonite zone (Middle Oxfordian) in the HTM 102 borehole (Fig. 2). The particular mineralogical and geochemical signature, in comparison with the enclosing shales, and the occurrence of volcanic minerals, all show that it corresponds to a volcanic horizon. A search was conducted for the correlation of this horizon, and also for other potential volcanic horizons, in boreholes EST 103, 104 and MSE 101, and equivalent outcrops, but no other horizon was evidenced, either in sections from the East of the Paris Basin (except for the Saint-Blin-Semilly section), or in sections from the North and West of this basin.

The bentonite identified in the Plicatilis Zone of HTM 102 is confidently correlated in the EST 103 and 104 boreholes, and in the main access shaft of the underground laboratory, as well as in the Saint-Blin-Semilly section located 20 km to the south. These correlations are also evidenced by lithology, well logs and biostratigraphy, and by the mineralogical and geochemical characteristics of the bentonite horizon.

Biostratigraphical data from the different boreholes indicate a Middle Oxfordian age (lowermost part of the Plicatilis Zone), compatible with that of the bentonite in the Saint-Blin-Semilly section, identified close to the Cordatum/Plicatilis zones.

The clay fraction of the bentonite comprises 90 to 95% of dioctahedral smectite (K-rich Al–Fe beidellite) with a cation exchange capacity (CEC) ranging from 30 to 50 Cmol+/kg. The clay fraction also contains 5 to 10% of illite and kaolinite, this latter mineral being absent from the enclosing shales.

The geochemical analyses show a significant enrichment in Nb, Ta, Hf, Y, Ti, Th, Zr, U, and Pb, an enrichment in light Rare Earth elements, and a depletion in Cr, Rb, and Cs by comparison with the enclosing shales and by comparison with standard shales [33].

3.2. Bentonites from the Subalpine Basin

Ten sections from the Subalpine Basin (Oze, Montréal-les-Sources, Savournon, Trescléoux, Sigottier, Ribier, Barsac, Les Sias, Beauvoisin and Buis-les-Baronnies) have permitted the recognition of five bentonites. All five horizons can be observed in the Oze section, in part because of exceptional outcropping conditions

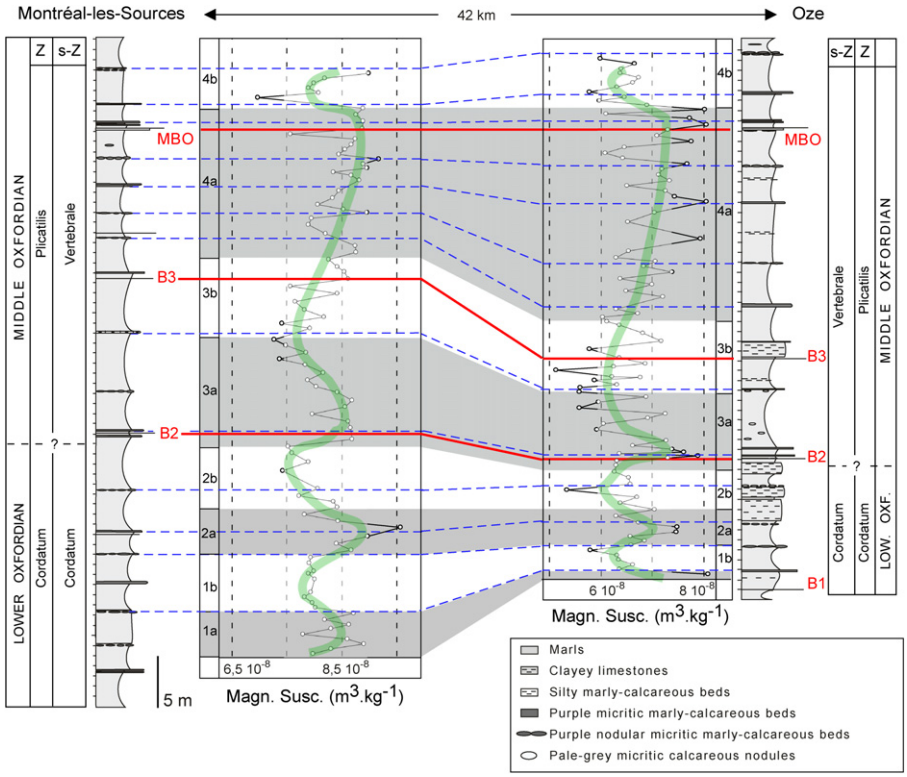


Fig. 4. Location and correlation of bentonites in the Terres noires formation from the French Subalpine Basin. Comparison between lithology, biostratigraphy and magnetic susceptibility signal.

Fig. 4. Position et corrélation des niveaux de bentonites dans les Terres noires du bassin subalpin méridional. Confrontation avec les données lithologiques, biostratigraphiques et de susceptibilité magnétique.

(Figs. 1 and 3). A bentonite called MBO (Mineralised Bentonite of Oze), ranging in thickness from 1 to 15 cm, is systematically underlain by a carbonate–sulphate mineralisation. This easily correlated bentonite has a regional extension of at least 2000 km^2 [43].

The millimetre-thick horizons B1, B2, B3 and B4 are only identified on some sections (Fig. 4).

Using sedimentological and palaeontological data, the correlation of the bentonite horizon is relatively easy, even on 40 km-distant sections, e.g., those of Oze and Montreal-les-Sources (Fig. 4). In the basin, accurate biostratigraphic data based on ammonite zonation allow a high resolution, at horizon scale [22,37], except in the topmost part of the 'Terres Noires', where ammonites are less frequent, allowing only calibration at subzone scale.

Other correlation tools include nodular carbonate beds and siderite-rich, rust-coloured carbonate horizons. Magnetic susceptibility (using Kappabridge KLY 2 in the laboratory) studied at the Lower Oxfordian/Middle Oxfordian boundary shows synchronous fluctuations from one section to another (Fig. 4) [41]. The consistency of the various signals validates the correlations and shows that, despite weak fluctuations, magnetic susceptibility is a reliable and useful tool for long-distance correlation in homogeneous formations such as the 'Terres Noires'.

The five bentonite horizons are comprised between the Cordatum (Cordatum Subzone, B1) and Plicatilis zones (Antecedens Subzone B4). The MBO horizon occurs in the Plicatilis Zone, Vertebrale Subzone. The clay mineral composition is very different from the mineralogy of the bentonite from the Paris Basin and consists of well-crystallised Md kaolinite, and illite–smectite mixed layers including R0 and R1, in proportions that vary from one section to another.

The bentonite geochemistry reveals similar anomalies to those recorded in the Paris Basin. The thin volcanic horizons (B1 to B4) show an intermediate composition in comparison with the enclosing marls. This is usual in millimetre-thick horizons that have been submitted to either bioturbation or deep-current action [21]. Burial diagenesis and fluid circulation may have played a significant role in the bentonite compo-

sition and in the precipitation of sulphates and carbonates [43].

4. Discussion

4.1. Origin of terrigenous flux variations

The geographical and stratigraphic distribution of clay minerals from the Lower Callovian to the Middle Oxfordian (Fig. 5) allows the supply, direction, and flux variation of terrigenous sediments to be examined.

In the Paris Basin, Upper Bathonian to Lower Callovian terrigenous fluxes are mainly composed of kaolinite and illite (Fig. 5a) because the wide extension of carbonate platforms provided suitable environments for the deposition of these clay species [6]. Warm hydrolysing climates may have favoured the formation of kaolinite on emerged land bordering the Paris Basin (Armorican and Bohemian Massifs, and perhaps even some temporarily emerging limited zones of the Massif Central). Illite, chlorite and I–S mixed layers (R1) are probably inherited from the Palaeozoic basement, as indicated by the occurrence in Callovian sediments of accessory minerals such as zircon, tourmaline, and rutile. The area close to the Ardennes massif is the only one showing a smectite-dominated clay sedimentation from the Macrocephalus and Calloviense zones. This regional distribution suggests that the smectites originated, at least until the Upper Callovian (Fig. 5b), from the London-Brabant massif located to the north. This massif was most likely characterised by low relief favourable to the formation of smectites.

The heterogeneous distribution of clays in the Paris Basin probably results from the complex morphology, including swells and troughs inherited from local tectonics.

As early as the Middle Callovian, the decreasing proportions of kaolinite were balanced by increasing proportions of illite and I–S R1 (Fig. 5a and b). This change can be explained by carbonate platform demise [8,16], and by drier and colder palaeoclimatic conditions suggested by (1) oxygen isotope data from northwestern Europe and Russia [15,45,47], (2) the southern migration of boreal ammonite fauna [5,23,36], and (3) by palynomorph associations [1].

During the Lower Oxfordian, (Mariae Zone), a smectite-rich sedimentation (Fig. 5c) is recorded in the eastern part of the Paris Basin and the North of the Massif Central, indicating a major change in terrigenous fluxes. This change is recorded later, by the end of the Lower Oxfordian in southern England (Dorset) and at the Lower/Middle Oxfordian boundary on the Armorican border [17,18]. Consequently, the onset of the smectite-rich sedimentation in the Paris Basin is diachronous, but results most likely from the same palaeoceanographic event. A similar evolution of the clay assemblages is also recorded in the Central Atlantic [7] during the Oxfordian.

With a second-order maximum flooding occurring in the Mariae Zone (Scarburgense Subzone), the Lower Oxfordian corresponds to a period of high sea level. This maximum flooding recorded everywhere in northwestern Europe [32,40] coincides with the major mineralogical change recorded in the ANDRA boreholes in the eastern part of the Paris Basin. This high eustatic sea level probably played an important palaeogeographic role in connecting basins through opening seaways. We suggest that new terrigenous fluxes originating from the west (western Approaches) entered the Paris Basin as early as the Lower Oxfordian. In addition, the erosion of smectite-rich soils, developed on Atlantic margins (Laurentian–Greenland margin, Irish and Iberian massifs, and Hebrides plateau), may have enhanced the smectite-rich sedimentation. These emerged, relatively distant low-relief massifs, were probably the sources of smectites. These minerals entered the Paris Basin through the Peri-Armorican Trough that corresponded to a narrow subsiding structure favouring the transit of fine terrigenous particles and boreal fauna [18,19,42,48]. Farther to the east, this structure is prolonged by the Seine/Sennely fault system and by the 'Loire Trough', allowing smectite to be deposited in the South and the East of the Paris Basin. Therefore, the first connection between the young Atlantic Ocean and the Paris Basin probably occurred during the Lower Oxfordian. These palaeoceanographic changes may also explain the palynological differences between the central and eastern part of the Paris Basin [29].

The changes in terrigenous fluxes from the Lower Callovian to the Lower Oxfordian are recorded neither on the Burgundy platform, nor in the Jura Mountains, nor the Subalpine Basin, reflecting the presence of perennial palaeogeographical barriers at the South of the Paris Basin (Fig. 5a–c). However, straightforward communications between the Paris and Subalpine basins are indicated by migrations of boreal and Tethyan faunas [23,36]. In the Jura Mountains, another major mineralogical change, characterised by increasing proportions of smectites, is recorded during the Middle Oxfordian (Fig. 5d).

In the Subalpine Basin, there is a surprising absence of smectites, compared to the Paris Basin and, except for the eastern margin (Cevenol border), the clay assemblages are particularly homogeneous. The

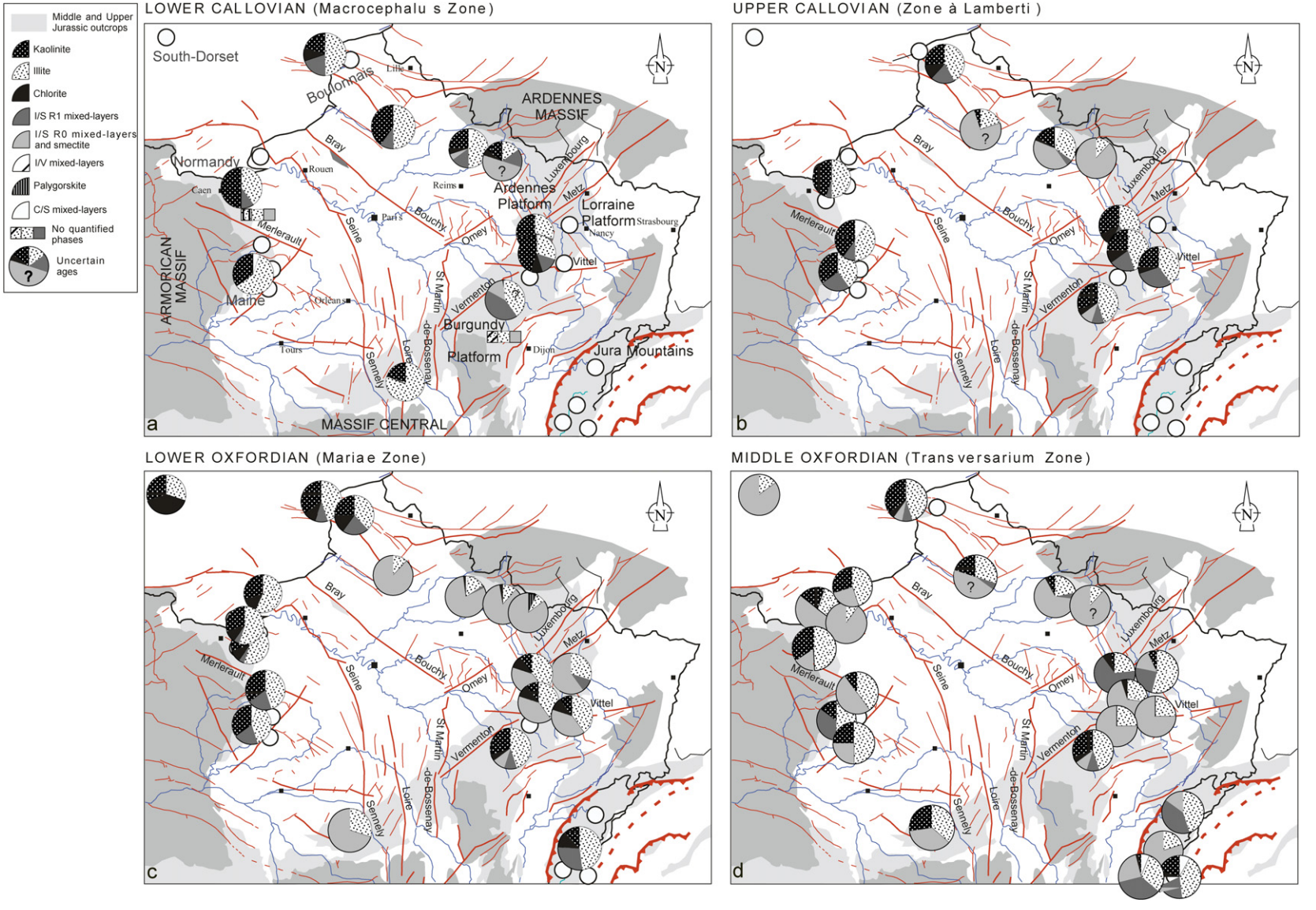


Fig. 5. Clay minerals repartition maps in the Paris Basin and the Jura Mountains from the Lower Callovian to the Middle Oxfordian. Data from the Normandy border except Villers-sur-Mer outcrop are from [17].

Fig. 5. Carte de répartition des minéraux argileux du Callovien inférieur à l'Oxfordien moyen à l'échelle du bassin de Paris et du Jura. Les données de la bordure normande en dehors de Villers-sur-Mer proviennent de [17].

distinct mineralogy of marls and limestones, the bentonite mineralogical composition, the T_{max} measured on organic matter, and the fluid inclusion temperatures [28] reveal the influence of burial diagenesis, which disturbs the terrigenous composition of the clay assemblages. However, the influence of diagenesis alone is not strong enough to erase the initial terrigenous information completely. The absence of major mineralogical changes in the Subalpine Basin indicates supplies different in origin from those in the Paris Basin. The homogeneous character of the sediments suggests more distal, heterogeneous supplies, for example, from the Bohemian massif, the Provence platform, and perhaps from parts of the Massif Central and sources further afield. The palaeoceanographical modifications recorded in the Paris Basin seem therefore to have little effect on the terrigenous fluxes in the Subalpine Basin. The Cevenol border, however, records an increase in smectites from the Upper Callovian, indicating a possible link with the major mineralogical changes in the Paris Basin, thus suggesting a connection between the two areas that merits further investigation.

4.2. Isochronous lines and palaeovolcanism

As Oxfordian bentonites correspond to instantaneous isochronous lines, they can be used to attempt correlations between the Paris and Subalpine basins. In the Paris Basin, the bentonite horizon from the ANDRA borehole and the Saint-Blin-Semilly section shows the usual smectite-rich mineralogical composition of most bentonite originating from the submarine weathering of volcanic ash beds [21], whereas the bentonite mineralogy of the Subalpine Basin is more uncommon, with a high level of kaolinite. Kaolinite usually characterises volcanic ash deposited in continental environments, where acid fluids originating from decaying organic matter, and a lower level of salinity are favourable to its formation [21,50]. Recently, however, kaolinite-bearing bentonites have been described in open-marine environments, where kaolinite crystals develop preferentially in oxygen-depleted environments, as organic matter decay authorises low pH [14,51].

Several features such as frequent septarias, or the occurrence of mineralisation below some bentonite layers and carbonate beds, indicate that significant fluid circulation occurred in the Terres Noires Formation. The chemical composition of such fluids may be responsible for the formation of authigenic kaolinite in the bentonites. Another difference is the occurrence of I–S R1 resulting from the transformation of smectites, previously formed by submarine weathering of volcanic ash, because of burial depth. The influence of thermal diagenesis is confirmed by high values of the T_{max} index and by palaeothermometric data performed on organic matter and fluid inclusions [28].

In the Paris Basin, the smectite-rich composition of the bentonite confirms the negligible influence of burial diagenesis. The K–Ar dating of the horizon provides an age of 144.6 Ma (±4.9) that is significantly younger than the stratigraphic age (about 158 Ma) for the Lower Oxfordian/Middle Oxfordian boundary [27]. This younger age corresponds most probably to a discrete diagenetic event occurring some million years after sedimentation [49].

The geochemical fingerprint of the bentonites, based on trace-elements and immobile REE, allows correlation and provides information as to the type of volcanism [12,30]. The comparison of the geochemical profiles and discriminant function analyses shows that the bentonite from the Paris Basin and the MBO horizon in the Subalpine Basin are geochemically similar [43]. Consequently, we interpret these levels as resulting from a coeval explosive event and suggest a prominent stratigraphic marker for the Lower/Middle Oxfordian boundary along a 400 km line between the two sedimentary basins (Fig. 3). This correlation is coherent with the biochronological data.

The geochemical characteristics of the less-contaminated thick bentonites allow magmatic or volcanotectonic setting discrimination diagrams to be constructed. These diagrams plot a differentiated alkaline volcanism of trachyandesitic composition in a continental rifting context [43]. The origin of the active sources seems linked to the start of rifting in the North Atlantic domain, both from the bentonite geochemical fingerprint, and from what is known of the geodynamic contexts and active sources of the period under consideration. In the North Atlantic rifting context, the strato-volcano in Zuidwal (The Netherlands), near the North Sea margin, is a possible active source. This imposing strato-volcano, less than 500 km east of the Paris Basin, was subject to paroxysmal Jurassic explosive eruptions, probably corresponding to ultraplinian activity, as is shown by the volcano geometry, the thickness of the pyroclastic deposits and proposed radiometric data (152 ± 3 Ma) from pyroclastic breccias [53].

The bentonite geochemical fingerprint is consistent with lavas and pyroclastic deposit geochemical features from the Zuidwal volcanic centre [34]. Because no other volcanic centre with the same geochemical characteristics is identified, the Zuidwal volcanic centre appears to be the best source for Oxfordian ash falls. Oxfordian bentonites from the two French basins are thus the

sedimentary expression of huge ultraplinian explosive events, with distribution greater than 900 km for the Subalpine Basin. Such events are consequently of the same intensity than cataclysmal pre-historical or mega-eruption preserved in fossil record [38]. Such volcano-sedimentary levels correlated at the northeastern European scale are probably the visible remains of the paroxysmal phases of a more constantly active aerial explosive volcanism.

5. Conclusions

The progress made in the study of the mineralogical evolution of the Paris Basin, the Jura Mountains and the Subalpine Basin in the Callovo-Oxfordian brings to light an apparently complex image of clay assemblage distribution. The fragmentary data collected so far do not allow any detailed understanding of the mineralogical variations recorded in the basins or any certainty as to the supply sources involved. Nevertheless, they do allow some perception of the main evolutionary tendencies, the causes of which are chiefly climatic and eustatic. This climatic evolution, i.e. the Middle Callovian to Lower Oxfordian cooling, from isotopic and faunal data, is consistent with the terrigenous information indicating a decrease in kaolinite and an increase in illite and illite-rich mixed layers (R1) from the Middle Callovian onwards. The absence of kaolinite from the Lower Oxfordian and above could possibly be related to the maximum cooling that prevented extended hydrolysis. However, this evolution in terrigenous composition, related to the pedogenesis and erosion of the nearby emerged continental areas, is affected by major palaeogeographical modifications likely to affect the distribution of fine terrigenous particles. The smectite-rich sediments deposited in the South and the East of the Paris Basin during the Lower Oxfordian (Mariae Zone), or in the western basin margin (Normandy) at the Lower/Middle Oxfordian boundary probably arrive from distal sources. Diachronism in the smectite-rich deposit phase can be seen at the scale of the Anglo-Parisian Basin, indicating localised tectonic activity. The major mineralogical change associated with global high sea levels reflects modifications in the distribution of seawater masses, which facilitated connections to adjoining basins (northern basins and western Approaches to the young Atlantic domain). In contrast to the Paris Basin, characterised by complex clay assemblage distribution, the Jura Mountains, the Burgundy platform and the Subalpine Basin show an apparent homogeneity in the clay assemblages from the Lower Callovian to the Middle Oxfordian (Plicatilis Zone). Despite marked burial diagenesis, the mineralogical differences with the Paris Basin suggest different supply sources, at least for the Oxfordian. Such differences imply topographical barriers likely to stop terrigenous influx from the north.

This high-resolution study of the clayey deposits has allowed the identification of bentonites in the Oxfordian sediments of the Paris Basin and of the Subalpine Basin. These bentonites correspond to ultradistal plinian fallouts, probably from active sources on the western margin of the North Sea, such as the Zuidwal complex (The Netherlands). These layers are the sedimentary expression of paroxysmal explosive volcanic events, probably linked to a differentiated alkaline volcanism in a North Atlantic rifting context. They provide prominent stratigraphic markers that allow fine intra- and inter-basin correlation. Their mineralogical signature also allows the intensity of burial diagenesis to be measured.

Acknowledgements

We are very grateful to ANDRA for providing both financial support and access to data without which such detailed observations would have been impossible. We thank the two anonymous reviewers for their helpful and constructive criticism. Grateful thanks to Carmela Chateau-Smith for assistance with the English version.

References

[1] O. Abbink, J. Targarona, H. Brinhhuis, H. Visscher, Late Jurassic to Earliest Cretaceous palaeoclimatic evolution of the southern North Sea, Global Planet. Change 30 (2001) 231–256.
[2] ANDRA, Site de l'Est, Synthèse des connaissances géologiques, 1998 (152 p.).
[3] S. Brégoin, Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne, thesis, École des mines de Paris, 2003.
[4] G. Brown, G.W. Brindley, X-ray procedures for clay mineral identification, in: G.W. Brindley, G. Brown (Eds.), Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Miner. Soc. Lond., 1980, pp. 305–360.
[5] E. Cariou, D. Contini, J.-L. Dommergues, R. Enay, J. Geyssant, C. Mangold, J. Thierry, Biogéographie des ammonites et évolution structurale de la Téthys au cours du Jurassique, Bull. Soc. géol. France 8 (I) (1–2) (1985) 679–697.
[6] H. Chamley, Clay Sedimentology, Springer-Verlag, Berlin, 1989 (623 p.).
[7] H. Chamley, P. Debrabant, A.-M. Candillier, J. Foulon, Clay mineralogical and inorganic geochemical stratigraphy of Blake Bahamas Basin since the Callovian, Site 534, Deep-Sea Drilling Project, leg 76, Init. Rep. DSDP LXXVI (1983) 437–451.
[8] P.-Y. Collin, Environnements, géochimie et processus de formation de séries condensées au Callovo-Oxfordien : du bassin de

Paris à des considérations globales, thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2000 (288 p.).
[9] P.-Y. Collin, P. Courville, Paléoenvironnements et biostratigraphie d'une série oxfordienne non condensée de référence (Saint-Blin-Semilly, Haute-Marne, France), Géol. France 1 (2000) 59–63.
[10] P.-Y. Collin, P. Courville, Sedimentation and palaeogeography of the eastern part of the Paris Basin (France) at the Middle–Late Jurassic boundary, C. R. Geoscience 338 (2006).
[11] P. Courville, A. Bonnot, P.-Y. Collin, R. Enay, D. Marchand, Une série oxfordienne de référence, à mi-chemin entre les régions boréales et téthysiennes (Jura central, France), Rev. Paléobiol., Genève 19 (2) (2000) 381–397.
[12] J. Cullen-Lollis, W.D. Huff, Correlation of Champlainian (Middle Ordovician) K-bentonite beds in Central Pennsylvania based on chemical fingerprinting, J. Geol. 94 (1986) 865–874.
[13] P. Debrabant, H. Chamley, J.-F. Deconinck, P. Recourt, A. Trouiller, Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the northern Paris Basin, Sci. Drill. 3 (1992) 138–152.
[14] J.-F. Deconinck, F. Amédro, F. Baudin, A. Godet, P. Pellenard, F. Robaszynski, I. Zimmerlin, Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian-Campanian chalks from the East of the Paris Basin, Cretaceous Res. 26 (2005) 171–179.
[15] G. Dromart, J.P. Garcia, S. Picard, F. Atrops, C. Lécuyer, S.M.F. Sheppard, Ice age at the Middle–Late Jurassic transition?, Earth Planet. Sci. Lett. 213 (3–4) (2003) 205–220.
[16] G. Dromart, P. Allemand, J.-P. Garcia, C. Robin, Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France, Bull. Soc. géol. France 167 (3) (1996) 423–433.
[17] O. Dugué, Géodynamique d'une bordure de massifs anciens, la bordure occidentale du Bassin anglo-parisien au Callovo-Oxfordien, pulsations épirogéniques et cycles eustatiques, thesis, University of Caen, France, 1989 (593 p.).
[18] O. Dugué, Comportement d'une bordure de massifs anciens et cortèges de minéraux argileux : l'exemple de la bordure occidentale du Bassin anglo-parisien au Callovo-Oxfordien, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 81 (1991) 323–346.
[19] O. Dugué, The Atlantic oceanic influences in the Paris Basin during the Jurassic, C. R. Geoscience 335 (2003) 1049–1050.
[20] S. Ferry, P. Pellenard, P.-Y. Collin, J. Thierry, D. Marchand, J.-F. Deconinck, C. Robin, C. Carpentier, C. Durlet, A. Curial, Synthèse des données stratigraphiques récentes sur les formations bathoniennes à oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris, Bull. Soc. géol. France (in press).
[21] R.V. Fisher, H.U. Schmincke, Pyroclastic Rocks, Springer-Verlag, 1984 (472 p.).
[22] D. Fortwengler, Les "Terres Noires" d'âge Callovien supérieur à Oxfordien moyen des chaînes subalpines du Sud (Diois, Barronies, Dévoluy) : nouvelles données biostratigraphiques, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 308 (1989) 531–536.
[23] D. Fortwengler, D. Marchand, A. Bonnot, Les coupes de Thuoux et de Savournon (SE de la France) et la limite Callovien-Oxfordien, Geobios 30 (4) (1997) 519–540.
[24] C. Gaillard, F. Atrops, D. Marchand, M. Hanzo, B. Lathuilière, Y. Bodeur, C. Ruget, J.-P. Nicollin, W. Werner, Description stratigraphique préliminaire des faisceaux alternants de l'Oxfordien moyen dans le bassin dauphinois (Sud-Est de la France), Géol. France 1 (1996) 17–24.
[25] C. Gaillard, L. Emmanuel, M. Hanzo, B. Lathuilière, F. Atrops, Y. Bodeur, A. Bouhamdi, D. Marchand, R. Enay, C. Ruget, W. Werner, A sequence analyzed from the basin to the platform: the Middle Oxfordian calcareous succession in southeastern France, Bull. Soc. géol. France 175 (2004) 107–119.
[26] P.-C. de Graciansky, G. Dardeau, Y. Bodeur, S. Elmi, D. Fortwengler, T. Jacquin, D. Marchand, J. Thierry, Les Terres Noires du Sud-Est de la France (Jurassique moyen et supérieur) : interprétation en termes de stratigraphie séquentielle, Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine 22 (1) (1999) 35–69.
[27] F.M. Gradstein, et al., A Geological Time Scale 2004, Columbia University Press, New York, 2004 (266 p.).
[28] N. Guilhaumou, J.-C. Touray, V. Perthuisot, F. Roure, Paleocirculation in the basin of southeastern France sub-Alpine range: a synthesis from fluid inclusions studies, Mar. Pet. Geol. 13 (6) (1996) 695–706.
[29] V. Huault, M. Élie, R. Ruck-Mosser, Variabilité spatiale du signal palynologique dans le bassin de Paris à la limite Dogger–Malm, C. R. Geoscience 335 (4) (2003) 401–409.
[30] W.D. Huff, D.R. Kolata, Correlation of the Ordovician Deicke and Millbrig K-bentonites between the Mississippi valley and the southern Appalachians, Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 74 (11) (1990) 1736–1747.
[31] A. Inoue, A. Bouchet, B. Velde, A. Meunier, Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals, Clays Clay Miner. 37 (1989) 227–234.
[32] T. Jacquin, P.-C. de Graciansky, Major transgressive/regressive cycles: the stratigraphic signature of European basin development, in: P.-C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin, P. Vail (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, SEPM Spec. Publ. 60 (1998) 15–29.
[33] I. Jarvis, K.E. Jarvis, Rare-earth element geochemistry of standard sediments: a study using inductively coupled plasma spectrometry, Chem. Geol. 53 (1985) 335–344.
[34] J.-C. Lacharpagne, Zuidwal 1 (ZU. 1) Hollande, Étude géochimique du volcanisme, rapport interne Elf-Aquitaine, EP/S/EXP/RAG/LAB.PAU n° 86/124RP, 1986 (10 p.).
[35] P. Landais, M. Élie, Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France, in : Étude de l'Est du Bassin parisien, Actes journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, France, 27–28 October 1997, 1999, pp. 35–61.
[36] D. Marchand, J. Thierry, Enregistrement des variations morphologiques et de la composition des peuplements d'ammonites durant le cycle régressif/transgressif de 2e ordre Bathonien inférieur–Oxfordien inférieur en Europe occidentale, Bull. Soc. géol. France 168 (2) (1997) 121–132.
[37] D. Marchand, D. Fortwengler, G. Dardeau, P.-C. de Graciansky, T. Jacquin, Les peuplements d'ammonites du Bathonien supérieur à l'Oxfordien moyen dans les Baronnies (bassin du Sud-Est, France) : comparaisons avec la plate-forme Nord-Européenne, Bull. Centre Rech., Explor. Prod. Elf Aquitaine 14 (1990) 465–479.
[38] B.G. Mason, D.M. Pyle, C. Oppenheimer, The size and frequency of the largest explosive eruptions on Earth, Bull. Volcanol. 66 (2004) 735–748.
[39] D.M. Moore, R.C. Reynolds, X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, second ed., Oxford University Press, 1997 (378 p.).
[40] M. Norris, A. Hallam, Facies variations across the Middle–Upper Jurassic boundary in Western Europe and the relationship to sea-

level changes, Paleogeogr. Paleoclimatol. Palaeoecol. 116 (1995) 189–245.

[41] P. Pellenard, Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France, Soc. Géol. Nord, Publ. No. 31, 2003 (362 p.).

[42] P. Pellenard, J.-F. Deconinck, D. Marchand, J. Thierry, D. Fortwengler, G. Vigneron, Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovo-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 328 (1999) 807–813.

[43] P. Pellenard, J.-F. Deconinck, W.D. Huff, J. Thierry, D. Marchand, A. Trouiller, Characterisation and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits of the Paris Basin and the South-Eastern Basin of France, Sedimentology 50 (6) (2003) 1035–1060.

[44] R. Petschick, MacDiff 4.1.2. powder diffraction software, available from the author at http://www.geol.uni-erlangen.de/html/software/Macdiff.html, 2000.

[45] S. Picard, Évolution des eaux ouest-téthysiennes (température, bathymétrie) au cours du Jurassique moyen à supérieur à partir des enregistrements géochimiques (δ^{18}O, δ^{13}C, terres rares) de faunes marines, thesis, University of Lyons, France, 2001.

[46] R.C. Reynolds, Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction, in: D.R. Pevear, F.A. Mumpton (Eds.), C.M.S. Workshop Lecture, Quantitative Mineral Analysis of Clays, vol. 1, 1989, pp. 3–36.

[47] A. Riboulleau, F. Baudin, V. Daux, P. Hantzpergue, M. Renard, V. Akharov, Évolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 326 (1998) 239–246.

[48] M. Rioult, O. Dugué, R. Jan du Chene, C. Ponsot, G. Fily, J.-M. Moron, P.-R. Vail, Outcrop sequence stratigraphy of the Anglo-Paris Basin, Middle to Upper Jurassic (Normandy, Maine, Dorset), Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine 15 (1991) 101–194.

[49] D. Rousset, N. Clauer, Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K–Ar and Rb–Sr) study, Contrib. Mineral. Petrol. 145 (2003) 182–198.

[50] D.A. Spears, R. Kanaris-Sotirou, N. Riley, P. Krause, Namurian bentonites in the Pennine Basin, UK – Origin and magmatic affinities, Sedimentology 46 (2) (1999) 385–402.

[51] C.T. Teale, D.A. Spears, The mineralogy and origin of some Silurian bentonites, Welsh Borderland, UK, Sedimentology 33 (1986) 757–765.

[52] J. Thierry, D. Marchand, Les ammonites du Callovien-Oxfordien des sondages Andra dans l'Est du bassin de Paris : bio-chronostratigraphie, intérêts paléoécologique et paléobiogéographique, applications paléoenvironnementales et paléogéographiques, C. R. Geoscience 338 (2006).

[53] F. Walgenwitz, G. Chennaux, Zuidwal 1 (ZU.1) Hollande, Étude du volcanisme, rapport interne Elf-Aquitaine, EP/S/EXP/RAG/LAB.PAU n° 85/39RP, 1985 (9 p.).

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 271 (2009) 39–51

Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/palaeo

Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons

Guillaume Dera *, Pierre Pellenard, Pascal Neige, Jean-François Deconinck, Emmanuelle Pucéat, Jean-Louis Dommergues

University of Burgundy, Biogéosciences, UMR CNRS 5561, 6 boulevard Gabriel, F-21000 Dijon, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 April 2008
Received in revised form 18 August 2008
Accepted 15 September 2008

Keywords:
Clay minerals
Palaeoclimate
Pliensbachian
Toarcian

ABSTRACT

A set of published, unpublished, and new clay mineral data from 60 European and Mediterranean localities allows us to test the reliability of clay minerals as palaeoclimatic proxies for the Pliensbachian–Toarcian period (Early Jurassic) by reconstructing spatial and temporal variations of detrital fluxes at the ammonite biochronozone resolution. In order to discuss their palaeoclimatic meaning, a compilation of low-latitude belemnite $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, Mg/Ca, and $^{87}Sr/^{86}Sr$ values is presented for the first time for the whole Pliensbachian–Toarcian period. Once diagenetic and authigenic biases have been identified and ruled out, kaolinite content variation is considered as a reliable palaeoclimatic proxy for the Early Jurassic. Major kaolinite enrichments occur during times of low $\delta^{18}O$, high Mg/Ca, and increasing $^{87}Sr/^{86}Sr$, implying warm climates and efficient runoffs during the Davoei, Falciferum and Bifrons Zones. Conversely, cooler and drier times such as the Late Pliensbachian or the Late Toarcian are characterized by low hydrolysis of landmasses, and correspond to kaolinite depleted intervals. Secondary factors as modifications of sources or hydrothermalism may sporadically disturb the palaeoclimatic signal (e.g., in the Bakony area during the Late Pliensbachian). In addition, a spatial comparison of clay assemblages displays significant kaolinite enrichments towards northern parts of the Peritethyan Realm, probably related to the latitudinal zonation of hydrolyzing conditions. This implies enhanced runoffs on northern continental landmasses that reworked kaolinite-rich sediments from subtropical soils and/or Palaeozoic substrata.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Pliensbachian–Toarcian interval (189.6–175.6±2 Ma, Gradstein et al., 2004) was a period of dramatic environmental changes. Worldwide deposits of black shales are reported for the Early Toarcian and attributed to a global oceanic anoxic event (OAE) (Jenkyns, 1988) that may have triggered a second order biodiversity crisis (Little and Benton, 1995; Pálfy and Smith, 2000; Cecca and Macchioni, 2004; Wignall et al., 2005). This period is also characterized by significant disruptions in the carbon cycle and by calcification crises (Jenkyns and Clayton, 1997; Tremolada et al., 2005; Hesselbo et al., 2007; Suan et al., 2008a,b), the causes of which are still highly controversial. Current hypotheses include palaeoceanographic disturbances, massive releases of methane gas-hydrates, and greenhouse gas inputs resulting from volcanic activity or metamorphic alterations of Gondwanan coals in the Karoo-Ferrar province (Fig. 1) (Hesselbo et al., 2000a; Schouten et al., 2000; Kemp et al., 2005a; McElwain et al., 2005; Van de Schootbrugge et al., 2005b; Wignall et al., 2006; Svensen et al., 2007).

Recent studies based on $\delta^{18}O$ and Mg/Ca of belemnites and brachiopods have highlighted significant variations of seawater temperatures during this period (McArthur et al., 2000; Bailey et al., 2003; Rosales et al., 2004; Van de Schootbrugge et al., 2005a; Metodiev and Koleva-Rekalova, 2006; Gómez et al., 2008; Suan et al., 2008b). Available data suggest slight warming during the Early Pliensbachian, followed by significant cooling during the Late Pliensbachian, while intense warming events occurred during the Early and Middle Toarcian. However, seawater temperatures derived from belemnite and brachiopod $\delta^{18}O$ values remain controversial owing to large freshwater inputs, chiefly during the Toarcian, that make it difficult to decipher the respective influences of temperature and $\delta^{18}O_{seawater}$ variations in the calcite $\delta^{18}O$ signal (Bailey et al., 2003; Suan et al., 2008b). Thus, combined approaches integrating independent palaeoclimatic proxies, and particularly those reflecting continental contexts, remain essential to improve our knowledge of this major disturbed climatic period.

Clay mineral assemblages act in this context as a useful palaeoclimatic proxy because clay minerals deposited in modern or past marine environments are mainly inherited from landmasses after weathering of primary rocks and pedogenesis (Chamley, 1989). The nature of clay assemblages in modern sediments is closely related to the geodynamic context, to the composition of weathered primary

* Corresponding author. Fax: +33 3 80 39 63 87.
E-mail address: guillaume.dera@u-bourgogne.fr (G. Dera).

0031-0182/$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.palaeo.2008.09.010

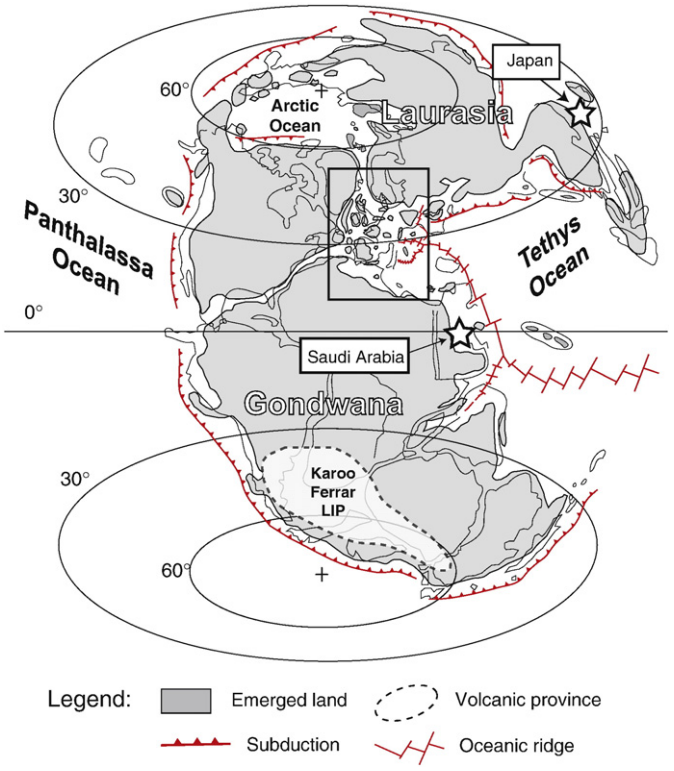


Fig. 1. World palaeogeography during the Early Jurassic (modified from Damborenea, 2002). The Peritethyan realm is framed.

rocks, and to the hydrolysis intensity which varies with climatic conditions (Biscaye, 1965; Singer, 1984; Chamley, 1989). During recent glacial/interglacial alternations, chlorite versus illite proportions in sediments, for example, have been clearly assigned to climatic variations (Vanderaveroet et al., 1999; Bout-Roumazeilles et al., 2007). In old sedimentary series, special care has to be taken because sediment reworking, diagenesis, or authigenesis may transform the primary composition, and alter the palaeoclimatic signal (Thiry, 2000). Nevertheless, once these effects are estimated and discriminated, clay minerals such as kaolinite and/or smectite may be successfully used as indicators of humid versus arid conditions for the Mesozoic period (Ruffell et al., 2002; Pellenard and Deconinck, 2006; Schnyder et al., 2006; Raucsik and Varga, 2008). As clay mineral assemblages depend on local factors, a reliable palaeoclimatic signal can be detected only if the study is conducted at regional scale, using interbasin comparisons for a given period.

In the present study, we test the potential and reliability of clay mineral variation as a palaeoclimatic proxy for the Pliensbachian–Toarcian period. We present an original and sizeable database collating biostratigraphically well-constrained clay mineral data from an extensive literature survey of Peritethyan sections to which we also add some personal clay mineral data. In addition, a compilation of low-latitude belemnite $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, Mg/Ca, and $^{87}Sr/^{86}Sr$ values is presented for the first time for the whole Pliensbachian–Toarcian period. The distribution of clay species over time and space is then discussed in the context of available geochemical and sedimentological data, and tentatively used to specify climatic changes during the Pliensbachian–Toarcian interval.

2. Material and method

Published and unpublished clay mineral data from the Pliensbachian–Toarcian period have been gathered from 60 localities in 20 European and Mediterranean basins (Fig. 2A). During the Early Jurassic, these basins were epicontinental seas of the Peritethyan Realm (Figs. 1 and 2B). Data from Japan and Saudi Arabia also complete this compilation (Fig. 1). Except for samples from Norwegian Sea

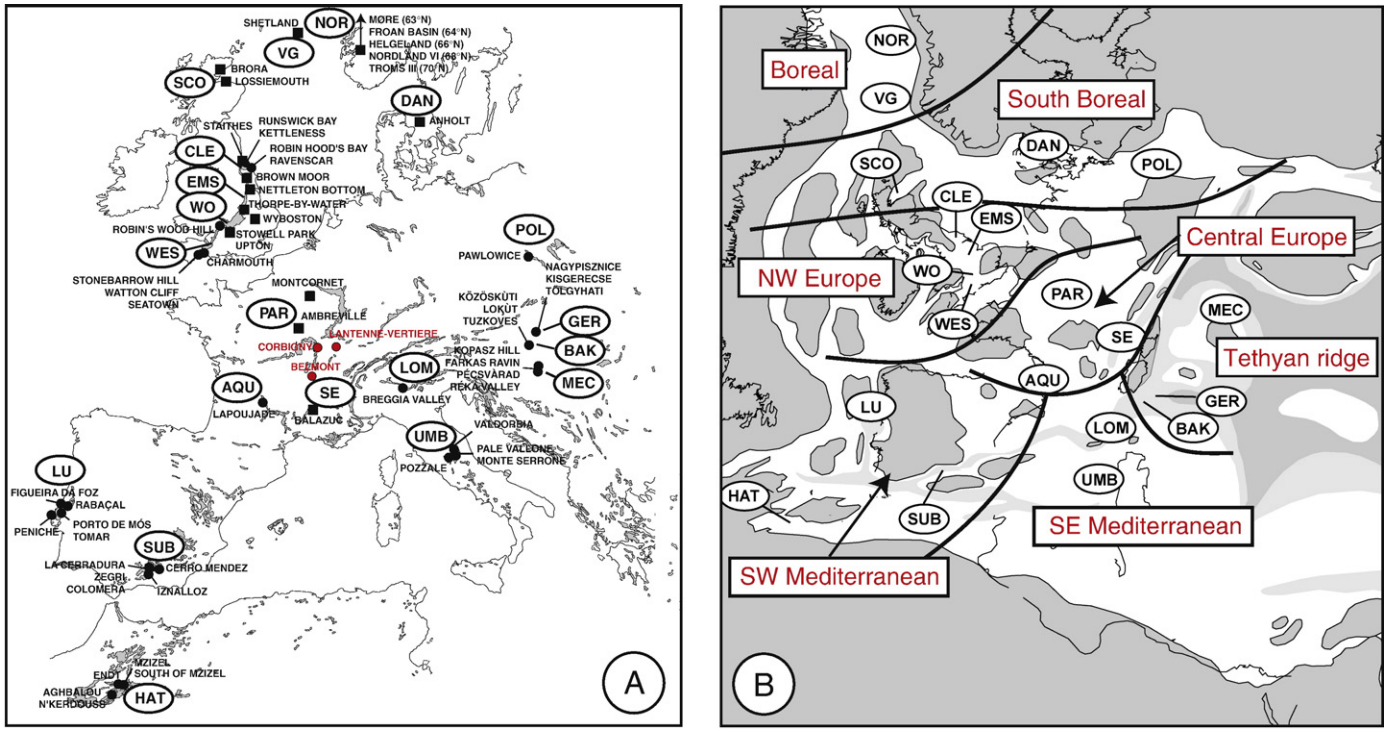


Fig. 2. (A) Locations of studied sections. Grey areas represent lower Jurassic outcrops, dark circles correspond to sections, and squares to boreholes. (B) Basins plotted on Toarcian palaeogeographic map (from Thierry et al., 2000b). NOR = Norwegian Sea; VG = Viking Graben; SCO = Scottish Basin; DAN = Danish Basin; POL = Polish Basin; CLE = Cleveland Basin; WO = Worcester Basin; EMS = East Midlands Shelf; WES = Wessex Basin; PAR = Paris Basin; SE = South East Basin; AQU = Aquitaine Basin; LU = Lusitanian Basin; SUB = Subbetic Basin; HAT = High Atlas Trough; LOM = Lombardian Basin; UMB = Umbria–Marche Basin; MEC = Mecsek Mountains; GER = Gerecse Mountains; BAK = Bakony Mountains.

Table 1
Information on lithology, palaeoenvironmental and diagenetic conditions for each studied section

Basin	Location	Clay mineralogy data references	Depositional environment	Main lithology	Burial depths and temperatures	T_{max} of organic matter (°C)
Aquitaine Basin	Lapoujade (France)	Brunel et al. (1999)	Deep marine	Mudstones	<2 km	430 to 438
Arabian Platform	Marrat (Saudi Arabia)	Abed (1979)	Infralittoral	Ferruginous sandstones	*Unknown*	<431
Bakony Mts	Tűzköves-árok (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Bakony Mts	Lókút (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Bakony Mts	Közöskúti-árok (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Cleveland Basin	Brown Moor (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Cleveland Basin	Staithes (England)	Jeans (2006), Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Cleveland Basin	Ravenscar (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Laminated mudstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Cleveland Basin	Robin Hood's Bay (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Laminated mudstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Cleveland Basin	Kettleness (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Laminated mudstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Cleveland Basin	Runswick Bay (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Laminated mudstones	4 km—100 to 120 °C	*Unknown*
Danish Basin	Anholt (Denmark)	Nielsen et al. (2003)	Proximal marine	Siltous shales	1.1 to 1.3 km	420 to 425
East Midlands Shelf	Nettletton bottom (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	3 km—75 to 90 °C	*Unknown*
East Midlands Shelf	Thorpe-by-water (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	3 km—75 to 90 °C	*Unknown*
East Midlands Shelf	Wyboston (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	3 km—75 to 90 °C	*Unknown*
Gerecse Mts	Nagypisznice (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Gerecse Mts	Kisgerecse (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Gerecse Mts	Tölgyháti (Hungary)	Viczián (1995)	Deep hemipelagic	Limestones	<3 km	425 to 440
Hida Marginal Terrane	Daira river area (Japan)	Goto and Tazaki (1998)	Proximal marine	Mudstones to sandy mudstones	*Unknown*	*Unknown*
High Atlas Rift	Aghbalou (Morocco)	Hadri (1993)	Shallow marine	Limestones/marls	<3 km	>500
High Atlas Rift	Endt (Morocco)	Brechbühler (1984)	Boundary of basin	Limestones/marls	4 to 5 km	>500
High Atlas Rift	South of Mzizel (Morocco)	Bernasconi (1983)	Deep basin	Limestones/marls (turbiditic)	8 km	>500
High Atlas Rift	Rich/Mzizel (Morocco)	Bernasconi (1983)	Deep basin	Limestones/marls (turbiditic)	8 km	>500
Lombardy Basin	Breggia Valley (Italy)	Deconinck and Bernoulli (1991)	Hemipelagic	Pelagic limestones and marls	*Unknown*	429 to 439
Lusitanian Basin	Peniche (Portugal)	Duarte (1998)	Outer submarine fan	Hemipelagic marls/turbidites	*Unknown*	420 to 450
Lusitanian Basin	Tomar (Portugal)	Duarte (1998)	Inner ramp	Bioclastic limestones	*Unknown*	400 to 445
Lusitanian Basin	Porto de Mós (Portugal)	Duarte (1998)	Outer ramp	Marly limestones	*Unknown*	400 to 445
Lusitanian Basin	Figueira da Foz (Portugal)	Duarte (1998)	Outer ramp	Marly limestones	*Unknown*	400 to 445
Lusitanian Basin	Rabaçal (Portugal)	Duarte (1998), Chamley et al. (1992)	Outer ramp	Marly limestones	*Unknown*	400 to 445
Mecsek Mts	Kopasz Hill (Hungary)	Raucsik and Merény (2000), Raucsik and Varga (2008)	Deep outer shelf	Mudstones and black shales	<3 km—130 to 150 °C	435
Mecsek Mts	Réka Valley (Hungary)	Raucsik and Merény (2000), Raucsik and Varga (2008)	Deep outer shelf	Black shales	<1 km—~100 °C	419 to 428
Mecsek Mts	Farkas Ravine (Hungary)	Raucsik and Merény (2000), Raucsik and Varga (2008)	Deep outer shelf	Mudstones	<1 km—50 to 100 °C	*Unknown*
Mecsek Mts	Pécsvárad (Hungary)	Raucsik and Merény (2000), Raucsik and Varga (2008)	Deep outer shelf	Mudstones	<3 km—130 °C	443
Norwegian Sea Basin	Troms III (Norway)	Mørk et al. (2003)	Shallow marine	Mudstones/locally silty	2.5 to 3 km	*Unknown*
Norwegian Sea Basin	Nordland VI (Norway)	Mørk et al. (2003)	Delta plain deposits	Mudstones	2.5 to 3 km	*Unknown*
Norwegian Sea Basin	Helgeland (Norway)	Mørk et al. (2003)	Shallow marine	Mudstones	2.5 to 3 km	*Unknown*
Norwegian Sea Basin	Froan Basin (Norway)	Mørk et al. (2003)	Shallow marine	Mudstones to sandstones	2.5 to 3 km	*Unknown*
Norwegian Sea Basin	Møre (Norway)	Mørk et al. (2003)	Proximal fan delta	Mudstones to sandstones	2.5 to 3 km	*Unknown*
Paris Basin	Montcornet (France)	Debrabant et al. (1992)	Offshore/shoreface	Mudstones (locally sandy)	<2 km	<430
Paris Basin	Ambreville (France)	Uriarte Goti (1997)	Basin	Mudstones	2.5 km	~435
Paris Basin	Corbigny (France)	This study	Basin	Mudstones	<2 km	<430
Paris Basin	Lantenne-Vertière (France)	This study	Deep marine	Mudstones	<2 km	<430
Polish Basin	Pawlowice (Poland)	Leonowicz (2005)	Proximal fan delta	Mudstones and silty mudstones	*Unknown*	*Unknown*
Scottish Basin	Brora (Scotland)	Hurst (1985a)	Proximal marine	Micaceous siltstones and shales	~2 km—50 to 60 °C	*Unknown*
Scottish Basin	Lossiemouth (Scotland)	Hurst (1985b)	Proximal marine	Siltstones	~2 km—>100 °C	*Unknown*
South East Basin	Belmont (France)	This study	Deep marine	Mudstones	>2 km	<443 ?
South East Basin	Balazuc (France)	Renac and Meunier (1995)	Marine	Limestones	>2 km—<130 °C	437
Subbetic Basin	Colomera (Spain)	Palomo-Delgado et al. (1985)	Deep marine	Limestones/marls	<1 km	*Unknown*
Subbetic Basin	Zegri (Spain)	Palomo-Delgado et al. (1985)	Shallow marine	Limestones/marls	<1 km	*Unknown*
Subbetic Basin	Cerro-Mendez (Spain)	Palomo-Delgado et al. (1985), Chamley et al. (1992)	Shallow marine	Limestones/marls	<1 km	*Unknown*
Subbetic Basin	La Cerradura (Spain)	Palomo-Delgado et al. (1985)	Shallow marine	Limestones/marls	<1 km	*Unknown*
Subbetic Basin	Iznalloz (Spain)	Chamley et al. (1992)	Shallow marine	Limestones/marls	<1 km	*Unknown*
Umbria–Marche	Pozzale (Italy)	Ortega-Huertas et al. (1993)	Hemipelagic	Mudstones	*Unknown*	424 to 435

(continued on next page)

Table 1 (*continued*)

Basin	Location	Clay mineralogy data references	Depositional environment	Main lithology	Burial depths and temperatures	T_{max} of organic matter (°C)
Basin						
Umbria–Marche Basin	Pale Vallone (Italy)	Ortega-Huertas et al. (1993)	Hemipelagic	Marls and Rosso Ammonitico	*Unknown*	424 to 435
Umbria–Marche Basin	Monte Serrone (Italy)	Ortega-Huertas et al. (1993)	Hemipelagic	Mudstones	*Unknown*	424 to 435
Umbria–Marche Basin	Valdorbia (Italy)	Ortega-Huertas et al. (1993), Monaco et al. (1994)	Hemipelagic	Mudstones (punctally detritic)	*Unknown*	424 to 435
Viking Graben	Well A 3/15 — 1&2 (Shetland)	Pearson (1990)	Proximal marine	Sandstones ?	>4.5 km	*Unknown*
Wessex Basin	Charmouth (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones	<2 km	420 to 430
Wessex Basin	Stonebarrow Hill (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Mudstones	<2 km	420 to 430
Wessex Basin	Watton Cliff (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Mudstones	<2 km	420 to 430
Wessex Basin	Seatown (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Mudstones	<2 km	420 to 430
Worcester Basin	Stowell Park (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	<3 km	*Unknown*
Worcester Basin	Upton (England)	Jeans (2006)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	<3 km	*Unknown*
Worcester Basin	Robin's wood Hill (England)	Kemp et al. (2005b)	Intrashelf basin	Mudstones and siltstones	<3 km	*Unknown*

T_{max} data (temperature of maximum hydrocarbon generation during pyrolysis) are mainly from Baudin (1989), except for the Peniche section (Lusitanian Basin) where data are from Oliveira et al. (2006). Burial depth and temperature references are the same that clay mineralogy data references.

boreholes, whose mineralogical analyses were performed on bulk rocks (Mørk et al., 2003), only analyses carried out on the <2 μm fraction of sediments are included in the database. In addition, new data (available as Supplementary material) from the Paris Basin (Corbigny and Lantenne-Vertière quarries, France) and the South East Basin (Belmont quarry, France) were added to the database (Fig. 2A). Biostratigraphically located samples from these three outcrops, respectively dated Early Pliensbachian, Late Toarcian, and Toarcian, were analyzed using X-ray diffraction (Brucker D4 Diffractometer) on the <2 μm fraction, following the classical analytical procedure described by Moore and Reynolds (1997). As presented data are from various laboratories, we will bear in mind this possible bias when discussing the results. In addition, the impact of diagenetic and authigenic processes are evaluated or re-evaluated for each section to avoid misinterpretation in the significance of clay mineral assemblages. To this purpose, relevant information has been gathered from the literature (i.e., lithology, burial depth, T_{max} of organic matter), allowing these processes to be discriminated (Table 1).

Average raw clay mineral abundances from each locality have been calculated and plotted according to their biostratigraphic positions on palaeogeographic maps modified from Thierry et al. (2000a,b). Successive periods of focus are defined according to the ammonite biozonation of the NW Tethyan context. As far as possible, the degree of resolution reaches the biochronozone precision, but associations of consecutive zones were necessary, depending on the paucity of data or biostratigraphic uncertainties (e.g., the Late Toarcian). Eight time intervals were chosen (Fig. 3): 1) Jamesoni and Ibex Zones; 2) Davoei Zone; 3) Margaritatus Zone; 4) Spinatum Zone; 5) Tenuicostatum Zone; 6) Falciferum Zone; 7) Bifrons Zone; 8) Variabilis to Aalensis Zones. Data from southern Tethyan margins were correlated with data from the north using the Jurassic biostratigraphic synthesis proposed by Dommergues et al. (1997) and Elmi et al. (1997).

3. Results

3.1. Composition of clay assemblages

Clay mineral assemblages of the Peritethyan realm generally include five main clay minerals: chlorite, illite, kaolinite, smectite, and illite/smectite mixed-layers (I/S) (Fig. 4). Illite and kaolinite dominate the clay fraction, and their distribution seems mainly controlled by a latitudinal gradient. Kaolinite is dominant northwards, while illite proportions generally increase southwards. Smectite and I/S frequently occur but vary in proportion. Chlorite is often missing or is present in small proportions, except in the High Atlas (Morocco) where it is the dominant mineral (Bernasconi, 1983; Brechbühler, 1984; Hadri, 1993). Small amounts of vermiculite (<10%) are also occasionally present in sections from the eastern margin of the Paris Basin (Debrabant et al., 1992) and in the Lusitanian Basin (Chamley et al., 1992). Its absence in other sections may be related to frequent underestimations during diffractogram interpretations.

3.2. Variations of kaolinite content over time

In order to test the palaeoclimatic significance of Early Jurassic clay minerals, we focus on kaolinite because its abundance in modern sediments expresses a strong climatic dependence monitored by chemical weathering intensity (Chamley, 1989). The resistance of kaolinite to moderate diagenetic influences is another advantage of this mineral by comparison with smectite or I/S, which are more easily transformed into illite during incipient diagenetic processes (Thiry, 2000). Fig. 5 illustrates spatiotemporal fluctuations of kaolinite amounts between successive periods. Only changes of 5% or more are considered significant and reliable.

Four key periods of kaolinite variations are discussed: (1) From the Jamesoni to Davoei Zones, kaolinite proportions generally increase in sediments from northern areas (southern data are unfortunately lacking for this transition). (2) This rise is followed by an interval, encompassing the Davoei to Tenuicostatum Zones, during which proportions stay almost constant or gradually decrease for most Peritethyan areas. Some basins such as the Bakony or East Midlands Shelf basins still record occasional kaolinite enrichments. (3) The transition between the Tenuicostatum and Falciferum Zones marks the beginning of a reversed trend, with significant increases of kaolinite, although some locations still present invariant proportions. This trend is also observed during the Bifrons Zone, except in some sections from the Lusitanian and Subbetic basins where the kaolinite proportion slightly decreases (Chamley et al., 1992; Duarte, 1998). (4) Finally, kaolinite content depletes everywhere during the Late Toarcian.

3.3. Spatial distribution of clay minerals

Average proportions of clay minerals were calculated according to spatial contexts for the whole of the studied period (Fig. 6). Detailed analyses of clay mineral distribution at each interval were avoided because of the unequal quality and quantity of data over time and space. Basins were grouped into the following domains, independently of palaeobiogeographic provinces (Fig. 2B): Boreal Europe (NOR

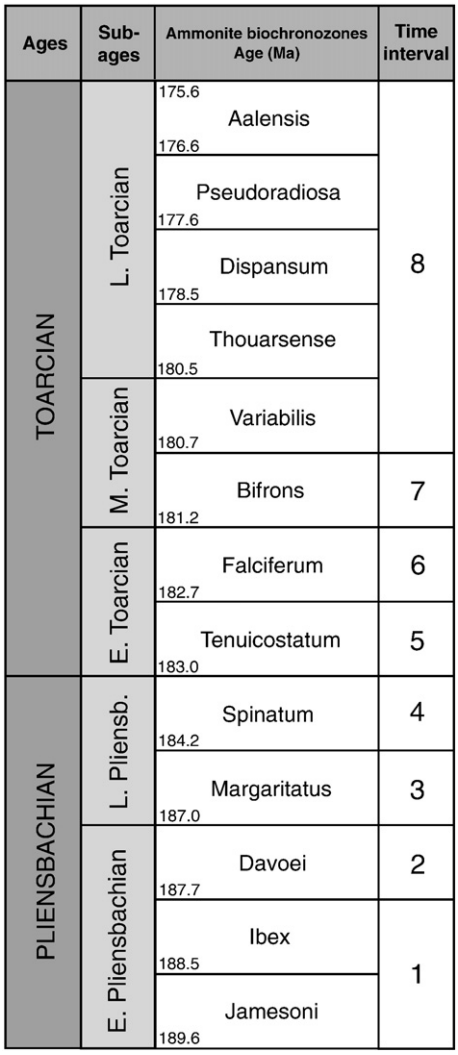


Fig. 3. NW Tethyan biostratigraphic time scale (Pliensbachian and Toarcian). Isotopic ages are from Gradstein et al. (2004).

and VG), South boreal Europe (SCO, DAN, POL), North West Europe (CLE, EMS, WO, WES), Central Europe (PAR, AQU, SE), Tethyan oceanic ridge (MEC, BAK, GER), South West Mediterranean (LU and SUB), South East Mediterranean (LOM and UMB). Data from Saudi Arabia and Japan were also included (Abed, 1979; Goto and Tazaki, 1998), but those from the High Atlas of Morocco were not considered because of excessive burial diagenesis (see Section 4.1).

We notice a clear difference in clay mineral distribution between the northern and southern Peritethyan margins over the Pliensbachian–Toarcian interval (Fig. 6). In boreal zones, kaolinite is dominant (~50%) and illite proportions are low (25%). Between 40 ° N and 30 ° N, kaolinite amounts are lower (~38% in South Boreal Europe to ~28% in NW Europe) while those of illite are higher (between 32% and 19%). At equivalent latitudes, sediments from Japan show comparable proportions of kaolinite but higher amounts of illite (~50%). At lower latitudes (25° N to 20° N), there is a surge of illite (between 65% and 75%), offset by a significant depletion of kaolinite (~10%). The trend is reversed around the palaeoequator, where kaolinite becomes dominant (~75%) by comparison with illite (20%).

The dispersal of smectite and I/S seems less dependent on latitude. Proportions, comprised between 15 and 30%, are slightly reduced towards the southern Tethyan margins, and become close to 0% in Japan and around the palaeoequator. Chlorite, while widespread, never exceeds 12% of the clay fraction. This clay species is absent in the SE Mediterranean and around the palaeoequator.

4. Discussion

4.1. Diagenetic and authigenic influences

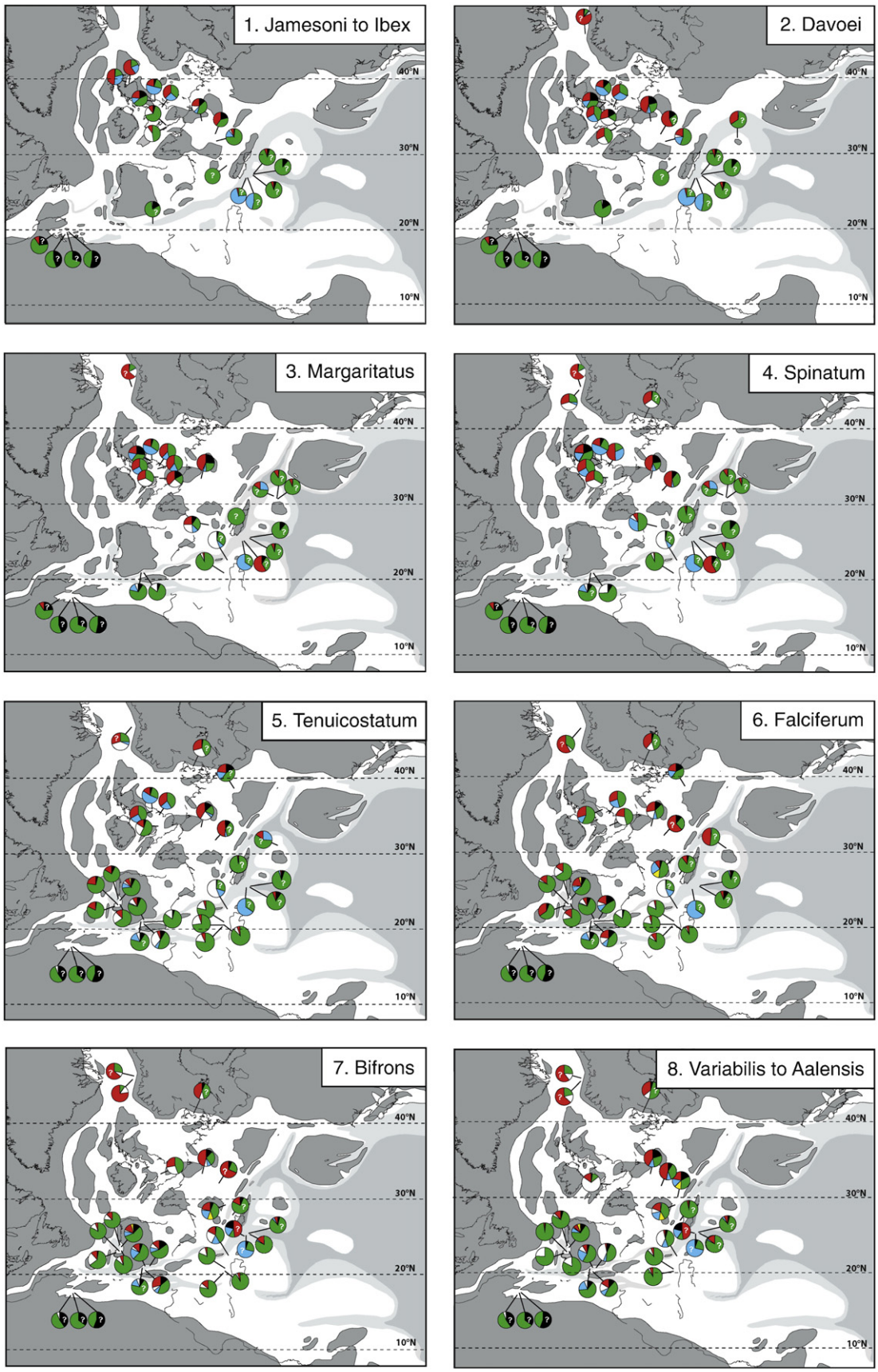
After deposition, clay mineral assemblages suffer diagenetic changes because of fluid circulation through porosity and dehydration during compaction. During early diagenesis, meteoritic water circulation may remove alkali elements in solution, leading to the development of authigenic kaolinite. The occurrence of authigenic kaolinite is often evidenced by clear relationships between lithology and clay mineralogy. Sandstones, being highly porous, are often enriched in authigenic kaolinite by comparison with adjacent argillaceous sediments. Other processes such as halmyrolytic alterations of basement basalts or volcanic ashes may also produce neoformed clay minerals, particularly in the context of hydrothermal activity. In modern deep ocean basins, authigenic smectite is considered the predominant clay mineral (Clauer et al., 1990). Burial diagenesis is also responsible for the progressive illitization of original smectite. In sedimentary successions, massive illitization of smectite is evidenced by the progressive decrease of smectite offset by increasing I/S and illite with depth (Lanson and Meunier, 1995). Thus, before any palaeoenvironmental interpretation of clay mineral assemblages, it is necessary to estimate the overprint of these processes for each basin. Burial depth and T_{max} values are usually suitable indices of diagenetic intensity, assuming that significant illitization of smectite starts when burial depth reaches about 2000 m and/or when T_{max} reaches 430/440 °C (Burtner and Warner, 1986; Chamley, 1989).

Precipitation of vermicular kaolinite related to dissolution of K-feldspar has been demonstrated in sections from the Norwegian Sea Basin (Mørk et al., 2003), implying an overestimation of kaolinite. Moreover, the alternative analytical method (i.e., bulk analysis) probably enhances the proportion of this clay species. Owing to significant burial depths (between 2.5 and 3 km), illitization processes are also very common in this area (Pearson, 1990). In South Boreal domains, authigenic kaolinite has been reported in siltstones from the Scottish Basin only (Hurst, 1985a,b). Except for the Danish Basin, where low burial depths (~1.5 km) and low T_{max} (~420 °C on average) suggest a lack of diagenetic overprint (Nielsen et al., 2003), smectite from South Boreal areas has been transformed into I/S, implying incipient illitization in spite of low burial depths.

In the NW European domain, Pliensbachian–Toarcian strata were buried at different depths. These were less than 2 km in the Wessex Basin but gradually reached 4 km in the Cleveland Basin (Kemp et al., 2005b). Moderate T_{max} values (420 to 430 °C) have been reported from southern basins, and consequently, smectite is still preserved. In northern basins, smectite has been transformed into I/S or illite. Following Kemp et al. (2005b), we think that the difference of diagenetic context may have triggered gradual northwards illitization and chloritization of sediments. In addition, during a period of generalized kaolinite depletion at the Margaritatus–Spinatum Zone transition, sediments from the East Midlands Shelf record an abnormal kaolinite enrichment (Fig. 5), probably related to sporadic diagenetic berthierine concentrations (iron-rich kaolinite variety) (Jeans, 2006).

In central European domains, diagenetic overprints are contrasted. On the Paris Basin borders, the ~2 km burial depth and the ~430 °C T_{max} values suggest incipient to moderate illitization and chloritization (Delavenna et al., 1989; Debrabant et al., 1992). In its central part, Uriarte Goti (1997) suggests that sediments reach the oil window (~2.5 km burial depth). Consequently, diagenetic processes could have been more significant. Chloritization and illitization of smectite cannot be excluded in the Aquitaine and South East basins of France owing to T_{max} respectively reaching ~435 and ~440 °C.

Because of their proximity to the Western Tethyan oceanic ridge, clay minerals from the Bakony and Gerecse Mountains might have been sporadically affected by hydrothermal weathering (Viczián,


1. Jamesoni to Ibex
2. Davoei
3. Margaritatus
4. Spinatum
5. Tenuicostatum
6. Falciferum
7. Bifrons
8. Variabilis to Aalensis
40°N
30°N
20°N
10°N
Relative proportions of clay minerals:
Chlorite
Kaolinite
Illite
Smectite
Vermiculite
Random I/S mixed-layers

1995). This is illustrated during the Davoei–Margaritatus Zone transition by abnormal (about 60%) kaolinite enrichments in the Bakony area (Fig. 4). We suppose that this anomaly corresponds to local hydrothermal dickite/nacrite neoformations. Mudstones from the Bakony and Gerecse Mountains were buried at depths estimated between 2 and 3 km and indicate T_{max} between 425 and 440 °C. Therefore, we think that sediments from these areas have been partly illitized. For the Mecsek Mountains, Raucsik and Varga (2008) suggest an absence of diagenetic influences owing to low burial depths (~1 km).

In the Eastern Mediterranean domains, smectite is often preserved and/or transformed into I/S. T_{max} varies between 429 and 439 °C in the Lombardian Basin, and some diagenetic transformations are supposed (Deconinck and Bernoulli, 1991). In the Umbria–Marche Basin, T_{max} fluctuates between 424 and 435 °C, implying more moderate illitization processes. This would mean that a significant part of the huge illite amounts observed are detrital in origin (Ortega-Huertas et al., 1993).

In the Western Mediterranean domains, diagenetic overprints are more contrasted. The burial depth of Pliensbachian–Toarcian sediments is estimated at ~1 km in the Subbetic Basin, and illitization processes are assumed to have been very rare (Palomo-Delgado et al., 1985; Chamley et al., 1992). In the Lusitanian Basin, T_{max} generally varies between 400 and 450 °C (Baudin, 1989; Oliveira et al., 2006), revealing probably more pronounced illitization. Sediments from the High Atlas are completely illitized and chloritized owing to deep burial (3 to 8 km) and are thus not interpretable in terms of palaeoenvironments (Bernasconi, 1983; Brechbühler, 1984; Hadri, 1993).

Outside the Peritethyan realm, authigenic kaolinite is reported in sandstones from Saudi Arabian sections (Abed, 1979). T_{max} values are moderate (<431 °C) and suggest limited illitization. In the Japanese domain, some of the kaolinite is probably authigenic too owing to the porosity of sediments, and the smectite may have been illitized or chloritized because of the high geothermal gradient of the subduction zone.

To summarize, illitization of smectite is prevalent in Peritethyan sections. This process relies heavily on the local tectonic, burial, and thermal evolution of each area, which can be markedly different from one section to another (Fig. 6; Table 1). Estimating diagenetic transformations and proportions of neoformed clay minerals remains difficult then. Only sediments from Boreal and South Boreal areas are affected by kaolinite authigenesis because they tend to be more siliciclastic, coarse and porous. In the other Peritethyan sections, kaolinite is interpreted as mainly detrital, and may reflect palaeoenvironmental conditions. Therefore, to strengthen the interpretation of latitudinal and temporal variations of clay minerals, we focus on sediment kaolinite content alone.

4.2. Reliability of kaolinite as a palaeoenvironmental proxy

Despite the occurrence of diagenetic transformations in some sections, several arguments point to the preservation of a primary palaeoenvironmental signal in the evolution of kaolinite content through the Pliensbachian–Toarcian interval:

1) As geodynamic evolution and sedimentation are specific to each basin, common diagenetic processes cannot be responsible for simultaneous rises of kaolinite throughout the Peritethyan Realm.
2) Most sections exhibit reversible vertical trends in kaolinite content, and there is no evidence of progressive change with depth. This suggests that burial diagenesis was never strong enough to transform the initial kaolinite into illite and/or chlorite. The classic scheme of kaolinite diagenesis generally proposes progressive transformations into dickite or nacrite near metamorphic contexts, but unlike smectite, kaolinite displays greater resistance to illitization under moderate diagenetic conditions (Lanson et al., 2002). Here, the only exception concerns sediments from the High Atlas of Morocco, where kaolinite is invariably absent.
3) Except for abnormal kaolinite enrichments recorded in the Bakony area and in the East Midlands Shelf during the Late Pliensbachian (see above) (Fig. 5), we exclude any differential diagenetic process concerning other Peritethyan sections because outcrops never present important variations of lithology and porosity through time. Even if some sections have been affected by authigenic processes—illitization or chloritization—we think that enrichments in neoformed kaolinite or impoverishments linked to diagenetic transformations have been homogenous through sediment thickness. Consequently, absolute proportions of kaolinite may be slightly enhanced or diminished, but the initial signal of kaolinite variations should not be too greatly disturbed.

Through each interval, kaolinite contents fluctuate in the same way, independently of the palaeogeographic context. We suggest that variations are dictated by broad-scale palaeoenvironmental factors. Some local causes may however interact and disturb the regional trend (Fig. 5). The most illustrative example occurs at the transition between the Falciferum and Bifrons Zones, during which relative proportions of kaolinite slightly and locally decrease in some sections from the SW Mediterranean area, while they increase everywhere else in the Peritethyan Realm. This contrary behaviour in the SW Mediterranean area could be tentatively explained by local modifications of the source of clay minerals.

4.3. Palaeoclimatic variations

Thermal variations of Pliensbachian and Toarcian seawater have been widely studied using the oxygen isotope compositions of belemnite guards. As belemnite $\delta^{18}O$ values and belemnite Mg/Ca data (a temperature proxy independent of $\delta^{18}O_{seawater}$ fluctuations) exhibit similar variations, it has been suggested that belemnite $\delta^{18}O$ is reliable for estimating seawater temperatures for this period (Rosales et al., 2004). Several warming and cooling phases have been identified (Fig. 7): the Pliensbachian is characterized by a warming event during its first part, with a thermal maximum during the Davoei Zone, followed by a significant cooling during the Late Pliensbachian, with the coldest temperatures recorded during the Spinatum Zone. This period is followed by a warming from the Pliensbachian–Toarcian boundary to the Bifrons Zone, with a drastic temperature rise coeval with the Early Toarcian OAE. Seawater temperatures decrease during the Thouarsense Zone, and remain rather stable during the Late Toarcian. Short-term warming events were also reported between the Dispansum and Pseudoradiosa Zones, but additional data are needed to confirm these results (Gómez et al., 2008).

Alongside $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, and Mg/Ca excursions marking the Early Toarcian OAE (Falciferum Zone), Cohen et al. (2004) highlight important shifts of weathering proxies such as seawater strontium or osmium isotopes, and interpret this as indicative of a transient acceleration of chemical weathering rates (estimated between 400% and 800%), resulting from warmer temperatures and enhanced rainfall. Two additional slope breaks can be identified on the $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve during the Davoei and Bifrons Zones when data are plotted against absolute ages (Jones et al., 1994) (Fig. 7). Following Cohen et al. (2004), we argue here that brief accelerated rises of $^{87}Sr/^{86}Sr$ during the Falciferum and Bifrons Zones within a long term $^{87}Sr/^{86}Sr$ increase may similarly reflect enhanced weathering rates. In the same

Fig. 4. Distribution of clay minerals in palaeogeographic contexts according to the eight time intervals. Maps are from Thierry et al. (2000a,b) and correspond to the Sinemurian map for the two first sketches, and to the Toarcian map for the others. Question marks indicate biostratigraphic uncertainties.

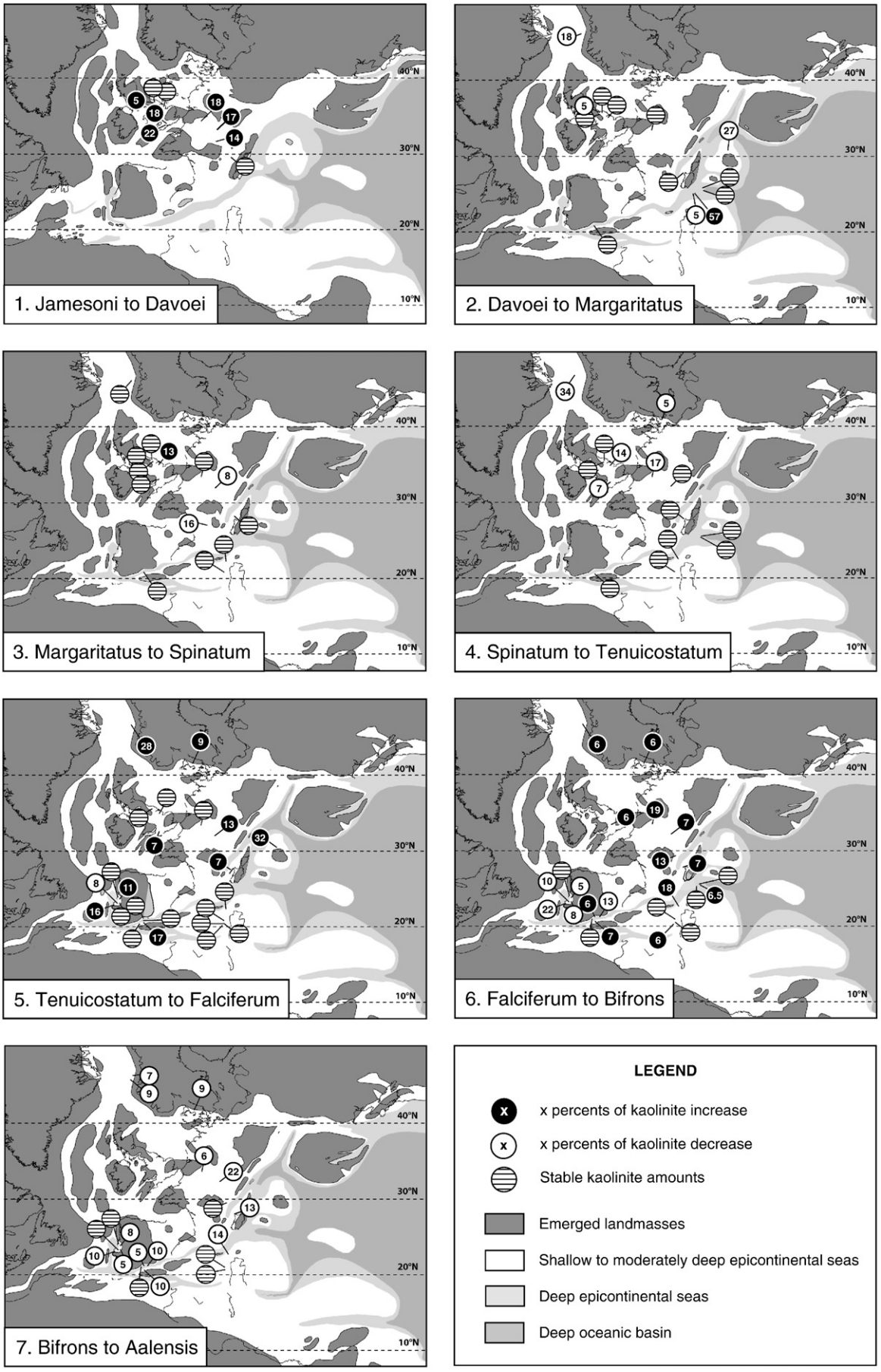


Fig. 5. Variations of kaolinite abundance over the Pliensbachian/Toarcian period. Each map represents the transition between two successive time intervals.

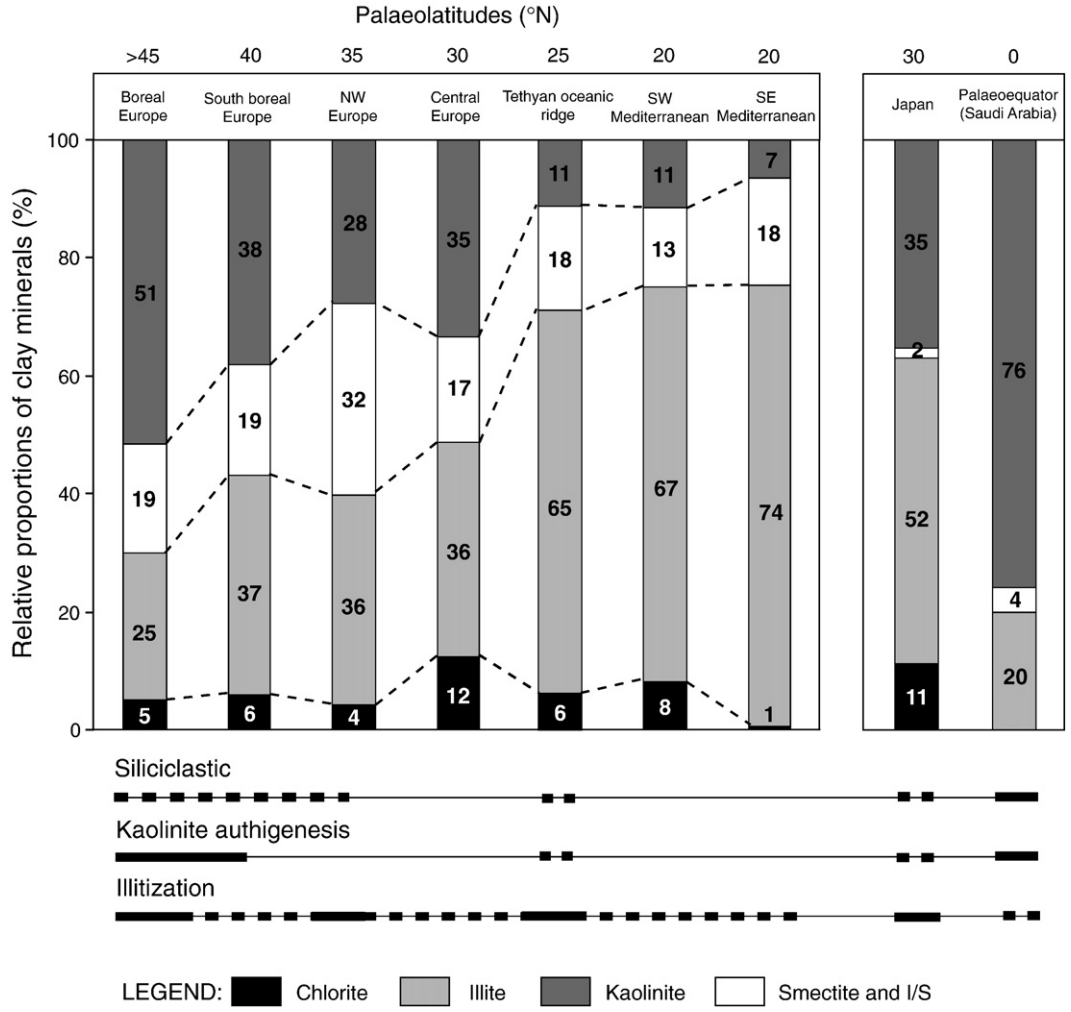


Fig. 6. Average proportions of clay minerals according to palaeolatitudinal contexts over the Pliensbachian–Toarcian period. Presence of siliciclastic materials, kaolinitic authigenesis, and illitizations are also indicated.

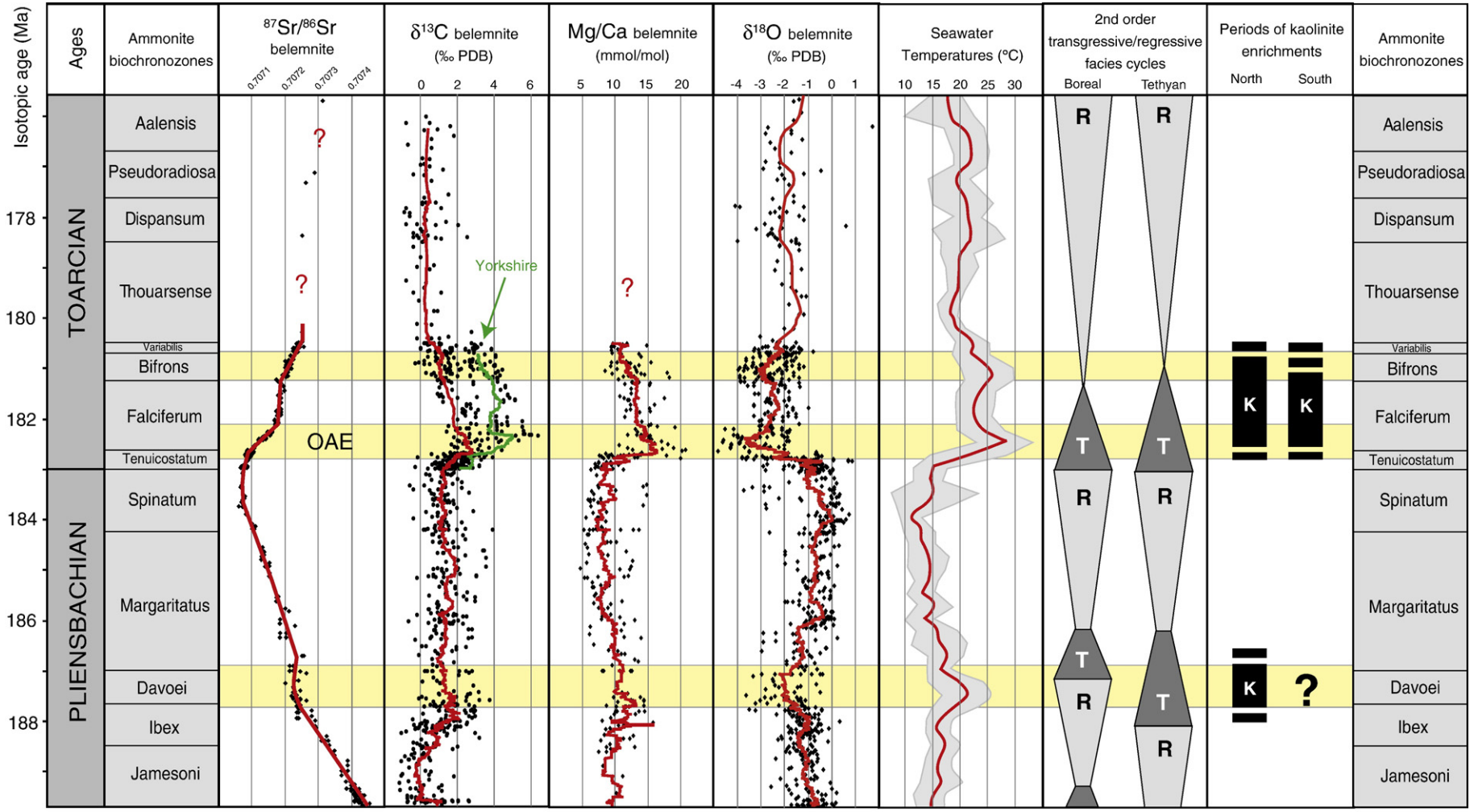
way, the plateau on the $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve characterizing the Davoei Zone may be related to enhanced continental weathering during a period of generalized $^{87}Sr/^{86}Sr$ fall, characterizing an interval of hydrothermal activity (Jones and Jenkyns, 2001). Interestingly, these three $^{87}Sr/^{86}Sr$ slope breaks are consistent with variations of temperature proxies, implying that warm periods were wet and that cooler periods were more arid during the Pliensbachian–Toarcian interval.

The evolution of kaolinite content in sediments corresponds to these short-term (~1 My) climate variations (Fig. 7). During periods of warming and rises of $^{87}Sr/^{86}Sr$, kaolinite abundance increases. Thus, kaolinite enrichments in sediments during the Davoei Zone and during the Early and Middle Toarcian reinforce, in conjunction with strontium isotope fluctuations, the scheme of enhanced landmass weathering during these intervals. Conversely, cooler and drier intervals have led to low hydrolyses and weak leaching of the substratum, implying a decrease of kaolinite counterbalanced by smectite and/or illite enrichments. These broad-scale results therefore confirm the strong influence of palaeoclimatic changes on kaolinite enrichments in sediments, as has been discussed in previous studies (e.g., Hallam et al., 1991; Diekmann et al., 1996; Deconinck et al., 2003; Ahlberg et al., 2003; Pellenard and Deconinck, 2006; Schnyder et al., 2006; Raucsik and Varga, 2008).

The absence of delay between the establishment of warm/wet climate and the beginning of kaolinite enrichments in sediments may appear surprising. According to Thiry (2000), 1 to 2 My generally elapse between the time of clay formation in soils and their occurrence in marine sediments owing to the slow formation rate of soils and the timing of erosional processes which may occur a long time after. However, as data point to synchronism between kaolinite enrichments and palaeoclimatic variations, we suggest that the formation of kaolinite on continents and its deposition in marine sediments could be almost contemporaneous during the Early Jurassic (less than 100 ky).

4.4. Kaolinite distribution and sources

In modern oceans, abundant kaolinite near tropical regions expresses a strong climatic dependence dictated by the zonation of chemical weathering intensity (Chamley, 1989). The palaeolatitudinal distribution of kaolinite contents in sediments during the Pliensbachian–Toarcian could therefore reflect palaeoclimatic belts with contrasted hydrolyzing conditions. From 45° N to 30° N, the abundance of kaolinite in Peritethyan domains suggests wet conditions, allowing the development of thick, well-drained, acid soils characteristic of subtropical zones. Sediments from Japan located at the same latitudes exhibit similar proportions, supporting the idea of an extensive wet belt. Conversely, kaolinite becomes rare from 25° N to 20° N, suggesting a drier climatic belt. Partial data from the Toarcian of Tunisia show similar values (Jamoussi et al., 2003), indicating that



Geochemical data references:

$^{87}Sr/^{86}Sr$ data : Jones et al. (1994), Hesselbo et al. (2000b), McArthur et al. (2000), and Jenkyns et al. (2002)
Mg/Ca data : McArthur et al. (2000), Bailey et al. (2003), Rosales et al. (2004), and Van de Schootbrugge et al. (2005b)
$\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ data : Hesselbo et al. (2000b), McArthur et al. (2000), Jenkyns et al. (2002), Bailey et al. (2003), Rosales et al. (2004), Metodiev and Koleva-Rekalova (2006), Van de Schootbrugge et al. (2005b), and Gómez et al. (2008)

Fig. 7. Comparison between geochemical palaeoenvironmental proxies and kaolinite enrichments in sediments. Belemnite $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, and Mg/Ca data from several localities (i.e., UK, Germany, Portugal, Spain, and Bulgaria) are compiled from literature, and used to build new composite geochemical curves. $\delta^{18}O$ values have been translated into temperatures using the equation of Anderson and Arthur (1983) and assuming a $\delta^{18}O_{seawater}$ of −1‰ (no ice cap). Temperature variations are represented by a running mean curve and standard deviations. Yellow bands indicate periods where $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, and Mg/Ca excursions are concomitant with $^{87}Sr/^{86}Sr$ slope breaks. Second order transgressive/regressive cycles are from Hardenbol et al. (1998). Geochemical data references: **$^{87}Sr/^{86}Sr$ data:** Jones et al. (1994), Hesselbo et al. (2000b), McArthur et al. (2000), and Jenkyns et al. (2002). **Mg/Ca data:** McArthur et al. (2000), Bailey et al. (2003), Rosales et al. (2004), and Van de Schootbrugge et al. (2005b). **$\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ data:** Hesselbo et al. (2000b), McArthur et al. (2000), Jenkyns et al. (2002),Bailey et al. (2003), Rosales et al. (2004), Metodiev and Koleka-Rekalova (2006), Van de Schootbrugge et al. (2005b), and Gómez et al. (2008).

the semiarid belt would reach zones located at 15° N. Finally, around the palaeoequator, even if some of the kaolinite is of authigenic origin, the proportion of detrital kaolinite seems significant, indicating a tropical climate favouring the development of kaolinite-rich lateritic soils (Abed, 1979). This climatic inference about the distribution of kaolinite is consistent with reconstructions using palaeophytogeographic, sedimentary data, and GCM modelling approaches. Chandler et al. (1992) and Rees et al. (2000) differentiate temperate climates characterized by megamonsoons beyond 30° N, a semiarid belt from 30° N to 15° N, and a summerwet climate at the palaeoequator (Fig. 8). Palaeobiogeographic data based on ammonites or bivalves also indicate a differentiation of Euro-boreal and Tethyan provinces, which may reflect a palaeoenvironmental or palaeoclimatic boundary (Enay and Mangold, 1982; Mouterde and Elmi, 1991; Liu et al., 1998). This congruence between independent approaches supports the identification of palaeoclimatic belts and, moreover, humidity and temperature as the major controls on the distribution of kaolinite during the Pliensbachian–Toarcian interval.

Hurst (1985a,b) argues that enhanced humidity during the Early Jurassic was insufficient to generate such an abundance of kaolinite in northern Peritethyan domains, suggesting alternative sources of detrital kaolinite to soils. The hypothesis of a reworking of kaolinite-bearing sedimentary rocks formed during the Hercynian cycle was therefore proposed. Devonian and Carboniferous sedimentary series are generally considered as potential sources, because of their high proportions of detrital and/or authigenic kaolinite (Shaw, 2006; Spears, 2006; Hillier et al., 2006). From the Late Triassic to Early Jurassic, these Palaeozoic regoliths, which were highly developed in northern areas, would have been uplifted and weathered, so acting as a significant source of kaolinite.

In parallel, differential settling of kaolinite versus smectite related to basin structuring has probably enhanced the latitudinal segregation of clay minerals. Because of their large size, kaolinite particles are generally deposited near the shoreline, whereas smectite particles, being smaller, are deposited further from the source (Gibbs, 1977). As northern Peritethyan basins were mostly characterized by shallow to moderately deep marine environments surrounded by continents and punctuated by numerous archipelagos, proximal kaolinite inputs were favoured. Conversely, southern Peritethyan environments more distant from large continental sources may imply a depletion of kaolinite deposits, especially in the SE Mediterranean and around the Tethyan Ridge.

The impact of each factor is still hard to determine and it is likely that they act in conjunction or alternately. Nevertheless, the formation of subtropical kaolinitic soils and/or the reworking of Hercynian kaolinitic substrata involve strong runoffs on northern landmasses, suggesting that northwards kaolinite enrichments reflect a humid climate and a subsequent deposition of sediments in proximal basins. Clarifying relationships between the distribution of clay minerals and warming/cooling events remains of prime importance to highlight latitudinal climatic factors, but this requires a multiplication of biostratigraphically-constrained clay mineral data both in northern and southern domains.

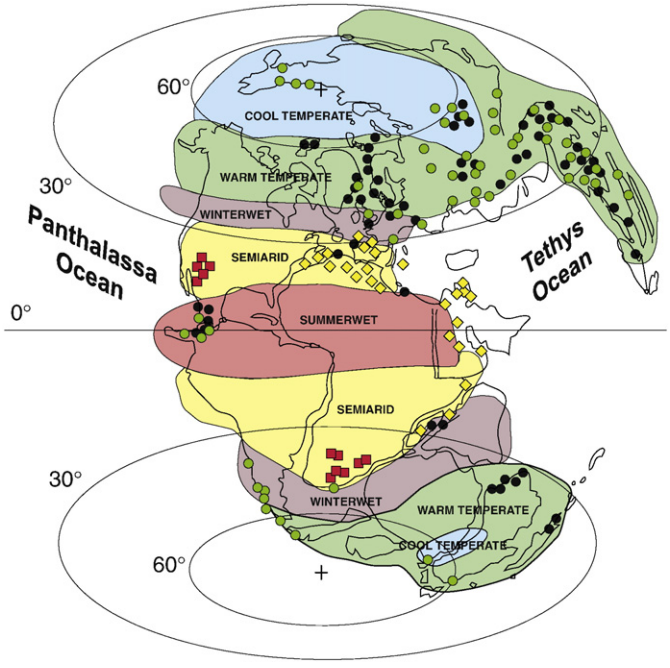


Fig. 8. Early Jurassic palaeoclimatic belts inferred from sedimentological and palaeophytogeographic data from Rees et al. (2000) and Arias (2007).

5. Conclusions

After a broad-scale analysis of variations and distribution of clay minerals during the Pliensbachian–Toarcian interval, different points may be highlighted:

1) Once diagenetic overprints have been identified and eliminated for each section, clay minerals (especially kaolinite) can be considered as reliable palaeoclimatic proxies for the Pliensbachian–Toarcian interval. Major kaolinite enrichments occur in parallel to short-term strontium isotope fluctuations during the Davoei, Falciferum and Bifrons Zones, suggesting a humid climate with enhanced runoff during warm periods evidenced by $\delta^{18}O$ and Mg/Ca data. Conversely, cooler and drier intervals such as the Late Pliensbachian or the Late Toarcian imply low hydrolysis of landmasses, leading to the depletion or stabilization of kaolinite contents. In addition, we observe that the delay between the formation of kaolinite and its deposition in marine sediments was very short.
2) Secondary factors may sporadically disturb the palaeoclimatic signal. Local events such as the early interruption of kaolinite enrichments in the SW Mediterranean could be related to modifications of sources. Abnormal and local surges of kaolinite may also be linked to particular diagenetic or hydrothermal events. This enhances the need for a broad-scale (at least regional) approach to clearly identify major palaeoclimate changes.
3) This study highlights a latitudinal dispersal of kaolinite, with significant enrichments towards northern parts of the Peritethyan realm. This pattern is clearly enhanced by kaolinite neoformations in Boreal and South Boreal areas, but even if these data are discriminated, the latitudinal segregation remains apparent, implying a probable control by environmental parameters. Northwards kaolinite enrichments may be explained by: 1) a humid climate towards high palaeolatitudes favouring the development of kaolinite-rich soils; 2) a weathering of a pre-Jurassic kaolinitic substratum on northern landmasses; 3) a proximal sedimentation controlled by basin structuring.

Acknowledgements

This paper is a contribution by the SEDS "Système, Environnements, et Dynamique Sédimentaire" and FED "Forme, Évolution, Diversité" teams of the CNRS Biogéosciences laboratory. We thank F. Surlyk, S.P. Hesselbo and an anonymous reviewer for their constructive comments which improved the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.palaeo.2008.09.010.

References

Abed, A.M., 1979. Lower Jurassic lateritic redbeds from central Arabia. Sediment. Geol. 24, 149–156.

Ahlberg, A., Olsson, I., Šimkevičius, P., 2003. Triassic–Jurassic weathering and clay mineral dispersal in basement areas and sedimentary basins of southern Sweden. Sediment. Geol. 161, 15–29.

Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course, vol. 10, pp. 1–151. Tulsa.

Arias, C., 2007. Pliensbachian–Toarcian ostracod biogeography in NW Europe: Evidence for water mass structure evolution. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 251, 398–421.

Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., Van de Schootbrugge, B., Thirwall, M.F., 2003. Paleoceanographic changes of the Late Pliensbachian–Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. Earth Planet. Sci. Lett. 212, 307–320.

Baudin, F., 1989. Caractérisation géochimique et sédimentologique de la matière organique du Toarcien Téthysien (Méditerranée, Moyen-Orient), significations paleogéographiques. Ph.D. Thesis, Univ. Paris 6, Paris, France.

Bernasconi, R., 1983. Géologie du Haut-Atlas de Rich (Maroc). Ph.D. Thesis, Univ. of Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland.

Biscaye, B.E., 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Geol. Soc. Am. Bull. 76, 803–832.

Bout-Roumazeilles, V., Combourieu Nebout, N., Peyron, O., Cortijo, E., Landais, A., Masson-Delmotte, A., 2007. Connection between South Mediterranean climate and North African atmospheric circulation during the last 50,000 yr BP North Atlantic cold events. Quaternary Sci. Rev. 26, 25–28.

Brechbühler, Y.A., 1984. Étude structurale et géologique du Haut Atlas calcaire entre le Jebel Ayachi et Rich (Maroc), Ph.D. Thesis, Univ. of Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland.

Brunel, F., Rey, J., Cubaynes, R., Deconinck, J.-F., Emmanuel, L., Lachkar, G., 1999. Caractérisation sédimentologique, minéralogique, géochimique et palynologique des cortèges sédimentaires du Domérien du Quercy septentrional (Nord-Est du Bassin d'Aquitaine). Bull. Soc. Géol. France 170, 475–486.

Burtner, R.L., Warner, M.A., 1986. Relationship between illite/smectite diagenesis and hydrocarbon generation in Lower Cretaceous Mowry and Skull Creek Shales of the northern Rocky Mountain area. Clays and Clay Minerals 34, 390–402.

Cecca, F., Macchioni, F., 2004. The two Early Toarcian (Early Jurassic) extinction events in ammonoids. Lethaia 37, 35–56.

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer Verlag, Berlin.

Chamley, H., Baudin, F., Fourcade, E., Galbrun, B., 1992. Stratigraphie minéralogique des argiles du Toarcien d'Ibérie méridionale et occidentale. Ann. Soc. Géol. Nord 2, 109–117.

Chandler, M.A., Rind, D., Ruedy, R., 1992. Pangean climate during the Early Jurassic: GCM simulations and the sedimentary record of paleoclimate. Geol. Soc. Am. Bull. 104, 543–559.

Clauer, N., O'Neil, J.R., Bonnot-Courtois, C., Holtzapffel, T., 1990. Morphological, chemical, and isotopic evidence for an early diagenetic evolution of detrital smectite in marine sediments. Clays Clay Miner. 38, 33–46.

Cohen, A.S., Coe, A.L., Harding, S.M., Schwark, L., 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO_2 by continental weathering. Geology 32, 157–160.

Damborenea, S.E., 2002. Jurassic evolution of Southern Hemisphere marine palaeobiogeographic units based on benthonic bivalves. Geobios 35, Mém. Spec. 24, 51–71.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.-F., Récourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the Northern Paris Basin. Sci. Drilling 3, 138–152.

Deconinck, J.-F., Bernoulli, D., 1991. Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. Geol. Rundsch. 80, 1–17.

Deconinck, J.-F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J., 2003. Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). Geol. Rundsch. 92, 255–266.

Delavenna, M.-F., Steinberg, M., Trauth, N., Holtzapffel, T., 1989. Influence des cycles eustatiques et de la tectonique synsédimentaire sur la minéralogie du Lias et du Dogger du forage de Sancerre-Couy (Cher). Programme Géologie profonde de la France. C. R. Acad. Sci. 308, 111–116.

Diekmann, B., Petschick, R., Ginlele, F.X., Fütterer, D.K., Abelmann, A., Brathauer, U., Gersonde, R., Mackensen, A., 1996. Clay minerals fluctuations in Late Quaternary sediments of the southeastern south Atlantic: implications for past changes of deep water advection. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (Eds.), The South Atlantic: Present and Past Circulation. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 621–644.

Dommergues, J.-L., Meister, C., Mouterde, R., 1997. Pliensbachien. In: Cariou, E., Hantzpergue, P. (Coord). Biostratigraphie du Jurassique ouest-européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles. Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine 17, pp. 15–23.

Duarte, L.V., 1998. Clay minerals and geochemical evolution in the Toarcian–Lower Aalenian of the Lusitanian Basin (Portugal). Cuad. Geol. Ibér. 24, 69–98.

Elmi, S., Rulleau, L., Gabilly, J., Mouterde, R., 1997. Toarcien. In: Cariou, E., Hantzpergue, P. (Coord). Biostratigraphie du Jurassique ouest-européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles. Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine 17, pp. 25–36.

Enay, R., Mangold, C., 1982. Dynamique biogéographique et évolution des faunes d'ammonites du Jurassique. Bull. Soc. Géol. France 7, 1025–1046.

Gibbs, R.J., 1977. Clay-mineral segregation in the marine environment. J. Sediment. Petrol. 47, 237–243.

Gómez, J.J., Goy, A., Canales, M.L., 2008. Seawater temperature and carbon isotope variations in belemnites linked to mass extinction during the Toarcian (Early Jurassic) in Central and Northern Spain. Comparison with other European sections. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 258, 28–58.

Goto, M., Tazaki, K., 1998. Clay mineral analysis of the paleo-environment: sedimentary environment of the Kuruma Group. Nendo Kagaku 38, 91–102 (in Japanese, with English Abstr.).

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., 2004. A Geologic Time Scale 2004. Cambridge University Press, Cambridge.

Hadri, M., 1993. Un modèle de plateforme carbonatée au Lias-Dogger dans le Haut-Atlas central au Nord-Ouest de Goulimina, Maroc. Ph.D. Thesis, Univ. Paris 11, Paris, France.

Hallam, A., Grose, J.A., Ruffell, A.H., 1991. Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic–Cretaceous boundary in England and France. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 81, 173–187.

Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.-C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins. In: de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European basins. Special Publication, Society for Sedimentary Geology, vol. 60, pp. 3–13.

Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans-Bell, H.S., Green, O.R., 2000a. Massive dissociation of gas hydrates during a Jurassic oceanic anoxic event. Nature 406, 392–395.

Hesselbo, S.P., Meister, C., Gröcke, D.R., 2000b. A potential global stratotype for the Sinemurian–Pliensbachian boundary (Lower Jurassic), Robin Hood's Bay, UK: ammonite faunas and isotope stratigraphy. Geol. Mag. 137, 601–607.

Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Duarte, L.V., Oliveira, L.C.V., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). Earth Planet. Sci. Lett. 253, 455–470.

Hillier, S., Wilson, M.J., Merriman, R.J., 2006. Clay mineralogy of the Old Red Sandstone and Devonian sedimentary rocks of Wales, Scotland and England. Clay Miner. 41, 433–471.

Hurst, A., 1985a. The implication of clay mineralogy to palaeoclimate and provenance during the Jurassic in NE Scotland. Scot. J. Geol. 21, 143–160.

Hurst, A., 1985b. Mineralogy and diagenesis of Lower Jurassic sediments of the Lossiemouth borehole, north-east Scotland. Proc. Yorks. Geol. Soc. 45, 189–197.

Jamoussi, F., Bédir, M., Boukari, N., Kharbachi, S., Zargouni, F., López-Galindo, A., Paquet, H., 2003. Clay mineralogical distribution and tectono-eustatic control in the Tunisian margin basins. C. R. Acad. Sci. 335, 175–183.

Jeans, C.V., 2006. Clay mineralogy of the Jurassic strata of the British Isles. Clay Miner. 41, 187–307.

Jenkyns, H.C., 1988. The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. Am. J. Sci. 288, 101–151.

Jenkyns, H.C., Clayton, C.J., 1997. Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. Sedimentology 44, 687–706.

Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic system: applications, limitations and implications for palaeoceanography. J. Geol. Soc. 159, 351–378.

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. Am. J. Sci. 301, 112–149.

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., 1994. Strontium isotopes in Early Jurassic seawater. Geochim. Cosmochim. Ac. 58, 1285–1301.

Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., 2005a. Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. Nature 437, 396–399.

Kemp, S.J., Merriman, R.J., Bouch, J.E., 2005b. Clay mineral reaction progress—the maturity and burial history of the Lias Group of England and Wales. Clay Miner. 40, 43–61.

Lanson, B., Meunier, A., 1995. La transformation des interstratifiés ordonnés ($S \geq 1$) illite-smectite en illite dans les série diagénétiques. État des connaissances et perspectives. Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine 19, 149–165.

Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. Clay Miner. 37, 1–22.

Leonowicz, P., 2005. The Ciechocinek Formation (Lower Jurassic) of SW Poland: petrology of green clastic rocks. Geol. Q. 49, 317–330.

Little, C.T.S., Benton, M.J., 1995. Early Jurassic mass extinction: a global long term event. Geology 23, 495–498.

Liu, C., Heinze, M., Fürsich, F.T., 1998. Bivalve provinces in the Proto-Atlantic and along the southern margin of the Tethys in the Jurassic. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 137, 127–151.

McArthur, M., Donovan, D.T., Thirlwall, M.F., Fouke, B.W., Mattey, D., 2000. Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures. Earth Planet. Sci. Lett. 179, 269–285.

McElwain, J.C., Wade-Murphy, J., Hesselbo, S.P., 2005. Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. Nature 435, 479–482.

Metodiev, L., Koleva-Rekalova, E., 2006. Carbon and oxygen isotope record of Lower–Middle Jurassic belemnites and rocks from the Western Balkan Mts (Bulgaria). Volumina Jurassica 4, 7th Int. Congress on the Jurassic System, Kraków, Poland, pp. 188–190.

Monaco, P., Nocchi, M., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., Martinez, F., Chiavini, G., 1994. Depositional trends in the Valdorbia Section (Central Italy) during the Early Jurassic, as revealed by micropaleontology, sedimentology and geochemistry. Eclogae geol. Helv. 87, 157–223.

Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, New York.
Mørk, M.B.E., Vigran, J.O., Smelror, M., Fjerdingstad, V., Bøe, R., 2003. Mesozoic mudstone compositions and the role of kaolinite weathering—a view from shallow cores in the Norwegian Sea (Møre to Troms). Norwegian J. Geol. 83, 61–78.
Mouterde, R., Elmi, S., 1991. Caractères différentiels des faunes d'ammonites du Toarcien des bordures de la Téthys. Signification paléogéographique. Bull. Soc. Géol. France 162, 1185–1195.
Nielsen, O.B., Seidenkrantz, M.-S., Abrahamsen, N., Schmidt, B.J., Koppelhus, E.B., Ravn-Sørensen, H., Korsbech, U., Nielsen, K.G., 2003. The Lower–Middle Jurassic of the Anholt borehole: Implication for the geological evolution of the eastern margin of the Danish Basin. Geol. Surv. Den. Greenl. Bull. 1, 585–609.
Oliveira, L.C.V., Rodrigues, R., Duarte, L.V., Lemos, V.B., 2006. Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation based on biomarkers and stable carbon isotopes of the Pliensbachian–Lower Toarcian (Lower Jurassic) of the Peniche region (Lusitanian Basin, Portugal). B. Geoci. Petrobras 14, 207–234.
Ortega-Huertas, M., Monaco, P., Palomo, I., 1993. First data on clay mineral assemblages and geochemical characteristics of Toarcian sedimentation in the Umbria–Marche Basin (Central Italy). Clay Miner. 28, 297–310.
Pálfy, J., Smith, P.L., 2000. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. Geology 28, 747–750.
Palomo-Delgado, I., Ortega-Huertas, M., Fenoll-Hach-Ali, P., 1985. The significance of clay minerals in studies of the evolution of the Jurassic deposits of the Betic Cordillera, SE Spain. Clay Miner. 20, 39–52.
Pearson, M.J., 1990. Clay mineral distribution and provenance in Mesozoic and Tertiary mudrocks of the Moray Firth and northern North Sea. Clay Miner. 25, 519–541.
Pellenard, P., Deconinck, J.-F., 2006. Mineralogical variability of Callovo–Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. C. R. Geosci. 338, 854–866.
Raucsik, B., Merény, L., 2000. Origin and environmental significance of clay minerals in the Lower Jurassic formations of the Mecsek Mts, Hungary. Acta Geol. Hungarica 43, 405–429.
Raucsik, B., Varga, A., 2008. Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: an evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 265, 1–13.
Rees, P.M., Ziegler, A.M., Valdes, P.J., 2000. Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. In: Huber, B.T., Macleod, K.G., Wing, S.L. (Eds.), Warm climates in Earth history. Cambridge University Press, pp. 297–318.
Renac, C., Meunier, A., 1995. Reconstruction of palaeothermal conditions in a passive margin using illite–smectite mixed-layer series (BA1 Scientific Deep Drill-Hole, Ardèche, France). Clay Miner. 30, 107–118.
Rosales, I., Quesada, S., Robles, S., 2004. Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque–Cantabrian basin, northern Spain. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 203, 253–275.
Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H., 2002. Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. Phil. T. Roy. Soc. A 360, 675–693.
Schnyder, J., Ruffell, A., Deconinck, J.-F., Baudin, F., 2006. Conjunctive use of spectral gamma-ray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 229, 303–320.
Schouten, S., Kaam-Peters, M.E., Rijpstra, I., Schoell, M., Sinnighe Damste, J.S., 2000. Effects of an oceanic anoxic event on the stable carbon isotopic composition of early Toarcian carbon. Am. J. Sci. 300, 1–22.
Shaw, H.F., 2006. Clay mineralogy of Carboniferous sandstone reservoirs, onshore and offshore UK. Clay Miner. 41, 417–432.
Singer, A., 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments—a review. Earth-Sci. Rev. 21, 251–293.
Spears, D.A., 2006. Clay mineralogy of onshore UK Carboniferous mudrocks. Clay Miner. 41, 395–416.
Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L.V., Mailliot, S., 2008a. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. Earth Planet. Sci. Lett. 267, 666–679.
Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Mailliot, S., Lécuyer, C., 2008b. Evidence for major environmental perturbation prior to and during the Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event from the Lusitanian Basin, Portugal. Paleoceanography 23, PA1202. doi:10.1029/2007PA001459.
Svensen, H., Planke, S., Chevallier, L., Malthe-Sørenssen, A., Corfu, F., Jamtveit, B., 2007. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. Earth Planet. Sci. Lett. 256, 554–566.
Thierry, J. et al., 2000a. Late Sinemurian. In: Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.-F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), Atlas Peri-Tethys Paleogeographical Maps, vol. I–XX.CCGM/CGMW, Paris, map 7, (40 co-authors).
Thierry, J. et al., 2000b. Middle Toarcian. In: Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.-F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), Atlas Peri-Tethys Paleogeographical Maps, vol. I–XX.CCGM/CGMW, Paris, map 8, (40 co-authors).
Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. Earth-Sci. Rev. 49, 201–221.
Tremolada, F., Van de Schootbrugge, B., Erba, E., 2005. Early Jurassic schizosphaerellid crisis in Cantabria, Spain: implications for calcification rates and phytoplankton evolution across the Toarcian oceanic anoxic event. Paleoceanography 20, A201. doi:10.1029/2004PA001120.
Uriarte Goti, J.A., 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du Bassin de Paris. Ph.D. Thesis, Univ. Genève, Switzerland.
Vanderaveroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1999. A record of glacial/interglacial alternations in Pleistocene sediments of New Jersey expressed by clay mineral, grain-size and magnetic susceptibility data. Mar. Geol. 159, 79–92.
Van de Schootbrugge, B., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Katz, M.E., Wright, J.D., Miller, K.G., Feist-Burkhardt, S., Falkowski, P.G., 2005a. Early Jurassic climate change and the radiation of organic-walled phytoplankton in the Tethys Ocean. Paleobiology 31, 73–97.
Van de Schootbrugge, B., McArthur, J.M., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Wright, J.D., Miller, K.G., 2005b. Toarcian anoxic event: an assessment of global causes using belemnite C isotope records. Paleoceanography 21, PA3008. doi:10.1029/2004PA001102.
Viczián, I., 1995. Clay mineralogy of Jurassic carbonate rocks, Central Transdanubia, Hungary. Acta Geol. Hung. 38, 251–268.
Wignall, P.B., Newton, R.J., Little, C.T.S., 2005. The timing of paleoenvironmental change and cause-and-effect relationships during the early Jurassic mass extinction in Europe. Am. J. Sci. 305, 1014–1032.
Wignall, P.B., McArthur, J.M., Little, C.T.S., Hallam, A., 2006. Palaeoceanography: methane release in the Early Jurassic period. Nature 441. doi:10.1038/nature04905.

Geol. Mag. **150** (*6*), *2013, pp. 1136–1142.* © *Cambridge University Press 2013*
doi:10.1017/S0016756813000605

RAPID COMMUNICATION

The first ^{40}Ar–^{39}Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic

P. PELLENARD*†, S. NOMADE‡, L. MARTIRE§, F. DE OLIVEIRA RAMALHO¶, F. MONNA‖ & H. GUILLOU‡

*Biogéosciences, CNRS-UMR 6282, Université de Bourgogne, F-21000 Dijon, France
‡LSCE-IPSL, CNRS-UMR 8212, CEA Orme, F-91191 Gif-sur-Yvette, France
§Dipartimento di Scienze della Terra, University of Torino, via Valperga Caluso 35 10125 Torino, Italy
¶Statoil ASA, Grenseveien 21, 4313 Forus, Norway
‖ARTeHIS, CNRS-UMR 6298, Université de Bourgogne, F-21000 Dijon, France

(*Received* 26 December 2012; *accepted* 1 July 2013; *first published online* 19 August 2013)

Abstract

Eight volcanic ash layers, linked to large explosive events caused by subduction-related volcanism from the Vardar Ocean back-arc, interbedded with marine limestones and cherts, have been identified in the Rosso Ammonitico Veronese Formation (northeastern Italy). The thickest ash layer, attributed to the *Gregoryceras transversarium* ammonite Biozone (Oxfordian Stage), yields a precise and reliable ^{40}Ar–^{39}Ar date of 156.1 ± 0.89 Ma, which is in better agreement with GTS2004 boundaries than with the current GTS2012. This first biostratigraphically well-constrained Oxfordian date is proposed as a new radiometric tie-point to improve the Geologic Time Scale for the Late Jurassic, where ammonite-calibrated radiometric dates are particularly scarce.

Keywords: geochronology, palaeovolcanism, bentonite, Oxfordian, Jurassic Time Scale.

1. Introduction

There are no well-constrained radiometric dates, closely tied to ammonite biostratigraphy, currently available for the whole of the Upper Jurassic (Gradstein *et al*. 2012). Some Upper Jurassic Ar–Ar dates are integrated as secondary guides into the GTS2012: (1) a suite of dates from the almost totally non-marine Morrison Formation in the USA (Gradstein, Ogg & Smith, 2004; Ogg, Ogg & Gradstein, 2008); (2) dates from Oxfordian tuffs intercalated with terrestrial sediments in China (Chang *et al*. 2009); and (3) dates from ocean-floor basalt veins in the Pacific (Gradstein *et al*. 2012). A single Re–Os date is available from ammonite-bearing marine sedimentary successions in the Lower Kimmeridgian (Selby, 2007). As a consequence, the Late Jurassic Time Scale derives mainly from the Pacific seafloor-spreading numerical model of the M-sequence magnetic polarity pattern and from limited recent cyclostratigraphic studies (Ogg & Smith, 2004; Ogg *et al*. 2010; Gradstein *et al*. 2012). Magnetostratigraphy can be calibrated with ammonite assemblage biochronology, which is mainly defined in northwestern European domains (Cariou & Hantzpergue, 1997; Morton, 2006). However, provincialism in Boreal, sub-Boreal, sub-Mediterranean and Tethyan domains prevents unequivocal zonation correlation, especially for certain intervals, and hence introduces a temporal bias in the magnetostratigraphic model. Despite recent progress in reducing this bias (Ogg *et al*. 2010; Przybylski *et al*. 2010; Gradstein *et al*. 2012), the scarcity of interbedded volcanic units in ammonite-bearing marine successions hinders the accurate numerical calibration of the Late Jurassic Time Scale, even with the progress made in the GTS2012, including improved numerical ages for stage boundaries, obtained by selecting only single-zircon U–Pb ages, recalculating ^{40}Ar–^{39}Ar dates and more precise magnetostratigraphy and cyclostratigraphy.

Therefore, to obtain radiometrically calibrated tie-points for the Late Jurassic, biostratigraphically constrained volcanic ash layers in Tethyan basins have been studied (Pellenard *et al*. 2003; Pellenard & Deconinck, 2006). Here, we focus on eight volcanic ash layers, weathered into bentonites, sampled in pelagic cherty limestones from the Altopiano di Asiago (Trento Plateau domain, northeastern Italy; Bernoulli & Peters, 1970; Martire, 1996). We present a new ^{40}Ar–^{39}Ar radiometric date from one of these bentonites, providing the first radiometric tie-point from biostratigraphically well-constrained sedimentary strata for the Middle Oxfordian and discuss these volcanic events and their potential sources.

2. Material and method

Six bentonite layers were identified by their field characteristics, mineralogy and geochemical features at the Serrada section and a further five, 28 km away, at the Echar and Kaberlaba sections, in the Altopiano di Asiago (Trentino Alto Adige and Veneto regions, Italy; Fig. 1a). Weathering of volcanic ashes into clays produced bentonite deposits during the early stages of diagenesis at the sediment/seawater interface. In the Rosso Ammonitico Veronese (RAV), bentonites appear as continuous, centimetre-thick red or white plastic clay-rich horizons, interbedded with limestones and cherts (Figs 1b, 3a). The RAV is an Upper Bajocian to Tithonian pelagic limestone succession, which can be divided into three units (Figs 1b, 2a; Sarti, 1985; Martire, 1992; Martire *et al*. 2006). The lower unit (Rosso Ammonitico Inferiore: RAI) and the upper unit (Rosso Ammonitico Superiore: RAS) are

†Author for correspondence: Pierre.Pellenard@u-bourgogne.fr

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

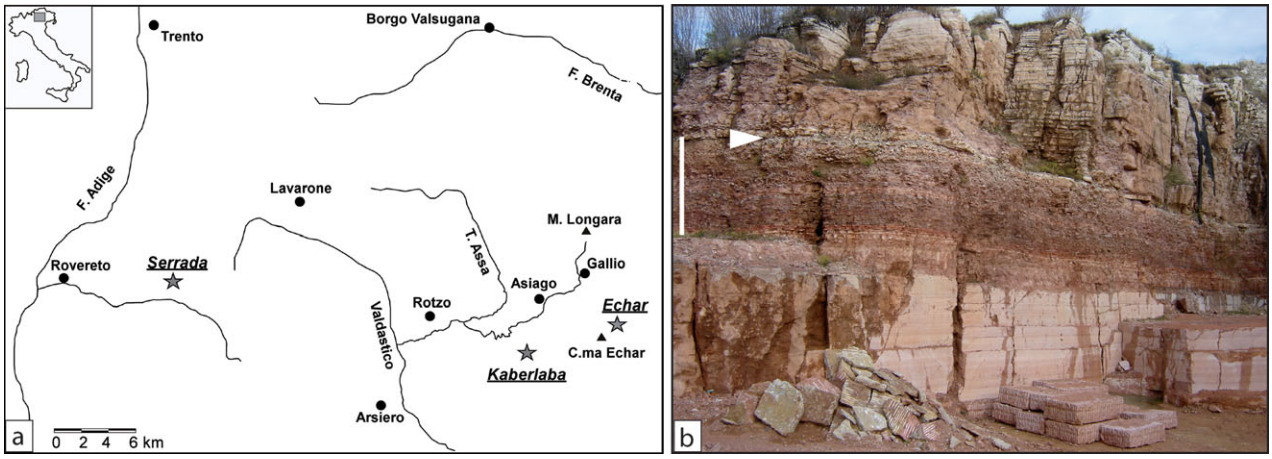


Figure 1. (Colour online) (a) Locality map of the sections sampled in the Altopiano di Asiago region: Kaberlaba (45° 50′ 27.38″ N, 11° 29′ 47.56″ E), Echar (45° 51′ 21.24″ N, 11° 34′ 44.47″ E) and Serrada (45° 53′ 16.10″ N, 11° 09′ 12.40″ E); (b) view of the three members of the Rosso Ammonitico Veronese (RAV) in the Kaberlaba quarry. Scale bar corresponds to 5.2 m, the thickness of the middle unit (RAM). The RAM unit contains typical chert layers and several bentonite layers. The position of the thickest bentonite AB4 is indicated (white arrow).

composed of massive nodular limestones, while the Rosso Ammonitico Middle unit (RAM), containing all the bentonite layers, consists of thin, evenly bedded, non-nodular, chert-rich limestones. The RAM unit reaches a maximum thickness of 10 m, although it occasionally thins out and disappears (Martire, 1996; Fig. 2a).

Mineralogical (X-ray diffraction, Biogéosciences, Dijon, France) and elemental analyses (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), CRPG Nancy, France) were performed on all powdered samples to confirm their volcanic nature (online Supplementary Material Table S1 available at http://journals.cambridge.org/geo). Principal Component Analysis (PCA) was used to evaluate the number of volcanic events. Prior to the correlation matrix-based PCA, trace element concentrations were re-expressed assuming an initial volcanic concentration of 15 % Al_2O_3 (Spears *et al*. 1999; Pellenard *et al*. 2003). This procedure reduces variability in lithophile element concentration, which could be owing to post-depositional diagenetic processes, such as dilution by authigenic phases, or concentration by dissolution of less stable minerals.

The ^{40}Ar–^{39}Ar dating (OSIRIS reactor CEA Saclay, France) was performed by step-heating about 30 small (< 100 μm) transparent sanidines, carefully hand-picked under a binocular microscope after several treatments from the Kaberlaba section AB4 bentonite (original sample weight 2 kg, see online Supplementary Material available at http://journals.cambridge.org/geo for details). Each Ar isotope measurement consists of 20 cycles by peak switching between the different Ar isotopes. The J value was determined using three single ACs (Alder Creek sanidine) grains taken from the same hole as the sample. Recently, Renne *et al*. (2010, 2011) published an optimization model for estimating the partial decay constants of ^{40}K and $^{40}Ar^*/^{40}K$ ratio of FCs (Fish Canyon sanidine). This calibration reduces systematic uncertainties in the ^{40}Ar–^{39}Ar system from *c*. 2.5 % (Steiger & Jäger, 1977) to 0.27 %. The optimization model yields an age for ACs of 1.2056 Ma, equivalent to FCs of 28.294 Ma, that overlaps at the 2σ confidence level the astronomically tuned ACs and FCs ages reported by Kuiper *et al*. (2008). The optimization model of Renne *et al*. (2010, 2011) used pairs of ^{238}U–^{206}Pb and ^{40}Ar–^{39}Ar data as inputs. Therefore, ^{40}Ar–^{39}Ar ages calibrated with this optimization model could be directly compared to U–Pb. The corresponding J value (0.0006846 ± 0.00000137, 2σ) was calculated using the Renne *et al*. (2011) calibration of ACs. The J uncertainty corresponds to the standard deviation of the weighted mean of three ACs single grains (see Nomade *et al*. 2010, 2011 and online Supplementary Material available at http://journals.cambridge.org/geo for detailed methodology).

3. Biostratigraphy and correlation of ash layers

At Kaberlaba, calcareous nannofossil assemblages indicate a Late Callovian age for the base of the RAM unit, while the ammonite assemblage composed of *Gregoryceras fouquei*, *Passendorferia* (*Enayites*) *birmensdorfensis*, *Passendorferia* cf. *ziegleri*, *Perisphinctes* (*Otosphinctes*) *nectobrigensis*, *Perisphinctes* (*Dichotomosphinctes*) aff. *elisabethae*, *Sequeirosia* (*Gemmellarites*) aff. *trichoplocus* and *Subdiscosphinctes richei*, which is characteristic of the *Gregoryceras transversarium* Biozone, indicates a Middle Oxfordian age for the top of the RAM unit (Clari, Martire & Pavia, 1990; Martire, 1992, 1996; Martire *et al*. 2006; see Fig. S1 in online Supplementary Material available at http://journals.cambridge.org/geo for photographs of typical ammonites of the *G. transversarium* Biozone). All these ammonite taxa come from the bed between bentonites AB3 and AB4 at Kaberlaba, where preservation is better than in the rest of the section. They are all exclusive to the *G. transversarium* Biozone, except for *G. fouquei*, which spans both the *G. transversarium* Biozone and the *Perisphinctes* (*Dichotomoceras*) *bifurcatus* Biozone. The overlying RAS unit contains ammonites such as *Orthosphinctes* (*Ardescia*) gr. *inconditus*, *Crussoliceras aceroides* and *Idoceras* (*Lessiniceras*) sp., which are characteristic of the *Taramelliceras strombecki* and *Presimoceras herbichi* biozones of the Lower Kimmeridgian (Sarti, 1993; Clari, Martire & Pavia, 1990; Martire, 1992, 1996). Therefore, at Kaberlaba, there is a major hiatus (four ammonite biozones) between the upper part of the Middle Oxfordian and the lowermost part of the Lower Kimmeridgian (Fig. 2a). However, the RAM unit of the Echar section provides a good biostratigraphic framework for bentonites AB4 and AB5, as here the overlying sediments are well dated, with no hiatus. The RAM unit at Echar contains the same five bentonites and is overlain by three stromatolitic beds, the first of which belongs to the *G. transversarium* Biozone, with the same taxa

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

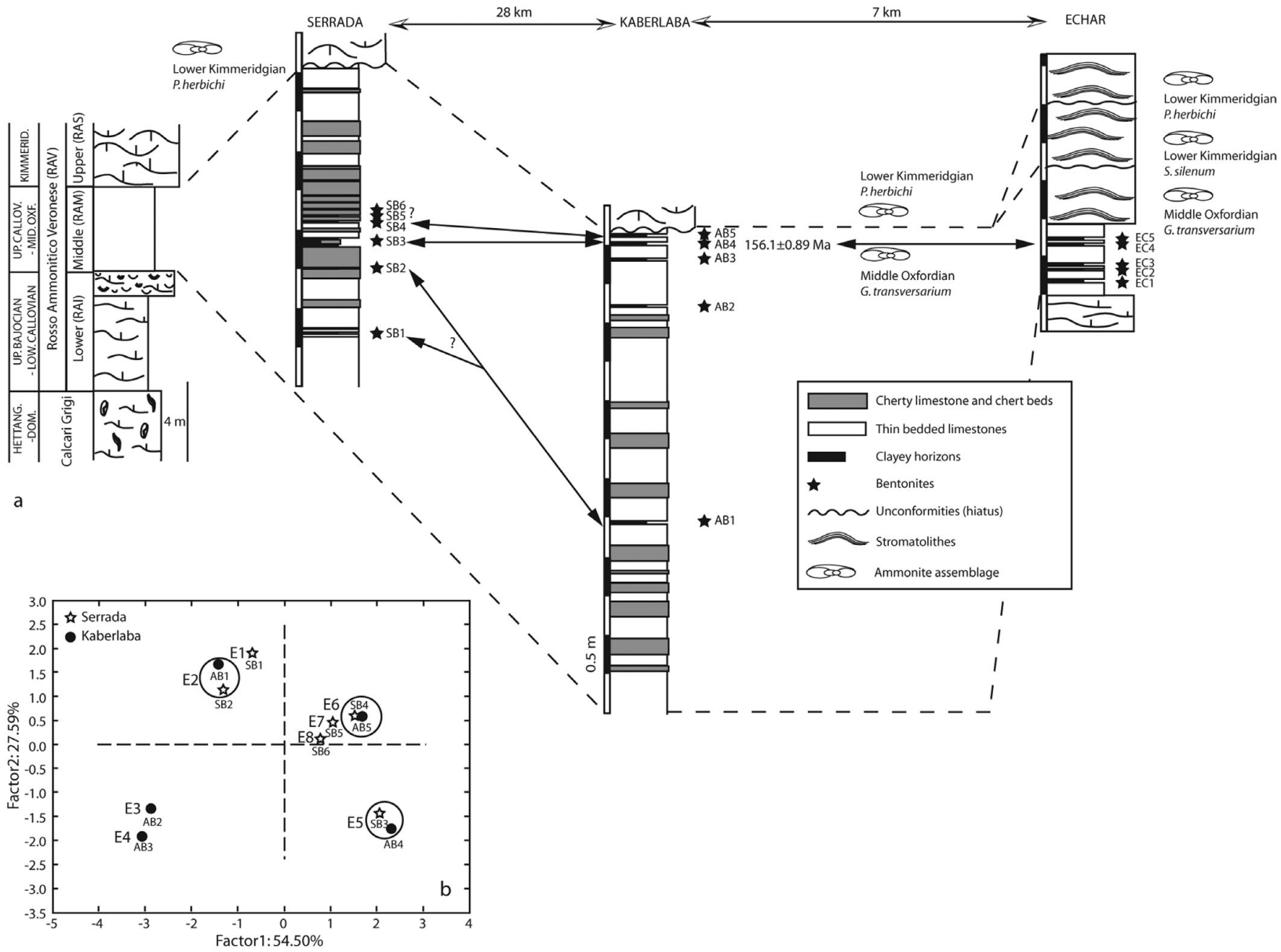


Figure 2. (a) Detailed logs of the three sections measured, showing correlations between bentonite layers and the ^{40}Ar–^{39}Ar dated AB4 bentonite (Kaberlaba), attributed to the *G. transversarium* Biozone. (b) PCA based on Al_2O_3-normalized Hf, Ga, Th, Ta, La, Zr and Ti concentrations. Circles correspond to proposed correlations between bentonite layers. E1 to E8 number the volcanic events.

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org
Downloaded: 08 Oct 2013
IP address: 193.52.251.38

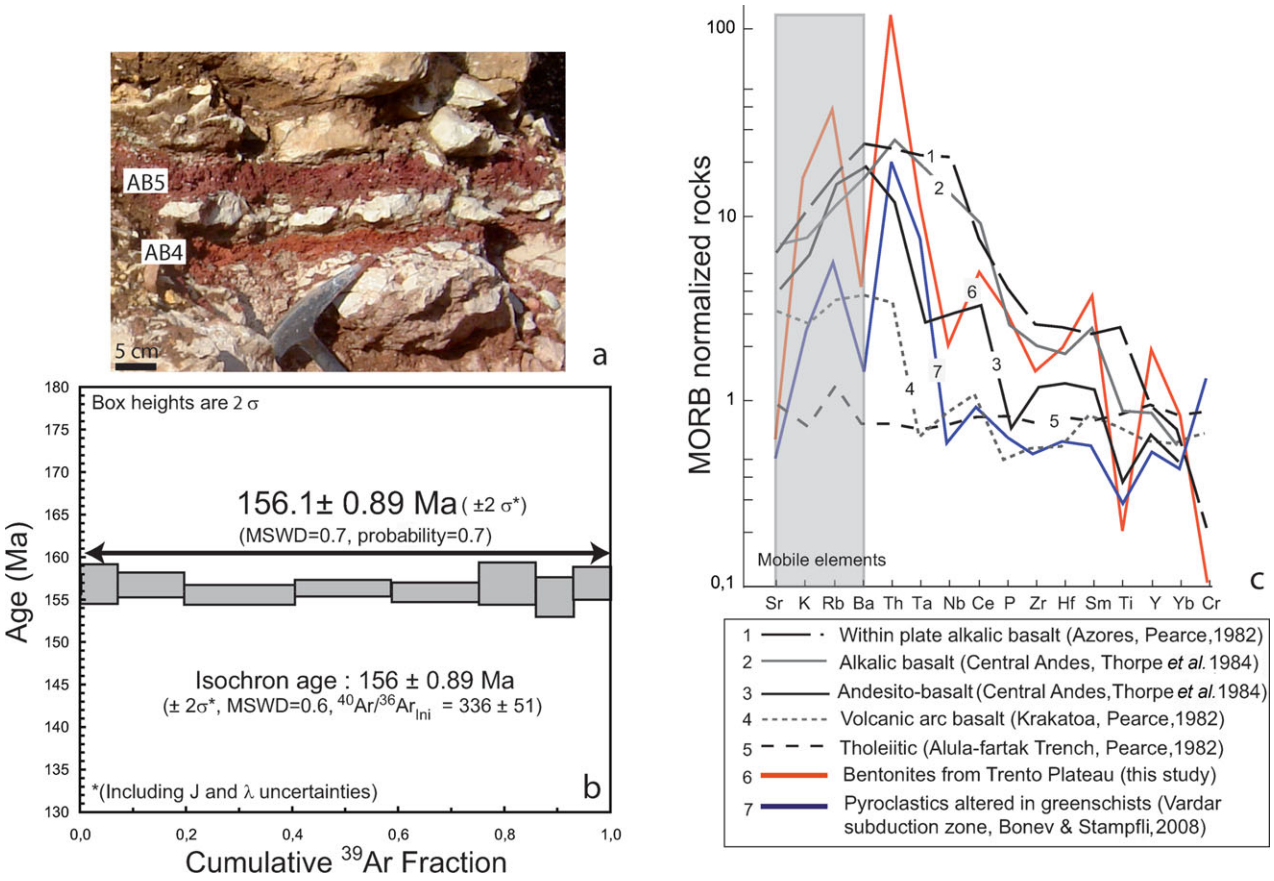


Figure 3. (Colour online) (a) Photograph of AB4 and AB5 bentonites intercalated between nodular limestones of the RAM unit (Middle Oxfordian) and overlain by the unconformity between the RAM and RAS units. (b) Apparent age spectra for AB4, showing a well-defined plateau age of 156.1 ± 0.89 Ma (2σ external). (c) MORB-normalized multi-element diagram for bentonite layers, pyroclastic deposits from the Vardar domain and comparative patterns for standard rocks from various geodynamic contexts.

as Kaberlaba. The second stromatolitic bed is dated to the Lower Kimmeridgian (*Sowerbyceras silenum* Biozone), on the basis of the following assemblage: *Taramelliceras* cf. *rigidum*, *Idoceras* (*Lessiniceras*) cf. *raschii*, *Lithacosphinctes* cf. *stromeri*, *Mesosimoceras evolutum* and *Euaspidoceras* (*Epaspidoceras*) sp. The third stromatolitic bed belongs to the *P. herbichi* Biozone (Lower Kimmeridgian, Fig. 2a). In the Serrada section, the RAM unit extends from the Upper Callovian to the Middle Oxfordian (*G. transversarium* Biozone). As all bentonites sampled were from the RAM unit, they therefore date from the Upper Callovian to the Middle Oxfordian. As ammonites diagnostic of the *G. transversarium* Biozone were found just below AB4 at Kaberlaba and just above AB5 at Echar, the two uppermost bentonite beds in these sections (AB4 and AB5), easily recognizable because of their thickness and vivid red colour (Fig. 3a), are attributed to the *G. transversarium* Biozone (Fig. 2a).

The bentonites studied, which correspond to pure smectite horizons containing occasional volcanic crystals (e.g. sanidine, quartz, biotite), are marked by positive anomalies in Th, Ta, Hf and Ga, characteristic of bentonite deposits (Spears *et al*. 1999; Pellenard *et al*. 2003; Table S1 in online Supplementary Material available at http://journals.cambridge.org/geo). PCA was used to examine possible similarities between ash layers in the Serrada and Kaberlaba sections, 28 km apart, in order to correlate the bentonites and to evaluate the number of volcanic events and their preservation in the Trento Plateau domain. The most typically immobile, volcanogenic elements were selected for this analysis: Hf, Ga, Th, Ta, La, Zr and Ti (Fig. 2b). In the F2 *v*. F1 diagram (Fig. 2b), representing more than 80 % of the total variance, four groups consistent with the stratigraphy can be clearly identified: (i) AB2, AB3, (ii) SB1, SB2, AB1, (iii) SB3, AB4, and (iv) SB4, SB5, SB6, AB5. The first Kaberlaba level, AB1, corresponds either to the first Serrada level SB1 or possibly to SB2. Samples AB2 and AB3 (Kaberlaba) have no equivalents in the Serrada section, indicating that these events were not systematically preserved. Sample AB4, a thick red bentonite from Kaberlaba, is geochemically similar to SB3, the thickest bentonite from Serrada. Sample AB5 from Kaberlaba probably corresponds to SB4, perhaps to SB5 or SB6. At least eight individual volcanic events are therefore identified using PCA (Fig. 2b), with correlations over a large geographic area, coherent with the biostratigraphic framework.

4. ^{40}Ar–^{39}Ar results

We used the laser-fusion step-heating ^{40}Ar–^{39}Ar method to date level AB4, which contains the highest abundance of well-preserved sanidines and which is also biostratigraphically the most precisely constrained. The apparent age spectrum obtained for the AB4 sanidines is 100 % concordant (Fig 3b, details in online Supplementary Material Tables S2 and S3 available at http://journals.cambridge.org/geo): all steps yield indistinguishable ages, with a well-defined plateau age of 156.1 ± 0.89 Ma (2σ full uncertainty propagation). As the inverse isochron displays low scatter because of its highly radiogenic content, it was not used, given the imprecise initial atmospheric ^{40}Ar/^{36}Ar ratio obtained. The plateau age we obtain can be directly compared to U–Pb ages available for the Jurassic Time Scale (GTS2004, GTS2012 and Pálfy, 2008).

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

Table 1. Calculated ages and corresponding uncertainties using various K total decay constants

K total decay constant	Steiger & Jäger (1977)	Steiger & Jäger (1977)	Renne *et al*. (2011)
Standard used	ACs (1.194 Ma) (1)	ACs (1.201 Ma) (2)	ACs (1.206 Ma) (3)
Equivalent FCs age	28.02 Ma	28.20 Ma	28.29 Ma
Age (Ma)	154.6	155.6	156.1
2σ (Ma)*	4.0	4.0	0.89

*The uncertainty reported is the full propagated uncertainty. (1) – Nomade *et al*. (2003); (2) – Kuiper *et al*. (2008); (3) – Renne *et al*. (2011). ACs – Alder Creek sanidine; FCs – Fish Creek sanidine.

We, however, present alternative calculations (Table 1) using several standards (Nomade *et al*. 2005; Kuiper *et al*. 2008) and total ^{40}K decay constants (Steiger & Jäger, 1977; Renne *et al*. 2011) since the Mesozoic GSSP time scale (GTS2004 and GTS2012) was based on many ^{40}Ar–^{39}Ar ages, using different ^{40}K constant and various standards. The full uncertainty propagation of the Steiger & Jäger (1977) ^{40}K total decay constant (*c*. 2.5 % at 2σ) results in an AB4 error of about 4.0 Ma, while the Min *et al*. (2000) ^{40}K decay constant, proposed by Kuiper *et al*. (2008), could not be retained because of its high degree of uncertainty of 3.9 % at 2σ, compared to the 0.57 % from Renne *et al*. (2010, 2011) that has been adopted in this study.

5. Nature and source of volcanic events

The bentonite profile in the MORB-normalized multi-element plot clearly shows that the initial ash layers result from an evolved calc-alkaline magma (Fig. 3c and online Supplementary Material Fig. S2 available at http://journals.cambridge.org/geo). The characteristic Nb depletion and the Hf–Th–Ta diagram are typical of subduction-related arc materials, while the Zr/TiO_2 *v*. Nb/Y diagram indicates mainly andesite to rhyodacite products (online Supplementary Material Fig. S2 available at http://journals.cambridge.org/geo). As no lavas or thick pyroclastic deposits have been identified in or nearby the Trento domain within the Upper Jurassic (Bernoulli & Peters, 1970; Pellenard *et al*. 2003), sources must be distant. In addition, fine-grained ashes emitted by highly explosive eruptions are known to be distributed over long distances (> 1000 km). This hypothesis is supported by (i) the correlation indicated by the PCA of several events with similar features (e.g. thickness), over a large area in the Venetian Pre-Alps, and (ii) the size (50–100 μm) of the preserved pyroclastic minerals (i.e. sanidine and quartz). Emissions of tholeiitic basalts, andesites and pyroclastites are reported for the Middle–Late Jurassic from the island-arc magmatism in the eastern Rhodope–Thrace region in Bulgaria and Greece (Bonev & Stampfli, 2008). This volcanism was associated with the southward subduction of the Meliata–Maliac Ocean under the supra-subduction back-arc Vardar Ocean/island-arc system (Bonev & Stampfli, 2008). The Vardar geodynamic context undoubtedly produced huge eruptions and subsequent widespread ashes. The age of the Vardar subduction, ranging from the Early Jurassic incipient proto-arc to the Middle–Late Jurassic arc–back-arc spreading, is coherent with the biostratigraphic age of the bentonites studied here, whose geochemical fingerprint is similar to that of the Vardar pyroclastics (Fig. 3c). This evidence supports Vardar island-arc volcanism as the probable source of the ash layers found in the Venetian Pre-Alps.

6. A new tie-point for the Late Jurassic Time Scale

There are few biostratigraphically well-constrained radiometric tie-points for the Middle–Late Jurassic. For the Middle Jurassic, the only available U–Pb ages are from (i) British Columbia bentonites, ascribed to the early Late Bathonian (Pálfy, 2008), and (ii) an ash layer (164.6 ± 0.2 Ma) in the Neuquén province (Argentina), at the Bathonian–Callovian boundary (Kamo & Riccardi, 2009). There are no biostratigraphically well-constrained radiometric ages for the Oxfordian–Tithonian interval, while only a few ^{40}Ar–^{39}Ar dates from oceanic basalts are retained in the current GTS2012: (i) 159.86 ± 3.33 (2σ) Ma and 161.17 ± 0.74 (2σ) Ma from Pacific tholeiitic basalts (site 801) assigned to the Oxfordian, based on radiolarian calibration, (ii) a revised 156.3 ± 3.4 (2σ) Ma reported for the Hawaiian basalt seafloor (site 765), correlated to the base of the Kimmeridgian (*P. baylei* ammonite zone) using the M26r magnetochron (Gradstein *et al*. 2012, appendix 2, p. 1045), and (iii) an earliest Berriasian ^{40}Ar–^{39}Ar date of 145.5 ± 0.8 (2σ) Ma from an oceanic basalt sill in the Pacific Ocean (Mahoney *et al*. 2005). Robust ^{40}Ar–^{39}Ar ages of 160.7 ± 0.4 (2σ) Ma and 158.7 ± 0.6 (2σ) Ma have recently been obtained from two tuffs in the Lanqi Formation in northeastern China, but the terrestrial fossils do not allow the attribution of a more precise stratigraphy than a Late Jurassic age (Chang *et al*. 2009). The only biostratigraphically well-constrained age, documented by Selby (2007) on an organic-rich mudrock deposit from the Isle of Skye (Scotland), yields a Re–Os age of 154.1 ± 2.2 Ma (2σ) in the Lower Kimmeridgian, just above the proposed Oxfordian/Kimmeridgian GSSP.

As a consequence, Middle–Upper Jurassic biozone duration and stage boundary ages are mainly estimated from secondary radiometric guides, indirect methods and mathematical interpolations. These approaches combine a magnetostratigraphic age model based on the cycle-scaling of the M-sequence spreading rate model correlated to the magnetostratigraphy of outcrops (Ogg *et al*. 2010; Przybylski *et al*. 2010; Gradstein *et al*. 2012) and cycle-derived durations of ammonite zones from cyclostratigraphy (Boulila *et al*. 2008, 2010; Ogg, Ogg & Gradstein, 2008; Huang, Hesselbo & Hinnov, 2010; Gradstein *et al*. 2012). Cyclostratigraphy from SE France has considerably modified ammonite biozone durations. Using a condensed section in Britain, the entire Oxfordian stage had previously been fixed at 0.6 Ma, in the GTS2004. New data from cyclostratigraphy suggest that the Oxfordian spanned 6.0 Ma, with 2 Ma attributed to the *Quenstedtoceras mariae* Zone alone (Boulila *et al*. 2008; Gradstein *et al*. 2012). The age of the Oxfordian/Kimmeridgian boundary is now set at 157.3 ± 1.0 Ma in the GTS2012, whereas it was 155.6 ± 4.0 Ma in the GTS2004 and GTS2008 (Gradstein, Ogg & Smith, 2004; Ogg, Ogg & Gradstein, 2008). In this study, the ^{40}Ar–^{39}Ar age of 156.1 ± 0.89 Ma (2σ full uncertainty propagation), attributed to the *G. transversarium* Biozone (Middle Oxfordian), is consistent with the existing Re–Os age and the ^{40}Ar–^{39}Ar ages retained as secondary guides in the GTS2012. Nevertheless, it falls outside of the current base and top limits of the *G. transversarium* Biozone proposed, respectively, at 160.09 ± 1.0 Ma (2σ) and 159.44 ± 1.0 Ma (2σ), both interpolated from Oxfordian stage boundaries (Gradstein *et al*. 2012). The

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

age proposed here remains compatible with the Oxfordian boundaries (163.5 ± 1.1 Ma and 157.3 ± 1.0 Ma) proposed by the GTS2012 if maximum uncertainties are taken into account. However, there is a better fit with the previous Oxfordian base (161.2 ± 4.0 Ma) and top (155.6 ± 4.0 Ma) from the GTS2004 and GTS2008, where the proposed boundaries were around 2 Ma younger.

The age proposed here, well constrained within the standard Jurassic biostratigraphic zonation (Cariou & Hantzpergue, 1997), provides the first accurate and reliable numerical age currently available for the Late Jurassic Time Scale. This precise new tie-point can be used to anchor floating cyclostratigraphy and magnetostratigraphy, thus contributing to the improvement of seafloor-spreading models and, above all, will aid in the calibration of the Late Jurassic Time Scale.

Acknowledgements. This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique and the Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives. The authors thank Carmela Chateau-Smith for English proofreading. We are grateful to J. F. Deconinck and D. Bernoulli for support and discussions about bentonites and G. Pavia and G. Meléndez for help with ammonite biostratigraphy. We particularly thank the reviewers A. L. Coe and F. Jourdan whose constructive criticisms and detailed remarks have greatly contributed to improve the manuscript.

References

BERNOULLI, D. & PETERS, T. 1970. Traces of rhyolitic-trachytic volcanism in the Upper Jurassic of the Southern Alps. *Eclogae geologica Helvetica* **63**, 609–21.

BONEV, N. & STAMPFLI, G. 2008. Petrology, geochemistry and geodynamic implications of Jurassic island arc magmatism as revealed by mafic volcanic rocks in the Mesozoic low-grade sequence, eastern Rhodope, Bulgaria. *Lithos* **100**, 210–33.

BOULILA, S., HINNOV, L., HURET, E., COLLIN, P. Y., GALBRUN, B., FORTWENGLER, D., MARCHAND, D. & THIERRY, J. 2008. Astronomical calibration of the Early Oxfordian (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. *Earth and Planetary Science Letters* **276**, 40–51.

BOULILA, S., DE RAFÉLIS, M., HINNOV, L., GARDIN, S., GALBRUN, B. & 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.

CARIOU, E. & HANTZPERGUE, P. 1997. *Biostratigraphie du Jurassique Ouest-Européen et Méditerranéen: Zonations Parallèles et Distribution des Invertébrés et Microfossiles*. Bulletin des Centres de Recherches Exploration–Production Elf-Aquitaine, Mémoire 17, 422 pp.

CHANG, S., ZHANG, H., RENNE, P. & FANG, Y. 2009. High-precision $^{40}Ar/^{39}Ar$ age constraints on the basal Lanqi Formation and its implications for the origin of angiosperm plants. *Earth and Planetary Science Letters* **279**, 212–21.

CLARI, P. A., MARTIRE, L. & PAVIA, G. 1990. L'unità Selcifera del Rosso Ammonitico Veronese (Alpi Meridionali). In *Atti Convegno "Fossili, Evoluzione, Ambiente": Pergola II 1987* (eds G. Pallini, F. Cecca, S. Cresta & M. Santantonio), pp.151–62.

GRADSTEIN, F. M., OGG, J. G. & SMITH, A. G. 2004. *A Geologic Time Scale 2004*. Cambridge: Cambridge University Press, 589 pp.

GRADSTEIN, F. M., OGG, J. G., SCHMITZ, M. D. & OGG, G. M. 2012. *The Geologic Time Scale 2012*. Oxford: Elsevier, 1144 pp.

HUANG, C., HESSELBO, S. P. & HINNOV, L. 2010. Astrochronology of the late Jurassic Kimmeridge Clay (Dorset, England) and implications for Earth system processes. *Earth and Planetary Science Letters* **289**, 242–55.

KAMO, S. L. & RICCARDI, A. 2009. A new U-Pb zircon age for an ash layer at the Bathonian-Callovian boundary, Argentina. *GFF* **131**, 177–82.

KUIPER, K. F., DEINO, A., HILGEN, F. J., KRIJGSMAN, W., RENNE, P. R. & WIJBRANS, J. R. 2008. Synchronizing rock clocks of earth history. *Science* **320**, 500–4.

MAHONEY, J. J., DUNCAN, R. A., TEJADA, M. L. G., SAGER, W. W. & BRALOWER, T. J. 2005. Jurassic-Cretaceous boundary age and mid-ocean-ridge-type mantle source for Shatsky Rise. *Geology* **33**, 185–8.

MARTIRE, L. 1992. Sequence stratigraphy and condensed pelagic sediments. An example from the Rosso Ammonitico Veronese, northeastern Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **94**, 169–91.

MARTIRE, L. 1996. Stratigraphy, facies and sedimentary tectonics in the Jurassic Rosso Ammonitico Veronese (Altopiano di Asiago, NE Italy). *Facies* **35**, 209–36.

MARTIRE, L., CLARI, P., LOZAR, F. & PAVIA, G. 2006. The Rosso Ammonitico Veronese (Middle-Upper Jurassic of the Trento Plateau): a proposal of lithostratigraphic ordering and formalization. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* **112**, 227–50.

MIN, K. W., MUNDIL, R., RENNE, P. R. & LUDWIG, K. R. 2000. A test for systematic errors in Ar-40/Ar-39 geochronology through comparison with U/Pb analysis of a 1.1-Ga rhyolite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **64**, 73–98.

MORTON, N. 2006. Chronostratigraphic units in the Jurassic and their boundaries: definition recognition and correlation, causal mechanism. *Progress in Natural Science* **16**, 1–11.

NOMADE, S., GAUTHIER, A., GUILLOU, H. & PASTRE, J. F. 2010. $^{40}Ar/^{39}Ar$ temporal framework for the Alleret maar lacustrine sequence (French Massif-Central): volcanological and paleoclimatic implications. *Quaternary Geochronology* **5**, 20–7.

NOMADE, S., MUTTONI, G., GUILLOU, H., ROBIN, E. & SCARDIA, G. 2011. First $^{40}Ar/^{39}Ar$ age of the Ceprano man (central Italy). *Quaternary Geochronology* **6**, 453–7.

NOMADE, S., RENNE, P. R., VOGEL, N., DEINO, A. L., SHARP, W. D., BECKER, T. A., JAOUNI, A. R. & MUNDIL, R. 2005. Alder Creek sanidine (ACs-2): a Quaternary 40Ar/39Ar dating standard tied to the Cobb Mountain geomagnetic event. *Chemical Geology* **218**, 315–38.

OGG, J. G., COE, A. L., PRZYBYLSKI, P. A. & WRIGHT, J. K. 2010. Oxfordian magnetostratigraphy of Britain and its correlation to Tethyan regions and Pacific marine magnetic anomalies. *Earth and Planetary Science Letters* **289**, 433–48.

OGG, J. G., OGG, G. & GRADSTEIN, F. M. 2008. *The Concise Geological Time Scale*. Cambridge: Cambridge University Press, 177 pp.

OGG, J. G. & SMITH, A. G. 2004. The geomagnetic polarity time scale. In *A Geological Time Scale 2004* (eds F. M. Gradstein, J. G. Ogg & A. Smith), pp. 63–86. Cambridge: Cambridge University Press.

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

PÁLFY, J. 2008. The quest for refined calibration of the Jurassic time-scale. *Proceedings of the Geologists' Association* **119**, 85–95.

PEARCE, J. A. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: *Andesites. Orogenic Andesites and Related Rocks* (ed. R. S. Thorpe), pp. 525–49. Chichester: Wiley.

PELLENARD, P. & DECONINCK, J. F. 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes Rendus Geoscience* **338**, 854–66.

PELLENARD, P., DECONINCK, J. F., HUFF, W., THIERRY, J., MARCHAND, D., FORTWENGLER, D. & TROUILLER, A. 2003. Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the Subalpine Basin, France. *Sedimentology* **50**, 1035–60.

PRZYBYLSKI, P. A., OGG, J. G., WIERZBOWSKI, A., COE, A. L., HOUNSLOW, M. W., WRIGHT, J. K., ATROPS, F. & SETTLES, E. 2010. Magnetostratigraphic correlation of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary. *Earth and Planetary Science Letters* **289**, 256–72.

RENNE, P. R., MUNDIL, R., BALCO, G., MIN, K. & MUDWIG, K. R. 2010. Joint determination of ^{40}K decay constants of ^{40}K decay constants and ^{40}Ar/^{40}K for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for Ar-40/Ar-39 geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5349–67.

RENNE, P. R., MUNDIL, R., BALCO, G., MIN, K. & MUDWIG, K. R. 2011. Response to the comment by W. H. Schwarz *et al.* on "Joint determination of ^{40}K decay constants and ^{40}Ar*/^{40}K for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for ^{40}Ar/^{39}Ar geochronology" by P.R. Renne *et al.* (2010). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 5097–100.

SARTI, C. 1985. Biostratigraphie et faune à ammonites du Jurassique supérieur de la plate-forme atesine (Formation du Rosso Ammonitico Veronais). *Revue de Paléobiologie* **4**, 321–30.

SARTI, C. 1993. Il Kimmeridgiano delle Prealpi Veneto-Trentine: fauna e biostratigrafia. *Memorie del Museo Civico Storia Naturale di Verona* **5**, 9–144.

SELBY, D. 2007. Direct Rhenium-Osmium age of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, U.K., and the Late Jurassic time scale. *Norwegian Journal of Geology* **47**, 291–9.

SPEARS, D. A., KANARIS-SOTIRIOU, R., RILEY, N. & KRAUSE, P. 1999. Namurian bentonites in the Pennine Basin, UK – origin and magmatic affinities. *Sedimentology* **46**, 385–401.

STEIGER, R. H. & JÄGER, E. 1977. Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo-and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* **36**, 359–62.

THORPE, R. S., FRANCIS, P. W. & O'CALLAGHAN, L. 1984. Relative roles of source composition, fractional crystallization and crustal contamination in the petrogenesis of Andean volcanic rocks. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **310**, 675–82.

CAMBRIDGE JOURNALS
http://journals.cambridge.org Downloaded: 08 Oct 2013 IP address: 193.52.251.38

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 399 (2014) 385–393

Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/palaeo

Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin

Michaël Hermoso [a,*], Pierre Pellenard [b]

[a] University of Oxford, Department of Earth Sciences, South Parks Road, Oxford OX1 3AN, United Kingdom
[b] UMR CNRS 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 September 2013
Received in revised form 27 December 2013
Accepted 5 February 2014
Available online 12 February 2014

Keywords:
Jurassic
Toarcian OAE
Clay mineralogy
Paired carbon isotopes
Paris Basin

ABSTRACT

Lower Toarcian strata (Lower Jurassic) have been extensively studied with a view to understanding the oceanographic, climatic and biological processes that drove the Earth's system into an Oceanic Anoxic Event (OAE). For this time period, the evolution of the European marine seaways is now relatively well constrained owing to multiple geochemical studies, but investigations regarding climatic trends in the continental realm remain sparse. In the present study, we test the clay mineralogy as a continental climate-sensitive proxy in the well-documented Sancerre core (southern Paris Basin). We compare variations in the kaolinite content with pCO_2 fluctuations (derived from paired carbon isotopes; $\Delta^{13}C = \delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$), taking advantage of the detailed chemostratigraphic, palaeoenvironmental and sequence stratigraphy frameworks established for this core material. The results indicate a substantial decrease in kaolinite abundance at the end of the Pliensbachian, which is compatible with a long-term diminution in continental weathering and an inferred temperature decrease. The early Toarcian, prior to the carbon cycle perturbation and deposition of black shale facies, remained relatively cold with minima in both the proportion of kaolinite and reconstructed pCO_2. The mineralogical and geochemical responses across the prominent negative carbon isotope excursion (CIE) itself are not univocal. The first of four steps that compose the negative limb of the CIE at Sancerre is associated with decreased kaolinite and pCO_2, and increased carbonate oxygen isotope ratios. Taken together, these trends are compatible with a transient cooling phase immediately preceding the onset of black shale deposition. Conversely, the subsequent steps are marked by substantial enrichment in kaolinite that matches increased osmium isotope ratios measured in Yorkshire, providing compelling evidence for rapid increases in continental weathering and riverine runoff forced by intensification of greenhouse conditions during the CIE. Relaxation in the intensity of continental weathering, as suggested by resumed low kaolinite abundance is seen immediately after the cessation of CO_2 input (after the fourth step of the CIE). The interval spanning the upper portion of the early Toarcian and the middle Toarcian records a subsequent long-term increase in the proportion of kaolinite synchronous with significant clay enrichment of the sediment. Continued greenhouse conditions, even after the recovery from the carbon isotope perturbation and "regional" black shale deposition, are likely related to sustained CO_2 emission by Karoo–Ferrar volcanism through the considered interval.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A number of periods marked by transient elevation in atmospheric CO_2 level occurred during the Mesozoic and are referred to as "hyperthermal" events (Jenkyns, 2003). These short-lived events represent sudden disruption of the carbon cycle, intensification of greenhouse conditions, and elevation in Sea Surface Temperatures (SSTs). The most severe of these events culminated into protracted episodes of oxygen depletion and widespread deposition of black shales, a phenomenon referred as to Oceanic Anoxic Events (OAEs) (see Jenkyns, 2010 for a review). The main sources forwarded to account for excess CO_2 in the atmosphere and accompanying climatic and biotic changes are thought to derive from volcanic and/or methane hydrate reservoirs (Jenkyns, 2003, 2010; references therein). Among these Mesozoic hyperthermal events, that of the early Toarcian (183 Ma) is marked by a series of perturbations in the Earth system, including a second-order biological crisis (*sensu* Raup and Sepkoski, 1984). The Pliensbachian and the Toarcian stages have experienced high background pCO_2 likely due to the activity of the Karoo–Ferrar Large Igneous Province (Duncan et al., 1997; Pálfy and Smith, 2000; Jourdan et al., 2008; Moulin et al., 2011). Substantial organic carbon enrichment is observed in lower Toarcian sediments in Europe, as represented by the Schistes carton Formation in France, the Jet Rock Formation in England, or the Posidonienschiefer

* Corresponding author. Tel.: +44 1865 27 2003.
E-mail address: Michael.Hermoso@earth.ox.ac.uk (M. Hermoso).

http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.02.007
0031-0182/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Formation in Germany with Total Organic Carbon (TOC) concentrations yielding 15% (Fig. 1; Baudin et al., 1990).

Additionally, the most prominent negative carbon isotope excursion (CIE) of the Mesozoic recorded in the early Toarcian pinpoints possible injection of isotopically light CO_2 into the atmosphere (Hesselbo et al., 2000, 2007; Kemp et al., 2005; Hermoso et al., 2009a; Hesselbo and Pieńkowski, 2011). This sharp isotopic event (−7‰) is near coincident with the onset of black shale deposition in the European epicontinental seas at the top of the *Dactylioceras tenuicostatum* Zone suggesting a causal link (Hesselbo et al., 2000; Röhl et al., 2001; Hermoso et al., 2009a; Suan et al., 2013). Not only did the carbon cycle experience elemental and isotopic disruption, but a generalised perturbation of the chemistry of seawater, recognised in I, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, O, Os, Re, S, and Sr elements and/or isotopes occurred with the deposition of black shales (McArthur et al., 2000; Jenkyns et al., 2001; Jones and Jenkyns, 2001; Bailey et al., 2003; Cohen et al., 2004; Van de Schootbrugge et al., 2005; McArthur et al., 2008; Pearce et al., 2008; Hermoso et al., 2009b; Lu et al., 2010; Newton et al., 2010; Gill et al., 2011). These "spikes" testify indeed for pronounced climatic and oceanographic changes.

There have been multiple attempts to reconstruct Toarcian SSTs predominantly derived from changes in the oxygen isotopic composition of carbonate (Bailey et al., 2003; Rosales et al., 2004; Hermoso et al., 2009a; Dera et al., 2009a, 2011; Gómez and Goy, 2011). Interpreting $\delta^{18}O$ at face values may, however, give biased SST estimates due to concomitant changes in the oxygen isotope composition of seawater owing to fluctuations in fresh water (^{16}O input) supply in epicontinental seaways (Sælen et al., 1996; Dera et al., 2009a). A possible decrease in seawater $\delta^{18}O$ may be inferred in the epicontinental seaways on the basis of the osmium isotope profile that indicates acceleration of the riverine supply at the time of the negative CIE (Cohen et al., 2004). Another possible source of ^{16}O that can mimic a warming when incorporated into carbonate, may derive from Arctic waters owing to the opening of the Viking Strait during this period (Bjerrum et al., 2001; Dera et al., 2009a; Dera and Donnadieu, 2012).

Palaeo-pCO_2 estimates indicate an increase of 1200 ppm using the reduction in the stomatal index on leafs recovered from a section in Denmark (McElwain et al., 2005). The authors tentatively translated this figure into atmospheric temperatures, and suggested a 6.5 °C greenhouse warming. Despite the aforementioned reservation about the use of $\delta^{18}O$ for SST reconstruction, it is noteworthy that this temperature rise would match the −1.5‰ shift recorded in $\delta^{18}O$ of the well-preserved coccolith-bearing Sancerre core (Hermoso et al., 2009a) or in Mg/Ca ratios of belemnites recovered from Yorkshire and German sections (Bailey et al., 2003).

To date, previous works on the Sancerre core (southern Paris Basin; Fig. 1) have generated long-term $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ records, and the evolution in some trace metals for the interval spanning the *Pleuroceras spinatum–Harpoceras serpentinum* Zones (Hermoso et al., 2009a, 2009b). Subsequently, high-resolution estimates of pCO_2 and seawater saturation state with respect to calcium carbonate were produced for a short interval corresponding to the onset of the CIE and of black shale deposition (Hermoso et al., 2012). This latter study revealed a "precursor event" consisting of a volcanically-driven pCO_2 rise culminating in a "carbonate crash" across the first step of the negative CIE. Recently, the evolution of the redox state of the water column was attempted for this same site and compared to a sea level change framework for an extended stratigraphic interval up to the *Hildoceras bifrons* Zone in the middle Toarcian (Hermoso et al., 2013). These incremental works make the Sancerre core one of the most studied lower Toarcian sections. A recently-published ammonite and nannofossil work now allows better biostratigraphic constraints on this core material (Boulila et al., 2014). Importantly, the nannofossil biozonation now clearly establishes that the carbon isotope excursion is expressed at the base of

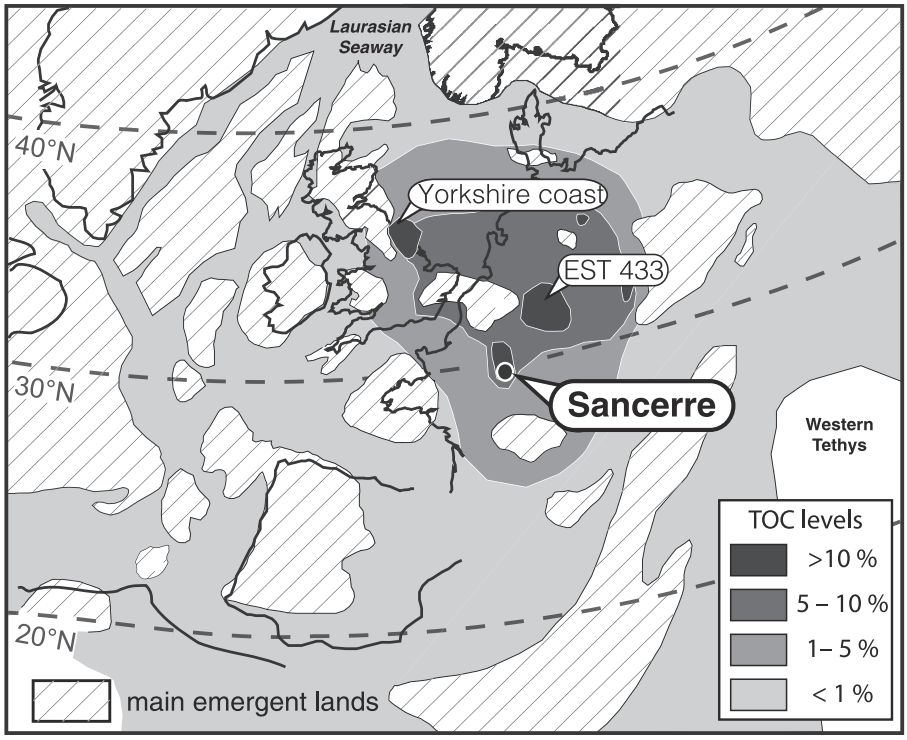


Fig. 1. Palaeogeographic map of the Early Jurassic archipelago (now positioned in NW Europe), and the geographic distribution of organic-rich rocks. Greyscale shades indicate the content range of Total Organic Carbon (TOC); key is embedded bottom right. Emergent lands delineating the basins are hatched. The map indicates the location of the Sancerre and ANDRA EST 433 boreholes in the Paris Basin and the Yorkshire sections in the Cleveland Basin. Source: Bassoulet et al. (1993), Baudin et al. (1990), Van de Schootbrugge et al. (2005), Hermoso et al. (2009b).

the NJ6 Zone, as found in other sections (Mailliot et al., 2006), and hence, confirming the synchronicity of this prominent geochemical event at the scale of NW European basins.

In the present contribution, we document the evolution in the assemblage of clay minerals for this reference core section. Clay mineralogy has been extensively used as a proxy for constraining Jurassic climate and quantifying the intensity of continental weathering (Deconinck and Bernoulli, 1991; Deconinck et al., 2003; Pellenard and Deconinck, 2006; Raucsik and Varga, 2008; Dera et al., 2009b; Hesselbo et al., 2009; Brański, 2010, 2012). Particularly, the relative proportion of kaolinite, as a marker of continental runoff, has the potential to constrain palaeoclimatic conditions and the hydrographic regime that prevailed in the continent through pedogenesis and physico-chemical weathering. Our purpose here is to compare these new data to the well-constrained pacing of events previously established for Sancerre, in parallel, of new and extended record of paired carbon isotopes ($\Delta^{13}C = \delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$) used to infer pCO_2 for the Toarcian (Hollander et al., 1991; Röhl et al., 2001; Hermoso et al., 2012).

2. Materials and methods

The studied interval represents an extended stratigraphic interval compared to the recent studies on the Sancerre core (Hermoso et al., 2009a, 2009b, 2012), and corresponds to that recently studied by Hermoso et al. (2013) spanning the late Pliensbachian (*spinatum* Zone) to middle Toarcian (*bifrons* Zone) sub-Stages. This incremental study was performed using clay and isotope data with a resolution step of 50 cm along the 52 m of the core.

2.1. Clay mineralogy

About 60 samples were investigated for clay mineralogy using X-Ray Diffraction (XRD). Clay mineral assemblages were identified on oriented slide mounts using a Brucker D4 Endeavour diffractometer with CuKα radiations, LynxEye detector and Ni filter under 40 kV voltage and 25 mA intensity at University of Bourgogne. The goniometer scanned from 2.5° to 28.5° for each run. X-ray diffractograms were performed from decarbonated (0.2 M HCl) finely powdered rock and clay sized particles (<2 μm) after settling and centrifugation. In order to distinguish between the main clay phases, three preparations of the same sample were analysed after *i*) Air-drying, *ii*) Ethylene-glycol solvation, and *iii*) heating at 490 °C, following international procedure (Moore and Reynolds, 1997). Clay minerals were identified using the position of the main reflections on the three XRD runs. About 5 samples distributed along the section were check under the SEM using back-scattered electrons on whole rock specimens to check their detrital or authigenic origin (Chamley, 1989). In particular, we checked for presence of authigenic vermicular kaolinite.

Quantification of each clay mineral assemblage was classically determined from glycolated run diffractograms. Measurements of the area of (001) peaks were achieved using the MacDiff 4.2.5 software (Petschick, 2000). Clay minerals investigated included: R1 type illite–smectite mixed-layer mineral (near 11.5 Å), illite (10 Å), chlorite (14.2 Å), and kaolinite (7.18 Å). In order to discriminate and determine accurate content of kaolinite and chlorite, the (004) chlorite/(002) kaolinite ratio corresponding to the 3.52 Å/3.58 Å ratio was used to calculate the relative proportion of these minerals, as the 7.18 Å peak contains both (002) chlorite and (001) kaolinite peaks. Percentage of chlorite was then measured as the mean of the (001) chlorite (at 14.2 Å) and the (002) chlorite (at 7.1 Å) peak areas. Beyond evaluation of clay minerals' relative proportions, the objective here is to identify fluctuations in their relative abundances throughout the core. The evolution in the relative ratios retrieved from peak areas is therefore considered for the results and discussions.

2.2. Stable isotope from the organic matter

Forty-five samples were measured for the carbon isotope composition of bulk organic matter ($\delta^{13}C_{org}$). Samples were decarbonated (10% HCl) and rinsed three times with deionised water. Residues were weighed in tin capsules and introduced into a Carlo Erba EA coupled to Europa Geo 20–20 mass spectrometer at the Research Laboratory for Archaeology and the History of Art of the University of Oxford. The isotopic reference used for the measurements is an internal nylon standard ($\delta^{13}C_{org} = -26.16‰ \pm 0.21$ V-PDB). The measurements were standardised against the Nylon 66 international standard. Paired carbon isotopic ratios ($\Delta^{13}C$) were calculated as the difference between $\delta^{13}C_{carb}$ and $\delta^{13}C_{org}$. Carbon isotope ratios of carbonate ($\delta^{13}C_{carb}$) are taken from various sources (Hermoso et al., 2009a, 2012, 2013). The use of $\Delta^{13}C$ as a pCO_2 proxy relies on the decreasing $^{13}C/^{12}C$ kinetic fractionation in the organic matter by phytoplankton (Arthur et al., 1985; Freeman and Hayes, 1992), whereas that associated with biomineralisation (carbonate) is insensitive to ambient dissolved organic carbon levels. Because the physiology of Jurassic primary and calcifying producers (the coccolithophores) is unknown, we only used $\Delta^{13}C$ as trends, and refrained from translating the figures into pCO_2 estimates.

3. Results

3.1. Clay assemblage and kaolinite abundance

The total clay content in the Sancerre deposits fluctuates significantly over the late Pliensbachian–middle Toarcian interval with minimum values of 30–40% during the *serpentinum* Zone in the Toarcian. The upper Pliensbachian and middle Toarcian sediments are the most argillaceous with ~70% of clay minerals (Fig. 2). The abundance of clay parallels the concentration of aluminium measured by X-ray fluorescence by Hermoso et al. (2013).

The main clay minerals identified on diffractograms performed on Sancerre sediments consist of chlorite, illite, R1 illite–smectite mixed-layer minerals (IS R1), and kaolinite (Fig. 2). The chlorite content does not vary significantly across the studied interval, with mean abundance of ~10%. Illite represents an important phase of the clay assemblage, with average values of around 20–25%. IS R1 and kaolinite both show more substantial variations of their abundances.

The ratio between kaolinite and IS R1 + illite, described as the $K/I + IS$ ratio thereinafter, shows two long-term changes during the terminal Pliensbachian and at the top of the *serpentinum* Zone, and a very short-term fluctuation at the onset of the black shale deposition.

During the late Pliensbachian, the $K/I + IS$ curve shows a rapid decline that starts from maximum ratio (~1) to minimum ratio (~0.25) characterising the lowermost Toarcian sediments (Fig. 3). A slight increase in the $K/I + IS$ ratio can be observed during the earliest Toarcian but these low ratios remain stable up to 335 m, disregarding a transient excursion between 348.20 and 347.40 m.

The first step of the negative CIE (348.85 m), which occurred in advance to black shale deposition at Sancerre is seen with increased $\delta^{18}O$ values and minimum abundance proportion of kaolinite ($K/I + IS$ of ~ 0.15) (Figs. 3, 4). Although the minimum in the $K/I + IS$ curve is defined here by one single sample, replicated analysis confirmed this low ratio.

With the subsequent steps of the CIE and the onset of black shales ("Sc 1" *sensu* Hermoso et al., 2013; Fig. 4), the kaolinite proportion slightly but gradually increases. The $K/I + IS$ decreases immediately after the fourth step of the CIE at 347.40 m. It is noteworthy that this is the only short-term fluctuation of the $K/I + IS$ ratio observed for the whole studied interval. The ratios remain stable and very low through "Sc 2" (342 to 335 m).

After 335 m, the kaolinite proportion, and the proportion of all clays in sediment, rapidly increases (Figs. 2,3). This interval corresponds to the third black shale interval of the section ("Sc 3"). This increase

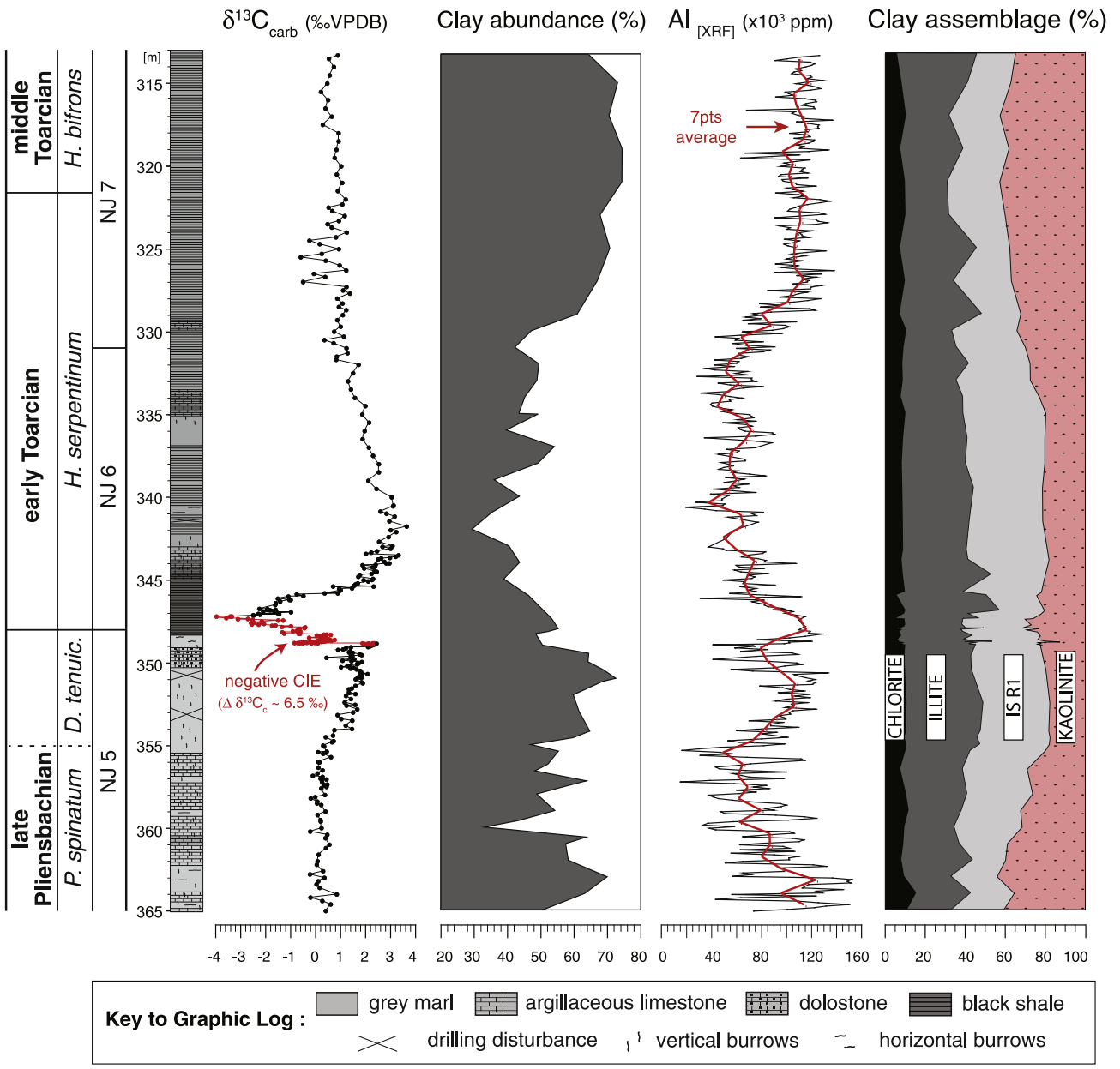


Fig. 2. Carbon isotope stratigraphy, clay content and clay mineralogy for the late Pliensbachian to middle Toarcian for the Sancerre core (southern Paris Basin). Clay assemblages mainly consist of chlorite, illite, R1 illite–smectite and kaolinite. The curve indicating wt.% of clay parallels that of the aluminium content measured by X-Ray Fluorescence. Data source: $\delta^{13}C_{carb}$ and log: Hermoso et al. (2012, 2013); Clay content determined by XRD and aluminium concentrations ([Al]) determined by XRF: Hermoso et al. (2013); Clay mineral assemblages: present study. The biostratigraphic framework is taken from Boulila et al. (2014).

persists up to the *bifrons* Zone. The top of the interval, from 317 m upwards exhibits diminished $K/I + IS$ ratios.

3.2. Evolution in $\Delta^{13}C$ and inferred pCO_2 across the Toarcian

The supplementary and new data of the present study that complement that of Hermoso et al. (2012) show diminished $\Delta^{13}C$ values between 346.50 and 344.00 m (recovery interval) leading to values of ~28‰. Palaeo-pCO_2 estimates are yet higher compared to those recorded before the CIE. A subsequent increase is registered between 343 and 337 m and is accompanied by a 1‰ increase in $\delta^{18}O$. For the whole interval subsequent to the CIE, there is a striking parallel between $\Delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$. The long-term decrease in $\Delta^{13}C$ at the top of the *serpentinum* Zone and base of the *bifrons* Zone is also seen with decreased $\delta^{18}O$ and increased kaolinite ratios.

4. Discussion

4.1. Diagenesis and depositional control of kaolinite abundance

An examination of randomly selected samples from the upper Pliensbachian and the lower and middle Toarcian by backscattered scanning electron microscopy indicates that clays are present mainly as detrital minerals. No features of alteration of feldspar into kaolinite or easily recognisable authigenic kaolinite with a booklet, or vermicular shape were observed. The argillaceous nature and low porosity of the lower and middle Toarcian sediments may have prevented any major fluid circulation that could favour precipitation of *in situ* kaolinite aggregates. The same property of these clayey strata may explain limited precipitation of late diagenetic carbonate (Hermoso et al., 2009a). Palaeotemperature reconstruction studies from the centre and east of

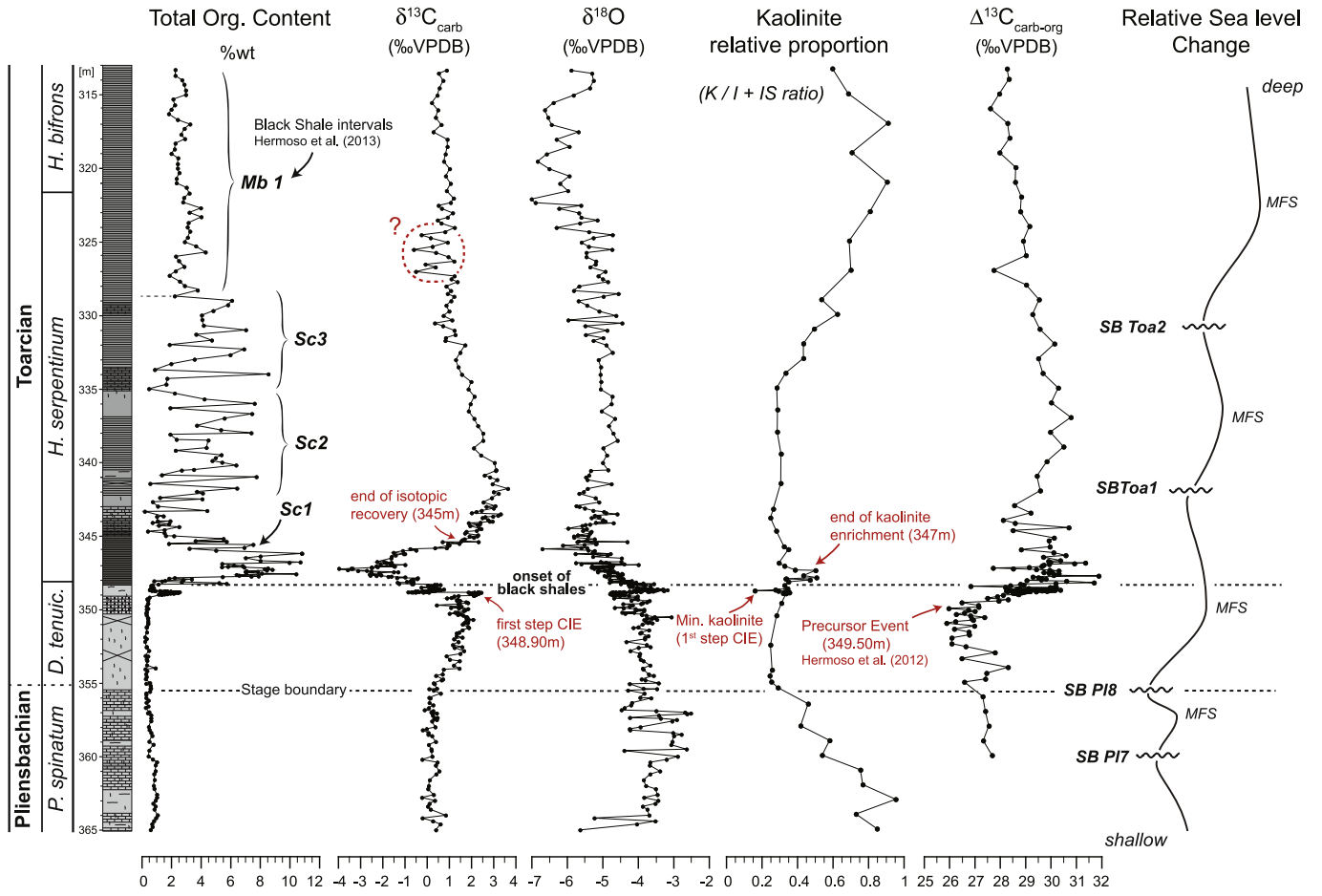


Fig. 3. Black shale occurrences, chemostratigraphy ($\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O$, $\Delta^{13}C$), kaolinite relative content expressed as a proportion to other clay minerals (*K/I + IS R1*), and inferred sea level change during the late Pliensbachian to middle Toarcian in the Sancerre core. Two long-term changes in kaolinite abundance are observed: A decrease during the late Pliensbachian, and an increase from 335 m (top of serpentinum Zone). The kaolinite contents during the early Toarcian (*tenuicostatum* Zone) are minimal, except in the interval recording the negative carbon isotope excursion (349–347 m). Data source: TOC, $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O$: Hermoso et al. (2012, 2013); $\Delta^{13}C$ 360–344 m: Hermoso et al. (2012) and stratigraphically above: present study; *K/I + IS R1*: present study; Relative sea level curve: Hermoso et al. (2013).

the Paris Basin indicate a maximum thermal burial of around 90 °C for Toarcian sediments (Disnar et al., 1996; Ménétrier et al., 2005; Blaise et al., in press). These temperatures have to be regarded as conservative estimates as they were obtained for the centre of the basin. On the Paris Basin borders, the ~2 km burial depth and the very low thermal maturity of the organic matter suggest unsubstantial to moderate illitisation and chloritisation (Delavenna et al., 1989; Debrabant et al., 1992). If these burial temperatures may introduce discrete diagenesis as illitisation of smectite-rich clay minerals (Lanson et al., 2009), they cannot affect kaolinite, whose dissolution and transformation into illite occurs at higher temperatures (Chamley, 1989; Lanson et al., 2002; Bentablo et al., 2003; Mantovani et al., 2010). The absence of direct control of the lithology on the kaolinite content is supplementary evidence that diagenesis and fluids have not significantly affected the primary signature of clay minerals. Detrital origin of mixed-layer is more difficult to establish as partial illitisation of smectite-rich minerals are compatible with the considered temperatures. Therefore we have used the *K/I + IS* ratio that mirrors the proportion of kaolinite that we assume detrital *versus* the proportion of illite and mixed-layers that may derive partly from burial diagenesis. This ratio is used as a primary palaeoclimatic proxy assuming *i*) that kaolinite formed in subtropical contemporaneous soils or are reworked from ancient soils during intense continental runoff (Thiry, 2000; Pellenard and Deconinck, 2006; Dera et al., 2009b) and *ii*) that illite and IS R1/smectite-rich mineral suggest more arid conditions (Chamley, 1989; Pellenard and Deconinck, 2006).

4.2. Long-term climatic trend during the end of Pliensbachian

The record of a clear diminution in the relative proportion of kaolinite during this interval can be explained by a substantial decrease in the intensity of continental weathering. This diminution in kaolinite abundance was previously recognised by Dera et al. (2009b) for most peritethyan areas during the *davoei–tenuicostatum* biozones. This interval is thought to correspond to relatively cold climate and evidence for ice sheet emplacement exist at the Pliensbachian–Toarcian boundary (Chandler et al., 1992). Diminished $\Delta^{13}C$ and increased $\delta^{18}O$ values during late Pliensbachian are compatible with lowered pCO_2, although it has to be acknowledged that this evidence comes from few isotopic data in this interval. Nevertheless, other isotopic records confirm a cooling at the end of the Pliensbachian (Bailey et al., 2003; Suan et al., 2010; Dera et al., 2011; Dera and Donnadieu, 2012). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ profile also suggests progressive decrease in the continental weathering leading to minimum values (~0.7071) in the long-term curve by Jones and Jenkyns (2001).

This prominent decrease in kaolinite abundance has also to be discussed in terms of sea level change. Based on the well-establish long-term sequence stratigraphy for European basins (de Graciansky et al., 1998; Hallam, 2001) and inferred relative sea level curve proposed for the Jurassic of the Paris Basin (Lorenz and Gély, 1994; Guillocheau et al., 2000; Hermoso et al., 2013), the late Pliensbachian experienced an episode of sea level fall (Fig. 3). As kaolinite is preferably stored on

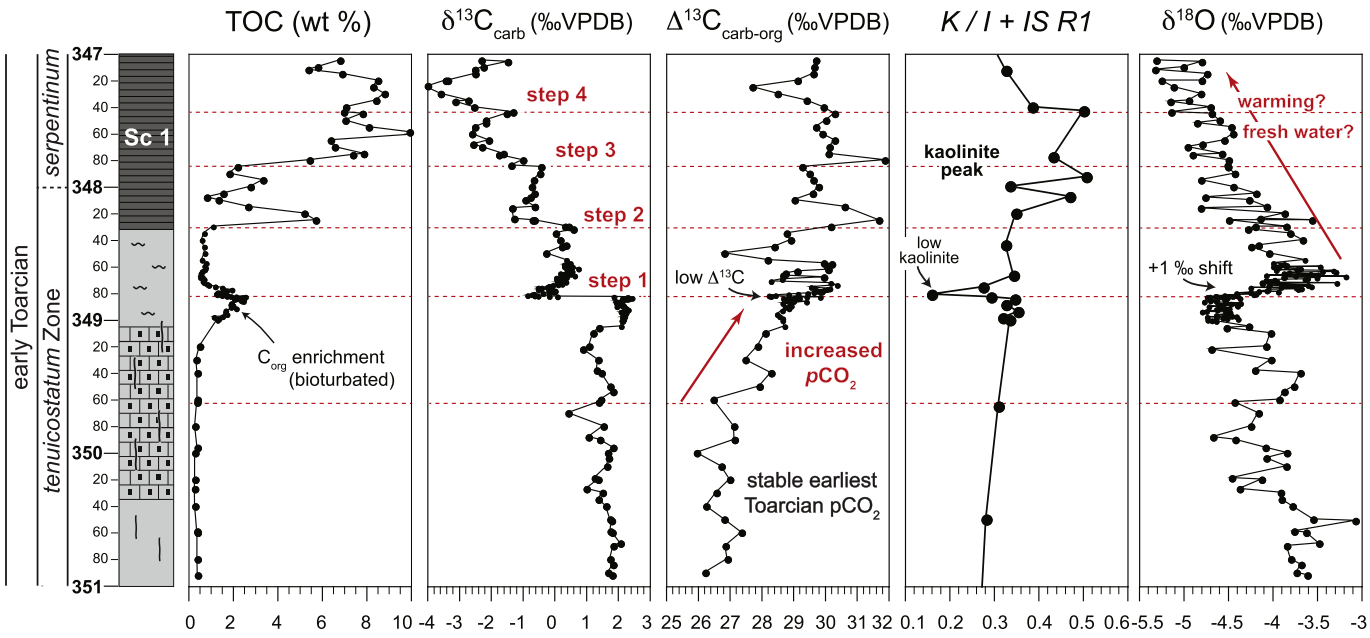


Fig. 4. Close-up on the 351–347 metre interval showing %TOC, $\delta^{13}C_{carb}$, $\Delta^{13}C$, kaolinite abundance expressed as the *K/I + IS R1* ratio, and $\delta^{18}O$ across the negative CIE. Horizon dash lines represents the main geochemical events; substantial increase in $\Delta^{13}C$ at 349.60 m ("precursor event" with probable volcanic origin; Hermoso et al., 2012), and the fourth successive negative steps that compose the CIE. The first step of the CIE is observed with diminution in kaolinite proportion and $\Delta^{13}C$, and increased $\delta^{18}O$. Taken at face values, they may indicate transient cooling (see discussion in text). Concomitant to the second to fourth step of the negative CIE, substantial kaolinite enrichment is registered and is compatible to intensification of greenhouse conditions. Data source: refer to the caption of Fig. 3.

proximal borders and dependent on the platform morphology (Gibbs, 1977; Chamley, 1989; Pellenard and Deconinck, 2006; Godet et al., 2008), a drop in kaolinite content and consecutively in the *K/I + IS* ratio could be driven by a transgressive pattern that would take result in a by-pass of kaolinite, or by the emplacement of a platform on which relatively coarse clay mineral such as kaolinite will be deposited. These scenarios are however incompatible with the late Pliensbachian regression. Hence, a palaeoclimatic control on the kaolinite abundance has to be favoured to explain relatively high kaolinite contents in the late Pliensbachian. The late Pliensbachian regression is not compatible with the observed decrease of kaolinite and therefore, we retain a palaeoclimatic control on kaolinite abundance trend in this interval. High kaolinite contents, however, are likely due to the low sea level that favours kaolinite deposition sedimentation.

In the earliest Toarcian, the *tenuicostatum* Zone interval exhibits relatively stable $\delta^{18}O$ and $\Delta^{13}C$ ratios, and lowest values of kaolinite content in advance to the major climatic perturbations (CIE and black shales), are compatible with a relatively "cool" early Toarcian climate (Dera et al., 2009a, 2009b; Brański, 2012).

4.3. Short-term fluctuations associated with the negative CIE

4.3.1. The "precursor event" and first step of the CIE

Immediately before the onset of black shale deposition and the concomitant kaolinite enrichment, a minimum in kaolinite (13% compared to 22% in average for the *tenuicostatum–serpentinum* Zones interval with minimum values of kaolinite) is coincident with the first step of the CIE (Fig. 4). This low value is only supported by one mineralogical data point (even if replicated). However, this exact stratigraphic level corresponds to a sharp increased oxygen isotope ratio showing a +1‰ shift potentially suggesting short-term cooling phase. As each step of the CIE is thought to represent injection of carbon into the Atmosphere–Ocean system (Hesselbo et al., 2000; Kemp et al., 2005; Hesselbo et al., 2007; Hesselbo and Pieńkowski, 2011), there is a paradox that needs to be reconciled for the first step. Indeed the injection of greenhouse gas, either in form of CH_4 or CO_2 cannot induce cooling. Mineralogical examination of the carbonate particles through the first step showed a shift from coccolith-dominated to protodolomite-dominated carbonate possibly recording sea floor temperatures (Hermoso et al., 2012). Hence, there is an uncertainty as to whether this $\delta^{18}O$ shift represents cooling. This interval also corresponds to an episode of seawater acidification and reduced pelagic particle export to the seafloor, at least demonstrated for Sancerre (Hermoso et al., 2012), and in other Mediterranean sections at a longer stratigraphic scale (Trecalli et al., 2012). On the other hand, a burst in volcanism and an accompanying SO_2 emission leading to a cooling of the atmosphere and acidification of ocean may be invoked (Robock, 2000; Prueher and Rea, 2001). Independent temperature estimates, as through generation of reliable TEX_{86} or Δ_{47}-derived SSTs may be envisaged to test this hypothesis. Nevertheless, if a cooling phase preceding the onset of the black shale event at Sancerre proves to be true, this would represent a striking similarity between the T-OAE and the OAE 2 at the Cenomanian–Turonian transition (Voigt et al., 2004).

4.3.2. Second step of the CIE and onset of black shale deposition

At ~348.25 m, the onset of black shale deposition ("Sc 1" *sensu* Hermoso et al., 2013; Fig. 3) coincides with the second step of the negative excursion in $\delta^{13}C$. This level is also marked by a short-lived augmentation in the proportion of kaolinite as seen by an increase in the *K/I + IS* ratio (Fig. 4). This kaolinite peak only persists throughout a portion of the black shale interval "Sc 1". It has to be acknowledged that this transient kaolinite enrichment is only half amplitude compared to long-term changes observed in the *spinatum* and *bifrons* Zones. As this level corresponds to a prominent and sharp change in the lithofacies separating the underlying grey mudstone and the finely laminated black shales at 348.25 m, a lithological effect could be suspected assuming subsequent modification of sedimentation and/or by local diagenetic microenvironement associated with high content of organic matter. However as kaolinite content decreases within the black shale interval, this hypothesis can be ruled out.

This critical level occurred within a pronounced elevation in the $\Delta^{13}C$, possibly indicating increased ambient CO_2 levels. Hermoso et al. (2012) suggested a tipping point in the causal relationship between substantial CO_2 levels and triggering of anoxia. With the development of the first black shale interval, reinforcement in the increase of

atmospheric CO_2 levels, enhanced kaolinite supply and deposition to the basin provide compelling evidence for intensification of greenhouse conditions concomitant from the second step of the negative CIE. This climatic feature is only observed in the first black shale interval "Sc 1" (Fig. 3).

It is also still unresolved whether the 1.5‰ decrease in $\delta^{18}O$ values with the emplacement of black shales is attributable to a warming stage and/or to increased fresh (^{16}O-rich) water to the basin. The osmium-isotope curve generated from the Yorkshire coast by Cohen et al. (2004) may be suggestive for the latter driver for the $\delta^{18}O$ shift. An additional argument indicating sudden acceleration in the continental weathering at this level comes from a pronounced increase in the slope of $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve (McArthur et al., 2000). The decrease of kaolinite abundance to low background values is recorded within "Sc 1". Conversely, $\delta^{18}O$ remained negatively shifted during the same interval, favouring a temperature control on oxygen isotopes. The same remark applies for osmium isotopes, but not for strontium due to much longer residence time.

To date, only a few sections have been documented for their clay content at high-resolution, but there seems to be a hint of kaolinite coeval with the deposition of the early Toarcian black shales (see review by Dera et al., 2009b). Further high-resolution mineralogical studies are required to document the intensity of the continental throughout the T-OAE, particularly for geochemically well-constrained sections. In a recent study on a core material drilled in the NE of the Paris Basin (ANDRA EST 433; Fig. 1), Lézin et al. (2013) have performed a multiproxy palaeoenvironmental study including clay mineralogy for the early Toarcian. They document similar clay assemblage with respect to the Sancerre core material, but the negative CIE is not accompanied by kaolinite enrichment, as it is the case at Sancerre. In the NE of the Paris Basin, the generalised hiatus around the late Pliensbachian–early Toarcian is particularly developed (Hanzo and Espitalié, 1994), and the Schistes carton Formation corresponds to a very condensed interval compared to Sancerre, or to Jet Rock and Bituminous Shales Formations cropping out at the Yorkshire coast (Fig. 1). In the vicinity of the core ANDRA EST 433, a previously-documented Toarcian section, the ANDRA HTM 102 core, showed that the negative CIE is even hardly recognised in NE France (van Breugel et al., 2006). Taking into account the brevity of the kaolinite enrichment episode recognised in this study, it is possible that this event was not preserved in the NE Paris Basin.

4.3.3. Recovery of the CIE

Kaolinite ratios returned to pre-CIE values immediately after the fourth step of the CIE (~347 m; Figs. 3,4). This relationship between the CIE and our climate-sensitive proxy, would indicate that the end of excess ^{12}C was near-instantaneous, probably due to carbon absorption by the oceanic system. The very rapid diminution in kaolinite supply to the basin after the cessation of CH_4/CO_2 emission illustrates that the removal of excess CO_2 from the atmosphere was extremely rapid and that clay mineralogy signature has the ability to record high-frequency variations in the continental weathering, as observed for high-resolution studies (Moiroud et al., 2012). The peak in osmium isotopes also terminates with the most negative $\delta^{13}C_{org}$ values in Yorkshire (Cohen et al., 2004). By contrast, if we take the recovery in $\Delta^{13}C$ as an indicator for the dissolved inorganic carbon levels, namely the pCO_2 of the marine reservoir, it appears that resumed background carbon levels are recorded later, at about 345 m in the core (Fig. 3). This delinking between the atmospheric and oceanic carbon reservoirs may be explained by the very rapid dynamics of the carbon cycle in the atmosphere relative to the latency of the marine reservoir, which owes to the buffering capacity of surface waters.

4.4. Post-CIE changes during the late early Toarcian and middle Toarcian

The aftermath of the carbon cycle perturbation during the *serpentinum* Zone was characterised by persistent greenhouse conditions (Dera et al., 2011). Oxygen isotope ratios, $\Delta^{13}C$, and palynological data confirm a warm climate after the negative CIE, as also recorded at Sancerre. However, there is an ambiguity in our data that show increased $\delta^{18}O$ concomitant with increased $\Delta^{13}C$ in the 345–337 m interval. The kaolinite proportion was stable and minimum. Hence, we cannot infer subsequent intensification of greenhouse after the CIE. Between 345 and 337 m, two major events are revealed: A second black shale interval (termed "Sc 2" in Hermoso et al., 2013; Fig. 3), and an episode of relative sea level rise. The most straightforward explanation may rely on combined effects of increased sea level and increased pCO_2. The latter factor would explain deposition of black shale facies ("Sc 2") forced by elevation in atmospheric CO_2 levels. The lack of a CIE in this interval rules out a second destabilisation of methane hydrates. A volcanically-induced scenario appears to be plausible at this stratigraphic level, as a persistent Karoo–Ferrar activity has been demonstrated for the late *tenuicostatum* Zone (Duncan et al., 1997; Pálfy and Smith, 2000; Jourdan et al., 2008; Moulin et al., 2011). With increased sea level, increased distance of Sancerre from the coast, the effect of fresh water supply and kaolinite input may have been lowered.

The onset of the third black shale interval ("Sc 3" at ~335 m) is recorded with a pronounced and long-term rise in the kaolinite abundance that terminates in the *bifrons* Zone. Such enrichment in kaolinite is observed in adjacent sections in Europe at the top of the *serpentinum* and in the *bifrons* Zones (Dera et al., 2009b). In parallel, both $\Delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ declined through this interval. The sea level rise during this interval that enhanced clay deposition, should favour IS R1 sedimentation, as these clay particles are smaller in comparison to kaolinite. Therefore, higher relative abundance of kaolinite (Fig. 3) is interpreted as more humid and warm conditions for this period, as it is observed at the scale of the eastern Tethyan realm (Dera et al., 2009b). The middle Toarcian has received much less attention than the early Toarcian because it is not associated with any sudden isotopic excursion or with biological extinctions. Existing data, however, seem to indicate warm climate during the *bifrons* Zone (Bailey et al., 2003; Gómez and Arias, 2010; Dera et al., 2011; Gómez and Goy, 2011; Léonide et al., 2012). Radiometric dates of the Karoo–Ferrar LIP, particularly from basalts exposed in the Lesotho region indicate continued volcanic emission during the middle Toarcian (Jourdan et al., 2008; Moulin et al., 2011).

The very argillaceous nature of the Marnes à Bifrons Formation corresponds to the expression of a second and third-order maximum flooding surfaces marking a high sea level state (Guillocheau et al., 2000; Hermoso et al., 2013). Increased kaolinite abundance in the clay fraction in this lithostratigraphic unit may be related to sustained high continental weathering. Bottom water anoxia is indicated by the presence of sediment lamination, probably in a context of Regional OAE (*sensu* McArthur et al., 2008) or post-T-OAE "Mb 1" (Hermoso et al., 2013). The significance of a −2.5‰ negative excursion in the $\delta^{13}C$ at the base of "Mb 1" (327.80 to 324 m) has still to be established, and sought in equivalent levels of other sections.

It may appear somehow contradictory that the putative volcanic event coeval and responsible for "Sc 2" was not accompanied by a negative CIE, whereas this is observed for "Mb 1" (Fig. 3). Refining radiochronological ages for the Lesotho rocks may enable correlating pulses in Karoo–Ferrar activity and the onsets of these black shale intervals. Furthermore, if such a volcanic trigger hypothesis has to be retained, precise petrographic work has to be undertaken to determine the nature of the volcanism. Jourdan et al. (2007) documented silicic magmatism from ~178 Ma, that may coincide with the *bifrons* Zone in the marine record. As noted by Suan et al. (2008), we know that the volcanic context and the provenance of the lava may have consequences on $\delta^{13}C$ of volcanic CO_2 (Deines, 2002). Hence, it may appear plausible that the negative CIE at the base of "Mb 1" (328 m) may have been caused by release of ^{12}C-rich ($\delta^{13}C \sim -25‰$) CO_2 as a response of a change in the source of the magma, or by possible subduction of organic-rich rocks from Lower Jurassic sedimentary formations. Further constraints on

the dynamics of the Karoo–Ferrar activity, together with a modelling effort of the carbon cycle in the future may represent a valuable work on this topic.

5. Conclusions

The perturbation of the carbon cycle ascribed to the negative CIE appears to be an epiphenomenon at the scale of the late Pliensbachian to middle Toarcian interval. Our study highlights the short-lived nature of the CIE-associated perturbation on the continent resulting in enhanced continental weathering, and confirms the near instantaneous response of the climate-sensitive proxies as clays, especially the kaolinite content, or previously-reported osmium isotopes in Yorkshire (Cohen et al., 2004). On a longer timescale, this study corroborates a cooling and arid phase at the end of the Pliensbachian, a relatively cold and dry early Toarcian (disregarding the interval comprising the CIE) and subsequent warm and humid climate associated with post-CIE black shales in the second half part of the *serpentinum* Zone. A methane hydrate release event within successive volcanic episodes from the Karoo–Ferrar activity was likely responsible for cumulative carbon inputs into the atmosphere, subsequently increased the intensity of the continental weathering and black shale deposition for the late Pliensbachian to middle Toarcian interval. Our data bear, however, an ambiguity as to whether a possible transient cooling occurred with the first step of the negative CIE that may be resolved if considering "cooling gases" release from volcanic activity such as SO_2. For the whole late Pliensbachian to middle Toarcian interval, and in particular across the negative CIE, further work is required to be able to interpret $\delta^{18}O$ values in terms of temperature decoupling a possible fresh water supply effect.

Acknowledgements

We thank Ludovic Bruneau (Bourgogne University) for XRD analysis, and Pete Ditchfield (RLAHA Oxford) for running the mass spectrometer. We owe thanks to Fabrice Minoletti (Paris University) for his help in sampling the core, preparing the samples, and for commenting on a previous version of the manuscript. This paper benefited from insightful comments from Pawel Brański, an anonymous reviewer and from Editor Finn Surlyk. We are grateful to the Bureau des Recherches Géologiques et Minières for granting access to the core repository at Orléans. MH was funded by NERC (Postdoctoral fellowship with reference NE/H015523/1).

References

Arthur, M.A., Dean, W.E., Schlanger, S.O., 1985. Variations in the global carbon cycle during the Cretaceous related to climate, volcanism and changes in atmospheric CO_2. In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2: Natural Variations Archean to Present. Geophysical Monograph, 32. American Geophysical Union, Washington, pp. 504–529.

Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., van de Schootbrugge, B., 2003. Paleoceanographic changes of the Late Pliensbachian – Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. Earth Planet. Sci. Lett. 212, 307–320.

Bassoulet, J.P., Elmi, S., Poisson, A., Cecca, F., Bellion, Y., Guiraud, R., Baudin, F., 1993. Middle Toarcian (184–182 Ma). In: Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B. (Eds.), Atlas Tethys Paleoenvironmental Maps. Gauthier-Villards, Paris.

Baudin, F., Herbin, J.P., Bassoullet, J.P., Dercourt, J., Lachkar, G., Manivit, H., Renard, M., 1990. Distribution of organic matter during the Toarcian in the Mediterranean Tethys and Middle East. AAPG Spec. Vol. 6, 73–91.

Bentablo, M., Ruiz Cruz, M.D., Huertas, F.J., Linares, J., 2003. Hydrothermal transformation of kaolinite to illite at 200 and 300 °C. Clay Miner. 38, 161–172.

Bjerrum, C.J., Surlyk, F., Callomon, J.H., Slingerland, R.L., 2001. Numerical paleoceanographic study of the Early Jurassic Transcontinental Laurasian Seaway. Paleoceanography 16, 390–404.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, J.-P., Boiron, M.-C., Landrein, P., 2014. Reconstruction of low burial (<100 °C) in sedimentary basins: a comparison of geothermometer sensitivity in the intracontinental Paris Basin. Mar. Pet. Geol. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.08.019 (in press).

Boulila, S., Galbrun, B., Huret, E., Hinnov, L.A., Rouget, I., Gardin, S., Bartolini, A., 2014. Astronomical calibration of the Toarcian stage: implications for sequence stratigraphy and duration of the Early Toarcian OAE. Earth Planet. Sci. Lett. 386, 98–111.

Brański, P., 2010. Kaolinite peaks in Early Toarcian profiles from the Polish Basin — an inferred record of global warming. Geol. Q. 54, 15–24.

Brański, P., 2012. The mineralogical record of the Early Toarcian stepwise climate changes and other environmental variations (Ciechocinek Formation, Polish Basin). Volumina Jurassica 10, 1–24.

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer-Verlag, Heilderberg (623 pp.).

Chandler, M.A., Rind, D., Ruedy, R., 1992. Paleoclimate during the early jurassic: GCM simulations and the sedimentary record of paleoclimate. Geol. Soc. Am. Bull. 104, 543–559.

Cohen, A.S., Coe, A.L., Harding, S.M., 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO2 by continental weathering. Geology 32, 157–160.

de Graciansky, P.-C., Jacquin, T., Hesselbo, S.P., 1998. The Ligurian cycle: an overview of Lower Jurassic 2nd-order transgressive/regressive facies cycles in western Europe. In: de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication, 60, pp. 467–479.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.-F., Récourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the Northern Paris Basin. Sci. Drill. 3, 138–152.

Deconinck, J.-F., Bernoulli, D., 1991. Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): Implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. Geol. Rundsch. 80, 1–17.

Deconinck, J.-F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., 2003. Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). Int. J. Earth Sci. 92, 255–266.

Deines, P., 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth Sci. Rev. 58, 247–278.

Delavenna, M.-F., Steinberg, M., Trauth, N., Holtzapffel, T., 1989. Influence des cycles eustatiques et de la tectonique synsédimentaire sur la minéralogie du Lias et du Dogger du forage de Sancerre-Couy (Cher). Programme Géologie profonde de la France. C. R. Acad. Sci. 308, 111–116.

Dera, G., Donnadieu, Y., 2012. Modelling evidences for global warming, Arctic seawater freshening, and sluggish oceanic circulation during the Early Toarcian anoxic event. Paleoceanography 27, PA2211.

Dera, G., Pucéat, E., Pellenard, P., Neige, P., Delsate, D., Joachimski, M.M., Reisberg, L., Martinez, M., 2009a. Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: Evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. Earth Planet. Sci. Lett. 286, 198–207.

Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Dommergues, J.-L., 2009b. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 271, 39–51.

Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffont, R., Puceat, E., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Joachimski, M.M., Durlet, C., 2011. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. Geology 39, 215–218.

Disnar, J.R., Le Strat, P., Farjanel, G., Fikri, A., 1996. Sedimentation de la matière organique dans le nord-est du Bassin de Paris : conséquences sur le dépôt des argilites carbonées du Toarcien inférieur. Chem. Geol. 131, 15–35.

Duncan, R.A., Hooper, P.R., Rehacek, J., Marsh, J.S., Duncan, A.R., 1997. The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. J. Geophys. Res. 102, 18127.

Freeman, K.H., Hayes, J.M., 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels. Glob. Biogeochem. Cycles 6, 185–198.

Gibbs, R.J., 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. J. Sediment. Petrol. 47, 237–243.

Gill, B.C., Lyons, T.W., Jenkyns, H.C., 2011. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event. Earth Planet. Sci. Lett. 312, 484–496.

Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2008. Platform-induced clay–mineral fractionation along a northern Tethyan basin–platform transect: implications for the interpretation of Early Cretaceous climate change (Late Hauterivian–Early Aptian). Cretac. Res. 29, 830–847.

Gómez, J.J., Arias, C., 2010. Rapid warming and ostracods mass extinction at the Lower Toarcian (Jurassic) of central Spain. Mar. Micropaleontol. 74, 119–135.

Gómez, J.J., Goy, A., 2011. Warming-driven mass extinction in the Early Toarcian (Early Jurassic) of northern and central Spain. Correlation with other time-equivalent European sections. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 306, 176–195.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Braulta, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garciboura, J.P., Gaulier, J.M., Gaumet, F., Grosdo, B., Franck Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodin. Acta 13, 189–245.

Hallam, A., 2001. A review of the broad pattern of Jurassic sea-level changes and their possible causes in the light of current knowledge. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 167, 23–37.

Hanzo, M., Espitalié, J., 1994. Relationship between organic matter and sedimentation in the Lias of Lorraine (France). Special Publication of the European Association of Petroleum Geoscientists, 4, pp. 121–136.

Hermoso, M., Le Callonnec, L., Minoletti, F., Renard, M., Hesselbo, S.P., 2009a. Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). Earth Planet. Sci. Lett. 277, 194–203.

Hermoso, M., Minoletti, F., Le Callonnec, L., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Rickaby, R.E.M., Renard, M., de Rafélis, M., Emmanuel, L., 2009b. Global and local forcing of Early Toarcian seawater chemistry: a comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins). Paleoceanography 24, 1–15.

Hermoso, M., Minoletti, F., Rickaby, R.E.M., Hesselbo, S.P., Baudin, F., Jenkyns, H.C., 2012. Dynamics of a stepped carbon-isotope excursion: ultra high-resolution study of Early Toarcian environmental change. Earth Planet. Sci. Lett. 319, 45–54.
Hermoso, M., Minoletti, F., Pellenard, P., 2013. Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. Clim. Past 9, 2703–2712.
Hesselbo, S.P., Pieńkowski, G., 2011. Stepwise atmospheric carbon-isotope excursion during the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic, Polish Basin). Earth Planet. Sci. Lett. 301, 365–372.
Hesselbo, S., Grocke, D., Jenkyns, H., Bjerrum, C., Farrimond, P., Morgans Bell, H.S., Green, O., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. Nature 406, 392–395.
Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Duarte, L.V., Oliveira, L.C.V., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). Earth Planet. Sci. Lett. 253, 455–470.
Hesselbo, S.P., Deconinck, J.-F., Huggett, J.M., Morgans-Bell, H.S., 2009. Late Jurassic palaeoclimatic change from clay mineralogy and gamma-ray spectrometry of the Kimmeridge Clay, Dorset, UK. J. Geol. Soc. 166, 1123–1133.
Hollander, D.J., Bessereau, G., Belin, S., Huc, A.Y., Houzay, J.P., 1991. Organic matter in the early Toarcian shales, Paris Basin, France: a response to environmental changes. Rev. Inst. Fr. Pétr. 46, 543–562.
Jenkyns, H., 2003. Evidence for rapid climate change in the Mesozoic–Palaeogene greenhouse world. Philos. Trans. R. Soc. 361, 1885–1916.
Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. Geochem. Geophys. Geosyst. 11, 1–30.
Jenkyns, H.C., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., 2001. Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. Paleoceanography 16, 593–603.
Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. Am. J. Sci. 301, 112–149.
Jourdan, F., Féraud, G., Bertrand, H., Watkeys, M., Renne, P.R., 2007. Distinct brief major events in the Karoo large igneous province clarified by new 40Ar/39Ar ages on the Lesotho basalts. Lithos 98, 195–209.
Jourdan, F., Féraud, G., Bertrand, H., Watkeys, M.K., Renne, P.R., 2008. The 40 Ar/39 Ar ages of the sill complex of the Karoo large igneous province: implications for the Pliensbachian–Toarcian climate change. Geochem. Geophys. Geosyst. 9, Q06009.
Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., 2005. Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. Nature 437, 396–399.
Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabere, A., Meunier, A., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. Clay Miner. 37, 1–22.
Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., Drits, V.A., 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. Am. J. Sci. 309, 476–516.
Léonide, P., Floquet, M., Durlet, C., Baudin, F., Pittet, B., Lécuyer, C., 2012. Drowning of a carbonate platform as a precursor stage of the Early Toarcian global anoxic event (Southern Provence sub-Basin, South-east France). Sedimentology 59, 156–184.
Lézin, C., Andreu, B., Pellenard, P., Bouchez, J.-L., Emmanuel, L., Fauré, P., Landrein, P., 2013. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. Chem. Geol. 341, 1–15.
Lorenz, J., Gély, J.-P., 1994. Interprétation séquentielle du Jurassique inférieur et moyen du Sud du Bassin Parisien a partir des corrélations diagraphiques calées sur le forage de Couy (Cher, France). Geobios 27, 597–604.
Lu, Z., Jenkyns, H.C., Rickaby, R.E.M., 2010. Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events. Geology 38, 1107–1110.
Mailliot, S., Mattioli, E., Guex, J., Pittet, B., 2006. The Early Toarcian anoxia, a synchronous event in the Western Tethys? An approach by quantitative biochronology (Unitary Associations), applied on calcareous nannofossils. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 240, 562–586.
Mantovani, M., Escudero, A., Becerro, A.I., 2010. Effect of pressure on kaolinite illitization. Appl. Clay Sci. 50, 342–347.
McArthur, J.M., Donovan, D.T., Thirlwall, M.F., Fouke, B.W., 2000. Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures. Earth Planet. Sci. Lett. 179, 269–285.
McArthur, J.M., Algeo, T.J., van de Schootbrugge, B., Li, Q., Howarth, R.J., 2008. Basinal restriction, black shales, Re–Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. Paleoceanography 23, PA4217.
McElwain, J.C., Wade-Murphy, J., Hesselbo, S.P., 2005. Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. Nature 435, 479–482.
Ménétrier, C., Élie, M., Martinez, L., Le, A., 2005. Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques. Compt. Rendus Geosci. 337, 1323–1330.
Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., 2012. High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). Sediment. Geol. 282, 336–346.
Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of 679 Clay Minerals. Oxford University Press, New York (400 pp.).
Moulin, M., Fluteau, F., Courtillot, V., Marsh, J., Delpech, G., Quidelleur, X., Gérard, M., Jay, A.E., 2011. An attempt to constrain the age, duration, and eruptive history of the Karoo flood basalt: Naude's Nek section (South Africa). J. Geophys. Res. 116, 1–27.
Newton, R.J., Reeves, E.P., Kafousia, N., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., Sha, J.-G., 2010. Low marine sulfate concentrations and the isolation of the European epicontinental sea during the Early Jurassic. Geology 39, 7–10.
Pálfy, J., Smith, P.L., 2000. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo–Ferrar flood basalt volcanism. Geology 28, 747–750.
Pearce, C.R., Cohen, A.S., Coe, A.L., Burton, K.W., 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. Geology 36, 231–234.
Pellenard, P., Deconinck, J.-F., 2006. Mineralogical variability of Callovo–Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. Compt. Rendus Geosci. 338, 854–866.
Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.2. Available online: http://servermac.geologie.uni-frankfurt.de/Rainer.html.
Prueher, L.M., Rea, D.K., 2001. Volcanic triggering of late Pliocene glaciation: evidence from the flux of volcanic glass and ice-rafted debris to the North Pacific Ocean. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 173, 215–230.
Raucsik, B., Varga, A., 2008. Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: an evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 265, 1–13.
Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1984. Periodicity of extinctions in the geologic past. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 81, 801–805.
Robock, A., 2000. Volcanic eruptions and climate. Rev. Geophys. 38, 191–219.
Röhl, H.-J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A., Schwark, L., 2001. The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 165, 27–52.
Rosales, I., Quesada, S., Robles, S., 2004. Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque–Cantabrian basin, northern Spain. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 203, 253–275.
Sælen, G., Doyle, P., Talbot, M.R., 1996. Stable-isotope analyses of belemnite rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: surface water conditions during deposition of a marine black shale. Palaios 11, 97–117.
Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L., Mailliot, S., 2008. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. Earth Planet. Sci. Lett. 267, 666–679.
Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Lécuyer, C., Suchéras-Marx, B., Vítor, L., Philippe, M., Reggiani, L., Martineau, F., Duarte, L.V., 2010. Secular environmental precursors to Early Toarcian (Jurassic) extreme climate changes. Earth Planet. Sci. Lett. 290, 448–458.
Suan, G., Rulleau, L., Mattioli, E., Suchéras-Marx, B., Rousselle, B., Pittet, B., Vincent, P., Martin, J.E., Léna, A., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., 2013. Palaeoenvironmental significance of Toarcian black shales and event deposits from southern Beaujolais, France. Geol. Mag. 150, 728–742.
Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. Earth Sci. Rev. 49, 201–221.
Trecalli, A., Spangenberg, J., Adatte, T., Föllmi, K.B., Parente, M., 2012. Carbonate platform evidence of ocean acidification at the onset of the early Toarcian oceanic anoxic event. Earth Planet. Sci. Lett. 357, 214–225.
Van Breugel, Y. Van, Baas, M., Schouten, S., Mattioli, E., Damste, J.S.S., 2006. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: constraints on recycling of respired CO_2 as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. Paleoceanography 21, 1–8.
Van de Schootbrugge, B., McArthur, J.M., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Wright, J.D., Miller, K.G., 2005. Toarcian oceanic anoxic event: An assessment of global causes using belemnite C isotope records. Paleoceanography 20, PA3008.
Voigt, S., Gale, A.S., Flögel, S., 2004. Midlatitude shelf seas in the Cenomanian–Turonian greenhouse world: temperature evolution and North Atlantic circulation. Paleoceanography 19, PA4020.

VOLUMINA JURASSICA, 2014, XII (1): 1–44

Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

Pierre PELLENARD[1], Dominique FORTWENGLER[1], Didier MARCHAND[1], Jacques THIERRY[1], Annachiara BARTOLINI[2], Slah BOULILA[3], Pierre-Yves COLLIN[1], Raymond ENAY[4], Bruno GALBRUN[3], Silvia GARDIN[5], Vincent HUAULT[6], Emilia HURET[7], Mathieu MARTINEZ[8], Carmela CHATEAU SMITH[9]

Key words: Callovian-Oxfordian boundary, biostratigraphy, ammonites, dinoflagellate cysts, calcareous nannofossils, cyclostratigraphy, chemostratigraphy.

Abstract. An integrated biostratigraphic approach, based on ammonites, calcareous nannofossils, dinoflagellates, combined with sedimentology, carbon-isotope and physical stratigraphy, is proposed for the Subalpine Basin (Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections). Within the expanded marl deposits of the Terres Noires Fm., the Callovian-Oxfordian boundary is particularly well defined by ammonite taxa from different families (*i.e.* Cardioceratidae, Oppeliidae, Aspidoceratidae and Perisphinctidae), calcareous nannoplankton (first occurrence of large-sized *Stephanolithion bigotii*) and dinoflagellate cysts (first occurrence of *Wanaea fimbriata*). This precise biostratigraphy and diversity of ammonites permit long-range correlations with Boreal and Pacific domains. The exceptional outcrop conditions and continuous sedimentation allow high-resolution chemostratigraphy and cyclostratigraphy to be used. Variations of the $\delta^{13}C$ record (1.5‰ increase during the Lamberti Zone), consistent with data from other sections of the Subalpine Basin and with the Paris Basin, provide additional markers to characterise the Callovian-Oxfordian boundary. Promising results from cyclostratigraphy should serve to constrain the duration of biostratigraphic units and thus improve the Late Jurassic Geologic Time Scale. Comparisons are made with the two other candidates for an Oxfordian GSSP, Redcliff Point (UK) and Dubki (Russian Platform). Finally, the advantages of the Subalpine Basin sections support the proposal of Thuoux as a suitable GSSP candidate for the base of the Oxfordian Stage.

[1] UMR CNRS 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France;
e-mail: pierre.pellenard@u-bourgogne.fr; corresponding author.

[2] Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS7207 CR2P «Centre de recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements», France.

[3] Université Paris 6, UMR CNRS7193 ISTeP «Institut des Sciences de la Terre-Paris», Paris, France.

[4] Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France.

[5] Université Paris 6, UMR CNRS7207 CR2P «Centre de recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements», Paris, France.

[6] UMR CNRS 7359 Géoressources, Université de Lorraine, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France.

[7] ANDRA, Parc de la Croix-Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France.

[8] UMR CNRS/Total/UPPA 5150, Université de Pau-Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau cedex.

[9] UFR SVTE, Université de Bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France.

INTRODUCTION

In Western European basins, the Callovian-Oxfordian transition is frequently marked by hiatuses or condensed levels. The scarcity of available ammonite-rich continuous sedimentary successions, which would allow precise ammonite biostratigraphy and integration of ammonite taxa from various palaeobiogeographic provinces, renders difficult the choice of a reliable section to define a Global boundary Stratotype Section and Point (GSSP) for the Middle-Late Jurassic transition. Among the possibilities are 1) the Subalpine Basin (SE France), where the Callovian-Oxfordian boundary is well identified and characterised in the expanded Terres Noires Formation (Fortwengler *et al*., 1997), and 2) the Oxford Clay Formation in Dorset (England), where more condensed sections show all the biohorizons bracketing the boundary (Page, 2004). In this context, the Savournon and Thuoux sections in the Subalpine Basin were proposed some years ago as potential candidates for the Callovian–Oxfordian GSSP, as the result of several meetings organised from 1993 in the Subalpine Basin, by the Groupe Français d'Étude du Jurassique (GFEJ), the Oxfordian Working Group (OWG) and the International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (ISJS; Enay, Meléndez, 1984; Atrops *et al*., 1993; Atrops, Meléndez, 1994). Nevertheless, since then, no official decision about the Oxfordian GSSP has been taken (Meléndez, 2003; 2004). The Redcliff Point/Ham Cliff section in Dorset (UK) was first proposed as an alternative (Page *et al*., 2009a, b) and, more recently, a new section on the Russian Platform at Dubki has also been proposed as a potential candidate (Kiselev *et al*., 2013). Here, we present recent palaeontological and other stratigraphic investigations at Thuoux in the Subalpine Basin, to propose this section as a candidate for the Oxfordian GSSP, with complementary information from a nearby section at Saint-Pierre d'Argençon, in confirmation of the initial studies (Fortwengler, Marchand, 1994a–d; Fortwengler *et al*., 1997; Fortwengler *et al*., 2012; Fortwengler *et al*., 2013; Pellenard, 2013; Pellenard *et al*., 2014b).

The Subalpine Basin is part of the Submediterranean palaeobiogeographic province. The Terres Noires Fm. is biostratigraphically subdivided, using the ammonite zonal scheme established for this faunal province (Thierry *et al*., 1997; Cariou *et al*., 1997). However, the ammonite associations are also rich in cardioceratids, characteristic of the Subboreal Province (Marchand *et al*., 1990). Both zonal schemes are thus applicable, enhancing the correlations between the two faunal realms, and providing maximum precision for the relative age determination of the sedimentary units.

Although well-preserved ammonites are abundant in the Terres Noires Fm., where they greatly exceed other fossil macroinvertebrates (*e.g.* belemnites and brachiopods), several microfossil groups (calcareous nannofossils, dinoflagellates, spores and pollen, foraminifers and ostracods) provide additional biostratigraphic data.

Biostratigraphic, sedimentological and tectonic aspects of the Middle-Late Jurassic transition have been studied, over several decades, in numerous well-exposed outcrops in the Diois, Baronnies and the Buëch Valley (Artru, 1972; Tribovillard, 1989; Dardeau *et al*., 1994; Graciansky *et al*., 1999; Fortwengler, Marchand, 1994a–d; Fortwengler *et al*., 1997; Pellenard, 2003). In many sections of this domain, abundant, characteristic, well-preserved ammonites provide an accurate biostratigraphy. The Callovian-Oxfordian boundary is especially well exposed at the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections, where all ammonite biohorizons and subzones of the uppermost Callovian Lamberti and basal Oxfordian Mariae zones can be clearly identified (Fortwengler *et al*., 2012). New investigations were recently performed on these sections, across the Callovian-Oxfordian boundary, with precise facies analyses, nannofossil and dinoflagellate/palynomorph determination, clay mineralogy, geophysical measurements (*i.e.* field gamma-ray spectrometry and magnetic susceptibility) and geochemical analyses (Pellenard, Deconinck, 2006; Courtinat, 2006; Boulila *et al*., 2008, 2010; Giraud *et al*., 2009; Pellenard *et al.*, 2014c).

Here we summarise and integrate the recently obtained stratigraphic information for both the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections, and support the proposal that the first of them be the GSSP for the base of the Oxfordian stage.

GEOGRAPHIC AND GEOLOGICAL SETTINGS

During the Jurassic, the Subalpine Basin (SE France) formed part of the External Alpine Realm or Dauphinois Realm (Baudrimont, Dubois, 1977; Dubois, Delfaud, 1989). Four areas, defined geographically and tectonically, can be recognised within this basin (Fig. 1): 1) the Vivaro-Cevenol Platform, to the south of the French Massif Central, is the maximum western extent of the Subalpine Basin; 2) the Provençal Platform, including the Digne and Castellane arcs, is on the south-eastern margin; 3) the Subalpine Range, including the Chartreuse and Vercors ranges, lies to the north; 4) the Diois, the Baronnies and the Buëch Valley form the central part of the Subalpine Basin.

From the Late Bajocian to the Middle Oxfordian, the Subalpine Basin was strongly subsident, opening eastwards on to the Tethys Ocean through the Ligurian Trough (Enay *et al*., 1980; Thierry, Cariou, 1980; Thierry *et al.*, 2000). It was bordered by carbonate platforms throughout the Callovian and Oxfordian (Elmi *et al*., 1984; Enay *et al*.,

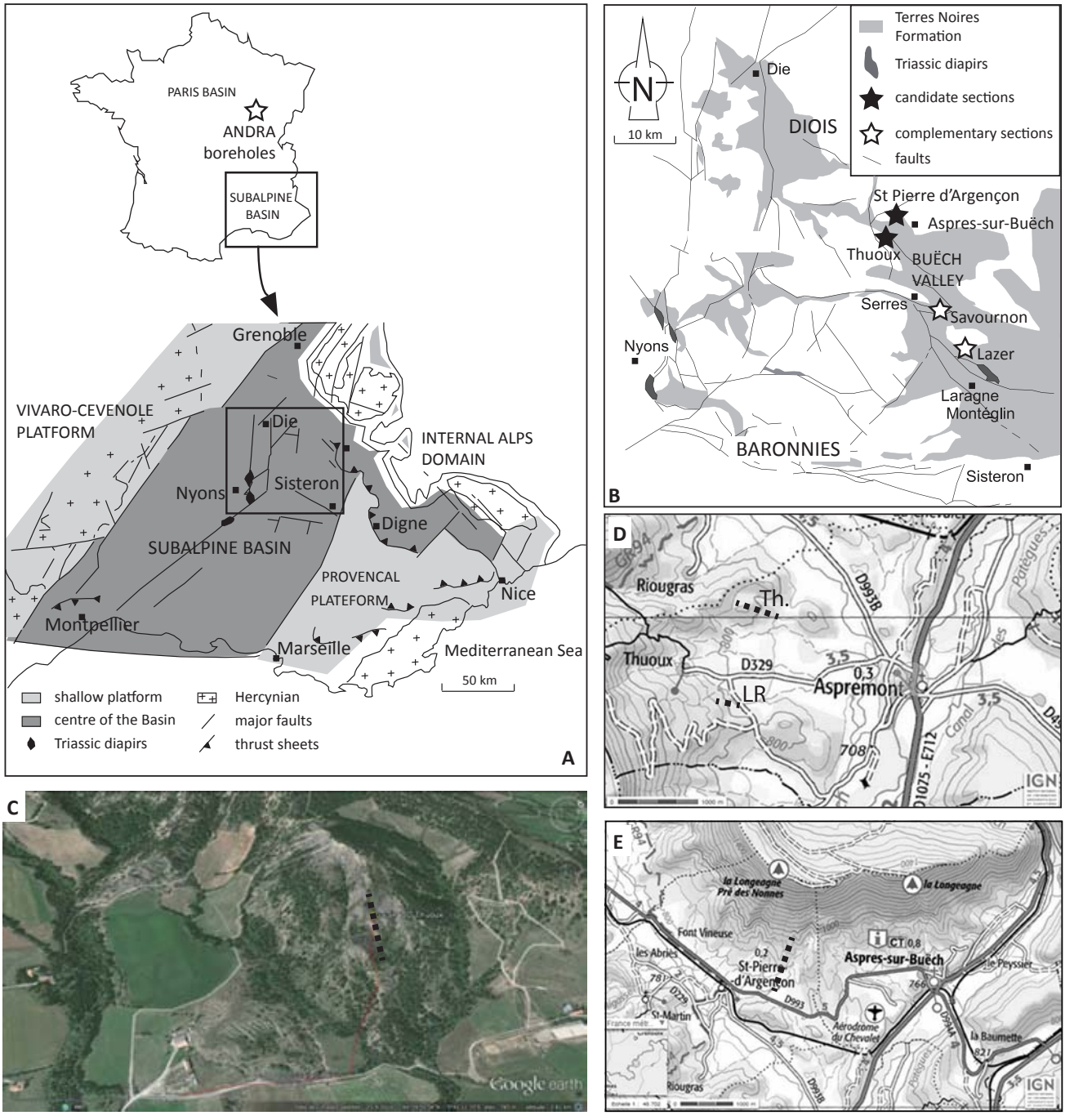


Fig. 1. A. The Subalpine Basin in SE France and the Andra boreholes in the eastern Paris Basin. **B.** Detail of the eastern part of the Subalpine Basin showing location of the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections, with two other complementary sections, Savournon and Lazer. **C.** Aerial photograph of the Thuoux outcrop. The section studied corresponds to the dashed black line, the coordinates of the Callovian-Oxfordian boundary are 44º30´0.84˝N, 5º42´13.05˝E (Image © 2014 DigitalGlobe Google Earth). **D.** The Thuoux section (Th.) and neighbouring section Les Richiers (LR; dashed black lines), a complementary section nearby, where abundant ammonites have been collected (see plate 5). **E.** The Saint-Pierre d'Argençon section (dashed black line)

1984; Atrops, 1994; Graciansky *et al*., 1999). Fine detrital sediments were continuously deposited in this very subsident basin, implying a high sedimentation rate. These marl deposits, known as the Terres Noires Fm., are up to 2000 m thick in the central part of the Subalpine Basin (Artru, 1972; Fortwengler, 1989; Tribovillard, 1989; Graciansky *et al*., 1999; Pellenard, 2003). On the basin margins, the Terres Noires Fm. is only a few hundreds or tens of metres thick, and may be absent from ridges and shoals.

Of the many easily accessible outcrops in the Subalpine Basin where the Terres Noires Fm. is present, only a few are suitable for high-resolution biostratigraphic investigation. In the eastern Diois and in the Baronnies, the *lamberti* and *paucicostatum* biohorizons, below and above the Callovian-Oxfordian boundary, contain either few characteristic fossils, or fossils that are not well preserved. The sections in the east (Gap/Embrun) have a poor fossil record, with some hiatuses, and the Jurassic sediments have been strongly affected by Alpine metamorphism (Artru, 1972). The sections near the margins of the basin (La Voulte-sur-Rhône on the Vivaro-Cevenol Platform, and Vauvenargues on the Provençal Platform) can be used to provide supplementary material, despite many hiatuses within the Callovian-Oxfordian succession (Elmi, 1967; Graciansky *et al.*, 1999; Charbonnier, 2007).

The section selected as a GSSP candidate is in the River Buëch Valley, between Aspres-sur-Buëch and Sisteron (Fig. 1). Here, the Terres Noires Fm. is very rich in well-preserved ammonites, and is particularly extensive, with no disconformities, major faults or hiatuses. Two sections, Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon, have recently been investigated in detail: Thuoux is proposed as the stratotype section for the potential Callovian-Oxfordian GSSP, while Saint-Pierre d'Argençon, where the lithological and faunal successions are close and consistent with data from the Thuoux and Savournon outcrops (Fortwengler *et al.*, 1997; 2012), could be an auxiliary section. The Saint-Pierre d'Argençon section was recently used for a precise orbital calibration of the Oxfordian, on the basis of the magnetic susceptibility signal (Boulila *et al.*, 2008, 2010; Gradstein *et al*., 2012).

MATERIAL AND METHODS

For both the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections, a detailed lithological succession has been documented, including all aligned calcareous nodules and calcareous or indurated marly beds, which act as key markers. All specimens and samples collected from the sections have been precisely recorded on the logs.

AMMONITES

Hundreds of ammonites have been collected over a period of many years (mainly by DF and DM), in the Terres Noires Fm., leading to the identification of a series of faunal levels from the Athleta Zone to the Plicatilis Zone (Levels 1 to 14). Levels define the smallest units recognisable in the field by their facies and faunal assemblages, and are well identified throughout the Subalpine Basin (Fortwengler, 1989; Fortwengler, Marchand, 1991; Fortwengler, Marchand, 1994a–d; Fortwengler *et al*., 1997; Fortwengler *et al*., 2012). Each level can be anchored to the relevant biostratigraphic reference framework of the Submediterranean Domain (Thierry *et al*., 1997; Cariou *et al*., 1997).

In the Terres Noires Fm., the presence of characteristic ammonite species, recording the majority of the zones, subzones and biohorizons defined for the Submediterranean Realm, yields a precise zonal scheme. In this paper, biohorizons are recognised as infrazonal biostratigraphic units, characterised either by a faunal assemblage or the occurrence of an index-species, following the successive definitions and improvements classically proposed by several authors (Gabilly, 1976; Callomon, 1984; Page, 1995; Thierry, Galeotti, *in* Galeotti, Rey, 2008; Rogov *et al*., 2012). Therefore, in this paper, a biohorizon, or infrazonal biostratigaphic unit, may encompass one or more "Levels".

NANNOFOSSILS AND PALYNOMORPHS

The same set of samples, collected at moderate to very high resolution, was used for both nannofossil and palynomorph investigations, and magnetic susceptibility (MS) and geochemical analyses. Calcareous nannofossils were investigated in smear slides, with an optical microscope at a magnification of ×1250. Palynological investigation on the Thuoux section focused on a series of samples crossing the Callovian-Oxfordian boundary, from Th150 (at 21.85 m) to Th290 (at 34.15 m). These samples were subjected to standard hydrochloric and hydrofluoric acid digestion. They all provided rich assemblages of dinoflagellate cysts, spores, pollen, acritarchs, foraminifer linings and abundant dark charcoal particles. For each sample, at least 200 dinoflagellate cysts were counted (up to 400 for the most productive levels).

FIELD GAMMA-RAY SPECTROMETRY (GRS)

Field gamma-ray spectrometry (GRS) data were measured *in situ*, with a 12cm step resolution, using both Exploranium GR-320 and SatisGeo GS-512 spectrometers,

equipped with a ^{137}Cs reference source. The same methodology was used for both instruments: the detector was placed against a cleaned and smoothed outcrop surface, with an acquisition time of 1 minute. Reproducibility was assessed by measuring the same spot 30 times. Replicates are normally distributed (Shapiro-Wilk test: $p = 0.235$), with a standard deviation of approximately 5%, confirming the appropriateness of a 1 minute acquisition time.

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY (MS)

High resolution sampling (8 cm step) was carried out on the two sections. Samples collected were measured in the laboratory for magnetic susceptibility (MS) with a Kappabridge MFK-1 susceptometer. Each sample was measured three times, and the mean of these values is reported after weight normalisation. The standard deviation of the analytical error associated with the MS measurements, based on triplicate analyses, is $0.0091 \cdot 10^{-8}$ m^3/kg.

ISOTOPE GEOCHEMISTRY

Stable isotope (carbon and oxygen) analyses of bulk carbonate were performed on 100 samples from Thuoux at the Isotopic Mass Spectrometry Service (SSMIM) of the National Museum of Natural History (MNHN, Paris, France). Values for $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values were measured in a Delta V Advantage (Thermo Fischer Scientific) isotope ratio gas mass spectrometer, directly coupled to a Kiel IV automatic carbonate preparation device (reaction at 70 °C under vacuum) and calibrated via NIST 19 to the VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) scale. The overall precision of the measurement was greater than 0.03‰ for carbon and 0.04‰ for oxygen, and the reproducibility of replicated standards was better than ±0.1‰ for both $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$.

Additional isotope analyses ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) were performed on: *i*) bulk carbonate from Propriac-Beauvoisin and Thuoux, and *ii*) belemnite rostra ($n = 10$) from seven sections in the Subalpine Basin (Propriac-Beauvoisin, Savournon, Saint-Geniez, Ribiers, Sahune, Rottier and La Voulte-sur-Rhône) at the Biogéosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). Polished rostra were investigated using cathodoluminescence microscopy (8200MKII Technosyn cathodoluminescence coupled to an Olympus microscope, Biogéosciences, University of Burgundy) and Scanning Electron Microscope (JEOL JSM 7600F equipped with EDS Oxford link EXL II and WDS Oxford link, platform ARCEN, ICB, University of Burgundy). Luminescent and non-luminescent areas of belemnite rostra were accurately mapped, so as to sample only the non-luminescent parts of the shells for stable isotope analysis. The calcite powders were reacted with 100% phosphoric acid at 90°C, using a Multiprep carbonate preparation line connected to an Isoprime mass spectrometer. Oxygen isotope compositions are reported in the delta notation relative to V-PDB in per mil, by assigning a $\delta^{13}C$ value of +1.95‰ and a $\delta^{18}O$ value of –2.20‰ to NBS19. Reproducibility was checked by replicate analyses of laboratory standards and is better than ±0.08‰ (1σ) for oxygen isotopes and ±0.04‰ (1σ) for carbon isotopes.

CYCLOSTRATIGRAPHY

The cyclical fluctuations observed at Thuoux were investigated using spectral analyses to better constrain their origin. Prior to spectral analyses, the linear trend of the series was removed and the residuals were normalised (average = 0; standard deviation = 1). The multitaper method was used on the series to calculate the sedimentary periods, applying three 2π-tapers (2π-MTM; Thomson, 1982, 1990). Time-Frequency Weighted Fast Fourier Transforms (T-F WFFTs) were applied to detect changes in the expression of the sedimentary period throughout the series (*e.g.* Martinez *et al.*, 2013; Matys Grygar *et al.*, 2014). The procedure consists in dividing the GRS series into 247 intervals of 15 m, separated from each other by 0.12 m. Each interval is then weighted by one Slepian sequence and treated by applying a Fast Fourier Transform. The interpretation of the GRS cycles in terms of orbital forcing was performed by comparing the ratios between the observed frequencies and frequencies of the Earth's orbital parameters calculated in the last astronomical solutions (Laskar *et al.*, 2004, 2011).

TERRES NOIRES FORMATION LITHOLOGY AND FACIES

Terres Noires Fm. deposits are dominated by clayey and silty calcareous marls, often with aligned calcareous nodules, some limestone beds and calcareous bundles. In the Upper Callovian and at the base of the Lower Oxfordian, small, dark grey to chocolate-brown nodules are aligned in beds. Above, the marls contain beds of aligned cream-coloured nodules and larger, flatter, rust-coloured nodules, containing fine laminations interpreted as distal tempestites (Pellenard, 2003). The top of the Terres Noires Fm. contains beds of aligned red nodules, and the marl deposits are more and more calcareous, gradually becoming true marl/limestone alternations (Argovian facies). Marl deposits are com-

posed of carbonate (30%) and a mixture of silt (mainly detrital quartz) and clay. Clay assemblages are relatively homogeneous, with iron-rich chlorite (15–20%), illite (35–50%), R1 illite-smectite mixed-layer minerals (25–50%), and kaolinite (10%; Pellenard, 2003; Pellenard, Deconinck, 2006). Several thin bentonites (weathered volcanic ash layers) have been identified, interbedded with the marl, thus allowing correlations between the Subalpine Basin and the Paris Basin (Pellenard *et al.*, 2003; Pellenard, Deconinck, 2006). Clay mineralogy reveals the overprint of weak burial diagenesis on the sediment, consistent with: *i*) the nature of the detrital and authigenic illite-smectite mixed-layers, *ii*) the Tmax of the organic matter, around 450°C, and *iii*) the fluid inclusion study, suggesting that temperatures never exceeded 120–150°C during maximal burial (Barlier *et al.*, 1974; Guilhaumou *et al*., 1996; Pellenard, Deconinck, 2006).

The precise definition of each ammonite biohorizon within these biostratigraphic frameworks is proposed in the ammonite biostratigraphy section, which follows the detailed descriptions of each section, Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon.

THUOUX SECTION (Figs 2 and 3)

In the Thuoux section, the boundary between the Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, and the Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, is clearly and precisely located at the boundary

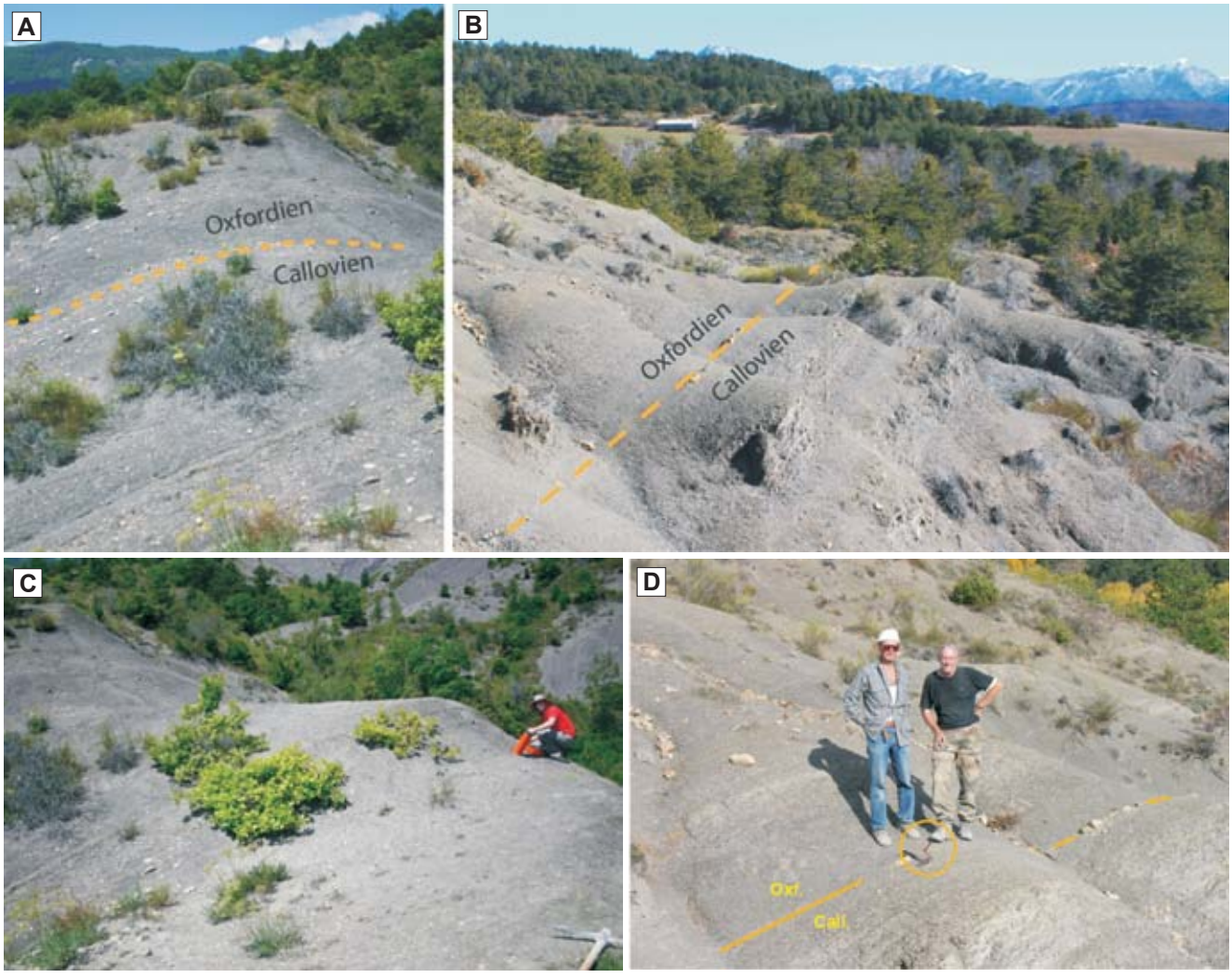


Fig. 2. Photographs of the Callovian-Oxfordian boundary in the Subalpine Basin

A. The position of the Callovian-Oxfordian boundary at Thuoux. **B.** The position of the Callovian-Oxfordian boundary at Saint-Pierre d'Argençon. **C.** Typical outcrop conditions for high-resolution gamma-ray spectrometry measurements at Thuoux. **D.** Detail of the Callovian-Oxfordian boundary at Saint-Pierre d'Argençon.

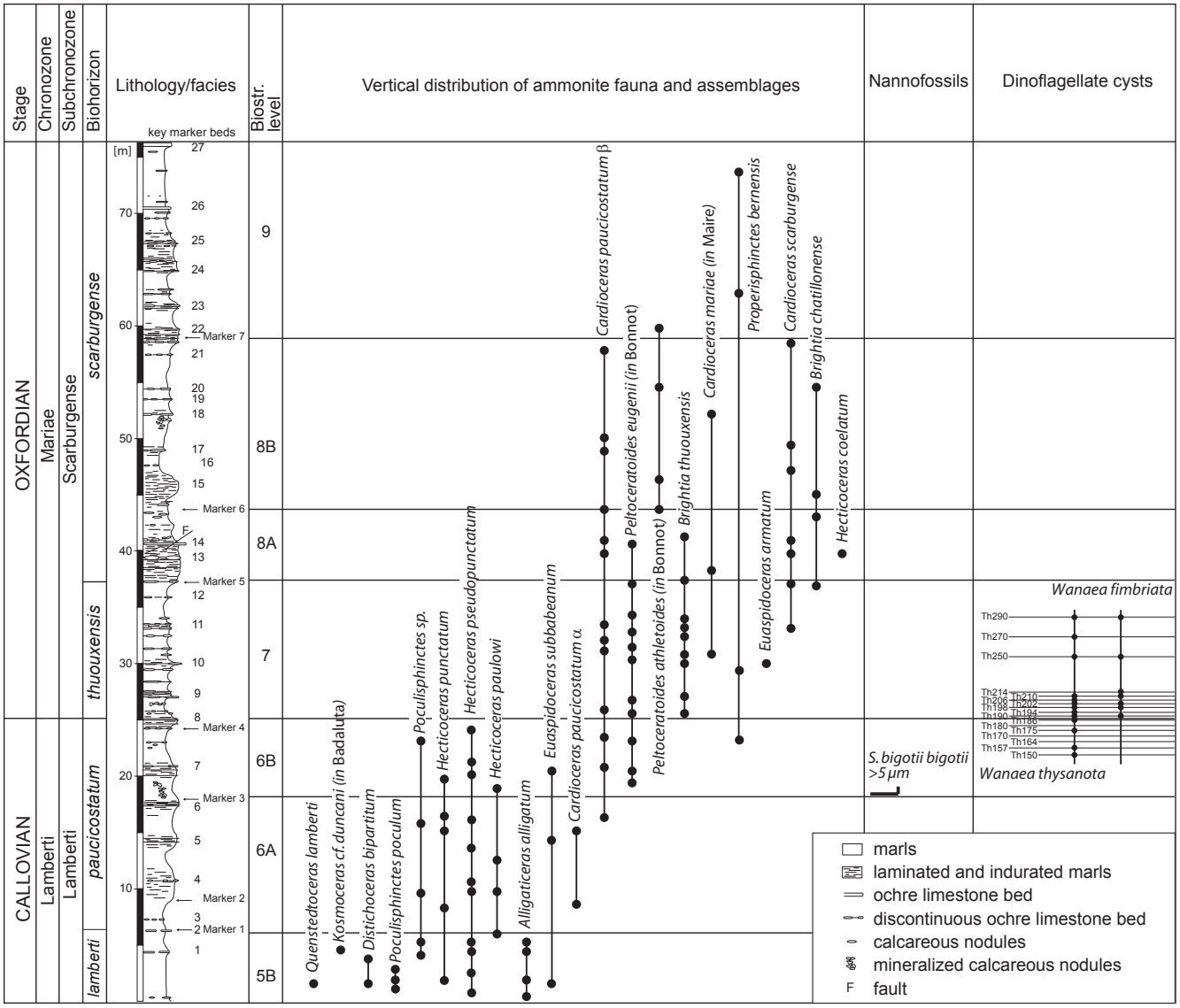


Fig. 3. Detailed lithology, biostratigraphy and distribution of ammonite fauna, calcareous nannofossils and dinoflagellate cysts, for the Thuoux section

between Level 6B and Level 7 (Fortwengler, 1989; Fortwengler, Marchand, 1994d; Fortwengler *et al*., 1997, 2012). Only the interval encompassing the Callovian-Oxfordian boundary (from Level 5B to Level 10A), is described here, with around 80 m of marly sediments, from the late Upper Callovian (Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon) to the base of the Lower Oxfordian (Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon, Figs 2 and 3):

Level 5B: around 9 m of dark grey marl, with some grey calcareous nodules, occasionally large and platy; Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon.

Level 6: around 17 m of softish, grey marl, with small grey nodules and thin, harder clayey limestone intercalations. The progressive transition between the upper part of Level 5B and Level 6 is marked by more frequent thin calcareous levels. Calcareous mineralised concretions are abundant in the upper part of Level 6, which can be divided into Level 6A (11 m) and Level 6B (6 m); Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon.

Level 7: around 13 m of yellowish grey marl with numerous intercalations of aligned rust-to-ochre large platy nodules at the base, particularly rich in ammonites; Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon.

Level 8A: around 6 m of marl, starting with 3 m of more calcareous marl. This level also contains aligned large rust-to-ochre coloured lenticular platy nodules, with laminae interpreted as distal tempestite storm deposits, and erosional surfaces; Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon.

Level 8B: after another 3 m of more calcareous marl, around 13 m of fairly homogeneous marl, with calcareous mineralised concretions; pyritous nodules are interbedded in soft marl at the top; Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon.

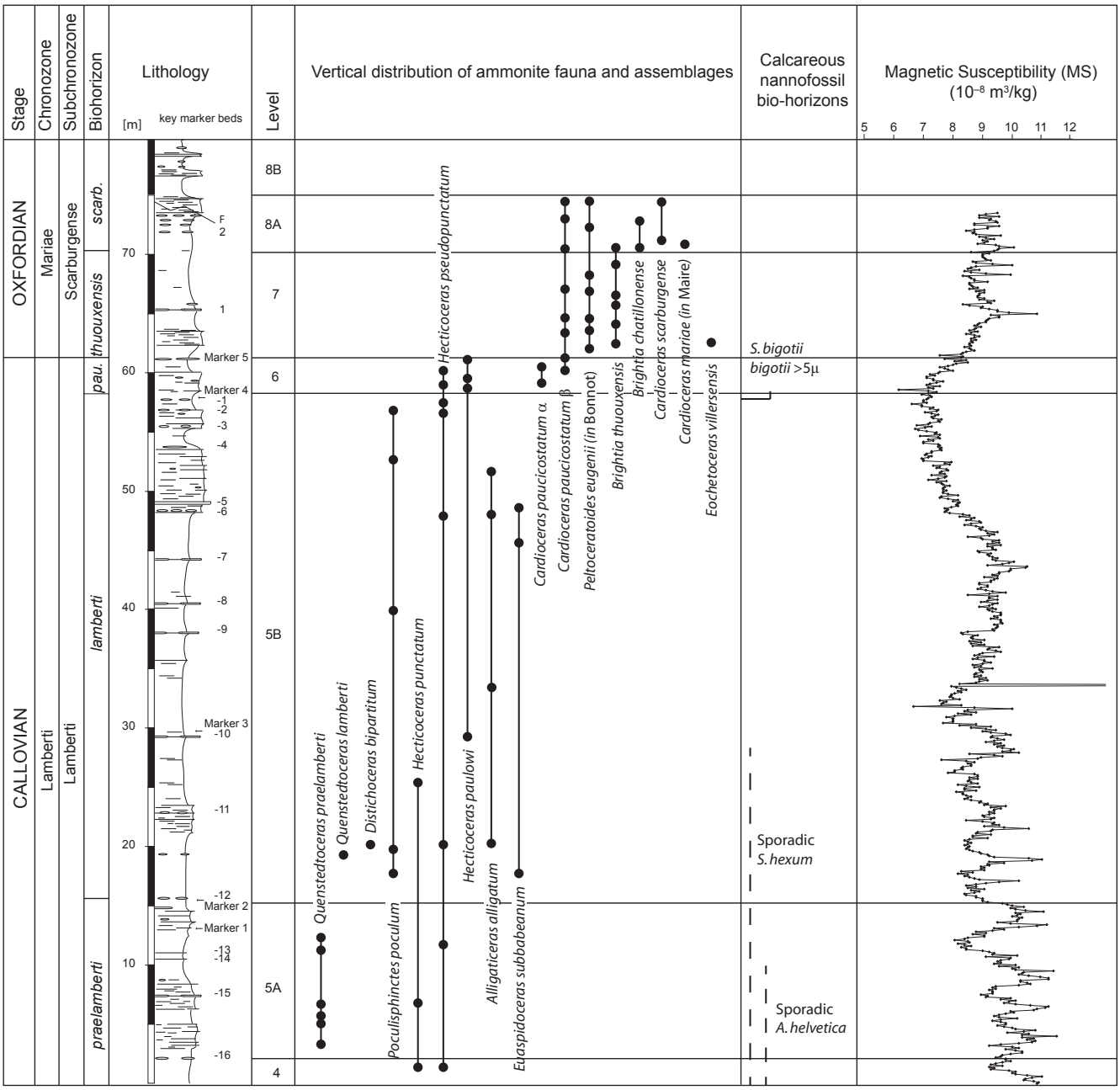


Fig. 4. Detailed lithology, biostratigraphy and distribution of ammonite fauna, calcareous nannofossils and magnetic susceptibility, for the Saint-Pierre d'Argençon section

For explanations see Figure 3

Level 9: around 17 m of homogeneous pale grey marl, interbedded with rust-to-ochre coloured calcareous bundles with large platy nodules and rare pyritous nodules; Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon.

Level 10A: about 15 m of soft darker marl with grey nodules and, locally, small greenish grey phosphatic nodules; Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *woodhamense* Biohorizon.

SAINT-PIERRE D'ARGENÇON SECTION (Figs 2 and 4)

The Terres Noires Fm. at Saint-Pierre d'Argençon/Aspres-sur-Buëch covers a stratigraphic interval encompassing the Upper Callovian (Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *praelamberti* Biohorizon) to Middle Oxfordian (Transversarium Zone) interval (Gaspard *et al.*, 2005; Huret, 2006; Boulila *et al*., 2008; Fortwengler *et al*., 2012). Only Levels 4 to 10A are presented here (Figs 2 and 4):

Levels 4 to 5B: composed of about 60 m of grey marl. Several thin calcareous intercalations are found, each about 1 m thick, and which stand out due to weathering (base of Level 5A and top of Level 5B). Whatever the level, orange-ochre nodules are quite frequent; some of them show laminae interpreted as tempestite storm deposits. Abundant, diversified ammonites allow precise attribution to Levels 4 to 5B (Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *praelamberti* biohorizon and *lamberti* biohorizon).

Levels 6 to 8B: about 40 m thick, with soft marl, especially in the lower part, and alignments of orange-to-ochre or rust-coloured nodules, with frequent laminae. The Callovian-Oxfordian boundary is situated within a homogeneous marly layer, between Levels 6 and 7, where both the *paucicostatum* Biohorizon and the *thuouxensis* Biohorizon can be clearly and precisely recognised by their characteristic ammonite assemblages (Fig. 4).

Levels 9 and 10A: a thick series (109 m) of marl, harder than the lower levels, containing many large platy nodules. There are also two metre-thick intercalations of calcareous nodules and, finally, a greenish phosphatic layer, near the top of Level 10A. (Level 9: Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon; Level 10A: Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *woodhamense* Biohorizon).

AMMONITE BIOSTRATIGRAPHY

The biostratigraphic framework shown in Figure 5 represents the synthetic succession and association of ammonite species and genera for the Subalpine Basin, based on a similar figure in Fortwengler *et al.* (2012). Plates 1–5 present ammonites from the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections.

UPPER CALLOVIAN

In the Terres Noires Fm., the presence of characteristic ammonite species records the majority of the zones, subzones and biohorizons defined for the Submediterranean Realm.

Athleta Zone (d'Orbigny, 1852; Oppel, 1857, *sensu* Callomon, 1964). This zone can be identified throughout the basin; it has a moderate thickness of about 50 m. The index species, *Peltoceras athleta* (Philips), can often be found in association with numerous Phylloceratinae.

Trezeense Subzone (Cariou, 1969; Level 1 *in* Fortwengler, 1989). The presence of *Pseudopeltoceras* marks the base of the Upper Callovian. The associated fauna, characteristic of the upper part of the subzone, includes Peltoceratinae (*Peltoceras baylei* Prieser macroconch, *Rursiceras pseudotorosum* Prieser microconch), Oppeliidae, Perisphinctidae and Phylloceratinae.

Collotiformis Subzone? (Bourquin, Contini, 1968; Level 2 *in* Fortwengler, 1989). The Collotiformis Subzone is not always easily identified. Peltoceratinae disappear and Kosmoceratidae appear. *Collotia* cf. *odyssea* (Mayer) is regarded as a good indicator for the subzone. Grossouvrinae (gr. *Grossouvria evexa-sulcifera* (Quenstedt-Oppel)) and Hecticoceratinae are still well represented, as are Phylloceratidae (mostly *Sowerbyceras tortisulcatum* (d'Orbigny).

Lamberti Zone (Hébert, 1857, 1860, *emend*. Marchand, 1986; Levels 3, 4 and 5 *in* Fortwengler, 1989).

Henrici Subzone (Sayn, 1830; Callomon, Sykes *in* Cope *et al*., 1980). The index species *Quenstedtoceras henrici* (Douvillé) and *Distichoceras nodulosum* (Quenstedt) are present but rare, as is *Quenstedtoceras* aff. *messiaeni* Marchand, Raynaud (Level 3 *in* Fortwengler, 1989). The ammonite fauna is dominated by Hecticoceratinae (*Hecticoceras* (*Orbignyceras*) *pseudopunctatum* (Lahusen); *H.* (*Brightia*) *brighti* Pratt), Pseudoperisphinctinae (*Grossouvria evexa-sulcifera* (Quenstedt-Oppel), Euaspidoceratinae and Phylloceratidae. In several sections (Buëch Valley and around Sahune), a fossil-rich layer with *Peltoceras schroederi* Prieser can be used to define the top of the subzone.

Lamberti Subzone (Callomon, Sykes *in* Cope *et al*., 1980). Cardioceratinae species are used to define three successive biohorizons in the Lamberti Subzone.

***praelamberti* Biohorizon** (Marchand, 1986). At the base (Level 4 *in* Fortwengler, 1989), Hecticoceratinae (*H.* (*Putealiceras*) *punctatum* (Stahl)) are frequent; they are accompanied by *Horioceras baugieri* (d'Orbigny) and *Alligaticera*s sp. Rare Cardioceratinae are present; some with morphotypes close to *Quenstedtoceras henrici* (Douvillé), while the majority can already be identified as *Quenstedtoceras praelamberti* (Douvillé). Level 4 is easily recognised in

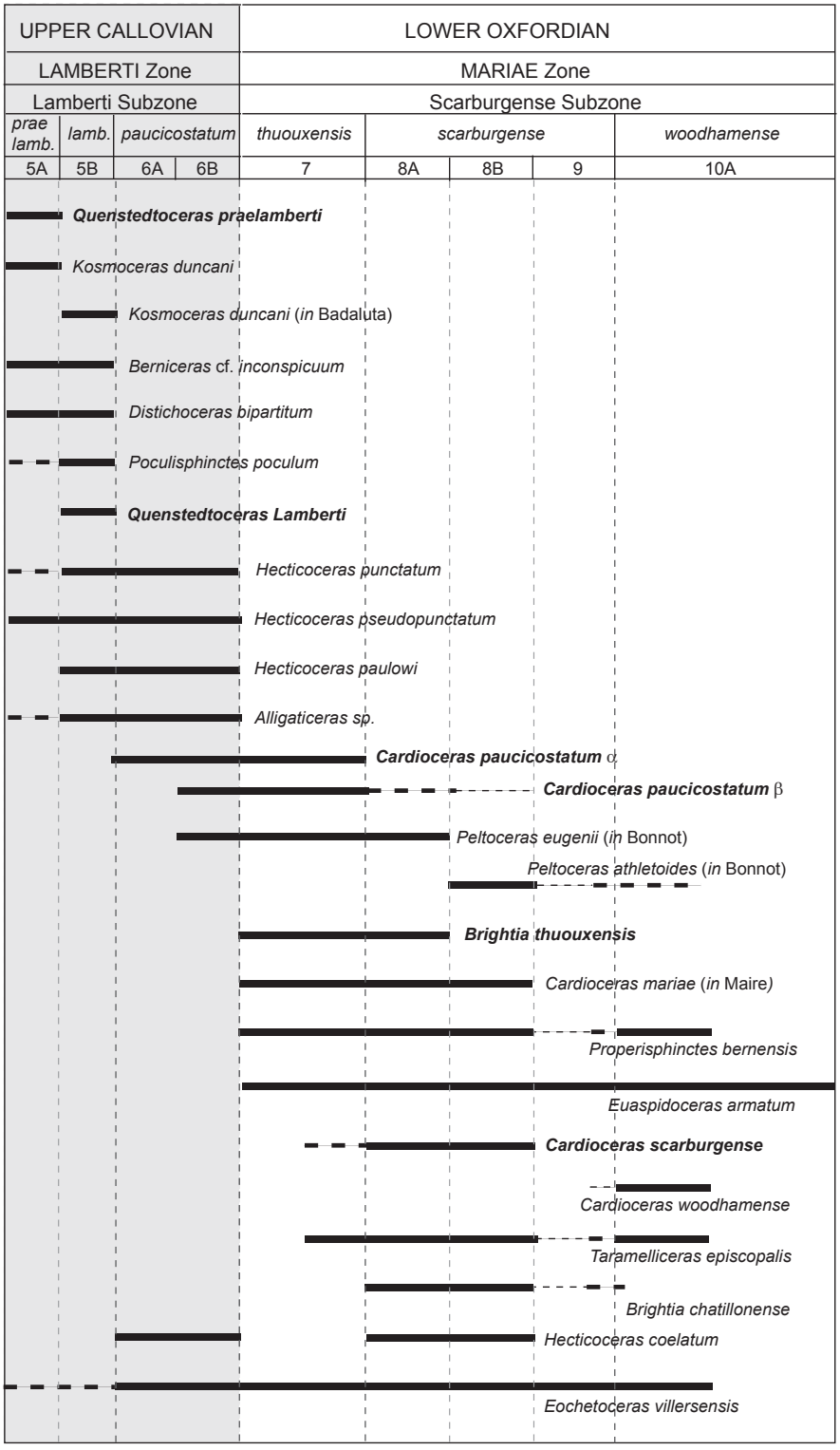


Fig. 5. Stratigraphic range of the major ammonite species found in Levels 5A to 10A of the Terres Noires Fm. at the Callovian-Oxfordian boundary

Chronostratigraphic levels and biostratigraphic zonal scheme are based on first and last appearance of ammonite taxa and ammonite associations. Dashed black lines indicate fluctuating levels of abundance

the centre of the basin, but is more difficult to observe elsewhere, especially on the margins. Near the top, (Level 5A *in* Fortwengler, 1989) *Quenstedtoceras praelamberti* (Douvillé) is abundant, with characteristically fine, not very prominent ribbing, with only one or two intercalaries. Diverse accompanying fauna include *Hecticoceras* (*Orbignyceras*) *paulowi* (de Tsytovich) and *Kosmoceras duncani* (Sowerby). Level 5A is easily recognised throughout the basin and sometimes on the margins.

***lamberti* Biohorizon** (Callomon, 1964; Level 5B *in* Fortwengler, 1989). Cardioceratinae are very rare, and their ribbing morphology is different from their older relatives: the primaries are thickened, with more intercalaries. Perisphinctinae and Pseudoperisphinctinae (*Alligaticeras* and *Poculisphinctes* genera) are frequent. Hecticoceratinae are represented mainly by *Hecticoceras pseudopunctatum* (Lahusen). No *Kosmoceras*, *Distichoceras* or *Berniceras* are found after the *lamberti* Biohorizon. This biohorizon corresponds to a stratigraphic gap everywhere in the basin, except for the Buëch Valley and the Propiac section (western part of the basin). The following species have been collected: *Quenstedtoceras lamberti* (Sowerby), *Poculisphinctes poculum* (Leckenby), *Alligaticeras* cf. *alligatum* (Leckenby), *Rollieria* sp., *Distichoceras bipartitum* (Zieten), *Kosmoceras duncani* (Sowerby) *in* Badaluta, 1976, *Euaspidoceras hirsutum* (Sayle), *Euaspidoceras subbabeanum* (Sintzow), *Hecticoceras (Brightia) svevum* (Bonarelli), *Hecticoceras (Lunuloceras) pseudopunctatum* (Lahusen).

***paucicostatum* Biohorizon** (Marchand, 1979, *emend*. Fortwengler, Marchand, 1991; Level 6 *in* Fortwengler, 1989; Fortwengler *et al.*, 1997). The *paucicostatum* Biohorizon is the uppermost biostratigraphic unit of the Callovian. It can sometimes be divided into two parts if the unit is thick enough, with an abundant fossil record. The lower part (Level 6A, *in* Fortwengler *et al.*, 1997) still contains some Cardioceratinae, with a morphology very close to *Quenstedtoceras lamberti* (Sowerby).They can thus be considered as the α morph of *Cardioceras paucicostatum* Lange, because their primaries and intercalaries (rarely very numerous) are equally strong (Debrand-Passart *et al.*, 1978, fig. 9, 10). The morphologically more advanced individuals, with fine, dense, straight ribs, and almost always a single intercalary, on an ogival venter without a keel, but with a smooth, slightly raised siphonal band, are considered to be the β morph of the same species, *Cardioceras paucicostatum* Lange (Lange, 1973; Debrand-Passard *et al.*, 1978; Fortwengler, Marchand, 1994a; Fortwengler *et al.*, 1997). It should be noted that these Cardioceratinae are morphologically close to *Quenstedtoceras pseudolamberti* Sintzow-Lahusen, especially to individuals recently published from Russia (Kiselev *et al*., 2013). *Hecticoceras* (*Orbignyceras) paulowi* (de Tsytovich) is the most frequent of the Hecticoceratinae. The upper part (Level 6B, *in* Fortwengler *et al.*, 1997) is characterised by relatively numerous *Peltoceratoides eugenii* (Raspail), which present duplicated latero-ventral tubercles for the first time (Bonnot, 1995; Bonnot *et al.*, 1997; Chapman, 1999; Bonnot *et al.*, 2002). In Level 6B, all the Cardioceratinae are morphologically advanced and therefore correspond to the β morph of the *Cardioceras paucicostatum* Lange. *Hecticoceras* (*Orbignyceras) paulowi* (de Tsytovich) is less frequent than in Level 6A. No Pseudoperisphinctinae are found above Level 6B. Level 6 (*paucicostatum* Biohorizon) can be identified wherever Level 5B (*lamberti* Biohorizon) is present. The *paucicostatum* Biohorizon has been identified in the Buëch Valley, near Sisteron and in several parts of the Baronnies. Elsewhere in the Subalpine Basin, its absence is associated to the *lamberti* Biohorizon gap.

LOWER OXFORDIAN

There is a slight change in facies (from the end of the *paucicostatum* Biohorizon) to blue-grey marls, with frequent thin intercalations of calcareous beds and beds with aligned calcareous nodules. The total thickness of the Lower Oxfordian Substage varies from 300 to 400 m.

Mariae Zone (Douvillé 1881; Levels 7–10 *in* Fortwengler, 1989; Fortwengler, Marchand, 1994a). The Mariae Zone is much thicker than the Cordatum Zone, which is frequently reduced and in some sections more difficult to recognise.

Scarburgense Subzone (Buckman, 1913). New ammonite species of Cardioceratinae and Hecticoceratinae are used as index fossils to define three successive biohorizons in the Scarburgense Subzone.

***thuouxensis* Biohorizon** (Fortwengler *et al.*, 1997; Level 7 *in* Fortwengler, 1989; *elisabethae* Biohorizon, Fortwengler, Marchand, 1991, 1994a). A brief, marked faunal turnover took place in the *thuouxensis* Biohorizon. The last Callovian ammonite genera and subgenera (Fig. 5) disappeared (*Poculisphinctes*, *Lunuloceras*, *Orbignyceras*, *Putealiceras*, *Alligaticeras*, *Orionoides*), while new species appeared, in particular *Hecticoceras* (*Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand, which is easy to distinguish morphologically from the Callovian Hecticoceratinae (Fortwengler et Marchand, 1994a–b; Fortwengler *et al.*, 1997; Chapman, 1999). The Cardioceratinae are still morphologically close to *Cardioceras paucicostatum* Lange, β morph (Levels 6A and 6B), although some show clear affinities to *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird): the ribs on the body-chamber are decidedly prorsiradiate and the primary ribs are divided once, but intercalaries are extremely rare. The Peltoceratinae are very similar to those in Level 6B, but the

latero-ventral tubercles are more clearly duplicated (Bonnot, 1995; Bonnot *et al.*, 1997, 2002). The Euaspidoceratinae reappear at the top of the biohorizon (Bonnot, 1995) with a new species, *Euaspidoceras armatum* (de Loriol), accompanied by the first *Properisphinctes bernensis* (de Loriol). The *thuouxensis* Biohorizon has been identified throughout the Subalpine Basin and its margins. It is an outstanding biostratigrapically-defined marker-bed, observed in more than 60 sections. It has also been formally identified in the Callovian-Oxfordian Argiles de la Woëvre Fm. in the eastern Paris Basin (Thierry *et al*., 2006), in the French Jura Mountains (Jardat, 2010) and in the south of England (Chapman, 1999). *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand, has been collected in the Bugey and Swiss Jura. Apparently, it also exists in Russia (Kiselev *et al*., 2013).

***scarburgense* Biohorizon** (Buckman, 1913, *emend*. Fortwengler, Marchand, 1994a; Levels 8 and 9 *in* Fortwengler, 1989; Fortwengler *et al.*, 1997). Based on various ammonite associations, this biohorizon can be divided into three parts: 8A, 8B and 9 (Fortwengler, Marchand, 1994a–b; Fortwengler *et al.*, 1997, 2012).

Level 8A: *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand is still present but gradually replaced by *Hecticoceras (Brightia) chatillonense* de Loriol (de Loriol, 1898; Fortwengler *et al.*, 1997). Macroconchs have weak ornamentation, while microconchs still have strong, but denser ribbing, as there are fewer intercalaries. Another species of Hecticoceratinae, *Hecticoceras coelatum* (Coquand), was collected for the first time in this level (Thierry *et al.*, 2006), associated with *Taramelliceras episcopale* (de Loriol). Some of the Cardioceratinae have a narrower umbilicus, more sinuous ribbing and a more oval section. With a more marked prorsiradiate design, the ribs tend to form a chevron pattern on the venter; at the same time, the smooth siphonal band tends to disappear. All these morphological features are typical of *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird). *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) persists without morphological changes (Bonnot, 1995; Bonnot *et al.*, 1997).

Level 8B: The level begins with the first appearance datum of *Peltoceratoides athletoides* (Lahusen); this species shows a very clear duplication of the ventro-lateral tubercles (Bonnot, 1995; Bonnot *et al.*, 1997, 2002), with ribs-branching lower on the flanks than in *Peltoceratoides eugenii* (Raspail). Among the Oppeliidae, *Hecticoceras* (*Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand is absent but *Hecticoceras* (*Brightia) chatillonense* de Loriol is still present. *Eochetoceras villersense* (d'Orbigny) is more frequent but still rare (Douvillé, 1912; Chapman, 1997, 1999; Thierry *et al*., 2006). The Cardioceratinae are the same as in Level 8A, but less frequent (only 4.6% of the total ammonite fauna), with an increasing number of variants, a thicker whorl section, and pronounced, wide-spaced ribs, similar to *Cardioceras mariae* (d'Orbigny), forerunners of *Cardioceras* morphologies in the *woodhamense* Biohorizon. Phylloceratidae are very abundant here, with a high proportion of *Sowerbyceras tortisulcatum* (d'Orbigny).

Level 9: The upper part of the *scarburgense* Biohorizon (lower and middle part of Level 9) shows a drastic decrease in ammonite faunal diversity, coeval with a noticeable increase in Phylloceratidae, which become dominant (80 % of the total fauna). In the most fossiliferous outcrops, we observe the association of species generally linked to open sea or deeper environments (Thierry *et al.*, 2006), such as *Eochetoceras villersense* (d'Orbigny), *Lytoceras fimbriatum* (Sowerby) and *Lissoceras erato* (d'Orbigny). At the top of Level 9, the genus *Properisphinctes* is more frequent, and Phylloceratidae are still numerous. In rare outcrops in the Subalpine Basin, some Cardioceratinae, with prorsiradiate ribs on the venter, are morphologically close to *Cardioceras woodhamense* Arkell, which possibly indicates the lowermost part of the *woodhamense* Biohorizon (Arkell, 1939; Fortwengler, Marchand, 1994a–b; Fortwengler *et al.*, 1997; Jardat, 2010). Like the *thuouxensis* Biohorizon, the *scarburgense* Biohorizon is recognised throughout the basin, but it is sometimes difficult to subdivide Level 8 into two parts, particularly on the margins.

***woodhamense* Biohorizon** (Fortwengler, Marchand, 1994a–b; uppermost part of Level 9 *in* Fortwengler, 1989; lowermost part of Level 10 *in* Fortwengler, Marchand, 1994a–b). The Ammonitina are again frequent and more diversified. The Perisphinctinae form about one third of the total population, chiefly *Properisphinctes bernensis* (de Loriol). The Cardioceratinae are very rare, with characteristic morphologies found at the base of the *woodhamense* Biohorizon. Among the Oppeliidae, the subgenus *Brightia* is still present, with *Hecticoceras* (*Brightia*) *matheyi* de Loriol, and the first *Campylites* are found.

Praecordatum Subzone (Morley-Davies, 1916; Level 10 *in* Fortwengler, Marchand, 1994a–b). At the base of the subzone, a level consistently occurring throughout the Subalpine Basin contains an abundant ammonite fauna, dominated by Perisphinctinae. The Oppeliidae are still frequent, with *Taramelliceras episcopale* (de Loriol). We can note the last appearance datum of *Perisphinctes picteti* de Loriol. Specimens of *Cardioceras praemartini* Spath indicate the base of the Praecordatum Subzone. At the top, in the western and south-western parts of the basin, *Peltoceratoides williamsoni* (Phillips) and *Cardioceras praecordatum* occur.

Cordatum Zone (d'Orbigny, 1852; Levels 11 and 12 *in* Fortwengler, 1989; Fortwengler, Marchand, 1994a–b). Near Sahune, the Cordatum Zone is about 120 m thick (Pellenard, 2003). In the majority of the sections studied, the upper part of the Terres Noires Fm. contains fauna characteristic of the

Cordatum Zone, in some sections rich in Cardioceratinae. At the base, the Cardioceratinae are morphologically very close to *Cardioceras bukowskii* Maire (Level 11; Bukowskii Subzone). In the Baronnies, the western Diois and around Sisteron, as well as on the Ardèche margin, they are abundant and accompanied by *Cardioceras korys* (Buckman) (Fortwengler, 1989; Marchand *et al*., 1990; Marchand, Fortwengler, 2010). The uppermost part still contains fauna of the Cordatum Subzone (Level 12), with *Cardioceras persecans* Buckman. However, Level 12 is poorly individualised and contains rare *Cardioceras cordatum* (Sowerby), and abundant *Sowerbyceras* genus.

NANNOFOSSIL BIOSTRATIGRAPHY

The transition from the Lamberti Zone to the Mariae Zone is marked by a succession of first and last occurrences (FO and LO) of nannoplankton species, whose calibration and correlation potential has remained somewhat limited, due to low resolution studies, provincialism, dominance of siliceous sedimentation, and the presence of hiatuses in the southern Tethys sections. In recent biostratigraphic syntheses, the main nannoplankton biohorizons established for the Callovian-Oxfordian transition are: the LO of *Ansulasphaera helvetica* (lower part of the Lamberti Zone; Bown *et al*., 1988; Kaenel *et al*., 1996) and the total range (FO and LO) of *Stephanolithion bigotii* maximum, reported from the uppermost part of the Lamberti Zone to the Cordatum Zone in NW Europe (Bown *et al*., 1988) and across the Lamberti/Mariae zones in England (Medd, 1979; 1982) and SE France (Fauconnier *et al*., 1996; Kaenel *et al*., 1996; Giraud *et al*., 2009; Fig. 6 herein). Competing correlations for this nannofossil biohorizon, if not related to proven diachroneity, or low resolution sampling, could also be caused by differing taxonomic concepts among specialists.

The potential of this nannofossil biohorizon as a useful proxy for the Callovian-Oxfordian boundary has been tested in the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections (see Figs 3–4) and also in the Savournon section. All the samples studied yielded scarce to abundant nannofossil assemblages, of moderate to poor preservation, with a species richness of about 25–30 species. The assemblages are dominated by *Watznaueria britannica* morphotypes (Giraud *et al*., 2009)

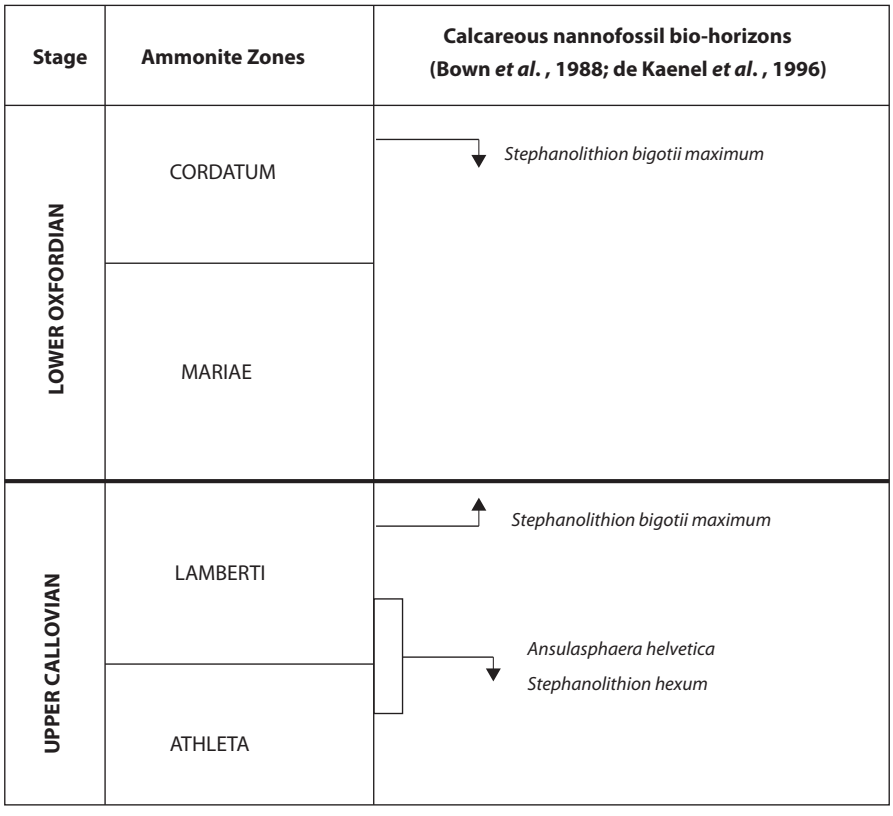


Fig. 6. Late Callovian–Early Oxfordian calcareous nannofossil biohorizons

at 75%, followed by quite abundant *Watznaueria fossacincta*, *Zeugrhabdotus erectus*, *Discohabdus podorhabdids* and *Stephanolithion bigotii*. Very rare and sporadic *Ansulasphaera helvetica* and *Stephanolithion hexum* are observed in the lowermost part of the Saint-Pierre d'Argençon section (*praelamberti* Biohorizon). The sub-species *Stephanolithion bigotii maximum*, the marker of the NJ7 biozone (Bown *et al*., 1988) was originally described as having "overall measurements exceeding 6 × 3 µm" (Medd, 1979); this size criterion was strictly followed here and all the *Stephanolithion bigotii* encountered were accurately measured. Biometric measurements revealed that large-sized *Stephanolithion bigotii*, *i.e*. reaching a maximum rim length of 5.80 µm (Plate 6), are recorded from the *paucicostatum* Biohorizon in all three sections, roughly at the beginning of a positive carbon isotope shift at Thuoux and Savournon (see the Isotope Geochemistry section). This size increase is clearly visible, yet no specimen reaching 6 µm, to be conveniently classified as *Stephanolithion bigotii maximum*, was encountered in any of the three sections. Giraud *et al*. (2009) reported the occurrence of *S. bigotii maximum* from the uppermost Lamberti Zone of the Savournon section. The diagnostic criteria used for this subspecies are not reported and it is difficult to conclude whether we failed to recognise *S. bigotii maximum*, or rather if the subspecies documented by the authors (Giraud *et al*., 2009; fig 4, no 10) corresponds to our large-sized *S. bigotii bigotii* >5µm. If we follow the size criterion of the diagnosis in Medd (1979), then no specimen of *Stephanolithion bigotii maximum* was found in any of the three sections.

BIOSTRATIGRAPHY OF DINOFLAGELLATE CYST AND OTHER GROUPS

A palynological analysis was carried out on the nearby Savournon section by Courtinat (2006). This work showed that the Callovian-Oxfordian boundary in this part of the Subalpine Basin could be defined using the usual index species, *Wanaea fimbriata* Sarjeant 1961, which is known to appear precisely at the beginning of the first ammonite zone (Mariae Zone) of the Oxfordian in western Europe (Berger, 1986; Feist-Burkhardt, Wille, 1992; Riding, Thomas, 1992; Huault, 1998). A previous study by Poulsen and Jutson, (1996) indicated that most of the stratigraphically important dinoflagellate cyst species are present in the faunal assemblages, and that *Durotrigia filapicata* Gocht disappeared at the top of the Callovian, while some rare *Wanaea fimbriata* Sarjeant appeared at the base of the Oxfordian, as also observed in the North Sea Region and in East Greenland. Poulsen and Jutson (1996) also remarked that foraminifers were poorly preserved. Only two stratigraphically significant species have been identified: *Ophthalmidium compressum* Ostenfeld and *Ophtalmidium strumosum* Gümbel. *Ophthalmidium compressum* Ostenfeld disappeared during the *thuouxensis* Biohorizon, while *Ophtalmidium strumosum* Gümbel, which appeared during the *paucicostatum* Biohorizon, persisted into the *scarburgense* Biohorizon. Preliminary research shows that ostracods are rare, but nevertheless present at Savournon (Tesakova, 2008).

Although other palynomorphs showed no significant evolution at the Middle-Late Jurassic boundary, some dinoflagellate cysts evolved and diversified rapidly, thus providing an efficient biostratigraphic tool, which is used as the focus of this palynological study. Dinoflagellate cyst assemblages at Thuoux follow the global trend described elsewhere in Europe, *i.e.* showing great diversity during the Late Callovian. These assemblages (see also references given) are overwhelmingly dominated by *Sentusidinium* spp. and *Compositosphaeridium polonicum* (Górka, 1965) Erkmen et Sarjeant, 1980. They also include common taxa such as *Gonyaulacysta jurassica* (Deflandre, 1938) Norris et Sarjeant, 1965 emend. Sarjeant, 1982; *Escharisphaeridia* spp.; *Rhynchodiniopsis cladophora* (Deflandre, 1939) Below, 1981; *Adnatosphaeridium caulleryi* (Deflandre, 1938) Williams et Downie, 1969; *Stephanelytron* spp.; *Cleistosphaeridium* spp.; *Pareodinia* spp., and *Tubotuberella* spp. Also present are *Ctenidodinium* spp.; *Sirmiodiniopsis orbis* Drugg, 1978; *Scriniodinium crystallinum* (Deflandre, 1938) Klement, 1960; *Trichodinium scarburghensis* (Sarjeant, 1964) Williams *et al*., 1993; *Liesbergia liesbergensis* Berger, 1986; *Rigaudella aemula* (Deflandre, 1939) Below 1982; *Wanaea fimbriata* Sarjeant, 1961, and *Wanaea thysanota* Woollam, 1982. Amongst cysts of biostratigraphic interest, the genus *Wanaea* (Plate 6) is present but not frequent at Thuoux (about 1% of the dinoflagellate cyst assemblages), while *Durotrigia filapicata* Gocht has not been recognized in the short time span investigated here (*paucicostatum* and *thuouxensis* biohorizons). Most of the dinoflagellate cysts show no appreciable variation in their abundance, with the notable exception of *Wanaea fimbriata* Sarjeant, 1961, which appears for the first time in sample Th190, placing the Callovian-Oxfordian boundary between samples Th 186 and Th 190 (Fig. 3). This palynological definition of the Callovian--Oxfordian boundary fits perfectly with the ammonite biohorizons defined above, proving the accuracy of the palynological data across the Callovian-Oxfordian boundary, and underlining the biostratigraphic value of the Thuoux section.

GEOPHYSICAL STRATIGRAPHY AND CYCLOSTRATIGRAPHY

Magnetic susceptibility (MS) was measured in samples collected from the Lamberti Subzone *p.p.* to the Scarburgense Subzone *p.p.* at Thuoux representing ~45 m of strata

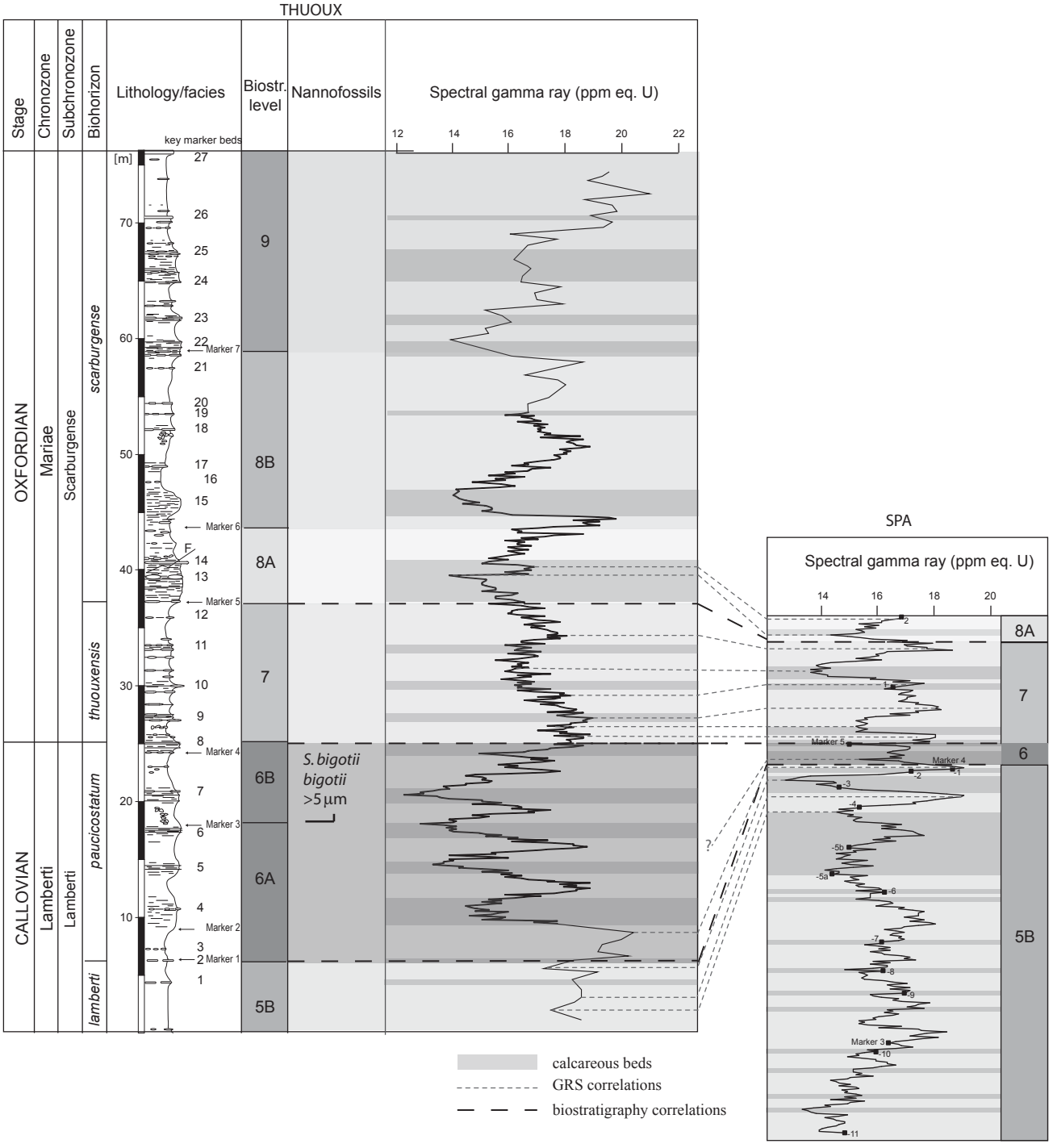


Fig. 7. Correlation between Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon, using both ammonite biostratigraphy and field gamma-ray spectrometry

Unit 6 (*paucicostatum* Biohorizon) is condensed at Saint-Pierre d'Argençon, due to synsedimentary tilting of blocks and extensional tectonics

(Fig. 9). The sample spacing was set at ~8 cm, resulting in a total of 570 samples. The MS values are relatively low, ranging from 6 to $10 \cdot 10^{-8}$ m^3/kg, and their variation follows a strongly cyclical pattern. There are short-wavelength cycles superimposed on a long-wavelength cycle, which reaches its maximum ($10 \cdot 10^{-8}$ m^3/kg) around the Callovian-Oxfordian boundary. Visual inspection indicates a mean wavelength of ~6.5 m for the high-frequency oscillations. In the Saint-Pierre-d'Argençon section, about 73 m of strata were sampled, from the Lamberti Subzone *p.p.* to the Scarburgense Subzone *p.p.* (Fig. 4). The sample spacing was set at 10 cm, resulting in a total of 735 samples. The MS values are relatively low, ranging from 6.5 to $11.5 \cdot 10^{-8}$ m^3/kg, and their variation also follows a strongly cyclical pattern, with short-wavelength cycles superimposed on a long-wavelength cycle.

Field gamma-ray spectrometry (GRS) was used to measure a total of 1730 points across the Callovian-Oxfordian boundary, with sample spacing of ~50 cm, in the western part (Condorcet, Montréal-les-Sources sections) and in the eastern part (Savournon, Thuoux, Aspres-sur-Büech and Saint-Pierre-d'Argençon sections) of the Subalpine Basin, for accurate correlation of the signal in relation to the biostratigraphy (Gaspard *et al.*, 2005). High-resolution investigations were also performed, with a sample spacing of precisely 12 cm, from Level 6A to Level 8B (280 datapoints) at Thuoux and from Level 5B to Level 8A (415 datapoints) at Saint-Pierre d'Argençon, to analyse the cyclostratigraphic signal and also to correlate these sections (Fig. 7). Data range from 12 to 22 ppm eq.U, which are common values for marls. At Thuoux, well-expressed cyclical fluctuations are observed, especially for the Upper Callovian, which generally match the MS signal, with an inverse relationship to carbonate-rich deposits, proving that high values are linked to a high concentration in clay minerals. These sharp cyclical fluctuations are also observed from the top of Level 5B to Level 8A, at Saint-Pierre d'Argençon. In this section, Level 6 (*paucicostatum* Biohorizon) is very condensed due to synsedimentary tectonics and a tilted-block structure, so fine correlation with Thuoux using GRS is not possible for this interval. High-resolution correlation for Level 7 shows that the same number of cycles is present, but cycles are better developed at Saint-Pierre d'Argençon, probably due to the sedimentary facies which is more calcareous than at Thuoux.

The 2π-MTM spectrum of the Thuoux section displays two high-amplitude periods, at around 10.2 m and 3.3 m (Fig. 8). In the T-F WFFT, the 3.3-m cycle has its strongest amplitude from the base of the series to 22.5 m. The ~10-m cycle has its strongest amplitude from 20 m to the top of the series, and the period fluctuates from 7.3 m to 11.8 m. A Taner low-pass filter with a frequency cut of 0.4028 $cycles.m^{-1}$ covers the bands of the ~10-m and 3.3-m cycles. From the base of the series to 20 m, the filter dominantly evolves following the 3.3-m cycle. From 20 m to 24 m, there is a transition from the 3.3-m to the 10-m dominant zone. Finally, from 24 m to the top of the series, the filter is dominated by the fluctuations of the 10-m cycle. This pattern is in agreement with the T-F WFFT analysis.

The ~10-m cycle and the 3.3-m cycle have a period ratio of 1:3. By comparing this ratio to the ratios between the astronomical periods, it is possible that the 1:3 ratio might be related to the ratio between the 100-kyr eccentricity cycle and the main period of the obliquity cycle (35.4 kyr). Based on the filter results and the T-F WFFT analysis, there is a visible change in the expression of the orbital cycles during the Callovian-Oxfordian transition. Nevertheless, further analyses on other sections, a larger time interval and other proxies are needed to confirm these preliminary results.

These first results display the potential of the Terres Noires Fm. to record an orbital forcing at the Callovian-Oxfordian transition, following the works of Boulila *et al*. (2008; 2010), thus allowing potential durations of stratigraphic units to be accurately calculated.

ISOTOPE GEOCHEMISTRY

Bulk-carbonate $\delta^{13}C$ data ($\delta^{13}C_{carb}$) obtained on marls from the Thuoux section show marked fluctuations, with minimum values from around 0‰ to maximum values close to 2 ‰. Although the values are quite scattered in some intervals, significant trends across the Middle-Late Jurassic boundary are still clearly discernible (Fig. 9). In the lower part of the section (uppermost part of the *lamberti* Biohorizon and lower part of the *paucicostatum* Biohorizon), $\delta^{13}C_{carb}$ is characterised by low values (interval a) and two pronounced negative spikes (b and d). In the upper part of the *paucicostatum* Biohorizon (interval e–f), the values gradually increase to maximum values (2‰) close to the Callovian-Oxfordian boundary and remain relatively high over a large part of the *thuouxensis* Biohorizon and the lower part of the Scarburgense Subzone, interrupted by a negative spike (g–h) in the uppermost part of the *thuouxensis* Biohorizon. In the upper part of the curve (interval m–n) the $\delta^{13}C_{carb}$ values decrease again. This general pattern of the $\delta^{13}C_{carb}$ curve does not correlate with carbonate content and oxygen-isotope values, and therefore mirrors at least in part the primary environmental signal (Fig. 9). The isolated outlier negative $\delta^{13}C_{carb}$ values correlated with low $\delta^{18}O$ values are probably due to diagenetic alteration. Some short-lived segments of negative $\delta^{13}C_{carb}$ values in the curve correspond to minor variations in $\delta^{18}O$. This peculiar pattern could indi-

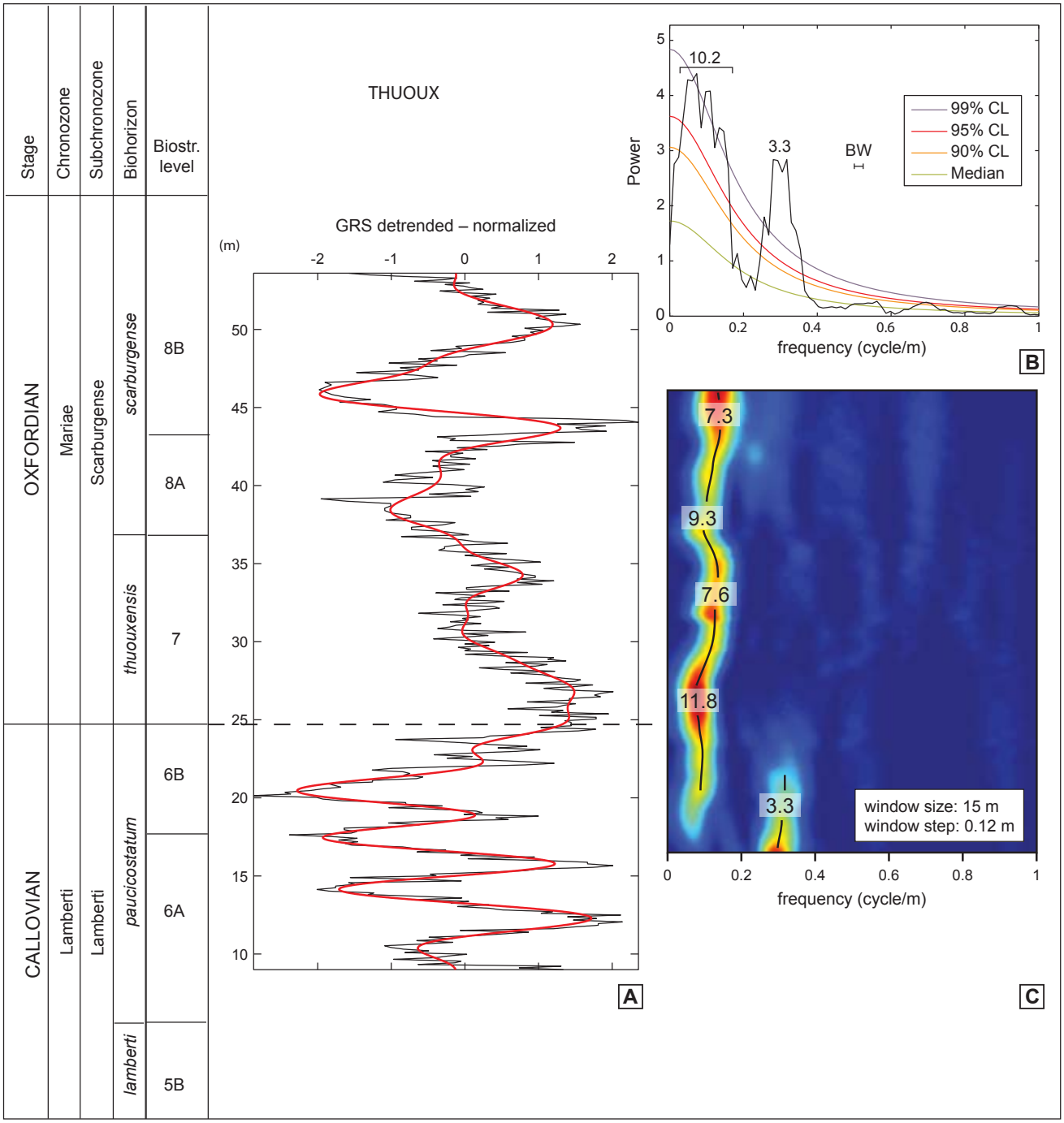


Fig. 8. Spectral analyses of the GRS signal, sampled with a 0.12 m step, from the Thuoux section

A. GRS signal detrended and normalised (in black), with the Taner low-pass filter (in red), encompassing the obliquity and eccentricity bands (frequency cut: 0.4028 cycles · m^{-1}). **B.** 2π-MTM spectrum. The median curve was calculated by fitting a red-noise model on a median-smoothed spectrum, applying a smoothing-window width of 1/5 of the Nyquist frequency. The 90%, 95% and 99% confidence levels are then χ-square distributed (Mann, Lees, 1996). Significant periods are labelled in metres. BW: Band width. **C.** Time-Frequency Weighted Fast Fourier Transforms of the GRS series, with window widths of 15 m, separated from each other by 0.12 m. Highest-power cycles are labelled in metres

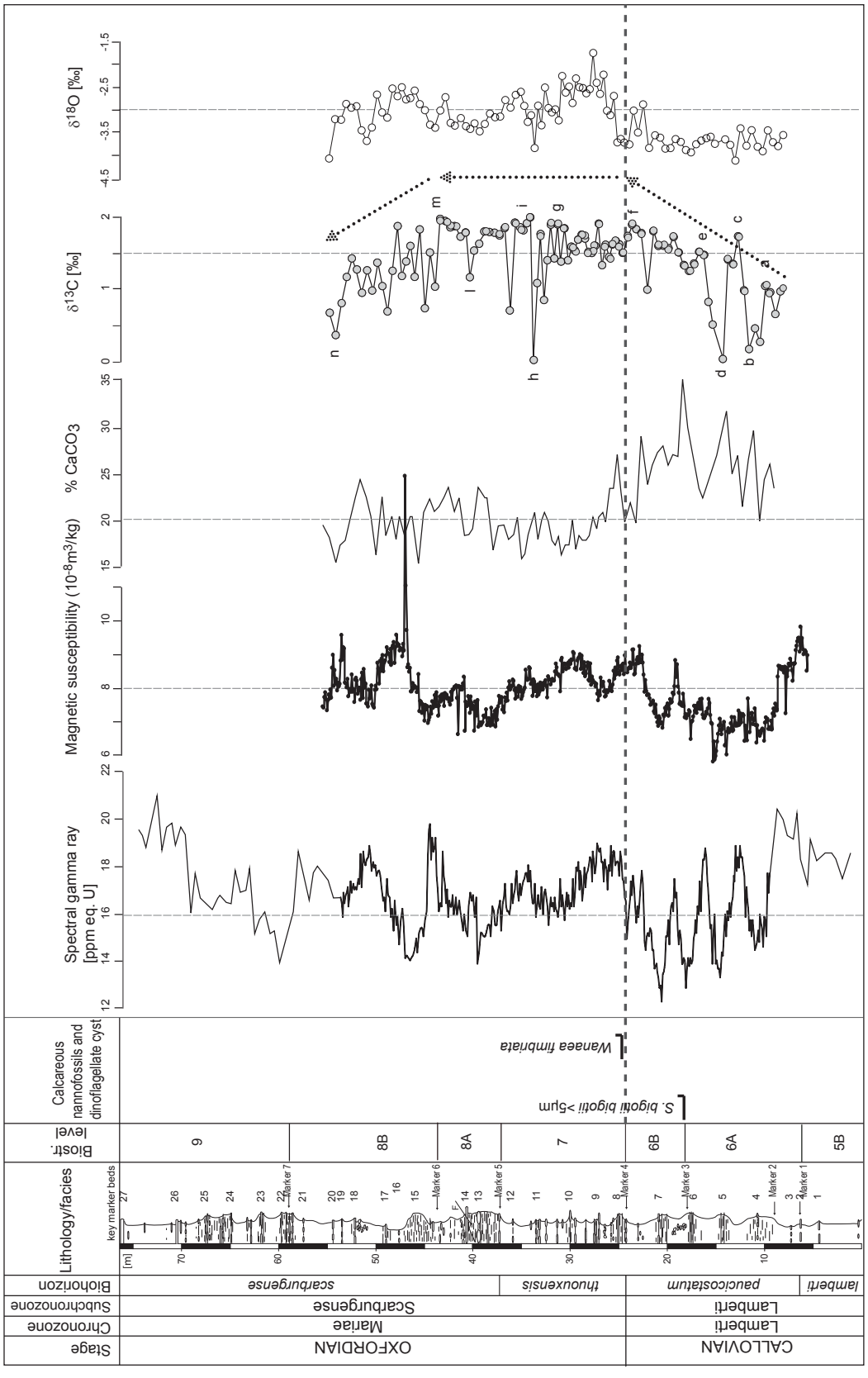


Fig. 9. Integrated stratigraphy, across the Callovian-Oxfordian boundary at Thuoux, including lithology, ammonite, dinoflagellate cyst and calcareous nannofossil biostratigraphy, high-resolution physical stratigraphy (GRS and MS), $CaCO_3$ content and isotope stratigraphy ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$)

cate ^{13}C-depleted carbonate precipitation as the result of the microbial anaerobic oxidation of methane and sulphate reduction (causing relatively high $\delta^{18}O$ values), occurring within a few centimetres of the seafloor in a hydrocarbon seep environment (Louis-Schmid *et al*., 2007). These negative $\delta^{13}C_{carb}$ spikes could have a local cause. Further analyses of $\delta^{13}C_{org}$ are needed to better understand the local or global nature of these negative $\delta^{13}C_{carb}$ spikes. The ~ 1.5 ‰ increase in the $\delta^{13}C_{carb}$ trend around the Callovian-Oxfordian boundary and the lowermost Oxfordian has already been documented in other sections and boreholes in France, Switzerland and elsewhere (Tremolada *et al*., 2006; Louis-Schmid *et al*., 2007; Pellenard *et al*., 2014a). In particular, the same trend was recognised in the eastern part of the Paris Basin from the Andra boreholes, where a detailed ammonite biostratigraphy was established (Thierry *et al*., 2006). In this area, despite a lower sedimentation rate, all subzones and biohorizons are preserved in a continuous claystone series, allowing high-resolution carbon and oxygen isotope curves to be constructed (Pellenard *et al*., 2014a). This first high-resolution chemostratigraphy for the entire Middle Callovian-Lower Oxfordian series is compared with the geochemical signal obtained in the Subalpine Basin (Fig. 10). The $\delta^{13}C_{carb}$ values are in the same range and show the same significant increase in values just before the Callovian-Oxfordian boundary. This $\delta^{13}C_{carb}$ positive shift therefore provides a useful auxiliary marker for the Middle-Late Jurassic boundary.

Some well-preserved belemnites ($n = 10$), mainly *Hibolites hastatus* and rare *Belemnopsis*, collected in the Subalpine Basin from several sections (La Voulte-sur-Rhône, Saint-Geniez, Propriac-Beauvoisin, Ribiers, Savournon, Sahune, Rottier), have been used for oxygen and carbon isotope analyses, after screening by cathodoluminescence, SEM observations and trace element concentration measurements (<100 ppm Mn, <300 ppm Fe). As the belemnites were found in various sections, they are plotted on a timescale graph with error-bars corresponding to the biostratigraphic uncertainty (Fig. 10). Taking into account these uncertainties, carbon isotope data from belemnites seem to have more positive values (1.5–4.0‰) than carbon isotopes

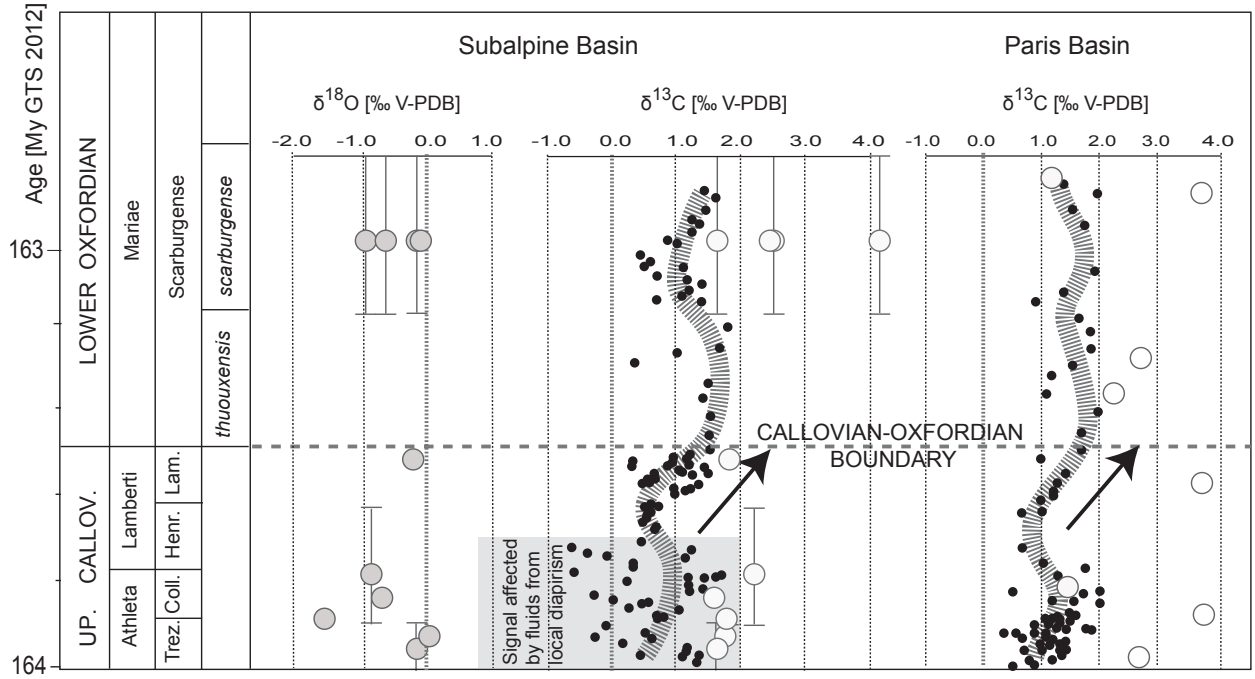


Fig. 10. Carbon-isotope stratigraphy from bulk carbonate data of the Subalpine Basin for the Upper Callovian–Lower Oxfordian interval (composite section using data from Propriac-Beauvoisin and Thuoux, Pellenard *et al*., 2014c) and comparison with the Paris Basin (Pellenard *et al*., 2014a)

An increasing trend in the $\delta^{13}C$ curve is observed close to the Callovian-Oxfordian boundary, from the end of the Athleta Zone, providing a key marker for the stage boundary. Carbon and oxygen isotope data from diagenetically screened *Hibolites* belemnites from the Subalpine Basin are also shown (circles). Note that some specimens are from collections (several sections), thus requiring the use of a numerical age model (GTS 2012), which generates larger error bars, of the duration of an ammonite biohorizon. N.B Grey box: only the Beauvoisin–Propriac section close to a diapir present scattered $\delta^{13}C$ values. The other sections are not affected by diapirism.

from bulk-rock, but with similar values to those for belemnites from the Paris Basin (Fig. 10). The sample resolution is not sufficient here to detect any stratigraphic pattern. Oxygen isotope analyses show values ranging from 0‰ to –1.53‰, corresponding to palaeotemperatures between 12 and 18°C, using the equation of Anderson and Arthur (1983), assuming a δ_w value of –1.0‰ (SMOW). These seawater temperatures deduced from belemnites of the Subalpine Basin are consistent with data from European domains during the Callovian-Oxfordian (Price and Page, 2008; Wierzbowski *et al.*, 2013; Pellenard *et al.*, 2014a). Again, the sample resolution is not sufficient here to detect any change in climate. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ measurements from these belemnites and other specimens are in progress and expected to allow comparison with the $^{87}Sr/^{86}Sr$ reference curve of Jones *et al*. (1994), which shows the lowest values of the entire Phanerozoic at the Middle-Late Jurassic boundary (McArthur *et al*., 2001).

OTHER METHODS

MAGNETOSTRATIGRAPHY

Pilot magnetostratigraphic studies were conducted in the Subalpine Basin at Thuoux (10 samples analysed) and Savournon (13 samples analysed). Thermal demagnetisation of these samples produced normal-polarity orientation trends but failed the fold test of Graham (1949) indicating that the polarity orientations measured in these sections contain a component of remanent magnetisation. This result indicates that the magnetostratigraphy for Callovian-Oxfordian transition of sections from the Subalpine Basin is unreliable (Gipe, 2013, J. Ogg pers. comm. 2014).

RADIOMETRIC DATA

Bentonite layers have been extensively explored around the Callovian-Oxfordian transition in the Subalpine Basin. Volcaniclastic deposits of explosive volcanic events characterise the basin at the Lower/Middle Oxfordian transition in the Cordatum Zone and the Plicatilis Zone and can be used to provide isochron markers allowing correlations with the Paris Basin (Pellenard, 2003; Pellenard *et al.*, 2003). These layers are very thin and/or altered and are not suitable for the Ar/Ar method using sanidine crystals, as was the case for bentonites from the Transversarium Zone in Northern Italy (Pellenard *et al*., 2013). The U-Pb method investigations using zircon crystals are still in progress and, with precise cyclostratigraphy (*i.e.* Boulila *et al.*, 2010), could be of great interest to anchor the base Oxfordian in the Geologic Time Scale.

DISCUSSION

Comparisons between the Subalpine Basin and Redcliff Point/Ham Cliff and Dubki sections, alternative sections for an Oxfordian GSSP, have previously been discussed, in particular concerning the conditions of the outcrops and the ammonite faunal composition, including the opportunity to create new taxa for Cardioceratidae in order to refine the stratigraphic position of the Callovian-Oxfordian boundary (Page *et al.*, 2009a; Fortwengler *et al*., 2012). Here we summarise these observations, and add discussion about other stratigraphic methods used in this integrated study, in comparison with data recently reported in Kiselev *et al.* (2013).

OUTCROP CONDITIONS AND ACCESSIBILITY

As the Terres Noires Fm. crops out very well throughout the badlands of the Subalpine Basin, the Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon sections are likely to preserve geological information over time. From both administrative and practical points of view, these two gently sloping sections, one on public land (Thuoux), are readily accessible on foot. All biostratigraphic units will be easily recognised using the proposed logs (Figs 3 and 4), and clearly identified in the field by permanent markers, in the form of metal spikes.

The Redcliff Point/Ham Cliff section is a coastal outcrop, where accessibility and quality of exposure depend to some extent on vegetation cover, coastal erosion, and the height of the shingle storm beach. This mudrock facies, in the Oxford Clay Fm. is not favourable for long-term preservation, given the wet Dorset climate, which favours slumping and landslide conditions. These poor, very variable outcropping conditions have been mentioned by many authors (Callomon, Cope, 1993; Page, 1994; Meléndez, 2003, 2004; Fortwengler *et al*., 2012). Consequently, access to the biostratigraphic units is often difficult, and it has proven problematic to provide homogeneous descriptions of these sections over time.

In order to propose the Dubki exposure as a reference section for the Callovian-Oxfordian boundary in European Russia, outstanding data have been published for around ten metres of silty-clayey deposits, by means of an accurate ammonite range chart and detailed descriptions (Kiselev *et al*., 2013). However, the Dubki exposure is currently a quarry for nearby road construction; it is temporarily protected as a geological heritage site of regional significance by the government of the Saratov region (Kiselev *et al*., 2013).

PRESERVATION AND BIOSTRATIGRAPHY OF FOSSIL GROUPS

In the Subalpine Basin, the macrofauna is mainly composed of ammonites, with bivalves often found inside ammonite body chambers. Belemnites and rhyncholites are infrequent, and nautilids are extremely rare. Microfauna (foraminifera, dinoflagellates, ostracoda) are moderate in abundance, but palynological investigations on the Thuoux section show the good quality of preservation and the great richness of the organic residue, with abundant dark charcoal particles, spores and pollen, acritarchs, rare foraminifer linings and numerous dinoflagellate cysts. Foraminifer and ostracod diversity and distribution have not been studied in detail in the Subalpine Basin, but new data are currently under analysis for the Thuoux and Savournon sections. Calcareous nannofossils, although only moderately well preserved, have been studied through quantitative analyses and biometric measurements. These groups have also been recognised in detailed studies of the Redcliff Point and Dubki sections (see Kiselev *et al*., 2013, p.78, table 2). In the Subalpine Basin, ammonites are often well preserved within calcareous nodules; specimens are mainly calcareous, and only occasionally altered. By contrast, at Redcliff Point, many ammonites are crushed, hindering precise observation of the section, venter shape, ribbing relief and tubercles.

Ammonite biostratigraphy

The Subalpine Basin is considered to belong to the Submediterranean Province, with fauna characterised by Oppeliidae, Aspidoceratidae, and Perisphinctidae, but also Cardioceratidae, which represent around 20% of the ammonite fauna at Thuoux, Saint-Pierre d'Argençon, Savournon and nearby sections. In contrast, Kosmoceratidae are relatively rare in the Upper Callovian (Fortwengler *et al*., 2012). In European Russia, Kosmoceratidae and Cardioceratidae are dominant, while Hecticoceratinae, Distichoceratinae, and Aspidoceratidae are present, but with few individuals (Kiselev *et al.*, 2013). This assemblage is fairly characteristic of the Subboreal Province. Such faunal diversity is also found, but to a lesser extent, in south-west England, which also belonged to the Subboreal Province. Hecticoceratinae, which are abundant in the Subalpine Basin sections, are rare in the Redcliff Point/Ham Cliff section. The same difficulties arise with the genus *Peltoceratoides*, a very efficient biostratigraphic marker, well known in the Subalpine Basin, but rare in Dorset. Ammonite biostratigraphy for the Redcliff Point section was based specifically on the vertical distribution of Cardioceratidae, choosing a single evolutionary sequence, in order to avoid the problem of diachronous immigration of taxa (Page *et al.*, 2009a). Nevertheless, biostratigraphy based on a single ammonite group is bound to impede accurate correlation with other domains, in particular in the Submediterranean or Mediterranean-Tethyan areas. In contrast, the data from the Russian Platform and the Subalpine Basin provide greater opportunities for global correlation, especially with Argentina, Chile, North America and the Pacific area, based on the Oppeliidae (Hecticoceratinae, Distichoceratinae and Taramelliceratinae) and Aspidoceratidae (Peltoceratinae, Euaspidoceratinae).

The identification of the new species index, *Cardioceras* (*Pavloviceras*) *redcliffense* Page, Meléndez et Wright, 2009, also merits discussion. Based on individuals collected at Redcliff Point, it was created in order to refine the stratigraphic position of the Callovian-Oxfordian GSSP (Page *et al*., 2009a, b). *Cardioceras (Pavloviceras) redcliffense* Page, Meléndez et Wright, 2009 was chosen as the species index of the lowest biohorizon of the Oxfordian Stage in the Subboreal Province. For Kiselev *et al*. (2013), the new species *Cardioceras (Pavloviceras) redcliffense* Page, Meléndez et Wright, 2009, is considered as synonymous with *Q. paucicostatum*, meaning that the *redcliffense* Biohorizon is included in the *paucicostatum* Biohorizon, also confirmed by the recognition of *C. redcliffense* by J. K. Wright at Dubki (pers. comm), in precisely the same interval as *Q. paucicostatum.* Comparison of the new species *C. redcliffense* with *Cardioceras paucicostatum* Lange, 1973 reveals that both belong to the same taxon (Fortwengler *et al*., 2012). It therefore becomes necessary to establish a complete inventory of the morphological variability of the species. Without a thorough palaeobiological approach, investigating intraspecific morphological variability, the validity of the "*redcliffense* Biohorizon" remains problematic.

It is also debatable whether biohorizons should be based solely on morphs: *e.g*. the creation of four new biohorizons, for the same *paucicostatum* species, in the Lamberti Zone, and perhaps even a fifth, in the Mariae Zone, if *Cardioceras redcliffense* is in fact synonymous with *Q. paucicostatum*, as suggested by Kiselev *et al*. (2013). This debate could undoubtedly be resolved by figuring the associated ammonite fauna from the Redcliff section to allow comparison with the fauna from the Subalpine Basin and the Russian Domain.

There is also an apparent discrepancy in the biostratigraphy of the lower part of the Oxfordian at Redcliff Point: the *woodhamense* Biohorizon lies below the *scarburgense* Biohorizon (Page *et al*., 2009a, b). In the succession of biohorizons, observed throughout Western Europe, including the Dorset coast (Cariou *et al.*, 1997; Chapman, 1999), the *scarburgense* Biohorizon is always located below

the *woodhamense* Biohorizon. The succession of biohorizons is based on the morphological evolution of the Cardioceratidae, and the stratigraphic situation of successive populations of *Cardioceras paucicostatum* Lange, *Cardioceras (Scarburgiceras) scarburgense* (Young et Bird), *Cardioceras (Scarburgiceras) woodhamense* Arkell, and *Cardioceras (Protocardioceras) praemartini* Spath (Marchand, 1986). However, in the absence of well-identified holotypes, it is possible that these taxa may have originally been poorly defined.

Comparison of the Subalpine Basin biostratigraphy with the Russian biostratigraphy is possible, despite some variation in ammonite taxa. Several ammonite species of the *paucicostatum* Biohorizon at Dubki are of interest for comparisons with species of the Subalpine Basin. Among them, *Quenstedtoceras pseudolamberti* Sintzow, 1889 appears morphologically very close to the *Cardioceras paucicostatum* β morph, collected in level 6B (Fortwengler *et al*., 2012). The type-specimen of *Quenstedtoceras pseudolamberti* Sintzow, 1889 (= *Cardioceras lamberti* Lahusen, 1883; pl. 4, fig. 3–4) comes from the neighbourhood of the Pozhva River in the Ryazan area, where the description of several specimens has been revised (Kiselev *et al*., 2013). *Kosmoceras* is still present in the *mojarowskii* Biohorizon of Kiselev *et al*. (2013), but is also described from their *paucicostatum* Biohorizon (Kiselev *et al*., 2013, plate 2), which is not consistent with the definition of the same biohorizon in Western Europe (Thierry *et al*., 1997). In addition, at Dubki, a faunal gap exists at the base of the Oxfordian between the *scarburgense* Biohorizon and the *alphacordatum* Biohorizon (corresponding to the absence of *woodhamense* and *praemartini* biohorizons), although the *praemartini* Biohorizon appears in another area (Kiselev *et al*., 2013).

Nannofossil biostratigraphy

Our nannofossil data suggest that the total range of *Stephanolithion bigotii maximum* does not extend across the Lamberti/Mariae zones, as reported by some authors in NW Europe (Medd, 1979; 1982; Bown *et al*., 1988; Fauconnier *et al*., 1996; Kaenel *et al*., 1996; Giraud *et al*., 2009). This result is confirmed elsewhere in SE France (Jonquière and Quissac sections; Gardin, unpublished), and in Russia (Dubki section; Kiselev *et al*., 2013), where this sub-species occurs only in Lower Oxfordian samples from the Praecordatum Subzone. At Redcliff Point (SE England), Page *et al*. (2009b) reported the occurrence of *Stephanolithion bigotii maximum* throughout the uppermost Lamberti and Mariae zones. In contrast with the present study, the diagnosis of the subspecies was not based on size measurements, but only on its morphological features, including a more rounded outline and less symmetrical lateral spines (Page *et al*., 2009b). If these diagnostic criteria were applied, the specimens described in the present study as large-sized *Stephanolithion bigotii bigotii* should in fact be considered as *S. bigotii maximum*, as they clearly display asymmetric spines, and a more rounded outline (Plate 6: 4, 5). Yet the Oxfordian specimens of genuine *S. bigotii maximum* do not possess the more rounded outline and asymmetrical disposition of spines (Plate 6: 6, 7). In conclusion, the reliability of *Stephanolithion bigotii maximum* as a marker for dating and correlating the Callovian-Oxfordian boundary depends on rigorous and objective diagnosis. Differential taxonomic concepts can produce apparently diachronous biohorizons, although true diachronism between the Boreal and Tethyan realms cannot be ruled out and must be thoroughly tested. Miscalibration of samples with regard to ammonite zones, reduced carbonate sedimentation, and hiatuses in southern European sections should also be taken into account.

ISOTOPE STRATIGRAPHY AND PHYSICAL STRATIGRAPHY

We have established that the $\delta^{13}C$ record is a useful tool for intrabasinal and interbasinal correlations. By contrast, oxygen-isotope data from bulk sediment are likely to have been affected by diagenetic alteration in the Subalpine Basin, and so cannot be used for correlation.

At Redcliff Point, carbon and oxygen isotopic analyses have been performed on some belemnites (n = 13), *Gryphaea* (n = 13) and ammonites (n = 18), but the sampling interval and resolution are not sufficient to detect any stratigraphic changes (Price, Page, 2008; Page *et al.*, 2009b). The strontium isotope data (n = 10) were also obtained from belemnites and can be compared to the evolution of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in Jurassic seawater (Page *et al.*, 2009b). Their values are consistent with reference curves that correspond to an overall low-point in the Phanerozoic Sr isotope record (Jones *et al*., 1994; Podlaha *et al.*, 1998; McArthur *et al*., 2001). The flat pattern of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios across the Callovian-Oxfordian boundary does not, however, allow precise stratigraphic calibration. On the Russian Platform, Wierzbowski and Rogov (2011) performed isotopic analyses on well-preserved belemnite rostra (n = 53) and well-preserved ammonite shells (n = 13) for the Lamberti Zone-Mariae Zone interval. Despite numerous analyses, the belemnite $\delta^{13}C$ isotope record across the Callovian-Oxfordian boundary is characterised by scattered values, masking any significant changes useful for isotope stratigraphy.

Magnetostratigraphy is unreliable for Callovian-Oxfordian deposits from the Subalpine Basin. It was ap-

plied to an 8 m thick section of the Upper Oxford Clay Fm., east of Ham Cliff, near Redcliff Point (Page *et al*., 2009b). The results of 24 useable samples yielded eight reversed polarity intervals from the Lamberti Subzone to the Scarburgense Subzone. The Callovian-Oxfordian boundary occurs in a normal-polarity zone, verified by the presence of a narrow normal-polarity band at the same interval in Staffin Bay (Isle of Skye), correlated to the latest part of polarity chron M37n of the M-sequence (Ogg *et al.*, 2010). On the Russian Platform, 25 samples from a 9 m thick section of the Callovian-Oxfordian sediments at Dubki, spanning the Henrici-Bukowskii subzones, belong to a single normal-polarity zone. This result is in contradiction with the magnetostratigraphy of the English sections, and with the international palaeomagnetic scale (Kiselev *et al.*, 2013), preventing precise magnetostratigraphic correlation of ammonite biostratigraphic units between the European Russian domain and the Western European domain. This method is therefore of limited use for the Callovian-Oxfordian boundary.

Cyclostratigraphy is applied neither at Redcliff Point nor at the Dubki section, due to the low sedimentation rate and the outcrop conditions. By contrast, in the Subalpine Basin, the use of high-resolution GRS and MS data allows a detailed cyclostratigraphy to be proposed for the Callovian-Oxfordian boundary.

ADVANTAGES OF THE SUBALPINE BASIN SECTIONS FOR AN OXFORDIAN GSSP

According to the recommendation of the International Commission on Stratigraphy for the satisfaction of geological requirements for a GSSP proposal (Remane *et al.*, 1996), the following major stratigraphic features can be considered as advantages for the establishment of a GSSP in the Subalpine Basin:

Geological requirements: The exposure of the Terres Noires Fm. in the Subalpine Basin provides an adequate thickness of deposits. Exposures are perennial for long-term observations and easy to access; vegetation cover is relatively sparse, and thus amenable for high-resolution measurements, while key lithological markers are easily recognisable from lithological descriptions, despite the relatively homogeneous clayey facies of the Terres Noires Fm. The stratigraphic expansion of the series is remarkable, with 75 m in thickness from the base of the *lamberti* Biohorizon to the *scarburgense* Biohorizon at Thuoux, and 210 m at Saint-Pierre d'Argençon, where the *scarburgense* Biohorizon and the *woodhamense* Biohorizon are easily recognisable. The two biohorizons bracketing the Callovian-Oxfordian boundary at Thuoux are ~20 m in thickness for the *paucicostatum* biohorizon, and ~17 m for the *thuouxensis* Biohorizon. This unusual feature, known only in the Subalpine Basin among the European and Russian sections considered, is due to a high sedimentation rate in a very subsident basin, and allows the use of several stratigraphic methods (*i.e.* biostratigraphy of ammonites and other fossil groups, cyclostratigraphy, and chemostratigraphy) in an expanded stratigraphic interval, a requirement for correlation with other areas. The sedimentation is continuous, as indicated by sedimentology studies and physical stratigraphy (*e.g.* GRS and MS data). The faunal succession, knowledge of the entire basin and good comparison with the Paris Basin all indicate that no hiatus or condensation is present at Thuoux. At Saint-Pierre d'Argençon, however, there is a slight decrease in the sedimentation rate for the *paucicostatum* Biohorizon, readily explained by the presence of tilted-block structures known to cause lateral variations in thickness in this well-explored basin. Apart from these easily recognisable local effects and minor faults, no tectonic disturbances or metamorphism affected the strata at the Callovian-Oxfordian transition. Although no magnetostratigraphic signal can be obtained due to remagnetisation, the burial diagenesis is moderate, as demonstrated by clay mineralogy and organic matter studies (Pellenard, Deconinck, 2006). Carbon-isotope geochemistry for bulk sediment is therefore reliable and additional isotopic signals are available from belemnites, including oxygen, carbon and potentially strontium.

Biostratigraphic requirements: The biostratigraphic framework is based on the succession of different ammonite species and genera from various families including Cardioceratidae, Oppeliidae, Aspidoceratidae (Peltoceratinae, Euaspidoceratinae), and Perisphinctidae from Subboreal and Submediterranean domains. The potential for precise correlations with other palaeobiogeographic provinces throughout the world (*i.e.* Boreal Realm and Pacific Realm) constitute a major advantage of the fauna from the Subalpine Basin. The precise biostratigraphic framework allows the recognition of zones and subzones, classically described in Europe and Russia as bracketing the Middle-Late Jurassic boundary (Cariou *et al.*, 1997; Morton, 2006), including the Lamberti Subzone of the Lamberti Zone and the Scarburgense Subzone of the Mariae Zone. The *paucicostatum* and *thuouxensis* biohorizons bracketing the boundary are clearly identified in all sections of the Subalpine Basin (Fortwengler *et al.*, 2012) and also in eastern Paris Basin boreholes (Thierry *et al*., 2006). Unfortunately, no firm consensus has yet been reached on the precise correlation between these biohorizons and those described in northern Europe and Russia (Page *et al.*, 2009a; Kiselev *et al.*, 2013).

Other groups are also of interest for biostratigraphic correlation. The potential of nannofossil biohorizons as useful

proxies for the Callovian-Oxfordian boundary exists, yet is complicated by the necessity of performing a rigorous quantitative analysis and biometric measurements of key taxa. Thus, large-sized specimens of the marker species *Stephanolithion bigotii bigotii* appear during the *paucicostatum* Biohorizon, whereas the species *Stephanolithion bigotii maximum* is only recognised from the Praecordatum Subzone in the Subalpine Basin. Investigations of dinoflagellate cyst assemblages at Thuoux follow the global trend described elsewhere in Europe (Feist-Burkhardt, Wille, 1992; Riding, Thomas, 1992; Huault, 1999). The Callovian-Oxfordian boundary is well defined by the occurrence of *Wanaea fimbriata* Sarjeant at the base of the Oxfordian. The richness of the dinoflagellate samples and their good correlation with ammonite biozones provide an additional useful biostratigraphic method for the sections of the Subalpine Basin. The biostratigraphy of foraminifera and ostracoda has not yet been completely explored, but may well provide additional key biological markers.

Other methods: Although no magnetic reversal stratigraphy is recorded in the Subalpine Basin, two other promising stratigraphic methods are available. The carbon-isotope curve obtained from high-resolution bulk sediment displays an interesting pattern, with a significant increasing trend during the Lamberti Zone. The ~1.5‰ increase in $\delta^{13}C_{carb}$ around the Middle-Late Jurassic boundary has already been documented in other sections in France (eastern Paris Basin; Pellenard *et al.*, 2014a), in Switzerland, and England but with a lower resolution (Bartolini *et al.*, 1996, 1999; Jenkyns *et al.*, 2002) and could constitute an auxiliary marker of the Callovian-Oxfordian boundary (Pellenard *et al.*, 2014b). This increase in $\delta^{13}C$ values up to the Mariae Zone may reflect the burial of organic carbon, following an enhanced eutrophication of seawater, as observed for organic-rich layers around the World, during the Middle Callovian (Pellenard *et al.*, 2014a). High-resolution analysis of magnetic susceptibility and field spectral gamma-ray measurements allow a precise signal to be obtained for cyclostratigraphy in the Subalpine Basin. Sub-Milankovitch to Milankovitch cycles are clearly identified, with the long-term eccentricity (405 kyr and 2 myr) being the most prominent (Boulila *et al.*, 2008; 2010). The 405-kyr cycle is used as a high-resolution geochronometer for astronomical calibration of this poorly constrained interval of Late Jurassic time. The astronomical calibration of the Mariae Zone indicates a duration of ~2.2 myr in this basin (Boulila *et al*., 2008, 2010). The new high-resolution magnetic susceptibility analysis and spectral gamma-ray measurements spanning the Callovian-Oxfordian transition provided in this study will allow precise astronomical calibration of the associated ammonite sub-zones and biohorizons, and assessment of variations in the sedimentation rate. The U-Pb radiometric dating on bentonites from the Plicatilis Zone, if successful, could further help to anchor this interval in the Geologic Time Scale. These physical parameters, combined with biostratigraphy, allow precise intrabasinal correlations within the Subalpine Basin, with sequence stratigraphy defined in the margins and close basins as an additional tool (Graciansky *et al.*, 1999; Gaspard *et al.*, 2005; Pellenard, Deconinck, 2006). Thus, the potential of biostratigraphic correlations of the Subalpine Basin with other sedimentary basins in Europe, or elsewhere, using other stratigraphic methods, are clearly advantageous for an Oxfordian GSSP.

Other requirements: The possibility of promoting conservation of the site by a permanently fixed marker is envisaged at Thuoux. The site of Thuoux belongs to the village of Aspremont, surrounded by vast areas of badlands, providing perennial exposure, on land suitable neither for agriculture nor construction purposes. The local authorities have granted free access for researchers and, although the site of Saint-Pierre d'Argençon is on private land, there is no problem gaining access to the outcrops.

CONCLUSIONS

The Callovian-Oxfordian transition has recently been studied in detail, in two neighbouring sections of the Subalpine Basin (south-eastern France), Thuoux and Saint Pierre d'Argençon, by means of the high-resolution biostratigraphy of ammonites, calcareous nannofossils and dinoflagellate cysts, chemostratigraphy and cyclostratigraphy, based on field gamma-ray spectrometry and magnetic susceptibility. These sections are compared to the two other candidates proposed for the establishment of the base Oxfordian GSSP, Redcliff Point/Ham Cliff in Dorset (UK) and the Dubki section on the Russian Platform. Ammonite biostratigraphy is based on several groups (Cardioceratidae, Oppeliidae, Aspidoceratidae, Perisphinctidae), typical of the Submediterranean Province, allowing the recognition of a zonal and subzonal scheme, including the *paucicostatum* and the *thuouxensis* biohorizons, which bracket the Callovian-Oxfordian boundary. Long-range correlations are also possible with other domains, including the Boreal and Pacific realms. This biostratigraphy is complemented by calcareous nannoplankton and palynology (dinoflagellate cysts), using the appearence of characteristic species at the end of the Lamberti Zone, and precisely at the Callovian-Oxfordian boundary. Studies based on biostratigraphy and sedimentology indicate continuous sedimentation, with no hiatuses. The high sedimentation rate and the good outcrop conditions in the Terres Noires Fm. allow: 1) construction of a detailed lithological succession, including key marker beds, 2) high-resolution studies for cyclostratigraphy, and 3) high-

resolution studies of the carbon-isotope signal from bulk sediment. These outcrops, and more specifically Thuoux which is on public land, are readily accessible all year round, and the GSSP status will ensure permanent protection of the site. All these outstanding features of the Subalpine Basin sections, satisfy the necessary requirements for an Oxfordian GSSP, particularly the Thuoux section.

Acknowledgements. This study has been supported by the Groupe Français d'Étude du Jurassique and the CNRS. Ammonite plates have been produced with the help of Simone Dutour and Emilie Steimetz. We thank Andrzej Wierzbowski, Editor-in-chief of *Volumina Jurassica*, and the two reviewers, Stephen Hesselbo and József Pálfy, for their extremely detailed, thoughtful and valuable remarks, which have greatly improved the manuscript.

REFERENCES

ANDERSON T.F., ARTHUR M.A., 1983 — Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. *In*: Stable isotopes in sedimentary Geology (eds M.A Arthur *et al*.). *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Short Course Notes*, **10**, 1.1–1.151.

ARKELL W.J., 1939 — The ammonite succession at the Woodham Brick Company's Pit, Akenan Street Station, Buckinghamshire, and its bearing on the classification of the Oxford Clay. *Quarterly Journal of the Geological Society*, *London*, **95**: 135–222.

ARTRU P., 1972 — Les Terres Noires du bassin rhodanien (Bajocien supérieur à Oxfordien moyen). Stratigraphie, sédimentologie, géochimie. Thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, [unpublished].

ATROPS F., 1994 — The Upper Jurassic in the Dauphinois Basin. General introduction. *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 32–46.

ATROPS F., ENAY R., MELÉNDEZ G., 1993 — Joint meeting of the Oxfordian and Kimmeridgian wortking groups, Warsaw, Poland, September 7–12, 1992. *Acta Geologica Polonica*, **43**: 157–168.

ATROPS F., MELÉNDEZ G., 1994 — Callovian-Oxfordian and Oxfordian-Kimmeridgian Boundary Working Groups report (March, 1994). *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 21–23.

BADALUTA A., 1976 — Biostratigraphical precisions upon the Middle Jurassic Series in Anina (zone Resite, Banat). *Dari de seama Institutul de Geologie si Geofisica*, **62**: 73–84.

BARLIER J., RAGOT J.P., TOURAY J.C., 1974 — L'évolution des Terres Noires subalpines méridionales d'après l'analyse minéralogique des argiles et la réflectométrie des particles carbonées. *Bulletin du Bureau des Recherches Géologiques et Minières*, sec. II (1974): 533–548.

BARTOLINI A., BAUMGARTNER P.O., HUNZIKER, J., 1996 — Middle and Late Jurassic carbon stable-isotope stratigraphy and radiolarite sedimentation of the Umbria-Marche Basin (Central Italy). *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **89**: 811–843.

BARTOLINI A., BAUMGARTNER P.O., GUEX J., 1999 — Middle and Late Jurassic radiolarian palaeoecology versus carbon-isotope stratigraphy. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **145**: 43–60.

BAUDRIMONT A.F., DUBOIS P., 1977 — Un bassin mésogéen du domaine périalpin: le Sud-Est de la France. *Bulletin des Centres de Recherche-Exploration-Production Elf-Aquitaine*, **1**: 261–308.

BELOW R., 1981 — Dinoflagellaten-Zysten aus dem oberen Hauterive bis unteren Cenoman Süd-West-Marokkos. *Palaeontographica*, B, **176**: 1–145.

BELOW R., 1982 — *Rigaudella*, ein neues Genus von Dinoflagellaten-Zysten. *Neues Jahrbuch fur Geologie und Paläontologie Monatshefte*, **3**: 137–150.

BERGER J.-P., 1986 — Dinoflagellates of the Callovian-Oxfordian boundary of the "Liesberg-Dorf" quarry (Berner Jura, Switzerland). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontol*ogie, **172**: 331–355.

BONNOT A., 1995 — Les Aspidoceratidae d'Europe occidentale au Callovien supérieur et à l'Oxfordien inférieur. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 487 p. [unpublished].

BONNOT A., FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1997 — Les Peltoceratinae (Ammonitina, Aspidoceratidae) au passage Callovien-Oxfordien dans les «Terres Noires» du Sud-Est (France). *Géobios*, **30**: 651–672.

BONNOT A., COURVILLE P., MARCHAND D., 2002 — Parallel biozonation in the Upper Callovian and the Lower Oxfordian based on the Peltoceratinae subfamily (Ammonitina, Aspidoceratidae). *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, **57**: 501–507.

BOULILA S., HINNOV L. A., HURET E., COLLIN P.Y., GALBRUN B., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J., 2008 — Astronomical calibration of the Early Oxfordian (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. *Earth and Planetary Science Letters*, **276**: 40–51.

BOULILA S., GALBRUN B., HINNOV L.A., COLLIN P.-Y., OGG J.G., FORTWENGLER D., MARCHAND D., 2010 — Milankovitch and sub-Milankovitch forcing of the Oxfordian (Late Jurassic) Terres Noires Formation (SE France) and global implications. *Basin Research*, **22**: 717–732.

BOURQUIN J., CONTINI D., 1968 — Données nouvelles sur la stratigraphie et la paléogéographie du Callovien du jura franc-comtois. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **10**, 3: 362–369.

BOWN P.R., COOPER M.K.E., LORD A.R., 1988 — A calcareous nannofossil biozonation scheme for the early to mid Mesozoic. *Newsletters on Stratigraphy*, **20**: 91–114.

BUCKMAN S.S., 1913 — The “Kelloway rock” of Scarborough. *Quarterly Journal of the Geological Society*, **69**: 152–168.

CALLOMON J.H., 1964 — Notes on the Callovian and Oxfordian Stages. *In*: Colloque du Jurassique à Luxembourg, 1962 (Ed. P.-L. Maubeuge). Congrès Géologique International. Commission Internationale de Stratigraphie. Volume des Comptes-rendus et Mémoires. Ministère des Arts et des Sciences, Luxembourg: 269–291. Publications de l’Institut grand-ducal, Section des Sciences naturelles, physique et mathématiques.

CALLOMON J.H., 1984 — Biostratigraphy, chronostratigrahy and all that – again! *In*: International symposium on Jurassic stratigraphy (Erlangen 1984). 1984. Vol. III: 611–624.

CALLOMON J.H., COPE J.C.W., 1993 — The Jurassic geology of Dorset: guide to excursions. *In*: Arkell International Symposium. September, 1993, University College London: 42–48.

CARIOU E., 1969 — Caractères de la faune et subdivisions du Callovien supérieur en Poitou (France). *In*: Colloque sur le Jurassique à Budapest. *Annales Instituti Geologici Publici Hungarici*, **54**, 2: 451–463.

CARIOU E., ENAY R., ATROPS F., HANTZPERQUE P., MARCHAND D., RIOULT M., 1997 — Biozonations. Ammonites. Oxfordien. *In*: Biostratigraphie du Jurassique ouest européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles (eds E. Cariou, P. Hantzpergue). Groupe Français d’Étude du Jurassique. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, Pau, **17**: 79–86, 144–147.

CHAPMAN N.D., 1997 — Ammonites from the Oxford Clay near Budmouth School and Tidmoor Point, Weymouth, and their bearing on the Callovian/Oxfordian boundary. *Proceedings of the Dorset Natural History and Archaeological Society*, Dorchester, **119**: 117–127.

CHAPMAN N.D., 1999 — Ammonite assemblages of the Upper Oxford Clay (Mariae Zone) near Weymouth. *Proceedings of the Dorset Natural History and Archaeological Society*, **121**: 77–100.

CHARBONNIER S., 2007 — Le Lagerstätte de La Voulte-sur-Rhône (France, Callovien): paléoenvironnement, biodiversité et taphonomie [thèse de doctorat]. Lyon 1 [unpublished].

COPE J.C.W., DUFF K.L., PARSONS C.F., TORRENS H.S., WIMBLEDON W.A., WRIGHT J.K., 1980 — A correlation of Jurassic rocks in the British Isles. *Geological Society London Special Report*, **15**, Jurassic Part two: Middle and Upper Jurassic; Callovian and Oxfordian correlation charts: 45–76.

COURTINAT B., 2006 — Palynostratigraphie du Callovien-Oxfordien (Jurassique) dans les Terres noires, sud-est France. *Géobios*, **39**, 2: 201–213.

DARDEAU G., MARCHAND D., FORTWENGLER D., 1994 — Tectonique synsédimentaire et variations du niveau marin pendant le dépôt de la formation des Terres Noires (Callovien supérieur-Oxfordien moyen; bassin du Sud-Est, France). *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences. Sér. 2. Sciences de la Terre et des Planètes*, **319**, 5: 559–565.

DEBRAND-PASSARD S., DELANCE H., LORENZ J., MARCHAND D., 1978 — Le Callovien supérieur et l’Oxfordien inférieur dans les départements du Cher et de la Nièvre. Précisions stratigraphiques, paléogéographiques et paléobiogéographiques. *Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, sér. 2, **1**, 4: 317–331.

DEFLANDRE G., 1938 — Microplancton des mers jurassiques conservé dans les marnes de Villers-sur-Mer (Calvados). Etude liminaire et considérations générales. *Travaux de la Station Zoologique de Wimereux*, **13**: 147–200.

DEFLANDRE G., 1939 — Les stéphanolithes, représentants d’un type nouveau de coccolithes du Jurassique supérieur. *Comptes Rendus des Séances de l’Académie des Sciences*, **208**, 1331.

DOUVILLÉ H., 1881 — Note sur la partie moyenne du terrain jurassique dans le bassin de Paris. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **9**: 439–474.

DOUVILLÉ R., 1912 — Étude sur les Cardiocératidés de Dives, Villers-sur-Mer et quelques autres gisements. *Mémoires de la Société Géologique de France*, **45**: 5–77.

DRUGG W.S., 1978 — Some Jurassic dinoflagellate cysts from England, France and Germany. *Palaeontographica* B, **168**: 61–79.

DUBOIS P., DELFAUD J., 1989 — Le Bassin du Sud-Est. *In*: Dynamique et méthodes d’étude des bassins sédimentaires: 277–297. Association des Sédimentologistes Français, Paris.

ERKMEN U., SARJEANT W.A.S., 1980 — Dinoflagellate cysts, acritarchs and tasmanitids from the uppermost Callovian of England and Scotland: with a reconsideration of the “Xanthidium pilosum” problem. *Geobios*, **13**, 1: 45–99.

ELMI S., 1967 — le Lias supérieur et le Jurassique moyen de l’Ardèche. *Documents des Laboratoires de Géologie de la Faculté des Sciences de Lyon*, **19** (fascicule 2): 257–507.

ELMI S. *et al.* (22 co-authors), 1984 — Jurassique moyen : Dogger. *In* : Synthèse géologique du Sud-Est de la France (eds S. Debrand-Passard *et al*.). *Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, **125**: 177–221.

ENAY R., CARIOU E., DEBRAND-PASSARD S., MENOT J.-C., RIOULT M., 1980 — Cartes de faciès. Oxfordien inférieur et moyen (pars). *In*: Cartes de faciès du Jurassique. Groupe Français d’Etude du Jurassique. *Documents des Laboratoires de Géologie*, Lyon, h.s. 5, cartes n° 30: 72–75.

ENAY R. *et al*. (26 co-authors) (1984) — Jurassique supérieur : Malm. *In*: Synthèse géologique du Sud-Est de la France (eds S. Debrand-Passard *et al*.). *Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, **125**: 223–286.

ENAY R., MELÉNDEZ G., 1984 — Report of the Oxfordian Working Group and Report of the current state of the Oxfordain Working Group. International Symposium on Jurassic Stratigraphy, Erlangen, September 1–8, 1984. International Subcommision on Jurassic Stratigraphy (ISJS-IUGS) (eds O. Michelsen, A. Zeiss), V. 1: 87–103, 105–106. Geological Survey of Denmark, Copenhagen.

FAUCONNIER D., COURTINAT B., GARDIN S., LACHKAR G., RAUSCHER R., 1996 — Biostratigraphy of Triassic and Jurassic series in the borehole “Balazuc 1” (GPF program). Stratigraphy context inferred from spores, pollens, dinoflagellates cysts and nannofossils. *Marine and Petroleum Geology*, **13**: 707–724.

FEIST-BURKHARDT S., WILLE W., 1992 — Jurassic palynology in Southwest Germany – State of the art. *Cahiers de Micropaléontologie*, **7**, 1/2: 141–164.

FORTWENGLER D., 1989 — Les "Terres Noires" d'âge Callovien supérieur à Oxfordien moyen des chaînes sub-alpines du Sud (Diois, Baronnies, Dévoluy): nouvelles données biostratigraphiques. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, *Sciences de la Terre et des Planètes*. Sér. II, **308**: 531–536.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1991 — Nouvelles unités biochronologiques de l'Oxfordien inférieur (zone à Mariae). *In*: 3rd International Symposium on Jurassic Stratigraphy; Poitiers, France, September 22–29, 1991. Résumés-Abstracts: 203–209.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1994a — Nouvelles unités biochronologiques de la zone à Mariae (Oxfordien inférieur). *Géobios*, Mémoire spécial, **17**: 203–209.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1994b — The Callovian-Oxfordian boundary in the Basin of South of France. *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 24–26.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1994c. The Savournon section : Upper Callovian (Lamberti Zone) to Lower Oxfordian (Mariae Zone) under "Terres Noires" facies. *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 95–99.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., 1994d. The Thuoux section: Callovian-Oxfordian boundary (Lamberti to Mariae zone) under "Terres Noires" facies. *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 103–106.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., BONNOT A., 1997 — Ammonites et limite Callovien-Oxfordien dans les "Terres Noires" du Diois (Bassin du Sud-Est, France): exemples des coupes de Thuoux et Savournon. *Géobios*, **30**: 519–540.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., BONNOT A., JARDAT R., RAYNAUD D., 2012 — Proposal for the Thuoux section as a candidate for the GSSP of the base of the Oxfordian stage. *Carnets de Géologie (Notebooks on Geology)*, Brest, CG2012A06: 117–136.

FORTWENGLER D., MARCHAND D., PELLENARD P., THIERRY J., CHATEAU-SMITH C. (eds), 2013 — Integrated stratigraphy of some key Callovian-Oxfordian boundary sections in South-East France. Contribution to the choice of the Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) of the Oxfordian Stage. Groupe Français d'Etude du Jurassique 2013, field guide guide book: 1–78. Oxfordian GSSP Workshop 30th September–2nd October 2013.

GABILLY J., 1976 — Le Toarcien à Thouars et dans le centre-ouest de la France: biostratigraphie-evolution de la faune (Harpoceratinae, Hildoceratinae). Editions du CNRS, Paris.

GASPARD R., PELLENARD P., FORTWENGLER D., MARCHAND D., 2005 — Enregistrement HR du temps et variabilité spatiale au passage Callovien/Oxfordien : les Terres Noires du bassin subalpin. *In*: 10ème Congrès Français de sédimentologie. Livre des résumés, 2005. *Publications de l'Association des Sédimentologistes Français*, **51**: 135.

GIPE R., 2013 — Callovian (Upper Middle Jurassic) magnetostratigraphy: a composite polarity pattern from France, Britain and Germany, and its correlation to the Pacific marine magnetic anomaly model. Master's thesis, Purdue University [unpublished].

GIRAUD F., COURTINAT B., ATROPS F., 2009 — Spatial distribution patterns of calcareous nannofossils across the Callovian–Oxfordian transition in the French Subalpine Basin. *Marine Micropaleontology*, **72**: 129–145.

GÓRKA H., 1965 — Les microfossiles du Jurassique supérieur de Magnuszew (Pologne). *Acta Palaeontologica Polonica*, **10**, 3: 291–327.

GRACIANSKY P.-C. de, DARDEAU G., BODEUR Y., ELMI S., FORTWENGLER D., JACQUIN T., MARCHAND D., THIERRY J., 1999 — Les terres-noires du Sud-Est de la France (Jurassique moyen et supérieur): interprétation en termes de stratigraphie séquentielle. *Bulletin des Centres de Recherche-Exploration-Production Elf-Aquitaine*, **22**, 1: 35–70.

GRADSTEIN F.M., OGG, J.G., SCHMITZ M., OGG G. (eds), 2000 —. The Geologic Time Scale. Elsevier.

GRAHAM, J.W. (1949) — The stability and significance of magnetism in sedimentary rocks. *Journal of Geophysical Research*, **54**: 131–167.

GUILHAUMOU N., TOURAY J. C., PERTHUISOT V., ROURE, F., 1996 — Palaeocirculation in the basin of southeastern France sub-alpine range: a synthesis from fluid inclusions studies. *Marine and Petroleum Geology*, **13**: 695–706.

HÉBERT E., 1857 — Les mers anciennes et leurs rivages dans le Bassin de Paris ou classification des terrains par les oscillations du sol. Première partie: Terrain Jurassique: 88 p. Hachette et Cie, Paris.

HÉBERT E., 1860 — Du terrain jurassique supérieur sur les côtes de la manche. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **17**: 300–316.

HUAULT V., 1998 — Palynological characteristics of the Dogger-Malm boundary in the southeast of the Paris Basin. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences – Series IIA – Earth and Planetary Science*, **326**, 7: 521–526.

HUAULT V., 1999 — Zones de kystes de dinoflagellés de l'intervalle Aalénien–Oxfordien sur la bordure méridionale du bassin de Paris (Dinoflagellate cyst zonation of the Aalenian–Oxfordian interval on the southern margin of the Paris Basin). *Review of Palaeobotany and Palynology*, **107**: 145–190.

HURET E., 2006 — Analyse cyclostratigraphique des variations de la susceptibilité magnétique des argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris: application à la recherche de hiatus sédimentaires [thèse de doctorat]. Paris 6 [unpublished].

JARDAT R., 2010 — The evolution of ammonite associations during the Early Oxfordian (Mariae and Cordatum zones) in the Jura area (Eastern France). *Carnets de Géologie (Notebooks on Geology)*, Brest, Article 2010/07 (CG2010_A07), 15.

JENKYNS H.C., JONES C.E., GROCKE J.D., HESSELBO S.P., PARKINSON D.N., 2002 — Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for

palaeoceanography. *Journal of the Geological Society*, **159**: 351–378.

JONES C.E., JENKYNS H.C., COE A.L., STEPHEN H.P., 1994 — Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 3061–3074.

KAENEL E. de, BERGEN J.-A., VON SALIS PERCH-NIELSEN K., 1996 — Jurassic calcareous nannofossil biostratigraphy of western Europe: compilation of recent studies and calibration of bioevents. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **1**: 3–14.

KISELEV D., ROGOV M., GLINSKIKH L., GUZHIKOV A., PIMENOV M., MIKHAILOV A., DZYUBA O., MATVEEV A., TESAKOVA E., 2013 — Integrated stratigraphy of the reference sections for the Callovian-Oxfordian boundary in European Russia. *Volumina Jurassica*, **11**: 59–96.

KLEMENT K.W., 1960 — Dinoflagellaten und Hystrichosphaerideen aus dem unteren und mittleren Malm Südwestdeutschlands. *Palaeontographica,* A, **114**: 1–104.

LAHUSEN I., 1883 — Die fauna der jurassischen Bildungen des Rjasanschen Gouvernements. *Mémoires du Comité Géologique de Russie*.

LANGE W., 1973 — Ammoniten und Ostreen (Biostratigraphie, Ökologie, Zoogeographie) des Callovium/Oxfordium-Grenzbereichs im Wiehengebirge. *Münstersche Forschungen zur Geologie und Paläontologie*, **27**.

LASKAR J., ROBUTEL P., JOUTEL F., GASTINEAU M., CORREIA A.C.M., LEVRARD B., 2004 — A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy*, *Astrophysics*, **428**: 261–285.

LASKAR J., FIENGA A., GASTINEAU M., MANCHE H., 2011 — La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. *Astronomy*, *Astrophysics*, **532** : A89.

LORIOL P. de, 1898 — Étude sur les Mollusques et les Brachiopodes de l'Oxfordien inférieur ou zone à *Ammonites renggerri* du Jura Bernois. *Mémoire de la Société Paléontologique Suisse*, **25**: 3–115.

LOUIS-SCHMIT B., RAIS P., BERNASCONI S., PELLENARD P., COLLIN P.-Y., WEISSERT H., 2007 — Towards a carbonate world: the Oxfordian turning point in the marine carbon cycle. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Paleoecology*, **248**: 459–472

MANN M.E., LEES J.M., 1996 — Robust estimation of background noise and signal detection in climatic time series. *Climatic Change*, **33**: 409–445.

MARCHAND D., 1979 — Un nouvel horizon paléontologique : l'horizon à Paucicostatum (Oxfordien inférieur, zone à Mariae, base de la sous-zone à Scarburgense). *Comptes-Rendus Sommaires de la Société Géologique de France*, **3**: 122–124.

MARCHAND D., 1986 — L'évolution des Cardioceratinae d'Europe occidentale dans leur contexte paléobiogéographique (Callovien supérieur – Oxfordien moyen) [thèse de doctorat]. Université de Bourgogne, Dijon [unpublished].

MARCHAND D., FORTWENGLER D., DARDEAU G., GRACIANSKY P.-C. DE, JACQUIN T., 1990 — Les peuplements d'ammonites du Bathonien supérieur à l'Oxfordien moyen dans les Baronnies (Bassin du Sud-Est, France): comparaisons avec la plate-forme nord-européenne. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, Pau, **14**, 2: 465–479.

MARCHAND D., FORTWENGLER D., 2010 — L'Oxfordien inférieur des environs de La Voulte: Le Ravin du Chénier, La coupe de Rondette. *In*: Peuplements et environements jurassiques. En hommage à Serge Elmi. Réunion spécialisée de la Société géologique de France. Lyon 22–24 Avril, 2010. Livre des résumés.

MARTINEZ M., DECONINCK J.-F., PELLENARD P., REBOULET S., RIQUIER L., 2013 — Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **374**: 91–102.

MATYS GRYGAR T., MACH K., SCHNABL P., PRUNER P., LAURIN J., MARTINEZ M., 2014 — A lacustrine record of the early stage of the Miocene Climatic Optimum in Central Europe from the Most Basin, Ohre (Eger] Graben, Czech Republic. *Geological Magazine* [in press]. doi: http://dx.doi.org/10.1017/S0016756813001052.

MCARTHUR J.M., HOWARTH R.J., BAILEY T.R., 2001 — Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: best fit to the marine Sr-isotope curve for 0–509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *The Journal of Geology*, **109**: 155–170.

MEDD A.W., 1979 — The Upper Jurassic coccoliths from the Haddenham and Gamlingay boreholes (Cambridgeshire, England). *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **72**: 19–109.

MEDD A.W., 1982 — Nannofossil zonation of the English Middle and Upper Jurassic. *Marine Micropaleontology*, **7**, 1: 73–95.

MELÉNDEZ G., 2003. — Oxfordian Working Group. *Newsletter of the International Subcommission on Jurassic Stratigraphy, International Union of Geological Sciences, International Commission of Stratigraphy*, **30**: 16–18.

MELÉNDEZ G., 2004 — Oxfordian Working Group. *Newsletter of the International Subcommission on Jurassic Stratigraphy, International Union of Geological Sciences, International Commission of Stratigraphy*, **31**: 9–11.

MITTA V.V., 2003 — On the Callovian and Oxfordian boundary beds of the Volga area. *Vernadsky Museum-Novitates*, **11**.

MORLEY-DAVIES A., 1916 — The zones of the Oxford and Amphtill Clays in Buckinghamshire and Bedfordshire. *Geological Magazine*, **3**, 9: 395–400.

MORTON N., 2006 — Chronostratigraphic units in the Jurassic and their boundaries: Definition, recognition and correlation, causal mechanisms. *Progress in Natural Science*, **16**: 1–11.

NORRIS G., SARJEANT W.A.S., 1965 — A descriptive index of genera of fossil Dinophyceae and Acritarcha. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research.

OGG J.G., COE A.L., PRZYBYLSKI P.A., WRIGHT J.K., 2010 — Oxfordian magnetostratigraphy of Britain and its correlation to Tethyan regions and Pacific marine magnetic anomalies. *Earth and Planetary Science Letters*, **289**, 3: 433–448.

OPPEL A., 1856–1858 — Die Juraformation Englands, Frankreichs und des südwestlichen Deutchslands. *Wurttemberger Naturwissenschafften Jahresheft*, **12–14**: 857 p.

ORBIGNY A. D', 1852 — Cours élémentaire de paléontologie et de géologie stratigraphiques, Tome second, fascicule II, Paris, Masson édit., Chap. IV, Terrains jurassiques: 414–570.

PAGE K.N., 1994 — A review of the suitability of key British Callovian-Oxfordian and Oxfordian-Kimmeridgian sites as Global Stratotype Sections and Points (GSSPS) for stage boundaries. *In*: 4th Oxfordian and Kimmeridgian Working Groups meeting. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy (Ed. F. Atrops). Lyon and South-Eastern France Basin, June 13–19, 1994. Guide book and Abstracts: 15–16.

PAGE K.N., 1995 — Biohorizons and zonules: intra-subzonal units in Jurassic ammonite stratigraphy. *Palaeontology*, **38**, 4: 801–814.

PAGE K.N., 2004 — The Callovian-Oxfordian boundary in Britain: a review of key sections and their correlation with the proposal Global Stratotype Section and Point for the Oxfordian in Haute Provence, France. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, **110**: 201–208.

PAGE K.N., MELÉNDEZ G., HART M.B., PRICE G.D., WRIGHT J.K., BOWN P., BELLO J., 2006 — Integrated stratigraphical study of the candidate Oxfordian Global Stratotype Section and Point (GSSP) at Redcliff Point, Weymouth, Dorset, UK. *Volumina Jurassica*, **6**: 1–13.

PAGE K.N., MELÉNDEZ G., WRIGHT J.K., 2009a. The ammonite faunas of the Callovian-Oxfordian boundary interval in Europe and their relevance to the establishment of an Oxfordian GSSP. *Volumina Jurassica*, **7**: 89–99.

PAGE K.N., MELÉNDEZ G., HART M.B., PRICE G.D., WRIGHT J.K., BOWN P., BELLO J., 2009b — Integrated stratigraphical study of the candidate Oxfordian Global Stratotype Section and Point (GSSP) at Redcliff Point, Weymouth, Dorset, UK. *Volumina Jurassica*, **7**: 101–111.

PELLENARD P., 2003 — Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du sud-est de la France. *Société Géologique du Nord*, **31**.

PELLENARD P., 2013 — Workshop on the base of the Oxfordian Stage in the Subalpine Basin, France, 30th September to 2nd October 2013. *Volumina Jurassica*, **11**: 167–172.

PELLENARD P., DECONINCK J.F., HUFF W.D., THIERRY J., MARCHAND D., FORTWENGLER D., TROUILLER A., 2003 — Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits of the Paris Basin, France. *Sedimentology*, **50**: 1035–1060.

PELLENARD P., DECONINCK J.F., 2006 — Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes Rendus Geoscience*, **338**, 12: 854–866.

PELLENARD P., NOMADE S., MARTIRE L., DE OLIVEIRA RAMALHO F., MONNA F., GUILLOU H., 2013 — The first 40Ar–39Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic. *Geological Magazine*, **150**, 06: 1136–1142.

PELLENARD P., TRAMOY R., PUCÉAT E., HURET É., MARTINEZ M., BRUNEAU L., THIERRY J., 2014a — Carbon cycle and palaeoenvironmental changes at the Middle-Late Jurassic transition from the Paris Basin (France). *Marine and Petroleum Geology*, **53**: 30–43.

PELLENARD P., BARTOLINI A.C., BOULILA S., COLLIN P.Y., FORTWENGLER D., GALBRUN B., GARDIN S., HUAULT V., HURET E., MARCHAND D., THIERRY J., 2014b — Integrated stratigraphy of the potential candidate Oxfordian GSSP at Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon (France). *In*: STRATI 2013 (eds R. Rocha *et al.*): 271–275. Springer International Publishing.

PELLENARD P., TRAMOY R., CORNUAULT M., PUCÉAT E., BARTOLINI A. C., HURET E., MARTINEZ M., FORTWENGLER D., MARCHAND D., THIERRY J., 2014c — Carbon and oxygen isotope signals from the Callovian–Oxfordian in French sedimentary basins. *In*: STRATI 2013 (eds R. Rocha, *et al.*): 865–867. Springer International Publishing.

PODLAHA O. G., MUTTERLOSE J., VEIZER J., 1998 — Preservation of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ in belemnite rostra from the Jurassic/Early Cretaceous successions. *American Journal of Science*, **298**, 4: 324–347.

POULSEN N.E., JUTSON D., 1996 — Dinoflagellate cysts from two potential candidates for the Oxfordian stage basal boundary stratotype (GSSP), south-eastern France – a preliminary review. *Jurassic Microfossil Group*, *Newsletter*, Copenhagen, **5**: 4–14.

PRICE G.D., PAGE K., 2008 — A carbon and oxygen isotopic analysis of molluscan faunas from the Callovian-Oxfordian boundary at Redcliff Point, Weymouth, Dorset: implications for belemnites behaviour. *Proceedings of the Geologists' Association*, **119**: 153–160.

REMANE J., BASSETT M.G., COWIE J.W., GOHRBAND K.H., LANE H.R., MICHELSEN O., WANG NAIWEN, 1996 — Revised guidelines for the establishment of global chronostratigraphic standards by the International Commission on Stratigraphy (ICS). *Episodes*, **19**: 77–81.

RIDING J.B., THOMAS J.E., 1992 — Dinoflagellate cysts of the Jurassic system. A stratigraphic index of dinoflagellate cysts. A.J. Powell. London, Chapman & Hall., 1: 7–57.

ROGOV M.A., GULYAEV D.B., KISELEV D.N., 2012 — Biohorizons as infrazonal biostratigraphic units: An attempt to refine the Jurassic stratigraphy based on ammonites. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **20**, 2: 211–229.

SARJEANT W.A.S. 1961 — Microplankton from the Kellaways Rock and Oxford Clay of Yorkshire. *Palaeontology*, **41**: 90–118.

SARJEANT W.A.S. 1964 — New name and diagnosis for an Upper Jurassic species of *Gonyaulacysta* (Dinophyceae). *Palaeontology*, **7**: 472–473

SAYN G., 1930 — Oxfordien. *In*: Études sur le Callovien de la vallée du Rhône (eds G. Sayn, F. Roman). II. Monographies stratigraphique et paléontologique du Jurassique moyen de la vallée d Rhône. 2ème fascicule – *Travaux des Laboratoires de géologie*: 199–249.

SINTZOW M., 1889 — Carte géologique généarale de la Russie, feuille 92, Saratov-Pensa.

TESAKOVA E.M., 2008 — Late Callovian and Early Oxfordian ostracods from the Dubki section (Saratov area, Russia): implications for stratigraphy, paleoecology, eustatic cycles and palaeobiogeography. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*, *Abhandlungen*, **249**: 25–45.

THIERRY J., CARIOU E., 1980 — Cartes de faciès. Callovien inférieur, moyen et supérieur. *In*: Cartes de faciès du Jurassique. Groupe Français d'Etude du Jurassique. Documents des Laboratoires de Géologie, Lyon, h.s. 5, cartes n° 22, 23, 24, 29: 55–65.

THIERRY J., GALEOTTI S., 2008 — Biostratigraphy: from taxon to biozones and biozonal schemes. *In*: Stratigraphy. Terminology and practice (eds J. Rey, S. Galeotti): 65–89. Technip Édit. – B.R.G.M. – TOTAL.

THIERRY J., CARIOU E., ELMI S., MANGOLD C., MARCHAND D., RIOULT M., 1997 — Biozonations, Ammonites, Callovien. *In*: Biostratigraphie du Jurassique ouest européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles (eds. E. Cariou, P. Hantzpergue). *Bulletin des Centres de Recherche Exploration- Production ELF Aquitaine*, **17**: 63–78.

THIERRY J. *et al*. (44 co-authors), 2000 — Middle Callovian. *In*: Atlas Peri-Tethys (eds J. Dercourt *et al.*). CCGM/CGMW (edit.), Paris, Palaeogeographical map n°9 and Explanatory notes: 71–83.

THIERRY J., MARCHAND D., FORTWENGLER D., BONNOT A., JARDAT R., 2006 — Les ammonites du Callovo-Oxfordien des sondages ANDRA dans l'Est du Bassin de Paris: synthèse biochronostratigraphique, intérêts paléoécologique et paléobiogéographique. *Comptes-Rendus Géosciences*, **338**: 834–853.

THOMSON D.J., 1982 — Spectrum Estimation and Harmonic-Analysis. *Proceedings of the IEEE*, **70**, 1055–1096.

THOMSON D.J. 1990. Quadratic-Inverse Spectrum Estimates – Applications to Paleoclimatology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* Ser. A, *Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **332**: 539–597.

TREMOLADA F., ERBA E., VAN DE SCHOOTBRUGGE B., MATTIOLI E., 2006 — Calcareous nannofossil changes during the late Callovian-early Oxfordian cooling phase. *Marine Micropaleontology*, **59**, 3: 197–209.

TRIBOVILLARD N., 1989 — Contrôle de la sédimentation marneuse en milieu pélagique semi-anoxique. Exemples dans le Mésozoïque du Sud-Est de la France et de l'Atlantique. *Documents des Laboratoires de Géologie de l'Université de Lyon,* **109**.

WIERZBOWSKI H., ROGOV M., 2011 — Reconstructing the palaeoenvironment of the Volga Basin (Russian platform) during the Middle-Late Jurassic transition using stable isotope ratios of cephalopod shells. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeeoocology*, **299**: 250–264.

WIERZBOWSKI H., ROGOV M.A., MATYJA B.A., KISELEV D., IPPOLITOV A., 2013 — Middle–Upper Jurassic (Upper Callovian–Lower Kimmeridgian) stable isotope and elemental records of the Russian Platform: Indices of oceanographic and climatic changes. *Global and Planetary Change*, **107**: 196–212.

WILLIAMS G.L., DOWNIE C., 1969 — Generic re-allocations. *In*: Appendix to "Studies on Mesozoic and Cainozoic Dinoflagellate Cysts" (eds R.J. Davey *et al*.). B*ulletin of the British Museum (Natural History) Geology*, Append. Suppl. 3, **17**.

WILLIAMS G.L., STOVER L.E., KIDSON E.J., 1993 — Morphology and stratigraphic ranges of selected Mesozoic–Cenozoic dinoflagellate taxa in the Northern Hemisphere. *Geological Survey of Canada Paper*, **92**, 10, 137 pp.

WOOLLAM R., 1982 — Observations on the Jurassic dinocyst genera *Energlynia* and *Wanaea. Journal of Micropalaeontology*, **1**: 45–52.

PLATES

PLATE 1

Ammonites from Thuoux. Specimens are from the collection of D. Fortwengler

Fig. 1. *Alligaticeras* aff. alligatum Leckenby (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 1741

Fig. 2. *Poculisphinctes poculum* Leckenby (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 4588

Fig. 3. *Quenstedtoceras lamberti* (Sowerby) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 2584

Fig. 4. *Kosmoceras duncani* (Sowerby) *in* Badaluta, 1976 (fig. 6-2) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 18698

Fig. 5. *Hecticoceras* (*Orbignyceras*) *paulowi* (de Tsytovich) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 2467

Fig. 6. *Hecticoceras (Putealiceras) punctatum* Lahusen (m). Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 1376

Fig. 7. *Hecticoceras (Putealiceras) punctatum* Lahusen (M). Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2503

Fig. 8. *Cardioceras paucicostatum* Lange (M ?) α morph. Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2469

Fig. 9. *Hecticoceras (Lunuloceras) pseudopunctatum* (Lahusen) (M ?). Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2482

Fig. 10. *Poculisphinctes* aff. *poculum* Leckenby (m). Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 18082

Fig. 11. *Hecticoceras (Lunuloceras) pseudopunctatum* (Lahusen) (m). Level 6B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2558

Fig. 12. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange (m ?) β morph. Level 6B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2530

Fig. 13. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) (m). Level 6B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 18098

Fig. 14. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) (M). Level 6B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2573

Red dot: end of phragmocone

Pierre PELLENARD *et al*. — Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

PLATE 2

Ammonites from Thuoux. Specimens are from the collection of D. Fortwengler

Fig. 1. *Peltoceras* aff. *schroederi* Prieser (M). Level 6A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 2655

Fig. 2. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange (M) β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1365

Fig. 3. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 2605

Fig. 4. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 2311

Fig. 5. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Internal whorls. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 18156

Fig. 6. *Euaspidoceras armatum* (de Loriol). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1457

Fig. 7a, b. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) *eugenii* morph Raspail (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1666

Fig. 8a–c. *Peltoceratoides eugenii* (Raispail) *eugenii* morph Raspail (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 2655

Fig. 9a–c. *Hecticoceras coelatum* (Coquand). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1617

Fig. 10. *Cardioceras* aff. *scarburgense* (Young et Bird). Level 8A, base of the Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18751

Fig. 11. *Cardioceras* aff. *scarburgense* (Young et Bird). Level 8A, base of the Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18752

Red dot: end of phragmocone

Pierre PELLENARD *et al*. — Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

PLATE 3

Ammonites from Thuoux and Saint-Pierre d'Argençon. Specimens are from the collection of D. Fortwengler

Fig. 1a, b. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange (M) β morph. Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 3880: Thuoux

Fig. 2. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange (m) β morph. Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 3883: Thuoux

Fig. 3a, b. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange (M) β morph. Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 3881: Thuoux

Fig. 4. *Hecticoceras (Brightia)* sp. (m). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1608: Thuoux

Fig. 5. *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18419: Thuoux

Fig. 6. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18493: Thuoux

Fig. 7. *Hecticoceras (Brightia) chatillonense* de Loriol (M). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18767: Thuoux

Fig. 8. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) *eugenii* morph Raspail (M). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 3717: Thuoux

Fig. 9. *Peltoceratoides athletoides* (Lahusen) *athletoides* morph Lahusen (M). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1944: Thuoux

Fig. 10. *Peltoceratoides athletoides* (Lahusen) *athletoides* morph Lahusen (M). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 18563: Thuoux

Fig. 11. *Hecticoceras (Brightia) chatillonense* de Loriol (M). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1875: Thuoux

Fig. 12. *Eochetoceras villersense* (d'Orbigny) (m). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1385: Thuoux

Fig. 13. *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 1659: Thuoux

Fig. 14a, b. *Taramelliceras episcopale* (de Loriol). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19536: Thuoux

Fig. 15. *Poculisphinctes* sp. (m). Level 4, Lamberti Zone, Henrici Subzone, no. DF 581: Saint-Pierre d'Argençon

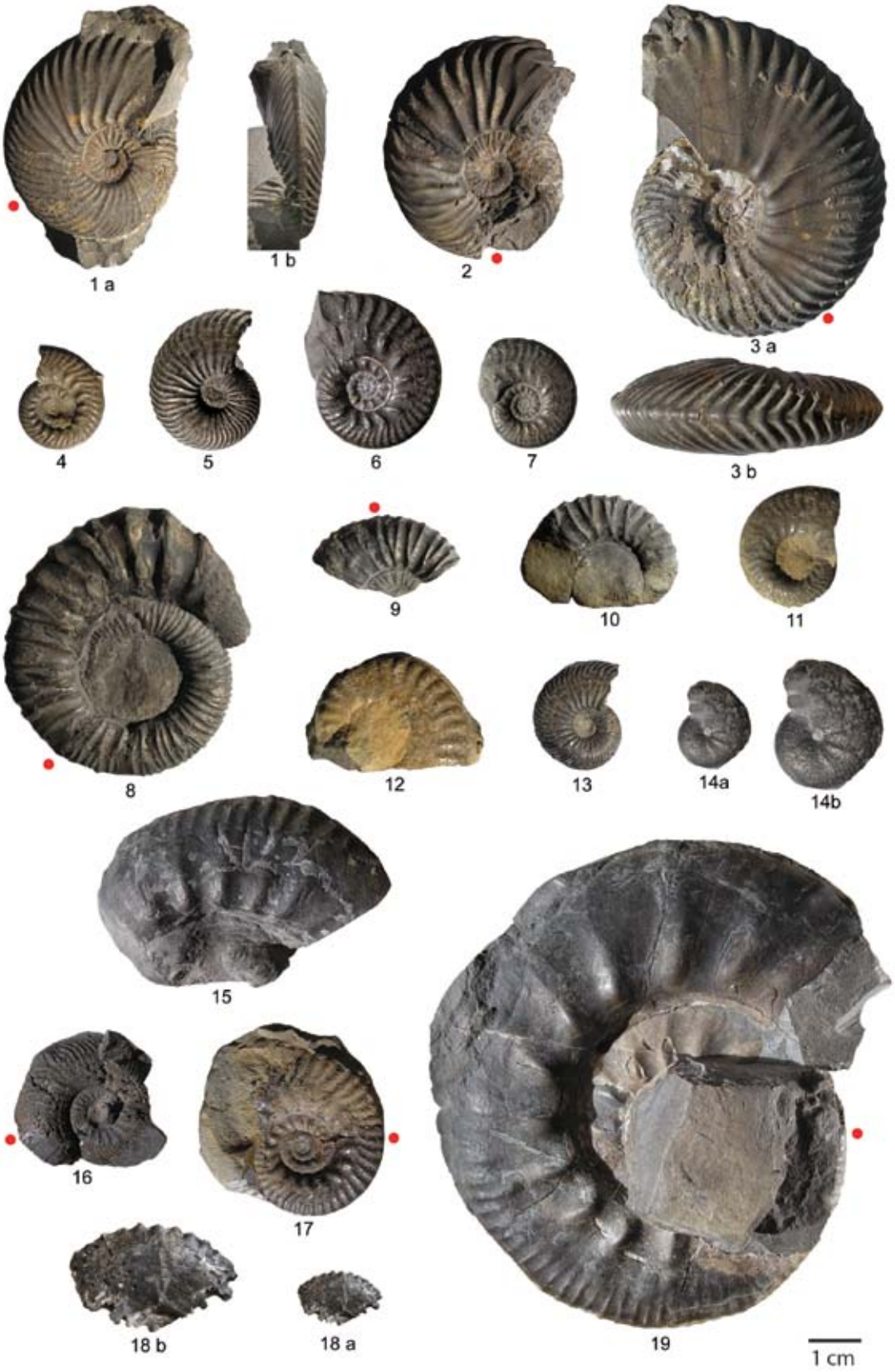
Fig. 16. *Quenstedtoceras praelamberti* (Douville) (M). Level 5A, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *praelamberti* Biohorizon, no. DF 14517: Saint-Pierre d'Argençon

Fig. 17. *Hecticoceras (Lunuloceras) pseudopunctatum* (Lahusen) *in* de Loriol 1914 (pl. 2: 2). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 586: Saint- Pierre d'Argençon.

Fig. 18a, b. *Distichoceras bipartitum* (Zieten). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, no. DF 2703: Saint-Pierre d'Argençon.

Fig. 19. *Poculisphinctes poculum* (Leckenby) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 2727: Saint-Pierre d'Argençon.

Red dot: end of phragmocone



Pierre PELLENARD *et al*. — Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

PLATE 4

Ammonites from Saint-Pierre d'Argençon. Specimens are from the collection of D. Fortwengler

Fig. 1. *Hecticoceras (Orbignyceras) paulowi* (de Tsytovich) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 2719

Fig. 2. *Alligaticeras* aff. *alligatum* Leckenby (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 14518

Fig. 3a, b. *Euaspidoceras subbabeanum* (Sintzov), *subbabeanum* morph Sintzov (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 2734

Fig. 4. *Hecticoceras (Lunuloceras) pseudopunctatum* (Lahusen) (M). Level 5B, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *lamberti* Biohorizon, no. DF 19527

Fig. 5. *Cardioceras paucicostatum* Lange α morph. Level 6, Lamberti Zone, Lamberti Subzone, *paucicostatum* Biohorizon, no. DF 4063

Fig. 6. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* lange β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 2814

Fig. 7. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 19532

Fig. 8. *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird). Base of Level 8A. Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 4076

Fig. 9. *Hecticoceras* (*Brightia) chatillonense* de Loriol (M). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19533

Fig. 10. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) (m). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19537

Fig. 11. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) *eugenii* morph Raspail (M). Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, base of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19528

Fig. 12. *Cardioceras* aff. *paucicostatum* Lange, specimen with thick, well-spaced ribs. Level 8A, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, no.DF 694

Fig. 13. *Peltoceratoides athletoïdes* (Lahusen), *athletoides* morph Lahusen (M). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19523

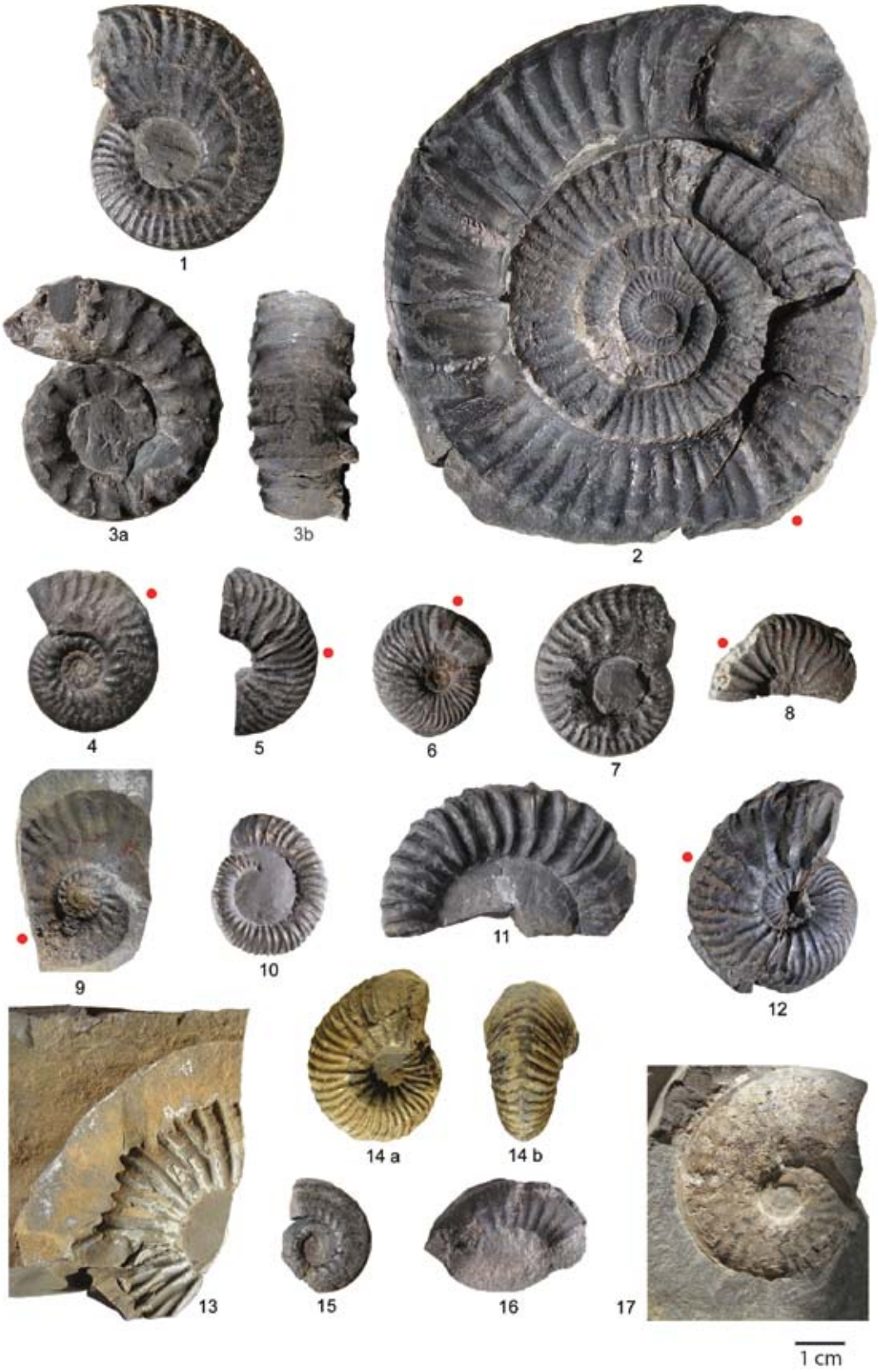
Fig. 14a, b. *Cardioceras scarburgense* (Young et Bird), thick specimen. Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19534

Fig. 15. *Hecticoceras (Brightia) chatillonense* de Loriol (M). Level 8B, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, middle of the *scarburgense* Biohorizon, no.D F 19530

Fig. 16. *Mirosphinctes* sp. Level 9, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, top of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19539

Fig. 17. *Eochetoceras villersense* (d'Orbigny) (M). Level 9, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, top of the *scarburgense* Biohorizon, no. DF 19513

Red dot: end of phragmocone



Pierre PELLENARD *et al*. — Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

PLATE 5

Ammonites from Thuoux – Les Richers, Level 7 (*thuouxensis* Biohorizon).
Specimens are from the collection of D. Fortwengler

Fig. 1. *Cardioceras paucicostatum* Lange (M), β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 18705

Fig. 2. *Cardioceras paucicostatum* Lange (M), β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 925

Fig. 3. *Cardioceras paucicostatum* Lange (m ?), β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 932

Fig. 4. *Cardioceras paucicostatum* Lange (M ?), β morph, fine-ribbed specimen. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 918

Fig. 5. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1028

Fig. 6. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 19273

Fig. 7. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1024

Fig. 8. *Peltoceratoides eugenii* (Raspail) *eugenii* morph Raspail (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1703

Fig. 9. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1071

Fig. 10. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (m). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1030

Fig. 11. *Cardioceras paucicostatum* Lange, β morph. Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 928

Fig. 12. *Hecticoceras (Brightia) thuouxensis* Fortwengler et Marchand (M). Level 7, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *thuouxensis* Biohorizon, no. DF 1036

Red dot: end of phragmocone

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
1 cm

PLATE 6

Calcareous nannofossils and dinoflagellate cysts. Biometric measurements performed on *Stephanolithion bigotii* specimens from the studied sections

Fig. 1. *Stephanolithion bigotii bigotii*, St Pierre d'Argençon section (47.9 m), Lamberti Zone

Fig. 2. *Stephanolithion bigotii bigotii*, Thuoux section (10.3 m), Lamberti Zone

Fig. 3. *Stephanolithion bigotii bigotii*, Thuoux section (12.14 m), Lamberti Zone

Fig. 4. *Stephanolithion bigotii bigotii*, large-sized specimen, Savournon section

Fig. 5. *Stephanolithion bigotii bigotii*, large-sized specimen, Savournon section

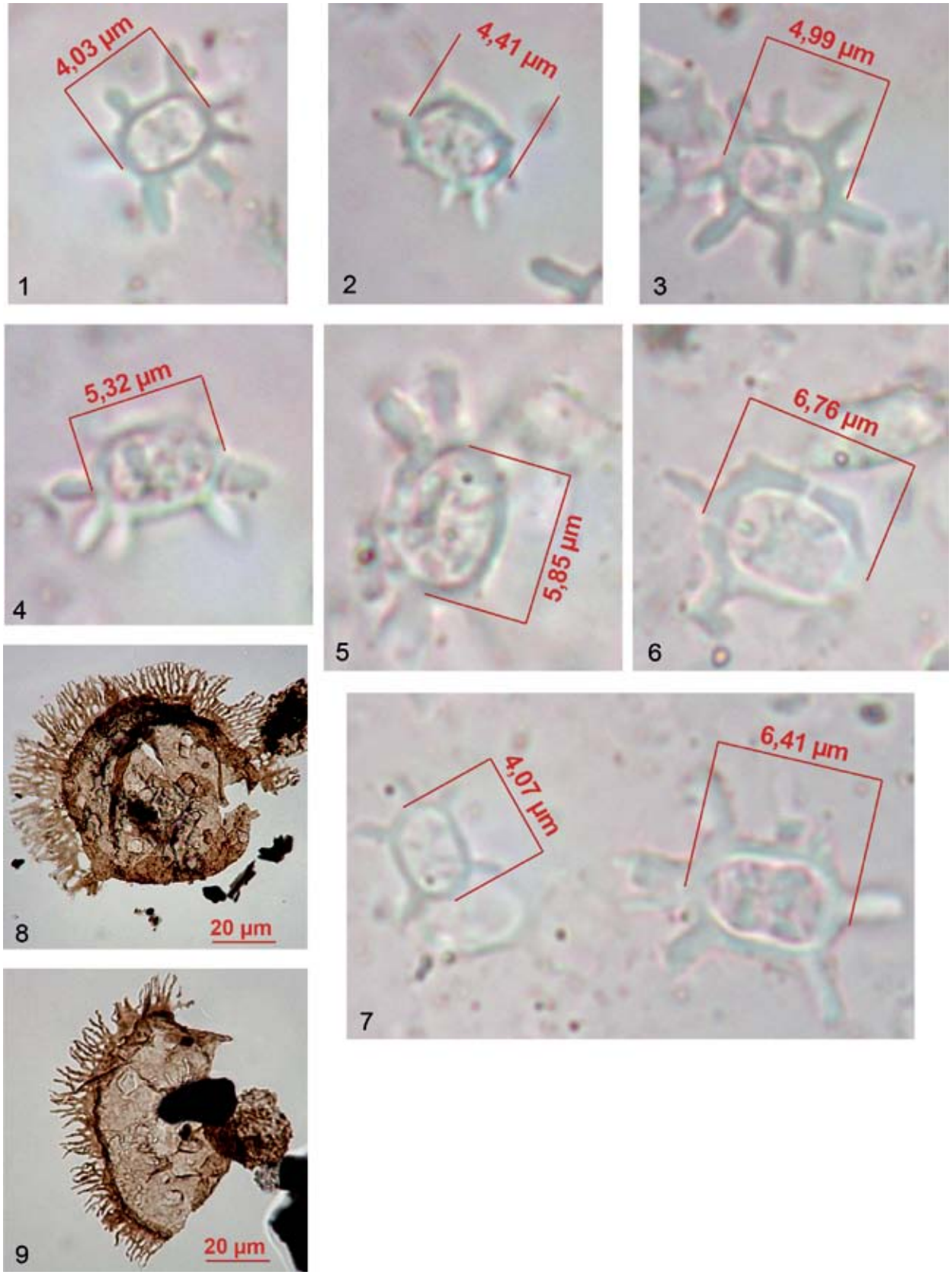
Fig. 6. *Stephanolithion bigotii maximum*, Jonquière section

Fig. 7. *Stephanolithion bigotii bigotii* and *Stephanolithion bigotii maximum*, Jonquière section

Fig. 8. *Wanaea fimbriata* Sarjeant 1961, Thuoux section (26.49 m), Mariae Zone

Fig. 9. *Wanaea thysanota* Woollam 1982, Thuoux section (34.16 m), Mariae Zone

All micrographs are taken with an optical microscope without polarizers. Scale is reported on each micrograph



Pierre PELLENARD *et al*. — Integrated stratigraphy of the Oxfordian global stratotype section and point (GSSP) candidate in the Subalpine Basin (SE France)

Marine and Petroleum Geology 53 (2014) 30–43

Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpetgeo

Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle–Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France)

Pierre Pellenard [a,*], Romain Tramoy [a,b], Emmanuelle Pucéat [a], Emilia Huret [c], Mathieu Martinez [a], Ludovic Bruneau [a], Jacques Thierry [d]

[a] UMR/CNRS 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France
[b] UMR/CNRS 7193 ISTEP, UPMC Université Paris 06, cc 117, 4 pl. Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France
[c] ANDRA, Parc de la Croix-Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 ChÇtenay-Malabry, France
[d] 15 rue du Point du Jour, 21000 Dijon, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 March 2013
Received in revised form
24 June 2013
Accepted 4 July 2013
Available online 18 July 2013

Keywords:
Carbon isotopes
Oxygen isotopes
Sea-water paleotemperatures
Paleoenvironmental changes
Callovian
Oxfordian

ABSTRACT

A very high-resolution carbon and oxygen stable isotope analysis (bulk-carbonate) of a bio-stratigraphically well-constrained Callovian–Oxfordian series is provided here for the first time. The homogeneity of the clayey series and the weak diagenetic alteration allow the isotopic signal variations to be considered as primary in origin. A prominent and brief negative excursion in the $\delta^{13}C$ curve (−2‰), occurring at the start of the Middle Callovian (Jason Zone – Obductum Subzone) and correlated regionally, suggests a possible methane release. The increasing $\delta^{13}C$ values thereafter up to the Early Oxfordian, concomitant with a warming episode, highlight the burial of carbon in organic-rich layers which, in return, may have triggered a decrease in atmospheric pCO_2. At higher frequencies, observed fluctuations of the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values are orbitally driven (405-kyr and 100-kyr eccentricity cycles) and may correspond to the salinity and temperature variability recorded in sea water. The $\delta^{18}O$ isotopic measurements from well-preserved diagenetically screened belemnites and bivalves along the series, compared to available data from Tethyan domains, agree with the scenario of a global cooling at the Middle-Late Jurassic transition. The well-dated $\delta^{18}O$ isotopic curve suggests that the onset of this cooling event occurred at the end of the Coronatum Zone (Middle Callovian).

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Jurassic times have long been considered as a period with a relatively stable climate, with high greenhouse gas emissions ("greenhouse period"), where atmospheric pCO_2 constituted the main warming driver (Frakes et al., 1992; Hallam, 1993; Sellwood and Valdes, 1997; Sellwood et al., 2000). Recently, new studies have suggested climatic disturbances at high and low frequencies, with cooling episodes ("cold snaps") able to produce polar ice-sheet development (Dromart et al., 2003a, b; Brigaud et al., 2008, 2009; Dera et al., 2011). More specifically, for the Middle-Late Jurassic Transition (MLJT), the available sedimentological, mineralogical, palaeontological, palaeobotanical, palynological, and geochemical (stable oxygen and carbon isotopes) data seem to indicate significant climate change (Abbink et al., 2001; Dromart et al., 2003a, b; Lécuyer et al., 2003; Cecca et al., 2005; Pellenard and Deconinck, 2006; Hautevelle et al., 2006; Nunn et al., 2009). A global cold episode and ice-sheet formation around the Callovian–Oxfordian boundary was first proposed by Dromart et al. (2003a, b) based on several global observations: 1) the southward migration of Sub-Boreal ammonites (*i.e.*, Kosmoceratidae and Cardioceratidae) into the Tethyan domain, 2) changes in palynomorph associations and palaeoflora distribution in the Northern Europe hinterlands, 3) the presence of glendonites in the Callovian–Oxfordian from north-eastern Asia, 4) a significant sea-level drop (40–80 m) at the end of the Callovian, probably associated to the development of polar ice caps. This latter scenario was tested by a climate–carbon cycle model (Donnadieu et al., 2011), which suggests a possible short-lived cool episode and ice development, linked to the demise of carbonate production. Other recent studies conducted in Europe and Northern Asia, however, refute such climatic changes on a global scale for the MLJT (Wierzbowski et al., 2009; Wierzbowski and Rogov, 2011; Alberti et al., 2012). In contrast, these authors suggest: 1) a major marine transgression during the Late Callovian–Early Oxfordian transition favouring new palaeogeographic

* Corresponding author. Tel.: +33 3 80 39 63 66; fax: +33 3 80 39 63 87.
E-mail address: Pierre.Pellenard@u-bourgogne.fr (P. Pellenard).

0264-8172/$ – see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.07.002

connections, leading to the mixing of Sub-Mediterranean and Sub-Boreal faunas, 2) the weakness of sedimentological evidence, such as glendonites, compared to other Jurassic periods, 3) no significant changes in the isotopic signal from belemnite rostra and ammonite faunal associations. We propose here a new high-resolution and biostratigraphically well-constrained geochemical study, derived from belemnite and oyster calcite and bulk-rock data in the Paris Basin (France), from the Lower Callovian to the Lower Oxfordian, in order to document the carbon cycle and produce sea-temperature reconstitutions for the MLJT. The material analysed was sampled from two deep boreholes in the eastern Paris Basin, in the "Argiles de la Woëvre" Formation, where the Callovian and Oxfordian are expressed by thick (~130 m), ammonite-rich, offshore clayey deposits, providing an accurate biostratigraphical framework (Thierry et al., 2006, 2010; 2011). New precise isotopic (carbon and oxygen) curves available in a precise timeframe (*i.e.*, ammonite zone, subzone and horizon), allow the succession of climatic events to be discussed, integrating all previously published isotopic data, including, oysters, belemnites and fish teeth. When combined with data for other more distant basins, our study will allow the reliability of the proposed cooling event around the MLJT to be assessed.

2. Geological setting

2.1. Geographical and palaeogeographical data

During the deposition of the Callovian–Oxfordian sediments, the intracratonic Paris Basin was covered by an epicontinental sea and surrounded by partly emerged or temporarily submerged landmasses. These massifs lay relatively close together, with the Armorican Massif to the west, the London-Brabant Massif to the north, the Bohemian Massif to the east, and the partially or totally submerged Massif Central to the south, corresponding to a very shallow marine platform (Thierry, in Enay and Mangold, 1980; Enay, in Enay and Mangold, 1980; Thierry, in Dercourt et al., 2000). All these palaeogeogaphic units evolved in a context of rifting associated to the opening of the North Sea, the North Atlantic Ocean, and the Tethys Ocean.

The boreholes studied, EST433 and EST413, in the eastern Paris Basin (Fig. 1) were drilled by the "Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs" (Andra––French National Radioactive Waste Management Agency) to investigate the disposal of radioactive waste in a deep clayey Callovian–Oxfordian host rock (COx). The EST433 borehole, drilled down to the Triassic deposits

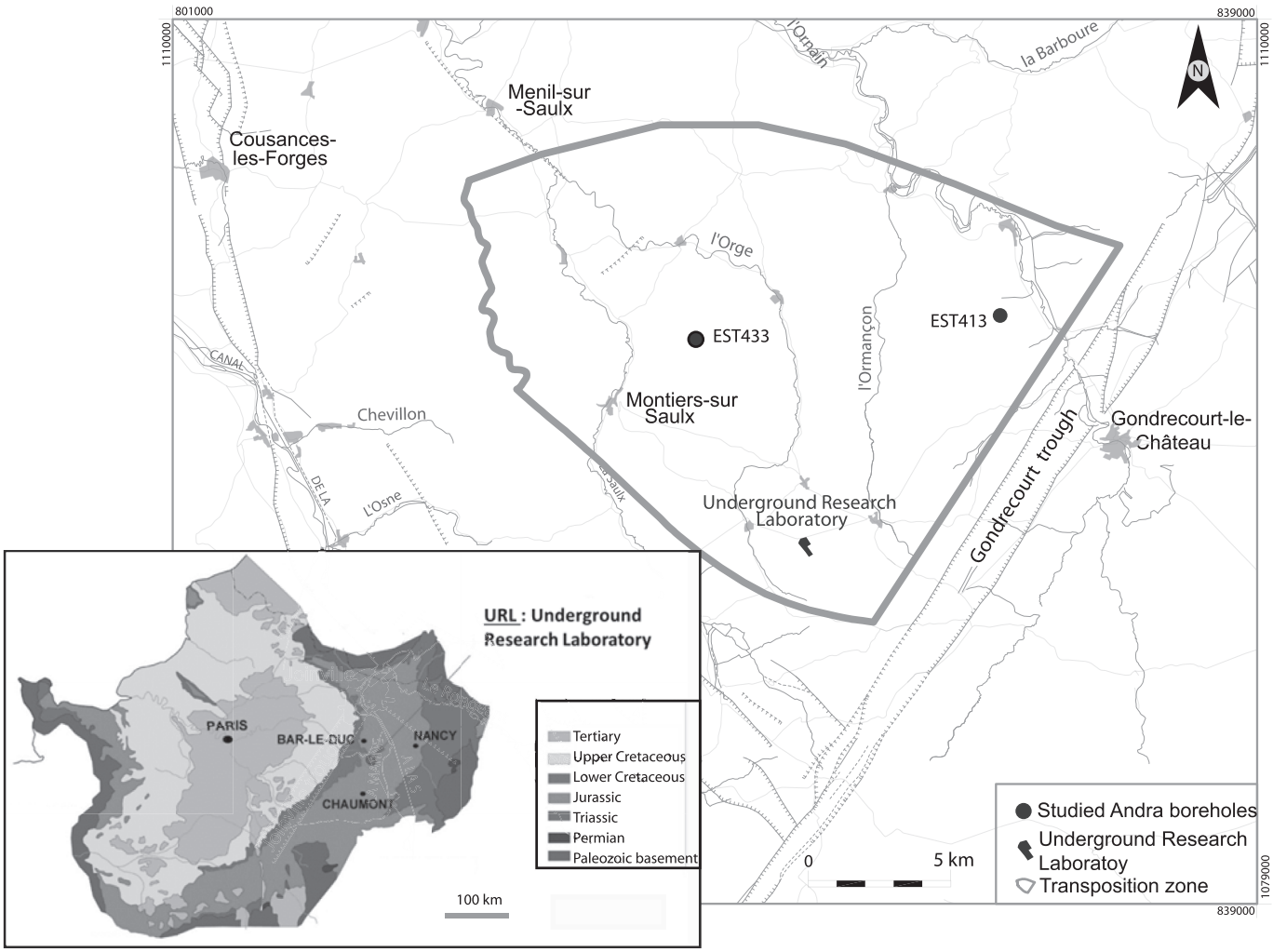


Figure 1. Location of boreholes studied (EST433 and EST413) and boreholes MSE101and HTM102 used for correlations in the eastern Paris Basin. The "Transposition Zone" corresponds to the area studied by Andra for the geometry and properties of the Callovian–Oxfordian claystone deposits (COx) and surrounding formations.

(approximately 1700 m deep), is considered to be a reference of the sedimentary succession in the eastern Paris Basin (Landrein et al., 2013); it is located 10.6 km north–west of the underground research laboratory for storage experimentation, near Bure (Haute-Marne) (Fig. 1). The EST413 borehole, 10.5 km from the EST433 borehole, is located to the east of the area of transposition selected by Andra and was drilled to provide more information about the geometry and characteristics of the COx host rock and its overlying and underlying formations (Fig. 1).

2.2. Biostratigraphy, lithology and sequence stratigraphy frameworks

The numerous ammonites identified in the cores (more than 400 specimens) allow the definition of a precise biostratigraphical framework (*i.e.*, zones, subzones and horizons), as in the standard Callovian and Oxfordian ammonite zonal scheme (Thierry et al., in Cariou et Hantzpergue, 1997; Cariou et al., in Cariou et Hantzpergue, 1997; Thierry et al., 2006, 2010; 2011, Fig. 2). The base of the clayey series studied therefore corresponds to the Lower Callovian (~−690 m for EST433); the top of the series is of Middle Oxfordian age, probably Plicatilis Zone (~−570 m for EST433), but reliable attribution to a precise zone remains difficult, due to the scarcity of ammonites in this part of the series. For the whole series, all ammonite zones are recognised indicating that there is no major hiatus. The most accurate biostratigraphy is provided for the Upper Callovian and Lower Oxfordian, where all ammonite subzones and several horizons are recognisable (Thierry et al., 2010, 2011). As the Upper Callovian in borehole EST433 is relatively reduced (~10 m thick, suggesting a condensed interval, especially for the Athleta Zone), data from borehole EST413, where the Upper Callovian is more developed (~30 m thick, with a well-recognized Athleta Zone and subzones), were used to complete this interval. Detailed well logs (gamma ray GR, acoustic impedance, and porosity) were used to make accurate correlations between the two boreholes (Fig. 2).

The sedimentary series consists primarily of claystone in the bottom two-thirds (50% clay content), with a progressively richer silty fraction, which is increasingly calcareous towards the top. Eight lithostratigraphical units are identified (Fig. 2); they are grouped in a larger clayey unit (UA: UA1, RIO, UA2-IMA, UA3), a transitional unit (UT) characterised by an increased silt content and a unit composed of a mixture of clayey limestone and siltstone (USC: USC1, USC2).

These deposits belong to the second order Trangressive–Regressive cycle T8/R8 (*sensu* Hardenbol et al., 1998; North Sea Cycle) defined in Sub-Boreal and Sub-Mediterranean domains; its maximum regression was located in the uppermost Late Bathonian

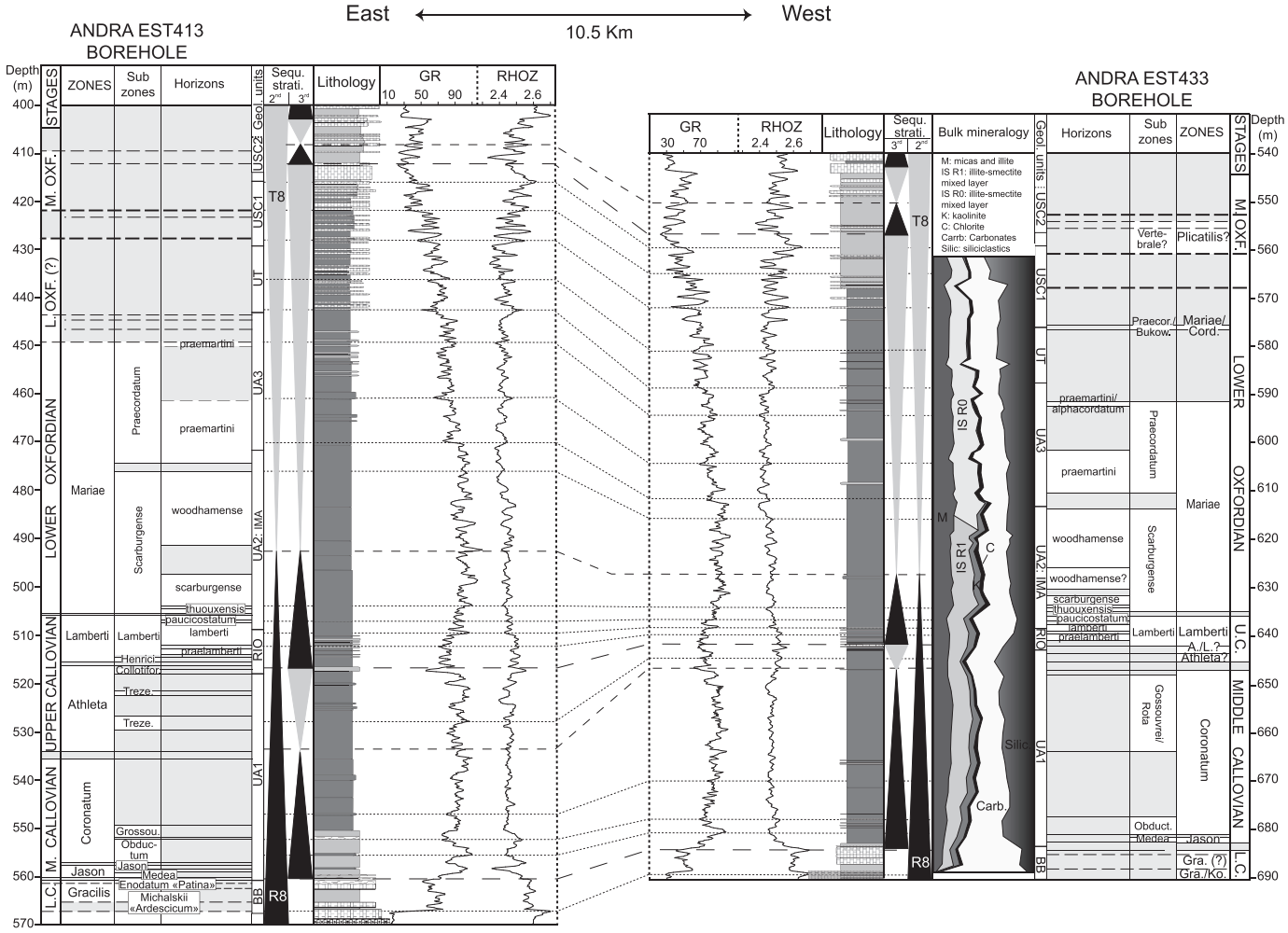


Figure 2. Biostratigraphy, lithology, well-logs, sequence stratigraphy, mineralogy and proposed correlations between the two boreholes sampled. Correlations are based on biostratigraphical boundaries and well-logging tools (gamma ray: GR; average bulk density: RHOZ). M. OXF.: Middle Oxfordian; L. OXF: Lower Oxfordian; L.C.: Lower Callovian; Collotifor.: Collotiformis; Treze.: Trezense.

(Discus Zone). Associated with an Interval of Maximum of Argilosity (IMA), interpreted as a maximum transgressive interval, the Maximum Flooding Surface (MFS) of the second order T8/R8 cycle is placed in the Mariae Zone, Scarburgense Subzone, probably in the lower half of the *woodhamense* horizon (Fig. 2). The transgressive sequence, identified from the Lower Callovian Gracilis Zone, Michalskii Subzone, to the Lower Oxfordian Mariae Zone, corresponds to a major lithological change occurring in the Lower Callovian, consisting of the replacement of oolitic grainstones by bioclastic marls (brachiopods and bivalves), interbedded with clayey levels. Claystones, poor in macrofossils, are dated from the lower part of the Middle Callovian (Jason Zone, Medea Subzone and Jason Subzone; Coronatum Zone, Obuctum and Grossouvrei subzones). Thick clayey deposits, particularly rich in ammonite fauna and pyritised *chondrites* burrows, are dated from the Upper Callovian (Athleta Zone and Lamberti Zone, with several subzones and horizons identified), up to the Lower Oxfordian. The regressive sequence, from the upper Mariae Zone (Praecordatum Subzone) to the Upper Oxfordian, is characterised by increasingly calcareous units, consistent with the progressive decrease in gamma ray values in well logs, corresponding to the installation of the Oxfordian carbonate platforms (Fig. 2). At a higher resolution, three third-order cycles were recognised on the basis of well-logging characteristics, with their MFS near the top of the Coronatum Zone, in the Scarburgense Subzone (Mariae Zone) and in the Middle Oxfordian, respectively (Fig. 2).

3. Materials and methods

In the EST433 borehole, 163 core sections were sampled in the Callovian–Oxfordian claystones and marls, from 691.13 m to 567.75 m (~125 m). In order to complete the series, 55 core sections were sampled from 513.95 m to 536.25 m (~22 m) in borehole EST413. The cores were examined in detail in order to select all usable bivalve shells and belemnite rostra for palaeotemperature reconstruction.

A total of 184 belemnite and bivalve samples were sampled from the stratigraphic interval studied. Polished shells and rostra ($n = 123$) were investigated using cathodoluminescence microscopy (8200MKII Technosyn cathodoluminescence coupled to an Olympus microscope). Luminescent and non-luminescent areas of each shell section were accurately mapped in order to sample the non-luminescent parts of the shells for stable isotope analysis (Fig. 3). After careful examination, analyses of oxygen and carbon isotopes ($n = 67$) were carried out on calcite drilled from non-luminescent areas of 45 well-preserved bivalve shells and 22 well-preserved belemnite rostra. The outer part of each bulk sample was removed in order to avoid possible contamination introduced by the drilling mud, and then the bulk sediment matrix was sampled using a microdrill. After a second round of cathodoluminescence observations, two belemnite samples and two bivalve samples appeared to be recrystallised or mixed with bulk sediment, presenting the lowest $\delta^{18}O$ values ($-6.0‰$ and $-6.9‰$ respectively, see Supplementary material Table 2). These samples were not retained, since they showed evidence of recrystallisation. Isotope analyses ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) provided from bulk samples and calcitic organisms were performed at Biogéosciences Laboratory (University of Burgundy, Dijon, France). The calcite powders were reacted with 100% phosphoric acid at 90 °C using a Multiprep carbonate preparation line connected to an Isoprime mass spectrometer. Oxygen isotope compositions are reported in the delta notation relative to V-PDB in permil by assigning a $\delta^{13}C$ value of $+1.95‰$ and a $\delta^{18}O$ value of $-2.20‰$ to NBS19. Reproducibility was checked by replicate analyses of laboratory standards and is better than $\pm 0.08‰$ (1σ) for oxygen isotopes and $\pm 0.04‰$ (1σ) for carbon isotopes.

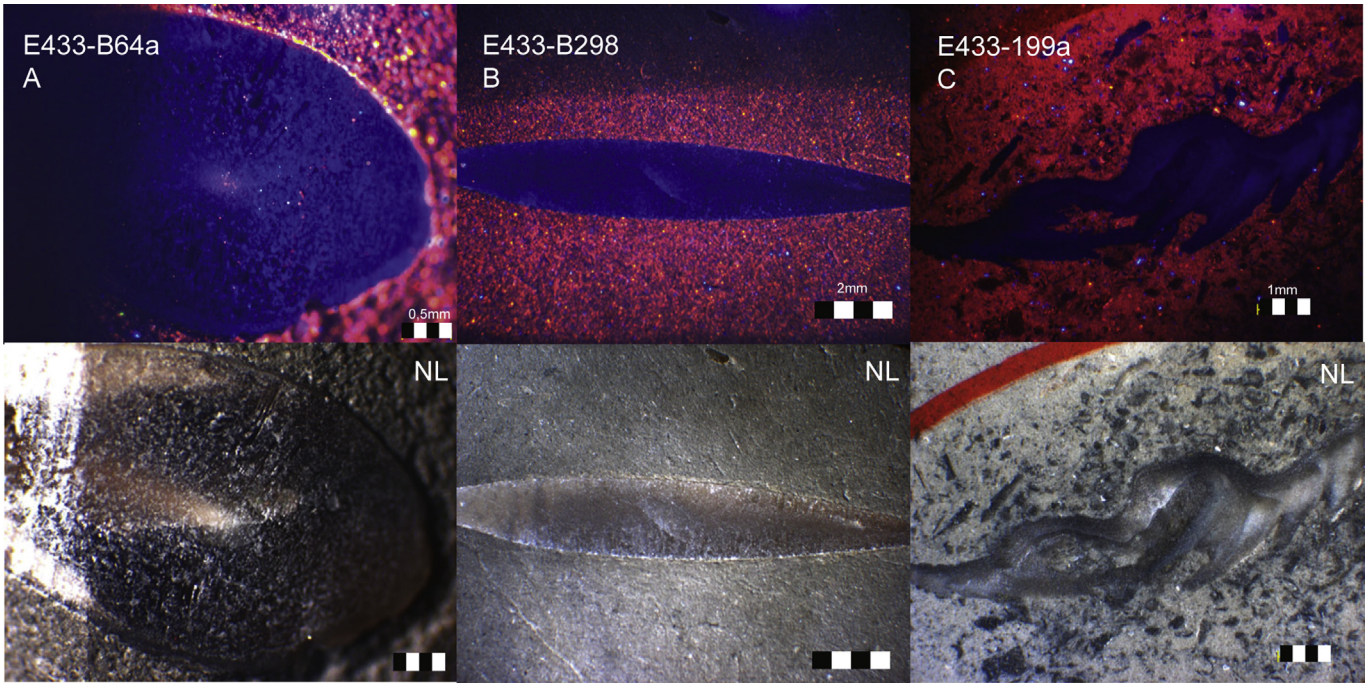


Figure 3. Cathodoluminescence photomicrograph of belemnite rostra and oyster. (A) Non-luminescent transversal section of rostrum with luminescent surrounding sediment from borehole EST433, 581.63 m depth, Marie Zone, Praecordatum Subzone. (B) Non-luminescent longitudinal section of rostrum and luminescent surrounding sediment from borehole EST433, 637.25 m depth, Lamberti Zone. (C) Non-luminescent oyster shell with luminescent surrounding sediment composed of carbonate shell fragments and blue luminescent small quartz crystals, borehole EST433, 683.1 m depth, Coronatum Zone. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Results

Carbonate content varies between ~15% and ~80% along the Callovian–Oxfordian series, with an average content of about 30% for claystones, which is consistent with previous analyses of the coeval formation from the HTM102 Andra borehole, 10 km south of EST433 (Pellenard and Deconinck, 2006; Lavastre et al., 2011). Total mineralogy including quantitative estimations of the carbonate content (calcite and dolomite), siliciclastic fraction (quartz, feldspar), clays and detail of the <2 μm clay mineralogy is reported in Figure 2 (Andra, 2012). A net decrease in carbonate content balanced by an increase in clay minerals and siliciclastic materials highlights the demise of the carbonate platforms in the Paris Basin during the end of the Lower Callovian (Pellenard et al., 1999; Dromart et al., 2003a, b; Brigaud et al., 2009). In the COx claystones, the proportions of the three major constituents are on average 30–40% for clay minerals (up to 50% in the IMA unit), 30% for calcite and 20–30% for quartz. Minor proportions of pyrite, feldspar and dolomite are also present. The maximum of argilosity occurred during the Lower Oxfordian (IMA unit, Mariae Zone, Scarburgense Subzone, *woodhamense* horizon; Fig. 2). At the top of this unit a major clay mineralogical change is marked by the disappearance of kaolinite and illite-rich (R1 type) illite–smectite mixed-layers (IS R1) in favour of smectite-rich (R0 type) illite–smectite mixed-layers (IS R0). This mineralogical change was previously recognised in other Andra boreholes in the same biostratigraphical interval (*i.e.*, Scarburgense Subzone; Pellenard et al., 1999; Pellenard and Deconinck, 2006).

The $\delta^{13}C$ values ($n = 163$) from bulk claystones range from −2.6‰ to 2.7‰ while bulk $\delta^{18}O$ values ($n = 163$) range from −5.2‰ to −0.7‰ for the EST433 borehole (Fig. 4). The $\delta^{13}C$ values ($n = 55$) from bulk range from 0.4‰ to 2.3‰ while bulk $\delta^{18}O$ values ($n = 55$) range from −4.3‰ to −2.1‰ for the EST413 borehole (Fig. 4, Supplementary material Table 1). This range of values for bulk sediment is characteristic of Jurassic marine carbonates worldwide (Veizer et al., 1999) and consistent with previously published data

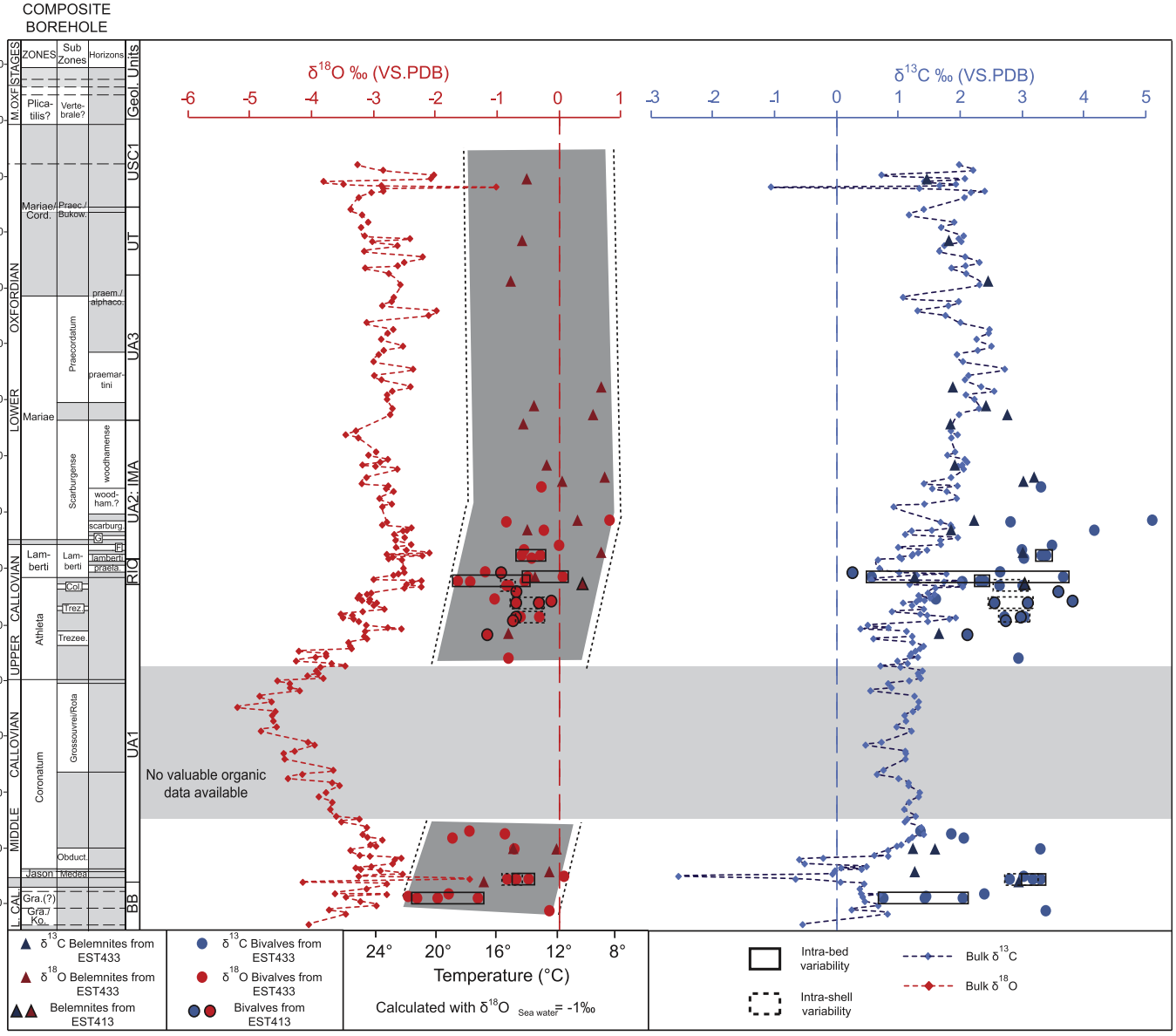


Figure 4. Bulk-carbonate $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopic data and $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopic data on belemnites and bivalves in a composite series established from EST433 and EST413 boreholes (Athleta Zone). Intra-bed and intra-shell variabilities (for bivalves) are reported. For ammonite biozone abbreviations see Figure 2.

from the COx claystones (Vincent et al., 2004, 2007; Lavastre et al., 2011). No correlation is observed between the two isotopic signals or with the carbonate content, except for rare specific carbonate-rich levels, as previously observed in the HTM102 borehole (Lavastre et al., 2011).

As the Upper Callovian is relatively thin and recognition of the Athleta Zone is uncertain for the EST433 borehole (Thierry et al., 2010, 2011), it is suspected that this borehole presents a condensed interval as shown by a thickening of this bio-stratigraphical interval north-eastward. The EST413 borehole, 10.5 km to the north–east, is thus used to complete the sedimentary series and isotopic data (Fig. 2). Correlations between the two boreholes were performed using biostratigraphical boundaries, well-logging trends; isotopic data from EST413 were combined with isotopic data from EST433 in order to reconstruct a composite section.

A long-term increasing trend is expressed for $\delta^{13}C$ up to the middle of the Mariae Zone (Praecordatum Subzone, *praemartini* horizon, Fig. 4). At higher resolution, cycles are observed with a periodicity evolving between 2 and 5 m, suggesting a high-frequency orbital control (see Discussion). Additionally, two levels are marked by pronounced negative values, the first occurring at the Lower/Middle Callovian transition, with values reaching −2.6‰, the second, corresponding only to one value (−1.1‰), appears at the top of the "Argile de la Woëvre" Fm. This latter negative interval is correlated to a high value of $\delta^{18}O$ and is associated with a clayey limestone (Fig. 4). The first interval with negative values of $\delta^{13}C$ is characterised by two peaks and a set of negative values around −0.5‰ contrasting with average inorganic carbon values of around 1.3‰ (Fig. 4). The lowest value (−2.6‰) is not directly correlated with a high $\delta^{18}O$ value and corresponds to the first sample of claystone overlying the Lower Callovian bioclastic marls and limestones. The $\delta^{18}O$ signal is relatively homogeneous during the Oxfordian with an average around −3‰ and is only marked by slightly less negative values around −2‰ which correspond to clayey limestone beds and carbonated claystone levels. In contrast, the Callovian is marked by pronounced variations: 1) an increase in values during the Lower Callovian up to the Jason Zone of the Middle Callovian; 2) a decrease in values up to the top of the Coronatum zone of the Middle Callovian; 3) an abrupt increase up to the Lamberti zone of the Upper Callovian (Fig. 4).

The $\delta^{13}C$ values of belemnites ($n = 20$), from 20 stratigraphic levels, range from 1.2 to 3.2‰, with $\delta^{18}O$ values from −1.2 to 0.7‰. The $\delta^{13}C$ values of bivalves ($n = 43$), from 32 levels, range from 0.3 to 5.1‰, with $\delta^{18}O$ values from −2.0 to 0.1‰. Once the primary signal has been identified, all these data are usable for palaeoenvironmental reconstruction (Supplementary material Table 2). Intra-shell variability was tested for 4 bivalves. The difference between maximum and minimum values shows maximum variations of 0.5‰ for $\delta^{13}C$ and 0.4‰ for $\delta^{18}O$. In contrast, the difference between several bivalves from the same stratigraphical bed (intra-bed variability; $n = 5$) displays relatively large variability, reaching a maximum of 3‰ for bivalve $\delta^{13}C$ and 1.1‰ for bivalve $\delta^{18}O$ (Fig. 4). The $\delta^{13}C$ values from calcified organisms are consistent with the $\delta^{13}C$ bulk values, especially for belemnites. Despite the great variability displayed in the oxygen isotope values, the $\delta^{18}O$ values of non-luminescent bivalve shells and belemnite rostra exhibit a slight trend toward positive values along the stratigraphical time interval studied (Fig. 4). The $\delta^{18}O$ values from belemnites and bivalves are systematically shifted in comparison with $\delta^{18}O$ bulk by 2‰ on average. The absence of data from the Grossouvrei Subzone (Middle Callovian) to the start of the Athleta Zone makes precise comparison difficult between $\delta^{18}O$ values from calcified organisms and $\delta^{18}O$ bulk-sediment values where changes are obvious.

5. Discussion

5.1. Isotopic signal preservation

Previous studies, based on organic matter, fluid-inclusion microthermometry, petrography and clay minerals, have reported a maximum burial depth reached by the COx claystones of around 500 m with temperatures of about 50 ± 5 °C. Claystones and surrounding limestones were only affected by shallow and limited burial diagenesis (Landais and Elie, 1999; Pellenard et al., 1999; Rousset and Clauer, 2003; Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2004; Clauer et al., 2007; Lerouge et al., 2011; Blaise et al., 2014). This discrete diagenesis induced no modification in clay mineral assemblages, in particular for smectite minerals, which are more sensitive to diagenesis. Therefore clay mineralogy has previously been used for palaeoenvironmental reconstructions (Pellenard et al., 1999; Pellenard, 2003; Pellenard and Deconinck, 2006). The carbonate fraction contained in the COx claystones basically corresponds to a mixture of cemented micro-crystalline calcite (micritic calcite) and carbonate bioclasts (well-preserved or recrystallised) with some euhedral crystals. Carbon and oxygen isotopic compositions of calcite measured in bulk rocks corresponding to carbonate bioclasts and early stage diagenesis carbonates are consistent with a marine carbonate field (Podlaha et al., 1998; Lavastre et al., 2011; Lerouge et al., 2011). Considering the low permeability of claystone and the low temperatures reached, early and late diagenesis processes had probably no effect on the $\delta^{13}C$ signal, as mentioned in several studies (Brégoin, 2003; Vincent et al., 2004, 2007; Lavastre et al., 2011). As $\delta^{13}C$ values are in agreement with well-preserved calcite $\delta^{13}C$ data from the Jurassic (Fig. 5; Podlaha et al., 1998), inorganic carbon variations can therefore be attributed to a primary carbon signature in equilibrium with the sea-water signal. Only porous carbonate-rich levels could be affected by meteoritic water that occurred in the late stage of diagenesis. In this case, a net correlation between $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ is observed (*i.e.* the second $\delta^{13}C$ negative anomaly at the top of the series, Fig. 4). The $\delta^{13}C$ signal variations are therefore interpreted as reflecting palaeoenvironmental changes and could potentially be used as an interesting tool for interbasinal correlations. This feature is reinforced by similar $\delta^{13}C$ signal records from the HTM102 and the MSE101 boreholes, respectively 10.6 km and 4.2 km distant from the boreholes studied (Brégoin, 2003; Lavastre et al., 2011, Figs. 1 and 6).

The $\delta^{18}O$ values (mainly comprised between −3 and −5‰), are significantly lower than the cathodoluminescence-controlled $\delta^{18}O$ values from well-preserved belemnites and bivalves, clearly indicating that the influence of diagenesis (water-rock interaction) has overprinted the original carbonate signal (Figs. 4 and 5). Nevertheless, the remarkable homogeneity of the clayey formation would have induced homogeneous water-rock interactions within a closed system. The O isotopic composition of carbonate minerals must therefore have undergone only slight changes during post-depositional history (Lavastre et al., 2011). The rare positive $\delta^{18}O$ values associated with carbonate-rich beds (one value at the base of the series and one at the top) could be explained by locally more pronounced water-rock interaction.

Figure 5 shows that the $\delta^{18}O$ values are not correlated with the $\delta^{13}C$ values for the two boreholes ($r^2_{E413} = 0.13$ and $r^2_{E433} = 0.03$). Carbon and oxygen isotopic values are consistent with previously published data from the HTM102 borehole (Lavastre et al., 2011). We therefore suggest that the $\delta^{18}O$ signal trends (Fig. 4), with uniformly more negative absolute values, are representative of primary palaeoenvironmental changes. Similar $\delta^{18}O$ trends are observed within the MSE101 and HTM102 boreholes, supporting the preservation of the primary isotopic variations and highlighting

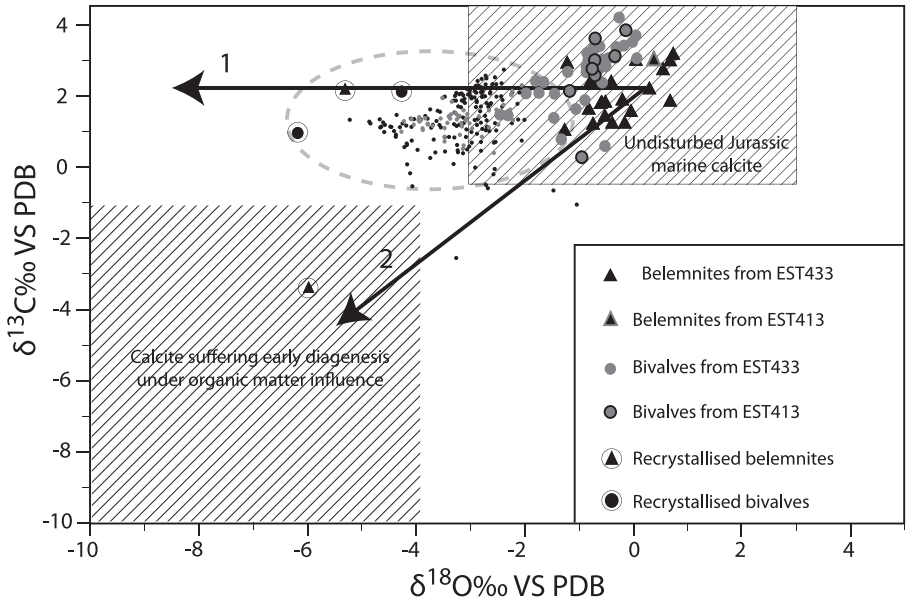


Figure 5. Cross-plots of $\delta^{13}C$ against $\delta^{18}O$ of bulk-sediment (black points: EST433 borehole; grey points: EST433) compared to preserved and recrystallised belemnites and bivalves (this study) and bulk rocks from Lavastre et al. (2011) (grey dashed-line circle). The $\delta^{18}O$–$\delta^{13}C$ area for well-preserved marine Jurassic calcite is from Podlaha et al. (1998). Trend 1 represents marine calcite- $\delta^{18}O$ evolution during meteoric diagenesis with water/calcite ratio lower than 2.6 while trend 2 represents the evolution of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ for marine calcite in contact with large meteoric water volume (water/calcite ratio >2.6) and/or for marine calcite affected by early diagenesis (See details in Lavastre et al., 2011).

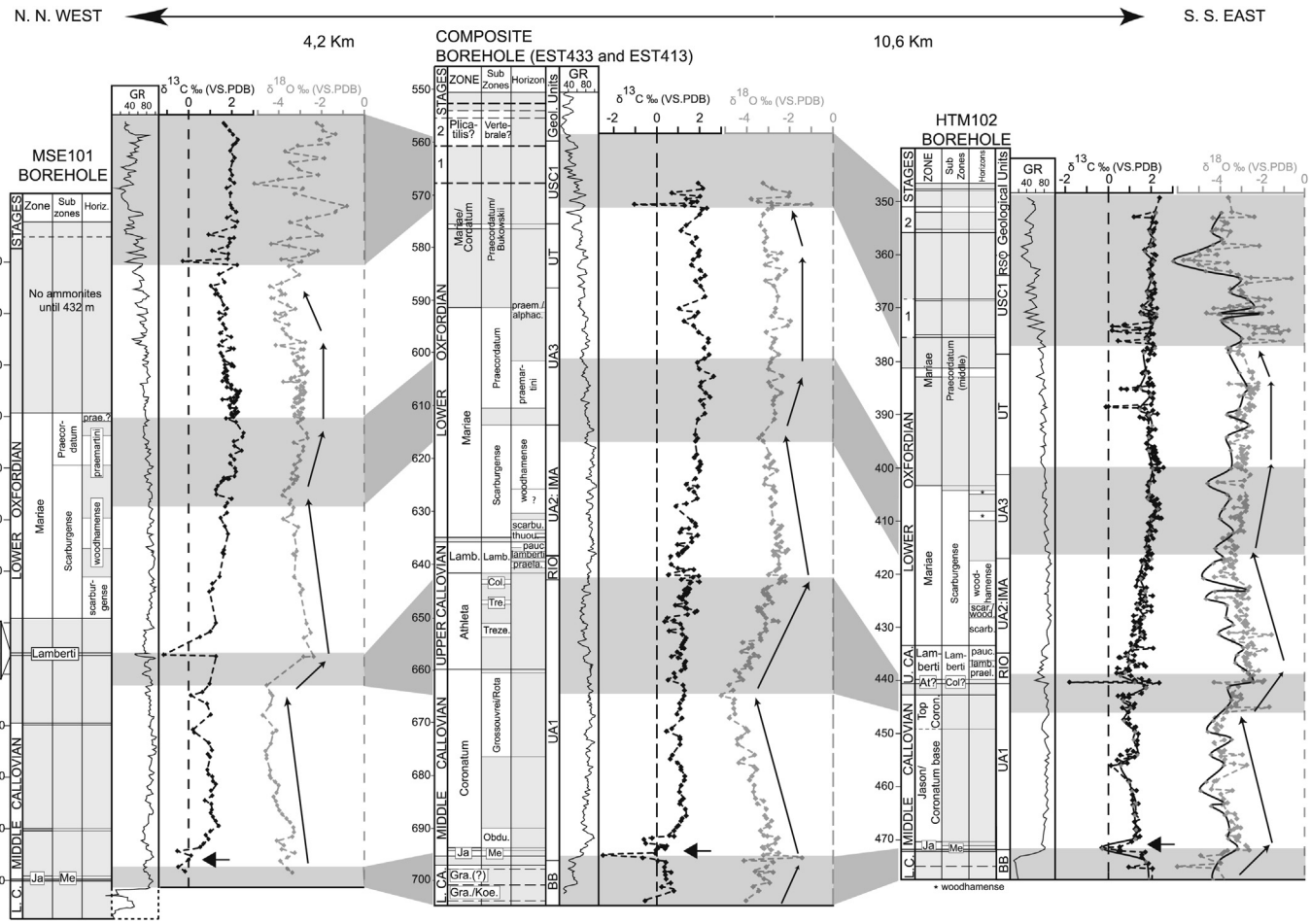


Figure 6. Correlation of bulk rock isotopic signal between the established composite borehole (EST433 + $EST413_{Athleta\ Zone}$), and boreholes MSE101 (data in Brégoin, 2003) and HTM102 (data in Brégoin, 2003; Lavastre et al., 2011). Correlations (grey zones) are based on clear rupture of oxygen and/or carbon isotopic trends. 1: probable Lower Oxfordian; 2: probable Middle Oxfordian. For ammonite biozonation abbreviations see Figure 2.

the geochemical homogeneity of the COx claystones (Fig. 6). Such isotopic variations were probably not linked to nannofossil assemblage changes since in that case concomitant variations of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ would have been found (Dudley and Nelson, 1994; McConnaughey et al., 1997).

5.2. High-frequency isotopic signal fluctuations

In order to understand the high-frequency fluctuations of C and O isotopes, spectral analyses were performed using the multi-taper method combined with the amplitude spectrogram method particularly to test the record of orbital cycles in $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ signals. It has already been demonstrated that such proxies could be used as prominent records of climate-orbital forcing in the Mesozoic (Sprovieri et al., 2006; Boulila et al., 2010; Giorgioni et al., 2012). Prior to the spectral analysis, the isotopic series were linearly interpolated at 0.05 m and the $\delta^{13}C$ series was detrended by fitting a 2-order polynomial curve while the $\delta^{18}O$ was detrended by removing low frequencies, using a Taner low-pass filter (Taner, 2000). The $\delta^{13}C$ spectrum shows cycles at 20.1 m, 11.2 m, 8.4 m, 5.2 m, 3.8 m, 2.7 m and 2.4 m (Fig. 7). In addition, a low-frequency high-power peak ranges between 35 and 135 m (85 m on average). In the amplitude spectrogram, the 20-m and the 5-m cycles appear in the Coronatum Zone. These cycles show a period ratio of 1:4, close to the ratio between the 405-kyr eccentricity and the 100-kyr eccentricity cycles (Laskar et al., 2011). The 11-m cycle appears at the Coronatum/Athleta transition and evolves to a period of 14 m around the level 595 m. The 3.7 m cycle appears in the Mariae Zone, concomitantly with the 14-m cycle. The 1:4 period ratio between the 3.7 and the 14-m cycles is close to the period ratio between the 100-kyr and the 405-kyr eccentricity cycles. Thus, the $\delta^{13}C$ series displays 20-m to 11-m cycles attributed to the 405-kyr eccentricity cycle, while the 5-m to 3.7-m cycles are attributed to the 100-kyr eccentricity, which is consistent with the cyclostratigraphic results obtained using susceptibility magnetic parameter from nearby boreholes (Huret, 2006; Huret et al., 2011). The Taner band-pass filtering was applied to the 405-kyr cycles to follow their evolution (Taner, 2000). Four or five 405-kyr cycles were counted in the Mariae Zone, in agreement with the duration of 2.2 myr previously proposed for this biozone (Huret, 2006; Boulila et al., 2008). The very low frequency cycle (period ~85 m) covers six 405-kyr cycles from the middle of C_2 to the middle of O_2 (Fig. 7), and may correspond to the 2.4 myr long-term eccentricity cycle described in astronomical solutions (Laskar et al., 2011).

The $\delta^{18}O$ series shows common cycles with the $\delta^{13}C$ series, with cycles at 18.8 m and 8.9 m that can be attributed to the 405-kyr eccentricity and cycles at 4.7 and 3.4 m attributed to the 100-kyr eccentricity. The band-pass filtering of the 405-kyr eccentricity displays the same number of cycles as the $\delta^{13}C$ signal (Fig. 7).

The record of the 100-kyr, 405-kyr, and possibly the 2.4-myr eccentricity cycles and the consistent durations obtained compared with other cyclostratigraphic proxies are in agreement with a primary origin for the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ signals. These results prove that, in the case of moderate diagenesis and homogeneous

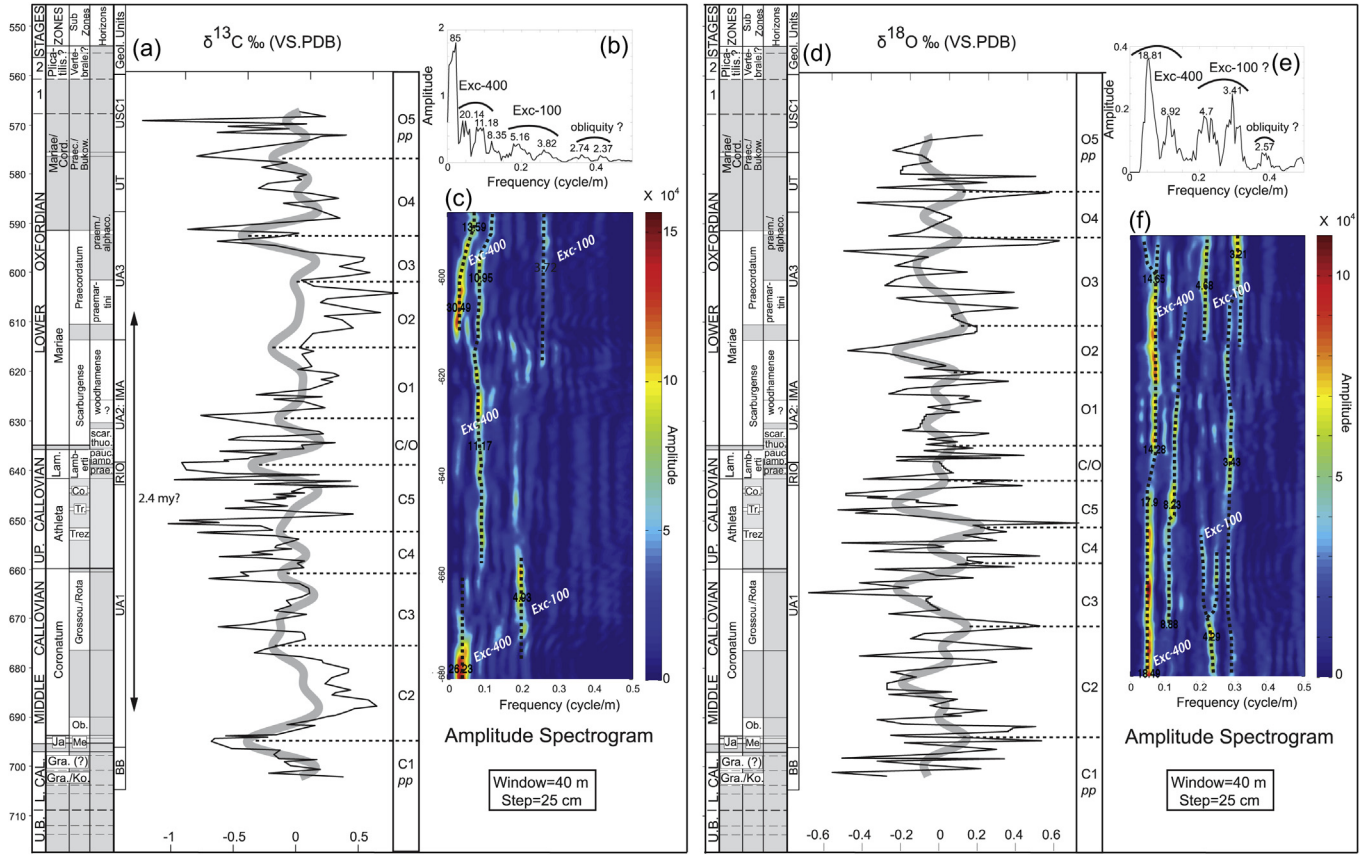


Figure 7. Time-series analyses of the $\delta^{13}C$ and the $\delta^{18}O$ signals. (a) $\delta^{13}C$ signal after removing the long-term trend with a 2-order polynomial regression. In red: Taner band-pass filter of the 405-kyr eccentricity band (lower frequency cut: 0.0301 m^{-1}; central frequency: 0.0878 m^{-1}; higher frequency cut: 0.1455 m^{-1}) (b) 2π-MTM spectrum of the $\delta^{13}C$ signal. (c) Amplitude spectrogram of the $\delta^{13}C$ signal using 40-m-length windows. (d) $\delta^{13}C$ signal after removing the long-term trend with a Taner low-pass filter (high-frequency cut: 0.0428 m^{-1}). In red: Taner band-pass filter of the 405-kyr eccentricity band (lower frequency cut: 0.022 m^{-1}; central frequency: 0.0948 m^{-1}; higher frequency cut: 0.1676 m^{-1}). (e) 2π-MTM spectrum of the $\delta^{18}O$ signal. (c) Amplitude spectrogram of the $\delta^{18}O$ signal using 40-m-length windows. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

clayey deposits, an orbitally-driven signal may still be recorded in bulk isotopic data, even for $\delta^{18}O$, which is more sensitive to fluid–rock interaction and diagenesis. These short-term fluctuations in the ^{13}C and $\delta^{18}O$ signals triggered by orbital parameters may reflect changes in temperature and more probably in salinity (fresh-water input versus evaporation) as mentioned for some Jurassic isotopic studies (Bartolini et al., 2003; Boulila et al., 2010; Colombié et al., 2011).

5.3. Evolution of palaeotemperatures

The oxygen isotope composition of calcite has been largely used to reconstruct Jurassic sea-water palaeotemperatures, since it is considered that marine molluscs and cephalopods precipitate their shells and rostra in oxygen-isotope equilibrium with sea water (Anderson et al., 1994; Price and Sellwood, 1997; Jenkyns et al., 2002; Brigaud et al., 2008, 2009; Dera et al., 2009a; Wierzbowski et al., 2009). Temperatures were calculated using the equation given by Anderson and Arthur (1983):

$$T = 16 - 4.14\left(\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{seawater}\right) + 0.13\left(\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{seawater}\right)^2$$

with T the temperature in degrees Celsius, $\delta^{18}O_{calcite}$ the oxygen isotope composition of calcite (relative to V-PDB) and $\delta^{18}O_{seawater}$ the oxygen isotope ratio of sea water (relative to V-SMOW).

Palaeotemperature calculation requires an assumption for the Jurassic sea-water $\delta^{18}O$. The oxygen isotope composition of sea water is indeed dependent on (i) the evolution of continental ice sheets which modifies the $\delta^{18}O$ of the global ocean by preferentially storing the light ^{16}O isotope in high-latitude ice caps, (ii) the local evaporation/precipitation ratio and, (iii) continental runoff (Brigaud et al., 2008). The Jurassic has previously been considered as an "ice-free" time period, due to the presumed absence of glacial deposits (Frakes et al., 1992; Hallam, 1993; Sellwood and Valdes, 1997; Sellwood et al., 2000). For an ice-free period, a sea-water $\delta^{18}O$ value of $-1‰$ is generally assumed (Shackelton and Kennet, 1975; Podlaha et al., 1998; Price and Mutterlose, 2004; Nunn et al., 2009; Wierzbowski et al., 2009). However, some authors used the $\delta^{18}O$ value of $0‰$ to calculate SST (Lécuyer et al., 2003; Brigaud et al., 2008), as the Paris Basin was located at subtropical latitudes, possibly characterised by intensified evaporation, resulting in increased salinity and the higher $\delta^{18}O$ values of subtropical surface waters. Even though we cannot exclude this evaporation effect and the possible role of ice-sheet development, the palaeo-depth of the COx deposits (>100 m) justifies our decision to use a $\delta^{18}O$ value of $-1‰$, which allows comparisons with other studies based on belemnite and oyster isotopic data (*i.e* Anderson et al., 1994; Jenkyns et al., 2002; Price and Page, 2008; Nunn et al., 2009; Wierzbowski et al., 2009; the data from Brigaud et al., 2008, 2009 have been corrected by 4 °C in Fig. 8).

Hence, assuming a SMOW value of $-1‰$, bivalve palaeotemperatures range from 8.7 °C to 21.8 °C (mean 15.2 °C), while belemnite palaeotemperatures range from 9.1 to 16.9 °C (mean 12.7 °C). These values are consistent with the palaeo-depth of the COx deposits and with literature data from N-Europe in similar depositional environments (Picard et al., 1998; Price and Page, 2008; Nunn et al., 2009; Wierzbowski et al., 2009). A *t*-test ($p < 0.001$) applied to $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values from bivalves and belemnites reveals significant ranges of isotopic composition, with bivalves providing the most positive values for $\delta^{13}C$ and the most negative values for $\delta^{18}O$. Considering that no vital effect exists for bivalves and cephalopods in isotopic data (Urey et al., 1951; Bettencourt and Guerra, 1999), significant differences between $\delta^{13}C$ values and palaeotemperatures from bivalves and belemnites must therefore be representative of various life habitats. Indeed, Jurassic waters had a vertical isotopic gradient with more positive values for surface waters and less positive values for bottom waters. The more positive $\delta^{13}C$ and palaeotemperature values for bivalves and more negative $\delta^{13}C$ and palaeotemperature values for belemnites may indicate that the belemnites lived in deeper environments. This is consistent with the ecology of these nektobenthic organisms, which may not only have migrated vertically within the water column, but may have also migrated to deeper environments as suggested by some studies (Fürsich et al., 2005; Dera et al., 2009a; Wierzbowski et al., 2009) and also observed today, if the comparison is made with stable isotope measurements from cuttlebones of modern sepiids (Rexfort and Mutterlose, 2009). However, it is also possible that at least some of the bivalves were reworked from shallow environments on the proximal shelf, prone to seasonal variations, which could explain the intra-bed variability observed (Fig. 4).

Combined palaeotemperature curves for both types of organism show that the lowest palaeotemperatures occurred during the Lamberti and Mariae Zones close to the Callovian–Oxfordian transition, while the highest palaeotemperatures were reached at the start of the Middle Callovian (Jason/Coronatum zones). Palaeo-depth fluctuations alone would not be sufficient to explain such great variation in palaeotemperatures (~13 °C). The effect of seasonal temperature and/or salinity variations may however bias the interpretation of palaeotemperatures (Brigaud et al., 2008), even though the palaeo-depth for the COx deposits (>100 m) should reduce this effect. Interestingly, measured sea-water palaeotemperature evolution is consistent with the $\delta^{18}O$ trend in the bulk sediment which displays maximum values during the end of the Lamberti Zone and the beginning of the Marie Zone (Fig. 4). Above this zone, the apparent warming from belemnite data agrees with the decrease in $\delta^{18}O$ bulk values. The correspondence between $\delta^{18}O$ bulk values ($\delta^{18}O_{bulk}$) and $\delta^{18}O$ organism ($\delta^{18}O_{calcite}$) values is more problematic at the base of the series (*i.e.* Lower Callovian and transition with the Middle Callovian), where an inverse correlation between $\delta^{18}O$ and $CaCO_3$ contents has been reported (Lavastre et al., 2011). Unfortunately no usable belemnites or bivalves were sampled in the upper part of the Middle Callovian (middle and upper parts of the Coronatum Zone), where obvious fluctuations in $\delta^{18}O$ bulk values are now identified. Considering the global relationship between $\delta^{18}O_{bulk}$ and $\delta^{18}O_{calcite}$ and assuming that the $\delta^{18}O_{bulk}$ curve preserves a primary origin, the $\delta^{18}O_{bulk}$ data may well reflect palaeotemperature evolution. It has previously been demonstrated that good preservation of macrofossils in claystone deposits results in good preservation of calcareous nannofossils, confirming that $\delta^{18}O_{bulk}$ trends can be used as surface water proxies (Erbacher et al., 2011). In that case, a prominent decreasing trend in $\delta^{18}O$ during the Coronatum Zone would suggest a warming of sea-water temperatures, followed by a prominent decreasing trend in $\delta^{18}O$ during the top of the Coronatum Zone up to the Lamberti Zone, highlighting a net cooling of sea-water temperatures at the end of the Middle Jurassic. A broad slightly decreasing trend in $\delta^{18}O$ is then observed, suggesting a progressive warming of temperatures during the Lower Oxfordian.

5.4. Comparison with isotopic data from Tethyan basins

Palaeotemperatures measured on belemnites and bivalves, together with the isotopic composition of the bulk sediment, are compared with available diagenetically screened belemnite, bivalve (mainly oysters and rare *Trichites*) and fish-tooth isotopic data

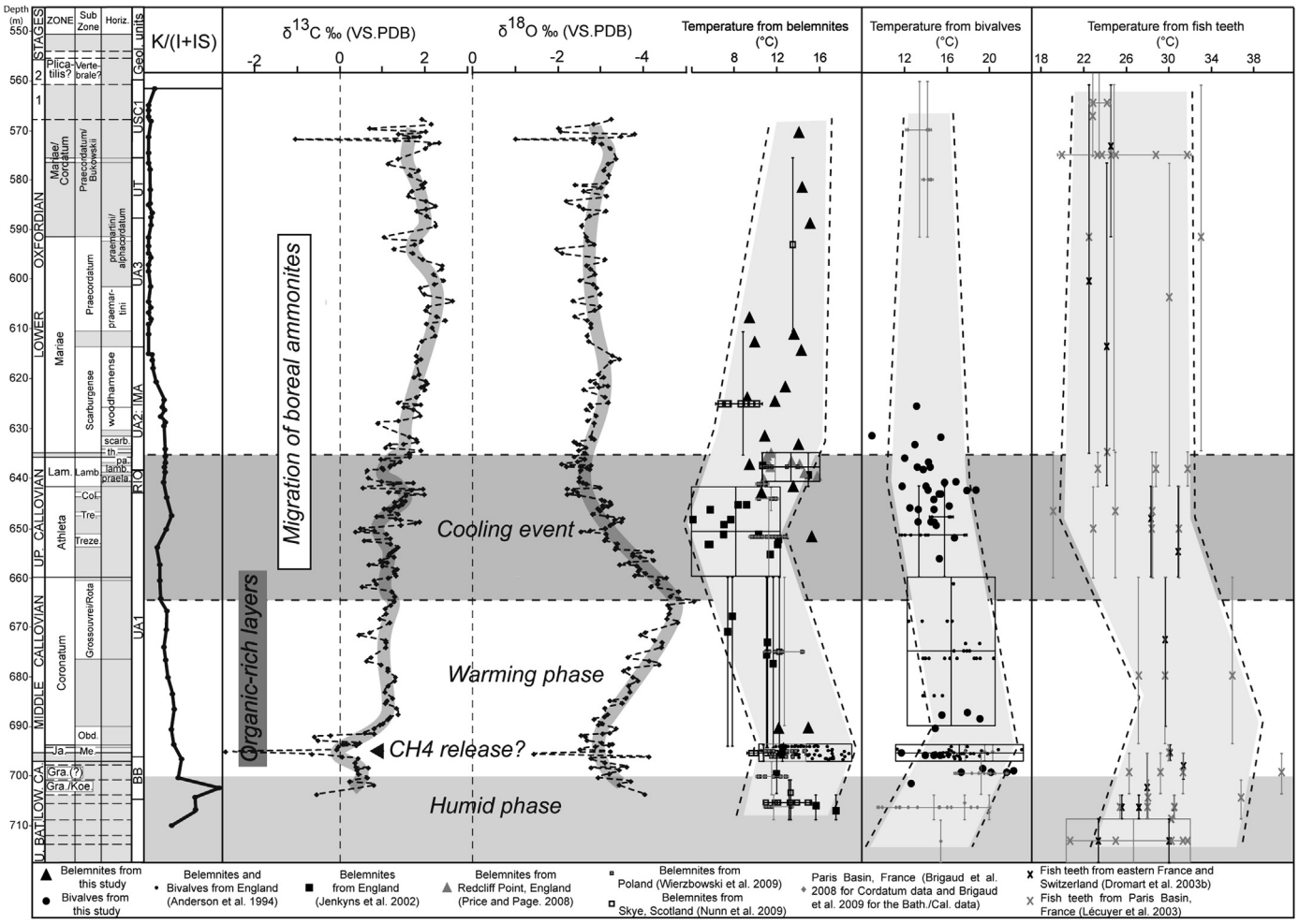


Figure 8. Comparison of sea-water temperatures from this study and previously published belemnite rostra (England: Anderson et al., 1994; Jenkyns et al., 2002; Price and Page, 2008; Poland: Wierzbowski et al., 2009; Scotland: Nunn et al., 2009), bivalve shells (Paris Basin, France: Brigaud et al., 2008; Brigaud et al., 2009; England: Anderson et al., 1994) and fish teeth (France and Switzerland: Dromart et al., 2003b; Paris Basin, France: Lécuyer et al., 2003) isotopic data from Tethyan domains during the Lower Callovian–Lower Oxfordian. These data are compared with $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ data from bulk rocks (this study) and the kaolinite/(illite + illite-smectite mixed-layers) ratio : K/(I + IS). Southward migration of Sub-Boreal ammonite fauna and organic-rich layers recorded during the Middle Callovian are reported from Dromart et al. (2003a, b). For ammonite biozonation abbreviations see Figure 2. The equation $T = 118.7 - 4.22(\delta^{18}O_p + (22.6 - \delta^{18}O_{NBS120c}) - \delta^{18}O_{seawater})$ from Pucéat et al. (2010) with NBS120c = 21.7‰, was used to recalibrate the oxygen values from Dromart et al. (2003b) and Lécuyer et al. (2003). Numerical ages are from Geologic Time Scale 2012 (Gradstein et al., 2012). All data were plotted using an age-model based on numerical ages of identified biozones and subzones. Stratigraphic uncertainties (vertical bars) have been reported for fish teeth, which are the least well-constrained biostratigraphically, as specimens are mainly from collections (if only the biozone was given, the sample was plotted in the middle of the biozone, so the uncertainty covers the whole biozone).

from France and Switzerland (Dromart et al., 2003a, b; Lécuyer et al., 2003; Brigaud et al., 2008, 2009), England (Anderson et al., 1994; Jenkyns et al., 2002; Price and Page, 2008), Scotland (Nunn et al., 2009) and Poland (Wierzbowski et al., 2009) in Figure 8 (see Supplementary material Table 2 for details). All palaeotemperatures were recalculated with a −1‰ $\delta^{18}O_{SMOW}$ when necessary (e.g Brigaud et al., 2008, 2009). Palaeotemperatures inferred from fishes were recalculated following the equation of Pucéat et al. (2010) in order to present homogeneous results. Despite the uncertainties linked to the precision of the biostratigraphical attribution (error bars have been produced for less well-constrained fish-teeth), data are consistent with our belemnite and bivalve isotopic data (Fig. 8). The reduced range of latitude (25°–40°) and roughly similar deep marine environments allow comparisons to be made. The belemnite curve shows minimum values during the Athleta Zone (Upper Callovian), notably from data reported by Jenkyns et al. (2002) in England, whereas the highest palaeotemperatures are observed during the Jason Zone (Middle Callovian) despite strong variability in isotopic values. The bivalve curve shows a similar trend with the same features for the Jason Zone, but minimum palaeotemperatures are observed during the Lamberti Zone and at the beginning of the Scarburgense Subzone. The palaeotemperature curve from fish teeth is less accurate, given higher biostratigraphical uncertainties. Yet the minimum values are again recorded during the Upper Callovian (Lamberti and Athleta zones) and the beginning of the Lower Oxfordian (Mariae Zone), while the Lower Callovian (Gracilis Zone) and Middle Callovian (Coronatum Zone) provide the strongest values. Thus all data advocate maximum palaeotemperatures in the Middle Callovian and minimum palaeotemperatures at the Middle-Late Jurassic transition, followed by a slightly progressive increase from the Lower Oxfordian. North European isotopic data from calcitic organisms are consistent with the $\delta^{18}O_{bulk}$ trend obtained from the eastern Paris Basin, except for the Lower/Middle Callovian transition, where $\delta^{18}O_{bulk}$ data seem to indicate a cool interval (positive values) in contradiction with the high temperatures measured on belemnites and bivalves. Such a discrepancy may reflect local conditions, such as freshwater input, that could explain the range of

$\delta^{18}O_{calcite}$ values observed across various organisms during this period, preventing a straightforward interpretation of isotopic data in terms of temperature. Indeed, the dilution by freshwater lowers $\delta^{18}O$ values of sea water from which marine carbonates precipitate, because of the depletion in ^{18}O of freshwater relative to sea water (Patterson and Walter, 1994). An input of freshwater by an increase in continental runoff may thus bias palaeotemperature reconstruction in the marine domain. Such a freshwater discharge is expected during the Lower Callovian and the Middle Callovian (Brigaud et al., 2009), corroborating 1) clay mineral data provided in this study (Fig. 8), which shows the highest proportions in kaolinite at the end of the Lower Callovian, as observed in northern France and England (Debrabant et al., 1992; Pellenard, 2003; Jeans, 2006; Brigaud et al., 2009) and 2) palaeoflora and vascular plant biomarkers that point to humid conditions during this time (Hautevelle et al., 2006). Thereafter, kaolinite content decreased progressively from the Middle Callovian, compared to other clay minerals such as illite and illite-smectite mixed-layers (decrease in the kaolinite/mixed-layers + illite ratio), suggesting a progressive decrease in the continental runoff, as classically interpreted in the Jurassic of Tethyan domains (see Pellenard and Deconinck, 2006; Dera et al., 2009b; Brigaud et al., 2009). The precise palaeoclimatic interpretation of the $\delta^{18}O$ values for the Middle Callovian interval therefore remains uncertain but, by combining various data, it is coherent to propose a warming phase for this period.

5.5. Carbon cycle disturbance and climatic changes during the MLJT

Previous studies based on shark tooth enamel oxygen isotopes, faunal migration and sedimentological aspects have emphasised a net cooling around the Callovian–Oxfordian transition, with glacial conditions likely to develop continental ice caps (Dromart et al., 2003a, b; Cecca et al., 2005; Dera et al., 2011; Donnadieu et al., 2011). However, no direct evidence for continental ice has been reported and several studies on the Polish Jura Chain and India using diagenetically screened belemnite data postulate stable climatic conditions around the MLJT at the global scale (Wierzbowski et al., 2009; Alberti et al., 2012). Our bulk-carbonate and calcitic bivalve and belemnite $\delta^{18}O$ data, together with previously published marine bivalve, belemnite and fish $\delta^{18}O$ data agree on a severe cooling of around 8 °C at the Middle–Late Jurassic transition, at least in Tethyan domains, consistent with the major southward incursion of Sub-Boreal ammonites (Kosmoceratidae during the Middle–Late Callovian and Cardioceratidae during the latest Callovian–Lower Oxfordian) in the Sub-Mediterranean realm (Fig. 8). Further confirmation is provided by a recent study of the Southern Ocean, based on TEX_{86}, which also obtained the lowest sea-surface palaeotemperatures at the Callovian–Oxfordian boundary (Jenkyns et al., 2012). This cooling may have triggered dryer conditions and favoured the development of soils enriched in smectite minerals from nearby emerged lands (London-Brabant Massif, Armorican Massif, Bohemian Massif) or from more distant areas. These dryer conditions, coupled with a second-order transgression, may explain the major clay mineralogy change which occurred during the Lower Oxfordian (Mariae Zone, Figs. 2 and 8), recognised in the Anglo-Parisian Basin (Norris and Hallam, 1995; Pellenard et al., 1999; Dugué, 2003; Pellenard and Deconinck, 2006). The same dry conditions have also been described in France and Western Australia, using the retene/cadalene ratio from vascular plant biomarkers, suggesting a worldwide drying event during the Oxfordian (van Aarssen et al., 2000; Hautevelle et al., 2006). Our results show that the MLJT cooling was preceded by a prominent warming during the Coronatum Zone, from bulk-carbonate isotopes, or possibly earlier (*i.e.*, Jason Zone) from calcitic organism isotopes. This warming appeared during a period of organic matter accumulation recognised from many low- and mid-latitude places around the world (Bartolini et al., 1999; Dromart et al., 2003a, b). It has been suggested that the atmospheric CO_2 drawdown *via* enhanced organic carbon sequestration may have induced the cooling in the Late Callovian with a negative feedback effect (Dromart et al., 2003a, b) even if the demise of carbonate platforms seems to be another powerful mechanism to decrease atmospheric CO_2 (Donnadieu et al., 2011). The origin of 1) the warming occurrence during the Coronatum Zone and 2) the storage of organic matter are still unresolved. Increasing temperatures and atmospheric pCO_2 may result from the massive and rapid release of CH_4 (Hesselbo et al., 2000; Dickens et al., 1995) or from large volcanic inputs (Weissert and Mohr, 1996). The Circum-Pacific volcanism was reported as a large volcanic province compatible with a Callovian age (*i.e.*, the example of the Tsuen Wan volcanic group dated at 165.2–163.8 Ma, Dromart et al., 2003a, b; Campbell et al., 2007) and may have triggered the increase of pCO_2 in the atmosphere. This would have accelerated the weathering on landmasses and enhanced the primary productivity on marine shelves by a greater nutrient supply (Weissert and Mohr, 1996). This scenario is supported by Dromart et al. (2003a, b) and Brigaud et al. (2009) as a possible trigger of the demise of carbonate platforms, associated with the carbonate production crisis, recognised in Western Europe and the Arabian domain (Dromart et al., 1996, 2003a, b). Our bulk $\delta^{13}C$ results, however, show a pronounced and significant $\delta^{13}C$ negative excursion (with around 10 values that are more negative by ~2‰ than the $\delta^{13}C$ mean) during the earliest part of the Middle Callovian (Jason Zone and Obductum Subzone). Fluid circulation within meteoric diagenesis may provide negative $\delta^{13}C$ signatures, but Lavastre et al. (2011) have shown that water–rock exchange occurred with C-poor fluid; this possibility is therefore ruled out. Methane release during a time of complete reorganisation of palaeogeography and palaeoceanography in a warm period is on the other hand a likely explanation taking into account the short-lived nature of the $\delta^{13}C$ negative excursion and its correlation in other boreholes (Fig. 6). The magnitude (~2‰) and duration (~100 kyr considering the 2π-MTM spectrum; Fig. 7) of this carbon excursion are similar to those observed for the Toarcian (Hesselbo et al., 2000), Aptian (Menegatti et al., 1998) and Palaeocene-Eocene boundary (Dickens et al., 1995; Zachos et al., 2008), interpreted as episodes of rapid emissions of CH_4 into the atmosphere by dissociation of hydrates. As one of the most reliable features of such an event is the global record of the anomaly, this Middle Callovian excursion should be tracked in other sedimentary basins. The possible release of methane is at this stage a reasonable explanation, according to our data, but this hypothesis must still be confirmed, as local methanogenesis and sulphate reduction processes during early diagenesis cannot be excluded (Heldt et al., 2012). The rapid recovery of $\delta^{13}C$ values after the negative excursion and the slight increase up to the Mariae Zone, also recognised from several studies, but at a lower stratigraphical resolution (Bartolini et al., 1996, 1999; Jenkyns, 1996; Jenkyns et al., 2002; Cecca et al., 2001), may reflect the burial of organic carbon (Fig. 8), following the enhanced eutrophication of sea water, as observed for organic-rich layers around the world, which would have induced the observed cooling by the sequestration of atmospheric carbon.

6. Conclusions

The data presented here provide the first very high-resolution $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ bulk-carbonate isotope data, combined with moderately high-resolution $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ from diagenetically

screened belemnite rostra and bivalve shell calcite for the Early Callovian – Early Oxfordian interval. A complete isotopic signal is based on the integration of data from two neighbouring boreholes in the eastern Paris Basin, in thick clayey deposits, belonging to an offshore epicontinental sea, which display abundant ammonite fauna. Due to the weak effect of diagenesis in the eastern part of the Paris Basin, our mineralogical and isotopic results are consistent with bulk-carbonate and belemnite, bivalve and fish isotopic data from Tethyan domains. Previous studies showing major perturbations during the Callovian–Oxfordian times and especially a brief cool episode during the Middle–Late Jurassic Transition with possible ice-sheet development are confirmed by our results. Furthermore, the accurate biostratigraphy of the series studied at the scale of ammonite subzones or horizons allows the timing of these climatic events to be improved. Our data point to 1) a possible massive CH_4 release during the Middle Callovian (Jason Zone and Obductum Subzone) after the demise of carbonate platforms; this hypothesis should be tested in other sedimentary basins, 2) a warming of sea-water temperature during the Middle Callovian concomitant with organic matter storage and following a more humid period expressed by the abundance of kaolinite, 3) a net cooling of sea-water temperature probably commencing at the end of the Middle Callovian and maximal in the Late Callovian and Early Oxfordian. This cooling may then have generated dryer conditions, as expressed by a major clay mineralogy change, while a progressive increase in temperatures with the development of coral- and sponge-dominated facies and renewed carbonate production took place during the Middle Oxfordian. At higher frequencies, rapid fluctuations of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ bulk-carbonate isotope data are orbitally driven and may be linked to freshwater inputs and/or rapid sea-water temperature fluctuations.

Acknowledgements

The study was supported by the “Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs” (Andra––French National Radioactive Waste Management Agency). We are grateful to M. Pagel, leader of the TAPSS 2000 program (Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 m-deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin) to have proposed the publication of this work. D. Fortwengler and D. Marchand are thanked for help with ammonite biostratigraphy. The authors thank the two anonymous reviewers for their helpful comments and Carmela Chateau-Smith for English proof-reading.Table 1: bulk-rock isotopic data from boreholes EST433 and EST413, with depth, age and isotopic $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.07.002.

References

Abbink, O., Targarona, J., Brinkhuis, H., Visscher, H., 2001. Late Jurassic to earliest Cretaceous palaeoclimatic evolution of the southern North Sea. Global and Planetary Change 30, 231–256.

Alberti, M., Fürsich, F.T., Pandey, D.K., Ramkumar, M., 2012. Stable isotope analyses of belemnites from the Kachchh Basin, western India: paleoclimatic implications for the Middle to Late Jurassic transition. Facies 58, 261–278.

Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, pp. 1.1–1.151. Short Course Notes 10.

Andra, 2012. Référentiel du Site de Meuse/Haute-Marne. In: Le site de Meuse/Haute-Marne: Histoire géologique et Etat actuel, Tome 1. Document Andra D.RP.ASMG.12.0032 (unpublished).

Anderson, T.F., Popp, B.N., Williams, A.C., Ho, L.Z., Hudson, J.D., 1994. The stable isotopic records of fossils from the Peterborough Member, Oxford Caly formations (Jurassic), UK: paleoenvironmental implications. Journal of the Geological Society (London, United Kingdom) 151, 125–138.

Bartolini, A., Baumgartner, P.O., Hunziker, J.C., 1996. Middle and Late Jurassic carbon stable-isotope stratigraphy and radiolarite sedimentation of the Umbria–Marche Basin (Central Italy). Eclogae Geologica Helvetica 89 (2), 811–844.

Bartolini, A., Baumgartner, P.O., Guex, J., 1999. Middle and Late Jurassic radiolarian palaeoecology versus carbon-isotope stratigraphy. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 145, 43–60.

Bartolini, A., Pittet, B., Mattioli, E., Hunziker, J.C., 2003. Shallow-platform palaeoenvironmental conditions recorded in deep-shelf sediments: C and O stable isotopes in Upper Jurassic sections of southern Germany (Oxfordian–Kimmeridgian). Sedimentary Geology 160, 107–130.

Bettencourt, V., Guerra, A., 1999. Carbon- and oxygen- isotope composition of the cuttlebone of *Sepia officinalis*: a tool for predicting ecological information? Marine Biology 133, 651–657.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, P., Landrein, P., 2014. Reconstruction of low burial (<100 °C) in sedimentary basins: a comparison of geothermometer sensibility in the intracontinental Paris Basin. Marine and Petroleum Geology 53, 71–87.

Boulila, S., Hinnov, L.A., Huret, E., Collin, P.Y., Galbrun, B., Fortwengler, D., Marchand, D., Thierry, J., 2008. Astronomical calibration of the Early Oxfordian (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. Earth and Planetary Science Letters 276, 40–51.

Boulila, S., de Rafélis, M., Hinnov, L.A., Gardin, S., Galbrun, B., 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 282, 57–70.

Brégoin, S., 2003. Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du callovo-oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Thèse ENSMP. In: Mémoire des Sciences de la Terre de l'Ecole des mines de Paris, vol. 47, p. 258.

Brigaud, B., Pucéat, E., Pellenard, P., Vincent, B., Joachimski, M.M., 2008. Climatic fluctuations and seasonality during the Late Jurassic (Oxfordian-Early Kimmeridgian) inferred from $\delta^{18}O$ of Paris Basin oyster shells. Earth and Planetary Science Letters 273, 58–67.

Brigaud, B., Durlet, C., Deconinck, J.F., Vincent, B., Pucéat, E., Thierry, J., Trouiller, A., 2009. Facies and climate/environmental changes recorded on a carbonate ramp: a sedimentological and geochemical approach on Middle Jurassic carbonates. Sedimentary Geology 222, 181–206.

Buschaert, S., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A., 2004. Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris basin: O and C isotopic study of carbonate cements. Applied Geochemistry 19, 1201–1215.

Campbell, S.D.G., Sewell, R.J., Davis, D.W., So, A.C.T., 2007. New U–Pb age and geochemical constraints on the stratigraphy and distribution of the Lantau Volcanic Group, Hong Kong. Journal of Asian Earth Sciences 31, 139–152.

Cariou, et al., 1997. Biozonations, ammonites Oxfordien. In: Cariou, E., Hantzpergue, P. (Eds.), Biostratigraphie du Jurassique ouest européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles, Mémoire ELF-Aquitaine, Pau, vol. 17. Bulletin des Centres de Recherche Exploration- Production, pp. 79–86.

Cecca, F., Savary, B., Bartolini, A., Remane, J., Cordey, F., 2001. The Middle Jurassic–Lower Cretaceous Rosso Ammonitico succession of Monte Inici (Trapanese domain, eastern Sicily): sedimentology, biostratigraphy and isotope stratigraphy. Bulletin de la Société Géologique de France 172, 647–659.

Cecca, F., Martin-Garin, B., Marchand, D., Lathuilière, B., Bartolini, A., 2005. Paleoclimatic significance of biogeographic and sedimentary events in Tethyan and Peri-Tethyan areas during the Oxfordian (Late Jurassic). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 222, 10–32.

Clauer, N., Fourcade, S., Cathelineau, M., Girard, J.P., Vincent, B., Elie, M., Buschaert, S., Rousset, D., 2007. A review of studies on the diagenetic evolution of the Dogger to Tithonian sedimentary sequence in the eastern Paris Basin – impact on the physical and chemical rock properties. Mémoire de la Société Géologique de France 178, 59–71.

Colombié, C., Lécuyer, C., Strasser, A., 2011. Carbon- and oxygen-isotope records of paleoenvironmental and carbonate production changes in shallow-marine carbonates (Kimmeridgian, Swiss jura). Geological Magazine 148, 133–153.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.F., Recourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the northern Paris Basin. Scientific Drilling 3, 138–152.

Dera, G., Pucéat, E., Pellenard, P., Neige, P., Delsate, D., Joachimski, M., Reisberg, L., Martinez, M., 2009a. Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. Earth and Planetary Science Letters 286, 198–207.

Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Dommergues, J.-L., 2009b. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 271, 39–51.

Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffond, R., Puceat, E., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Joachimsky, M., Durlet, C., 2011. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. Geology 39, 215–218.

Dudley, W., Nelson, C., 1994. The influence of nonequilibrium isotope fractionation on the Quaternary calcareous nannofossil stable-isotope signal in the Southwest Pacific-Ocean, DSDP Site-594. Marine Micropaleontology 24, 3–27.
Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.K., Owen, R.M., 1995. Dissociation of oceanic methanehydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. Paleoceanography 10, 965–971.
Donnadieu, Y., Dromart, G., Goddéris, Y., Pucéat, E., Brigaud, B., Dera, G., Dumas, C., Olivier, N., 2011. A mechanism for brief glacial episodes in the Mesozoic greenhouse. Paleoceanography 26, PA3212.
Dromart, G., Allemand, P., Garcia, J.P., Robin, C., 1996. Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France. Bulletin de la Société Géologique de France 167, 423–433.
Dromart, G., Garcia, J.P., Picard, S., Atrops, F., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., 2003a. Ice age at the Middle–Late Jurassic transition? Earth and Planetary Science Letters 213, 205–220.
Dromart, G., Garcia, J.P., Gaumet, F., Picard, S., Rousseau, M., Atrops, F., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., 2003b. Perturbation of the carbon cycle at the Middle/Late Jurassic transition: geological and geochemical evidence. American Journal of Science 303, 667–707.
Dugué, O., 2003. The Atlantic oceanic influences in the Paris Basin during the Jurassic. Comptes Rendus Geosciences 335, 1049–1050.
Enay, R., 1980. Oxfordien inférieur et moyen pars., moyen p.p. maxima et supérieur pars. In: Enay, R., Mangold, C. (Eds.), Cartes de faciès du Jurassique, Groupe Français d'Etude du Jurassique. Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon, pp. 72–83. H.S. 5, cartes n° 22, 23, 24 et 29.
Erbacher, J., Friedrich, O., Wilson, P.A., Lehmann, J., Weiss, W., 2011. Short-term warming events during the boreal Albian (mid-Cretaceous). Geology 39, 223–226.
Frakes, L.A., Francis, J.E., Syktus, J.I., 1992. Climate Modes of the Phanerozoic. Cambridge University Press, New York, NY (United States).
Fürsich, F.T., Singh, I.B., Joachimski, M., Krumm, S., Schlirf, S., 2005. Palaeoclimate reconstructions of the Middle Jurassic of Kachchh (western India): an integrated approach based on palaeoecological, oxygen isotopic, and clay mineralogical data. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 217, 289–309.
Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M., 2012. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, p. 1144.
Giorgioni, M., Weissert, H., Bernasconi, S.M., Hochuli, P.A., Coccioni, R., Keller, C.E., 2012. Orbital control on carbon cycle and oceanography in the mid-Cretaceous greenhouse. Paleoceanography 27, PA1204.
Hallam, A., 1993. Jurassic climates as inferred from the sedi-mentary and fossil record. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 341, 287–293.
Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., Graciansky, P.-C.D., Vail, P.R., 1998. Jurassic sequence chronostritigraphy framework of European basins. In: De Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.-R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins 60, SEPM Special Publication.
Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). Organic Geochemistry 37, 610–625.
Heldt, M., Mutterlose, J., Berner, U., Erbacher, J., 2012. First high-resolution $\delta^{13}C$-records across black shales of the Early Aptian Oceanic Anoxic Event 1a within the mid-latitudes of northwest Europe (Germany, Lower Saxony Basin). Newsletters on Stratigraphy 45 (2), 151–169.
Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, J.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans Bell, H.S., Green, O.R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. Nature 406, 392–395.
Huret, E., 2006. Analyse cyclostratigraphique des variations de la susceptibilité magnétique des argilites Callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris: application à la recherche de hiatus sédimentaires (Thesis). Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, p. 321.
Huret, E., Thiesson, J., Tabbagh, A., Galbrun, B., Collin, P.Y., 2011. Improvement of cyclostratigraphic studies by processing of high-resolution magnetic susceptibility logging: example of PEP1002 borehole (Bure, Meuse, France). Comptes Rendus Geoscience 343, 379–386.
Jeans, C.V., 2006. Clay mineralogy of the Jurassic strata of the British Isles. Clay Minerals 41, 187–307.
Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Grocke, D.R., Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. Journal of the Geological Society 159, 351–378.
Jenkyns, J.C., 1996. Relative sea-level change and carbon isotopes: data from the Upper Jurassic (Oxfordian) of central and Southern Europe. Terra Nova 8, 75–85.
Jenkyns, H.C., Schouten Huibers, L., Schouten, S., 2012. Warm Middle Jurassic–Early Cretaceous high-latitude sea-surface temperatures from the Southern Ocean. Climate of the Past 8, 215–226.
Landais, P., Elie, M., 1999. Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnements et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. In: EDP Sciences (Ed.), Etude de l'Est du bassin Parisien. Actes Journées Scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, pp. 35–61, 27–28 Octobre 1997, 1999.
Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M., 2013. Lithostratigraphie, hydrodynamisme et thermicité dans le système sédimentaire multicouche recoupé par les forages Andra de Montiers-sur-Saulx (Meuse). Bulletin de société géologique de France, 184 (in press).
Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H., 2011. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. Astronomy & Astrophysics 532, A89.
Lavastre, V., Ader, M., Buschaert, S., Petit, E., Javoy, M., 2011. Water circulation control on carbonate-$\delta^{18}O$ records in a low permeability clay formation and surrounding limestones: the Upper Dogger-Oxfordian sequence from the eastern Paris basin, France. Applied Geochemistry 26, 818–827.
Lécuyer, C., Picard, S., Garcia, J.-P., Sheppard, S.M.F., Grandjean, P., Dromart, G., 2003. Thermal evolution of Tethyan surface waters during the Middle–Late Jurassic: evidence from $D^{18}O$ values of marine fish teeth. Paleoceanography 18, 1076.
Lerouge, C., Grangeon, S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., Buschaert, S., 2011. Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian–Oxfordian clayey formation of Bure (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 2633–2663.
McConnaughey, T.A., Burdett, J., Whelan, J.F., Paull, C.K., 1997. Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 611–622.
Menegatti, A.P., Weissert, H., Brown, R.S., Tyson, R.V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution delta 13-C stratigraphy through the early Aptian "Livelo Selli" of the Alpine Tethys. Palaeoceanography 13, 530–545.
Norris, M., Hallam, A., 1995. Facies variations across the Middle-Upper Jurassic boundary in Western Europe and the relationship to sea-level changes. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 116, 189–245.
Nunn, E., Price, G.D., Hart, M., Page, K., Leng, M., 2009. Isotopic signals from Callovian–Kimmeridgian (Middle–Upper Jurassic) belemnites and bulk organic carbon, Staffin Bay, Isle of Skye, Scotland. Journal of the Geological Society, London 166, 633–641.
Patterson, W.P., Walter, L.M., 1994. Depletion of ^{13}C in seawater CO_2 on modern carbonate platforms: significance for the carbon isotopic record of carbonates. Geology 22, 885–888.
Pellenard, P., 2003. Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France. Société Géologique du Nord, Publication n°31, p. 362.
Pellenard, P., Deconinck, J.F., 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. Comptes Rendus Geoscience 338, 854–866.
Pellenard, P., Deconinck, J.F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., Vigneron, G., 1999. Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovo-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris: influence eustatique et volcanique. In: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Série IIa 328, pp. 807–813.
Picard, S., Garcia, J.P., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Cappetta, H., Emig, C.C., 1998. $\delta^{18}O$ values of coexisting brachiopods and fish: temperature differences and estimates of paleo-water depths. Geology 26, 975–978.
Podlaha, O.G., Muterlose, J., Veizer, J., 1998. Preservation of delta O-18 and delta C-13 in belemnite rostra from the Jurassic Early Cretaceous successions. American Journal of Science 298, 534.
Price, G.D., Mutterlose, J., 2004. Isotopic signals from Late Jurassic–Early Cretaceous (Volgian-Valanginian) sub-Artic belemnites, Yatria river, western Siberia. Journal of the Geological Society, London 161, 959–968.
Price, G., Page, K.N., 2008. A carbon and oxygen isotopic analysis of molluscan faunas from the Callovian–Oxfordian boundary at Redcliff Point, Weymouth, Dorset: implications for belemnite behaviour. Proceedings of the Geologists' Association 119, 153–160.
Price, G.D., Sellwood, B.W., 1997. Warm palaeotemperatures from high Late Jurassic palaelatitudes (Falkland Plateau): ecological, environmental or diagenetic controls? Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 129, 315–327.
Pucéat, E., Joachimski, M.M., Bouilloux, A., Monna, F., Bonin, A., Motreuil, S., Morinière, P., Hénard, S., Mourin, J., Dera, G., Quesne, D., 2010. Revised phosphate–water fractionation equation reassessing paleotemperatures derived from biogenic apatite. Earth and Planetary Science Letters 298, 135–142.
Rexfort, A., Mutterlose, J., 2009. The role of biogeography and ecology on the isotope signature of cuttlefishes (Cephalopoda, Sepiidae) and the impact on belemnite studies. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 284, 153–163.
Rousset, D., Clauer, N., 2003. Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K–Ar and Rb–Sr) study. Contributions to Mineralogy and Petrology 145, 182–198.
Sellwood, B., Valdes, P., 1997. Geological evaluation of climate general circulation models and model implications for Mesozoic cloud cover. Terra Nova 9, 75–78.
Sellwood, B., Valdes, P., Price, G., 2000. Geological evaluation of multiple general circulation model simulations of Late Jurassic palaeoclimate. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 156, 147–160.
Shackleton, N.J., Kennet, D.J., 1975. Paleotemperature History of the Cenozoic and Initiation of Antarctic Glaciation: Oxygen and Carbon Isotope Analyses in DSDP Sites 277, 279 and 289, vol. 29, pp. 743–755. Initial Report of the Deep Sea Drilling Project.
Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). Paleoceanography 21, PA4212.
Taner, M.T., 2000. Attributes Revisited, Technical Publication. Rock Solid Images, Inc., Houston, TX. URL: rocksolidimages.com/pdf/attrib_revisited.htm.
Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Bonnot, A., Jardat, R., 2006. Les ammonites du Callovo-Oxfordien des sondages ANDRA dans l'Est du Bassin de Paris: synthèse bio-chro-nostratigraphique, intérêts paléoécologique et paléobio-géographique. Comptes-rendus Geosciences 338, 834–853.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., 2010. Détermination des ammonites du Callovien–Oxfordien (Jurassique moyen-supérieur) et calibrage bio-chronostratigraphique des unités lithologiques traversées par les forages Andra 2007-2008. Synthèse bio-chronostratigraphique. Zone de transposition ; Secteur Meuse – Haute-Marne ; Est du Bassin de Paris. Forages EST 413, EST 423, EST 441, p. 163 (Rapport contrat Andra n° 044414; unpublished).

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., 2011. Complément au rapport sur la détermination des ammonites du Callovien-Oxfordien (Jurassique moyen-supérieur) et le calibrage bio-chronostratigraphique des unités lithologiques traversées par les forages Andra 2007–2008. Forage EST 433, p. 44 (Rapport contrat Andra n° 044414; unpublished).

Thierry, J., Cariou, E., Elmi, S., Mangold, C., Marchand, D., Rioult, M., 1997. Biozonations, ammonites Callovien. In: Cariou, E., Hantzpergue, P. (Eds.), Biostratigraphie du Jurassique ouest européen et méditerranéen: zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles, Bulletin des Centres de Recherche Exploration-Production Elf-Aquitaine, Mémoire, Pau, vol. 17, pp. 63–78.

Thierry, J., 2000. Middle Callovian. In: Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), Atlas Peri-tethys, Palaeogeographical Maps. CCGM/CGMW Edit., Paris, pp. 71–83. Map n° 9 and Explanatory notes.

Thierry, J., 1980. Callovien inférieur, moyen et supérieur. In: Enay, R., Mangold, C. (Eds.), Cartes de faciès du Jurassique, Groupe Français d'Etude du Jurassique. Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon, pp. 55–65. H.S. 5, cartes n° 22, 23, 24 et 29.

Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S., McKinney, C.R., 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. Geological Society of America Bulletin 62, 399–416.

van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 1417–1424.

Veizer, J., Ala, D., Bruckschen, P., Azmy, K., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebneth, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, evolution of phanerozoic seawater. Chemical Geology 161, 59–88.

Vincent, B., Emmanuel, L., Loreau, J.P., 2004. Signification du signal isotopique ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) des carbonates néritiques: composante diagénétique et composante originelle (Jurassique supérieur de l'Est du basin de Paris, France). Comptes Rendus Geoscience 336, 29–39.

Vincent, B., Emmanuel, L., Houel, P., Loreau, J.P., 2007. Geodynamic control on carbonate diagenesis: petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). Sedimentary Geology 197, 267–289.

Weissert, H., Mohr, H., 1996. Late Jurassic climate and its impact on carbon cycling. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 122, 27–43.

Wierzbowski, H., Rogov, M., 2011. Reconstructing the palaeoenvironment of the Middle Russian Sea during the Middle–Late Jurassic transition using stable isotope ratios of cephalopod shells and variations in faunal assemblages. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 299, 250–264.

Wierzbowski, H., Bembicz, K., Praszkier, T., 2009. Oxygen and carbon isotope composition of Callovian-Lower Oxfordian (Middle–Upper Jurassic) belemnite rostra from central Poland: a record of a Late Callovian global sea-level rise? Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 283, 182–194.

Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. Nature 451, 279–283.

Global and Planetary Change 131 (2015) 158–173

Contents lists available at ScienceDirect

Global and Planetary Change

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gloplacha

Astrochronology of the Valanginian–Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná–Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraoni events

Mathieu Martinez [a,b,*], Jean-François Deconinck [b], Pierre Pellenard [b], Laurent Riquier [c], Miguel Company [d], Stéphane Reboulet [e], Mathieu Moiroud [b]

[a] UMR CNRS/Total/UPPA 5150 LFC-R: Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP1155, 64013 Pau cedex, France
[b] UMR CNRS/uB 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France
[c] UMR CNRS/UPMC 7193 ISTeP: Institut des Sciences de la Terre — Paris, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75255 Paris cedex 05, France
[d] Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencias, Campus de Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain
[e] UMR CNRS/Lyon I 5276 LGL-TPE: Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnement, Observatoire de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment Géode, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 September 2014
Received in revised form 29 May 2015
Accepted 2 June 2015
Available online 4 June 2015

Keywords:
Valanginian
Hauterivian
Weissert Event
Faraoni Event
Paraná–Etendeka large igneous province
astrochronology

ABSTRACT

The Geological Time Scale shows large uncertainties on durations and ages of Berriasian to Albian stages (Early Cretaceous), which impact climate and paleoceanographic reconstructions. Here, we provide a new astrochronology of the Hauterivian Stage anchored on (1) recent biostratigraphically well-constrained published radio-isotopic dates, and (2) a previously published astrochronology of the Valanginian Stage. A new duration of the Hauterivian Stage is assessed here at 5.93 ± 0.41 myr. The retained age model, anchored on a latest CA-ID-TIMS U–Pb age from a tuff level in the Hauterivian of the Neuquén Basin (Argentina), dates the base of the Valanginian Stage at −137.05 ± 1.0 Ma, the base of the Hauterivian Stage at −131.96 ± 1.0 Ma, and the top of the Hauterivian Stage at −126.02 ± 1.0 Ma. In addition, the onset of the mid-Valanginian Weissert Event is dated at −135.22 ± 1.0 Ma and the onset of the Faraoni Event at −126.73 ± 1.0 Ma. The duration of the mid-Valanginian carbon-isotope excursion, associated to the Weissert Event, is assessed at 5.85 myr, with a rapid phase of increasing $\delta^{13}C$ values (0.60 myr), a phase of stable $\delta^{13}C$ values (1.48 myr), and smooth decrease in $\delta^{13}C$ values (3.77 myr). The calibration provided here highlights that the onset of the activity of the Paraná–Etendeka province and the start of the Weissert Event coincided, suggesting that the Paraná–Etendeka province may have played a major role on the climatic and oceanographic changes during the mid-Valanginian.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The construction of an accurate Geological Time Scale (GTS) is particularly crucial to assess the rhythm and duration of geological processes. Many studies are performed to integrate data from stratigraphy, including biostratigraphy, magnetostratigraphy, cyclostratigraphy and radiochronology, so that the construction of a more and more robust GTS is still in progress (Gradstein et al., 2012).

The Late Jurassic–Early Cretaceous interval is notably crucial because few radiometric ages are precisely anchored on stratigraphic data, leading to unstable time scales (see Hinnov and Ogg, 2007). The case of the Valanginian and Hauterivian stages is particularly representative. A SHRIMP U–Pb age from a tuff level in the Neuquén Basin (Argentina) was stratigraphically positioned by calcareous nannofossils and $\delta^{13}C$ to the mid-Hauterivian and provided an age of −132.5 ± 1.3 Ma (Aguirre-Urreta et al., 2008a,b; Bown and Concheyro, 2004). This age was recently reevaluated at −129.09 ± 0.16 Ma using a more accurate CA-ID-TIMS U–Pb dating (Aguirre-Urreta et al., 2015). Meanwhile, the durations of the Valanginian and Hauterivian stages are highly unstable from the Geologic Time Scale 2004 (GTS 2004) to the Geologic Time Scale 2012 (GTS 2012). This is partly due to a simplified sea floor spreading rate model used to calculate the durations of the magnetochrons (Ogg and Smith, 2004) and partly due to unstable duration estimates obtained by cyclostratigraphy (e.g., Huang et al., 1993; Giraud, 1994; Giraud et al., 1995; Sprovieri et al., 2006; Duchamp-Alphonse, 2006; Gréselle and Pittet, 2010; Charbonnier et al., 2013).

The high uncertainty of the Valanginian–Hauterivian time scale impacts the understanding and reconstructions of the paleoceanographic disturbances occurring at that time. Valanginian–Hauterivian times are notably affected by global environmental changes, expressed by a positive shift in $\delta^{13}C$ at the Early–Late Valanginian transition (the

* Corresponding author at: UMR CNRS/Total/UPPA 5150 LFC-R: Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP1155, 64013 Pau cedex, France.
E-mail address: mmartinez@marum.de (M. Martinez).

http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.06.001
0921-8181/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

'Weissert Event'; Erba et al., 2004), and by deposits of black shales in the western Tethys at the end of the Hauterivian Stage (the 'Faraoni Event') (e.g., Baudin, 2005; Baudin and Riquier, 2014). Closely related, the start of the volcanic phase of the Paraná–Etendeka province was recently consistently dated by ^{40}Ar–^{39}Ar method at -134.6 ± 0.6 Ma (Thiede and Vasconcelos, 2010) and by U–Pb method at -134.3 ± 0.8 Ma (Janasi et al., 2011) and lasted less than 1.2 myr (Thiede and Vasconcelos, 2010), that questions on the chronological relationship between these events. The Weissert and the Faraoni Event are fixed in the GTS by bio-, magneto-, and chemostratigraphy, but since the durations of the Valanginian and the Hauterivian stages are unstable, the numerical ages of these events are poorly constrained. Thus, the chronological relationships between the Weissert and the Faraoni events with the Paraná–Etendeka volcanic episode remain controversial (e.g., Erba et al., 2004; Sprovieri et al., 2006; Thiede and Vasconcelos, 2010).

To tackle this problem, we recently proposed astrochronologic schemes of the Hauterivian–Barremian transition (Martinez et al., 2012; Moiroud et al., 2012) and of the Valanginian Stage (Martinez et al., 2013). The durations obtained for these intervals allowed accurate chronostratigraphic schemes to be established knowing that (1) the biostratigraphic schemes of these intervals are accurately constrained with thousands of ammonites found in the sections (Bulot et al., 1993; Hoedemaeker and Leereveld, 1995; Reboulet and Atrops, 1999; Company et al., 2005), (2) composite sections have been built in order to ensure a complete sedimentary series, devoid of slumps or sedimentary discontinuities, (3) sedimentary cycles were observed applying robust spectral analyses on closely spaced quantitative measurements (gamma-ray spectrometry, magnetic susceptibility, clay mineral assemblages), and could be matched to the orbital cycles, and (4) the geochronometer 405-kyr eccentricity cycle, whose duration is the most stable in the Mesozoic (Laskar et al., 2004), was pervasively observed throughout the studied intervals.

However, these chronostratigraphical schemes could not be anchored on a radiometric dating and the age of the Valanginian and the Hauterivian stages are still unknown. Here, we provide an assessment of the duration of the Hauterivian Stage using the 405-kyr eccentricity cycle. The duration is obtained from the global stratotype section and point (GSSP) candidate for the Valanginian–Hauterivian boundary and the GSSP candidate for the Hauterivian–Barremian boundary (Gradstein et al., 2004, 2012). The studied intervals of the sections display a continuous record of hemipelagic marl–limestone alternations, accompanied by rhythmicity in clay minerals, geochemistry and floro-faunal assemblages, and proved that their deposit was orbitally-driven (Deconinck and Chamley, 1983; Cotillon, 1987; Hoedemaeker, 1998; Reboulet et al., 2003; Martinez et al., 2013; Giraud et al., 2013). For all these reasons, the selected sections are adapted to provide an accurate duration of the Hauterivian Stage through the identification of the Earth orbital cycles. The durations obtained for the Valanginian and the Hauterivian Stage are thereafter anchored on the available U–Pb dates obtained by Aguirre-Urreta et al. (2008a, 2015). We then propose a new Geological Time Scale of the Valanginian–Hauterivian stages integrating astrochronological and radiochronological data.

2. Geological setting

Two basins were targeted for this purpose, the Vocontian Basin (SE France) and the Subbetic Domain (SE Spain). In the Early Cretaceous, these basins were located in the northern margin of the Tethys, at a paleolatitude of 30 to 35°N (Dercourt et al., 1993) (Fig. 1a). Deposits are composed of monotonous alternations of marls and mudstone beds with macrofauna mainly composed of ammonites and belemnites. These marl–limestone alternations were deposited in a pelagic to hemipelagic environment at an estimated depth of several hundred of meters (Hoedemaeker and Leereveld, 1995; Wilpshaar et al., 1997). The marls, pervasively enriched in kaolinite, illite and mesotrophic floro-faunal assemblages, were deposited under tropical humid conditions with high levels of continental weathering and high level of detrital and nutrient supply (Fig. 1c, d) (Mutterlose and Ruffell, 1999; Reboulet et al., 2003; Moiroud et al., 2012; Giraud et al., 2013). The limestone beds, richer in smectite and oligotrophic floro-faunal assemblages, were deposited under more semi-arid conditions, with lower level of continental weathering and lower level of detrital and nutrient supply. The marl–limestone alternations thus reflect cyclic climate and probably eustatic changes (Cotillon, 1987; Hoedemaeker, 1998; Gréselle and Pittet, 2010). These alternations are stacked in bundles that can be correlated over a hundred of kilometers (Fig. 1b) (Atrops and Reboulet, 1993; Martinez et al., 2013) from the Vocontian Basin to the Subbetic Domain (Hoedemaeker, 1998). Spectral analyses previously performed on these alternations show that this stacking follows the ratios of the Earth orbital periods and that the average period of the marl–limestone alternations ranged from ~20 to 40 kyr (Rio et al., 1989; Huang et al., 1993; Giraud, 1994). In summary, the marl–limestone alternations of the Vocontian Basin and the Subbetic Domain reflect regional cyclic changes of humidity/aridity conditions, with period and stacking similar to the Earth orbital cycles. For these reasons, marl–limestone alternations of the Vocontian Basin and the Subbetic Domain are attributed to an orbital forcing (Cotillon, 1987; Hoedemaeker, 1998; Martinez et al., 2013).

The La Charce section, in the Drôme Department, covers marl–limestone alternations from the *Saynoceras verrucosum* Zone p.p. (Upper Valanginian) to the *Pleisiospitidiscus ligatus* Zone p.p. (Upper Hauterivian). The marl–limestone alternations have a mean thickness of ~1 m. More than 15,000 ammonites were collected at La Charce, the base of the Hauterivian Stage is precisely bounded and a detailed biostratigraphic scheme is provided (Bulot et al., 1993; Reboulet and Atrops, 1999; Reboulet, 2008). The La Charce section is an expanded, easily accessible and well-documented section, so that it is currently suggested as the GSSP candidate for the base of the Hauterivian Stage (Gradstein et al., 2004) and the stratotype of the Lower/Upper Hauterivian boundary (Mutterlose, 1996). Because two slumps occur in the upper part of the *Acanthodiscus radiatus* Zone and between the *Crioceratites loryi* Zone and the *Lyticoceras nodosoplicatum* Zone, an additional section devoid of slumps for these intervals and located 3 km South to La Charce (namely the Pommerol section) has been used to build a composite section. Therefore, the La Charce–Pommerol composite section covers the interval of the undisturbed marl–limestone alternations from the Upper Valanginian p.p. to the Upper Hauterivian p.p.

The Río Argos section, in the Murcia Province, covers marl–limestone alternations from the *Subsaynella sayni* Zone (Upper Hauterivian) to the *Taveraidiscus hugii* Zone (Lower Barremian) within 3 sections, namely X.Ag-1, X.Ag-4 and X.Ag-5, separated by hundreds of meters from each other. The thickness of the marl–limestone alternations progressively decrease, evolving from ~1.5 m to ~0.7 m from the base to the top of the series. The thicknesses of the limestone beds are almost constant throughout the series, while the thicknesses of the marlstone progressively decrease, so that the series become more and more carbonated in the *Pseudothurmannia ohmi* Zone and the *T. hugii* Zone. Thousands of ammonites were collected in this section, and a detailed biozonation scheme is provided (Hoedemaeker and Leereveld, 1995). The biostratigraphic scheme at Río Argos is particularly well-constrained at the Hauterivian–Barremian boundary and allowed the base of the Barremian Stage to be precisely defined (Company et al., 2003). The section is thus proposed as the GSSP candidate for the base of the Barremian Stage (Gradstein et al., 2004). Only the boundary between the *S. sayni* Zone and the *P. ligatus* Zone shows an interval of uncertainty. A slumped interval occurs in the upper part of the *Balearites balearis* Zone at X.Ag-1 and could be filled at X.Ag-5 thanks to the tight control of ammonites.

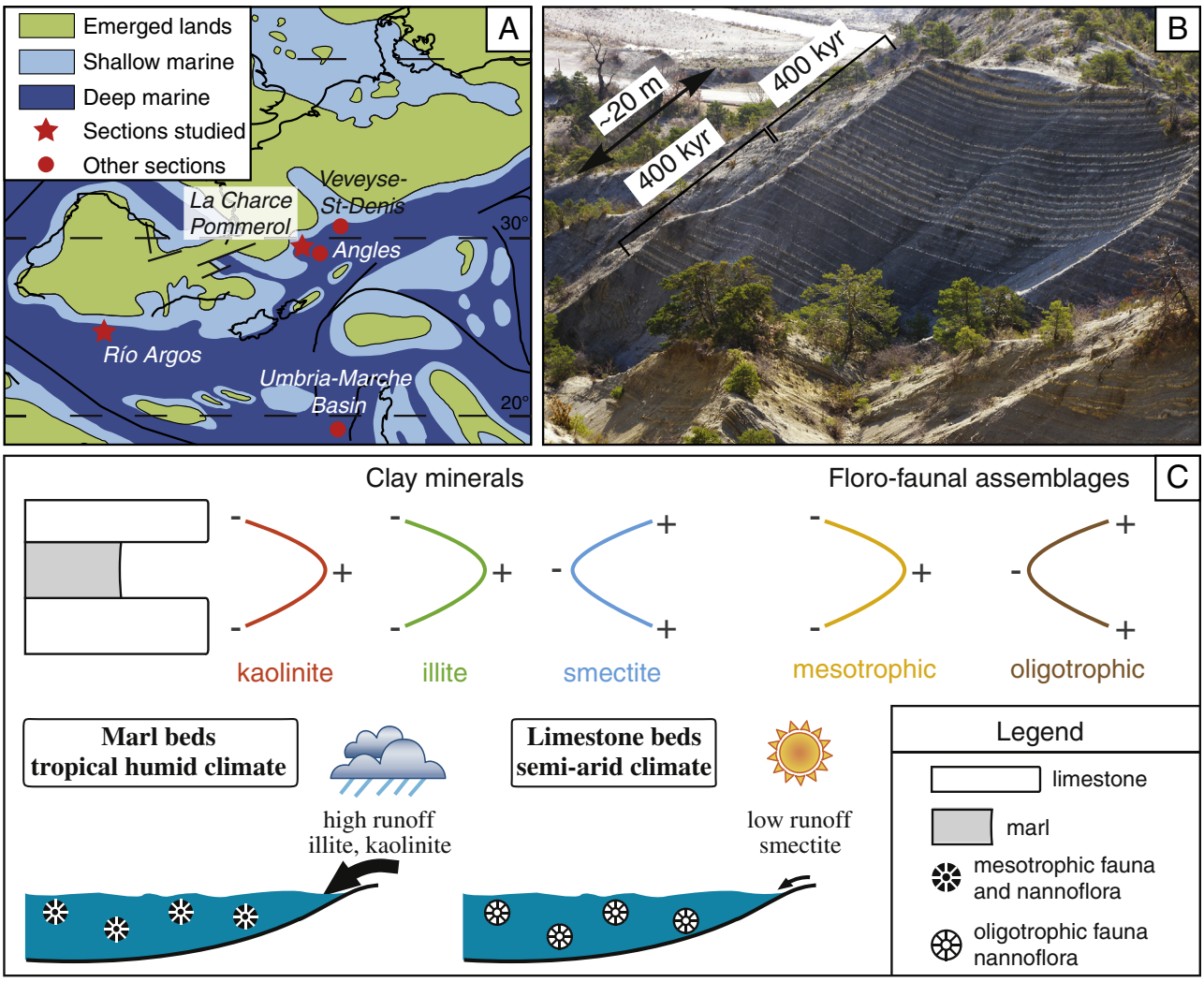


Fig. 1. A. Palaeogeographic map with location of the sections studied and sections and basins cited in the text. Modified from Baudin (2005). B. Marl limestone alternations from the La Charce section (Upper Valanginian) and interpretation in terms of orbital forcing from Gréselle and Pittet (2010) and Martinez et al. (2013). C. Rhythmicity observed in clay minerals and floro-faunal assemblages related to the lithological alternations and model of climate change associated to the marl–limestone alternations (modified from Mutterlose and Ruffell, 1999).

3. Material and methods

A total of 1996 Gamma Ray Spectrometry (GRS) measurements was performed in situ against marl and limestone outcrop surfaces that have been cleaned of weathered material and smoothed, at an even step of 0.2 m. Each measurement was performed applying a SatisGeo GS-512 spectrometer, with a constant acquisition time of 1 min. A scintillometer arrangement was used to produce an energy spectrum for the natural gamma ray emitted from an outcrop. This spectrum was interpreted electronically to yield concentrations of the principal gamma-ray sources involved, namely potassium (K), thorium (Th) and uranium (U). K and Th are usually concentrated in clay minerals while U enrichment is mainly associated to organic matter preservation under anoxic conditions (Myers and Wignall, 1987; Tribovillard et al., 2006). Measuring the same spot 30 times in a marl interbed and in a limestone bed assessed the reproducibility of the measurement. Replicates are normally distributed (Shapiro–Wilk test: $p = 0.235$) with a standard deviation of approximately 5% (Martinez et al., 2013).

The GRS series were linearly interpolated every 1 cm and detrended using the LOWESS method (Cleveland, 1979) with a coefficient of 0.7. Sedimentary cycles and their evolution throughout the series studied were performed using the method of Time–Frequency Weighted Fast Fourier Transform (T–F WFFT; Fig. 2). The method consists in dividing the GRS series into a succession of small intervals, namely windows. On each interval, a Fast Fourier Transform (FFT) is applied. Prior to the FFT, the interval of the series is weighted using one Slepian sequence, allowing the bias of the spectrum to be reduced while maintaining sufficient frequency resolution (Park, 1987). The result is a spectrum in three dimensions, namely spectrogram, in which the evolution of the spectrum throughout the GRS series can be observed (Fig. 2c, d). The method allows the detection of the main frequencies of the GRS series, and the detection of the evolution of these frequencies throughout the series. For each GRS series, two T–F WFFTs were performed: one with 40-m-width windows to focus on the lowest frequencies, and one with 10-m-width windows to highlight the evolutions of the high frequencies. A Matlab code, deriving from Lieu (2006), is provided as electronic supplements to this article. Another novelty of the script: the spectrogram starts at the bottom of the series and ends at the top of the series, while previously published spectrograms started at the middle of the first window and ended at the middle of the last window (e.g., Martinez et al., 2013). Spectral analyses were completed using the Multi-Taper Method applying three 2π-tapers (2π-MTM analysis) to reduce the bias while maintaining sufficient frequency resolution (Thomson, 1982, 1990; Park, 1987). Taner band-pass and low-pass filters were applied to isolate a cycle of interest from the rest of the series, to follow the evolution of this cycle throughout the series (Taner, 2000).

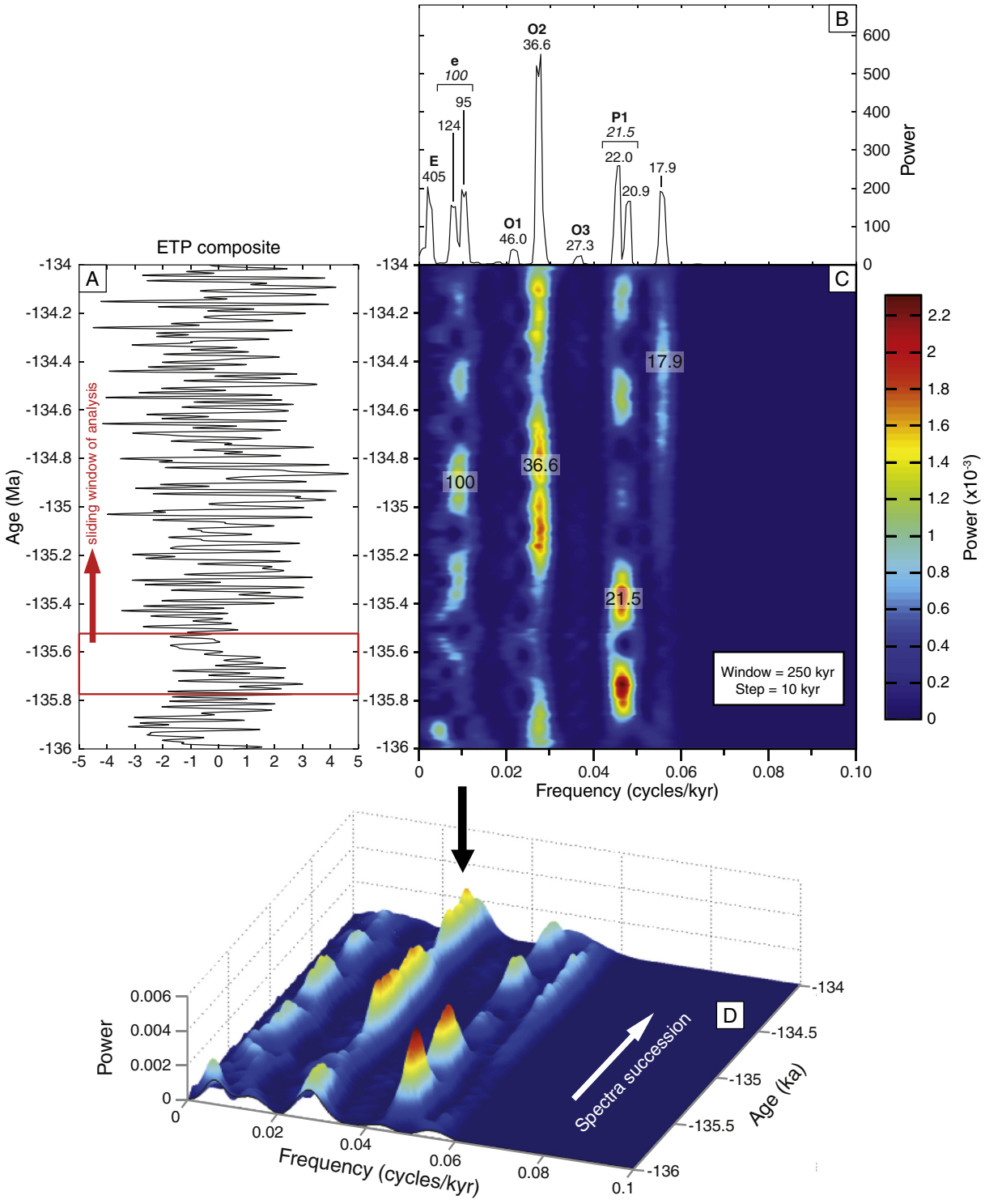


Fig. 2. Scheme of the Time–Frequency Weighted Fast Fourier Transform (T–F WFFT) applied on Eccentricity, Tilt, Precession (ETP) series of the Valanginian–Hauterivian transition (Laskar et al., 2004, 2011). A. ETP series at the Valanginian–Hauterivian transition. B. Multitaper spectrum of the ETP series shown in (A) with three 2π-tapers. Periods are given in kyr. C. Spectrogram of the ETP series shown in (A) with 250-kyr-width windows. Periods are given in kyr. D. 3D picture of the spectrogram shown in (C).

4. Results

4.1. Gamma Ray Spectrometry (GRS)

The GRS values of the La Charce–Pommerol series range from 3.2 to 15.6 ppm eU (equivalent Uranium), with an average value of 8.6 ppm eU (Fig. 3). The series display a long-term trend toward lower GRS values from the base of the series to the transition between the *C. loryi* Zone and the *L. nodosoplicatum* Zone, reflecting the increasing proportion of carbonates in marl–limestone alternations. Then, the series displays a trend toward higher values, reflecting progressive enrichment of the alternations in clays. Marly interbeds have values ranging from 4.7 to 15.6 ppm eU, with an average value of 9.9 ppm eU. Limestone beds have lower values, ranging from 3.0 ppm eU to 11.6 ppm eU,

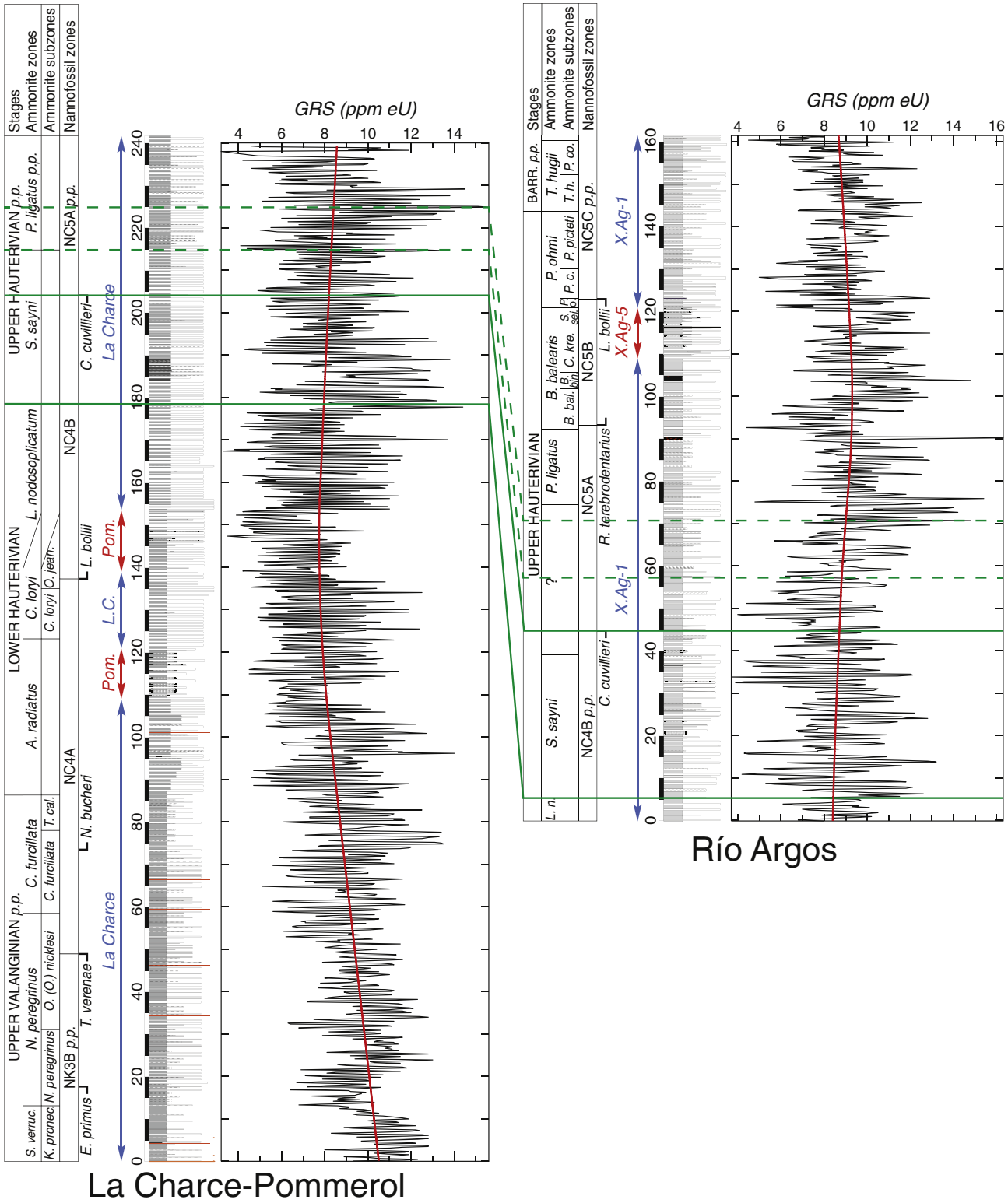


Fig. 3. Raw GRS series and long-term trends of the La Charce–Pommerol and Río Argos sections. Black curves are the untreated GRS series while red curves are the long-term trends calculated by the LOWESS method with a coefficient of 0.7. Ammonite zones are the Tethyan standard zones from Reboulet et al. (2009, 2014). Calcareous nannofossil zones are the zones established by Bralower et al. (1989, 1995). Ammonite zonation of the La Charce–Pommerol composite section is from Bulot et al. (1993), Reboulet and Atrops (1999) and Reboulet (2008). La Charce–Pommerol nannofossil bioevents and zonation are from Thierstein (1973), Gardin (2008), Gréselle et al. (2011). The Río Argos zonation is from Hoedemaeker and Leereveld (1995) and Company et al. (2003, 2005). Full green lines are correlations between La Charce–Pommerol and Río Argos based on biostratigraphy. Dashed green lines are correlations based on GRS. Abbreviations: *S. verruc.*: *Saynoceras verrucosum*; *K. pronec.*: *Karakaschiceras pronecostatum*; *T. cal.*: *Teschenites callidiscus*; *O. jean.*: *Olcostephanus* (*Jeannoticeras*) *jeannoti*; *L. n.*: *Lyticoceras nodosoplicatum*; *B. bal.*: *Balearites balearis*; *B. b.*: *Binelliceras binelli*; *C. kre.*: *Crioceratites krenkeli*; *S. sei.*: *Spathicrioceras seitzi*; *P. o.*: *Pseudothurmanni ohmi*; *P. c.*: *Pseudothurmannia catulloi*; *T. h.*: *Taveraidiscus hugii*; *P. co.*: *Psilotissotia colombiana*; BARR. p.p.: Barremian pro parte; L.C.: La Charce; Pom. Pommerol. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

with an average value of 6.6 ppm eU. Within a marl–limestone couplet, marls have higher values than limestone beds, given an obvious high-frequency cyclicity with a period of ~1 m.

The GRS values of the Río Argos series range from 3.7 to 16.3 ppm eU, with an average value of 8.9 ppm eU (Fig. 3). The GRS series display a long-term trend toward higher values from the *L. nodosoplicatum* Zone

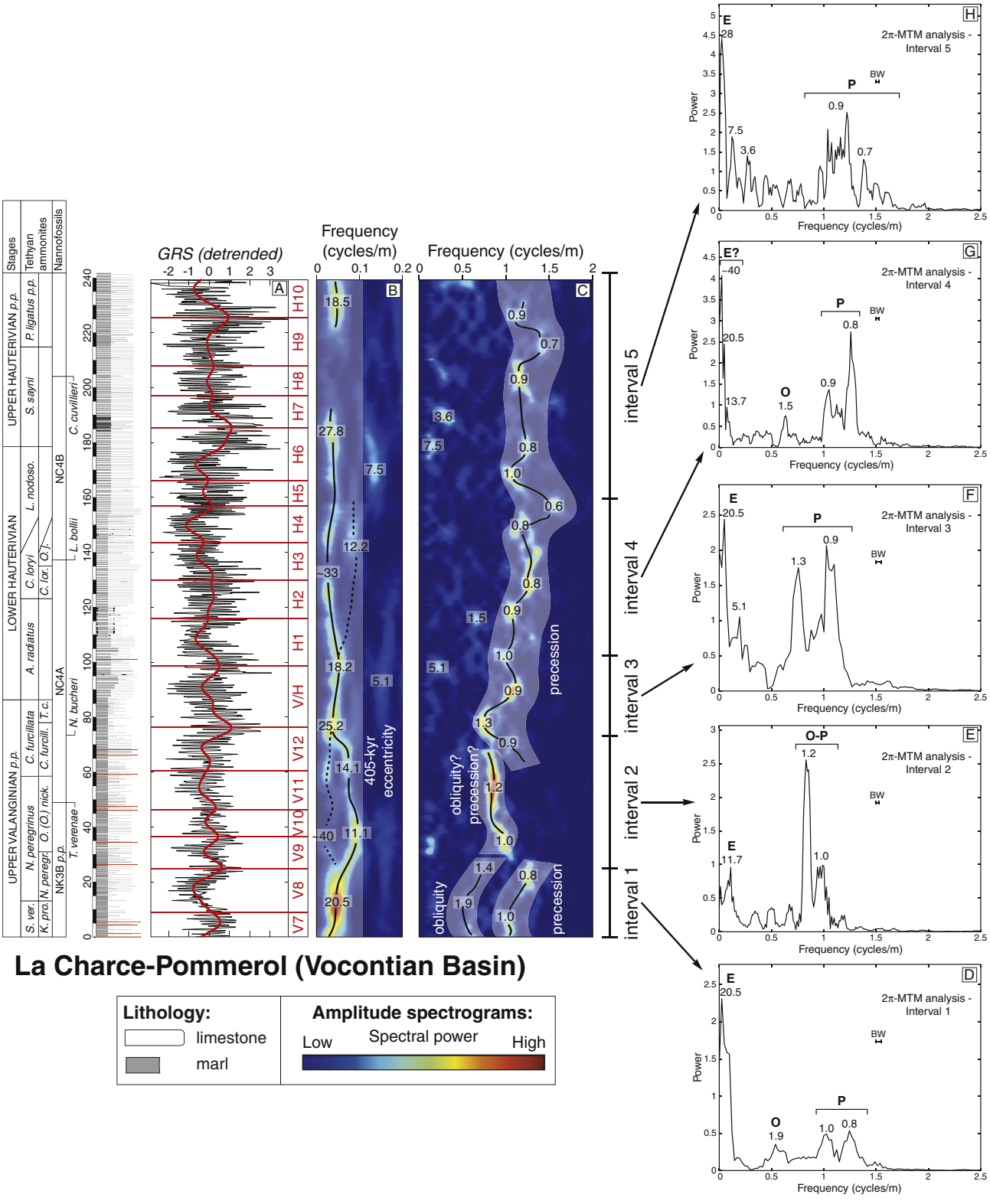


Fig. 4. Spectral analysis of the La Charce–Pommerol section. A. Detrended GRS signal (in black) with the Taner low-pass filter of the 405-kyr eccentricity (in red, frequency cut: 0.1068 cycles/m). "V" and "H"-cycles are the 405-kyr eccentricity. B. Spectrogram with windows of 40-m width performed after performing a Taner low-pass filter (frequency cut: 0.5798 cycles/m). Main significant periods are labeled in meters. C. Spectrogram with windows of 10-m width performed after subtracting a Taner low pass filter to the series (frequency cut: 0.06104 cycles/m). D. 2π-MTM spectrum of Interval 1. Periods are labeled in meters. E. 2π-MTM spectrum of Interval 2. F. 2π-MTM spectrum of Interval 3. G. 2π-MTM spectrum of Interval 4. H. 2π-MTM spectrum of Interval 5. E: 405-kyr eccentricity; e: 100-kyr eccentricity; O: obliquity; P: precession. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to the *P. ligatus* Zone, then a trend to decreasing values from the *B. balearis* Zone to the *T. hugii* Zone. Marly interbeds have values ranging from 4.0 to 16.3 ppm eU, with an average value of 9.5 ppm eU. Limestone beds have lower values, ranging from 3.7 ppm eU to 15.4 ppm eU, with an average value of 7.7 ppm eU. Within a marl–limestone couplet, marls have higher values than limestone beds, given an obvious high-frequency cyclicity with a period decreasing from ~1.5 m to ~0.7 m from the base to the top of the series as a consequence to the decrease in the marl–limestone alternation thicknesses.

4.2. Spectral analysis

4.2.1. La Charce–Pommerol

At La Charce–Pommerol (Fig. 4), a T–F WFFT was performed with windows of 40-m width after the highest frequencies were removed by applying a Taner low-pass filter (frequency cut: 0.5798 cycles/m; Fig. 4b). Another T–F WFFT was performed with windows of 10-m width after the lowest frequencies were removed by subtracting a Taner low-pass filter to the detrended GRS series (frequency cut: 0.06104 cycles/m; Fig. 4c).

Based on the spectrograms, five intervals discriminate the evolution of the sedimentary cycles throughout the La Charce–Pommerol series (Fig. 4). The first interval, from 0 to 25 m, shows two main bands at 20.5 m and 0.80–1.0 m (Fig. 4d). Another band with lower amplitudes is at 1.4–1.9 m (Fig. 4c, d). Interval 2, from 25 m to 73 m, shows two main bands at 11.1–14.1 m and at 1.0–1.2 m (Fig. 4b, c, e). Interval 3, from 73 m to 103 m, shows three bands, at 18.2–25.2 m, at 1.0–1.3 m, and a band at 5.1 m, transiently expressed in the *A. radiatus* Zone (Fig. 4b, c, f). Interval 4, from 103 m to 159 m, shows a bifurcated band in the lowest frequencies with periods ranging from ~40 m to 13.7 m, a band at 1.5 m transiently expressed in the *A. radiatus* Zone and a band in the highest frequencies at 0.6–1.0 m (Fig. 4c, d, g). Interval 5, from 159 m to the top of the series, displays two main bands at 18.5–27.8 m, and at 0.7–1.0 m (Fig. 4c, d, h). Another band, having periods ranging from 7.5 to 3.6 m, is transiently expressed at the base of the *S. sayni* Zone.

4.2.2. Río Argos

At Río Argos (Fig. 5), a T–F WFFT was performed with windows of 40-m width after the highest frequencies were removed by applying a low-pass Taner filter (frequency cut: 0.4883 cycles/m; Fig. 5b). Another T–F WFFT was performed with windows of 10-m width after the lowest frequencies were removed by subtracting a low-pass Taner filter to the detrended GRS series (frequency cut: 0.1892 cycles/m; Fig. 5c).

Based on the spectrograms, three intervals characterize the evolution of the sedimentary cycles throughout the Río Argos series (Fig. 5). Interval 6, from 0 to 67 m, displays two main bands. A first band shows cycles with thicknesses decreasing from 7.5 m to ~4 m (Fig. 5c, d). Another band has periods decreasing from 1.5 to 0.9 m (Fig. 5c, d). A band at 1.7 m appears at the end of Interval 6 (Fig. 5c). Interval 7, from 67 m to 121 m, displays three main bands at ~12 to ~16 m, at 2.7–3.7 m, and at 0.8–1.0 m (Fig. 5b, c, e). Interval 8, from 121 m to 161 m, displays three main bands at 2.8–3.7 m, at 1.1–1.2 m, and at 0.6–0.7 m (Fig. 5c, f). Another band at 1.8 m is only expressed in the *P. ohmi* Zone (Fig. 5c).

5. Cycle interpretations

5.1. La Charce–Pommerol section

Interval 1 in the La Charce–Pommerol section displays a mean ratio of 1:10.8 between the 20.5-m and the 1.9-m cycles, and a mean ratio of 1:22.8 between the 20.5-m cycles and the band centered at 0.9 m. The ratio of 1:10.8 is close to the ratio 1:11 between the 405-kyr eccentricity and the obliquity (36.6 kyr on average, see Fig. 2b), while the ratio of 1:22.8 is close to the ratio of 1:20 between the 405-kyr eccentricity and the precession (~20 kyr on average). Cycles of 20.5 m, 1.9 m and 0.9 m are thus respectively interpreted as the 405-kyr eccentricity, the obliquity and the precession cycles.

Interval 2 displays a ratio of 1:11 between the bands of 11–14 m and the band of 1.0–1.2 m, should correspond to the ratio between the 405-kyr eccentricity and the obliquity cycles. Nonetheless, correlations with other sections in the basin rather suggest that the 1.0–1.2-m band corresponds to the precession, while the ratio of 1:11 observed with the 405-kyr eccentricity is suggested as the consequence of missed precession cycles in La Charce (Boulila et al., in press). These correlations also confirm that all 405-kyr cycles are recorded in La Charce and lead to consistent duration estimates. Interval 3 shows a ratio of ~1:20 between the band of 18–25 m and the band of 0.9–1.3 m, respectively related to the 405-kyr eccentricity and the precession cycles. The transient band of 5.1 m, only observed during the rapid rise in GRS values in the *A. radiatus* Zone, is not interpreted. For the rest of the series, the band interpreted as the 405-kyr eccentricity (~20 m) appears continuous, as the band interpreted as the precession (~1 m) and related to the marl–limestone alternations. The base of the *S. sayni* Zone displays a high-amplitude cycle of 28 m while the high-frequency is still from 0.8 to 1.0 m, with a mean period ratio at ~1:30. This interval is affected by a high-amplitude rapid rise in GRS values, triggering a distortion in the low-frequency periods. This rapid rise in the GRS values at the base of the *S. sayni* Zone coincides with a much more marly interval observed throughout the Vocontian Basin (van de Schootbrugge et al., 2000) and coincides with a rapid transgression (Sahagian et al., 1996; Hardenbol et al., 1998; Haq, 2014). Cycles at 7.5 m and 3.5 m are only present during the rapid rise in the GRS values and are not interpreted because of their transient nature. In the upper part of the series, the GRS signal displays low-frequency cycles with periods of 18.5 m, showing a ratio of ~1:20 with the high-frequency cycles (periods: 0.7 to 0.9 m), interpreted as the ratio between the 405-kyr eccentricity and the precession cycles.

5.2. Río Argos section

Interval 6 of the Río Argos section has in its lower part two main bands from 7.5 m to 5.0 m and from 1.5 m to 0.9 m displaying a period ratio of 1:5, related to the ratio between the 100-kyr eccentricity and the precession (Fig. 5b, c and d). In the upper part of Interval 6, the ratio of 1:3 between the band from 3.9 m to 5.7 m and the cycle 1.7 m is likely related to the ratio between the 100-kyr eccentricity and the obliquity cycles (Fig. 5b, c).

The lower part of Interval 7 displays three bands at 11.7–13.9 m, 2.7–3.3 m and 0.8–1.0 m. The ratio of 1:4.2 between the band of ~12 m and the band of ~3 m is likely related to the ratio between the 405-kyr eccentricity and the 100-kyr eccentricity, while the ratio of 1:13 between the ~12 m band and the ~0.9 m band is likely related to the ratio between the 405-kyr eccentricity and obliquity cycles. The upper part of Interval 7 displays a ratio of 1:4.2 between the cycle of 15.9 m and the cycle of 3.7 m, likely related to the 405-kyr eccentricity and the 100-kyr eccentricity, respectively.

In Interval 8, the band of 2.8 m to 3.2 m displays a ratio of 1:3 with the band of 1.1 m to 1.2 m and a ratio of 1:5 with the band 0.6 m to 0.7 m. The band of ~3 m is thus interpreted as the 100-kyr eccentricity, the band of ~1 m to the obliquity and the band of ~0.65 m to the precession.

6. Discussion

6.1. Orbital tuning of the La Charce–Pommerol and the Río Argos section

The La Charce–Pommerol section displays a continuous record of the 405-kyr eccentricity cycles (Fig. 4b). A low-pass filter of this cycle displays 15 repetitions of 405-kyr eccentricity plus two incomplete cycles (V7 and H10) at the base and the top of the series. By orbital

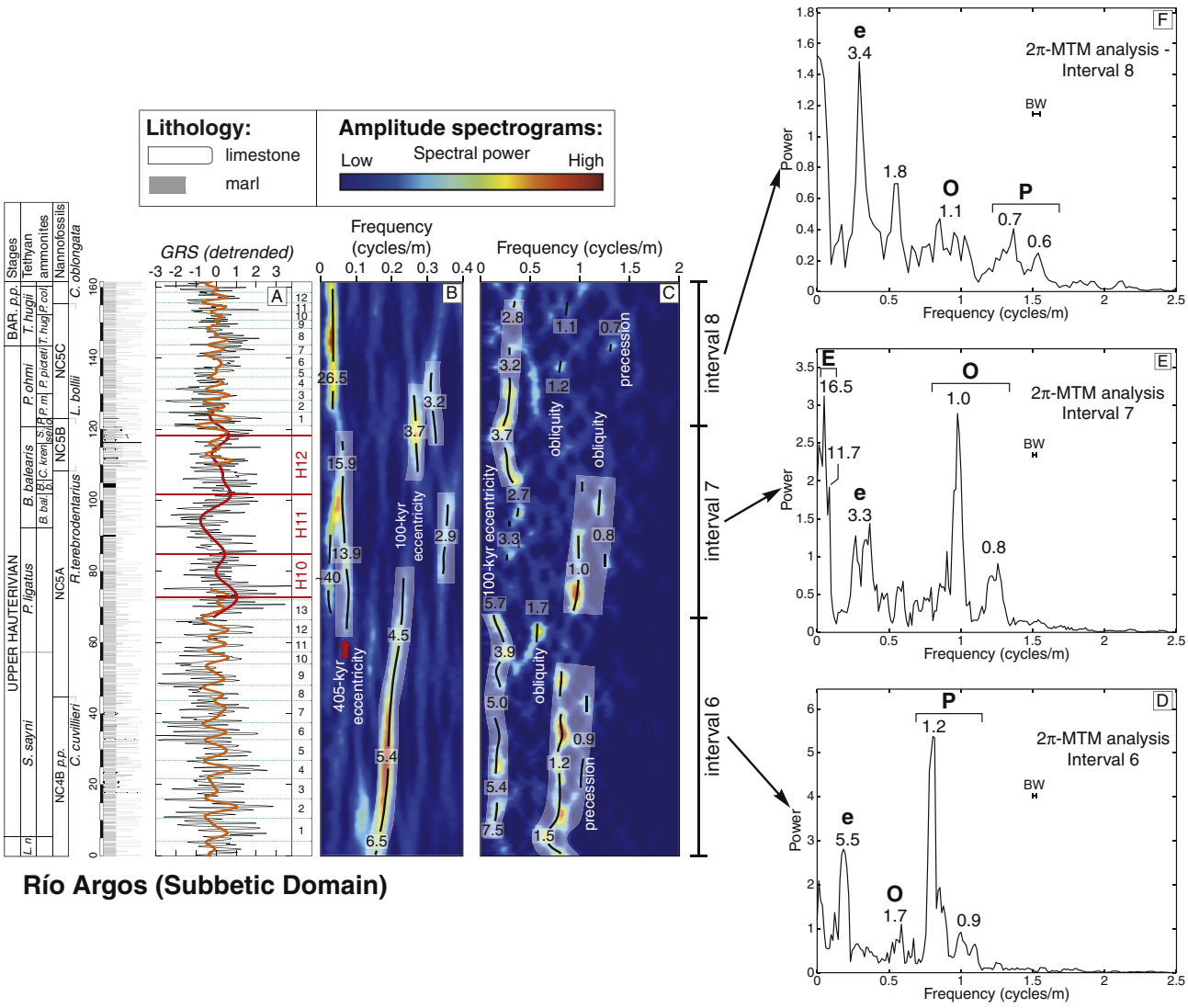


Fig. 5. Spectral analysis of the Río Argos section. A. Detrended GRS signal (in black) with the Taner band-pass filters of the 100-kyr eccentricity (in orange) and the Taner low-pass filter of the 405-kyr eccentricity (in red). Interval 6: the Taner band-pass filter is as followed: low frequency: 0.06104 cycles/m; central frequency: 0.1831 cycles/m; high frequency: 0.3174 cycles/m. Interval 7: the Taner low-pass filter is as followed: frequency cut: 0.1221 cycles/m. Interval 8: the Taner band-pass filter is as followed: low frequency: 0.09766 cycles/m; central frequency: 0.2808 cycles/m; high frequency: 0.4639 cycles/m. "H"-cycles are the 405-kyr eccentricity. Cycles labeled from 1 to 13 are the 100-kyr eccentricity. B. Spectrogram with windows of 40-m width performed after performing a Taner low-pass filter (frequency cut: 0.4883 cycles/m). Main significant periods are labeled in meters. C. Spectrogram with windows of 10-m width performed after subtracting a Taner low pass filter to the series (frequency cut: 0.1892 cycles/m). D. 2π-MTM spectrum of Interval 6. Periods are labeled in meters. E. 2π-MTM spectrum of Interval 7. F. 2π-MTM spectrum of Interval 8. E: 405-kyr eccentricity; e: 100-kyr eccentricity; O: obliquity; P: precession. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

tuning, the total duration of the series was assessed at 6.62 myr. The interval containing cycle H2 is affected by a bifurcation of the band attributed to the 405-kyr cycle, reflecting a disturbed amplitude of this cycle in this interval. In the lower Hauterivian of the La Charce–Pommerol section, the marl–limestone alternations are easy to individualize and can be used to bind the H2 and H3 cycles, each cycle containing ~20 alternations. We conservatively add an error margin of ± one 405-kyr cycle for the total duration of the deposit of the La Charce–Pommerol series. The resolution of the study is limited to the marl–limestone alternation, i.e., 20 kyr. The duration and error margin assessments are thus given with a maximal resolution 0.01 myr. The duration of the deposit of the La Charce–Pommerol section (i.e., *S. verrucosum* Zone p.p.–*P. ligatus* Zone p.p.) is thus 6.62 ± 0.41 myr.

The most prominent cycles in Interval 6 and Interval 8 of the Río Argos section are the 100-kyr eccentricity while the 405-kyr eccentricity is the most prominent cycle in Interval 7 (Fig. 5b). Interval 8 corresponds to the GSSP candidate of the Barremian Stage and was also studied for cyclostratigraphy using magnetic susceptibility and clay minerals (Martinez et al., 2012; Moiroud et al., 2012). Magnetic susceptibility and clay minerals show the record of the 405-kyr eccentricity cycle (Fig. 6), even if cycle H13 from kaolinite/chlorite ratio shows a complex signal at the base of the Faraoni Level. This feature can be explained by the enrichment in kaolinite due to the particular intense weathering conditions prevailing during the Faraoni Event (Bodin et al., 2009; Moiroud et al., 2012; Sauvage et al., 2013). In Interval 8, the GRS signal displays 13 repetitions of the 100-kyr eccentricity while the magnetic susceptibility displays 14 repetitions of this cycle (Fig. 6). The main difference between the two proxies occurs at the e1–e2 boundary, at the base of the Faraoni Level. This level is marked by high values of GRS while values of magnetic susceptibility remain low. Enrichment in uranium has been observed in this level and coincides with enrichment in the organic matter content (Bodin et al., 2007; Sauvage et al., 2013). This enrichment in uranium is the cause of high GRS values and likely reflects oxygen-depleted conditions

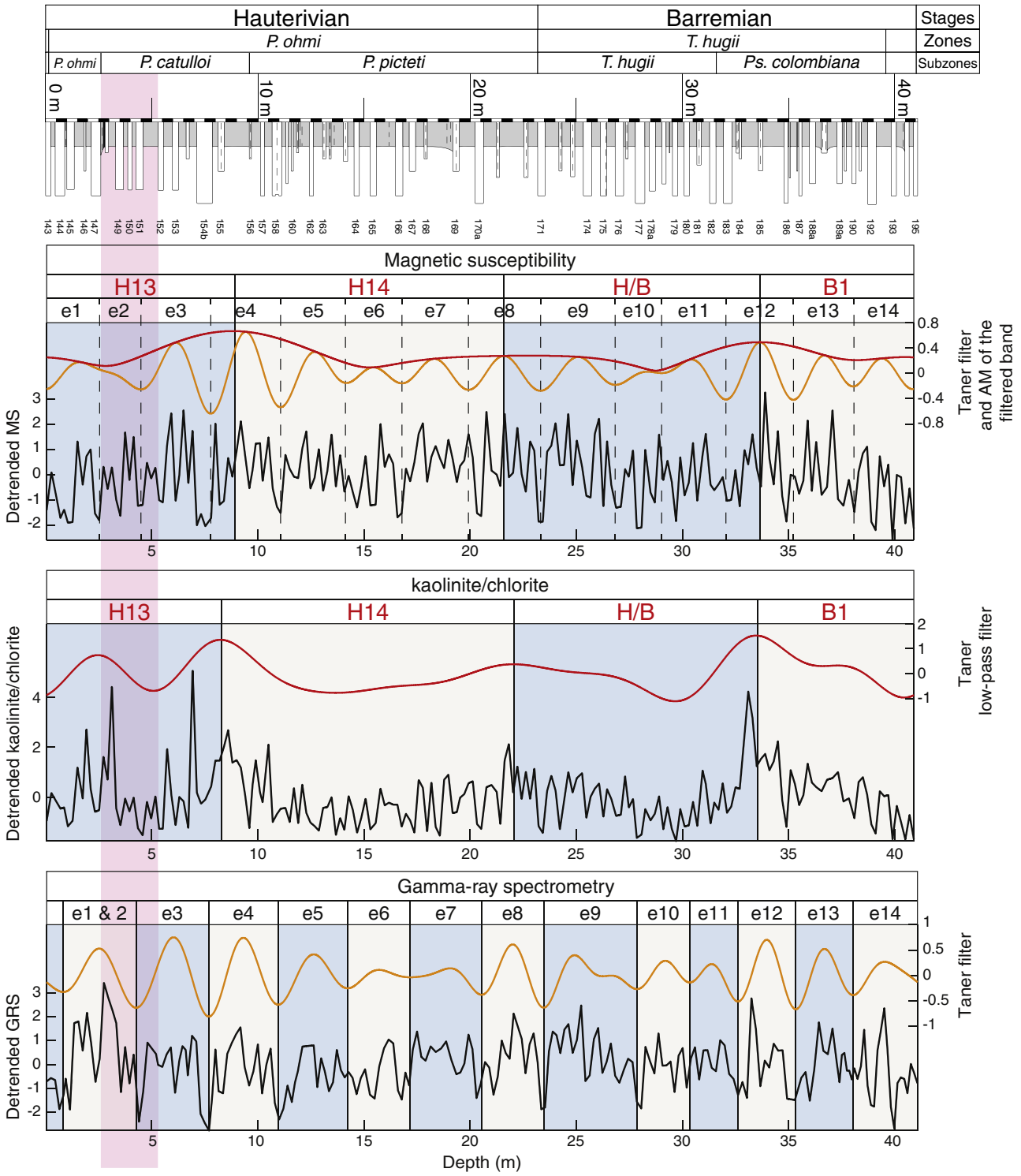


Fig. 6. Focus on the astrochronology of the Hauterivian–Barremian transition of the Río Argos section. The orange curves represent the Taner band-pass filter of the 100-kyr eccentricity band while the red curves are the 405-kyr eccentricity cycles. "e"-cycles are the 100-kyr eccentricity while "H" and "B" cycles are the 405-kyr eccentricity. Notice that in the GRS signal, e1 and e2 are not distinguished (see text for explanation). Data from magnetic susceptibility are from Martinez et al. (2012) and data from clay minerals are from Moiroud et al. (2012). Pink vertical band is the Faraoni Level. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

recorded in this level (Bodin et al., 2007; Sauvage et al., 2013). The magnetic susceptibility curve reflects the most linear record of the orbital cycles. The record of the 405-kyr cycle in the magnetic susceptibility signal is thus used as a reference for orbital tuning in this Interval 8. By tuning the series on the 100-kyr eccentricity in Interval 6 and on the 405-kyr eccentricity in Intervals 7 and 8, a duration of 4.06 myr is assessed for the Río Argos series.

6.2. Construction of an age model for the Hauterivian Stage

Due to the chaotic behavior of the Solar System, the 405-kyr eccentricity is the only cycle known with enough accuracy to be used as a geochronometer for the Mesozoic (Laskar et al., 2004, 2011). At La Charce–Pommerol, the 405-kyr cycle is recorded throughout the entire series, from the *S. verrucosum* Zone p.p. in the Upper Valanginian to the

P. ligatus Zone p.p. in the Upper Hauterivian (Fig. 4a). At Río Argos, the 405-kyr eccentricity has been observed from the *P. ligatus* Zone to *T. hugii* Zone, in the Lower Barremian (Fig. 5a).

The correlation of the Río Argos section to the La Charce–Pommerol section allows the entire Hauterivian Stage to be calibrated by the 405-kyr eccentricity cycle. To correlate the cyclostratigraphic frameworks of the two sections, we used the biostratigraphic schemes and the GRS signals (Figs. 3, 7). The base of the *S. sayni* Zone and the LO of *C. cuvillieri* are observed in both sections and are thus used as anchor points (Fig. 3). In addition, the high-amplitude rise in GRS values in the *P. ligatus* Zone, which occurs in a marly interval, is correlated from the La Charce section to the Río Argos section (Hoedemaeker, 1998). The duration assessed from the LO of *C. cuvillieri* to this maximal values in GRS is assessed at 0.55 myr at La Charce–Pommerol and at 0.59 myr at Río Argos, while the duration of the *S. sayni* Zone is assessed at 1.11 myr at La Charce and at 0.97 myr at Río Argos, either an average duration of 1.04 ± 0.07 myr. This peak of GRS corresponds to the base of H10 cycle at La Charce, which can be correlated to the Río Argos section, allowing the 405-kyr cycles of the upper part of the Hauterivian to be anchored on those of the lower part.

The Hauterivian Stage encompasses a total of 14 repetitions of the 405-kyr cycle plus part of V/H and H/B cycles, respectively located at the Valanginian–Hauterivian boundary and at the Hauterivian–Barremian boundary (Figs. 4–7). Taking into account the error margin in the duration assessed at La Charce–Pommerol, the total duration of the Hauterivian Stage is assessed at 5.93 ± 0.41 myr.

U–Pb ages were provided by Aguirre-Urreta et al. (2008a, 2015) from tuff levels preserved in the Neuquén Basin (Argentina). One of these layers in the lower part of the Upper Hauterivian was firstly dated at −132.5 ± 1.3 Ma using the SHRIMP U–Pb method (Aguirre-Urreta et al., 2008a), but revaluated at −129.09 ± 0.16 Ma using the CA-ID-TIMS U–Pb method (Aguirre-Urreta et al., 2015). The SHRIMP U–Pb dating was reported in the GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) and is one of the radioisotopic ages previously used to compare the chronological relationship between the activity of the Paraná–Etendeka large igneous province and the Weissert Event (Martinez et al., 2013). Losses of radiogenic Pb were nonetheless reported in zircon crystals treated with the SHRIMP U–Pb dating, as mentioned in Aguirre-Urreta et al. (2008a), while the use of CA-ID-TIMS method overcomes this bias (Schmitz, 2012). We anchored the astrochronologic frameworks provided here both to the SHRIMP and the CA-ID-TIMS datings for comparison, but we suggest using the age model anchored on the CA-ID-TIMS age from Aguirre-Urreta et al. (2015).

The tuff level dated in Aguirre-Urreta et al. (2008a, 2015) is positioned at the end of the carbon-isotope excursion associated to the Weissert Event (Aguirre-Urreta et al., 2008b). Biostratigraphic data also indicates that this level is within the *Spitidiscus riccardii* Neuquén Ammonite Zone, correlated to the *S. sayni* Tethyan Ammonite Zone (Reboulet et al., 2014), and below the LO of *C. cuvillieri*, a globally recognized event also identified in the La Charce section (Thierstein, 1973; Hennig et al., 1999; Mutterlose, 1996; van de Schootbrugge et al., 2000; Gréselle et al., 2011). Using available correlations with

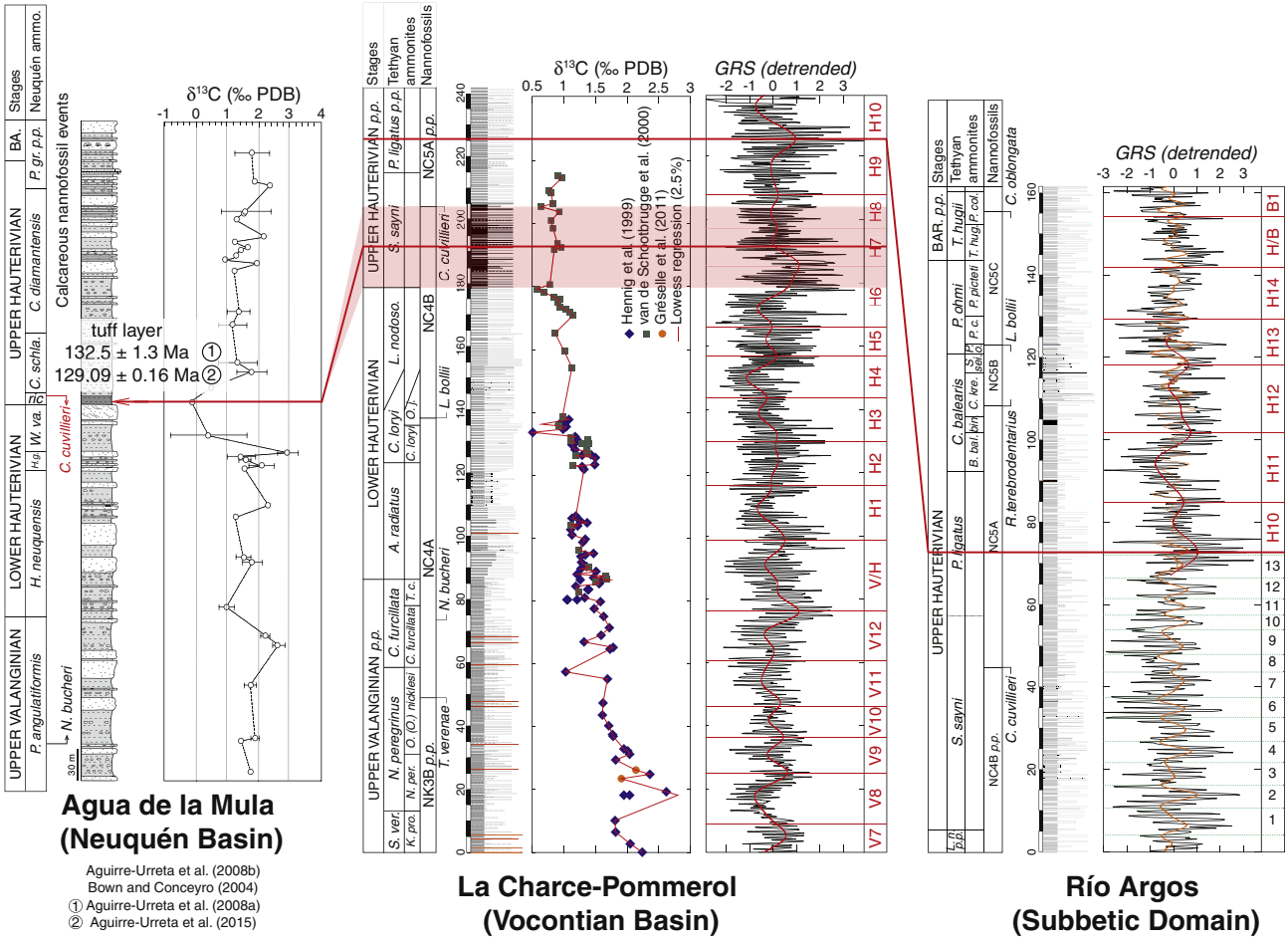


Fig. 7. Synthesis of the astrochronological framework of the Hauterivian Stage, anchored on the tuff level, from which U–Pb ages were extracted (see Fig. 1 in Aguirre-Urreta et al., 2008a, 2015). The Neuquén ammonite zonation is as provided in Aguirre-Urreta et al. (2008b): *P. anuglatiformis*: *Pseudofavrella angulatiformis*; *H. neuquensis*: *Holcoptychites neuquensis*; *H. g.*: *Holplitocrioceras gentilii*; *W. va.*: *Weavericeras vacaense*; *ric.*: *Spitidiscus riccardii*; *C. schla.*: *Crioceratites schlagintweiti*; *C. diamantensis*: *Crioceratites diamantensis*; *P. gr.* p.p.: *Paraspiticeras groeberi* pro parte.

both the LO of *C. cuvillieri*, the ammonites and the C-isotope curve, the tuff level is correlated in the interval of minimal values of $\delta^{13}C$ from the base of the Upper Hauterivian to the LO of *C. cuvillieri* in the first half of the *S. sayni* Zone in the La Charce section (Fig. 7). The long-term decrease in $\delta^{13}C$ values ends at the Early/Late Hauterivian transition by a flat trend of $\delta^{13}C$ values, so that we conservatively define an uncertainty zone of correlation of ± 0.4 myr (Fig. 7).

Coupling astrochronology and the two radiometric datings described above, two age models based on the SHRIMP U–Pb dating (option 1) and on the CA-ID-TIMS dating (option 2), are proposed for calculating the ages of the stage boundaries. The total uncertainty of these numerical ages takes into account the uncertainty of the U–Pb ages from the mid-Hauterivian tuff level, the uncertainty of the duration of the Hauterivian Stage (± 0.41 myr) and the uncertainty of the correlation of the tuff level to the La Charce–Pommerol section (± 0.4 myr). Assuming a resolution of 0.1 myr in the estimates of the error margins, the total uncertainty of the numerical ages is assessed at ± 2.1 myr for option 1 and ± 1.0 myr for option 2. In option 1, the base of the Hauterivian Stage is calculated at -135.37 ± 2.1 Ma and the top of the Hauterivian Stage at -129.43 ± 2.1 Ma. In option 2, the retained model for further constructions of geologic time scales, the base of the Hauterivian Stage is calculated at -131.96 ± 1.0 Ma and the top of the Hauterivian Stage at -126.02 ± 1.0 Ma.

6.3. Comparisons with previous cyclostratigraphic works

Based on cycle counting in the eastern part of the Vocontian Basin, Huang et al. (1993), Giraud (1994) and Fiet et al. (2006) provided duration estimates of the Hauterivian Stage, ranging from 5.3 myr to 5.9 myr, which are consistent with the duration of 5.93 ± 0.41 myr provided here. The small discrepancies observed here can easily be explained by the ability to count marl–limestone couplets characterized by a high lithological contrast. Nevertheless, the lithological contrast vanishes in the marly intervals at the base of the *S. sayni* Zone and in the *P. ligatus* Zone, triggering an uncertainty in the cycle counting, which could partly explain the slight difference of durations observed between these studies. Another source of uncertainty is the ~150-kyr hiatus identified at the Hauterivian–Barremian transition of the Angles section (Fig. 1a) by correlation with the Río Argos section (Hoedemaeker, 1998; Martinez et al., 2012). This could have triggered a slight underestimate of the duration of the Hauterivian Stage in the cycle counting performed at the Angles section (Huang et al., 1993; Fiet et al., 2006).

Also based on cycle counting performed in Angles, Veveyse–Saint-Denis (Switzerland) and in the Umbria–Marche Basin (Fig. 1a), Bodin et al. (2006) estimated a minimal duration of the *S. sayni* Zone p.p. at 0.68 myr, a duration of the *P. ligatus* Zone at 0.5 myr, and a duration ranging from 1.60 to 1.76 myr for the interval from the *B. balearis* Zone to the *P. ohmi* Zone. Here, the duration assessment of the *S. sayni* Zone ranges from 0.97 to 1.11 myr, the duration of the *P. ligatus* Zone is assessed at 0.91 myr and the duration of the *B. balearis–P. ohmi* zones is at 1.48 myr. The duration assessed here for the *S. sayni* Zone is therefore in agreement with the duration of this zone pro parte proposed in Bodin et al. (2006). However, the duration proposed here for the *P. ligatus* Zone is higher than the duration proposed by Bodin et al. (2006) while duration proposed here for the *B. balearis–P. ohmi* zones is lower. The total duration of the interval spanning from the base of the *P. ligatus* Zone to the base of the Barremian is assessed here at 2.39 myr, while Bodin et al. (2006) proposed 2.1 to 2.26 myr. The total duration of this interval is thus in agreement with Bodin et al. (2006). In the Río Argos section, ammonites are scarce and badly preserved in the interval attributed to the *P. ligatus* Zone (Hoedemaeker and Leereveld, 1995, and our own observation). Thus, the FO of *B. balearis* recorded in Río Argos could be higher than its real FAD, resulting in an underestimation of the duration of the *B. balearis* Zone and an overestimation of the duration of the *P. ligatus* Zone. On the other hand, the duration estimates in Bodin et al. (2006) are from the Veveyse–Saint-Denis section (Switzerland; Fig. 1a), in which the base of the *B. balearis* Zone corresponds to the FO of genus *Balearites*. In Veveyse–Saint-Denis, the first unambiguous *B. balearis* occurs ~12 m above the FO of genus *Balearites* (Busnardo et al., 2003). Such an uncertainty in Veveyse–Saint-Denis would lead to an overestimation of the duration of the *B. balearis* Zone while underestimating the duration of the *P. ligatus* Zone.

Using an orbital tuning procedure, Sprovieri et al. (2006) provided a duration estimate of the Hauterivian Stage of 3.6 myr, lower than the duration provided here and in the studies cited above. The estimate of Sprovieri et al. (2006) was provided by using the record of the 405-kyr eccentricity cycle from the filter of a $\delta^{13}C$ signal measured in the sections of Chiaserna Monte Acuto, Bosso and Gorgo a Cerbara sections (Umbria–Marche Basin, Central Italy, Fig. 1a). In these sections, the Hauterivian Stage is ~70-m thick, much lower than the ~230-m thick Hauterivian sampled at La Charce–Pommerol and Río Argos (see Fig. 3). Sprovieri et al. (2006) report a sample step of 20 to 80 cm in their study, with an interval in the upper Hauterivian sampled at 1 sample every 4–5 m. Assuming a duration of the Hauterivian Stage of 5.9 myr, the average sedimentation rate of the Hauterivian in the section studied by Sprovieri et al. (2006) is assessed at 11.9 m/myr, which represents an average thickness of the 405-kyr cycle of 4 to 5 m. Taking into account the density of the sampling, the obliquity and precession cycles could not be identified, making the identification of the 405-kyr cycle less clear. In addition, the filter of the interpreted 405-kyr band in Sprovieri et al. (2006) could be biased in the intervals of the least densely sampled, leading to an underestimation of the duration of the Hauterivian Stage. The cycle counting from Bodin et al. (2006) performed in the Bosso section is in agreement with the astrochronological framework provided here, so that a cyclostratigraphic study with a denser sample step in Central Italy should help in reconciling the duration assessments of the Hauterivian Stage.

In summary, the duration assessment provided here from the western part of the Vocontian Basin and from the Subbetic Domain is in agreement with the cycle counting from Switzerland, Italy and the eastern part of the Vocontian Basin. Only the astrochronology from Central Italy with a low-density sampling provides underestimated duration of the Hauterivian Stage.

6.4. A new Valanginian–Hauterivian time scale

6.4.1. The integrated time scale

The recent astrochronological framework of the Valanginian Stage provides a duration of 5.08 myr (Martinez et al., 2013). The integrated radio-astrochronological models of the Hauterivian Stage provided here support the base of the Valanginian Stage at -140.46 ± 2.1 Ma (option 1) or at -137.05 ± 1.0 Ma (option 2). As a floating time scale was provided in Martinez et al. (2013) for the Valanginian Stage, integrating magneto-, bio- and chemostratigraphy, the anchored time scale of the Hauterivian Stage in the Vocontian Basin and in the Subbetic Domain is the opportunity to provide the anchored integrated time scale of the Valanginian–Hauterivian (Fig. 8). C- and Sr-isotope curves, accurately dated by ammonites, are provided in the Vocontian Basin (Emmanuel and Renard, 1993; Hennig et al., 1999; van de Schootbrugge et al., 2000; Godet et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; McArthur et al., 2007; Bodin et al., 2009; Gréselle et al., 2011; Kujau et al., 2012). Hauterivian magnetochrons are not identified in the Vocontian Basin and in the Subbetic Domain (Hoedemaeker et al., 1998) but are recognized in the Umbria–Marche Basin and calibrated with chemostratigraphy, partly with ammonite biostratigraphy, and with calcareous nannofossil biostratigraphy. The anchor points to correlate the Hauterivian magnetochrons to biozones are proposed as follows:

(1) The base of the *A. radiatus* Zone, defining the base of the Hauterivian, corresponds to the top of chron M10Nn.3n in the

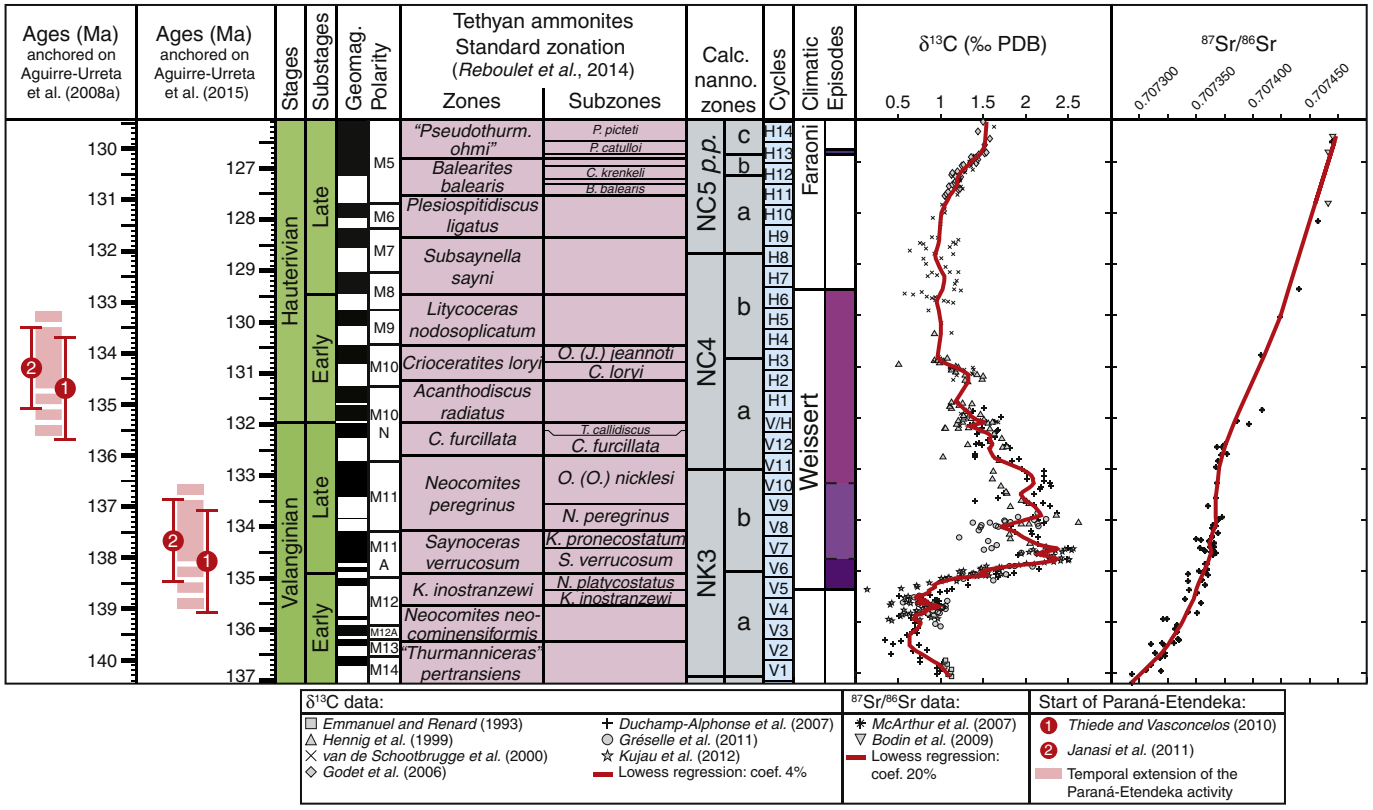


Fig. 8. Integrated time scale of the Valanginian/Hauterivian stages. The three colors within the Weissert Event indicate, from bottom to top, the rising phase in $\delta^{13}C$, the stable phase, and the smooth decrease phase in $\delta^{13}C$ values. Dates for the start of the Paraná–Etendeka flood basalt activity are reported with the duration of the volcanic activity. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Umbria–Marche Basin (Sprovieri et al., 2006). The last compilation of the GTS 2012 places the base of the Hauterivian at the top chron M10r, placing the FO of *L. bollii* in the Valanginian. Biostratigraphic data from the Umbria–Marche basin, the Vocontian Basin and the Subbetic Domain place the FO of *L. bollii* in the Early Hauterivian, in the *C. loryi* Zone (Channell et al., 1995; Hoedemaeker and Leereveld, 1995; Gardin, 2008). We thus choose to place the base of the Hauterivian Stage at the top of chron M10Nn.3n, in agreement with all biostratigraphic data.

(2) The termination of the Weissert isotope excursion is at the top of M8r in the Umbria–Marche basin (Sprovieri et al., 2006).

(3) LO of *L. bollii*, concomitant to the Faraoni Event, is 47% up in M5n chron (Company et al., 2005; Sprovieri et al., 2006).

6.4.2. Chronological relationships between the Paraná–Etendeka flood basalt activity, the Weissert and Faraoni events

According to ^{40}Ar–^{39}Ar and ID-TIMS U–Pb datings, the volcanic activity of the Paraná–Etendeka started at -134.6 ± 0.6 Ma or at -134.3 ± 0.8 Ma and should not have lasted more than 1.2 myr (Thiede and Vasconcelos, 2010; Janasi et al., 2011). In both options 1 and 2, the Faraoni Event appears much more recent than the Paraná–Etendeka activity and no link can be deducted between these two events.

A compilation of existing stage durations and radiometric data previously led to conclude that the onset of the Paraná–Etendeka occurred after the start of the Weissert Event (Martinez et al., 2013). Yet, option 1 age model, anchored on the age provided in Aguirre-Urreta et al. (2008a), still suggests that the Paraná–Etendeka activity occurred at the Valanginian–Hauterivian transition, showing no relationship between the Paraná–Etendeka activity and the Weissert or the Faraoni events (Fig. 8). Nevertheless, a set of new and accurate radiometric data, anchored on stratigraphically well-constrained biomarkers, provides ages that are 2 to 4 myr younger than the ages proposed in the GTS 2012 for the Upper Jurassic–Lower Cretaceous time interval (Pellenard et al., 2013; Vennari et al., 2014; Aguirre-Urreta et al., 2015), completely reversing the interpretations.

Option-2 age model, based on the CA-ID-TIMS U–Pb age (Aguirre-Urreta et al., 2015), indicates that the Weissert Event started at -135.22 ± 1.0 Ma (Fig. 8). This age cannot be distinguished from ^{40}Ar–^{39}Ar and ID-TIMS U–Pb ages proposed for the start of the Paraná–Etendeka activity (Thiede and Vasconcelos, 2010; Janasi et al., 2011), suggesting a link between these two events. In the interval of the carbon-isotope excursion, widespread releases of radiogenic lead were observed in marine sediments, having the same signature as the silicic units deposited in the Paraná–Etendeka province (Peate, 2009), supporting the link between the Weissert and the Paraná–Etendeka events.

6.5. Environmental changes linked to the volcanic activity

Following Option-2 age model, the Weissert Event (-135.22 ± 1.0 Ma) is characterized by a $+1.6$‰ increase in $\delta^{13}C$ values that lasted 0.60 myr, followed by an overall steady phase that lasted 1.48 myr and characterized by two $\delta^{13}C$ fluctuations having amplitudes ranging from 0.6 to 0.15‰, and a phase of smooth decrease of $\delta^{13}C$ values until the mid-Hauterivian that lasted 3.77 myr. After recovery, the $\delta^{13}C$ values have similar values to pre-excursion $\delta^{13}C$ values.

The positive-shift phase is associated to increasing atmospheric pCO_2 (Morales, 2013), higher contents of kaolinite in Tethyan hemipelagic sediments (Fesneau, 2008; Duchamp-Alphonse et al., 2011), an increase in detrital and fluviatile supply (Habib, 1979; Weissert et al., 1998), humid-affinities spore–pollen assemblages (Kujau et al., 2013), higher nannofossil fluxes in pelagic environments

(Gréselle et al., 2011; Mattioli et al., 2014), evolution from oligotrophic to mesotrophic assemblages (Duchamp-Alphonse et al., 2014; Mattioli et al., 2014), notably characterized by the nannoconid decline (e.g., Barbarin et al., 2012), while the neritic Tethyan and Atlantic carbonate production dramatically decreases (Weissert et al., 1998; Föllmi, 2012). The total volume of carbon from CO_2 released during the Paraná–Etendeka activity is assessed at 0.8×10^{16} kg (Chavagnac et al., 2008), either 2.93×10^{16} kg of release of CO_2. Assuming the Paraná–Etendeka activity lasted 1.2 myr (Thiede and Vasconcelos, 2010), it implies a flux of CO_2 of 2.44×10^{10} kg·y^{-1}. The release of CO_2 during the Paraná–Etendeka activity could thus have triggered the suggested increase in the atmospheric pCO_2. In turn, the level of continental weathering would have rapidly increased, favoring continental pedogenesis and exports of kaolinite, detrital particles and nutrients toward the basin. These large inputs would thus have favored mesotrophic communities, fertilized the oceans and increased the pelagic primary productivity, leading to an increase of $\delta^{13}C$ marine values (Erba et al., 2004).

It is noteworthy that fertilization and local carbonate platform decline are observed since the *N. neocomiensiformis* Zone (Föllmi, 2012; Duchamp-Alphonse et al., 2014). Two minor-amplitude fluctuations of $\delta^{13}C$ are observed in this interval, each having lasted 400 kyr and exactly covering V3 and V4 405-kyr cycles. Premices of Paraná–Etendeka might have triggered environmental changes that are minor comparatively to the changes occurring during the carbon-isotope excursion itself. In this context of premices of volcanic activity, an orbital forcing could have also modulated these changes, favoring transient ocean fertilization and/or local carbonate platform decline.

During the overall steady phase of the carbon-isotope excursion, a stabilization of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is observed, concomitant with a decrease in kaolinite contents from Spain to Poland (Fesneau, 2008; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Morales et al., 2015), a return to more oligotrophic assemblages (Duchamp-Alphonse et al., 2014), characterized by a short-term recovery of nannoconnids (Barbarin et al., 2012), lower nannofossil fluxes and species richness (Gréselle et al., 2011; Mattioli et al., 2014) and a decrease in the pCO_2 values (Gröcke et al., 2005; Morales, 2013). The decrease in the atmospheric pCO_2 values, possibly consecutive to organic-carbon burial can have lowered the level of continental weathering, exports of kaolinite, detrital particles and nutrients, and finally reduced the level of fertilization of oceans. The steady phase of $^{87}Sr/^{86}Sr$ may thus reflect this phase of more arid climate (Martinez et al., 2013). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios increase again at the end of the *N. peregrinus* Zone while kaolinite values increase (see Martinez et al., 2013). At the end of the *N. peregrinus* Zone, a new humid phase could have triggered higher levels of weathering conditions and higher detrital export to the basin, leading to higher values of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios.

Unlikely to the major OAEs of the Cretaceous, widespread black shales are not found in the interval of the Weissert positive excursion. Only discrete thin organic-rich layers were found in Italy (Bersezio et al., 2002), France (Reboulet et al., 2003); Atlantic (Herbin et al., 1987; Stein et al., 1988), and in the Pacific (Bralower et al., 2002), while their correlation has not been demonstrated yet. In addition, most of these black shale horizons contain continental-origin organic matter, and seem to derive from higher levels of continental exports rather than from marine primary productivity (Stein et al., 1988; Morales et al., 2015). Only DSDP Site 535 (Leg 77, Gulf of Mexico) and IODP Site 1213 (Leg 198, Shatsky Rise) show marine organic matter (Herbin et al., 1984; Bralower et al., 2002), and only Site 535 shows developed black shales while the organic-rich sediments from Site 1213 are bioturbated, suggesting oxic conditions. Yet, no widespread anoxia was found related to the Weissert Event (Westermann et al., 2010; Kujau et al., 2012).

The 1.6‰ carbon-isotope shift and the steady phase of the Weissert Event have a total duration assessed at 2.08 myr, while the Paraná–Etendeka province may have released a flux of CO_2 of 2.44×10^{10} kg·y^{-1}. By comparison, the Oceanic Anoxic Event-1a (OAE-1a), in the Early Aptian, is a 2.5‰ carbon-isotope positive shift; the interval of carbon-isotope excursion plus steady phase has a duration assessed from 1.1 to 1.4 myr (Huang et al., 2010; Malinverno et al., 2010; Moullade et al., 2015). The Ontong–Java large igneous province, associated to the OAE-1a, released a flux of CO_2 assessed at 8.8×10^{11} kg·y^{-1} (Misumi et al., 2009). The Oceanic Anoxic Event 2 (OAE-2), at the Cenomanian–Turonian boundary, is a 3‰ carbon-isotope shift; the interval of carbon-isotope excursion plus a steady phase has a total duration of ~0.5 myr (Voigt et al., 2008). The OAE-2 is associated to the Madagascar and Caraibes large igneous provinces, which assessments of release of CO_2 range from 4.5 to 17×10^{12} kg·y^{-1} (Kuroda et al., 2007). It appears from these comparisons that the fluxes of CO_2 were much lower during the Weissert Event than during the OAE-1a and OAE-2. The release of CO_2 during the Paraná–Etendeka activity could thus have triggered the environmental changes observed during the Early/Late Valanginian transition but may have been not enough to lead to widespread anoxia, turning the Weissert Event into an aborted oceanic anoxic event.

7. Conclusions

An astrochronology of the Hauterivian Stage is proposed, based on the identification of the 405-kyr eccentricity in the Vocontian Basin (SE France) and the Subbetic Domain (SE Spain). The duration of the Hauterivian Stage is assessed at 5.93 ± 0.41 myr, in agreement with most of cyclostratigraphic studies in the western Tethys, but significantly higher than the duration of 3.11 myr proposed in the Geological Time Scale 2012. In the retained model, the astrochronological frameworks of the Valanginian and the Hauterivian are anchored on the CA-ID-TIMS U–Pb age provided in the middle Hauterivian in the Neuquén Basin. The base of the Valanginian Stage is calculated at -137.05 ± 1.0 Ma, the base of the Hauterivian is at -131.96 ± 1.0 Ma and the top of the Hauterivian Stage at -126.02 ± 1.0 Ma. In addition, the Weissert and Faraoni events started at -135.22 ± 1.0 Ma and -126.73 ± 1.0 Ma, respectively. The Paraná–Etendeka flood basalt, well-dated by radioisotopic data, shows no chronological relationship with the Faraoni Event but occurred during the carbon-isotope excursion related to the Weissert Event, suggesting a link between the two events. The fluxes of CO_2 released by the volcanic activity were much lower compared to other magmatic provinces related to major anoxic events, which may explain the relative absence of widespread anoxic conditions at the Early/Late Valanginian transition.

Acknowledgments

Age models, compilation of $\delta^{13}C$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$, methods to date biochronozones and the Matlab script for calculating Time–Frequency Weighted Fast Fourier Transforms are available as electronic supplement. The study was supported by the French *Agence Nationale pour la Recherche* (ANR) project "Astronomical Time Scale for Ceno-Mesozoic" (ASTS-CM; Grant number ANR-07-BLAN-0145). Stéphane Bodin and an anonymous reviewer are acknowledged for their constructive remarks.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.06.001.

References

Aguirre-Urreta, M.B., Pazos, P.J., Lazo, D.G., Fanning, C.M., Litvak, V.D., 2008a. First U–Pb SHRIMP age of the Hauterivian stage, Neuquén Basin, Argentina. J. S. Am. Earth Sci. 26, 91–99. http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2008.01.001.

Aguirre-Urreta, M.B., Price, G.D., Ruffell, A.H., Lazo, D.G., Kalin, R.M., Ogle, N., Rawson, P.F., 2008b. Southern hemisphere early Cretaceous (Valanginian–Early Barremian) carbon and oxygen isotope curves from the Neuquén Basin, Argentina. Cretaceous Res. 29, 87–99. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2007.04.002.

Aguirre-Urreta, B., Lescano, M., Schmitz, M.D., Tunik, M., Concheyro, A., Rawson, P.F., Ramos, V.A., 2015. Filling the gap: new precise Early Cretaceous radioisotopic ages from the Andes. Geol. Mag. 152, 557–564. http://dx.doi.org/10.1017/S001675681400082X.

Atrops, F., Reboulet, S., 1993. Nouvelles données sur la zonation par ammonites du Valanginien supérieur de l'hypostratotype d'Angles (Alpes-de-Haute–Provence) et sur ses corrélations. C. R. Acad. Sci. II 317, 499–506.

Barbarin, N., Bonin, A., Mattioli, E., Pucéat, E., Cappetta, H., Gréselle, B., Pittet, B., Vennin, E., Joachimski, M., 2012. Evidence for a complex Valanginian nannoconid decline in the Vocontian basin (South East France). Mar. Micropaleontol. 84–85, 37–53. http://dx.doi.org/10.1016/j.marmicro.2011.11.005.

Baudin, F., 2005. A Late Hauterivian short-lived anoxic event in the Mediterranean Tethys: the 'Faraoni Event'. C. R. Geosci. 337, 1532–1540. http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2005.08.012.

Baudin, F., Riquier, L., 2014. The Late Hauterivian Faraoni 'Oceanic Anoxic Event': an update. Bull. Soc. Geol. Fr. 185, 359–377. http://dx.doi.org/10.2113/gssgfbull.185.6.359.

Bersezio, R., Erba, E., Gorza, M., Riva, A., 2002. Berriasian–Aptian black shales of the Maiolica formation (Lombardian Basin, Southern Alps, Northern Italy): local to global events. Palaeogeogr. Palaeocl. 180, 253–275. http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00416-3.

Bodin, S., Godet, A., Föllmi, K.B., Vermeulen, J., Arnaud, H., Strasser, A., Fiet, N., Adatte, T., 2006. The late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event in the western Tethys: evidence from phosphorus burial rates. Palaeogeogr. Palaeocl. 235, 245–264. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.09.030.

Bodin, S., Godet, A., Matera, V., Steinmann, P., Vermeulen, J., Gardin, S., Adatte, T., Coccioni, R., 2007. Enrichment of redox-sensitive trace metals (U, V, Mo, As) associated with the late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event. International Journal of Earth Sciences 96, 327–341. http://dx.doi.org/10.1007/s00531-006-0091-9.

Bodin, S., Fiet, N., Godet, A., Matera, V., Westermann, S., Clément, A., Janssen, N.M.M., Stille, P., Föllmi, K.B., 2009. Early Cretaceous (late Berriasian to early Aptian) palaeoceanographic change along the northwestern Tethyan margin (Vocontian Trough, southeastern France): $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ and Sr-isotope belemnite and whole-rock records. Cretaceous Res. 30, 1247–1262. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2009.06.006.

Boulila, S., Charbonnier, G., Galbrun, B., Gardin, S., 2015. Climatic precession is the main driver of Early Cretaceous sedimentation in the Vocontian Basin (France): evidence from the Valanginian Orpierre succession. Sediment. Geol. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2015.04.014 (in press).

Bown, P.R., Concheyro, A., 2004. Lower Cretaceous calcareous nannoplankton from the Neuquén Basin, Argentina. Mar. Micropaleontol. 52, 51–84. http://dx.doi.org/10.1016/j.marmicro.2004.04.006.

Bralower, T.J., Monechi, S., Thierstein, H.R., 1989. Calcareous nannofossil zonation of the Jurassic–Cretaceous boundary interval and correlation with the geomagnetic polarity timescale. Mar. Micropaleontol. 14, 153–235. http://dx.doi.org/10.1016/0377-8398(89)90035-2.

Bralower, T.J., Leckie, R.M., Sliter, W.V., Thierstein, H.R., 1995. An integrated Cretaceous microfossil biostratigraphy. In: Berggren, W.A., Kent, D.V., Aubry, M.-P., Hardenbol, J. (Eds.), SEPM Spec. Publ. Vol. 54. SEPM (Society for Sedimentary Geology), Tulsa, Oklahoma, pp. 65–79

Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J., et al., 2002. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 198. College Station, Texas, USA.

Bulot, L.G., Thieuloy, J.-P., Blanc, E., Klein, J., 1993. Le cadre stratigraphique du Valanginien supérieur et de l'Hauterivien du Sud-Est de la France: définition des biochronozones et caractérisation de nouveaux biohorizons. Géol. Alp. 68, 13–56.

Busnardo, R., Charollais, J., Weidmann, M., Clavel, B., 2003. Le Crétacé inférieur de la Veveyse de Châtel (Ultrahelvétique des Préalpes externes; canton de Fribourg, Suisse). Rev. Paléobiol. 22, 1–174.

Channell, J.E.T., Cecca, F., Erba, E., 1995. Correlations of Hauterivian and Barremian (early Cretaceous) stage boundaries to polarity chrons. Earth Planet. Sc. Lett. 134, 125–140. http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(95)00111-O.

Charbonnier, G., Boulila, S., Gardin, S., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., Colin, C., 2013. Astronomical calibration of the Valanginian "Weissert" episode: the Orpierre marl–limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France). Cretaceous Res. 45, 25–42. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2013.07.003.

Chavagnac, V., German, C.R., Taylor, R.N., 2008. Global environmental effects of large volcanic eruptions on ocean chemistry: evidence from "hydrothermal" sediments (ODP Leg 185, Site 1149B). J. Geophys. Res. 113, B06201. http://dx.doi.org/10.1029/2007JB005333.

Cleveland, W.S., 1979. Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. J. Am. Stat. Assoc. 74, 829–836.

Company, M., Sandoval, J., Tavera, J.M., 2003. Ammonite biostratigraphy of the uppermost Hauterivian in the Betic Cordillera (SE Spain). Geobios 36, 685–694. http://dx.doi.org/10.1016/geobios.2002.12.001.

Company, M., Aguado, R., Sandoval, J., Tavera, J.M., de Cisneros, C.J., Vera, J.A., 2005. Biotic changes linked to a minor anoxic event (Faraoni Level, latest Hauterivian, Early Cretaceous). Palaeogeogr. Palaeocl. 224, 186–199. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.034.

Cotillon, P., 1987. Bed-scale cyclicity of pelagic Cretaceous successions as a result of world-wide control. Mar. Geol. 78, 109–123. http://dx.doi.org/10.1016/0025-3227(87)90070-3.

Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1983. Héritage et diagenèse des minéraux argileux dans les alternances marno-calcaires du Crétacé inférieur du domaine subalpin. C. R. Acad. Sci. II 297, 589–594.

Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B., 1993. Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps. Gauthier-Villars, Paris.

Duchamp-Alphonse, S., 2006. Changements paléoenvironnementaux et production carbonatée hémipélagique de la marge Nord-Ouest téthysienne durant le Valanginien (Ph.D. Thesis). Université Paris-Sud, Orsay, France.

Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. Palaeogeogr. Palaeocl. 243, 132–151. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.07.010.

Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). Palaeogeogr. Palaeocl. 302, 243–254. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.01.015.

Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Bartolini, A., 2014. Calcareous nannofossil response to the Weissert episode (Early Cretaceous): implications for palaeoecological and palaeoceanographic reconstructions. Mar. Micropaleontol. 113, 65–78. http://dx.doi.org/10.1016/j.marmicro.2014.10.002.

Emmanuel, L., Renard, M., 1993. Carbonate geochemistry (Mn, δ13C, δ18O) of the late Tithonian–Berriasian pelagic limestones of the Vocontian trough (SE France). B. Cent. Rech. Expl. 17, 205–221.

Erba, E., Bartolini, A., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. Geology 32, 149–152. http://dx.doi.org/10.1130/G20008.1.

Fesneau, C., 2008. Enregistrement des changements climatiques dans le domaine téthysien au Valanginien (Ph.D. Thesis). Université de Bourgogne, Dijon, France.

Fiet, N., Quidelleur, X., Parize, O., Bulot, L.G., Gillot, P.Y., 2006. Lower Cretaceous stage durations combining radiometric data and orbital chronology: towards a more stable relative time scale? Earth Planet. Sc. Lett. 246, 407–417. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.04.014.

Föllmi, K.B., 2012. Early Cretaceous life, climate and anoxia. Cretaceous Res. 35, 230–257. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2011.12.0 05.

Gardin, S., 2008. Chapter 3. The nannofossil succession of La Charce across the Valanginian–Hauterivian boundary. In: Mattioli, E. (Ed.), 12th Meeting of the International Nannoplankton Association (Lyon, September 7–10, 2008) — Guidebook for the Post-congress Fieldtrip in the Vocontian Basin, SE France (September 11–13, 2008). Notebooks on Geology. International Nannoplankton Association, Brest, France, pp. 11–13.

Giraud, F., 1994. Recherche des périodicités astronomiques et des fluctuations du niveau marin à partir de l'étude du signal carbonaté des séries pélagiques alternantes. Application au Crétacé inférieur du Sud-Est de la France (Bassin vocontien), de l'Atlantique central (site 534 DSDP) et du Golfe du Mexique (site 535 DSDP). Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, France (Ph.D. Thesis).

Giraud, F., Beaufort, L., Cotillon, P., 1995. Periodicities of carbonate cycles in the Valanginian of the Vocontian trough: a strong obliquity signal. In: House, M.R., Gale, A.S. (Eds.), Orbital Forcing Time Scales and Cyclostratigraphy. Geol. Soc. Spec. Publ. Vol. 85. Geological Society of London, London, UK, pp. 143–164.

Giraud, F., Reboulet, S., Deconinck, J.-F., Martinez, M., Carpentier, A., Bréziat, C., 2013. The Mid-Cenomanian Event in southeastern France: evidence from palaeontological and clay mineralogical data. Cretaceous Res. 46, 43–58. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2013.09.004.

Godet, A., Bodin, S., Föllmi, K.B., Vermeulen, J., Gardin, S., Fiet, N., Adatte, T., Berner, Z., Stüben, S., van de Schootbrugge, B., 2006. Evolution of the marine stable carbon-isotope record during the early Cretaceous: a focus on the late Hauterivian and Barremian in the Tethyan realm. Earth Planet. Sc. Lett. 242, 254–271. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.011.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., 2004. A Geologic Time Scale 2004. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M., 2012. The Geologic Time Scale 2012, Volume 2. Elsevier BV, Amsterdam, The Netherlands.

Gréselle, B., Pittet, B., 2010. Sea-level reconstructions from the Peri-vocontian Zone (South-east France) point to Valanginian glacio-eustasy. Sedimentology 57, 1640–1684. http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.2010.01159.x.

Gréselle, B., Pittet, B., Mattioli, E., Joachimski, M., Barbarin, N., Riquier, L., Reboulet, S., Pucéat, E., 2011. The Valanginian isotope event: a complex suite of palaeoenvironmental perturbations. Palaeogeogr. Palaeocl. 306, 41–57. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.03.027.

Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. Earth Planet. Sc. Lett. 240, 495–509. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.001.

Habib, D., 1979. Sedimentary origin of North Atlantic Cretaceous palynofacies. In: Talwani, M., Hay, W., Ryan, W.B.F. (Eds.), Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margins and Paleoenvironment. American Geophysical Union, Washington, D.C., USA, pp. 420–437 http://dx.doi.org/10.1029/ME003p0420.

Haq, B.U., 2014. Cretaceous eustasy revisited. Glob. Planet. Change 113, 44–58. http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.12.007.

Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., de Graciansky, P.-C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins. In: de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. SEPM Spec. Publ. vol. 60. SEPM (Society for Sedimentary Geology), Tulsa, Oklahoma, pp. 3–14.

Hennig, S., Weissert, H., Bulot, L., 1999. C-isotope stratigraphy, a calibration tool between ammonite- and magnetostratigraphy: the Valanginian–Hauterivian transition. Geol. Carpath. 50, 91–95.

Herbin, J.P., Deroo, G., Roucaché, J., 1984. Organic geochemistry of lower Cretaceous sediments from Site 535, Leg 77, Florida Straits. In: Buffler, R.T., Schlager, W., et al. (Eds.), Init. Repts. DSDP, Vol. 77. U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., USA, pp. 459–475 http://dx.doi.org/10.2973/dsdp.proc.77.113.1984.

Herbin, J.P., Masure, E., Roucaché, 1987. Cretaceous Formations from the lower continental rise off Cape Hatteras: organic geochemistry, dinoflagellate cysts, and the Cenomanian/Turonian boundary at Sites 603 (Leg 93) and 105 (Leg 11). In: Hinte, J.E., Wise Jr., S.W., et al. (Eds.), Init. Repts. DSDP, Vol. 93. U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., USA, pp. 1139–1162 http://dx.doi.org/10.2973/dsdp.proc.93.147.1987.

Hinnov, L.A., Ogg, J.G., 2007. Cyclostratigraphy and the astronomical time scale. Stratigraphy 4, 239–251.

Hoedemaeker, P.J., 1998. Berriasian–Barremian sequences in the Río Argos succession near Caravaca (Southeast Spain) and their correlation with some sections in Southeast France. In: de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. SEPM Spec. Publ. vol. 60. SEPM (Society for Sedimentary Geology), Tulsa, Oklahoma, pp. 423–441.

Hoedemaeker, P.J., Leereveld, H., 1995. Biostratigraphy and sequence stratigraphy of the Berriasian–Lowest Aptian (Lower Cretaceous) of the Rio Argos succession, Caravaca, SE Spain. Cretaceous Res. 16, 195–230. http://dx.doi.org/10.1006/cres.1995.1016.

Hoedemaeker, P.J., Krs, M., Man, O., Parés, J.M., Pruner, P., Venhodová, D., 1998. The Neogene remagnetization and petromagnetic study of the Early Cretaceous limestone beds from the Río Argos (Caravaca, Province of Murcia, SE Spain). Geol. Carpath. 49, 15–32.

Huang, Z., Ogg, J.G., Gradstein, F.M., 1993. A quantitative study of Lower Cretaceous cyclic sequences from the Atlantic Ocean and the Vocontian Basin (SE France). Paleoceanography 8, 275–291. http://dx.doi.org/10.1029/93PA00253.

Huang, C., Hinnov, L., Fischer, A.G., Grippo, A., Herbert, T., 2010. Astronomical tuning of the Aptian Stage from Italian reference sections. Geology 38, 899–902. http://dx.doi.org/10.1130/G31177.1.

Janasi, V.A., de Freitas, V.A., Heaman, L.H., 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná, Brazil: a precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. Earth Planet. Sc. Lett. 302, 147–153. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.005.

Kujau, A., Heimhofer, U., Ostertag-Hennig, C., Gréselle, B., Mutterlose, J., 2012. No evidence for anoxia during the Valanginian carbon isotope event—an organic-geochemical study from the Vocontian Basin, SE France. Glob. Planet. Change 92–93, 92–104. http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.04.007.

Kujau, A., Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Pauly, S., Morales, C., Adatte, T., Föllmi, K., Ploch, I., Mutterlose, J., 2013. Reconstructing Valanginian (Early Cretaceous) mid-latitude vegetation and climate dynamics based on spore–pollen assemblages. Rev. Palaeobot. Palyno. 197, 50–69. http://dx.doi.org/10.1016/j.revpalbo.2013.05.003.

Kuroda, J., Ogawa, N.O., Tanimizu, M., Coffin, M.F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and the late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sc. Lett. 256, 211–223. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2007.01.027.

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. Astron. Astrophys. 428, 261–285. http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361:20041335.

Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H., 2011. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. Astron. Astrophys. 532, A89. http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/201116836.

Lieu, C.G., 2006. A Cyclostratigraphic Analysis of the Mid-Cenomanian Event, Avacelli and Furlo, Italy (B.S. thesis), Carleton College, Northfield, Minnesota (URL: http://www.carleton.edu/departments/GEOL/Resources/comps/CompsPDFfiles/2008/Lieu2008.pdf).

Malinverno, A., Erba, E., Herbert, T.D., 2010. Orbital tuning as an inverse problem: chronology of the early Aptian oceanic anoxic event 1a (Selli Level) in the Cismon APTICORE. Paleoceanography 25, PA2203. http://dx.doi.org/10.1029/2009PA001769.

Martinez, M., Pellenard, P., Deconinck, J.-F., Monna, F., Riquier, L., Boulila, S., Moiroud, M., Company, M., 2012. An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Río Argos, Spain). Cretaceous Res. 36, 106–115. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2012.02.015.

Martinez, M., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. Palaeogeogr. Palaeocl. 376, 91–102. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.02.021.

Mattioli, E., Pittet, B., Riquier, L., Grossi, V., 2014. The mid-Valanginian Weissert Event as recorded by calcareous nannoplankton in the Vocontian Basin. Palaeogeogr. Palaeocl. 414, 472–485. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.09.030.

McArthur, J.M., Janssen, N.M.M., Reboulet, S., Leng, M.J., Thirwall, M.F., van de Schootbrugge, B., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$): the Early Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). Palaeogeogr. Palaeocl. 248, 391–430. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.12.015.

Misumi, K., Yamanaka, Y., Tajika, E., 2009. Numerical simulation of atmospheric and oceanic biogeochemical cycles to an episodic CO_2 release event: implications for the cause of mid-Cretaceous Ocean Anoxic Event-1a. Earth Planet. Sc. Lett. 286, 316–323. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.045.

Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.-F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., 2012. High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). Sediment. Geol. 282, 336–346. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.10.004.

Morales, C., 2013. Palaeoenvironmental Changes Through the Berriasian–Valanginian Boundary (Ph.D. Thesis). University of Lausanne, Switzerland.

Morales, C., Kujau, A., Heimhofer, U., Mutterlose, J., Spangenberg, J.E., Adatte, T., Ploch, I., Föllmi, K.B., 2015. Palaeoclimate and palaeoenvironmental changes through the onset of the Valanginian carbon-isotope excursion: evidence from the Polish Basin. Palaeogeogr. Palaeocl. 426, 183–198. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.03.013.

Moullade, M., Tronchetti, G., Granier, B., Bornemann, A., Kuhnt, W., Lorenzen, J., 2015. High-resolution integrated stratigraphy of the OAE1a and enclosing strata from core drillings in the Bedoulian stratotype (Roquefort–La Bédoule, SE France). Cretaceous Res. 56, 119–140. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2015.03.004.

Mutterlose, J., 1996. The Hauterivian Stage. B. I. Roy. Sci. Nat. Belg.-Sci. Terr 66 (Suppl.), 19–24.

Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 1999. Milankovitch-scale palaeoclimate changes in pale-dark bedding rhythms from the Early Cretaceous (Hauterivian and Barremian) of eastern England and northern Germany. Palaeogeogr. Palaeocl. 154, 133–160. http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00107-8.

Myers, K.J., Wignall, P.B., 1987. Understanding Jurassic organic-rich mudrocks—new concepts using gamma-ray spectrometry and palaeoecology: examples from the Kimmeridge Clay of Dorset and the Jet Rock of Yorkshire. In: Legget, J.K., Zuffa, G.G. (Eds.), Marine Clastic Environments: Concepts and Case Studies. Graham and Trotman, London, UK, pp. 172–189.

Ogg, J.G., Smith, A.G., 2004. The geomagnetic polarity time scale. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G. (Eds.), A Geologic Time Scale 2004. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, pp. 63–86.

Park, J., 1987. Multitaper spectral analysis of high-frequency seismograms. J. Geophys. Res. 92, 12675–12684. http://dx.doi.org/10.1029/JB092iB12p12675.

Peate, D.W., 2009. Global dispersal of Pb by large-volume silicic eruptions in the Paraná–Etendeka large igneous province. Geology 37, 1071–1074. http://dx.doi.org/10.1130/G30338A.1.

Pellenard, P., Nomade, S., Matire, L., de Oliveira Ramalho, F., Monna, F., Guillou, H., 2013. The first ^{40}Ar–^{39}Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic ash layers (bentonite) as a tie-point for the Late Jurassic. Geol. Mag. 150, 1136–1142. http://dx.doi.org/10.1017/S0016756813000605.

Reboulet, S., 2008. Chapter 2. The Global Boundary Stratotype Sections and Points (GSSP) of the Hauterivian: La Charce section (Drôme, France, Vocontian Basin). In: Mattioli, E. (Ed.), 12th Meeting of the International Nannoplankton Association (Lyon, September 7–10, 2008) — Guidebook for the Post-congress Fieldtrip in the Vocontian Basin, SE France (September 11–13, 2008). Notebooks on Geology. International Nannoplankton Association, Brest, France, pp. 7–10.

Reboulet, S., Atrops, F., 1999. Comments and proposals about the Valanginian–Lower Hauterivian ammonite zonation of south-eastern France. Eclogae Geol. Helv. 92, 183–197.

Reboulet, S., Mattioli, E., Pittet, B., Baudin, F., Olivero, D., Proux, O., 2003. Ammonoid and nannoplankton abundance in Valanginian (early Cretaceous) limestone–marl successions from the southeast France Basin: carbonate dilution or productivity? Palaeogeogr. Palaeocl. 201, 113–139. http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00541-8.

Reboulet, S., Klein, J. (reporters) and 10 co-authors, 2009. Report on the 3rd International Meeting of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the "Kilian Group" (Vienna, Austria, 15th April 2008). Cretaceous Res. 30, 496–502, http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2008.12.009.

Reboulet, S., Szives, O., Aguirre-Urreta, B., Barragán, R., Company, M., Idakieva, V., Ivanov, M., Kakabadze, M.V., Moreno-Bedmar, J.A., Sandoval, J., Baraboshkin, E.J., Çağlar, M.K., Főzy, I., González-Arreola, C., Kenjo, S., Lukeneder, A., Raisossadat, S.N., Rawson, P.F., Tavera, J.M., 2014. Report on the 5th International Meeting of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the Kilian Group (Ankara, Turkey, 31st August 2013). Cretaceous Res 50, 126–137. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2014.04.001.

Rio, M., Ferry, S., Cotillon, P., 1989. Périodicités dans les séries pélagiques alternantes et variations de l'orbite terrestre. Exemple du Crétacé inférieur dans le Sud-Est de la France. C. R. Acad. Sci II 309, 73–79.

Sahagian, D., Pinous, O., Olferiev, A., Zakharov, V., 1996. Eustatic curve for the Middle Jurassic–Cretaceous based on Russian platform and Siberian stratigraphy: zonal resolution. AAPG Bull. 80, 1433–1458.

Sauvage, L., Riquier, L., Thomazo, C., Baudin, F., Martinez, M., 2013. The late Hauterivian Faraoni "Oceanic Anoxic Event" at Río Argos (southern Spain): an assessment on the level of oxygen depletion. Chem. Geol. 340, 77–90. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.004.

Schmitz, M.D., 2012. Radiogenic isotope geochronology. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds.), The Geological Time Scale 2012. Elsevier BV, Amsterdam, The Netherlands, pp. 115–126.

Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). Paleoceanography 21, PA4212. http://dx.doi.org/10.1029/2005PA001224.

Stein, R., Rullkötter, J., Littke, R., Schaefer, R.G., Welte, D.H., 1988. Organofacies reconstruction and lipid geochemistry of sediments from the Galicia MArgin, Northeast Atlantic (ODP Leg 103). In: Boillot, G., Winterer, E.L., et al. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 103, College Station, Texas, USA, pp. 567–585 http://dx.doi.org/10.2973/odp.proc.sr.103.158.1988.

Taner, M.T., 2000. Attributes Revisited, Technical Publication. Rock Solid Images, Inc., Houston, Texas (URL: rocksolidimages.com/pdf/attrib_revisited.htm).

Thiede, D.S., Vasconcelos, P.M., 2010. Paraná flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}Ar/^{39}Ar$ results. Geology 38, 747–750. http://dx.doi.org/10.1130/G30919.1.

Thierstein, H.R., 1973. Lower Cretaceous calcareous nannoplankton biostratigraphy. Abh. Geol. B.-A. 29, 1–52.

Thomson, D.J., 1982. Spectrum estimation and harmonic-analysis. P. IEEE 70, 1055–1096. http://dx.doi.org/10.1109/PROC.1982.12433.

Thomson, D.J., 1990. Quadratic-inverse spectrum estimates — applications to paleoclimatology. Philos. T. Roy. Soc. A 332, 539–597. http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1990.0130.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. Chem. Geol. 232, 12–32. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.

van de Schootbrugge, B., Föllmi, K.B., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleoceanographic changes during the early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. Earth Planet. Sc. Lett. 181, 15–31. http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00194-1.

Vennari, V.V., Lescano, M., Naipauer, M., Aguirre-Urreta, B., Concheyro, A., Schlategger, U., Armstrong, R., Pimentel, M., Ramos, V.A., 2014. New constraints on the Jurassic–Cretaceous boundary in the High Andes using high-precision U–Pb data. Gondwana Res. 26, 374–385.

Voigt, S., Erbacher, J., Mutterlose, J., Weiss, W., Westerhold, T., Wiese, F., Wilmsen, M., Wonik, T., 2008. The Cenomanian–Turonian of the Wunstorf section — (North Germany): global stratigraphic reference section and new orbital time scale for Oceanic Anoxic Event 2. Newsletters on Stratigraphy 43, 65–89. http://dx.doi.org/10.1127/0078-0421/2008/0043-0065.

Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K.B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link? Palaeogeogr. Palaeocl. 137, 189–203. http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00109-0.

Westermann, S., Föllmi, K.B., Adatte, T., Matera, V., Schnyder, J., Fleitmann, D., Fiet, N., Ploch, I., Duchamp-Alphonse, S., 2010. The Valanginian $\delta^{13}C$ excursion may not be an expression of a global oceanic anoxic event. Earth Planet. Sc. Lett. 290, 118–131. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.011.

Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). Cretaceous Res. 18, 457–468. http://dx.doi.org/10.1006/cres.1997.0062.

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 447 (2016) 42–52

Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/palaeo

Clay mineralogical and geochemical expressions of the "Late Campanian Event" in the Aquitaine and Paris basins (France): Palaeoenvironmental implications

E. Chenot [a], P. Pellenard [a], M. Martinez [b], J.-F. Deconinck [a], P. Amiotte-Suchet [a], N. Thibault [c], L. Bruneau [a], T. Cocquerez [a], R. Laffont [a], E. Pucéat [a], F. Robaszynski [d,e]

[a] Biogéosciences, UMR 6282, CNRS, University of Bourgogne Franche-Comté, 6 boulevard Gabriel, Dijon F-21000, France
[b] MARUM, Center for Marine Environmental Sciences, Universität Bremen, Leobener Str., Bremen D-28359, Germany
[c] IGN, University of Copenhagen, Øster Voldgade 10, Copenhagen DK-1350, Denmark
[d] Faculté Polytechnique, Université de Mons, 9 rue de Houdain, Mons 7000, Belgium
[e] 57 rue Desmortiers, Saintes 17100, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 September 2015
Received in revised form 21 January 2016
Accepted 22 January 2016
Available online 29 January 2016

Keywords:
Campanian
Late Campanian Event
Clay minerals
Carbon isotope stratigraphy
Cyclostratigraphy

ABSTRACT

Campanian sediments from two French sedimentary basins were studied, using clay mineralogy and stable isotope ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$) geochemistry, in order to investigate the Late Campanian Event. The clay fraction of the Campanian sediments from the Tercis-les-Bains section (Aquitaine Basin) and from the Poigny borehole (Paris Basin) is mainly composed of smectite. This background sedimentation was, however, interrupted during the Upper Campanian in the two basins by a substantial increase in detrital inputs, including illite, kaolinite, and chlorite at Tercis-les-Bains, and illite at Poigny. This detrital event, resulting from the enhanced erosion of nearby continental areas triggered by increasing runoff, has also been recognized in the Tethys and South Atlantic oceans. It coincided with a global negative carbon isotope excursion, the Late Campanian Event (LCE). Carbon isotope stratigraphy was used to correlate the two basins with previously studied sections from distant areas. Spectral analysis of the bulk $\delta^{13}C$ from Tercis-les-Bains suggests a duration of *ca.* 400 kyr for a pre-LCE negative excursion and *ca.* 800–900 kyr for the LCE *sensu stricto*. The detrital event, as characterized by clay mineralogy, spans the interval that comprises the pre-LCE and the LCE, with a duration of 1.3 Myr. Intensification of continental erosion during the LCE may have resulted either from the Late Campanian *polyplocum* regression and/or from a regional tectonic pulse that triggered the emersion of previous submerged shelf areas and the increase of silicate erosion. As the LCE seems to be recorded at a large geographic scale, it is proposed here that enhanced chemical weathering and an associated decrease in atmospheric pCO_2 levels could have contributed to the long-term Late Cretaceous cooling trend.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Cretaceous is a "greenhouse" period with maximum sea-surface temperatures recorded around the Cenomanian to Turonian interval (Jenkyns et al., 1994; Clarke and Jenkyns, 1999; Pucéat et al., 2005; Friedrich et al., 2012). Following this climatic optimum, isotopic data highlight a long-term cooling during the remainder of the Late Cretaceous (Huber et al., 1995; Clarke and Jenkyns, 1999; Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014). This cooling trend accelerated during the beginning of the Campanian (Friedrich et al., 2012, Linnert et al., 2014), but its mechanisms and dynamics are not yet well understood. The Campanian is also characterized by significant fluctuations of the sea level (Haq et al., 1987; Barrera et al., 1997; Jarvis et al., 2002), a major shift in the $\delta^{15}N$ of marine organic matter (Algeo et al., 2014), clay mineralogical changes, and the occurrence of positive and negative carbon isotope events: the Santonian–Campanian Boundary Event (SCBE) (Jarvis et al., 2002, 2006), the Mid Campanian Event (MCE) (Jarvis et al., 2002, 2006; Thibault et al., 2012a), the *conica* Event (Perdiou et al., 2015), the Late Campanian Event (LCE) (Jarvis et al., 2002, 2006; Voigt et al., 2012; Thibault et al., 2012a, b), the Epsilon Event (EE) (also called C1- Event) (Thibault et al., 2012a, 2015), and the Campanian–Maastrichtian Boundary Event (CMBE) (Barrera, 1994; Barrera and Savin, 1999; Friedrich et al., 2009; Jung et al., 2012; Voigt et al., 2012; Thibault et al., 2012a, 2015). Mineralogical changes expressed by detrital inputs of kaolinite and illite have been observed in many sedimentary basins, including the South Atlantic Ocean (Chamley et al., 1984), the Umbria-Marche Basin (Deconinck, 1992), the Saharan Platform (Li et al., 2000), and in the Paris Basin (Deconinck et al., 2005). As these mineralogical changes are stratigraphically poorly constrained, they cannot be associated with isotopic events. The objective here is to better understand the Campanian palaeoclimatic cooling by an integrated study of clay mineralogy and

http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.01.040
0031-0182/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

isotope geochemistry ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$). In addition, a cyclostratigraphic study was conducted in order to estimate the duration of the clay mineral change during the LCE.

We focus on two French sedimentary basins, the Aquitaine and the Paris basins. Isotopic data from the Tercis-les-Bains section (Aquitaine Basin) published by Voigt et al. (2012) are compared with new clay mineralogical data, while clay mineralogical data from the Poigny borehole (Paris Basin) published by Deconinck et al. (2005) are compared with new isotopic data. The whole data set is used to better constrain the timing of clay mineralogical changes and isotopic events that occurred in both basins.

2. Palaeogeography and geological settings

During the Campanian, the Atlantic Ocean was widening, while the Tethys Ocean was in the process of closing due to the counterclockwise motion of Africa (Smith, 1971; Dewey et al., 1973; Blakey, 2008). This period corresponded to the development of epicontinental seas in the Tethyan realm. Western Europe was an archipelago, whose islands corresponded to emergent Hercynian massifs (*e.g.*, Armorican, Central, and Rhenian Massifs) separated by epicontinental seas (Fig. 1). These emergent lands locally contributed to terrigenous sedimentation, although most Campanian sediments in the studied basins are composed of chalk and bioclastic limestone beds.

2.1. The Tercis-les-Bains section

The studied section is located in an abandoned quarry near Tercis-les-Bains (north-west of Dax) and belongs to the Aquitaine Basin (south-west France, Fig. 1). This basin was in an intermediate position between the North Atlantic and the Tethyan oceans (Fig. 1). The Tercis-les-Bains quarry, opened on the side of a diapir, shows vertically oriented Late Campanian to Maastrichtian beds (Bilotte et al., 2001; Odin, 2001). The 116-m-thick Campanian succession is composed of bioclastic limestone beds with common glauconitic horizons, flint nodules, and occasional marly levels (Fig. 2). The relatively homogeneous facies, microfacies, and faunal associations reflect deposition on the outer shelf in lower offshore environments (Berthou et al., 2001). The section is defined as the Global boundary Stratotype Section Point (GSSP) of the base Maastrichtian Stage (Odin, 2001), ensuring a well-defined magnetostratigraphic and biostratigraphic framework for the middle and upper part of the Campanian (Fig. 3).

2.2. The Poigny borehole

A thick succession of chalk (about 700 m), deposited from the Cenomanian to the Campanian, was drilled at Poigny, south-east of Paris (Craie 700 project, Mégnien and Hanot, 2000; Fig. 1). The Paris Basin was surrounded by the London-Brabant Massif to the north, by the Massif Central to the south and by the Armorican Massif to the west (Fig. 1). During the Late Cretaceous, the Paris Basin was an epicontinental sea where chalk accumulated. It was connected with the Tethys to the south-east, with the Boreal Ocean to the north and with the North Atlantic to the west. The lithological description of the borehole includes marker beds and biostratigraphic data based on benthic foraminifera, dinoflagellates, ostracods, nannofossils, and bivalves (Fig. 4), which allowed a detailed stratigraphic framework of the ~250-m-thick Campanian succession to be established (Robaszynski et al., 2005). Unfortunately, planktonic foraminifera cannot be studied in the Campanian succession of the Poigny borehole due to their poor preservation,

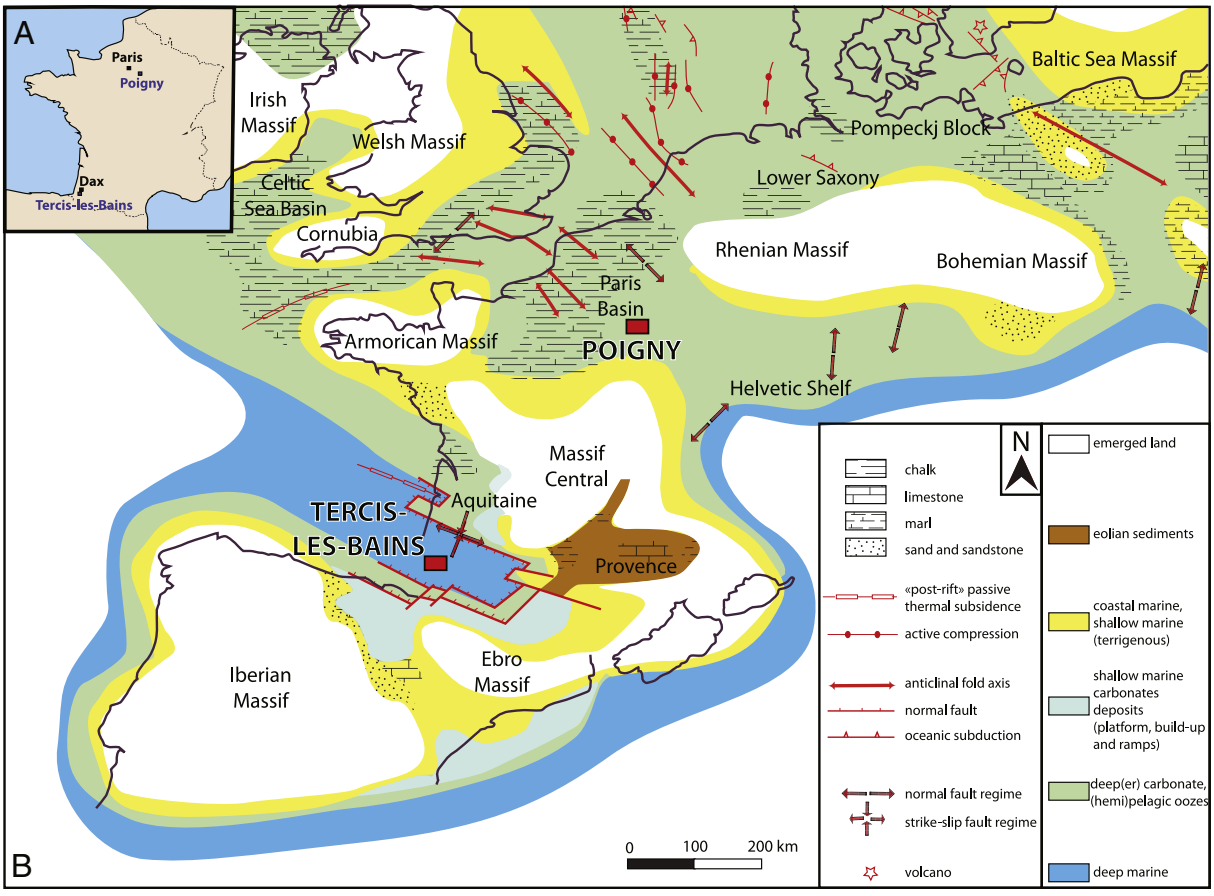


Fig. 1. Studied sites located on (A) a geographic map and (B) on a palaeogeographic map of the Western Peri–Tethyan Realm during the Early Campanian (modified after Philip and Floquet, 2000).

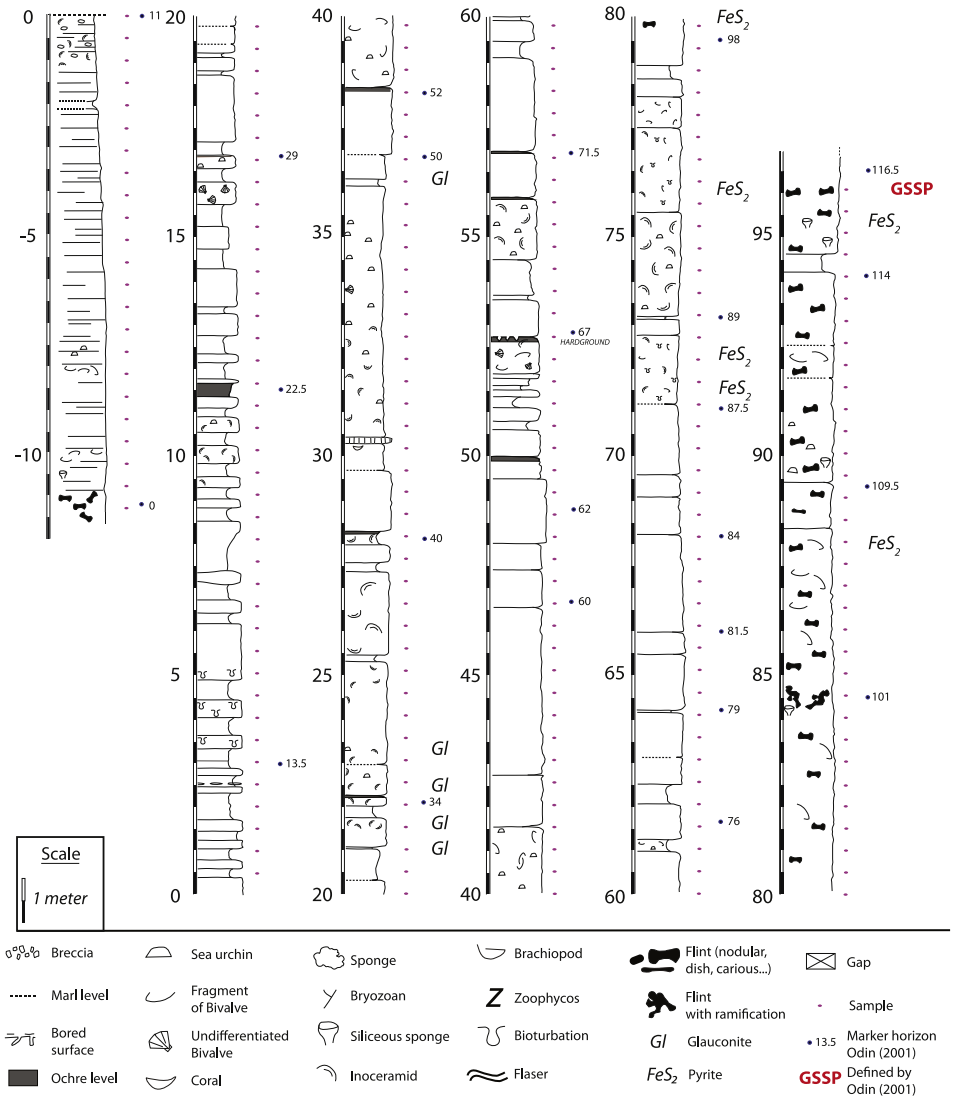


Fig. 2. Detailed lithology and sample location (purple points) for the Campanian of Tercis-les-Bains. GSSP mark at 96 m corresponds to the base of the Maastrichtian Stage, defined by Odin (2001).

but some markers are present in the Cenomanian–Turonian interval. Through bio- and lithostratigraphic arguments, the Santonian–Campanian boundary has been identified between 285 and 290 m (Robaszynski et al., 2005). A major erosion event during the early Tertiary was responsible for the absence of uppermost Campanian and Maastrichtian chalk deposits (Mettraux et al., 1999; Guillocheau et al., 2000; Lasseur, 2007).

3. Materials and methods

3.1. Clay mineralogy

In the Tercis-les-Bains quarry, bulk-rock samples were collected at a sample interval of 50 cm (Fig. 2). Mineralogical analyses were performed at the Biogéosciences Laboratory, University of Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France. Clay mineral assemblages of 212 samples devoid of flint were identified by X-ray diffraction (XRD) on oriented mounts of non-calcareous clay-sized particles (<2 μm). The procedure described by Moore and Reynolds (1997) was used to prepare the samples. Diffractograms were obtained using a Bruker D4 Endeavor diffractometer with CuK_α radiations with LynxEye detector and Ni filter, under 40-kV voltage and 25-mA intensity. Three preparations were analyzed, the first after air-drying, the second after ethylene-glycol solvation, and the third after heating at 490 °C for 2 h. The goniometer was scanned from 2.5° to 28.5° for each run. Clay minerals were identified by the position of their main diffraction peaks on the three XRD runs, while semi-quantitative estimates were produced in relation to their area (Moore and Reynolds, 1997). Areas were determined on diffractograms of glycolated runs with MacDiff 4.2.5. Software (Petschick, 2000). Beyond the evaluation of the absolute proportions of the clay minerals, the aim was to identify their relative fluctuations along the section. Peaks close to 14 Å in air-dried conditions and 17 Å after ethylene-glycol solvation are random R0 type illite/smectite mixed-layers (60–80% of smectite sheets on average according to Inoue et al., 1989 and Moore and Reynolds, 1997). In the result and discussion sections, the term smectite, as classically employed by sedimentologists, is used to refer to these minerals (Chamley et al., 1990; Deconinck et al., 2005, Pellenard and Deconinck, 2006). The smectite/illite ratio (S/I) corresponds to the ratio between the 17-Å peak area and the 10-Å peak area (defined as illite), after ethylene-glycol solvation.

3.2. Stable isotope geochemistry

Wherever possible, samples were recovered every meter from the Poigny borehole for geochemical analyses. Isotopic analyses ($\delta^{13}C$ and

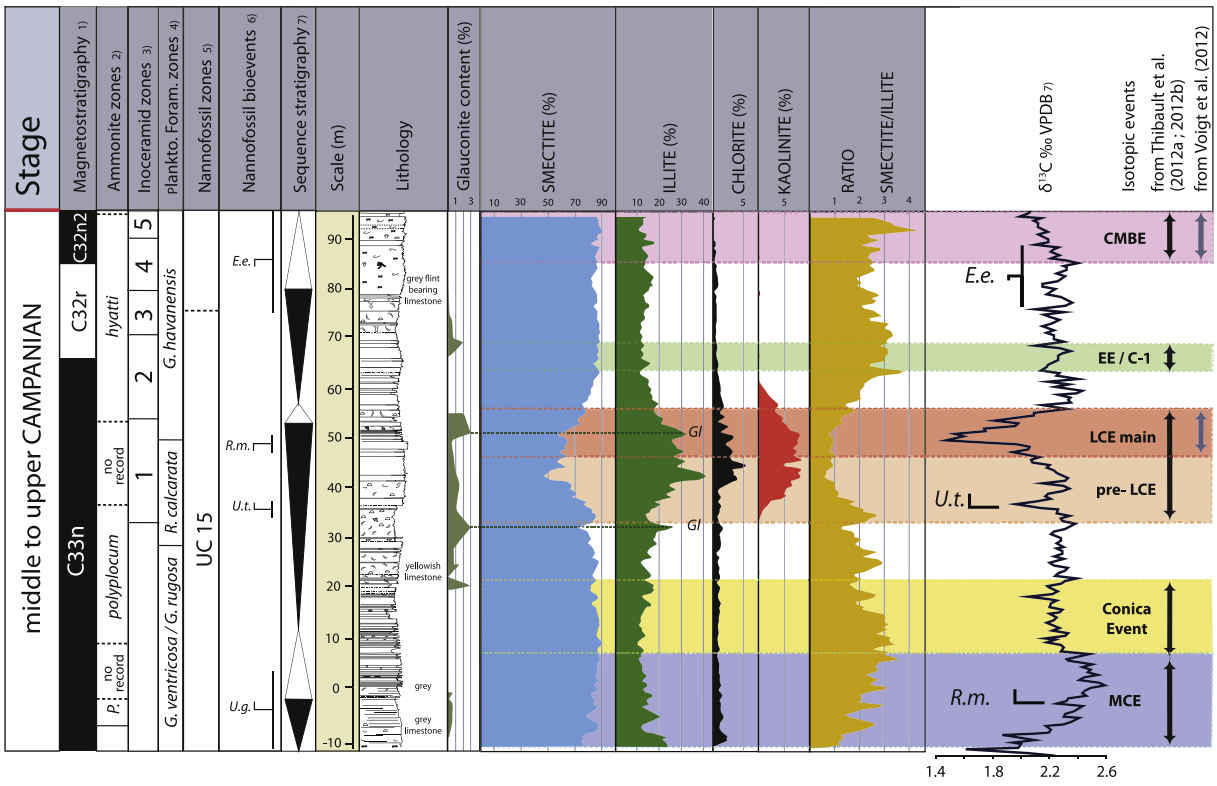


Fig. 3. Clay mineralogy of the Campanian at Tercis-les-Bains compared with the carbon isotope stratigraphy from Voigt et al. (2012), with the two different isotopic interpretations of Voigt et al. (2012) and of Thibault et al. (2012a, 2001b). References: (1) Odin and Lamaurelle (2001), Lewy and Odin (2001); (2) Odin et al. (2001b); (3) Walaszczyk et al. (2002); (4) Odin et al. (2001a); (5) Melinte and Odin (2001); (6) Gardin et al. (2001); (7) Voigt et al. (2012); Odin (2001). Abbreviations: *E.e.* = *Eiffellithus eximius*; *G.ventricosa/G.rugosa* = *Globotruncana ventricosa/Globotruncana rugosa*; *P.* = *Pseudoxybeloceras* sp.; *R.m.* = *Rucinolithus magnus*; *U.g.* = *Uniplanarius gothicus*; *U.t.* = *Uniplanarius trifidus*; *Gl* = glauconite.

$\delta^{18}O$) were performed on 243 samples of bulk sediment along the whole section from the Santonian–Campanian boundary to the Late Campanian. Unfortunately, due to the Tertiary erosion, the uppermost part of the Campanian is missing and the yellowish chalk succession observed in the topmost part of the core probably indicates the circulation of meteoric fluids (Fig. 4). Isotope analyses were performed at the

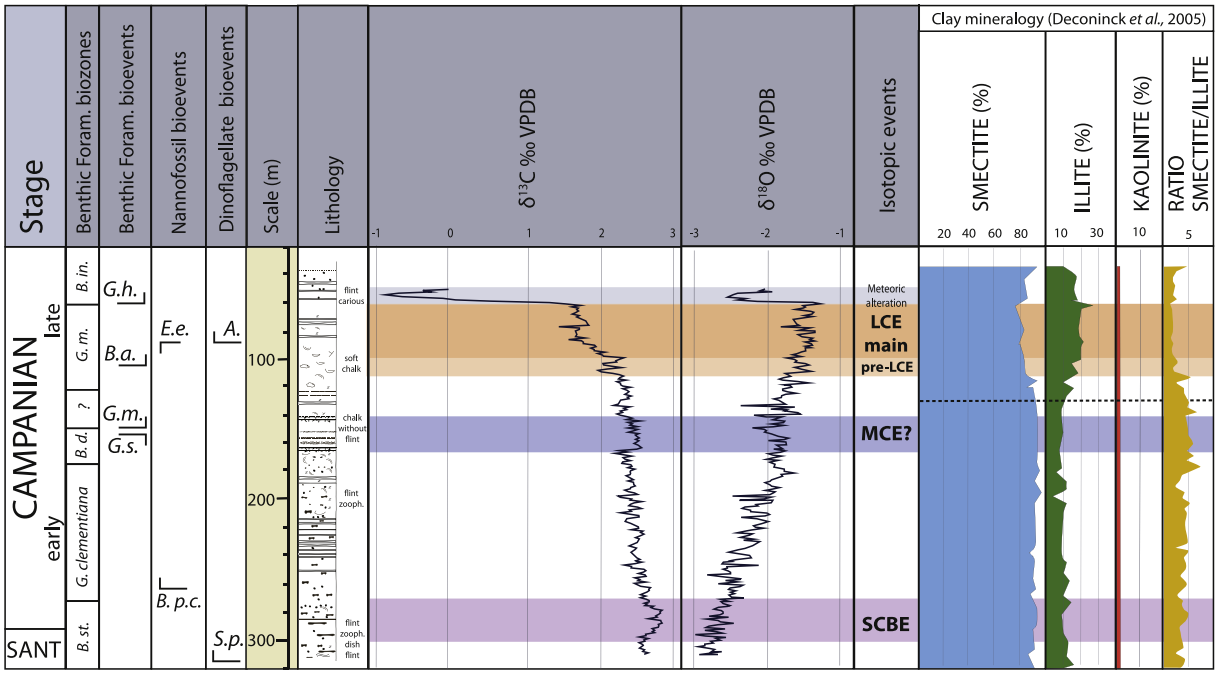


Fig. 4. Isotope data of the Poigny borehole compared to the mineralogical data from Deconinck et al. (2005). The dashed line corresponds to the mineralogical change identified by Deconinck et al. (2005). The figure caption used to describe the lithology is the same as Fig. 2. Abbreviations: *A.* = *Areoligera*; *B.a.* = *Bolivinoides australis*; *B.d.* = *Bolivinoides decoratus*; *B.in.* = *Bolivina incrassata*; *B.p.c.* = *Broinsonia parca constricta*; *B.st.* = *Bolivinoides strigillatus*; *E.e.* = *Eiffellithus eximius*; *G.h.* = *Globotruncanella havanensis*; *G.m.* = *Gavelinella monterelensis*; *G.s.* = *Gavelinella stelligera*; *S.p.* = *Senoniasphaera protrusa*; LCE = late Campanian event; MCE = mid Campanian event; SCBE = Santonian–Campanian Boundary Event.

Biogéosciences Laboratory, University of Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France. Calcite powders from samples devoid of macrofossils were reacted with 100% phosphoric acid at 90 °C, using a Multiprep on-line carbonate preparation line connected to an Isoprime mass spectrometer. All isotopic values are reported in the standard δ-notation in per mil relative to V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) by assigning a $\delta^{13}C$ value of +1.95‰ and a $\delta^{18}O$ value of −2.20‰ to NBS19. Reproducibility was checked by replicate analysis of laboratory standards and is ±0.08‰ (2σ) for oxygen isotopes and ±0.04‰ (2σ) for carbon isotopes.

3.3. Cyclostratigraphy

Spectral analyses were conducted on isotopic data ($\delta^{13}C$) to detect orbital cycles and to estimate the duration of the LCE in the Tercis-les-Bains section.

The $\delta^{13}C$ series shows a marked negative shift in $\delta^{13}C$ values (1‰) previously identified as the LCE (Voigt et al., 2012). This shift and the long-term trends were removed by applying a best-fit piecewise linear regression; the series was then standardized (mean = 0; standard deviation = 1). The spectrum of the AR(1) pre-whitened series was calculated using the multi-taper method, applying three 2π tapers (Thomson, 1982, 1990). The low-spec method was then used to calculate the spectrum background of the pre-whitened series and the confidence levels (Meyers, 2012, 2014). A time-frequency weighted fast Fourier transform (T-F WFFT) applying 30-m-width windows was performed to follow the evolution of the main periods throughout the $\delta^{13}C$ series (Martinez et al., 2013, 2015). The method consists in dividing the series into a series of intervals of 30-m width separated from each other by 0.5 m. In each interval, the local trend in the average is removed by subtracting a linear regression from each interval of the series. Each of the intervals is then weighted using one Slepian sequence and a Fast Fourier Transform is calculated on each of the weighted signals. The result is a 3-dimensional spectrum, called spectrogram, showing in blue the spectrum background and in red the highest powers. A Taner band-pass filter was then applied to isolate the cycles of interest (Taner, 2003).

4. Results

4.1. Tercis-les-Bains

At Tercis-les-Bains, the clay mineral assemblages are predominantly (more than 80%) composed of random illite/smectite mixed-layers (IS R0), hereafter referred to as smectite (Fig. 3). Other clay minerals, including illite (generally less than 20%) and traces of chlorite (less than 5%), occur in most samples (Fig. 3). Kaolinite is absent except within the interval from 33 to 62.5 m. In this interval, the kaolinite content significantly increases up to 8% together with more abundant illite and chlorite. This major change in the clay mineral assemblages matches preliminary data (Odin, 2001) and is the most striking feature of the section. The kaolinite-bearing interval starts concomitantly to the first occurrence (FO) of the calcareous nannofossil *Uniplanarius trifidus*, straddles the *Radotruncana calcarata* zone and *Globotruncanella havanensis* zone, and ends above the last occurrence (LO) of the calcareous nannofossil *Rucinolithus magnus*. Interestingly, the increase in kaolinite, illite, and chlorite contents coincides with the negative $\delta^{13}C$ excursion that defines the LCE (Fig. 3).

The multi-taper analysis (Fig. 5C) indicates two significant peaks at 8.6 m (>99% confidence level) and at 1.2 m (>95% confidence level). However, the peak at 1.2 m is close to the Nyquist frequency, which is at 1.25 cycles/m (*i.e.*, 0.8 m), and is not interpreted here. Results of the T-F WFFT suggest that the peak identified at 8.6 m actually corresponds to a high-power frequency band whose average period is observed with a period of 7.4 m from the base of the series to level ~ 120 m and evolves to a period of 4.9 m from level ~ 120 m to the top of the series (Fig. 5D). Small peaks around this 4.9-m period appear on the multi-taper method (MTM) power spectrum but they are poorly significant, their power being probably hidden by that of the overall 8.6-m band, which appears more consistent from the base of the time-series up to *ca.* 120 m (Fig. 5). After filtering the band of ~8–5 m using a Taner band-pass filter, a total of 23 to 24 repetitions of this cycle are observed throughout the series (Fig. 5B). In agreement with the spectrogram, this filtered signal displays its maximum of amplitude from 40 to 60 m in depth, in the interval containing the LCE (Fig. 5B and D).

4.2. Poigny

In the Poigny borehole, bulk-rock $\delta^{13}C$ isotopic values show an overall decreasing trend from values of about 2.7‰ at the base of the series to values of about 1.7‰ at 59 m (Fig. 4), with an acceleration of the decreasing trend from 126 m upward, *i.e.*, from the FO of *Gavelinella monterelensis* to below the FO of *G. havanensis*. This trend is interrupted by two moderate positive isotopic excursions. The first excursion of 0.3‰ starts at a depth of 304 m above the FO of the foraminifera *Gavelinella cristata* and ends at a depth of 266 m below the FO of the nannofossil *Broinsonia parca constricta*. The second excursion of 0.3‰ occurs from 164.25 m to 138.25 m and coincides with the LO of *Gavelinella stelligera* and the FO of *G. monterelensis*. The last part of the borehole (from 59 to 50 m) is characterized by a large negative excursion of over 2.5‰, with values reaching −1‰.

Bulk-rock $\delta^{18}O$ values display an increasing trend from −2.7‰ at the base of the section to values of about −1.5‰ at top of the section (Fig. 4). The top of the section is characterized by a negative excursion of about 1‰ in $\delta^{18}O$ values that coincides with the lowest recorded $\delta^{13}C$ values.

5. Discussion

5.1. Influence of diagenesis

Before interpreting the clay mineral successions in terms of palaeoenvironments, it is necessary to evaluate the influence of diagenesis. In both studied sedimentary successions, the occurrence of smectite indicates negligible influence of burial diagenesis, as these minerals are very sensitive to temperature increase, with illitization starting at about 60 °C (Środoń, 2009). According to the geological history of the Paris Basin (Brunet and Le Pichon, 1982), a 500-m-burial depth was estimated at Poigny, not deep enough to trigger incipient illitization. In this borehole, clay minerals are thus mainly considered as detrital (Deconinck et al., 2005; Fig. 4). Similarly, the occurrence of smectite at Tercis-les-Bains indicates a minor influence of burial diagenesis (Fig. 3). The presence of glauconitic granules, generally less than 1% (Odin and Amorosi, 2001; Fig. 3), implies that illite identified by XRD (10-Å peak) consists of a mixture of a major detrital component with minor authigenic glauconitic minerals formed during early diagenesis. The amounts of glauconite reaching 1–3% only occur in three thin well-identified horizons indicative of lower sedimentation rates (Fig. 3).

In the Poigny borehole, the upper part of the chalk is yellowish, in marked contrast to the remainder of the core. This yellowish chalk has a low Mg content and has therefore been interpreted as alteration caused by meteoric fluids during the post-Cretaceous emersion (Le Callonnec et al., 2000). The isotopic results for the upper part of the Poigny core (59–50 m; Fig. 5) are characterized by a negative excursion of about 1‰ in $\delta^{18}O$ values that coincides with the lowest $\delta^{13}C$ values. A crossplot of carbon- and oxygen-isotope data from the Poigny borehole (Fig. 6) highlights the difference in isotopic composition between the samples from the yellowish chalk (59 to 50 m; red dots) and those from the remainder of the section (309 to 59 m; blue dots). The data were therefore treated as two separate subsets, and a Spearman's coefficient was computed for each of these subsets to test the existence of any correlation within the data. This coefficient was

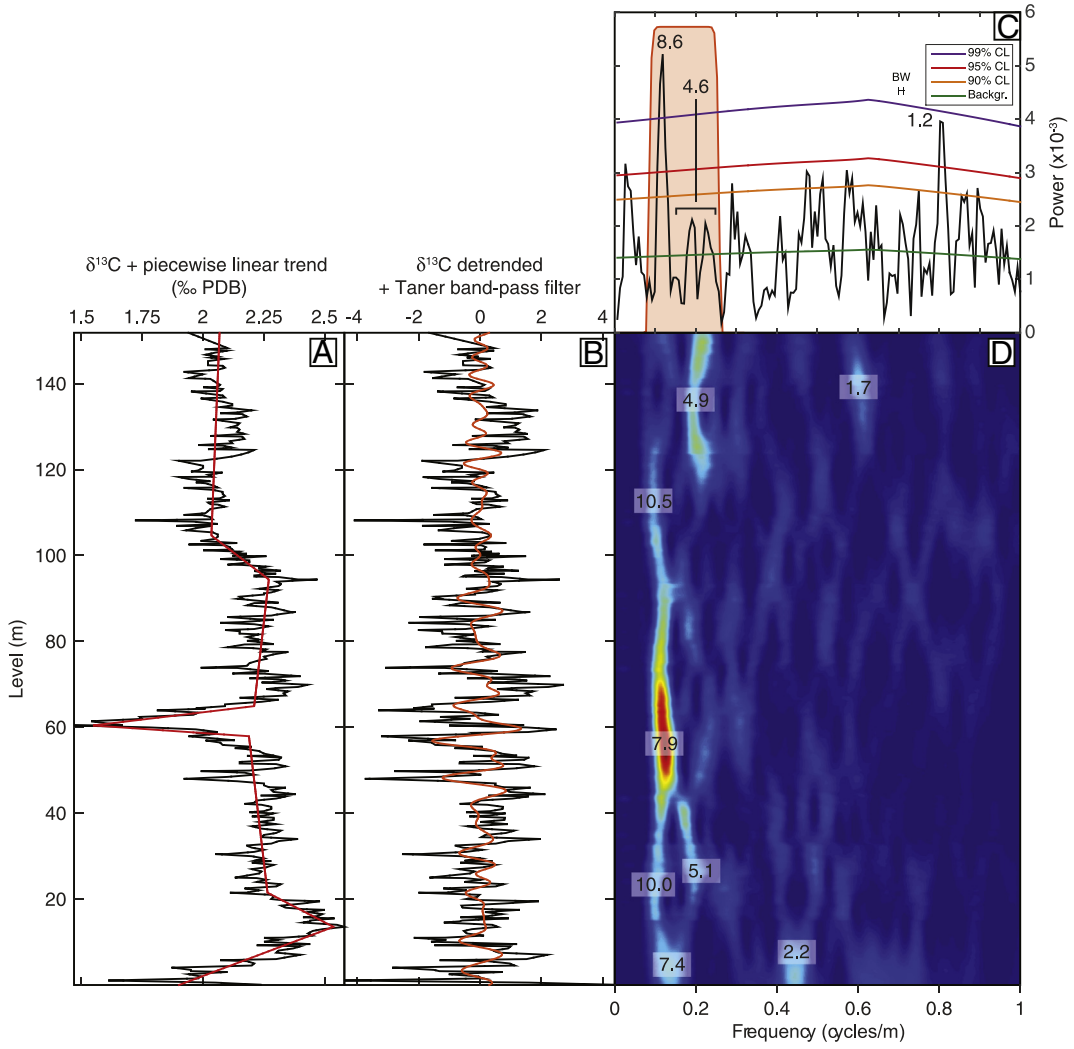


Fig. 5. Spectral analyses of the $\delta^{13}C$ series. (A) Raw $\delta^{13}C$ series (in black) with best-fit piecewise linear regression (in red). (B) Filtering of the $\delta^{13}C$ series. *In black*: standardized $\delta^{13}C$; *in orange*: band-pass filter of the 8–5-m band (lower frequency cut: 9.155×10^{-2} cycles/m; upper frequency cut: 2.625×10^{-1} cycles/m; roll-off rate: 10^{12}). (C) 2π multi-taper spectrum of the standardized $\delta^{13}C$ series. Confidence levels are calculated using the low-spec method (Meyers, 2012) with the script available in the 'astrochron' R package (Meyers, 2014). (D) Time-frequency weighted fast Fourier transform performed with 30-m-width windows. Red colors indicate the highest values of power (*i.e.*, the main cycles) and blue indicate the lowest values of power. Main-power periods are labeled in meters.

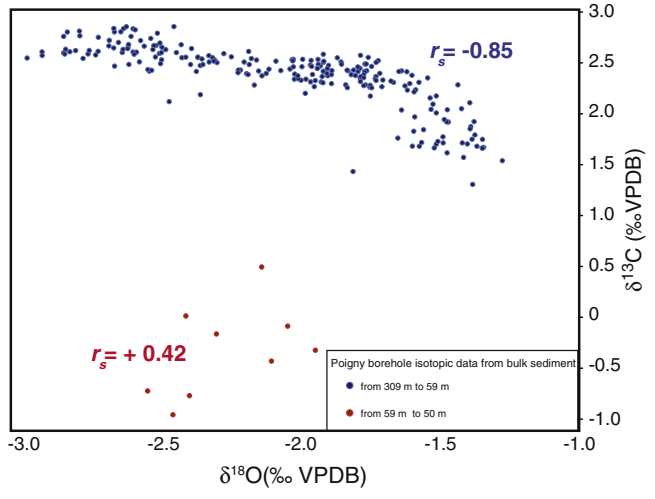


Fig. 6. Cross plot of carbon- and oxygen- isotopes values of Poigny borehole. Data are from bulk sediment samples. r_s corresponds to the Spearman's coefficient correlation values.

chosen because of the non-linear nature of the relationship between the two variables, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$. Values of 1 indicate perfect correlation, values of −1 indicate perfect anti-correlation, while 0 indicates absence of correlation. From 309 to 59 m, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values are negatively correlated, with a Spearman coefficient of $r_s = -0.85$, whereas $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values are positively correlated from 59 to 50 m, with a Spearman coefficient of $r_s = +0.42$. In marine carbonates, the positive correlation of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values can be explained by several mechanisms, such as kinetic effects recorded within the shells of some organisms (McConnaughey, 1989a, 1989b; McConnaughey et al., 1997; Wenzel et al., 2000; Auclair et al., 2003; Gillikin et al., 2006), or co-variations of seawater temperature and local primary productivity, associated with remineralization of organic matter at depth (*e.g.*, Kirby et al., 1998). However, positive correlation can also be observed as the result of diagenesis, when it is extensive enough to affect carbon isotope composition, which is usually less prone to diagenetic alteration. The influence of meteoric fluids during telogenesis is one form of diagenesis known to produce yellowish alteration of chalk (Le Callonnec et al., 2000). The telogenesis hypothesis can be justified for the first data subset (59–50 m) by two factors: (1) the specific aspect of the chalk and (2) the positive correlation between $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values. In

contrast, no positive correlation was observed for the second data subset (309–59 m), which suggests a negligible diagenetic effect on $\delta^{13}C$ values for most of the core.

5.2. Identifying C-isotopic events and correlation with other sections in Europe

At Poigny, the Santonian–Campanian boundary is located between 290 m and 285 m, based on benthic foraminiferal bioevents (Robazsynski et al., 2005). This is consistent with the 0.3‰ $\delta^{13}C$ positive excursion recorded in this interval, which is therefore attributed to the SCBE (Fig. 4).

A slight increase of $\delta^{13}C$ occurring between 164.25 and 138.25 m is tentatively attributed to the MCE (Fig. 4), and the clear trend toward lower values of $\delta^{13}C$, from 112 to 59 m, corresponds to the lower part of the LCE. Several biostratigraphic criteria preclude the attribution of this negative excursion to the CMBE because (1) among benthic foraminifera considered to be good markers of the Campanian–Maastrichtian boundary, *Neoflabellina reticulata* is not present, and (2) the LO of *Eiffellithus eximius* occurs at the base of the Late Campanian *R. calcarata* zone in the Kalaat Senan section (Tunisia; Robaszynski et al., 2000), within the uppermost part of Chron C33n and just below the base of the *R. calcarata* zone in the Bottaccione section (Italy, Gardin et al., 2012), and in the Late Campanian *polyplocum* zone in the Lägerdorf–Kronsmoor section (Voigt and Schönfeld, 2010). This nannofossil biostratigraphic marker is also recorded in the early Late Campanian in Norfolk (England, Jarvis et al., 2002), Tercis-les-Bains (Gardin et al., 2001) and in the ODP Hole 762C (Thibault et al., 2012b).

Carbon isotopes are widely used to correlate sections around the globe (*e.g.*, Scholle and Arthur, 1980) and may be a useful tool if diagenetic influences on $\delta^{13}C$ are carefully considered (Wendler, 2013). A large number of carbon isotope events have been widely recognized from the Coniacian to the Maastrichtian and defined in the $\delta^{13}C$ reference curve of the English chalk (Jarvis et al., 2002). In the GSSP of Tercis-les-Bains, Thibault et al. (2012a) have notably recognized the three-step negative shifts of the $\delta^{13}C$ of the CMBE (CMBa, CMBb, CMBc). In the Late Campanian, the EE (or C1 Event; Thibault et al., 2012a, 2015) defined as a slight negative excursion of the carbon–isotope curve is recorded in the Stevns-1 borehole (Danish Basin; Thibault et al., 2012a), in the ODP 762C Hole (Indian Ocean; Thibault et al., 2012b), and in the chalk of Lägerdorf–Kronsmoor section (Boreal Ocean, Thibault et al., 2012b; Figs. 3 and 7).

In the high-resolution carbon–isotope data of Tercis-les-Bains, the LCE appears as a major excursion of −1‰ between 53 and 70 m but is immediately preceded by a sharp −0.4‰ excursion between 45 and 53 m, that we name here pre-LCE following Perdiou et al. (2015; Fig. 3). These authors identified two significant stepwise negative shifts prior to the LCE in the North Sea that they defined as pre-LCE, correlated to Lägerdorf–Kronsmoor and interpreted as an amplification of the pacing of the carbon cycle by the 405-kyr eccentricity preceding the main LCE (Perdiou et al., 2015). We propose here to position the pre-LCE and the LCE excursions based on the most positive value recorded

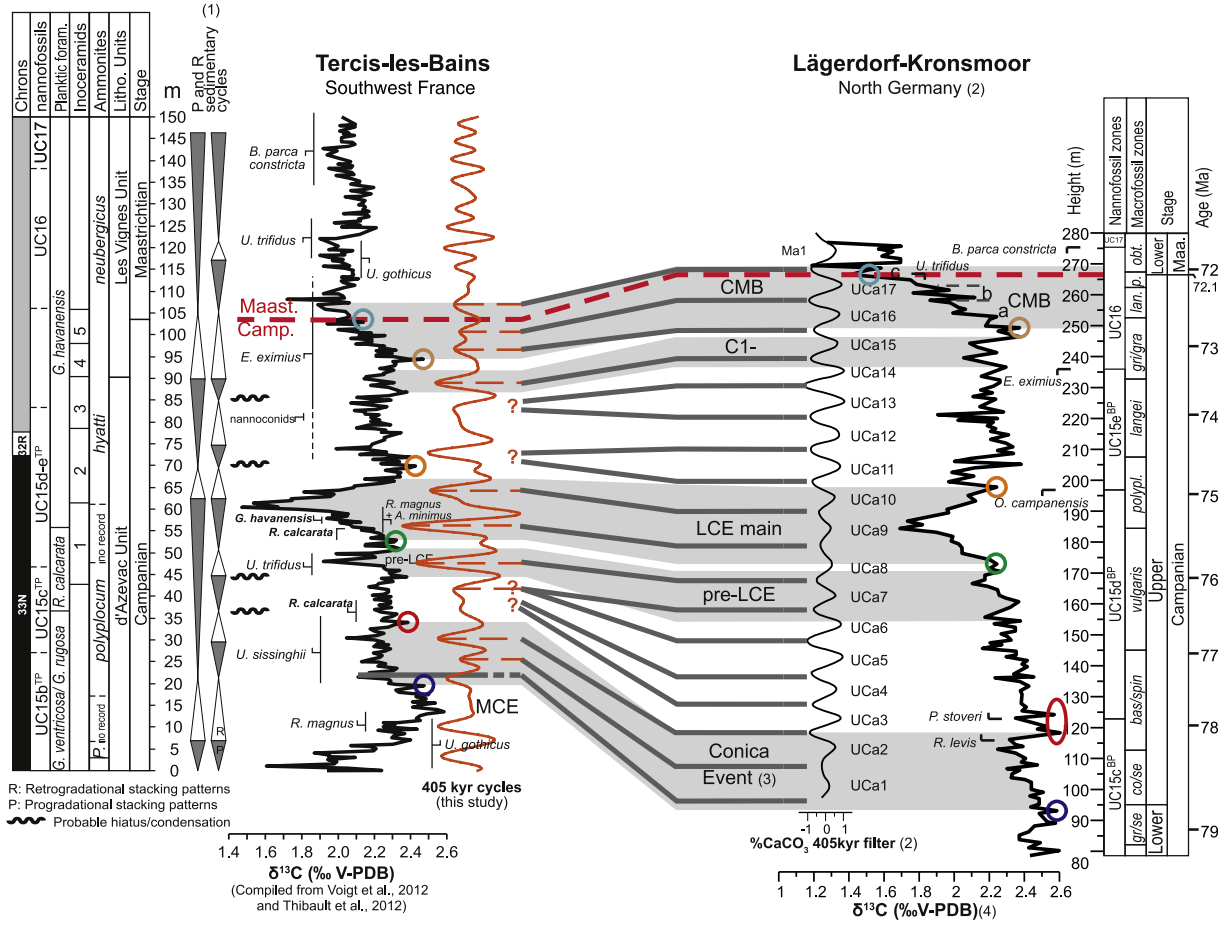


Fig. 7. Proposed correlation of carbon isotopes curves and 405-kyr cycles between the Tercis-les-Bains section and Lägerdorf–Kronsmoor section. This correlation is supported by the tie-points of isotopic curves highlighted by the colored circles. Comparison of the 405-kyr cycles suggests a number of hiatuses at Tercis-les-Bains, which is line with the sequence stratigraphic interpretation; 72.1 Ma indicates the absolute age of the Campanian–Maastrichtian boundary. (1) Voigt et al. (2012), (2) Voigt and Schönfeld (2010), (3) Conica Event as defined by Perdiou et al., 2015, (4) Voigt et al., 2010. Abbreviations: *bas./spin.* = *basiplana/spiniger*; *con./sen.* = *conica/senonencis*; *gri./gra.* = *grimmensis/granulosis*; *G.v./G.r.* = *Globotruncana ventricosa/Globotruncana rugosa*; *P* = *Pseudoxybeloceras* sp.; *R.c.* = *Radotruncana calcarata*; *G. havanensis* = *Globotruncana havanensis*.

at the base and at the top of each negative excursion. Correlation with Lägerdorf–Kronsmoor suggests that a number of pre-LCE excursions may be also identified there between 145 and 170 m (Fig. 7). Correlation of 405-kyr cycles and carbon isotope variations between the Lägerdorf–Kronsmoor section and the North Sea core Adda-3, where Perdiou et al. (2015) define their pre-LCE excursions, suggests that the pre-LCE interval at Lägerdorf–Kronsmoor includes the two small stepwise 0.2 to 0.3‰ negative shifts at *ca.* 155 and 165 m (Fig. 7). Therefore, the sole −0.4‰ excursion recorded in Tercis-les-Bains that precedes the LCE is correlated here to the whole interval that includes these two negative shifts at Lägerdorf–Kronsmoor (Fig. 7). At Poigny, a rather similar record is observed with the occurrence of pre-LCE stepwise negative excursions between 112 and 59 m, immediately preceding the lower part of the LCE marked by a transient progressive 0.8‰ negative excursion from 100 to 85 m (Fig. 4). The positive shift that constitutes the upper half of the LCE is hindered at Poigny by the level of intense alteration that shifts the $\delta^{13}C$ and the $\delta^{18}O$ toward very negative values (highlighted in gray in Fig. 4).

In the lowermost part of the Upper Campanian, a long-lasting excursion of *ca.* −0.3‰ immediately follows the MCE at Tercis-les-Bains between 35 m and 20 m. This excursion is characterized by steady $\delta^{13}C$ values around 2.25‰, a sharp negative shift at the base following the MCE, and a sharp positive shift at the top, coinciding with the FO of *R. calcarata*. This excursion correlates with a similar trend at Lägerdorf–Kronsmoor observed from 93 to 120 m within $UC15c^{BP}$ (Figs. 3 and 7). This excursion has also been identified in the Adda-3 borehole (North Sea) and recently defined as the *conica* Event by Perdiou et al. (2015).

5.3. Duration of the LCE

In the Geological Time Scale 2012 (Gradstein et al., 2012), the duration from the FO of *Uniplanarius sissinghii* to the LO of *B. parca constricta* is proposed as 5.59 Myr. The uncertainty of the age of the two bioevents is calculated using a Compound Poisson Gamma law, applied to the problem of time-scale uncertainty (Haslett and Parnell, 2008; De Vleeschouwer and Parnell, 2014; Martinez and Dera, 2015, see supplementary information). The age uncertainty (2σ) of the FO of *U. sissinghii* is assessed as 0.54 Myr, and the age uncertainty (2σ) of the LO of *B. p. constricta* as 0.78 Myr. The duration from the FO of *U. sissinghii* to the LO of *B. p. constricta* with error margins is thus 5.59 ± 1.24 Myr (Table S3). In the Tercis-les-Bains section, the thickness between these two bioevents is 115.08 m, equivalent to an average sedimentation rate of 20.59 m/Myr, ranging from 16.65 to 26.95 m/Myr within the error margins. The 8.6-m wavelength, the highest-amplitude cycle in the $\delta^{13}C$ data (Fig. 5C), would thus correspond to an average period of 0.42 ± 0.1 Myr (Table S3), which is close to the period of the 405-kyr eccentricity (Laskar et al., 2004, 2011). The filtered signal on the band of 5–8 m allows the Tercis-les-Bains section to be divided into sequences of 405 kyr (Fig. 5B). The long-eccentricity cycle (405 kyr) identified at Tercis-les-Bains was also recognized using $CaCO_3$ data in the Lägerdorf–Kronsmoor section (northern Germany; Voigt and Schönfeld, 2010), from sediment gray level variations in the ODP Hole 762C (Exmouth Plateau; Thibault et al., 2012b) and in bulk carbonate $\delta^{13}C$ in the Bottaccione section (central Italy; Sprovieri et al., 2013).

Based on the 405-kyr sequences identified in the interval that spans the carbon–isotope negative shift (Figs. 5, 7), a total duration from the base of the pre-LCE to the top of the LCE is estimated as 1.3 Myr at Tercis-les-Bains. In the Lägerdorf–Kronsmoor record, the LCE as defined by Voigt et al. (2010) spans approximately two and a half 405-kyr cycles (UCa10, UCa9, and half of UCa8) and thus corresponds to a duration of *ca.* 1 Myr, while pre-LCE excursions span Uca7 and the upper half of UCa6 (Fig. 7). Here, we have attempted a correlation of 405-kyr eccentricity cycles identified from the $\delta^{13}C$ of Tercis-les-Bains to the 405-kyr eccentricity identified from the $CaCO_3$ of Lägerdorf–Kronsmoor (Fig. 7). This attempt is constrained by the correlation of carbon isotope events between the two sections, and in particular the *conica* Event, the pre-LCE excursions, the LCE and the CMBE (Fig. 7). From this correlation, it appears that several 405-kyr cycles are lacking at Tercis-les-Bains, supporting the inference that this section was affected by some short-term hiatuses, notably at the bottom and at the top of the LCE interval. However, the duration of the LCE appears rather similar at Tercis-les-Bains, spanning 800 to 900 kyr, while the pre-LCE spans another 400 kyr. Thus, the duration of the large perturbation of the carbon cycle affecting the Campanian, including both the pre-LCE and LCE, is estimated as *ca.* 1.3 Myr.

5.4. Relationship between clay mineralogy and $\delta^{13}C$

The clay mineral assemblages measured at Tercis-les-Bains and at Poigny are dominantly composed of smectite. This feature has been commonly observed in the Late Cretaceous clay sedimentation and attributed to hot semi-arid climatic conditions, high sea level, and volcanic activity (Chamley et al., 1990; Deconinck and Chamley, 1995; Jeans, 2006). Occasional detrital inputs are however prominent during the Campanian. A rise in detrital mineral content, including chlorite, illite, and kaolinite, is recorded in coincidence with the pre-LCE and LCE excursions (Fig. 3). At Poigny, the clay fraction of chalk shows an increase in detrital illite content at the expense of smectite from 111.5 to 61.5 m in depth (Deconinck et al., 2005; Fig. 4). Illite and chlorite are considered primary minerals originated from ancient rocks while kaolinite may be either reworked from the same detrital sources or from pedogenic blankets. As the three minerals fluctuate similarly, they probably have a common origin and their synchronous rise thus reflects increasing runoff. In that case, kaolinite cannot be taken as a good proxy of hydrolyzing conditions. This change in clay mineralogy starts within the pre-LCE interval and is fully expressed in the LCE interval. Perdiou et al. (2015) suggested that the pre-LCE interval corresponds to an amplification of the response of the carbon cycle to Milankovitch forcing prior to the LCE but did not discuss the main forcing environmental factors of these excursions. Here we show that, in both basins, the pre-LCE and LCE occurred during a period of increasing detrital inputs, which reflect enhanced erosion on continental massifs. Two hypotheses have been proposed to explain the illite input during the Late Campanian at Poigny: a climatic origin (cooling) or a tectonic episode (Riedel's Peine in the Paris Basin, Mortimore and Pomerol, 1997). More intensive erosion may also result from a sea-level fall. Eustatic variations indirectly affect the carbon cycle through changes in rates and sources of erosion. During the Campanian, sea-level changes have been correlated to $\delta^{13}C$ excursions (Jarvis et al., 2002, 2006). High sea level recorded during the Cretaceous led to the formation of many shelf seas and shallow environments. Such environments are associated with enhanced primary productivity (phytoplankton) and/or enhanced preservation of organic matter (OM) in anoxic environments. These conditions could have promoted OM burial, which may well explain the relationship between positive $\delta^{13}C$ excursions (SCBE and MCE) and transgressions (Jarvis et al., 2002, 2006). In contrast, negative $\delta^{13}C$ excursions during the Late Cretaceous have been associated to sea-level falls and, more specifically, the negative shift of the LCE has been associated with the *polyplocum* regression (Jarvis et al., 2002). Regression would have promoted erosion of the continents and the oxidation of OM by reworking continental and marine OM-rich levels (Jarvis et al., 2002, 2006; Voigt et al., 2012; Martinez and Dera, 2015), bringing isotopically light carbon to the oceans. It is therefore possible to propose a scenario for the LCE consistent with the observed isotopic and mineralogical data changes, considering that a drop in sea level was responsible for both a negative isotope excursion and a coeval detrital input. Further mineralogical and geochemical studies should be conducted on a wider scale to estimate the spatial extent of these changes.

5.5. Palaeotemperature trends

Bulk $\delta^{18}O$ values should be considered with caution, as the original signal can be easily altered by diagenesis. Calculations of temperature based on the equation of Anderson and Arthur (1983) using a $\delta^{18}O$ of seawater of −1‰ to account for the absence of a well-developed ice-sheet (Shackleton and Kennett, 1975) would yield values ranging from 27 °C at the base of the Campanian to 18 °C in the upper part of the Campanian at Poigny. These temperatures are lower than temperatures calculated by Linnert et al. (2014) from TEX_{86} data at the same latitude in subtropical marine environments, which probably indicates an offset of the bulk-rock $\delta^{18}O$ from original values during diagenesis. Nonetheless, temperature fluctuations can still be preserved in the trend of bulk-rock $\delta^{18}O$ if the studied series displays a homogeneous lithology (Jenkyns et al., 1994; Pellenard et al., 2014). As the Poigny borehole shows no major lithological change, the cooling trend potentially recorded here throughout the Campanian would be in agreement with the cooling of surface waters (Linnert et al., 2014) and bottom-waters (Friedrich et al., 2012) during this period.

5.6. Palaeoenvironmental scenario for the LCE

The additional Late Campanian isotopic and mineralogical data shown here offer new insights regarding the nature of the LCE. The increase in detrital flux in several sedimentary basins (Aquitaine Basin, Paris Basin, Umbria-Marches Basin, Saharan Platform) probably resulted from the intensification of continental erosion, and we estimate here a total duration of about 1.3 Myr for the large perturbation that comprises the LCE and pre-LCE. Geochemical data, notably the increase in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio recorded during the *R. calcarata* zone in the Postalm section (Wagreich et al., 2012), and during the LCE in the Lägerdorf–Kronsmoor section (McArthur et al., 1993), are also consistent with an intensification of continental weathering.

Higher levels of continental weathering can result from tectonic activity and/or sea-level changes. The Paris Basin experienced inversion processes during the Late Turonian (NE–SW compression), after an extensional period of subsidence (Albian to Turonian). The resulting deformation occurring during the Late Cretaceous (Guillocheau et al., 2000; Mansy et al., 2003) may have led to the observed stronger continental erosion. Otherwise, a global sea-level fall may have lowered base levels and enhanced erosion of continental areas as proposed by Jarvis et al. (2002, 2006) during the *polyplocum* event.

Continental erosion favored by newly exposed continental areas during the time interval spanned by the LCE would have ultimately led to consumption of atmospheric CO_2 through silicate weathering. The possible resulting decrease in the atmospheric pCO_2 could explain both the expression of the LCE and have contributed to the global cooling identified during the Campanian (Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014).

This scenario can actually be tested through a simple isotope mass balance calculation. The postulated intensification of continental weathering lasted about 1.3 Myr, as estimated here from the duration of the interval from pre-LCE to LCE (*i.e.*, the interval of significant change in clay mineralogy). It is assumed here that the *ca.* 1.0‰ negative carbon isotope excursion recorded in the carbonate rocks was caused by a significant increase in continental weathering and by the oxidation of OM (Kump, 1991; Kump and Arthur, 1999; Jarvis et al., 2002, 2006). We have adapted here the simple model of Kump and Arthur (1999), with initial (pre-LCE) steady-state atmospheric pCO_2 estimated at 1200 ppmv (Hong and Lee, 2012), and isotopic composition of oceanic carbonates ($\delta^{13}C_{carb}$) estimated at +2.2‰. The more intense mid-ocean-ridge spreading of the Late Cretaceous leads us to increase the volcanic and metamorphic input of carbon by 30% (with regard to Phanerozoic average values proposed by Kump and Arthur, 1999). To reproduce the average 1.0‰ negative excursion of the LCE observed at Tercis-les-Bains and Poigny, the continental erosion needs to be multiplied by 1.5. As a consequence, total carbon burial would have increased by 50%.

In such a scenario, the increase in continental weathering significantly affects atmospheric pCO_2, which shows a rapid decrease from 1200 ppm to ~660 ppm. This drop in the atmospheric pCO_2 may have induced a cooling after the LCE, which is consistent with the isotopic data from the El Kef section (Tunisia; Jarvis et al., supplementary material, 2002) and from the Shuqualak–Evans borehole (Mississipi, USA, Linnert et al., 2014). This mechanism may explain the cooling phase observed in the Late Campanian–Maastrichtian (Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014).

6. Conclusions

The integrated use of data from clay mineralogy and stable isotope geochemistry (^{18}O, ^{13}C) reveals that a significant increase in detrital inputs of illite and/or chlorite and kaolinite occurred in the Paris and Aquitaine basins during the time interval spanning the $\delta^{13}C$ pre-LCE and LCE. This finding argues for the intensification of the hydrological cycle and/or of continental erosion at that time.

Based on cyclostratigraphic analyses performed on the $\delta^{13}C$ of the Tercis-les-Bains section, the duration of the interval from the start of pre-LCE to LCE is estimated as *ca.* 1.3 Myr at least. The duration of LCE *sensu stricto* is estimated here as 0.8–0.9 Myr.

The more intense weathering of continental areas during the LCE was favored by a vast exposure of continents *via* the post-Turonian tectonic activity and enhanced by the *polyplocum* regression. Intense weathering is probably responsible for a pCO_2 decrease, which would have contributed to a global cooling in the Late Campanian.

Acknowledgments

We thank Tercis-les-Bains town council for providing access to the quarry and Dr. C. Robin (University of Rennes) for providing access to the Poigny borehole. The constructive reviews by two anonymous reviewers and by the editor, Pr. T.J. Algeo, have greatly contributed to the study. We also thank them and Dr. C. Chateau-Smith for helpful suggestions about English usage. This work forms part of the Anox-Sea and ASTS-CM (Astronomical Time Scale for the Cenozoic and Mesozoic Era) projects, both of which are funded by the French National Agency for Research (ANR).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.01.040.

References

Algeo, T.J., Meyers, P.A., Robinson, R.S., Rowe, H., Jiang, G.Q., 2014. Icehouse–greenhouse variations in marine denitrification. Biogeosciences 11 (4), 1273–1295.
Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course, 10. Tulsa, pp. 1–151.
Auclair, A.-C., Joachimski, M.M., Lécuyer, C., 2003. Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (brachiopoda). Chem. Geol. 202, 59–78.
Barrera, E., 1994. Global environmental changes preceding the Cretaceous–Tertiary boundary: early–late Maastrichtian transition. Geology 22, 877–880.
Barrera, E., Savin, S.M., 1999. Evolution of Campanian–Maastrichtian marine climates and oceans. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 332, 245–282.
Barrera, E., Savin, S.M., Thomas, E., Jones, C.E., 1997. Evidence for thermohaline-circulation reversals controlled by sea-level change in the latest Cretaceous. Geology 25, 715–718.
Berthou, P.Y., Odin, G.S., Antonescu, E., Villain, J.M., 2001. Chapitre B1b. Microfaciès des sédiments du Campanien et du Maastrichtien de Tercis-les-Bains (Landes, France). In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 113–119.

Bilotte, M., Odin, G.S., Vrielynck, B., 2001. Chapter A4 geology and late cretaceous palaeogeography of the geological site at Tercis-les-Bains (Landes, France). In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 47–59.
Blakey, R.C., 2008. Gondwana paleogeography from assembly to breakup—a 500 m.y. odyssey. In: Fielding, C.R., Frank, T.D., Isbell, J.L. (Eds.), Resolving the Late Paleozoic Ice Age in Time and Space. Geological Society of America Special Paper 441, pp. 1–28.
Brunet, M.-F., Le Pichon, X., 1982. Subsidence of the Paris Basin. J. Geophys. Res. 87 (10), 8547–8560.
Chamley, H., Maillot, H., Duée, G., Robert, C., 1984. Paleoenvironmental history of the Walvis Ridge at the Cretaceous–Tertiary transition, from mineralogical and geochemical investigations. Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj. 74, 685–695.
Chamley, H., Deconinck, J.-F., Millot, G., 1990. Sur l'abondance des minéraux smectitiques dans les sédiments marins communs déposés lors des périodes de haut niveau marin du Jurassique supérieur au Paléogène. Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Tome 311, Série II, pp. 1529–1536.
Clarke, L.J., Jenkyns, H.C., 1999. New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere. Geology 27, 699–702.
Deconinck, J.-F., 1992. Sédimentologie des argiles dans le Jurassique-Crétacé d'Europe occidentale et du Maroc. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR). Université de, Lille 248 pages.
Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1995. Diversity of smectite origins in Late Cretaceous sediments: example of chalks from northern France. Clay Miner. 30 (4), 365–380.
Deconinck, J.-F., Amédro, F., Baudin, F., Godet, A., Pellenard, P., Robaszynski, F., Zimmerlin, I., 2005. Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian–Campanian chalks from the east of the Paris Basin. Cretac. Res. 26, 171–179.
De Vleeschouwer, D., Parnell, A.C., 2014. Reducing time-scale uncertainty for the Devonian by integrating astrochronology and Bayesian statistics. Geology 42 (6), 491–494.
Dewey, J.F., Pitman, W.C., Ryan, W.B.F., Bonnin, J., 1973. Plate tectonics and the evolution of the Alpine system. Geol. Soc. Am. Bull. 84 (10), 3137–3180.
Friedrich, O., Herrle, P.A., Wilson, M.J., Cooper, J., Erbacher, J., Hemleben, C., 2009. Early Maastrichtian carbon cycle perturbation and cooling event: implications from the South Atlantic Ocean. Paleoceanography 24 (2), 1–14.
Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of Middle to Late Cretaceous oceans—a 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. Geology 40, 107–110.
Gardin, S., Odin, G.S., Bonnemaison, M., Melinte, M., Monechi, S., von Salis, K., 2001. Chapter C3e results of the cooperative study on the calcareous nannofossils across the Campanian–Maastrichtian boundary at Tercis-les-Bains (Landes, France). In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 293–309.
Gardin, S., Galbrun, B., Thibault, N., Coccioni, R., Silva, I.P., 2012. Bio-magnetochronology for the upper Campanian–Maastrichtian from the Gubbio area, Italy: new results from the Contessa Highway and Bottaccione sections. Newsl. Stratigr. 45, 75–103.
Gillikin, D.P., Lorrain, A., Bouillon, S., Willenz, P., Dehairs, F., 2006. Stable carbon isotopic composition of *Mytilus edulis* shells: relation to metabolism, salinity, salinity, $\delta^{13}C_{DIC}$ and phytoplankton. Org. Geochem. 37, 1371–1382.
Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M., 2012. The Geologic Time Scale 2012. 2. Elsevier BV, Amsterdam, The Netherlands 1176 pages.
Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodynamica Acta 13, 189–245.
Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. Science 235, 1156–1167.
Haslett, J., Parnell, A., 2008. A simple monotone process with application to radiocarbon-dated depth chronologies. Appl. Stat. 57 (4), 399–418.
Hong, S.K., Lee, Y.I., 2012. Evaluation of atmospheric carbon dioxide concentrations during the Cretaceous. Earth Planet. Sci. Lett. 327-328, 23–28.
Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., 1995. Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. Geol. Soc. Am. Bull. 107, 1164–1191.
Inoue, A., Bouchet, A., Velde, B., Meunier, A., 1989. Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. Clay Clay Miner. 37 (3), 227–234.
Jarvis, I., Mabrouk, A., Moody, R.T., de Cabrera, S., 2002. Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 188, 215–248.
Jarvis, I., Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2006. Secular variation in late cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}C$ carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma). Geol. Mag. 143, 561–608.
Jeans, C.V., 2006. Clay mineralogy of the cretaceous strata of the British Isles. Clay Miner. 41, 47–150.
Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M., 1994. Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. Geol. Mag. 131, 1–34.
Jung, C., Voigt, S., Friedrich, O., 2012. High-resolution carbon–isotope stratigraphy across the Campanian–Maastrichtian boundary at Shatsky Rise (tropical Pacific). Cretac. Res. 37, 177–185.
Kirby, M.X., Soniat, T.M., Spero, H.J., 1998. Stable isotope sclerochronology of Pleistocene and recent oyster shells (*Crassostrea virginica*). PALAIOS 13, 560–569.
Kump, L.R., 1991. Interpreting carbon–isotope excursions: strangelove oceans. Geology 19, 299–302.
Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon–isotope excursions: carbonates and organic matter. Chem. Geol. 161, 181–198.
Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. Astron. Astrophys. 428, 261–285.
Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H., 2011. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. Astron. Astrophys. 532, 1–17.
Lasseur, E., 2007. La Craie du Bassin de Paris (Cénomanien-Campanien, Crétacé supérieur). Sédimentologie de faciès, stratigraphie séquentielle et géométrie 3D. Unpublished PhD Université Rennes 1, 409 pages.
Le Callonnec, L., Renard, M., Pomerol, B., Janodet, C., Caspard, E., 2000. Données géochimiques préliminaires sur la série Cénomano-campanienne des forages 701 et 702 du programme Craie 700. Bull. Inf. Géol. Bassin Paris 37 (2), 112–119.
Lewy, Z., Odin, G.S., 2001. Chapter B2d magnetostratigraphy across the Campanian–Maastrichtian boundary at Tercis-les-Bains in comparison with northern Germany, the Apennines (Central Italy) and North America; biostratigraphical and geochronological constraints. In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 175–183.
Li, L., Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., 2000. Late Cretaceous sea-level changes in Tunisia: a multi-disciplinary approach. J. Geol. Soc. 157, 447–458.
Linnert, C., Robinson, S.A., Lees, J.A., Bown, P.R., Pérez-Rodríguez, I., Petrizzo, M.R., Falzoni, F., Littler, K., Arz, J.A., Russell, E.E., 2014. Evidence for global cooling in the Late Cretaceous. Commun. 5, 1–7.
Mansy, J.-L., Manby, G.M., Averbuch, O., Everaerts, M., Bergerat, F., Van Vliet-Lanoe, B., Lamarche, J., Vandycke, S., 2003. Dynamics and inversion of the Mesozoic Basin of the Weald–Boulonnais area: role of basement reactivation. Tectonophysics 373 (1), 161–179.
Martinez, M., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 376, 91–102.
Martinez, M., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., Reboulet, S., 2015. Astrochronology of the Valanginian-Hauterivian stages (Early Cretaceous): chronological relationships between the Paraná–Etendeka large igneous province, the Weissert and the Faraoni events. Glob. Planet. Chang. 131, 158–173.
Martinez, M., Dera, G., 2015. Orbital pacing of carbon fluxes by a ~9-My eccentricity cycle during the Mesozoic. Proc. Natl. Acad. Sci. 112 (41), 12604–12609. http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1419946112.
McArthur, J.M., Thirlwall, M.F., Chen, M., Gale, A.S., Kennedy, W.J., 1993. Strontium isotope stratigraphy in the Late Cretaceous: numerical calibration of the Sr isotope curve and intercontinental correlation for the Campanian. Paleoceanography 8 (6), 859–873.
McConnaughey, T.A., 1989a. ^{13}C and ^{18}O disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns Geochim. Cosmochim. Acta 53, 151–162.
McConnaughey, T.A., 1989b. ^{13}C and ^{18}O disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 163–171.
McConnaughey, T.A., Burdett, J., Whelan, J.F., Paul, C.K., 1997. Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 611–622.
Mégnien, C., Hanot, F., 2000. Programme craie 700: Deux forages scientifiques profonds pour étudier les phénomènes diagénétiques de grande ampleur dans la craie du Bassin de Paris. Bull. Inf. Géol. Bassin Paris 37 (2), 3–7.
Melinte, M., Odin, G.S., 2001. Chapter C3d Optical study of the calcareous nannofossils from Tercis-les-Bains (Landes, France) across the Campanian–Maastrichtian boundary. In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 285–292.
Meyers, S.R., 2012. Seeing red in cyclic stratigraphy: spectral noise estimation for astrochronology. Paleoceanography 27, PA3228.
Meyers, S.R., 2014. astrochron: An R Package for Astrochronology. http://cran.r-project.org/package=astrochron.
Mettraux, M., Homewood, P., Schwab, A., Guillocheau, F., 1999. Sedimentology and accommodation cycles of Paris Basin Campanian Chalk: the key to high-resolution stratigraphy and seismic signature. Special Publications of SEPM, pp. 317–334.
Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. second ed. Oxford University Press, Oxford; New York (378 pages).
Mortimore, R., Pomerol, B., 1997. Upper Cretaceous tectonic phases and end Cretaceous inversion in the Chalk of the Anglo-Paris Basin. Proc. Geol. Assoc. 108, 231–255.
Odin, G.S., 2001. Chapter B1a Descriptive lithostratigraphy of the Campanian–Maastrichtian succession at Tercis-les-Bains (SW France). In: Odin, G.S. (Ed.), Developments in Palaeontology and Stratigraphy, the Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Elsevier, Amsterdam, pp. 85–112.
Odin, G.S., Amorosi, A., 2001. Chapter B1c interpretative reading of the Campanian–Maastrichtian deposits at Tercis-les-Bains: sedimentary breaks, rhythms, accumulation rate, sequences. In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 120–133.
Odin, G.S., Lamaurelle, M.A., 2001. The global Campanian–Maastrichtian stage boundary. Episodes 24, 229–238.
Odin, G.S., Arz, J.A., Caron, M., Ion, J., Molina, E., 2001a. Chapter C5d Campanian–Maastrichtian planktonic foraminifera at Tercis-les-Bains (Landes, France); synthetic view and potential for global correlation. In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and

Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 379–395.
Odin, G.S., Courville, P., Machalski, M., Cobban, W.A., 2001b. Chapter D4g the Campanian–Maastrichtian ammonite fauna from Tercis-les-Bains (Landes, France); a synthetic view. In: Odin, G.S. (Ed.), The Campanian–Maastrichtian Stage Boundary Characterisation at Tercis-les-Bains (France) and Correlation with Europe and Other Continents. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, pp. 550–567.
Pellenard, P., Deconinck, J.-F., 2006. Mineralogical variability of Callovo–Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. Compt. Rendus Geosci. 338 (12), 854–866.
Pellenard, P., Tramoy, R., Pucéat, E., Huret, E., Martinez, M., Bruneau, L., Thierry, J., 2014. Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle–Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France). Mar. Pet. Geol. 53, 30–43.
Perdiou, A., Thibault, N., Anderskouv, K., van Buchem, F., Buijs, G.J.A., Bjerrum, C.J., 2015. Orbital calibration of the late Campanian carbon isotope event in the North Sea. J. Geol. Soc. Lond. http://dx.doi.org/10.1144/jgs2015-120 (in press).
Petschick, R., 2000. MacDiff Ver. 4.2.3. Manual Geologisch-Palaontologisches Institute Johann Wolfgang Goethe Universitat Frankfurt Main senckenberganlage. pp. 32–34.
Philip, J., Floquet, M., 2000. Early Campanian (83–80.5 Ma) Coord. In: Crasquin, S. (Ed.), Atlas Peri-Tethys, Palaeogeographic maps. Explanatory notes. Commission for the Geological Map of the World (CCGM/CCMW), Paris, pp. 145–152.
Pucéat, E., Lécuyer, C., Reisberg, L., 2005. Neodymium isotope evolution of NW Tethyan Upper Ocean waters throughout the Cretaceous. Earth Planet. Sci. Lett. 236, 705–720.
Robaszynski, F., Gonzáles Donoso, J.M., Linares, D., Amédro, F., Caron, M., Dupuis, C., Dhondt, A.V., Gartner, S., 2000. Le Crétacé Supérieur de la région de Kalaat Senan, Tunisie centrale. Litho- Biostratigraphie intégrée: Zone d'ammonites, de foraminifères planctoniques et de nannofossiles du Turonien Supérieur au Maastrichtien. Bulletin des Centres de Recherches Elf-Aquitaine Exploration-Production 22 (2), pp. 35–490.
Robaszynski, F., Pomerol, B., Masure, E., Bellier, J.-P., Deconinck, J.-F., 2005. Stratigraphy and stage boundaries in reference sections of the Upper Cretaceous Chalk in the east of the Paris Basin: the "Craie 700" Provins boreholes. Cretac. Res. 26, 157–169.
Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool. AAPG Bull. 64 (1), 67–87.
Shackleton, N.J., Kennett, J.P., 1975. Late Cenozoic oxygen and carbon isotopic changes at DSDP Site 284: implications for glacial history of the Northern Hemisphere and Antarctica. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 29:801–7. US Government Printing Office, Washington, DC, pp. 801–807.
Smith, A.G., 1971. Alpine deformation and the oceanic areas of the Tethys, Mediterranean, and Atlantic. Geol. Soc. Am. Bull. 82 (8), 2039–2070.
Środoń, J., 2009. Quantification of illite and smectite and their layer charges in sandstones and shales from shallow burial depth. Clay Miner. 44, 421–434. http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2009.044.4.421.
Sprovieri, M., Sabatino, N., Pelosi, N., Batenburg, S.J., Coccioni, R., Iavarone, M., Mazzola, S., 2013. Late cretaceous orbitally-paced carbon isotope stratigraphy from the Bottaccione Gorge (Italy). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 379–380, 81–94. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.04.006.
Taner, M.T., 2003. Attributes Revisited. Technical Publication, Rock Solid Images, Inc., Houston, Texas. URL: http://www.rocksolidimages.com/pdf/attrib_revisited.htm.
Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N., Schiøler, P., Minoletti, F., Galbrun, B., Lauridsen, B.W., Sheldon, E., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2012a. Upper Campanian–Maastrichtian nannofossil biostratigraphy and high-resolution carbon–isotope stratigraphy of the Danish Basin: towards a standard $\delta^{13}C$ curve for the Boreal Realm. Cretac. Res. 33, 72–90.
Thibault, N., Husson, D., Harlou, R., Gardin, S., Galbrun, B., Huret, E., Minoletti, F., 2012b. Astronomical calibration of upper Campanian–Maastrichtian carbon isotope events and calcareous plankton biostratigraphy in the Indian Ocean (ODP Hole 762C): implication for the age of the Campanian–Maastrichtian boundary. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 337-338, 52–71.
Thibault, N., Jelby, M.E., Anderskouv, K., Bjerager, M., Surlyk, F., 2015. Upper Campanian–Maastrichtian chronostratigraphy of the Skælskør-1 core (eastern Sjælland, Danish Basin): correlation at the basin and global scale and paleoclimatic changes. Lethaia http://dx.doi.org/10.1111/let.12128.
Thomson, D.J., 1982. Spectrum estimation and harmonic-analysis. Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) 70, pp. 1055–1096.
Thomson, D.J., 1990. Quadratic-inverse spectrum estimates—applications to paleoclimatology. Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering, the Royal Society 332, pp. 539–597.
Voigt, S., Friedrich, O., Norris, R., Schönfeld, J., 2010. Campanian–Maastrichtian carbon isotope stratigraphy: shelf-ocean correlation between the European shelf sea and the tropical Pacific Ocean. Newsl. Stratigr. 44, 57–72.
Voigt, S., Schönfeld, J., 2010. Cyclostratigraphy of the reference section for the Cretaceous white chalk of northern Germany, Lägerdorf–Kronsmoor: a Late Campanian–Early Maastrichtian orbital time scale. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 287, 67–80.
Voigt, S., Gale, A.S., Jung, C., Jenkyns, H.C., 2012. Global correlation of upper Campanian–Maastrichtian successions using carbon–isotope stratigraphy: development of a new Maastrichtian timescale. Newsl. Stratigr. 45, 25–53.
Wagreich, M., Hohenegger, J., Neuhuber, S., 2012. Nannofossil biostratigraphy, strontium and carbon isotope stratigraphy, cyclostratigraphy and an astronomically calibrated duration of the Late Campanian *Radotruncana calcarata* zone. Cretac. Res. 38, 80–96.
Walaszczyk, I., Cobban, W.A., Odin, G.S., 2002. The inoceramid succession across the Campanian–Maastrichtian boundary. Bull. Geol. Soc. Den. 49, 53–60.
Wendler, I., 2013. A critical evaluation of carbon isotope stratigraphy and biostratigraphic implications for late cretaceous global correlation. Earth Sci. Rev. 126, 116–146. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.08.003.
Wenzel, B., Lécuyer, C., Joachimski, M., 2000. Comparing oxygen isotope records of Silurian calcite and phosphate—$\delta^{18}O$ compositions of brachiopods and conodonts. Geochimi. Cosmochimi. Acta 64 (11), 1859–1872.

Global and Planetary Change 149 (2017) 139–152

Contents lists available at ScienceDirect

Global and Planetary Change

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gloplacha

Climatic and palaeoceanographic changes during the Pliensbachian (Early Jurassic) inferred from clay mineralogy and stable isotope (C-O) geochemistry (NW Europe)

Cédric Bougeault [a,*], Pierre Pellenard [a], Jean-François Deconinck [a], Stephen P. Hesselbo [b], Jean-Louis Dommergues [a], Ludovic Bruneau [a], Théophile Cocquerez [a], Rémi Laffont [a], Emilia Huret [c], Nicolas Thibault [d]

[a] UMR CNRS 6282 Biogéosciences, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 6 Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France
[b] Camborne School of Mines, and Environment and Sustainability Institute, University of Exeter, Penryn Campus, Penryn TR10 9EZ, UK
[c] ANDRA, Parc de la Croix-Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France
[d] Department of Geosciences and Natural Resource Management, University of Copenhagen, Øster Voldgade 10, DK-1350 Københavns K., Denmark

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 October 2016
Received in revised form 9 December 2016
Accepted 9 January 2017
Available online 17 January 2017

Keywords:
Early Jurassic
Pliensbachian
Runoff
Clay minerals
Stable isotope
Glacio-eustasy

ABSTRACT

The Early Jurassic was broadly a greenhouse climate period that was punctuated by short warm and cold climatic events, positive and negative excursions of carbon isotopes, and episodes of enhanced organic matter burial. Clay minerals from Pliensbachian sediments recovered from two boreholes in the Paris Basin, are used here as proxies of detrital supplies, runoff conditions, and palaeoceanographic changes. The combined use of these minerals with stable isotope data (C-O) from bulk carbonates and organic matter allows palaeoclimatic reconstructions to be refined for the Pliensbachian. Kaolinite/illite ratio is discussed as a reliable proxy of the hydrological cycle and runoff from landmasses. Three periods of enhanced runoff are recognised within the Pliensbachian. The first one at the Sinemurian-Pliensbachian transition shows a significant increase of kaolinite concomitant with the negative carbon isotope excursion at the so-called Sinemurian Pliensbachian Boundary Event (SPBE). The Early/Late Pliensbachian transition was also characterised by more humid conditions. This warm interval is associated with a major change in oceanic circulation during the Davoei Zone, likely triggered by sea-level rise; the newly created palaeogeography, notably the flooding of the London-Brabant Massif, allowed boreal detrital supplies, including kaolinite and chlorite, to be exported to the Paris Basin. The last event of enhanced runoff occurred during the late Pliensbachian (Subnodosus Subzone of the Margaritatus Zone), which occurred also during a warm period, favouring organic matter production and preservation. Our study highlights the major role of the London Brabant Massif in influencing oceanic circulation of the NW European area, as a topographic barrier (emerged lands) during periods of lowstand sea-level and its flooding during period of high sea-level. This massif was the unique source of smectite in the Paris Basin. Two episodes of smectite-rich sedimentation ('smectite events'), coincide with regressive intervals, indicating emersion of the London Brabant Massif and thus suggesting that an amplitude of sea-level change high enough to be linked to glacio-eustasy. This mechanism is consistent with sedimentological and geochemical evidences of continental ice growth notably during the Latest Pliensbachian (Spinatum Zone), and possibly during the Early Pliensbachian (late Jamesoni/early Ibex Zones).

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Early Jurassic was a period of major environmental and biological changes contemporaneous with the break-up of Pangaea and intense volcanic phases linked to the CAMP (Central Atlantic Magmatic Province) and the Karoo-Ferrar large igneous provinces (Little and Benton, 1995; Wignall, 2001; Wignall et al., 2005; Jourdan et al., 2008; Schaltegger et al., 2008; Dera et al., 2011a; Guex et al., 2016). During the Early Toarcian, prominent organic matter (OM) accumulations in marine sediments, associated with anoxic conditions, were recorded in many parts of the world, defining the well-known and extensively studied Toarcian Oceanic Anoxic Event (T-OAE). A remarkable positive shift of the $\delta^{13}C$ values was triggered by OM storage in oceanic sediments (Jenkyns, 1988, 2010; Al-Suwaidi et al., 2010; Suan et al., 2011; Izumi et al., 2012; Krencker et al., 2014). Within this

* Corresponding author.
E-mail address: cedric.bougeault@u-bourgogne.fr (C. Bougeault).

http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.01.005
0921-8181/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

positive carbon isotope excursion a strong negative carbon isotopic excursion (CIE) of −7‰ in average amplitude has been recognised in terrestrial organic matter and in marine sediments (Hesselbo et al., 2000; Schouten et al., 2000; Kemp et al., 2005; Van de Schootbrugge et al., 2005; Hesselbo et al., 2007; Hesselbo and Pieńkowski, 2011). Intense volcanic activity from the Karoo-Ferrar magmatic province coupled with an increase of runoff conditions and temperature triggering oceanic methane injection and consequently light carbon release is a prominent suggestion to explain this negative excursion (Hesselbo et al., 2000; Hesselbo et al., 2007; Suan et al., 2011; Hermoso and Pellenard, 2014). New data from the Pliensbachian interval show that two other excursions in the $\delta^{13}C$ biogenic carbonate and organic matter content occurred: 1) a negative excursion (−2‰) at the Sinemurian-Pliensbachian boundary, namely the Sinemurian-Pliensbachian Boundary Event (SPBE) 2) a positive excursion (+2‰) during the Late Pliensbachian corresponding to the Late Pliensbachian Event (Korte and Hesselbo, 2011; Silva et al., 2011; Franceschi et al., 2014; Silva and Duarte, 2015; Gómez et al., 2016; Peti et al., submitted). Most of these events are coeval with variations of seawater temperatures calculated from $\delta^{18}O$ values of bulk carbonate and calcified organisms. Warm periods occurred during the Late Sinemurian and the Early-Late Pliensbachian transition (e.g. Ibex to early Margaritatus Zones; Korte and Hesselbo, 2011; Silva and Duarte, 2015; Martinez and Dera, 2015; Gómez et al., 2016), while a cooler phase was recognised during the Late Pliensbachian mainly on the basis of $\delta^{18}O$ data measured from belemnite rostra (Rosales et al., 2004; Dera et al., 2009b; Korte and Hesselbo, 2011; Martinez and Dera, 2015; Gómez et al., 2016), brachiopods and bivalves shells (Suan et al., 2010; Korte and Hesselbo, 2011) and from sedimentological and palynological evidences (Price, 1999; Suan et al., 2011). Together with available $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ data, clay minerals could be used as an informative palaeoclimatic proxy, especially to better constrain continental weathering and humidity/aridity variations (Robert and Kennett, 1994; Vanderaveroet et al., 1999; Ruffell et al., 2002; Pellenard et al., 2014). The kaolinite/illite ratio is considered to be a reliable proxy of humid conditions during the Jurassic (Chamley, 1989; Hallam et al., 1991; Pellenard and Deconinck, 2006; Raucsik and Varga, 2008; Dera et al., 2009a; Hesselbo et al., 2009; Hermoso and Pellenard, 2014; Pellenard et al., 2014). Kaolinite contents have been used to build long-term palaeohumidity curves for the Pliensbachian-Toarcian interval (Dera et al., 2009a). At the scale of the Tethyan domain, global enrichments of kaolinite during the Davoei Zone and during the early Toarcian (Falciferum to Bifrons Zones) were interpreted as periods of enhanced runoff on landmasses, while decreasing proportions of this mineral during the late Pliensbachian, suggested a colder and drier period, in agreement with the $\delta^{18}O$ fluctuations (Dera et al., 2009a, b, 2011a; Martinez and Dera, 2015; Gómez et al., 2016). In more detail, a significant and brief increase of kaolinite was also identified at the base of the Serpentinum Zone, synchronous with the negative shifts in carbon isotopes ($\delta^{13}C_{org}$ and $\delta^{13}C_{carb}$), and associated with an increase of temperature measured from the $\delta^{18}O$ bulk carbonate (Hermoso and Pellenard, 2014). Again, the enrichment of kaolinite supports enhanced runoff and continental weathering during a brief warming episode and the reliability of clay minerals as sensitive climate proxies.

Despite these relationships between clay mineralogy and geochemical proxies in the late Pliensbachian and Toarcian, links between $\delta^{13}C$ disruption, sea temperature change, and kaolinite enrichment still remain poorly described in the remaining Lower Jurassic. In the present study, we cover the entire Pliensbachian stage through a high-resolution analysis of clay mineralogy and carbon and oxygen isotopes in multiple sections from the NW European domain well-constrained by ammonites and/or calcareous nannofossils. Relationships between clay mineralogy, $\delta^{13}C$ excursions, and $\delta^{18}O$ fluctuations are carefully examined in order to decipher the role of the carbon cycle and temperature evolution on continental weathering changes. Palaeoceanographic changes, eustatic variations, and detrital sources, are also discussed in relation to palaeoclimate changes.

2. Geological setting

During the Early Jurassic, the NW Tethyan domain corresponded to the extension of the Tethys Ocean which was characterised by an archipelago, composed of large islands inherited from the Variscan orogeny surrounded by epicontinental seas (Thierry et al., 2000). The NW Tethyan domain was also connected to the Arctic Sea and the Panthalassa Ocean through the Viking and Hispanic corridors implying different water mass influences (Dera et al., 2009b). This domain is generally subdivided into two parts, with the Mediterranean area, and a NW European domain that includes the Paris and the Wessex basins where boreholes and sections analysed in this study are located (Fig. 1).

The Paris Basin is an intracratonic basin surrounded by four landmasses, namely the London-Brabant Massif to the north, the Armorican Massif to the west, the Central Massif to the south and the Bohemian Massif to the east. Located in the southern part of the Paris Basin, to the north of the Central Massif, the Sancerre borehole (Callovian to Carboniferous) was drilled during the "Géologie Profonde de la France" programme (Deep Geology of France, Lorenz et al., 1987). From the end of the Sinemurian to the Lower Pliensbachian, sediments are dominantly clayey limestone, while the Upper Pliensbachian is marked by claystone. The Pliensbachian-Toarcian boundary is characterised by some limestone beds. The Lower Toarcian strata comprise marl and organic-rich shale beds. Previous mineralogical and geochemical investigations were performed by Delavenna et al. (1989), Hermoso et al. (2009, 2012, 2013) and Hermoso and Pellenard (2014). From this core, 283 samples were analysed by X-ray diffraction.

The Montcornet borehole (A901 site) is located close to the Ardennes Massif in the northern part of the Paris Basin. Reaching 1100 m in depth, it was drilled by Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) from Turonian chalks to the Devonian basement. The Lower Pliensbachian is composed of marl and limestone beds with pyritised burrows and phosphate nodules in the upper part. The Upper Pliensbachian comprises marl and claystone with some diagenetic siderite-rich nodules and thin accumulations of bivalve shells interpreted as tempestites. The Pliensbachian-Toarcian boundary is poorly defined biostratigraphically, but likely corresponds to the occurrence of limestone beds, coeval with the "Grès Médioliasiques" Fm, recognised in the rest of the Paris Basin and interpreted as a regressive facies (Brigaud et al., 2014). The Toarcian is characterised by locally organic-rich and laminated shale. An abundant fauna including nektonic (ammonites and belemnites) and benthic organisms (bivalves, brachiopods, crinoids) occurs throughout the core. Previous analyses have been performed on biostratigraphy, magnetostratigraphy (Yang et al., 1996; Moreau et al., 2002) and mineralogy (Debrabant et al., 1992). 197 samples have been analysed for clay mineralogy and 213 samples for isotope geochemistry. In addition, 50 new specimens of ammonites have been collected to help refine the biostratigraphy.

Additional clay mineral data from two sections (Corbigny, South Paris Basin, France and Charmouth, Wessex Basin, U.K.) have been used for further comparisons (Fig. 1).

3. Materials and methods

3.1. Clay mineralogy

A total of 480 samples have been analysed using X-ray Diffraction (XRD). After a gentle crush, powdered samples were decarbonated with a 0.2 M HCl solution. The fraction below two microns (clay sized particles), was extracted with a syringe after decantation of the suspension during 1h35 following the Stokes law, and then centrifuged. Ammonia water was added to samples from Sancerre to help their

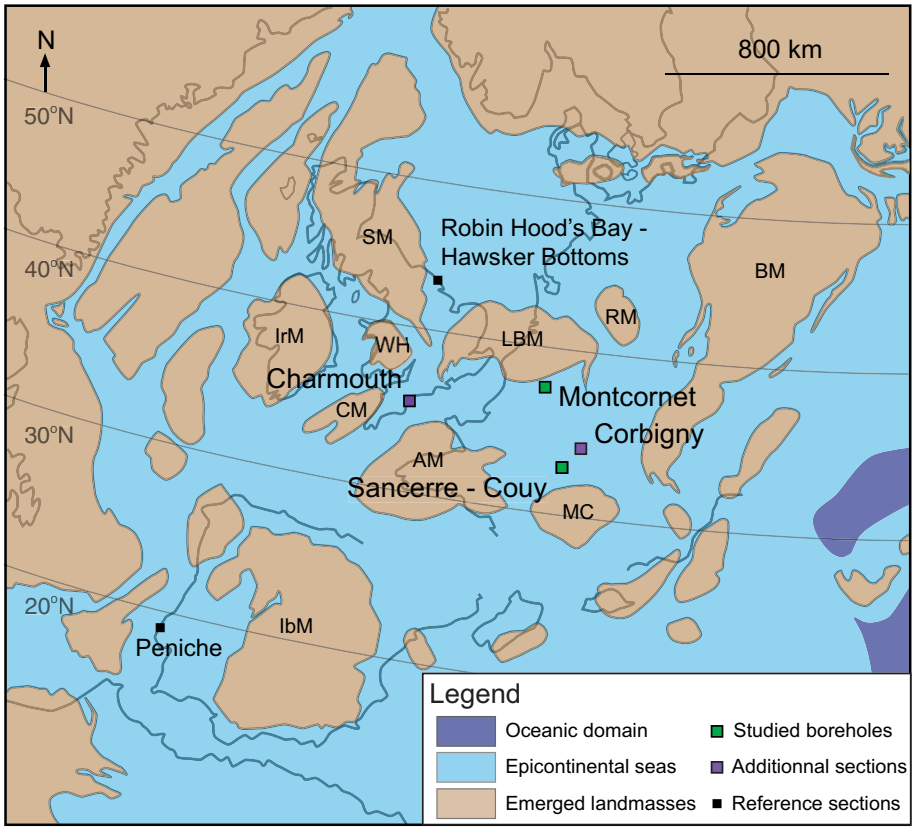


Fig. 1. Position of studied boreholes and outcrops on the Early Jurassic palaeomap (modified from Blakey's palaeomap: https://deeptimemaps.com/ and Thierry et al., 2000). Abbreviations: SM = Scottish Massif; IrM = Irish Massif; CM = Cornubian Massif; WH = Welsh High; LBM = London-Brabant Massif; RM = Rhenish Massif; BM = Bohemian Massif; MC = Massif Central; AM = Armorican Massif; IbM = Iberian Massif.

deflocculation as recommended by Holtzapffel (1985). Clay residue was then smeared on oriented glass slides and run in a Brucker D4 Endeavour diffractometer with CuKα radiations, LynxEye detector and Ni filter under 40 kV voltage and 25 mA intensity (Biogeosciences laboratory, University of Burgundy). Scanning from the goniometer ranges from 2.5° to 28° for each analysis. Three runs were performed for each sample to discriminate clay phases: 1) air-drying; 2) ethylene-glycol solvation; 3) heating at 490 °C, as recommended by Moore and Reynolds (1997). Clay minerals were identified using their main diffraction (d_{001}) peak and by comparing the three diffractograms obtained. Clay minerals identified are the following: R0 type illite-smectite mixed-layer (17 Å based on glycolated run condition) referred to smectite for the following sections; R1 type illite-smectite mixed-layer (around 11.5 Å on air-drying conditions and 13 Å after ethylene-glycol solvation); chlorite (14.2 Å, 7.1 Å, 4.7 Å and 3.54 Å peaks); illite (10 Å, 5 Å, 3.33 Å); kaolinite (7.18 Å and 3.58 Å peaks). Estimated proportions of each clay mineral were performed using the MacDiff 4.2.5 software (Petschick, 2000) on glycolated diffractograms. As the main (d_{001}) peak of kaolinite and the (d_{002}) peak of chlorite are overlapping, a deconvolution procedure was applied on the (d_{004}) peak area of chlorite (3.54 Å) and (d_{002}) peak area of kaolinite (3.57 Å) to estimate properly both minerals proportions using the 7.1 peak ($d_{001kaolinite} + d_{002chlorite}$). Chlorite percentage was calculated using the mean between (d_{001}) and (d_{002}) chlorite peak areas considering that chemical nature in chlorite impact the (d_{001})/(d_{002}) ratio (Moore and Reynolds, 1997). The K/I ratio based on (d_{001}) peak area of each minerals was systematically calculated. Scanning Electronic Microscope (SEM) observations were performed with a JEOL JSM 6400F Field Emission SEM (ARCEN platform of the LICB laboratory of the University of Burgundy).

3.2. Geochemical analyses

Isotope analyses on bulk carbonate oxygen and carbon ($\delta^{18}O_{Carb}$ and $\delta^{13}C_{Carb}$) were performed using a carbonate preparation device Kiel IV coupled with a Delta V Plus mass spectrometer (ThermoFisher) at the Biogeosciences laboratory (University of Burgundy). 130–900 μg of rock were cleaned with ethanol, finely powdered and dried at 50 °C for 12 h in a stove. Carbonates were reacted with purified orthophosphoric acid at 70 °C. Samples were calibrated to V-PDB using NBS-19. Replicates were regularly made to evaluate reproducibility which are respectively of 0.04‰ and 0.08‰ for $\delta^{13}C_{Carb}$ and $\delta^{18}O_{Carb}$.

3.3. Statistical analyses

The SiZer analysis (Significance of Zero crossings of smoothed estimates e.g. Marron and Chaudhuri, 1998) was used on the K/I ratio to define significant changes in kaolinite content. This method consists on the analysis of the derivative of a smoothed curve obtained from a kernel type regression using different levels of smoothing (noted h). SiZer method compiles derivative curves with their 95% confidence intervals. The morphology of the curves is analysed on the second derivative to identify wide patterns (bulge, hollow) and short patterns (peak) suggested from the biostratigraphic framework. Results are presented on a SiZer map indicating significant changes in the curve morphology of the investigated parameter. The abscissa characterises the level of smoothing (window size h in log scale) and the ordinate the depth. Long amplitude changes in the K/I ratio are detected on large window analysis (i.e. h = log (1)), whereas short amplitude changes are

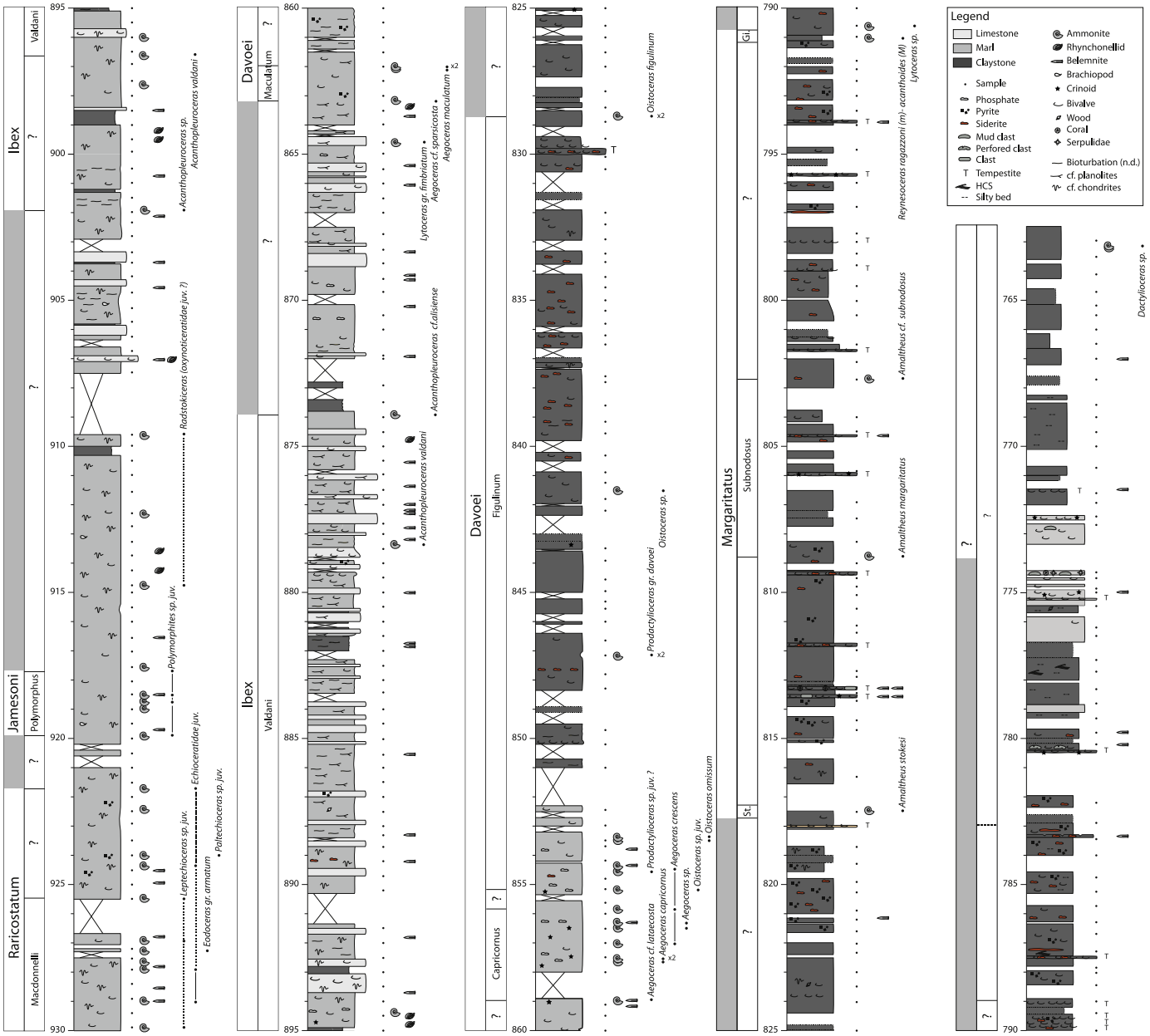


Fig. 2. Detailed lithology, sampling and ammonite biostratigraphy of the Montcornet borehole.

detected on short window analysis (i.e. $h = \log(0)$). Bulges are shown in red, hollows in blue. Grey surfaces are interpreted as not statistically significant.

4. Results

4.1. Biostratigraphic framework

The biostratigraphic framework has been recently revised at Sancerre (see Peti et al., 2017). At Montcornet, new investigations have been conducted to complete the study of Moreau et al. (2002). All ammonites' chronozones are recognised in the Pliensbachian stage except the Spinatum Zone. Ammonites and biozonation boundaries are precisely reported on Fig. 2 and synthetically reported on Figs. 3 and 4 (grey intervals are considered as intervals of uncertainties). The detail of identified ammonites and their biostratigraphic attribution are reported in the supplementary file (Suppl. Mat. Fig. 1).

4.2. Clay mineralogy

4.2.1. Sancerre borehole (South Paris Basin)

Clay mineral assemblages from the Sancerre borehole mainly comprise kaolinite (13–50%), illite (24–57%), R1 Type illite-smectite mixed-layer (IS R1; 13–29%) and chlorite (7–24%; Fig. 3). The main features are coeval variations between: 1) kaolinite and chlorite, and; 2) illite and IS R1. As a consequence, kaolinite and illite contents are inversely related, and these minerals also display the greatest variations, which exceed 20% throughout the series. Therefore, the K/I ratio can be used as a reliable proxy of mineralogical changes. Based on the K/I ratio and the associated SiZer map, two major changes are observed during: 1) the Davoei Zone (Lower Pliensbachian; interval Ⓐ on Fig. 3), and; 2) the Spinatum Zone (Late Pliensbachian; interval Ⓑ on Fig. 3). Minor changes are visible: 1) around the Sinemurian-Pliensbachian boundary (interval ① on Fig. 3), and; 2) during the Margaritatus Zone, where three cycles are observed within the Stokesi (interval ② on

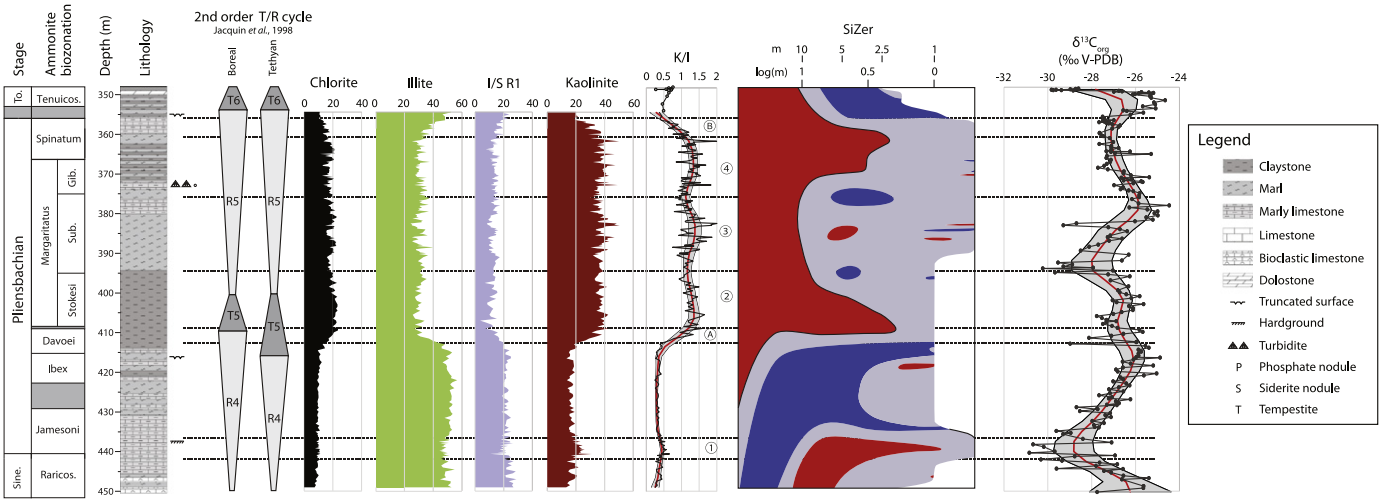


Fig. 3. Biostratigraphy, lithology, sequence stratigraphy, clay mineralogy, K/I (kaolinite/illite) ratio and associated SiZer map, $\delta^{13}C$ from organic matter, in the Sancerre borehole (Southern Paris Basin). Smoothed curves with their 95% confidence interval have been calculated using Kernel regressions for K/I ratio and $\delta^{13}C_{org}$. Ammonite zone and subzone abbreviations: Gib. = Gibbosus; Raricos. = Raricostatum; Sub. = Subnodosus; Tenuicos. = Tenuicostatum. Grey cases correspond to uncertainties in the biostratigraphic framework.

Fig. 3) Subnodosus (interval ③ on Fig. 3) and Gibbosus (interval ④ on Fig. 3) Subzones. Both major and minor changes of the K/I ratio are observed with the SiZer analysis that statistically validate their occurrence.

4.2.2. Montcornet borehole (North Paris Basin)

Similar clay mineral assemblages are recognised at Montcornet, including kaolinite (2–54%), illite (9–58%), IS R1 (0–19%), and chlorite (5–31%; Fig. 4). Two intervals showing smectite (up to 78%) are however identified during the Ibex Zone (interval ① on Fig. 4) and before and during the "Grès Médioliasiques" Fm (interval ② on Fig. 4). The K/I ratio shows three major changes during the Pliensbachian: 1) around the Ibex-Davoei transition (interval Ⓐ on Fig. 4); 2) after the Margaritatus Zone (interval Ⓑ on Fig. 4), and; 3) during the "Grès Médioliasiques" Fm (interval Ⓒ on Fig. 4). The first two changes in the K/I ratio are validated by the SiZer analysis. The net and brief increase of the K/I ratio during the "Grès Médioliasiques" is associated to a marked lithological change expressed by the appearance of bioclastic limestones with reworked mud clasts (772.4–776.8 m), characteristic of more proximal and high-energy facies (Fig. 2). SEM observations have been performed on one bioclastic limestone bed (772.75 m) and reveal typical authigenic vermiform kaolinite in the porosity (Fig. 5A–C). Comparison has been made with one kaolinite-rich sample from claystone at 812 m, considered as representative of detrital clayey sediments, where only typical detrital shapes for clay particles have been observed, associated with rare calcitic bioclasts and framboidal pyrite (Fig. 5D).

4.2.3. Additional sections (Corbigny, South Paris Basin; Charmouth, Wessex Basin)

Computed K/I ratio from clay mineralogy data of the Corbigny section (see Dera, 2009) shows low values during the Jamesoni and Ibex Zones and an increase during the Davoei Zone (Fig. 6). In the Charmouth section, a low K/I ratio is also registered during the Jamesoni Zone, while

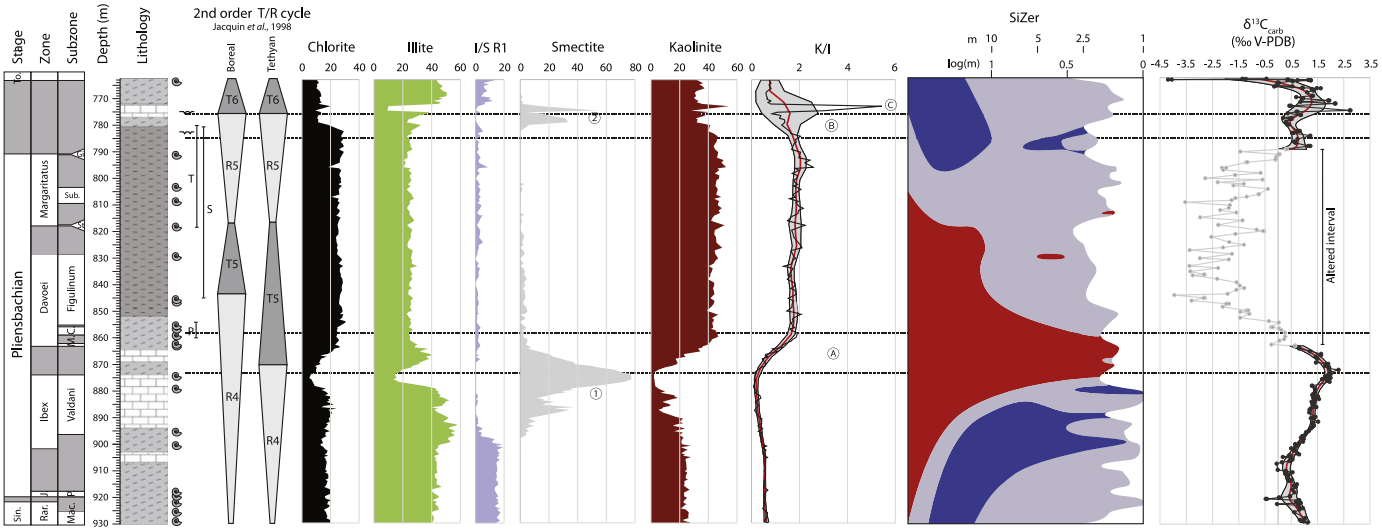


Fig. 4. Biostratigraphy, lithology, sequence stratigraphy, clay mineralogy, K/I (kaolinite/illite) ratio and associated SiZer map, $\delta^{13}C$ from bulk carbonate in the Montcornet borehole (Northern Paris Basin). Smoothed curves with their 95% confidence interval have been calculated using Kernel regressions for K/I ratio and $\delta^{13}C_{carb}$. Ammonite zone and subzone abbreviations: C. = Capricornus; Gib. = Gibbosus; J. = Jamesoni; Mac. = Macdonelli; M. = Maculatum; P. = Polymorphus; Rar. = Raricostatum; Sub. = Subnodosus. Grey cases correspond to uncertainties in the biostratigraphic framework. The legend is the same as Fig. 3.

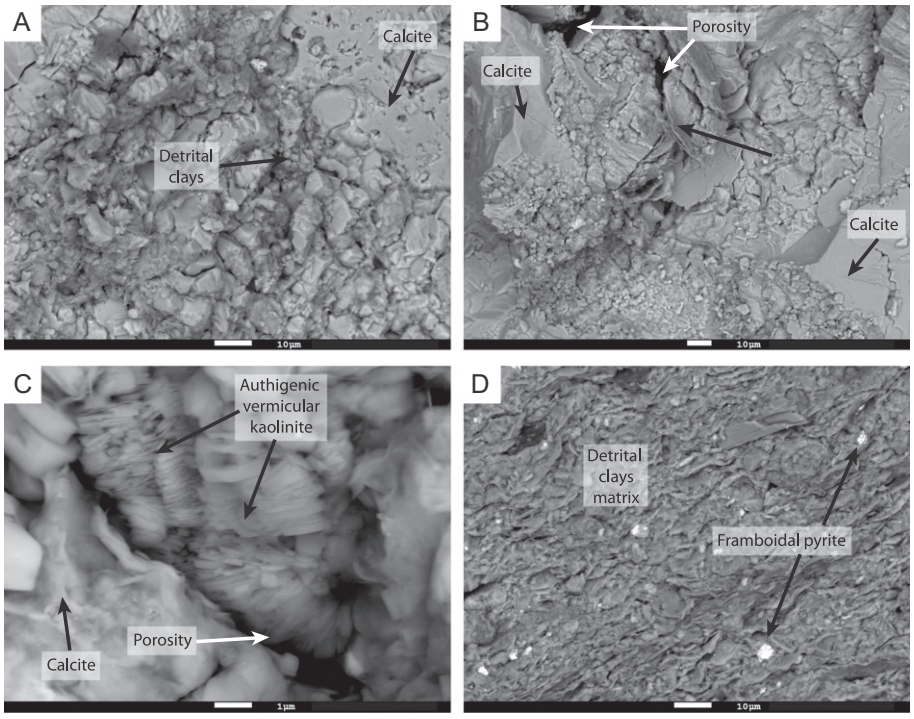


Fig. 5. Scanning Electron Microscope from samples of Montcornet. A–B) Views of a limestone bed sample (772.75 m), displaying calcite mixed with detrital clays; C) zoom of the same sample (772.75 m) showing typical authigenic vermicular kaolinite formed inside porosity; D) view of clayey sample (812.9 m) showing common detrital clay fabric with some framboidal pyrites.

a slight increase starts in the Ibex Zone (Fig. 6). No data are currently available above this level.

4.3. Carbon and oxygen isotope geochemistry (Montcornet borehole)

The bulk carbonate carbon isotope ($\delta^{13}C_{carb}$) signal recorded through the Pliensbachian shows several significant changes (Fig. 3). A negative excursion of at least 1‰ (from 1.1‰ to 0‰) is observed between 929.4 m and 908 m from the Raricostatum Zone (Upper Sinemurian) to an undefined zone between the Jamesoni and Ibex Zones (Lower Pliensbachian). A recovery phase between 908 m and 892 m is marked by a positive trend with values which are going up from 0‰ to 1.5‰, covering the possible upper Jamesoni Zone and of the lower Ibex Zone. The Valdani Subzone (Ibex Zone) is characterised by a plateau from 892 m to 878 m with values around 1.5‰. A second positive shift around 2‰ is observed between 878 m and 869.5 m from the top of the Valdani Subzone and the top of the Ibex - lowermost part of the Davoei Zone, before values decrease to 1.5‰ between 869.5 m and 866 m. Then a first negative shift with an amplitude of 1.8‰ is observed between 866 m and 862.5 m (Maculatum Subzone, Davoei Zone) followed by a low rebound from 862.5 m to 854 m with values ranging from −0.25‰ to 0.25‰ (Capricornus and lower Figulinum Subzones, Davoei Zone). A second strong decrease (at least −3‰) is observed between 854 m and 846 m in the Figulinum Subzone (Davoei Zone) and keep fluctuating between −0.5‰ and −4‰ to 794 m. From 794 m, $\delta^{13}C$ values increase to 0.6‰ and fluctuate up to 1.2‰ to 782 m. Then, values slightly decrease down to 0.4‰ (773 m) and increase to 1.6‰ upward. From 766 m, a net decrease of values is marked by two steps with the first one going down to 0‰ and the second one to −4‰.

The $\delta^{18}O_{carb}$ signal recorded from the bulk carbonate of Montcornet shows more scattered values, yet some trends are observed and detailed in the supplementary material (Suppl. Mat. Fig. 2). Values range from −6.8 to −1.7‰. No covariation is visible between carbon and oxygen isotope data.

5. Discussion

5.1. Influence of diagenesis

5.1.1. Clay mineral diagenesis

Lower Jurassic deposits from the Paris Basin are recognised to have sustained a low to moderate burial diagenesis as shown by apatite fission tracks indicating a burial temperature slightly >60 °C (Blaise et al., 2014).

At Montcornet, several lines of evidence including the occurrence of R0 type illite-smectite mixed-layer (IS R0) in two intervals and mean T_{max} values below 430 °C indicating immature organic matter (Disnar et al., 1996), confirm a weak influence of thermal diagenesis linked to burial. IS R0 are known to be particularly sensitive to burial diagenesis and transform into IS R1 by illitisation processes with temperatures over 60–70 °C (Merriman and Frey, 1999; Lanson et al., 2009; Środoń et al., 2009; Dellisanti et al., 2010).

In the Sancerre borehole, the influence of burial diagenesis on clay assemblages is more questionable as IS R0 has not been identified. These minerals were either absent during sedimentation or have been transformed through incipient illitisation processes. However, mean T_{max} values below 435 °C indicate also an organic matter immaturity in the south of the Paris Basin (Hermoso et al., 2012). Consequently, as the occurrence of IS R0 is consistent with such T_{max} values (Dellisanti et al., 2010), these minerals were likely absent during sedimentation.

The kaolinite/illite ratio decreases with depth in all investigated sites (Figs. 3, 4 and 6). This observation could raise the question of a potential illitisation of kaolinite associated to burial diagenesis (Ruffell et al., 2002; Worden and Morad, 2003). In such cases, illitisation of kaolinite with depth is generally progressive, while in the two studied boreholes the observed decrease of kaolinite is abrupt, rather indicating a palaeoenvironmental control. In addition, in the two boreholes, the main striking feature is the coeval decrease of the K/I ratio during the same ammonite biozone (i.e. Davoei Zone; Figs. 3 and 4). If the decrease of kaolinite with depth had been triggered by burial diagenesis, alteration

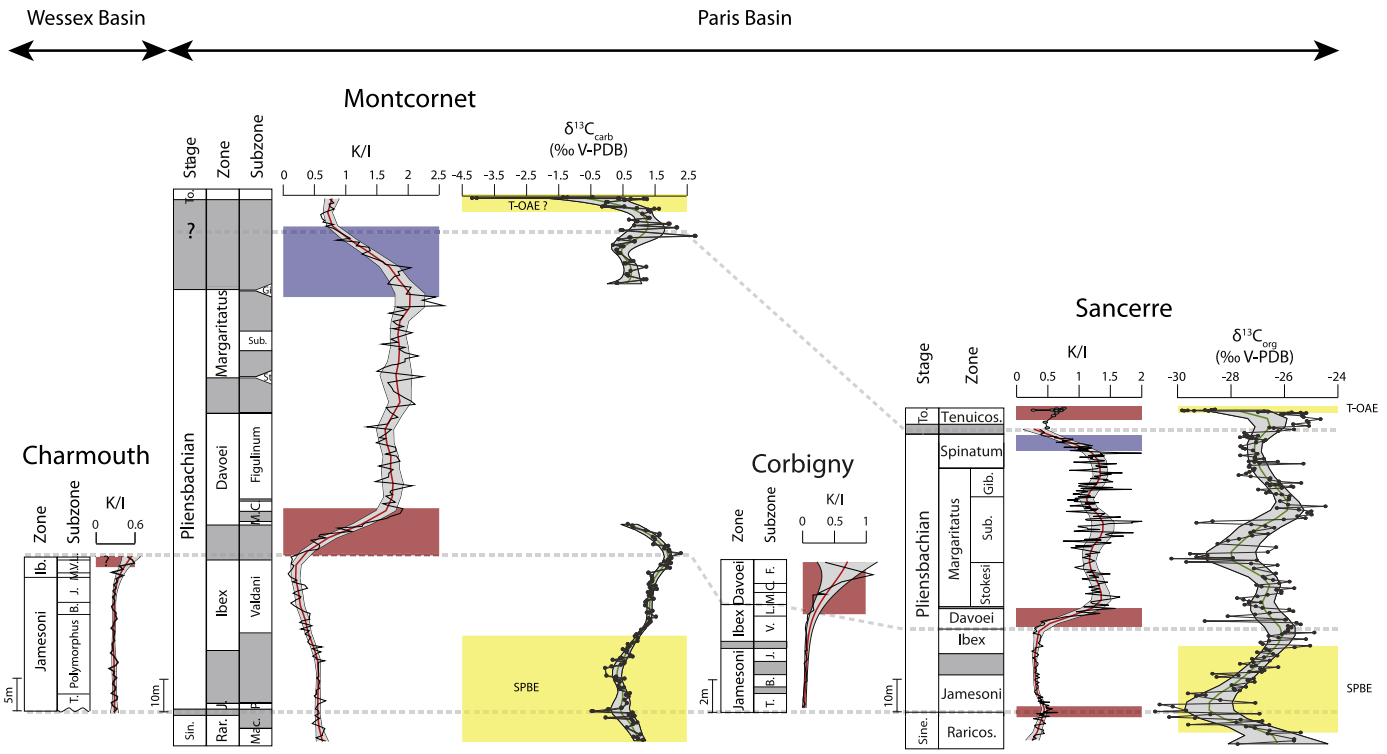


Fig. 6. Correlation between Sancerre and Montcornet boreholes (Paris Basin) and two additional outcrops from Charmouth (Wessex Basin) and Corbigny (Paris Basin). Red intervals indicate an increase in the K/I ratio while the blue intervals indicate a decrease in the K/I ratio. Yellow intervals correspond to the main $\delta^{13}C$ negative excursions identified in the two boreholes (SPBE: Sinemurian Pliensbachian Boundary Event; T-OAE: Toarcian Oceanic Anoxic Event). Ammonite zone and subzone abbreviations: B. = Brevispina; C. = Capricornus; F. = Figulinum; Gib. = Gibbosus; Ib. = Ibex; J. = Jamesoni; L. = Luridum; Mac. = Macdonelli; M. = Masseanum; P. = Polymorphus; M. = Maculatum; Rar./Raricos = Raricostatum; Sub. = Subnodosus; T. = Taylori; V. = Valdani. Grey cases correspond to uncertainties in the biostratigraphic framework.

at the same a stratigraphic horizon in different locations would have been an unlikely outcome. We suggest therefore that in both boreholes the influence of burial diagenesis on the clay mineral assemblages is negligible.

The occurrence of authigenic kaolinite is open to discussion as it is commonly associated with porous rocks such as limestone and sandstone. This mineral grows in pore spaces during eo- and meso-diagenesis by flushing of meteoric waters (Lanson et al., 2002; Worden and Morad, 2003). In both boreholes, there is no obvious relationship between lithology and clay mineralogy (Figs. 3 and 4). However, in a bioclastic limestone bed at 772.75 m in the Montcornet borehole, a high proportion of kaolinite (up to 55%) characterises the clay fraction (Figs. 2 and 4). Scanning Electronic Microscopy (SEM) observations revealed typical authigenic vermiform kaolinite in this sample (Fig. 5A–C), suggesting that a large part of kaolinite content from this bed is related to fluid circulation. Other SEM observations from clayey and limestone beds show common detrital shape morphologies, suggesting that kaolinite formed by authigenesis is restricted to only one porous interval (Fig. 5C).

5.1.2. Influence of diagenesis on the isotopic signal

The carbonate fraction of the Pliensbachian marl and claystone of the Montcornet borehole is a mixture of cemented micro-crystalline calcite (micrite) and thin bioclasts; these were avoided in the process of microsampling. Measured isotopic composition of calcite in bulk rocks ranges from −4.2 to 2.7‰ for the $\delta^{13}C$ and from −6.8to −1.7‰ for the $\delta^{18}O$, and are consistent with values previously published from other Pliensbachian and Toarcian sections (Jenkyns et al., 2002; Silva et al., 2011; Léonide et al., 2012; Hermoso et al., 2013; Duarte et al., 2014). In Jurassic claystones, characterised by poor permeability and low burial temperatures, the primary carbon isotope signal is frequently well-preserved during early and late diagenetic processes (e.g. Hermoso et al., 2009; Lavastre et al., 2011; Pellenard et al., 2014). Similar coeval $\delta^{13}C_{carb}$ fluctuations recognised in other Pliensbachian series well-dated by ammonites (e.g. Silva et al., 2011; Duarte et al., 2014) highlight the negligible influence of diagenesis. However, scattered and anomalous negative values of $\delta^{13}C_{carb}$ are observed throughout a very argillaceous interval between 789 m and 862 m, corresponding to the Late Pliensbachian (Davoei and Margaritatus Zones). This interval contains frequent red nodules of siderite with occasional Zn-mineralisation (sphalerite), (Fig. 2) likely due to reducing conditions occurring during early diagenesis, even if late fluid circulations cannot be ruled out. The disturbed $\delta^{13}C_{carb}$ signal obtained here which prevents the use of bulk carbonate carbon isotope values for palaeoenvironmental reconstructions is mainly explained by low carbonate contents.

The $\delta^{18}O_{carb}$ values in the Montcornet borehole are scattered, particularly in the 789 m to 862 m siderite-nodule-bearing interval indicating thorough fluid circulation. Trends are yet observed at the base and the top of the borehole with higher values between 905 m and 890 m (base Ibex Zone) and 790 m and 775 m (Spinatum Zone?), which may suggest cooler temperatures during these two intervals. Nevertheless, bulk oxygen isotope data have to be used with caution here as they are much more sensitive to diagenetic effects than carbon isotope data (Marshall, 1992; Jenkyns et al., 2002).

5.2. Significance of the clay mineral record

Clay mineral assemblages are composed of a mixture of illite, IS R1, occasional IS R0, kaolinite and chlorite, and this composition is a very common feature of Early Jurassic sediments from European basins

(Delavenna et al., 1989; Deconinck and Bernoulli, 1991; Debrabant et al., 1992; Duarte, 1998; Deconinck et al., 2003; Jeans, 2006; Raucsik and Varga, 2008; Dera et al., 2009a; Brański, 2012; Lézin et al., 2013; Hermoso and Pellenard, 2014). These clay minerals are considered to be chiefly inherited from detrital sources, because burial diagenesis is low and authigenesis only observed in one porous interval. No evidence of major tectonic rejuvenation of landmasses is reported for the Pliensbachian in the Paris Basin, which is thought to have been broadly a quiescent period in an extensional subsidence context (Brunet and Le Pichon, 1982; Guillocheau et al., 2000; Beccaletto et al., 2011). Consequently, clay mineral supplies were likely controlled by variations in eustasy, climate, and sediment source area.

Clay mineralogy is partly dependent on the nature of weathered rocks outcropping on emerged landmasses, where it may originate from either contemporaneous soils or old sediments. Although proximal continental areas were the main sources, more distal sources could also be expected, because clay minerals are transportable over long distances by marine or aeolian currents. The main landmasses surrounding the Paris and the Wessex basins were the London-Brabant Massif to the north prolonged by the Rhenish Massif eastward, the Bohemian Massif to the east, the Massif Central to the south prolonged by the Armorican Massif westward, the Cornubian-Welsh High and Irish Massif to the west and the Scottish Massif to the northwest (Figs. 1 and 7). Erosion of these emerged lands, mainly composed of Palaeozoic igneous, metamorphic and sedimentary rocks, would have favoured inputs of primary clay minerals such as illite or chlorite. Weathering of the crystalline basement, may have also provided IS R1, smectite (IS R0) and kaolinite. This latter mineral may be reworked from the basement sedimentary rocks together with illite and chlorite (Deconinck et al., 2003; Dera et al., 2009a).

5.2.1. Origin of smectite

Interestingly, smectite is only reported in the Montcornet borehole for the Ibex Zone and around the Pliensbachian-Toarcian transition. Differential sedimentation of clay minerals is responsible for the increase of kaolinite, commonly observed during regression phases in association with proximal facies, whereas smectite and mixed-layer minerals are more frequently recorded during associated with maximum flooding surfaces (Chamley, 1989; Ruffell et al., 2002; Pellenard and Deconinck, 2006; Godet et al., 2008). Inferred large-scale transgressive-regressive (T/R) facies cycles from European domains (Hardenbol et al., 1998; Jacquin and de Graciansky, 1998) are reproduced on Figs. 3 and 4. These so-called 'second-order' order T/R cycles (T4/R4, T5/R5) match well with the sedimentological pattern and depositional environments observed through the two boreholes, in particular for cycles defined in the Tethyan domains. A maximum flooding surface is reported within the lower Margaritatus Zone (Stokesi Subzone). Regressive maxima are at the top of the Ibex Zone for the Tethyan domains (or at the top of the Davoei Zone for the Boreal domains) and the top of the Spinatum Zone (Pliensbachian/Toarcian boundary). The Spinatum Zone was not recognised in the Montcornet borehole, but the bioclastic limestone beds between 772 and 777 m are attributed to an equivalent of the "Grès Médioliasiques Fm" well known throughout the Paris Basin, dated to the Spinatum Zone and corresponding to a regressive maxima (Hermoso et al., 2013; Brigaud et al., 2014). Surprisingly, these regressive maxima correspond to the two smectite-rich intervals with proportions reaching >50% (Fig. 4). Smectite was exclusively restricted to the northern part of the Paris Basin until the Late Jurassic (Debrabant et al., 1992; Pellenard and Deconinck, 2006), which suggests it likely originated from the London-Brabant and Rhenish massifs. Compared to other massifs inherited from the Variscan orogeny, the London-Brabant and Rhenish-Eiffel massifs including the Ardennaise platform should constitute moderate and flat relief during the Jurassic. This morphology was favourable to the formation of smectite-rich soils under semi-arid to temperate climates with strong seasonality (Chamley, 1989; Paquet and Clauer, 1997), whereas illite, chlorite and IS R1 could be formed on higher relief with steeper slopes and less pronounced weathering. A reported regional uplift with moderate average speed of unroofing of the London-Brabant and Rhenish-Eiffel massifs throughout the Jurassic (Vercoutere and Van den Haute,

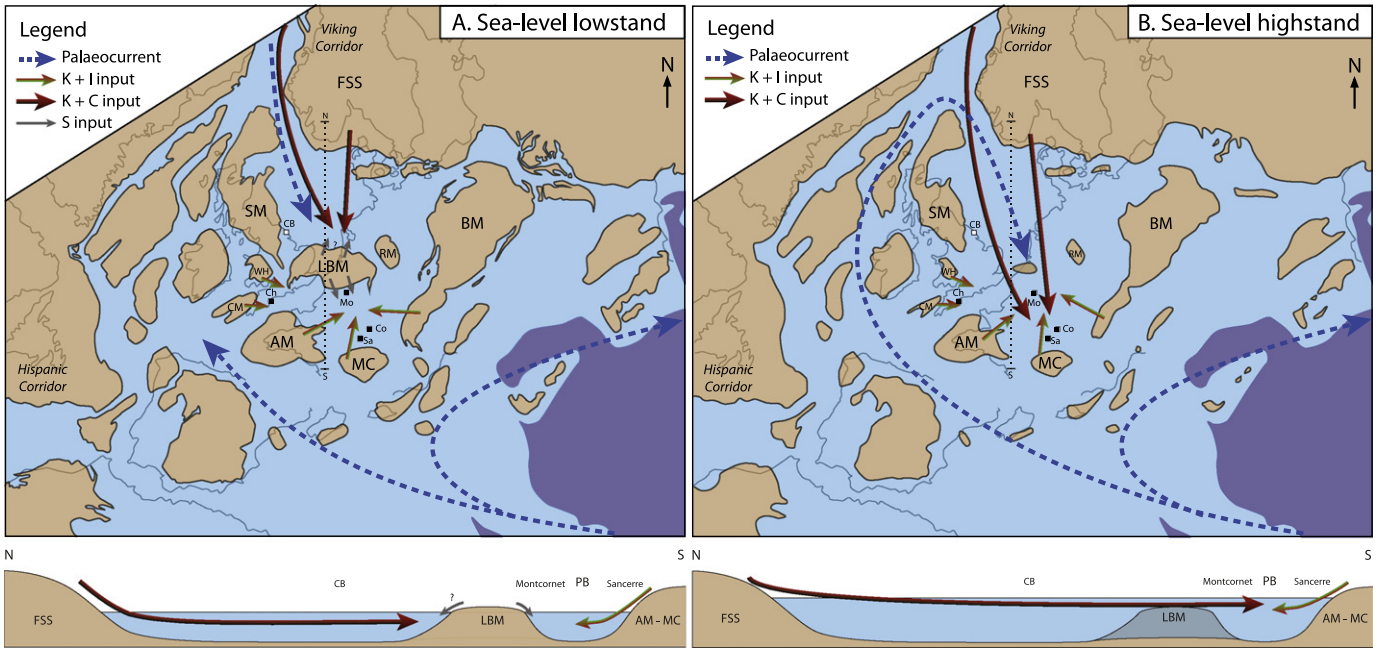


Fig. 7. Palaeomaps and schematic cross-sections for clay minerals sourcing in: A) sea-level lowstand configuration; B) sea-level highstand configuration. Abbreviations of massifs and discussed sections: AM = Armorican Massif; BM = Bohemian Massif; Co = Corbigny; CB = Cleveland Basin; Ch = Charmouth; CM = Cornubian Massif; LBM = London-Brabant Massif; IbM = Iberian Massif; IrM = Irish Massif; Mo = Montcornet; MC = Massif Central; PB = Paris Basin; Sa = Sancerre; RM = Rhenish Massif; SM = Scottish Massif; WH = Welsh High. Clay mineral abbreviations: C = chlorite; I = illite; K = kaolinite; S = smectite. Palaeocurrents are based on Bjerrum et al. (2001) and Dera et al. (2015).

1993) may also have played a role for denudation of relief and the peneplanation favourable for the storage of smectites. During regressive phases, the smectite-rich soils from low relief landmass and previously smectite-rich sediments stored on platforms were preferentially eroded, and are hypothesized to have supplied adjacent areas of the basin (Fig. 7A). By contrast, during sea-level highstand, flooding of the flat London-Brabant Massif prevented smectite-rich sedimentation in the Paris Basin (Fig. 7B). This uncommon relationship between smectite sedimentation and low sea-level is only observed in the north of the Paris Basin and the Boulonnais area from the Callovian to the Tithonian (Schnyder et al., 2000; Pellenard and Deconinck, 2006; Deconinck and Baudin, 2008; Hesselbo et al., 2009). The present study shows that as early as the Pliensbachian, the London-Brabant Massif exhibited a flat morphology by comparison with other emerged landmasses. Eustatic sea-level variations can thus explain here some regional clay mineralogical features, but is insufficient to explain the several kaolinite changes, correlated between the four studied sites.

5.2.2. Significance of the K/I ratio

The K/I ratio shows two main significant changes at the investigated localities: 1) a sharp increase at the transition between the Ibex and Davoei Zones, and; 2) a decrease in the Spinatum Zone (Fig. 6). The abrupt increase of the K/I ratio at the base of the Davoei Zone coincides with the onset of the T5 2nd order transgressive cycle (Tethyan domains) and remains high up to the top of the R5 regressive cycle (Figs. 3 and 4). Looking at large scale trends of K/I ratio in the Sancerre and Montcornet boreholes, regressive facies trends are not characterised by an increase of kaolinite but rather by a decrease (Ibex and Spinatum Zones), and no evidence linking kaolinite maxima and regressive maxima can be identified. Kaolinite variations and inferred K/I ratio are unlikely to be forced by a unique eustatic control.

Clay minerals are known to reflect climate through continental weathering and runoff in modern environments and in deep time (Chamley, 1989; Hallam et al., 1991; Paquet and Clauer, 1997; Thiry, 2000; Dera et al., 2009a). Kaolinite is preferentially formed at low latitudes under hot and wet tropical climate, allowing strong hydrolysing processes to take effect (Paquet and Clauer, 1997; Thiry, 2000). By contrast, chlorite and illite are formed in drier climates where physical erosion prevails (Chamley, 1989). Therefore, many authors classically use kaolinite as a reliable indicator of humid tropical climatic belt, whereas chlorite and illite are used as proxies of cold and dry conditions or associated to arid environments. Evolution of clay mineral assemblages from the Pliensbachian highlights covariation of kaolinite and chlorite (Figs. 3 and 4), which is a very unusual feature and difficult to reconcile in terms of coeval formation in a soil governed by a unique climate. Moreover, as discussed by Thiry (2000), formation of kaolinite-rich laterite and erosion of clay into the oceanic domain require long durations, estimated to >1 Myr. The studied area was located between 30° and 40° of palaeolatitude (Thierry et al., 2000). On the basis of GCM models and lithological and palaeontological data, the region was subjected to humid to semi-arid climates and megamonsoonal conditions (Rees et al., 2000; Dera et al., 2009a). Evidence of contemporaneous kaolinite-rich soils surrounding basins in the north Tethyan basins has not been demonstrated, and some authors point to the reworking of kaolinite from Palaeozoic rocks instead as the main source (Hurst, 1985; Jeans, 2006). Kaolinite is, for example, reported in Devonian and Carboniferous rocks as detrital and/or authigenic mineral derived from closely emerged landmasses (Crasquin, 1983; Hillier et al., 2006; Shaw, 2006). The palaeogeography of the north Tethyan domains, as an archipelago with landmasses partly or completely drowned by an epicontinental sea, has also probably reinforced the high proportions of kaolinite in the studied basins by comparison with other basins. Periods of strong chemical and physical erosion by intensive runoff on these continents have therefore likely contributed to increase inherited kaolinite content of contemporaneous marine sediments, while illite and IS R1 corresponded to the background of the clay sedimentation. Therefore, we suggest that the K/I ratio is a reliable proxy to estimate the runoff on continents and inferred humidity/aridity changes that strongly influenced continental weathering during the Pliensbachian (cf. Ruffell et al., 2002).

5.2.3. Illite, chlorite and kaolinite sources

In the Montcornet and Sancerre boreholes, the clay fraction of the Pliensbachian sediments display unusual features: 1) chlorite is abundant reaching 20% on average, while Jurassic rocks from European sedimentary basins show generally at most 10% of chlorite in their clay fraction (e.g. Ruffell et al., 2002; Deconinck et al., 2003; Jeans, 2006; Pellenard and Deconinck, 2006; Schnyder et al., 2006); 2) parallel changes in illite and chlorite proportions are not observed, whereas these primary minerals usually show coeval changes in most sedimentary series, and: 3) instead a co-variation of kaolinite and chlorite is surprisingly highlighted here, even though these two minerals cannot be formed under the same climatic conditions. This coeval kaolinite- and chlorite-rich composition suggests either two distinct sources or a common detrital source with both kaolinite and chlorite inherited from ancient rocks.

The similar temporal evolution of kaolinite and chlorite suggest a common source. The absence of co-variations of chlorite and illite and the co-variation of kaolinite and chlorite could thus be explained by the reworking of authigenic chlorite and kaolinite formed in pore-spaces of old sandstones notably described in the boreal domain along the Fennoscandian Shield (Mørk et al., 2003; Dera et al., 2009a). We suggest therefore that at least a part of kaolinite and chlorite can be considered as tracers of boreal sources, specifically during periods of high sea-level, when the London-Brabant Massif was flooded (Fig. 7B). By contrast, during periods of sea-level fall, kaolinite and chlorite from boreal domains were likely trapped between the Fennoscandian Shield and the London-Brabant Massif, this latter feeding the northern part of the Paris Basin with smectite (Montcornet, Fig. 7A). High proportions of kaolinite and chlorite occur throughout the Pliensbachian succession of the Cleveland Basin (Jeans, 2006), suggesting continuous input of reworked kaolinite and chlorite from boreal domains, an observation that strengthens this interpretation (Fig. 7).

5.3. Climatic events and runoff during the Pliensbachian

5.3.1. Relationships between clay mineralogy and C-O-isotopes

In order to test relationships between clay mineral changes and carbon cycle events in the Tethyan domain, correlations have been attempted between the four studied sections using ammonite biostratigraphy and carbon-isotope chemostratigraphy and by comparing the K/I ratio, considered here as a proxy for runoff on land, to significant negative and positive excursions in carbon isotopes (Fig. 6). Sancerre and Montcornet boreholes cover the top Sinemurian to lowermost Toarcian in the Paris Basin, while Charmouth (Wessex Basin) and Corbigny (Paris Basin) sections provide additional data for the lower Pliensbachian.

During the Late Sinemurian and most of the Early Pliensbachian (up to the Ibex Zone), a low K/I ratio is observed. At the Sinemurian-Pliensbachian boundary, a weak increase in the K/I ratio is recorded at Sancerre (Fig. 6). A coeval increase of kaolinite content is consistently reported in the Lusitanian Basin (Caniço et al., 2015). This trend is not observed at Montcornet and Charmouth (Fig. 6). It could be explained by either a condensation or hiatus in the Sinemurian-Pliensbachian boundary interval of the two latter sections. Indeed, the Taylori Subzone (first Subzone of the Jamesoni Zone) is not recognised at Montcornet and a hiatus is highlighted at Charmouth (Hesselbo and Jenkyns, 1995). This mineralogical change occurred within a negative carbon isotope excursion measured on organic matter in the Sancerre borehole (Peti et al., submitted) and on bulk carbonate at Montcornet (Fig. 6). This negative excursion, at the so-called Sinemurian-Pliensbachian Boundary Event (SPBE), was identified from belemnite carbon-isotope

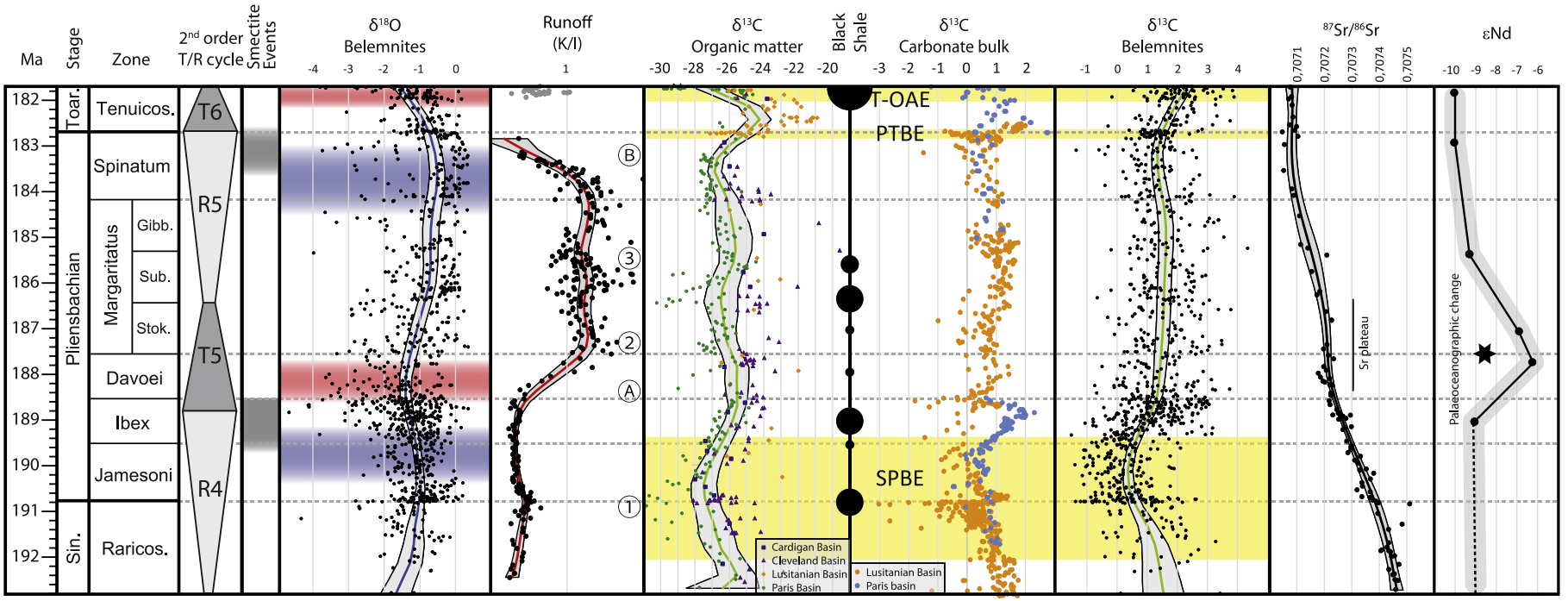


Fig. 8. Summary of clay mineral data, geochemical data, and organic matter accumulations from the end Sinemurian to the early Toarcian, reported against numerical ages, biostratigraphic framework based on ammonites and sequence stratigraphy of the Tethyan domain (Jacquin and de Graciansky, 1998; Gradstein et al., 2012): Smectite events (this study); $\delta^{18}O$ from belemnites (dataset from Martinez and Dera, 2015) with red intervals corresponding to warm periods and blue intervals to cold periods; runoff based on the K/I ratio (this study), with position of small K/I increase (1, 2, 3) and major K/I increase (A) and decrease (B); $\delta^{13}C$ from organic matter (Hesselbo et al., 2000, 2007; Van de Schootbrugge et al., 2005; Suan et al., 2010; Korte and Hesselbo, 2011), $\delta^{13}C$ from bulk carbonates (Oliveira et al., 2006; Silva et al., 2011; Duarte et al., 2014; this study) and $\delta^{13}C$ from belemnite data (Martinez and Dera, 2015), with yellow intervals corresponding to main negative carbon excursions; black shale occurrence (black point), the point size indicates their record extent (Rosales et al., 2004; Oliveira et al., 2006; Silva et al., 2011; Armendáriz et al., 2012; Boussaha et al., 2014; Duarte et al., 2014); $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve (Jones et al., 1994) and εNd curve (Dera et al., 2009b).

data and organic matter/wood $\delta^{13}C$ in U.K. basins (Korte and Hesselbo, 2011; Price et al., 2016; Ruhl et al., 2016) and can also be seen in earlier compilations (Jenkyns et al., 2002). The same event has been described in the Lusitanian Basin (Duarte et al., 2014), the Asturian Basin (Armendáriz et al., 2012; Gómez et al., 2016) and the Trento platform (Franceschi et al., 2014). This negative shift is reported Fig. 8 from the belemnite carbon isotope compilation of Martinez and Dera (2015).

From the top of the Ibex Zone to the lower Davoei Zone, the K/I ratio dramatically increase in Montcornet and Sancerre (Fig. 6). This major mineralogical change coincides with a decrease in $\delta^{13}C_{org}$ and $\delta^{13}C_{carb}$ values (Fig. 6) and follows a sea-level lowstand expressed by the occurrence of smectites on the southern borders of the London-Brabant Massif (LBM). This major mineralogical change is consistent with the general increase of the kaolinite input into the NW European domain within the Davoei Zone (Dera et al., 2009a). The K/I increase is also concomitant with more negative $\delta^{18}O$ values measured from belemnite rostra, suggesting warming of sea water (Rosales et al., 2004; Dera et al., 2011a; Armendáriz et al., 2012; Martinez and Dera, 2015; Gómez et al., 2016, Fig. 8).

From the top of the Davoei Zone to the top of the Margaritatus Zone, the K/I ratio remains high at Sancerre and Montcornet with slight variations following three cycles in both boreholes (Fig. 6). These clay mineral cycles likely reflect variations of the runoff triggered by climate in the Milankovitch frequency-band as observed in some Cretaceous sedimentary series (Moiroud et al., 2012; Ghirardi et al., 2014). These runoff cycles are roughly correlated with carbon isotope cycles from organic matter in the Sancerre borehole.

The upper Pliensbachian (Spinatum Zone) is characterised by a sharp decrease of the K/I ratio (Fig. 6), also reported by Dera et al. (2009a). This change precedes an increase in $\delta^{13}C_{carb}$ values and is coeval with maximal $\delta^{18}O$ values. Similar high $\delta^{18}O$ values, recorded in the Lusitanian Basin (Oliveira et al., 2006; Suan et al., 2010), in Spain (Rosales et al., 2004; Gómez et al., 2016), in the Cleveland Basin (Korte and Hesselbo, 2011), and in the Western Carpathians (Arabas and Schlögl, 2015), suggest that low runoff occurred during a cooler period (Fig. 8).

5.3.2. Periods of enhanced runoff

Using the K/I ratio as a tracer of humid conditions, at least three periods of enhanced runoff are recognised throughout the Pliensbachian (Fig. 8): 1) the Sinemurian-Pliensbachian boundary, 2) the Lower/Upper Pliensbachian transition (Davoei/Margaritatus Zones), 3) the Subnodosus Subzone (Margaritatus Zone, Upper Pliensbachian).

A long-lasting $\delta^{13}C$ negative excursion of ~2‰, corresponding to the SPBE, encompasses the Sinemurian-Pliensbachian boundary. This carbon excursion recorded in marine carbonates and organic matter has been reported in many localities from the Tethyan domain suggesting a supra-regional or global event (Korte and Hesselbo, 2011). A source of isotopically light CO_2 injected into the ocean-atmosphere system is required to explain this 2‰ amplitude negative carbon-isotope excursion, likely suggesting either a volcanic contribution, as proposed by Ruhl et al. (2016), or methane release, as discussed for the CIE (Carbon Isotope Excursion) of the T-OAE (Hesselbo et al., 2000; Hesselbo et al., 2007; Hesselbo and Pieńkowski, 2011; Suan et al., 2011). A hyperthermal event was highlighted during the T-OAE associated to CO_2 release triggered by Karoo-Ferrar volcanic activity (Pálfy and Smith, 2000; Jourdan et al., 2008) and/or methane hydrate reservoir disruption (Hesselbo et al., 2000; Jenkyns, 2010). The subsequent high pCO_2 favoured: 1) concomitant large organic matter accumulations (black-shale deposits) (e.g. Jenkyns, 1988, 2010; Baudin et al., 1990), and; 2) runoff and continental weathering increases, expressed by a set of isotope data (Sr, Os, Ca …) (Jones and Jenkyns, 2001; Bailey et al., 2003; Cohen et al., 2004; Brazier et al., 2015; Ruhl et al., 2016) and sedimentological evidence, including change in clay mineral proportions (Hermoso and Pellenard, 2014). A similar increase in pCO_2 is interpreted by the $\Delta^{13}C$ ($\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$) during the SPBE (Van de Schootbrugge et al., 2005). Organic matter-rich sediment including black shale was also deposited in dysoxic to anoxic environments during the latest Sinemurian (Rosales et al., 2004; Boussaha et al., 2014; Duarte et al., 2014). Besides the kaolinite enrichment observed in this study, proxies of continental weathering and runoff are also reported, including, for example, eutrophic conditions linked to higher nutrient input from continents preventing the widespread occurrence of the *Lithiotis* fauna (Franceschi et al., 2014). Temperature reconstructions for the SPBE are still debated but no evidence of hyperthermal temperatures has been described, in contrast to the T-OAE. A warm period is suggested during the latest Sinemurian based on belemnites from the Asturian Basin (Gómez et al., 2016), whereas a slight cooling trend is recorded by belemnites and bivalves in the Cleveland Basin (Korte and Hesselbo, 2011). However, cool bottom water temperatures described in the Cleveland Basin may reflect local deep water conditions and bias temperature reconstruction of this period (Korte and Hesselbo, 2011). This event was rather interpreted as a greenhouse interval (Korte and Hesselbo, 2011), consistent with a humid climate and consequently enhanced runoff on landmasses, as supported by our data.

The Lower/Upper Pliensbachian transition (e.g. Davoei Zone-Stokesi Subzone) may display the most obvious change in runoff conditions during the Pliensbachian with a generalised and dramatic increase in the kaolinite input to the NW European Basins (Fig. 8). Interestingly, this period coincides with: 1) a slight change in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve characterised by a plateau, suggesting enhanced continental weathering, while a broad decrease of $^{87}Sr/^{86}Sr$ values is recognised throughout the Pliensbachian, hypothetically linked to sea-floor spreading (Jones et al., 1994; Jones and Jenkyns, 2001); 2) rising sea temperatures inferred from oxygen isotope belemnite data (Dera et al., 2009b, 2011a; Martinez and Dera, 2015; Gómez et al., 2016); 3) occasional black shale deposits in the Lusitanian Basin (Silva and Duarte, 2015); 4) a decrease in ammonite species richness observed in the NW European and Mediterranean domains likely triggered by warming (Dommergues et al., 2009).

These lines of evidence highlight warmer and more humid conditions at the base of the Davoei Zone. However, this interval is also characterised by a change in the detrital supply shifting to boreal sources (see Section 5.2.3), and a suggested change in water mass circulation in the NW European domain. In the Davoei Zone, more radiogenic εNd values recorded in fish teeth imply an input of water mass affected by young and more radiogenic rocks what may correspond to sources from the Panthalassa ocean or more likely from low latitudes of the Tethys Ocean (Dera et al., 2009b; Dera et al., 2015). This apparent paradox between detrital flux from the Fennoscandian Shield and radiogenic water input originating from the south may be explained by a rising sea-level favouring connections between sedimentary basins and a new current pattern (Fig. 7). The subsequent flooding of the London-Brabant Massif would allow kaolinite and chlorite inputs into the Paris and Wessex basins from the north. These palaeoceanographic and palaeogeographic changes are consistent with mixing of ammonite faunas from euro-boreal domains recognised during the Davoei Zone (Dera et al., 2011b). Finally, the Lower/Upper Pliensbachian transition is characterised by two major environmental disruptions: 1) a warming episode associated to enhanced runoff, and; 2) rising sea-level and palaeoceanographic changes. These conditions contributed to explain the dramatic clay mineralogical change observed in NW European domains.

In the Margaritatus Zone, the K/I ratio displays weak fluctuations likely triggered by variability in runoff intensity. The maximum values (i.e. Subnodosus Subzone), coincide with the occurrence of organic matter-rich sediment and black shale deposits reported as the Late Pliensbachian Organic-Rich Preservation Interval (OMPI; Rosales et al., 2004; Silva et al., 2011; Armendáriz et al., 2012; Caruthers et al., 2014; Silva and Duarte, 2015; Neumeister et al., 2015). Maximal runoff within Subnodosus Subzone likely triggered

an increase in organic productivity through the associated increase in the nutrient supply.

5.3.3. Glacio-eustasy during the Pliensbachian?

The possibility for glacio-eustasy should be addressed because smectite events in the north Paris Basin clearly indicate emersion of the London Brabant Massif (LBM) during sea-level fall, while the absence of this mineral highlights its flooding during sea-level rise (Figs. 7 and 8). Such a great palaeogeographic change likely resulted from the flatter and lower topography of the LBM compared to other Palaeozoic massifs because of its external position in the Variscan belt. Alternating emersion and flooding of the LBM with relatively short durations (i.e. <1 Myr) and high amplitude variations of the sea-level, at least several tens of metres, appears more consistent with a glacio-eustasy model than a regional uplift. Indeed regional uplift associated to the Cimmerian tectonic phases, described for the LBM, seems have been progressive with moderate speed of unroofing throughout the Jurassic from apatite fission track data (Vercoutere and Van den Haute, 1993). The smectite events are recorded within the Ibex and Spinatum Zones, which correspond to cooler intervals as expressed in oxygen isotope data (Fig. 8 and Suppl. Mat. Fig. 1). This is particularly clear in the Spinatum Zone, for which time ice-cap growth has been previously suggested from sedimentological and isotope data (Price, 1999; Suan et al., 2011; Dera et al., 2011a, b; Korte and Hesselbo, 2011; Arabas and Schlögl, 2015). This inference is also consistent with a relatively low pCO_2 (around 900 ppm) inferred from stomatal density from Araucariaceae leaves (Steinthorsdottir and Vajda, 2015). In this cooler interval, the K/I ratio dramatically drops suggesting reduced humidity, slowing down of the water cycle, and subsequent low runoff (Fig. 8). Combined with the sea-level fall inferred from the uppermost part of the Pliensbachian, this situation strengthens a glacio-eustatic control. A similar situation occurred from the probably topmost part of the Jamesoni Zone to the lower part of the Ibex Zone, where low K/I ratio and smectite occurrence are observed together with higher values in bulk $\delta^{18}O_{carb}$ within a regressive trend and a lowstand of sea-level (Fig. 8 and Suppl. Mat. Fig. 2). These coincident changes are consistent with the formation of ice at high latitudes during the interval that spans the Ibex Zone, although belemnite oxygen isotope data are more scattered and do not show any clear cooling (Fig. 8). Changes in the SMOW values during the cold snap and the subsequent deglaciation, providing fresh water input and salinity variations, could also be responsible for the scattered oxygen isotope data. Recent isotope data from belemnite in the Dorset (U.K.) are consistent with a relatively cold Jamesoni-Ibex interval compared to the warmer Davoei interval (Price et al., 2016). The following warming and deglaciation, combined with the sea level rise, likely enhanced runoff and reworking of ancient kaolinite and chlorite-bearing sediments and rocks from the Fennoscandian Shield. This climatic story is consistent with oxygen isotope data published in the Basque-Cantabrian and Asturian Basins (Rosales et al., 2006; Armendáriz et al., 2012).

6. Conclusions

Clay mineral and paired carbon-oxygen-isotope data have been generated from two boreholes in the Paris Basin representing an interval from the latest Sinemurian to the earliest Toarcian, with additional mineralogical data from sections in the Paris and Wessex Basins. The diversity of clay assemblages results from the complex interplay of several detrital sources, sea-level change, seaway circulation, and runoff. The following features interpreted in terms of climate and palaeoceanographic changes are highlighted:

- Increasing kaolinite/illite ratio characterises periods of enhanced runoff, during: i) the Sinemurian-Pliensbachian transition associated with a negative carbon excursion (SPBE); ii) the Early/Late Pliensbachian transition (Davoei Zone-Stokesi Subzone), and; iii) the Subnodosus Subzone (Late Pliensbachian, Margaritatus Zone). These periods correspond to warm and humid climates, favouring continental weathering and subsequent black shale deposition. By contrast, cooler periods with low runoff occurred during the Jamesoni - Ibex and the Spinatum Zones.
- The influence of climate forcing on clay assemblages is magnified by palaeoceanographic changes and sea level fluctuations. A dramatic change in clay mineralogy is notably observed for the Davoei Zone, characterised by kaolinite and chlorite-rich sedimentation. We suggest that these minerals were likely reworked from ancient sediments and rocks from the Fennoscandian Shield during a high sea-level period favouring connections between sedimentary basins and flooding of the London Brabant Massif. By contrast, this massif was emerged during periods of sea-level lowstand and acted as a topographic barrier.
- Two smectite-rich intervals occurred in the north Paris Basin during the two periods of sea-level lowstand (Ibex and Spinatum Zones). These features are limited to the margin of the London Brabant Massif, which was a unique source of smectite. These smectite events highlight recurrent emersions of the London Brabant Massif, characterised by a flat and low topography, and suggest significant amplitude of the sea-level fluctuation that could be explained by glacioeustasy. Smectite-rich intervals in the north Paris Basin may thus emphasize continental ice growth at times during the Early Jurassic (i.e. late Jamesoni/early Ibex Zones and Spinatum Zone).

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.01.005.

Acknowledgements

The study was supported by the “Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs” (Andra––French National Radioactive Waste Management Agency). We are grateful to P. Landrein and C. Aurière for access to the Andra core store and P. Neige for Toarcian ammonite determination. The authors thank S. Bodin and an anonymous reviewer for their helpful comments.

References

Al-Suwaidi, A.H., Angelozzi, G.N., Baudin, F., Damborenea, S.E., Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Manceñido, M.O., Riccardi, A.C., 2010. First record of the Early Toarcian Oceanic Anoxic Event from the Southern Hemisphere, Neuquén Basin, Argentina. J. Geol. Soc. 167, 633–636.

Arabas, A., Schlögl, J., 2015. Oxygen and carbon isotope records of Lower-Middle Jurassic belemnite rostra and marine carbonates from the Pieniny Klippen Belt (Carpathians). Abstract Book of 31st IAS Meeting of Sedimentology, Kraków, p. 38.

Armendáriz, M., Rosales, I., Bádenas, B., Aurell, M., García-Ramos, J.C., Piñuela, L., 2012. High-resolution chemostratigraphic records from Lower Pliensbachian belemnites: palaeoclimatic perturbations, organic facies and water mass exchange (Asturian basin, northern Spain). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 333-334, 178–191.

Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., van de Schootbrugge, B., 2003. Paleoceanographic changes of the Late Pliensbachian - Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. Earth Planet. Sci. Lett. 212, 307–320.

Baudin, F., Herbin, J.P., Bassoullet, J.P., Dercourt, J., Lachkar, G., Manivit, H., Renard, M., 1990. Distribution of organic matter during the Toarcian in the Mediterranean Tethys and Middle East. AAPG Spec. 6, 73–91.

Beccaletto, L., Hanot, F., Serrano, O., Marc, S., 2011. Overview of the subsurface structural pattern of the Paris Basin (France): insights from the reprocessing and interpretation of regional seismic lines. Mar. Pet. Geol. 28, 861–879.

Bjerrum, C.J., Surlyk, F., Callomon, J.H., Slingerland, R.L., 2001. Numerical paleoceanographic study of the early Jurassic transcontinental Laurasian Seaway. Paleoceanography 16, 390–404.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, J.-P., Boiron, M.-C., Landrein, P., 2014. Reconstruction of low burial (<100 °C) in sedimentary basins: a comparison of geothermometer in the intracontinental Paris Basin. Mar. Pet. Geol. 53, 71–87.

Boussaha, M., Pittet, B., Mattioli, E., Duarte, L.V., 2014. Spatial characterization of the late Sinemurian (Early Jurassic) palaeoenvironments in the Lusitanian Basin. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 409, 320–339.

Brański, P., 2012. The mineralogical record of the Early Toarcian stepwise climate changes and other environmental variations (Ciechocinek Formation, Polish Basin). Volumina Jurassica 10, 1–24.
Brazier, J.-M., Suan, G., Tacail, T., Simon, L., Martin, J.E., Mattioli, E., Balter, V., 2015. Calcium isotope evidence for dramatic increase of continental weathering during the Toarcian oceanic anoxic event (Early Jurassic). Earth Planet. Sci. Lett. 411, 164–176.
Brigaud, B., Vincent, B., Carpentier, C., Robin, C., Guillocheau, F., Yven, B., Huret, E., 2014. Growth and demise of the Jurassic carbonate platform in the intracratonic Paris Basin (France): interplay of climate change, eustasy and tectonics. Mar. Pet. Geol. 53, 3–29.
Brunet, M.-F., Le Pichon, X., 1982. Subsidence of the Paris Basin. J. Geophys. Soc. 87, 8547–8560.
Caniço, A., Duarte, L.V., Silva, R.L., Rocha, F., Mendonça Filho, J.G., 2015. Minerals and clay minerals assemblages in organic-rich facies: the case study of the Sinemurian-Pliensbachian carbonate deposits of the western Lusitanian Basin (Portugal). Geophys. Res. Abstr. 17 (EGU 2015-4807).
Caruthers, A.H., Smith, P.L., Gröcke, D.R., 2014. The Pliensbachian–Toarcian (Early Jurassic) extinction: a North American perspective. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 505, 225–243.
Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer Verlag, Berlin (623 pp.).
Cohen, A.S., Coe, A.L., Harding, S.M., Schwark, L., 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO_2 by continental weathering. Geology 32, 157–160.
Crasquin, S., 1983. Ostracodes viséens du Nord de la France (Etude paléontologique et analyse de la fraction argileuse). Ann. Soc. Géol. Nord 102, 191–204.
Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.-F., Récourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the northern Paris Basin. Sci. Drill. 3, 138–152.
Deconinck, J.-F., Baudin, F., 2008. Les dépôts du Kimméridgien et du Tithonien du nord-ouest du Bassin de Paris (Haute-Normandie, Boulonnais). Ann. Soc. Géol. Nord 15, 77–90.
Deconinck, J.-F., Bernoulli, D., 1991. Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. Geol. Rundsch. 80, 1–17.
Deconinck, J.-F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J., 2003. Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). Int. J. Earth Sci. 92, 255–266.
Delavenna, M.-F., Steinberg, M., Trauth, N., Holtzapffel, T., 1989. Influence des cycles eustatiques et de la tectonique synsédimentaire sur la minéralogie du Lias et du Dogger du forage de Sancerre-Couy (Cher). Programme Géologie profonde de la France. C. R. Acad. Sci. 308, 111–116.
Dellisanti, F., Pini, G.A., Baudin, F., 2010. Use of T_{max} as a thermal maturity indicator in orogenic successions and comparison with clay mineral evolution. Clay Miner. 45, 115–130.
Dera, G., 2009. Le rôle des changements paléoclimatiques sur l'évolution de la biodiversité au Pliensbachien et au Toarcien. (Ph.D. Unpubl. Thesis). University of Burgundy, Dijon, France.
Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Dommergues, J.-L., 2009a. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 271, 39–51.
Dera, G., Pucéat, E., Pellenard, P., Neige, P., Delsate, D., Joachimski, M.M., Reisberg, L., Martinez, M., 2009b. Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. Earth Planet. Sci. Lett. 286, 198–207.
Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffont, R., Pucéat, E., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Joachimski, M.M., Durlet, C., 2011a. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. Geology 39, 215–218.
Dera, G., Neige, P., Dommergues, J.-L., Brayard, A., 2011b. Ammonite paleobiogeography during the Pliensbachian–Toarcian crisis (Early Jurassic) reflecting paleoclimate, eustasy, and extinctions. Glob. Planet. Chang. 78, 92–105.
Dera, G., Prunier, J., Smith, P.L., Haggart, J.W., Popov, E., Guzhov, A., Rogov, M., Delsate, D., Thies, D., Cuny, G., Pucéat, E., Charbonnier, G., Bayon, G., 2015. Nd isotope constraints on ocean circulation, paleoclimate, and continental drainage during the Jurassic breakup of Pangea. Gondwana Res. 27, 1599–1615.
Disnar, J.R., Le Strat, P., Farjanel, G., Fikri, A., 1996. Sédimentation de la matière organique dans le nord-est du Bassin de Paris: conséquences sur le dépôt des argilites carbonées du Toarcien inférieur. Chem. Geol. 131, 15–35.
Dommergues, J.-L., Fara, E., Meister, C., 2009. Ammonite diversity and its palaeobiogeographical structure during the early Pliensbachian (Jurassic) in the western Tethys and adjacent areas. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 280, 64–77.
Duarte, L.V., 1998. Clay minerals and geochemical evolution in the Toarcian-lower Aalenian of the Lusitanian Basin (Portugal). Cuad. Geol. Ibér. 24, 69–98.
Duarte, L.V., Comas-Rengifo, M.J., Silva, R.L., Paredes, R., Goy, A., 2014. Carbon isotope stratigraphy and ammonite biochronostratigraphy across the Sinemurian-Pliensbachian boundary in the western Iberian margin. Bull. Geosci. 89, 719–736.
Franceschi, M., Dal Corso, J., Posenato, R., Roghi, G., Masetti, D., Jenkyns, H.C., 2014. Early Pliensbachian (Early Jurassic) C-isotope perturbation and the diffusion of the *Lithiotis* fauna: insights from the western Tethys. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 410, 255–263.
Ghirardi, J., Deconinck, J.-F., Pellenard, P., Martinez, M., Bruneau, L., Amiotte-Suchet, P., 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). Newsl. Stratigr. 47, 247–262.
Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2008. Platform-induced clay-mineral fractionation along a northern Tethyan basin-platform transect: implications for the interpretation of Early Cretaceous climate change (Late Hauterivian-Early Aptian). Cretac. Res. 29, 830–847.
Gómez, J.J., Comas-Rengifo, M.J., Goy, A., 2016. Palaeoclimatic oscillations in the Pliensbachian (Early Jurassic) of the Asturian Basin (Northern Spain). Clim. Past 12, 1199–1214.
Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, Boston (1176 pp.).
Guex, J., Pilet, S., Müntener, O., Bartolini, A., Spangenberg, J., Schoene, B., Sell, B., Schaltegger, U., 2016. Thermal erosion of cratonic lithosphere as a potential trigger for mass-extinction. Sci. Rep. 6. http://dx.doi.org/10.1038/srep23168.
Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodin. Acta 13, 189–246.
Hallam, A., Grose, J.A., Ruffell, A.H., 1991. Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic-Cretaceous in England and France. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 81, 173–187.
Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.-C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins. In: de Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. Special Publication, Society for Sedimentary Geology 60, pp. 3–13.
Hermoso, M., Pellenard, P., 2014. Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to the middle Toarcian in the Paris Basin. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 399, 385–393.
Hermoso, M., Le Callonnec, L., Minoletti, F., Renard, M., Hesselbo, S.P., 2009. Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). Earth Planet. Sci. Lett. 277, 194–203.
Hermoso, M., Minoletti, F., Rickaby, R.E.M., Hesselbo, S.P., Baudin, F., Jenkyns, H.C., 2012. Dynamics of a stepped carbon-isotope excursion: ultra high-resolution study of Early Toarcian environmental change. Earth Planet. Sci. Lett. 319-320, 45–54.
Hermoso, M., Minoletti, F., Pellenard, P., 2013. Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. Clim. Past 9, 2703–2712.
Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., 1995. A comparison of the Hettangian to Bajocian successions of Dorset and Yorkshire. In: Taylor, P.D. (Ed.), Field Geology of the British Jurassic. Geological Society of London, pp. 105–150.
Hesselbo, S.P., Pieńkowski, G., 2011. Stepwise atmospheric carbon-isotope excursion during the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic, Polish Basin). Earth Planet. Sci. Lett. 301, 365–372.
Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans-Bell, H.S., Green, O.R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. Nature 406, 392–395.
Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Duarte, L.V., Oliveira, L.C.V., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). Earth Planet. Sci. Lett. 253, 455–470.
Hesselbo, S.P., Deconinck, J.-F., Huggett, J.M., Morgans-Bell, H.S., 2009. Late Jurassic palaeoclimatic change from clay mineralogy and gamma-ray spectrometry of the Kimmeridge Clay, Dorset, UK. J. Geol. Soc. 166, 1123–1133.
Hillier, S., Wilson, M.J., Merriman, R.J., 2006. Clay mineralogy of the Old Red Sandstone and Devonian sedimentary rocks of Wales, Scotland and England. Clay Miner. 41, 433–471.
Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. 12. Société géologique du Nord (135 pp.).
Hurst, A., 1985. The implications of clay mineralogy to palaeoclimate and provenance during the Jurassic in NE Scotland. Scott. J. Geol. 21, 143–160.
Izumi, K., Miyaji, T., Tanabe, K., 2012. Early Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event recorded in the shelf deposits in the northwestern Panthalassa: evidence from the Nishinakayama Formation in the Toyora area, west Japan. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 315-316, 100–108.
Jacquin, T., de Graciansky, P.-C., 1998. Major transgressive/regressive cycles: the stratigraphic signature of European basin development. Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, SEPM Special Publication. 60, pp. 15–29.
Jeans, C.V., 2006. Clay mineralogy of the Jurassic strata of the British Isles. Clay Miner. 41, 187–307.
Jenkyns, H.C., 1988. The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. Am. J. Sci. 288, 101–151.
Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. Geochem. Geophys. Geosyst. 11, Q03004. http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002788.
Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. J. Geol. Soc. 159, 351–378.
Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and sea-floor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. Am. J. Sci. 301, 112–149.
Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., 1994. Strontium isotopes in Early Jurassic seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 1285–1301.
Jourdan, F., Féraud, G., Bertrand, H., Watkeys, M.K., Renne, P.R., 2008. The $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of the sill complex of the Karoo large igneous province: implications for the Pliensbachian-Toarcian climate change. Geochem. Geophys. Geosyst. 9, Q06009. http://dx.doi.org/10.1029/2008GC001994.
Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., 2005. Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. Nature 437, 396–399.
Korte, C., Hesselbo, S.P., 2011. Shallow marine carbon and oxygen isotope and elemental records indicate icehouse-greenhouse cycles during the Early Jurassic. Paleoceanography 26, PA4219. http://dx.doi.org/10.1029/2011PA002160.

Krencker, F.N., Bodin, S., Hoffmann, R., Suan, G., Mattioli, E., Kabiri, L., Föllmi, K.B., Immenhauser, A., 2014. The middle Toarcian cold snap: trigger of mass extinction and carbonate factory demise. Glob. Planet. Chang. 117, 64–78.
Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. Clay Miner. 37, 1–22.
Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., Drits, V.A., 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. Am. J. Sci. 309, 476–516.
Lavastre, V., Ader, M., Buschaert, S., Petit, E., Javoy, M., 2011. Water circulation control on carbonate-$\delta^{18}O$ records in a low permeability clay formation and surrounding limestones: the Upper Dogger–Oxfordian sequence from the eastern Paris basin, France. Appl. Geochem. 26, 818–827.
Léonide, P., Floquet, M., Durlet, C., Baudin, F., Pittet, B., Lécuyer, C., 2012. Drowning of the carbonate platform as a precursor stage of the Early Toarcian global anoxic event (Southern Provence sub-Basin, South-east France). Sedimentology 59, 156–184.
Lézin, C., Andreu, B., Pellenard, P., Bouchez, J.-L., Emmanuel, L., Fauré, P., Landrein, P., 2013. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. Chem. Geol. 341, 1–15.
Little, C.T.S., Benton, M.J., 1995. Early Jurassic mass extinction: a global long-term event. Geology 23, 495–498.
Lorenz, J., Lefavrais, A., Depeche, F., Leclerc, V., Marchand, D., Roy, B., Taugourdeau, J., Reyre, Y., 1987. Le Jurassique. In: Lorenz, C. (Ed.), Forage scientifique de Sancerre-Couy (Cher)Documents du Bureau de Recherches Géologiques et Minières 136. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, pp. 19–26.
Marron, J.S., Chaudhuri, P., 1998. In: Firooz, A. (Ed.), When is a feature really there? The SiZer approach. Automatic Target Recognition VII: Photooptic and Industrial Engineering Proceedings 3371, pp. 306–312.
Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. Geol. Mag. 129, 143–160.
Martinez, M., Dera, G., 2015. Orbital pacing of carbon fluxes by a ~9-My eccentricity cycle during the Mesozoic. Proc. Natl. Acad. Sci. 112, 12604–12609.
Merriman, R.J., Frey, M., 1999. Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In: Frey, M., Robinson, D. (Eds.), Low-grade Metamorphism. Blackwell Science Ltd, pp. 61–107.
Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.-F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., 2012. High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). Sediment. Geol. 282, 336–346.
Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of 679 Clay Minerals. Oxford University Press, New York (400 pp.).
Moreau, M.-G., Bucher, H., Bodergat, A.-M., Guex, J., 2002. Pliensbachian magnetostratigraphy: new data from Paris Basin (France). Earth Planet. Sci. Lett. 203, 755–767.
Mørk, M.B.E., Vigron, J.O., Smelror, M., Fjerdingstad, V., Bøe, R., 2003. Mesozoic mudstone compositions and the role of kaolinite weathering - a view from shallow cores in the Norwegian Sea (Møre to Troms). Nor. J. Geol. 83, 61–78.
Neumeister, S., Gratzer, R., Algeo, T.J., Bechtel, A., Gawlick, H.-J., Newton, R.J., Sachsenhofer, R.F., 2015. Oceanic response to Pliensbachian and Toarcian magmatic events: implications from an organic-rich basinal succession in the NW Tethys. Glob. Planet. Chang. 126, 62–83.
Oliveira, L.C.V., Rodrigues, R., Duarte, L.V., Brasil Lemos, V., 2006. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis de carbono da seção Pliensbaquiano–Toarciano inferior (Jurássico Inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). Boletim de Geociências da Petrobras 14, 207–234.
Pálfy, J., Smith, P.L., 2000. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. Geology 28, 747–750.
Paquet, H., Clauer, N., 1997. Soils and Sediments, Mineralogy and Geochemistry. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (369 pp.).
Pellenard, P., Deconinck, J.-F., 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. Compt. Rendus Geosci. 338, 854–866.
Pellenard, P., Tramoy, R., Pucéat, E., Huret, E., Martinez, M., Bruneau, L., Thierry, J., 2014. Carbon cycle and sea-water palaeotemperature evolution at the Middle-Late Jurassic transition, eastern Paris Basin (France). Mar. Pet. Geol. 53, 30–43.
Peti, L., Thibault, N., Clémence, M.E., Korte, C., Dommergues, J.L., Bougeault, C., Pellenard, P., Jelby, M.E., Ullmann, C.V., 2017. Sinemurian-Pliensbachian Calcareous Nannofossil Biostratigraphy and Organic Carbon Isotope Stratigraphy in the Paris Basin: Calibration to the Ammonite Biozonation of NW Europe. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol 468, 142–161.
Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.2. Available online:. http://servermac.geologie.unfrankfurt.de/Rainer.html.
Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. Earth Sci. Rev. 48, 183–210.
Price, G.D., Baker, S.J., VanDeVelde, J., Clémence, M.E., 2016. High-resolution carbon cycle and seawater temperature evolution during the Early Jurassic (Sinemurian-Early Pliensbachian). Geochem. Geophys. Geosyst. 17. http://dx.doi.org/10.1002/2016GC006541.
Raucsik, B., Varga, A., 2008. Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: an evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 265, 1–13.
Rees, P.M., Ziegler, A.M., Valdes, P.J., 2000. Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. In: Huber, B.T., Macleod, K.G., Wing, S.L. (Eds.), Warm Climates in Earth history. Cambridge University Press, pp. 297–318.
Robert, C., Kennett, J.P., 1994. Antarctic subtropical humid episode at the Paleocene-Eocene boundary: clay-mineral evidence. Geology 22, 211–214.
Rosales, I., Quesada, S., Robles, S., 2004. Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 203, 253–275.
Rosales, I., Quesada, S., Robles, S., 2006. Geochemical arguments for identifying second-order sea-level changes in hemipelagic carbonate ramp deposits. Terra Nova 18, 233–240.
Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H., 2002. Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. Phil. Trans. R. Soc. A 360, 675–693.
Ruhl, M., Hesselbo, S.P., Hinnov, L., Jenkyns, H.C., Xu, W., Riding, J.B., Storm, M., Minisini, D., Ullmann, C.V., Leng, M.J., 2016. Astronomical constraints on the duration of the Early Jurassic Pliensbachian Stage and global climatic fluctuations. Earth Planet. Sci. Lett. 455, 149–165.
Schaltegger, U., Guex, J., Bartolini, A., Schoene, B., Ovtcharova, M., 2008. Precise U-Pb age constraints for end-Triassic mass extinction, its correlation to volcanism and Hettangian post-extinction recovery. Earth Planet. Sci. Lett. 267, 266–275.
Schnyder, J., Baudin, F., Deconinck, J.-F., Durlet, C., Jan du Chene, R., Lathuilière, B., 2000. Stratigraphie et analyse sédimentologique du passage Oxfordien/Kimméridgien dans le Boulonnais. Géol. Fr. 4, 21–37.
Schnyder, J., Ruffell, A., Baudin, F., Deconinck, J.-F., 2006. Conjunctive use of clay mineralogy and spectral gamma-ray logs in defining late Jurassic-early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 229, 303–320.
Schouten, S., van Kaam-Peters, H.M.E., Rijpstra, W.I.C., Schoell, M., Sinnighe Damste, J.S., 2000. Effects of an oceanic anoxic event on the stable carbon isotopic composition of early Toarcian carbon. Am. J. Sci. 300, 1–22.
Shaw, H.F., 2006. Clay mineralogy of Carboniferous sandstone reservoirs, onshore and offshore UK. Clay Miner. 41, 417–432.
Silva, R.L., Duarte, L.V., 2015. Organic matter production and preservation in the Lusitanian Basin (Portugal) and Pliensbachian climatic hot snaps. Glob. Planet. Chang. 131, 24–34.
Silva, R.L., Duarte, L.V., Comas-Rengifo, M.J., Mendonça Filho, J.G., Azerêdo, A.C., 2011. Update of the carbon and oxygen isotopic records of the Early-Late Pliensbachian (Early Jurassic, ~187 Ma): insights from the organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). Chem. Geol. 283, 177–184.
Środoń, J., Clauer, N., Huff, W., Dudek, T., Banaś, M., 2009. K-Ar dating of the Lower Palaeozoic K-bentonites from the Baltic Basin and the Baltic Shield: implications for the role of temperature and time in the illitization of smectite. Clay Miner. 44, 361–387.
Steinthorsdottir, M., Vajda, V., 2015. Early Jurassic (late Pliensbachian) CO_2 concentrations based on stomatal analysis of fossil conifer leaves from eastern Australia. Gondwana Res. 27, 932–939.
Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Lécuyer, C., Suchéras-Marx, B., Duarte, L.V., Philippe, M., Reggiani, L., Martineau, F., 2010. Secular environmental precursors to Early Toarcian (Jurassic) extreme climate changes. Earth Planet. Sci. Lett. 290, 448–458.
Suan, G., Nikitenko, B.L., Rogov, M.A., Baudin, F., Spangenberg, J.E., Knyazev, V.G., Glinskikh, L.A., Goryacheva, A.A., Adatte, T., Riding, J.B., Föllmi, K.B., Pittet, B., Mattioli, E., Lécuyer, C., 2011. Polar record of Early Jurassic massive carbon injection. Earth Planet. Sci. Lett. 312, 102–113.
Thierry, J., et al., 2000. Late Sinemurian. In: Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.-F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), Atlas Peri-Tethys Paleogeographical Maps I–XX. CCGM/CGMW, Paris, pp. 49–59 (40 co-authors).
Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. Earth Sci. Rev. 49, 201–221.
Van de Schootbrugge, B., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Katz, M.E., Wright, J.D., Miller, K.G., Feist-Burkhardt, S., Falkowski, P.G., 2005. Early Jurassic climate change and the radiation of organic-walled phytoplankton in the Tethys Ocean. Paleobiology 31, 73–97.
Vanderaveroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1999. A record of glacial/interglacial alternations in Pleistocene sediments off New Jersey expressed by clay mineral, grain-size and magnetic susceptibility data. Mar. Geol. 159, 79–92.
Vercoutere, C., Van den Haute, P., 1993. Post-Palaeozoic cooling and uplift of the Brabant Massif as revealed by apatite fission track analysis. Geol. Mag. 130, 639–646.
Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. Earth Sci. Rev. 53, 1–33.
Wignall, P.B., Newton, R.J., Little, C.T., 2005. The timing of paleoenvironmental change and cause-and-effect relationships during the Early Jurassic mass extinction in Europe. Am. J. Sci. 305, 1014–1032.
Worden, R.H., Morad, S., 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. Clay Mineral Cements in Sandstones, pp. 1–41.
Yang, Z., Moreau, M.-G., Bucher, H., Dommergues, J.-L., Trouiller, A., 1996. Hettangian and Sinemurian magnetostratigraphy from Paris Basin. J. Geophys. Res. 101, 8025–8042.

Gondwana Research 51 (2017) 118–136

Contents lists available at ScienceDirect

Gondwana Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gr

High-precision U-Pb zircon ages for explosive volcanism calibrating the NW European continental Autunian stratotype

Pierre Pellenard [a,*], Georges Gand [a,b], Mark Schmitz [c], Jean Galtier [d], Jean Broutin [e], Jean-Sébastien Stéyer [e]

[a] Biogéosciences, UMR 6282, CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France
[b] Société d'Histoire Naturelle et des Amis du Muséum d'Autun, France
[c] Department of Geosciences, Boise State University, 1910 University Drive, Boise, ID, USA
[d] UMR CNRS AMAP, CIRAD, TA-A51/PS2, Université Montpellier-2, Bd de la Lironde, 34398 Montpellier cedex 05, France
[e] UMR 7207 Centre de Recherches sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements, CNRS-MNHN-UPMC, 8 rue Buffon, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 March 2017
Received in revised form 11 July 2017
Accepted 11 July 2017
Available online 2 August 2017

Handling Editor: R.D. Nance

Keywords:
Autunian stratotype
Carboniferous–Permian transition
U-Pb geochronology
Tonsteins
Floral biozonation

ABSTRACT

Volcanism was intense in western European basins during the Late Carboniferous–Early Permian transition, related to the late Variscan extension and associated magmatism. In the Autun Basin, explosive eruptions, expressed as highly weathered distal ashfall deposits (tonsteins), were preserved in lacustrine to swamp environments. The analysis of eleven tonsteins, confirmed as non-reworked volcanic horizons, indicates a highly explosive acidic calc-alkaline volcanism, with active volcanic centres probably linked to Massif Central or Vosges–Black Forest magmatism. New accurate CA-ID-TIMS U–Pb ages are obtained from four of these tonsteins, recorded within the lower Autunian (Igornay and Muse Fms), which defines the lower part of the Autunian stratotype in the Autun Basin. The middle part of the Igornay Fm is dated at 299.9 ± 0.38 Ma, the Lally oil-shale bed is dated at 298.91 ± 0.08 Ma and the upper part of the Muse oil-shale bed is dated between 298.05 ± 0.19 and 298.57 ± 0.16 Ma. For the first time, a numerical calibration of the regional continental Autunian stage in its stratotype is proposed, thus allowing correlation with global marine stages defined in the Urals, and highlighting a late Gzhelian/early Asselian age for the lower Autunian. The tonstein in the Lally oil-shale appears to demarcate the Carboniferous–Permian boundary within the ± 100 kyr resolution of the U-Pb ages in both the Autun and southern Uralian basins. Comparison with other European domains confirms that these new ages are consistent with well-known macrofloral assemblages, characteristic of the Autunian.

© 2017 International Association for Gondwana Research. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Late Carboniferous–to Early Permian was a period of major global climatic upheavals, with an increase of atmospheric pCO_2 in the context of a transition from icehouse to greenhouse conditions, associated with the development of a long period of aridity during the Early Permian (Schneider et al., 2006; Montañez et al., 2007; Tabor and Poulsen, 2008; Michel et al., 2015; Gulbranson et al., 2015). Palaeoclimate proxies from continental basins are of prime importance for quantifying synoptic and secular variability, but are often hindered by the scarcity of available reliable stratigraphic frameworks (Tabor and Poulsen, 2008). In western European basins, the Late Pennsylvanian–Early Permian transition is expressed in the rock record mainly as detrital fluvio-lacustrine environments. These deposits include sequences of coal seams and "bituminous shales" (i.e. claystones rich in organic matter), frequently interstratified with volcanoclastic material (Bruguier et al., 2003; Schneider et al., 2006; Gand et al., 2013; Michel et al., 2015; Luthardt et al., 2016; Opluštil et al., 2016a, 2016b, 2017a). The regional continental Autunian Stage, historically defined in the Autun Basin (Autunian stratotype), is roughly equivalent to the lower part of the Rotliegend Group, well-known in northern European basins (Menning et al., 2006; McCann, 2008). On the basis of macroflora and palynomorphs, the entire regional continental Autunian Stage is attributed by many authors to the late Gzhelian–Artinskian global Stages. In more detail, the lower part of the regional continental Autunian Stage (lower Autunian) may be placed into the Upper Gzhelian global Stage (Upper Pennsylvanian), while the upper part into the Asselian to Sakmarian stages or even into the Artinskian Stage (e.g. Doubinger, 1956; Feys and Greber, 1972; Bouroz and Doubinger, 1977; Doubinger and Elsass, 1979; Châteauneuf and Farjanel, 1989; Broutin et al., 1999; Gand et al., 2013). This stratigraphic range is in agreement with the Subcommission on Carboniferous Stratigraphy (SCCS), as reported by Heckel and Clayton (2006), and the current Geologic Time Scale 2012 and Concise Geologic Time Scale 2016 (Davydov et al., 2012; Henderson et al., 2012; Ogg et al., 2016). However, this attribution has been challenged by Wagner and Álvarez-Vázquez (2010), on the basis of Carboniferous megafloral zonation, placing the

* Corresponding author.
E-mail address: Pierre.Pellenard@u-bourgogne.fr (P. Pellenard).

http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2017.07.014
1342-937X/© 2017 International Association for Gondwana Research. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

entire Autunian in the Gzhelian Stage and considering the lower Autunian and the middle-upper Autunian as belonging to the European regional Stephanian Stage.

In this study, we investigate thin volcanic ash layers (tuffs) interbedded in shale and siltstone deposits from the lower Autunian (Igornay and Muse Formations) of the Autun Basin (northern Massif Central, France), in order to 1) refine the chronostratigraphy of the continental sedimentary deposits of the Autunian stratotype, including macrofloral and microfloral zonations, 2) establish correlations with other continental and marine Carboniferous–Permian units, 3) document the volcanism recorded in Western Europe during the Carboniferous–Permian. These interbedded volcanic ash layers, completely weathered to clay during diagenesis, are preserved as tonsteins (i.e. thin kaolinite-rich claystone layers), used by mining geologists for regional correlations (e.g. Bouroz, 1967; Spears, 2012). In the Autun Basin, explosive volcanism was first suspected by Doubinger and Elsass (1975) and Elsass-Damon (1977), and subsequently confirmed by Marteau (1983) and Frere (1982a), through studies of outcrops and cores. Nevertheless, no radioisotopic age has been successfully obtained from these volcanic layers to date prior to this study (Châteauneuf and Farjanel, 1989; McCann, 2008). The precise nature and source of the volcanic deposits interstratified in the Igornay and Muse Fms are discussed herein. New accurate ages are provided from zircons preserved in four tonsteins, using the very precise chemical abrasion isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (CA-ID-TIMS) U–Pb method. New data are compared with other published radioisotopic ages and volcanic events recorded in adjacent Permian European basins. Finally, a new chronostratigraphic framework for the regional continental Autunian Stage is proposed, in coherence with the current Carboniferous–Permian global time scale (Schmitz and Davydov, 2012; Gradstein et al., 2012; Ogg et al., 2016) and recent works on continental Permian strata from other European domains (i.e. Michel et al., 2015; Schneider and Scholze, 2016; Opluštil et al., 2016a, 2016b, 2017a, 2017b).

2. Geological setting

2.1. The Autun Basin

The Autun Basin is an east–west-oriented sedimentary basin located in the Morvan, northern Massif Central (France). It is bounded by Devonian–Carboniferous volcanoclastic strata to the north and a granite batholith to the south (Fig. 1a). This basin is a small half-graben (30 km × 15 km, 260 km^2) limited to the south by the extensional Autun fault, active during Permian sedimentation, in an extensive geodynamic context (Marteau, 1983; Châteauneuf and Farjanel, 1989). This post-orogenic (late Variscan) extension affected many French Permian basins, including Blanzy-Le Creusot, Aumance, Lodève, Saint Affrique and the Provence (Toutin, 1980; Châteauneuf and Farjanel, 1989; Faure, 1995; Faure et al., 2009). In the east of the Autun Basin, the Autunian unit is in unconformity with the underlying Stephanian deposits, as well as Hercynian granite basement and volcanic units (Feys and Greber, 1972; Farjanel et al., 1983; Marteau, 1983; Feys, 1991, Fig. 1b). The Autunian unit is mainly composed of siliciclastic sediments, with intercalated "bituminous" oil-shale beds typical of fluvio-lacustrine sedimentation (Fig. 1b–c). The Autunian stratoype, divided into lower and upper Autunian (i.e. regional substage and sensu Pruvost, 1942), is very thick (~1200 m) due to major subsidence imposed by synsedimentary faulting. Middle Triassic sandstones overlie the Permian deposits in the centre of the basin (Fig. 1b–c). The Autun Basin is known for its coal measures, exploited from 1774 in the Epinac area, but also for the discovery in 1811 of a "fish layer" at the base of the Muse oil-shale bed (see Brignon, 2014 for history) which still yields thousands of complete actinopterygian fishes, such as *Aeduella blainvillei* (e.g. Gand et al., 2011). Current knowledge of the geography and stratigraphy of the basin was mainly acquired during the mining inventory of this basin by the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), based on numerous borehole cores, field studies and surface mapping (e.g. Marteau, 1983; Châteauneuf and Farjanel, 1989; Chèvremont et al., 1999). The geological synthesis by Marteau (1983) provides accurate structural, stratigraphic, and sedimentological data on the Carboniferous–Permian deposits of the Autun Basin.

2.2. Stratigraphy of the Autunian stratotype

The stratigraphic nomenclature of the Stephanian and Autunian units is inherited from previous summaries by Delafond (1889) and Pruvost (1942), used thereafter by many French geologists (Doubinger, 1968a, 1968b; Feys and Greber, 1972; Marteau, 1983; Marteau and Feys, 1989; Châteauneuf et al., 1992). The term "Autunien" was first used by the "Comité de la Nomenclature géologique" in Gaudry, 1883, while Delafond (1889) defined a Permian "bituminous" shale formation, including several productive oil-shale beds (OSB), later used as key stratigraphic marker beds (Figs. 1c, 2). Following Marteau (1983) and Chèvremont et al. (1999), the lower Autunian unit comprises the Igornay and Muse Formations (Fms), where tonsteins have been collected, while the upper Autunian unit corresponds to the Surmoulin, Millery and Curgy Fms (Fig. 2). In the eastern part of the basin, the Igornay Fm (historically "Assise d'Igornay"), ranging in thickness from 250 m to 400 m, is composed of the Moloy Member (Mb) including coal beds, the Igornay Mb including the Igornay OSB, and the Lally Lower Sandstone Mb ("Grès de Lally Inférieurs"). The Muse Fm (300–400 m) is composed of the Lally Upper Sandstone Mb ("Grès de Lally Supérieurs", including the Lally OSB), and the Muse Mb (including the Muse OSB). The Surmoulin Fm (250 m) is characterised by two oil-shale beds: the "Grande Couche de Surmoulin" OSB, and the "Couche Satellite de Surmoulin" OSB. The Millery Fm (250 m) is composed of the Télots Mb (including ten OSBs), and the Boghead Mb, characterised by a boghead algal coal bed. After nearly one century of studies, discussing the macrofloral and palynological content of the Autun-Epinac Basin, the boundary between the Stephanian and the lower Autunian cannot be clearly defined on the basis of palynology alone. Using palynological zonation, Doubinger and Elsass (1979) proposed a late Stephanian age for the Moloy coal beds and the Igornay OSB, but an Autunian age for the base of the Lally Sandstone Mbs. In the marine series of the Donetz Basin (Russia), the first inflated fusulinaceans referable to *Schwagerina* (i.e. *Sphaeroschwagerina gigas*) have historically defined the base of the Asselian Stage, before the precise recognition of the conodont *Streptognathodus isolatus* was used for the position of the Asselian GSSP at Aidaralash Creek, northern Kazakhstan (Davydov et al., 1998; Davydov et al., 2010; Henderson et al., 2012). As the *Vittatina* (pollen) acme zone is present in both the marine Donetz and the continental Autun basins, Doubinger and Elsass (1979) proposed an Asselian age for the Lally Lower Sandstone Mbs. In contrast, Marteau (1983) used structural and stratigraphic evidence such as the unconformity between the Mt.-Pelé Fm and the Moloy Mb of the Igornay Fm, to place the Stephanian-Autunian boundary lower in the Autunian stratotype (Fig. 2). The rank and content of the coal, more mature in the Stephanian than in the Autunian coal measures, are reliable additional features used to discriminate the two regional substages. In this paper, we therefore assume that the Moloy Mb and associated coal beds, belonging to the Igornay Fm, are the first Autunian sediments (Fig. 2).

3. Material and methods

3.1. Material from the Muse and Bois des Grands Miens sections

The Muse section is located in the north of the Autun Basin (Fig. 1b–c). It mostly shows bituminous shales corresponding to the Muse OSB, overlying the Lally Upper Sandstone Mb (Figs. 2, 3). These bituminous shale deposits have been known since the 19th century for kerogene production, for an exceptional fossilized fish layer ("Couche à Poissons", see Brignon, 2014), and for the discovery of the first temnospondyls of

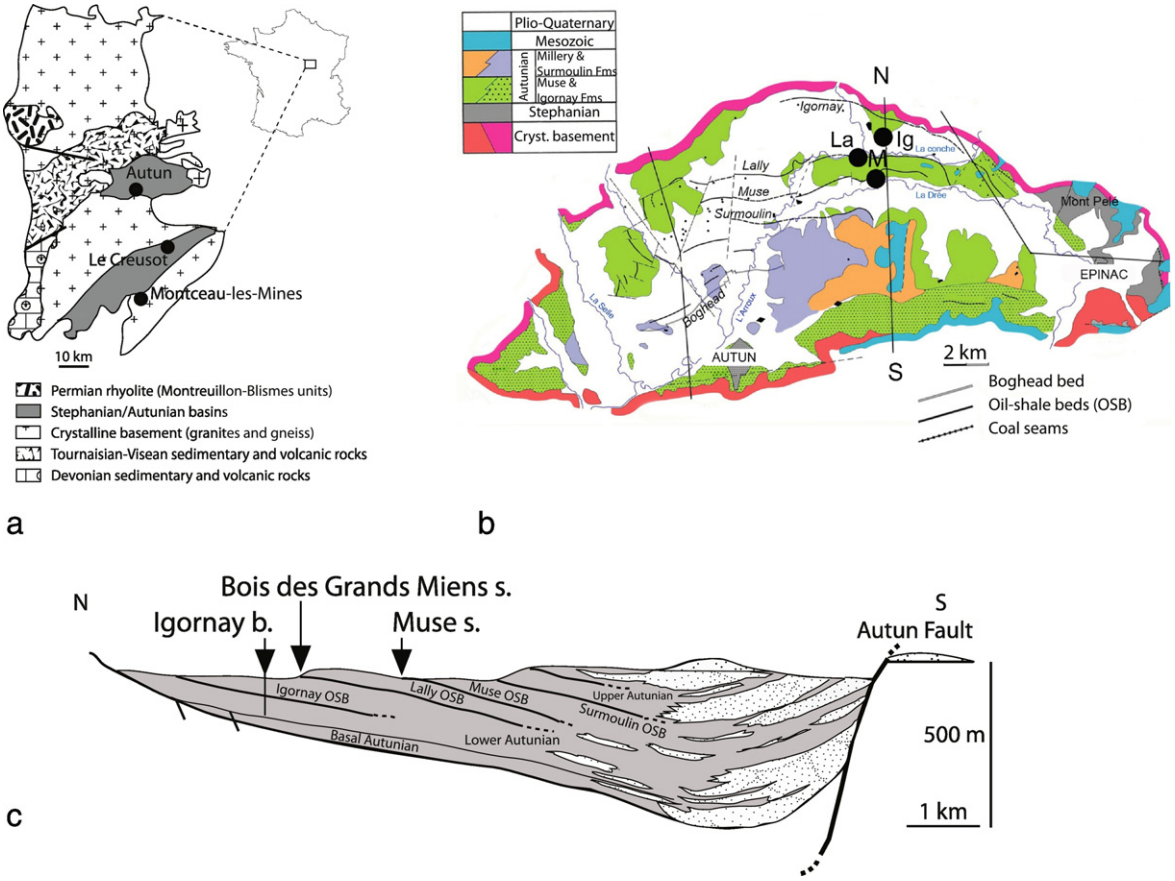


Fig. 1. Geographical and geological contexts. a) location of the Autun Basin in the Morvan area, North Massif Central; b) location of the Muse (M) and Bois des Grands Miens (La) sections and the Igornay borehole (Ig). Igornay bed, Lally bed, Muse bed, Surmoulin bed, Télots/Millery beds corresponds to key marker oil-shale beds exploited in the basin; c) N-S cross section of the Autun Basin showing the distribution and lateral variability of oil-shale beds (OSB, see text) in the lower and upper Autunian and the major Autun extensive fault bordering the basin to the south.

the Autun Basin, namely the large *Onchiodon* ("*Actinodon*") *frossardi* (Gaudry, 1866) Werneburg and Steyer, 1999 and the small "*Protriton petrolei*" = *Apateon pedestris* (Gaudry, 1875) Schoch, 1992 (see Steyer et al., 1997 for history). The section consists of 3.50 m of mainly grey to black fissile claystone to siltstone and occasionally fine sandstone beds. From 2010, palaeontological excavations of the Muse section have been organised in order to find more faunal and floral elements and to document in detail their taphonomic and stratigraphic context (Gand et al., 2011, 2012). These excavations covered an area of 72 m^2, 1 to 3 m deep, thus revealing the 3D geometry of deposits (Fig. 3). Ten thin pale or deep ochre clayey layers, interstratified within claystone and siltstone, are identified as "gore" (a local term used by miners of the Massif Central), generally interpreted as weathered ashfall deposits. Eight of them are continuous plastic layers (GI to GVIII), while two (GV′ and GVI′) are more discontinuous and very thin (Figs. 3, 4a–b). All layers were sampled with caution, excluding enclosed sediments or impurities, in order to confirm their volcanogenic nature and characterise them in terms of petrography, mineralogy, and major and trace element geochemistry (samples Mu1 to Mu8; Tables 1-3). The enclosed siliciclastic sediments were also sampled and analysed with the same methods in order to accurately discriminate volcanic ash layers from detrital sediment, and to take into account possible contamination by reworked detrital material within tonsteins. These enclosed sediments (MuE1, MuE2, MuE4, MuE7, MuE8) were sampled immediately above or below the relevant "gore" layers (i.e. analysed samples Mu1, Mu2, Mu4, Mu7, Mu8). Sufficient material (~2 kg) was sampled to extract zircon crystals for radioisotopic measurements from layers GI, GII, and GVII because of their stratigraphic position and thickness, and their mineralogical and geochemical features as discussed in Section 4.1.

The Bois des Grands Miens section is located at 1.5 km to the NE of Muse (Fig. 1b–c) and corresponds to an ancient mining excavation, where the Lally OSB is clearly identified, including four grey to ochre continuous tonsteins interbedded in bituminous shales and a fifth discontinuous horizon (Fig. 4c). Four of them have been properly sampled (samples La2 to La5) for mineralogical and geochemical investigations (Tables 1–3). Due to its thickness and mineralogical features, sample La3 has been selected to extract zircon crystals for radio-isotopic measurements.

3.2. Material from the Igornay borehole

The Igornay borehole, in the northern part of the Autun Basin (Fig. 1), drilled south-east of the village of Igornay in 1965, was firstly studied by Marteau (1983) and detailed in this study. It comprises 200 m of detrital sediments belonging to the Igornay Fm, and encompassing the Igornay OSB (Figs. 2, 5). Sediments consist of microconglomerate, sandstone, siltstone and shale, including rhythmic facies interpreted as varve deposits, and some gravity flow deposits (slumps, mass flow, debris flow and associated sand injectites). All these facies are typical of deltaic, fluvial and lacustrine palaeoenvironments. The Igornay OSB (148–155 m) consists of shale deposits, containing some fish scales, with total organic matter content reaching 15%. After careful examination of the lower part of the core (145–200 m), a tonstein layer was found at 177.35 m (Fig. 5). It corresponds to a thin (2–3 cm) clayey horizon with two distinctive parts (Fig. 4d), marked by a lower pale pink mineralised part (IgA) and an upper pale grey part (IgB). Both parts were carefully sampled for petrographic (thin sections under optical microscopy and SEM), mineralogical (XRD) and geochemical investigations.

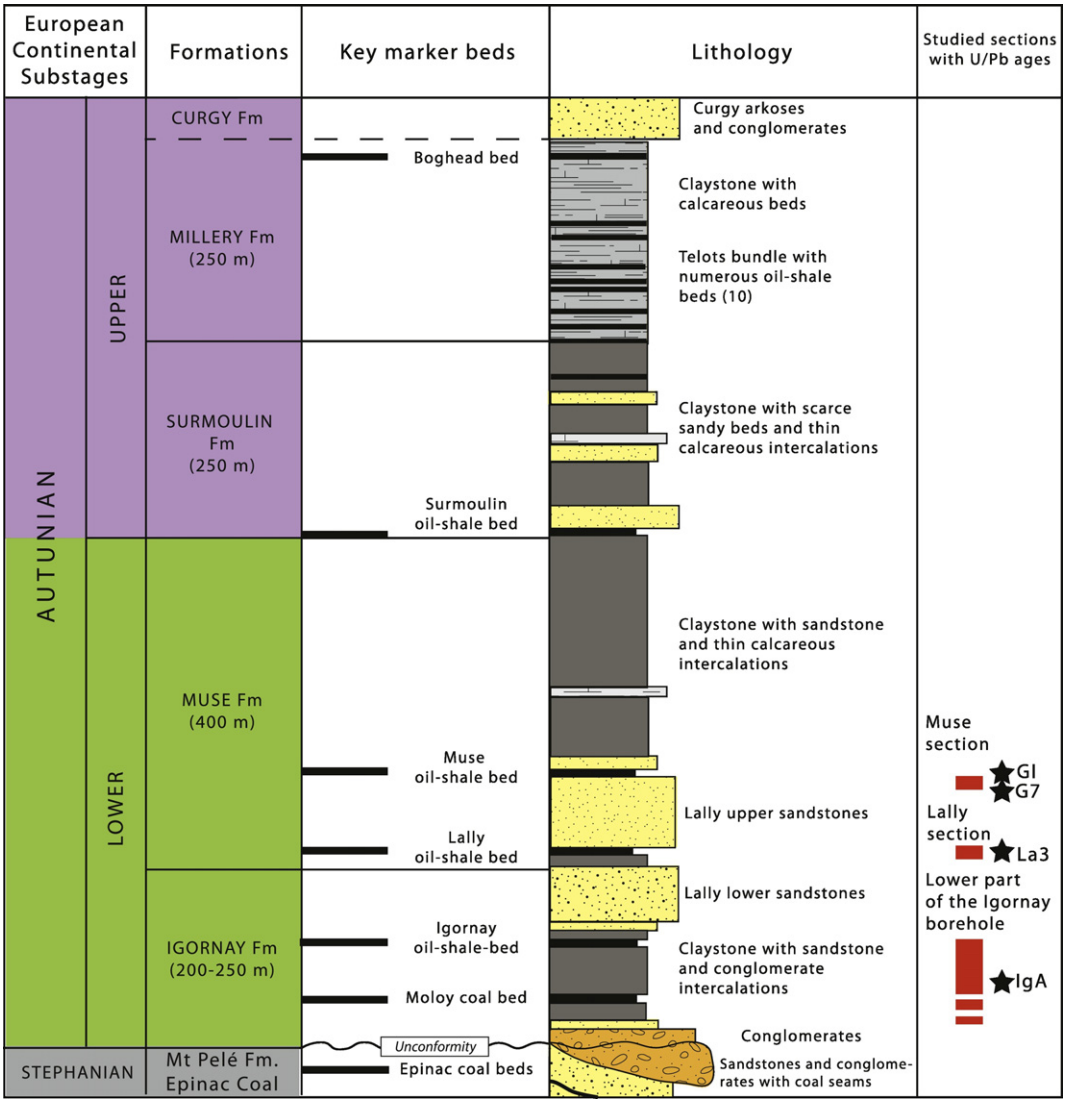


Fig. 2. Lithostratigraphy of the lower and upper Autunian in the Autun Basin with approximate thickness of the main formations, including oil-shale beds as valuable key marker (modified from Pruvost, 1942). Studied sections (Igornay borehole, Lally OSB corresponding to the Bois des Grands Miens and Muse sections) are reported (red cases) on the right with position of the four dated tonsteins (black stars). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.3. Petrographic, mineralogical and geochemical analyses

Petrographic, mineralogical and geochemical analyses were performed on 13 potential tonsteins and 6 enclosed sediments (Tables 1–3). Conjunctive use of these methods allows: 1) accurate discrimination between tonsteins and siliciclastic sediments, 2) an estimation of tonstein contamination, 3) evaluation of the volcanic chemical features of ashfalls. Optical microscopy investigations were performed under a polarised microscope Leica MZ205c at the Biogéosciences Laboratory (University of Burgundy) for thin-section observations of the Igornay tonstein and smear slide observations of extracted zircons for Muse tonsteins. Scanning electron microscopy was pursued at the ARCEN platform of the LICB Laboratory (University of Burgundy) with a JEOL JSM 6400F Field Emission SEM, equipped with an Oxford INCA Energy 300 X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS) system. Mineralogical investigations used X-ray Diffraction (XRD) for bulk rock and for the clay-size fraction (<2 μm) at the Biogéosciences Laboratory (University of Burgundy). Clay minerals were identified in oriented mounts of non-calcareous clay-size fraction, following the analytical procedure of Moore and Reynolds (1997). After removing carbonate using 0.2 N HCl, clays were deflocculated by successive washing with distilled water. Particles finer than 2 μm were concentrated by centrifugation. Diffractograms were obtained using a Bruker D4 Endeavor diffractometer with CuK_α radiation, LynxEye detector and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity. Three XRD runs were performed, after air-drying (AD), ethylene-glycol solvation (EG), and heating at 490 °C for 2 h. The goniometer performed a scan from 2.5° to 28.5° 2θ for each run. Identification and semi-quantitative estimates of clay mineralogy were made according to the position and the area of the (001) basal reflections on the three XRD pattern (Moore and Reynolds, 1997). Major and trace elements (44 chemical elements) were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on ten samples of tonsteins and four enclosed sediments at the CRPG (Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques, University of Lorraine; Table 2).

3.4. CA-ID-TIMS U–Pb analysis

Zircon extraction was performed for selected tonsteins (G I, G VII, La3, IgA) at the Biogéosciences laboratory (University of Burgundy) and at the Isotope Geology Laboratory (Boise University) using respectively conventional and ultrasonic disaggregation methods (Hoke et al., 2014). Following annealing in quartz crucibles in a muffle furnace at

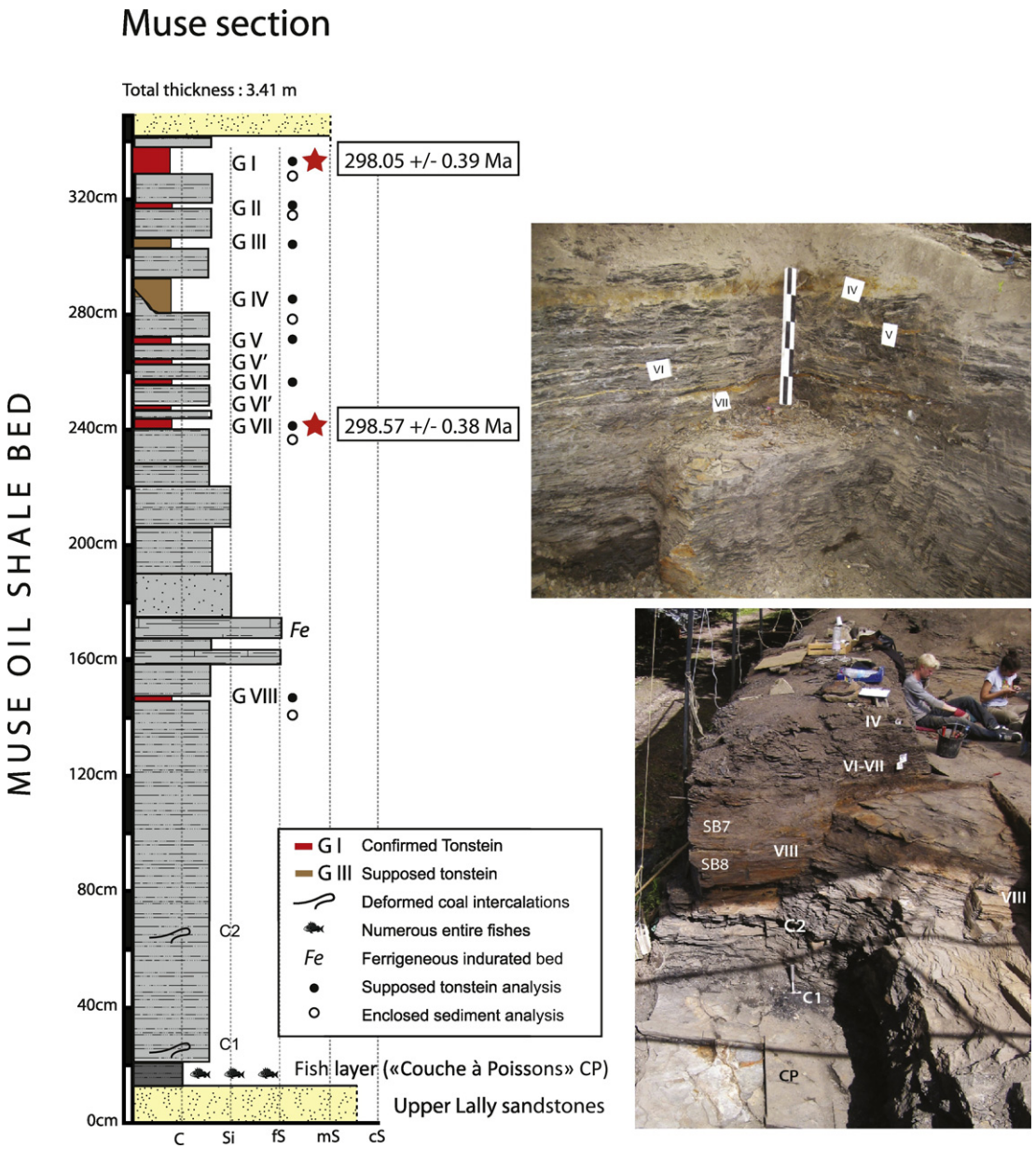


Fig. 3. Detailed log of the Muse section including the position of the eight tonsteins in red colour (GI to GVIII). The field feature of level GIV to level GVIII are shown on the photographs. U–Pb ages with uncertainties provided from tonsteins are reported on the log (red stars). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

900 °C for 60 h, single zircon crystals selected on the basis of clarity and euhedral prismatic morphology (Fig. 6a) were chemically abraded (Mattinson, 2005) in a single step in concentrated HF at 190 °C for 12 h, and processed for isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). Further details of ID-TIMS analysis are described by Davydov et al. (2010) and Schmitz and Davydov (2012). U-Pb dates and uncertainties were calculated using the algorithms of Schmitz and Schoene (2007), and the U decay constants of Jaffey et al. (1971). The weighted mean age error includes analytical uncertainties based on counting statistics, mass fractionation correction, spike and blank subtraction, and ^{230}Th disequilibrium correction, and is appropriate when comparing to other ^{206}Pb/^{238}U ages obtained with spikes cross-calibrated with the EARTHTIME gravimetric standards. When comparing our dates with those derived from other decay schemes (e.g. ^{40}Ar/^{39}Ar, ^{187}Re-^{187}Os), the uncertainties in tracer calibration (0.03%; Condon et al., 2007; McLean et al., 2015) and U decay constants (0.108%; Jaffey et al., 1971) should be added to the internal error in quadrature. Quoted errors are thus of the form ±X(Y)[Z], where X is solely analytical uncertainty, Y is the combined analytical and tracer uncertainty, and Z is the combined analytical, tracer and ^{238}U decay constant uncertainty.

4. Results

4.1. Tonstein characterisation

4.1.1. Macroscopic observations, petrography and mineralogy

In the Muse outcrop, tonstein layers G I–VIII occur as relatively thin continuous ochre clayey and plastic horizons (Figs. 3, 4a–b; Table 1). GIV is the thickest, ranging from 2 to 10 cm (Fig. 3). The tonstein layers GV′ and GVI′ (Fig. 3) are discontinuous (see Material above) and very thin (<0.5 cm). All these tonsteins contrast with the enclosing dark shales and are locally affected by secondary mineralisation such as iron oxide deposits and jarosite (Fig. 4a, b). The same features are observed for tonsteins of the Bois des Grands Miens section where thickness of levels La1 to La5 range from 1 to 5 cm (Fig. 4c, Table 1). In the Igornay borehole, the tonstein is a thin (<3 cm) pink to pale-grey horizon with

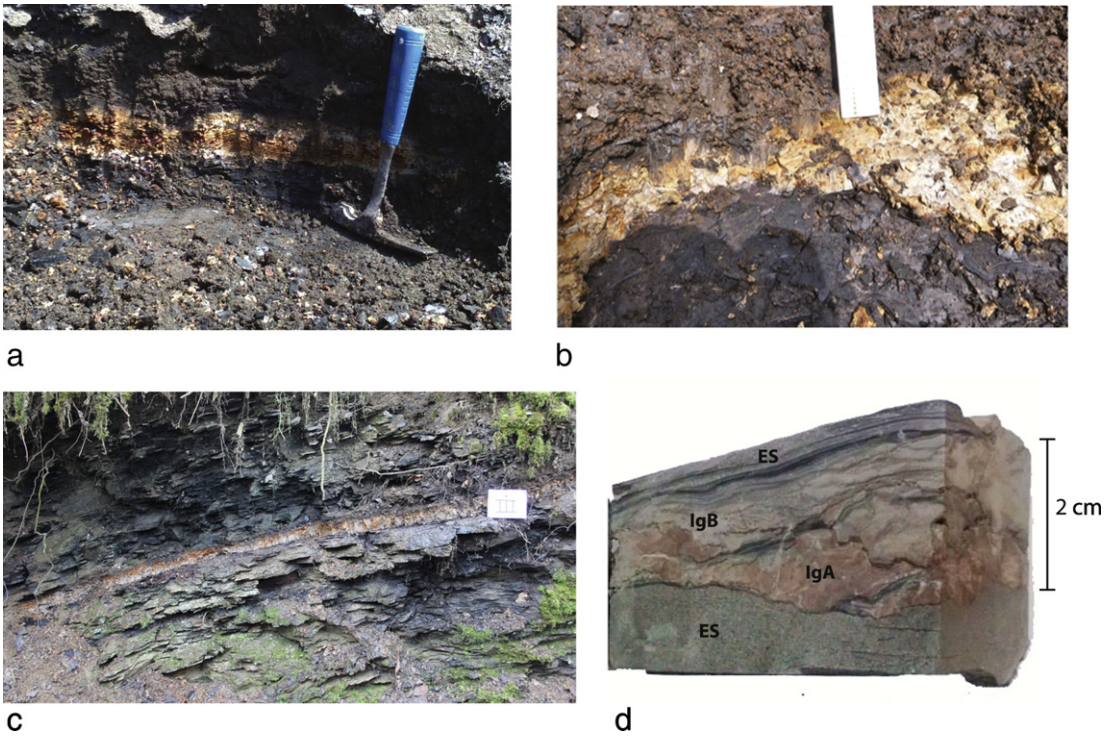


Fig. 4. View of studied and dated tonsteins. General view of the tonstein GI from the Muse section (3–5 cm), note the variable colour pale-grey to ochre and the continuous feature (a); zoom of the same horizon (b); general view of the tonstein La3 from the Bois des Grands Miens section corresponding to the Lally OSB (5 cm) (c); macroscopic view of the tonstein IG from the Igornay core (2–3 cm), note the two distinctive parts (IgA: pink colour; IgB: grey colour) and visible mineralisations of calcite and barite, enclosed sediments (ES) consist of fine sandstone with dark siltstone/claystone layers (d). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

some calcite and barite mineralisation, contrasting with the enclosing fine grey sandstones (Fig. 4d). Thin-section and SEM observations of tonsteins reveal an abundant clayey matrix (Fig. 6d) with rare silt-size particles, but without recognisable volcanic glass shards, and including some calcite-barite mineralisations. Smear slides and SEM observations of most tonsteins reveal the presence of high temperature β-quartz, feldspar and kaolinite macro-crystals or leverierrite (Fig. 6b, c). The bulk mineralogy of tonsteins is characterised by abundant clay minerals, such as kaolinite and R1 type illite-smectite mixed-layer, quartz and goethite (Table 1). GIII and GIV differ from the others, as they display illite and K-feldspar (orthoclase-microcline) and more abundant quartz. The clay mineralogy from XRD diagrams shows that almost tonsteins are mainly composed of random R1 type illite-smectite mixed-layer clays, rectorite (regular illite-smectite mixed-layer) and kaolinite, while traces of illite, vermiculite or complex chlorite-vermiculite (CV) mixed-layers are present (Fig. 7; Table 2). Again, samples Mu3 (GIII) and Mu4 (GIV) differ from other samples and have a clay mineralogical signature similar to enclosed sediments, i.e. mainly composed of illite and mixed-layer clay minerals (IS and CV) and more abundant quartz (Fig. 7; Table 2). Taking into account these mineralogical data, among the ten horizons identified at Muse, GIII and GIV do not correspond to altered ashfall deposits, but some other type of siliciclastic deposits or very reworked volcanic material.

4.1.2. Elemental geochemistry (major and trace elements)

The tonsteins from Muse and Bois des Grands Miens sections, except for samples Mu3 (GIII), Mu4 (GIV) and Mu8 (GVIII), are characterised by high values for Al_2O_3/SiO_2 (>0.5), and $Al_2O_3/TiO2$ (>50), compared to detrital enclosed sediments (Table 3). This is easily explained by the high content in clay minerals (enriched in Al_2O_3), and the low quartz and K-feldspar contents within tonsteins. Fe_2O_3 contents are generally higher in tonsteins, but is clearly linked to secondary mineralisation. The same features are visible in the tonstein from the Igornay core (IgA and IgB samples), even though the high content in CaO is due to

Table 1
Macroscopic feature and bulk mineralogy (XRD powder) of studied tonsteins.

Samples	Facies	Thickness (cm)	Bulk mineralogy (XRD powder) (by order of content)
Mu1[a] (GI)	Continuous yellow-ochre soft claystone horizon	3–4	IS R1, kaolinite, goethite, quartz
Mu2 (GII)	Continuous yellow-ochre plastic claystone horizon	2	Kaolinite, IS R1, quartz, goethite
Mu3 (GIII)	Continuous ochre soft claystone horizon	4	Illite, kaolinite, quartz, K-feldspar
Mu4 (GIV)	Discontinuous grey to ochre soft claystone horizon, thickness very variable	2–10	Illite, kaolinite, quartz, K-feldspar
Mu5 (GV)	Discontinuous yellow-ochre soft claystone horizon	1–2	IS R1, kaolinite, goethite, quartz
Mu6 (GVI)	Discontinuous yellow-ochre soft claystone horizon	1–2	IS R1, kaolinite, goethite, quartz
Mu7[a] (GVII)	Continuous yellow-ochre soft claystone horizon	2	IS R1, kaolinite, goethite, quartz
Mu8 (GVIII)	Discontinuous yellow-ochre soft claystone horizon	0.5–1	Kaolinite, IS R1, goethite, quartz
La2	Continuous grey to ochre soft claystone horizon	2	Kaolinite, IS R1, quartz
La3[a]	Continuous grey to ochre soft claystone horizon	5	Kaolinite, IS R1, quartz
La4	Continuous grey to ochre soft claystone horizon	3	Kaolinite, IS R1, quartz
La5	Continuous grey to ochre soft claystone horizon	2	Kaolinite, IS R1, quartz
IgA-IgB[a]	Pink to pale grey fine clayey horizon with calcite/barite mineralisation	2–3	Kaolinite, IS R1, quartz

[a] Refers to dated tonsteins.

Table 2
Clay mineral proportions based on XRD semi-quantification (given with 5% uncertainties) according to Moore and Reynolds (1997). % quartz values are indicative and calculated using the 4.26 Å peak area (with a factor correction of 5) compared with the sum of clay mineral peaks. Mu1 to Mu8: supposed tonsteins sampled at Muse; La2 to La5: tonstein sampled at Bois des Grands Miens; IgA: tonstein sampled at Igornay; MuE1 to MuE8 and IgE: enclosed sediment samples. %Sm IS corresponds to the percentage of smectite layers in the mixed-layer calculated from the °Δ2θ between the 001/002 and 002/003 I/S peaks in ethylene-glycol solvated condition (Moore and Reynolds, 1997). Mu3 and Mu4 are in grey columns as these samples have similar signature compared to enclosed detrital sediments.

Samples	Kaolinite (%)	IS R1 (%)	Illite (%)	Chlorite/CV (%)	Vermiculite (%)	Quartz (%)	%I IS (%)
Mu1[a]	20	76	0	3	0	0	60–70
Mu2	72	23	2	0	3	2	–
Mu3	*18*	*35*	*35*	*5*	*8*	*1*	–
Mu4	*5*	*15*	*35*	*1*	*44*	*4*	–
Mu5	43	53	4	0	0	1	60–70
Mu6	41	56	3	Trace	Trace	1	60–70
Mu7[a]	40	60	0	0	0	1	60–70
Mu8	59	26	8	0	8	0	–
MuE1	*27*	*21*	*37*	*10*	*5*	*7*	–
MuE2	*39*	*17*	*26*	*14*	*5*	*4*	–
MuE4	*37*	*17*	*29*	*13*	*5*	*6*	–
MuE7	*30*	*26*	*29*	*10*	*5*	*4*	–
MuE8	*29*	*27*	*30*	*9*	*5*	*3*	–
La2	64	34	2	0	0	0	60–70
La3[a]	51	49	1	0	0	0	60–70
La4	14	82	4	0	0	0	70–80
La5	11	79	10	0	0	2	70–80
IgA[a]	53	47	0	0	0	0	70–80
IgB	41	55	4	0	0	0	70–80
IgE	*34*	*19*	*25*	*22*	*0*	*8*	–

Enclosed sediment samples and supposed tonsteins Mu3 and Mu4 appear in italics.
[a] Refers to dated tonsteins.

secondary calcite mineralisation. Therefore Al_2O_3/SiO_2 and Al_2O_3/TiO_2 ratios, combined with clay mineralogy, constitute excellent chemical proxies to discriminate tonstein from detrital claystone and thus evaluate contamination.

Concerning trace and rare earth elements (REE), the tonsteins from Muse, Grands Bois des Miens and Igornay are systematically marked by positive anomalies in Hf and Zr and more occasionally in Ta, Th, and As, while negative anomalies in Cr, Cu, Eu, Nb, Ni, Rb, U, V, and W are common, compared to enclosed detrital sediments (Table 3). Barium is generally slightly depleted in tonsteins, except for sample IgB where its content is particularly high (32,000 ppm) due to barite mineralisation. The REE patterns from tonsteins are different from those from detrital claystone and are marked by a well-defined Eu anomaly. Only sample IgA shows a peculiar pattern with a slight depletion in light REE (Fig. 8).

4.2. U–Pb zircon geochronology

Among the 14 tonstein horizons identified, four were selected for dating using the CA-ID-TIMS U–Pb method. At Muse, the two best candidates were Mu1 (GI) and Mu7 (GVII) as they are composed of very pure volcanogenic material (i.e. absence or minor presence of clastic grains observed by XRD, Fig. 7, Tables 2–3) and are respectively at the base and top of the section. At Bois des Grands Miens, the best candidate was tonstein La3 considering thickness and mineralogical features (Tables 2–3). The single tonstein observed at Igornay was dated, as it was the sole opportunity to obtain an age at the base of the Autunian unit and also because this level is devoid of detrital components (Fig. 7, Tables 2 and 3). Six zircon crystals from the sample Mu1 (tonstein GI of Muse) were selected for analysis on the basis of consistent, sharply prismatic morphology and optical clarity (Fig. 6a). Of these, five were successfully analysed and yielded concordant and equivalent U–Pb isotope ratios (Table 4, Fig. 9), with a weighted mean $^{206}Pb/^{238}U$ date of 298.05 ± 0.19(0.24)[0.39] Ma (n = 5; MSWD = 0.65). Six zircon crystals from the sample Mu 7 (tonstein GVII of Muse) were selected for analysis on the same basis of consistent, sharply prismatic morphology and optical clarity (Fig. 6a). Of these, four were successfully analysed and yielded concordant and equivalent U–Pb isotope ratios (Table 4, Fig. 9), with a weighted mean $^{206}Pb/^{238}U$ date of 298.57 ± 0.16 (0.22)[0.38] Ma (n = 4; MSWD = 0.18). Seven zircon crystals from the tonstein

Table 3
Selected major elements (measured by ICP-AES) and trace elements (measured by ICP-MS) of tonsteins and enclosed detrital sediments discussed in the text. Enclosed sediment (MuE1–MuE8) and Mu3–Mu4 samples are reported in grey columns.

	Mu1[a]	Mu2	*Mu3*	*Mu4*	Mu5	Mu6	Mu7[a]	Mu8	*MuE1*	*MuE4*	*MuE7*	*MuE8*	La2	La3[a]	La4	La5	IgA[a]	IgB
Major elements (wt%)																		
SiO_2	47.71	48.79	*45.11*	*53.57*	44.36	42.14	46.69	60.34	*50.79*	*45.17*	*43.22*	*42.64*	48.12	49.67	50.89	49.33	11.78	22.80
Al_2O_3	28.27	29.76	*18.72*	*19.55*	28.29	25.17	29.03	12.66	*18.66*	*21.88*	*19.78*	*20.24*	28.79	28.28	25.42	25.94	7.70	13.59
Fe_2O_3	3.77	4.61	*13.00*	*7.19*	6.25	10.40	4.30	10.80	*2.88*	*2.85*	*4.30*	*1.91*	2.69	2.16	3.29	4.76	3.24	1.76
K_2O	4.02	1.56	*3.41*	*4.17*	2.43	2.61	2.58	4.59	*3.26*	*3.04*	*3.07*	*3.26*	3.22	3.40	5.05	4.69	0.54	1.57
TiO_2	0.52	0.37	*0.51*	*0.62*	0.36	0.38	0.39	0.25	*0.52*	*0.53*	*0.57*	*0.57*	0.27	0.27	0.21	<0.02	0.12	0.26
Al_2O_3/SiO_2	0.59	0.61	*0.42*	*0.36*	0.64	0.60	0.62	0.21	*0.37*	*0.48*	*0.46*	*0.47*	0.60	0.57	0.50	0.53	0.65	0.60
Al_2O_3/TiO_2	55	81	*37*	*32*	79	67	75	51	*36*	*41*	*35*	*36*	106	103	123	259	62	51
Trace elements (ppm)																		
As	207.0	31.77	*469.1*	*232.3*	155.0	302.7	63.5	2023.8	*37.4*	*32.3*	*14.7*	*36.4*	26.8	9.2	53.7	241.3	274.1	9.95
Ba	282.5	362.3	*560.5*	*403.7*	138.1	261.8	214.8	398.7	*453.2*	*416.4*	*383.8*	*392.5*	159.8	136.7	115.4	57.58	73.7	32,081
Co	2.99	2.96	*5.76*	*4.75*	2.75	2.92	4.64	1.64	*4.12*	*4.88*	*10.0*	*12.3*	3.46	10.1	4.57	4.48	2.84	1.79
Cr	23.6	49.4	*86.0*	*77.1*	26.7	34.2	18.6	18.3	*81.8*	*119.5*	*102.7*	*102.2*	10.3	8.02	8.65	39.3	2.99	8.12
Cu	8.95	12.1	*30.2*	*22.9*	12.0	13.3	7.31	6.05	*58.3*	*59.1*	*37.2*	*32.1*	7.94	7.22	8.15	8.03	<5	<5
Eu	1.63	0.76	*1.30*	*1.06*	0.67	0.73	0.58	0.62	*3.75*	*1.54*	*2.19*	*1.31*	0.61	0.60	0.93	0.12	1.87	2.15
Hf	13.6	7.92	*3.15*	*3.03*	7.68	7.31	7.56	2.42	*3.62*	*4.10*	*3.70*	*3.82*	10.3	11.1	9.21	3.36	2.21	4.34
Nb	11.2	11.4	*14.4*	*17.0*	9.04	7.69	8.44	10.8	*17.3*	*16.1*	*13.9*	*14.1*	10.4	13.8	11.0	8.72	2.25	4.79
Ni	15.2	22.1	*38.3*	*26.6*	14.4	14.8	14.8	7.05	*32.2*	*47.2*	*75.3*	*68.6*	13.2	12.7	7.08	7.29	<5	<5
Rb	257.9	108.3	*304.4*	*359.9*	143.8	159	156.9	243.3	*246.3*	*252.7*	*245.2*	*270*	203.4	226.5	294.5	280.5	25.27	72.24
Ta	1.73	8.07	*1.90*	*2.35*	2.31	2.59	2.74	2.04	*1.87*	*2.03*	*1.66*	*1.71*	3.71	3.05	3.17	10.7	0.86	1.80
Th	29.3	40.2	*23.5*	*27.7*	22.3	19.7	24.4	9.54	*21.9*	*25.7*	*19.2*	*19.9*	34.5	33.4	37.5	9.61	9.44	15.62
U	12.5	13.9	*17.9*	*16.2*	12.1	9.48	11.0	3.32	*26.5*	*25.6*	*19.5*	*18.6*	12.2	12.9	14.2	5.57	2.69	4.85
V	59.8	86.9	*123.4*	*94.8*	86.2	149.8	83.6	26.3	*125.6*	*119.0*	*126.1*	*139.6*	28.6	24.5	32.0	29.3	8.73	17.1
W	38.4	15.3	*34.8*	*53.1*	18.7	18.6	19.4	17.6	*28.8*	*41.9*	*35.9*	*36.7*	49.9	59.2	27.7	1.98	3.68	7.67
Y	71.9	38.3	*26.2*	*22.2*	33.2	27.9	27.9	8.52	*50.0*	*37.1*	*43.6*	*28.0*	23.1	35.1	32.8	5.68	50.3	41.8
Yb	7.09	4.56	*2.54*	*2.17*	4.51	3.65	3.80	0.85	*4.23*	*3.84*	*3.94*	*3.06*	4.22	6.07	4.54	0.69	3.01	2.92
Zr	488.3	144.8	*105.0*	*94.6*	214.4	188.7	205.7	72.2	*127.0*	*128.9*	*125.1*	*126.3*	274.4	321.8	276.9	50.25	56.85	124.2

Enclosed sediment samples and supposed tonsteins Mu3 and Mu4 appear in italics.
[a] Refers to dated tonsteins

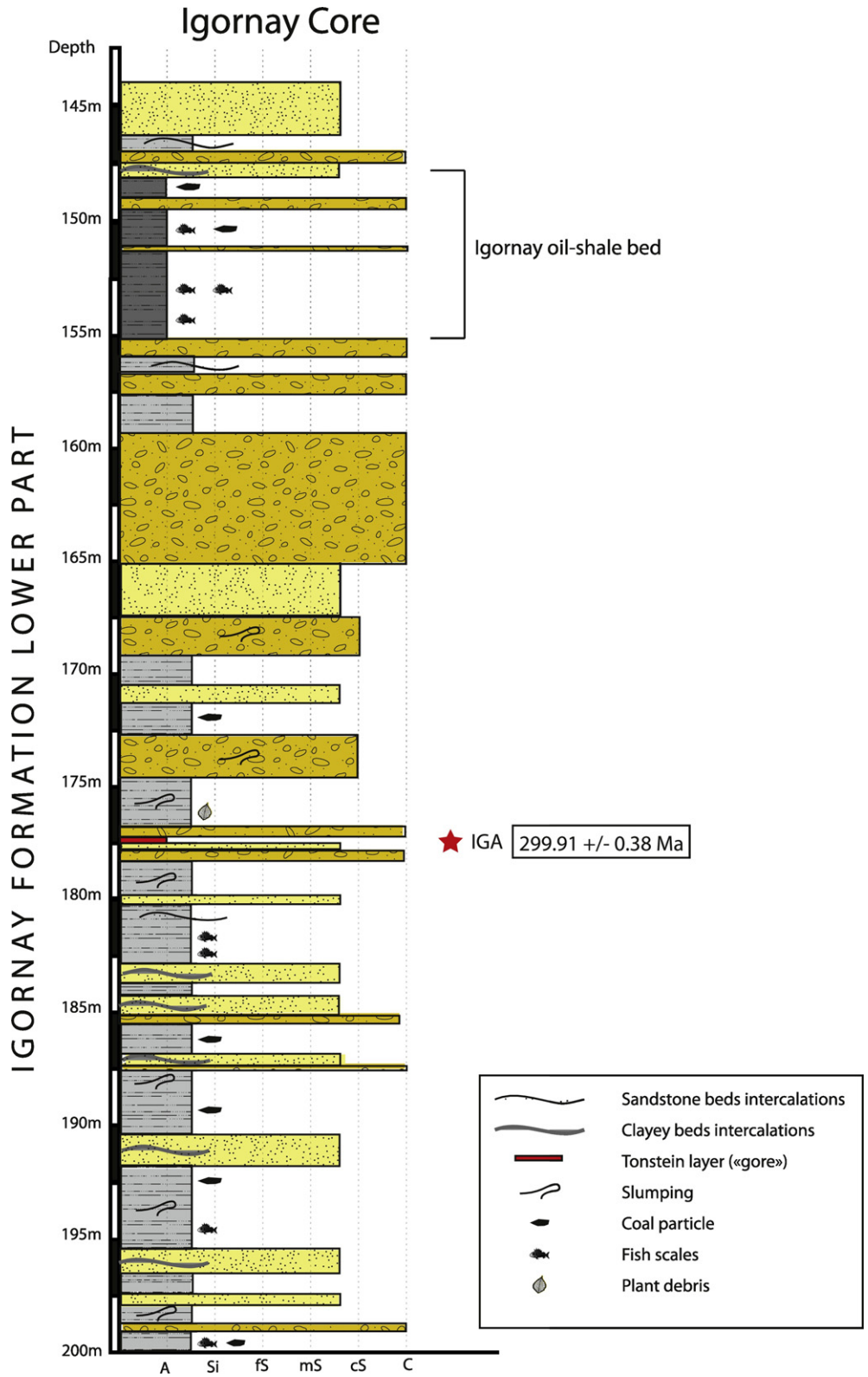


Fig. 5. Synthetic log of the lower part (145–200 m) of the Igornay core from which one tonstein (red star) was analysed and dated by the U–Pb method at 178.3 m. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

La3 in the Lally OSB were selected on the basis of high aspect and optical clarity (Fig. 6a). Six successful analyses yielded concordant and equivalent U-Pb isotope ratios (Table 4, Fig. 9) with a weighted mean $^{206}Pb/^{238}U$ date of 298.91 ± 0.08(0.17)[0.36] Ma (n = 6; MSWD = 0.81). Six zircon crystals were selected for the tonstein of Igornay (IgA) (Fig. 7a). Of these, five were successfully analysed and yielded concordant and equivalent U–Pb isotope ratios (Table 4, Fig. 9), with a weighted mean $^{206}Pb/^{238}U$ date of 299.91 ± 0.16(0.22)[0.38] Ma (n = 5; MSWD =

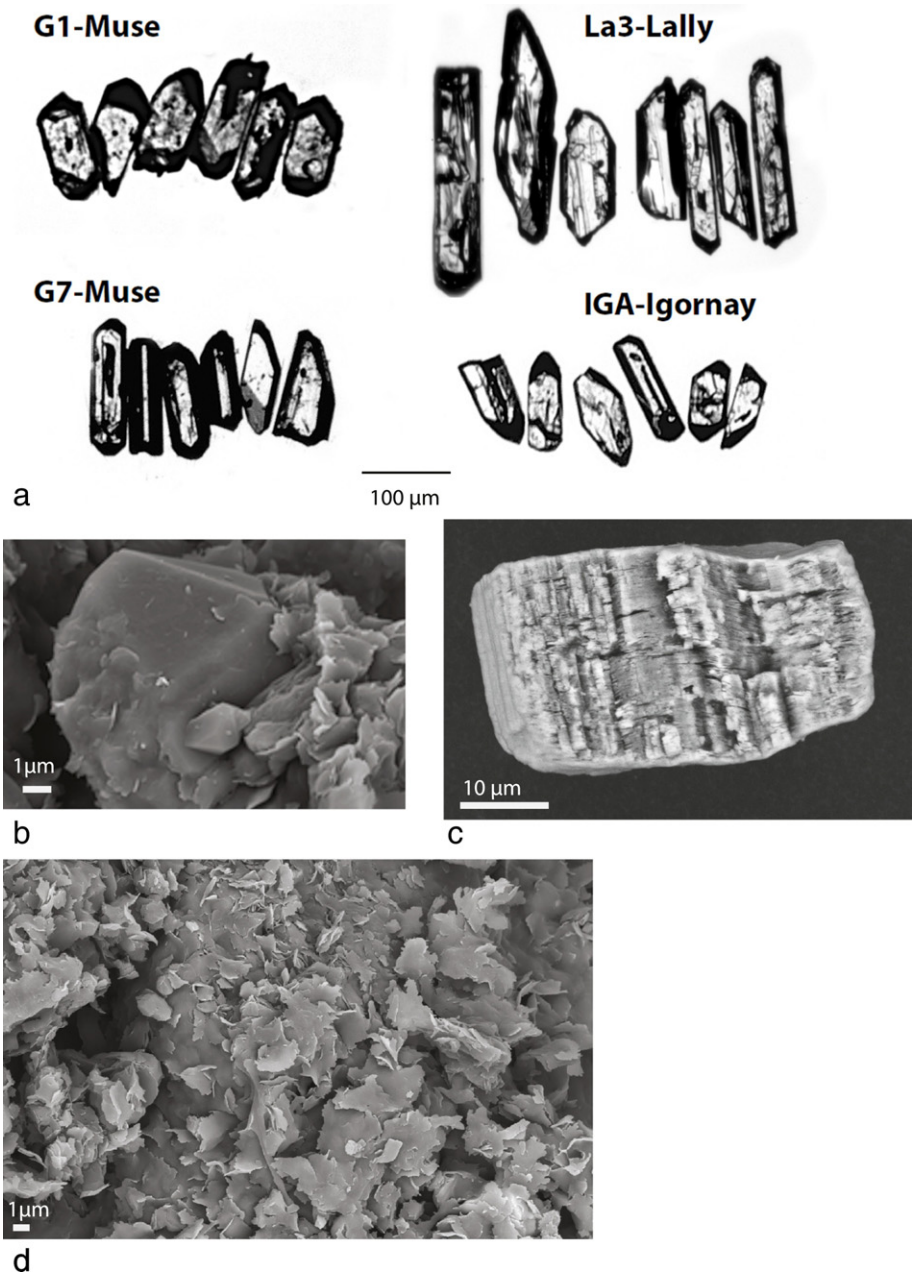


Fig. 6. View of volcanic crystals and neoformed clays. Dated zircons from the four tonsteins (a); high-quartz morphology included in the clayey matrix observed by SEM (b); authigenic macro-crystalline kaolinite/leverrierite from the tonstein GII observed by SEM (c); neoformed clay minerals (mainly IS R1) observed by SEM in the tonstein IG (d).

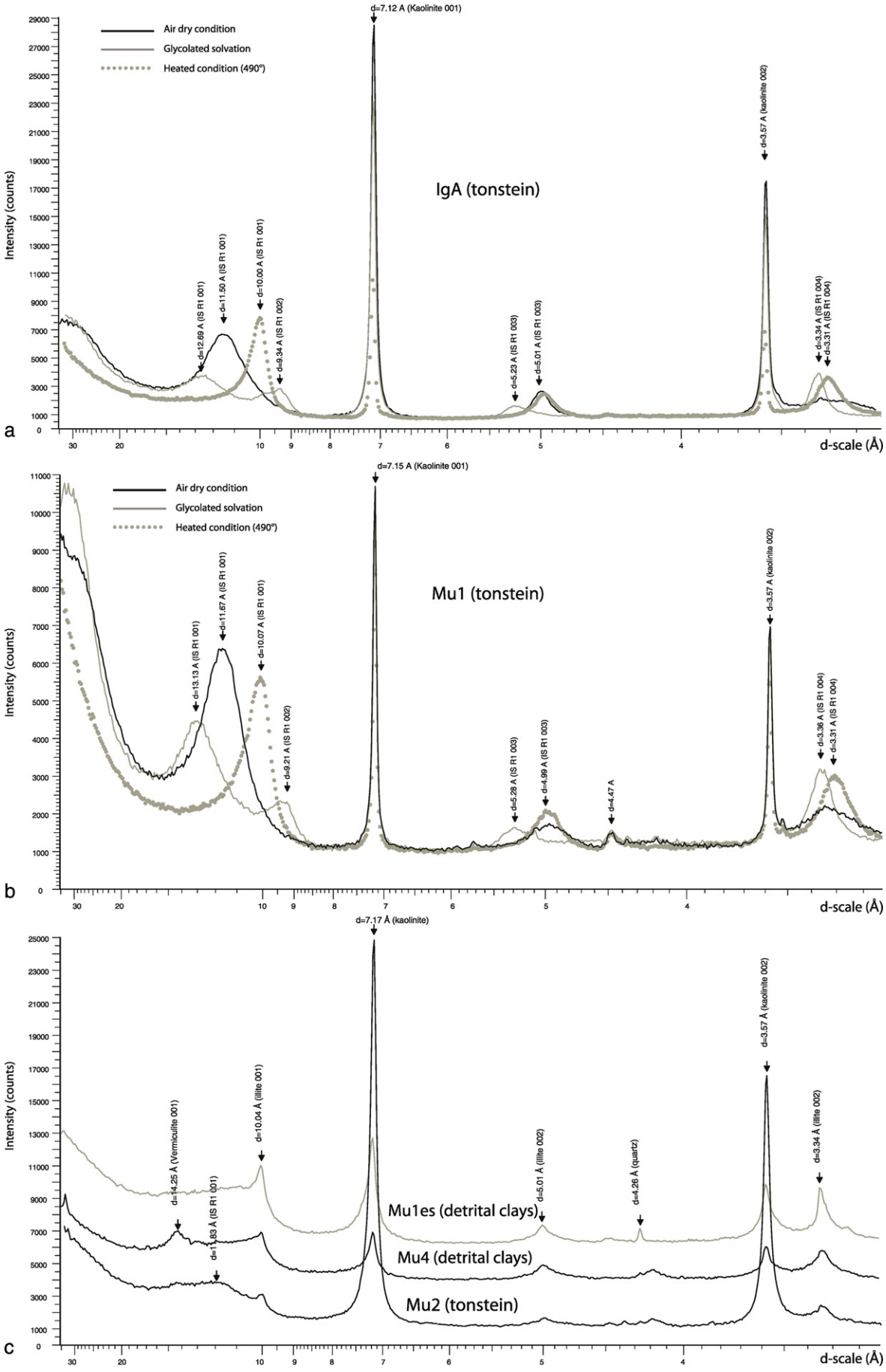
0.50). Given the consistency of results, these weighted mean dates are interpreted as ages of igneous crystallization, which closely estimate the eruption and depositional age of ashfall deposits.

5. Discussion

5.1. Explosive volcanism in the Autun Basin

Volcanic activity dating from the Carboniferous–Permian transition (Stephanian-Autunian) is frequently recorded in sedimentary basins in France (e.g. Bouroz, 1966; Monnier, 1989) and elsewhere in Europe (e.g. Benek et al., 1996; Breitkreuz et al., 2007, 2009; McCann, 2008; Timmerman, 2008). Ashfall deposits have been described 1) in the southern part of the Massif Central in the Stephanian deposits of the Alès, Bertholène, Roujan-Neffies, Jaujac and Graissessac basins (Frere, 1984; Bruguier et al., 2003), and in the upper Autunian deposits of the Lodève Basin (Nmila et al., 1992; Michel et al., 2015); 2) in the central part of the Massif Central, in the Stephanian deposits of the Meissex-Singles Basin (Robert, 1985); 3) in the northern part of the Massif Central (including the Morvan area), in the Stephanian deposits of the Blanzy-

Fig. 7. XRD diagrams realised on oriented mounts for the clay-size fraction (<2 µm). Diagram (a) shows the clay mineralogy of the IGa sample (Igornay) with abundant kaolinite and IS R1, and corresponds to a very pure tonstein; diagram (b) shows the clay mineralogy of the Mu1 sample (GI, Muse) with similar pattern but more regular IS R1 interpreted as allevardite; diagrams (c) shows the close mineralogical features of the ochre horizons (Mu2 and Mu4) with enclosed sediments (Mues1). Mu2 sample contrasts by its high kaolinite and IS R1contents and the lower illite content. Mu4 sample displays high proportion of vermiculite. By contrast, enclosed sediment samples have more illite, poorly-defined IS R1 and a well-marked quartz peak highlighted the detrital nature of components.


a
Air dry condition
Glycolated solvation
Heated condition (490°)
IgA (tonstein)
d=7.12 A (Kaolinite 001)
d=12.69 A (IS R1 001)
d=11.50 A (IS R1 001)
d=10.00 A (IS R1 001)
d=8.34 A (IS R1 002)
d=5.23 A (IS R1 003)
d=5.01 A (IS R1 003)
d=3.57 A (kaolinite 002)
d=3.34 A (IS R1 004)
d=3.31 A (IS R1 004)
Intensity (counts)
d-scale (Å)
b
Air dry condition
Glycolated solvation
Heated condition (490°)
Mu1 (tonstein)
d=7.15 A (Kaolinite 001)
d=13.13 A (IS R1 001)
d=11.67 A (IS R1 001)
d=10.07 A (IS R1 001)
d=9.21 A (IS R1 002)
d=5.28 A (IS R1 003)
d=4.99 A (IS R1 003)
d=4.47 A
d=3.57 A (kaolinite 002)
d=3.36 A (IS R1 004)
d=3.31 A (IS R1 004)
Intensity (counts)
d-scale (Å)
c
d=7.17 Å (kaolinite)
d=14.25 Å (Vermiculite 001)
d=11.83 Å (IS R1 001)
d=10.04 Å (illite 001)
d=5.01 Å (illite 002)
d=4.26 Å (quartz)
d=3.57 Å (kaolinite 002)
d=3.34 Å (illite 002)
Mu1es (detrital clays)
Mu4 (detrital clays)
Mu2 (tonstein)
Intensity (counts)
d-scale (Å)

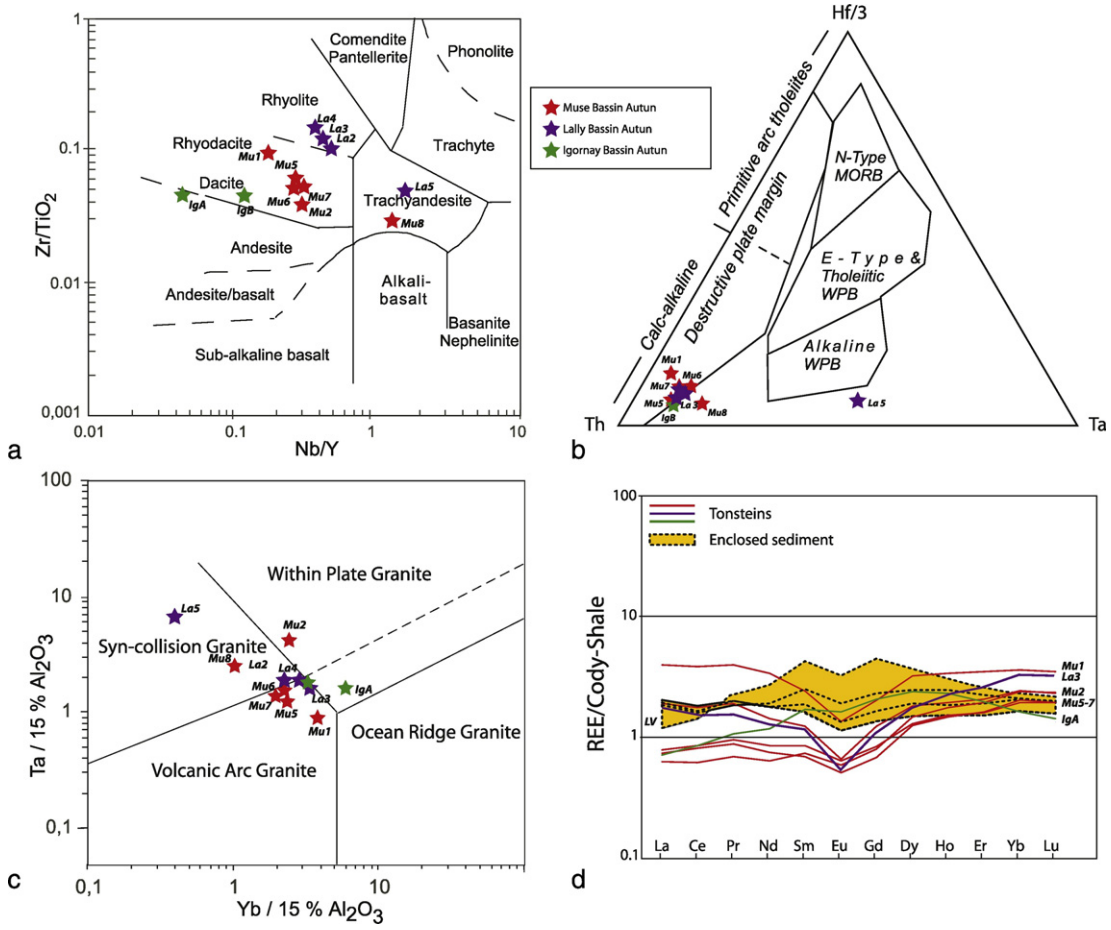


Fig. 8. Volcano-tectonic diagrams: (a) Zr/TiO_2 vs Nb/Y diagram (Winchester and Floyd, 1977) allowing the chemical nature of magma to be achieved; (b) Th-Ta-Hf/3 ternary diagram (Wood, 1980) and (c) Ta vs Yb (normalised to 15% Al_2O_3) diagram (Pearce et al., 1984) showing the volcano-tectonic context; (d) REE profiles normalised to the Cody-shale (Jarvis and Jarvis, 1985) showing differences between detrital shales and tonsteins. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Montceau Basin (Frere, 1982b), in the Stephano-Autunian deposits of the Lucenay-les-Aix/La Machine Basin (Cula, 1983), and in the Autunian deposits of the Aumance/Bourbon-l'Archambault Basin (Paquette, 1980). Ignimbrites, breccias and tuffs have also been identified in the western Morvan including the Blismes tuffs interstratified with middle to late Stephanian sediments, and the Montreuillon ignimbrite unit dated to the upper Autunian (Carpéna et al., 1984). In the Autun Basin, explosive volcanic events were reported by Doubinger and Elsass (1975) and Elsass-Damon (1977), and studied in detail by Frere (1982a) and Marteau (1983). However, no exhaustive analysis of these volcanic materials has so far been conducted, and no geochemical data or radioisotopic data have been obtained from this basin.

5.1.1. Ashfall deposit preservation

Volcanic glass shards in the ashfall deposits of the Autun Basin have been completely weathered into clay minerals mainly dominated by kaolinite and IS R1 (random or regular mixed-layer minerals, i.e. rectorite). This type of mineralogical transformation, consisting of glass shard devitrification and clay mineral neoformation, occurs rapidly during early diagenesis (Fisher and Schmincke, 1984; Bohor and Triplehorn, 1993). Kaolinite-rich volcanic deposits (tonsteins) are commonly observed in continental freshwater environments, including coal-bearing sequences, where low pH and low ionic activity are key factors for kaolinite development (Bohor and Triplehorn, 1993; Spears, 2012). Smectite may sometimes be encountered in tonsteins, notably in contexts where freshwater mixed with seawater or where higher ionic activity occurred (Spears, 2012). Deposit thickness can also produce favourable conditions for smectite neoformation, by an increase in pH and autoalkalisation (see Bohor and Triplehorn, 1993). During late diagenesis, when sediments reach the mature oil-window, and then the overmature gas-window, smectite and kaolinite are commonly transformed into illite-rich mixed-layer phases, and then into pure illite (Środoń, 1976; Spears, 2012). The presence of IS R1 and rectorite (regular IS R1) in our samples (between 23 and 82%, Table 3) indicates that smectite must have formed during early diagenesis coevally with kaolinite, in shallow swamp or lacustrine environments enriched in organic matter. The precise origin of this smectite remains unsure, but may be link to ashfall deposit thickness. Transformation of smectite by illitisation during late burial diagenesis, is coherent with the coal rank and T_{max} values (430–440 °C) measured in the Muse and Igornay Fms (Marteau, 1983). Illite content calculated in the IS R1 layers (60–70% for Muse and 70–80% for Igornay, Table 3) is also consistent with T_{max} values (cf. Dellisanti et al., 2010). These mineralogical data are compatible with an increase of temperature with depth, as >400 m of sediments separate the tonsteins of these two formations. Calculated %I IS would imply minimum temperatures of 160° in the basin (Šucha et al., 1993), which is consistent with organic matter maturity (start of the oil-window) and the relatively weak burial of the basin (Marteau, 1983).

Mineralogical and geochemical data can be combined to discriminate between tonsteins and siliciclastic sediments, and also to decipher contamination by reworking. Illite, chlorite (including chlorite-vermiculite mixed-layers), vermiculite and quartz are common detrital phases in enclosed claystones, so their presence in tonsteins is interpreted as reworked material (Table 2), even if part of the quartz may also come

Table 4
U-Th-Pb isotopic data. (a) z1, z2 etc. are individual zircon crystals, annealed and chemically abraded after Mattinson (2005); bold labels are grains included in weighted mean calculations. (b) Model Th/U ratio iteratively calculated from the radiogenic $^{208}Pb/^{206}Pb$ ratio and $^{206}Pb/^{238}U$ age. (c) Pb* and Pbc represent radiogenic and common Pb, respectively; mol % $^{206}Pb^*$ with respect to radiogenic, blank and initial common Pb. (d) Measured ratio corrected for spike and fractionation only. Fractionation estimated at 0.16 ± 0.03%/a.m.u. for Daly analyses, based on analysis of NBS-981 and NBS-982. (e) Corrected for fractionation, spike, and common Pb; up to 0.5 pg of common Pb was assumed to be procedural blank: $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.042 \pm 0.61\%$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.537 \pm 0.52\%$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 37.686 \pm 0.63\%$ (all uncertainties 1-sigma). The remainder of common Pb was subtracted using the model composition of Stacey and Kramers (1975) at 298 Ma: $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.24 \pm 0.61\%$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.60 \pm 0.52\%$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.08 \pm 0.63\%$ (all uncertainties 1-sigma). (f) Errors are 2-sigma, propagated using the algorithms of Schmitz and Schoene (2007). (g) Calculations are based on the decay constants of Jaffey et al. (1971). $^{206}Pb/^{238}U$ and $^{207}Pb/^{206}Pb$ ages corrected for initial disequilibrium in $^{230}Th/^{238}U$ using Th/U [magma] = 3.

Grain	$\frac{Th}{U}$	$^{206}Pb^* \times 10^{-13}$ mol	mol % $^{206}Pb^*$	$\frac{Pb^*}{Pbc}$	Pbc (pg)	$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$	Radiogenic isotopic ratios								Radiogenic isotopic dates					
							$\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb}$	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$	% err	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$	% err	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$	% err	Corr. Coef.	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$	±	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$	±	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$	±
(a)	(b)	(c)	(c)	(c)	(c)	(d)	(e)	(e)	(f)	(e)	(f)	(e)	(f)		(g)	(f)	(g)	(f)	(g)	(f)
G1 (Muse)																				
z2	0.366	0.2298	92.68%	3.7	1.51	248	0.116	0.0521	0.73	0.34017	0.79	0.047351	0.118	0.607	290	17	297.3	2.0	298.24	0.34
z5	0.382	0.2624	91.37%	3.1	2.05	211	0.121	0.0526	0.69	0.34362	0.76	0.047337	0.173	0.509	314	16	299.9	2.0	298.15	0.50
z4	0.353	0.1378	93.88%	4.4	0.75	296	0.112	0.0524	0.98	0.34209	1.08	0.047310	0.215	0.531	305	22	298.8	2.8	297.99	0.63
z6	0.371	0.1846	97.94%	13.8	0.32	875	0.117	0.0523	0.51	0.34104	0.57	0.047304	0.136	0.550	298	12	298.0	1.5	297.95	0.39
z1	0.362	0.1765	95.72%	6.5	0.66	422	0.115	0.0522	0.80	0.34043	0.87	0.047290	0.134	0.597	295	18	297.5	2.2	297.86	0.39
G7 (Muse)																				
z1	0.404	0.2728	93.40%	4.2	1.60	276	0.128	0.0526	0.57	0.34384	0.63	0.047418	0.105	0.620	311	13	300.1	1.6	298.65	0.31
z5	0.405	0.2832	94.26%	4.8	1.43	316	0.128	0.0523	0.56	0.34169	0.62	0.047408	0.107	0.616	297	13	298.4	1.6	298.59	0.31
z2	0.909	0.0918	95.19%	6.6	0.39	375	0.287	0.0525	1.10	0.34341	1.18	0.047399	0.142	0.664	309	25	299.8	3.1	298.53	0.41
z4	0.277	0.2308	96.70%	8.3	0.65	548	0.087	0.0525	0.56	0.34277	0.62	0.047394	0.101	0.639	305	13	299.3	1.6	298.50	0.29
La3 (Lally)																				
z4	0.382	1.2037	99.79%	138	0.21	8569	0.121	0.0525	0.09	0.34342	0.14	0.047484	0.068	0.900	305	2	299.8	0.4	299.05	0.20
z3	0.404	1.9761	99.86%	212	0.23	13,077	0.128	0.0524	0.07	0.34310	0.13	0.047470	0.065	0.964	304	2	299.5	0.3	298.97	0.19
z5	0.509	2.2156	99.79%	140	0.40	8409	0.161	0.0524	0.10	0.34292	0.15	0.047464	0.066	0.867	303	2	299.4	0.4	298.93	0.19
z1	0.479	6.1621	99.96%	698	0.22	42,105	0.152	0.0524	0.07	0.34270	0.13	0.047453	0.068	0.940	302	2	299.2	0.3	298.87	0.20
z2	0.401	3.8333	99.86%	209	0.45	12,892	0.127	0.0524	0.08	0.34301	0.14	0.047451	0.070	0.922	304	2	299.5	0.4	298.85	0.20
z7	0.536	4.4687	99.86%	224	0.50	13,308	0.170	0.0524	0.07	0.34266	0.13	0.047444	0.066	0.947	302	2	299.2	0.3	298.81	0.19
IgA (Igornay)																				
z6	0.630	0.1659	97.98%	15.1	0.28	891	0.199	0.0527	0.47	0.34622	0.52	0.047649	0.098	0.617	316	11	301.9	1.4	300.07	0.29
z3	0.212	0.1048	95.36%	5.7	0.42	389	0.067	0.0529	1.08	0.34755	1.20	0.047638	0.324	0.487	325	25	302.9	3.1	300.00	0.95
z1	0.265	0.1518	97.50%	11.0	0.32	721	0.084	0.0523	0.61	0.34350	0.67	0.047616	0.100	0.644	299	14	299.8	1.7	299.87	0.29
z2	0.597	0.2052	97.39%	11.5	0.46	690	0.189	0.0524	0.58	0.34406	0.67	0.047607	0.233	0.544	304	13	300.2	1.7	299.81	0.68
z4	0.495	0.2114	97.46%	11.5	0.46	710	0.156	0.0522	0.56	0.34233	0.62	0.047606	0.096	0.640	292	13	298.9	1.6	299.80	0.28

Notes:
(a) z1, z2, etc. are labels for single zircon grains chemically abraded at 190 °C.
(b) Model Th/U ratio calculated from radiogenic $^{208}Pb/^{206}Pb$ ratio and $^{207}Pb/^{235}U$ date.
(c) Pb* and Pbc are radiogenic and common Pb, respectively. mol % $^{206}Pb^*$ is with respect to radiogenic and blank Pb.
(d) Measured ratio corrected for spike and fractionation only. All samples are spiked with the ET535 tracer, with internal U fractionation correction using the measured $^{233}U/^{235}U$, and external Pb fractionation correction of 0.20 ± 0.02 (1-sigma) %/amu (atomic mass unit), based on analysis of NBS-981 and NBS-982.
(e) Corrected for fractionation, spike, common Pb, and initial disequilibrium in $^{230}Th/^{238}U$. Up to 0.5 pg of common Pb is assigned to procedural blank with composition of $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.042 \pm 0.61\%$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.537 \pm 0.52\%$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 37.686 \pm 0.63\%$ (1-sigma). Excess over blank was assigned to initial common Pb, using the Stacey and Kramers (1975) two-stage Pb isotope evolution model at 298 Ma.
(f) Errors are 2-sigma, propagated using algorithms of Schmitz and Schoene (2007).
(g) Calculations based on the decay constants of Jaffey et al. (1971). $^{206}Pb/^{238}U$ and $^{207}Pb/^{206}Pb$ ratios and dates corrected for initial disequilibrium in $^{230}Th/^{238}U$ using Th/U [magma] = 3.

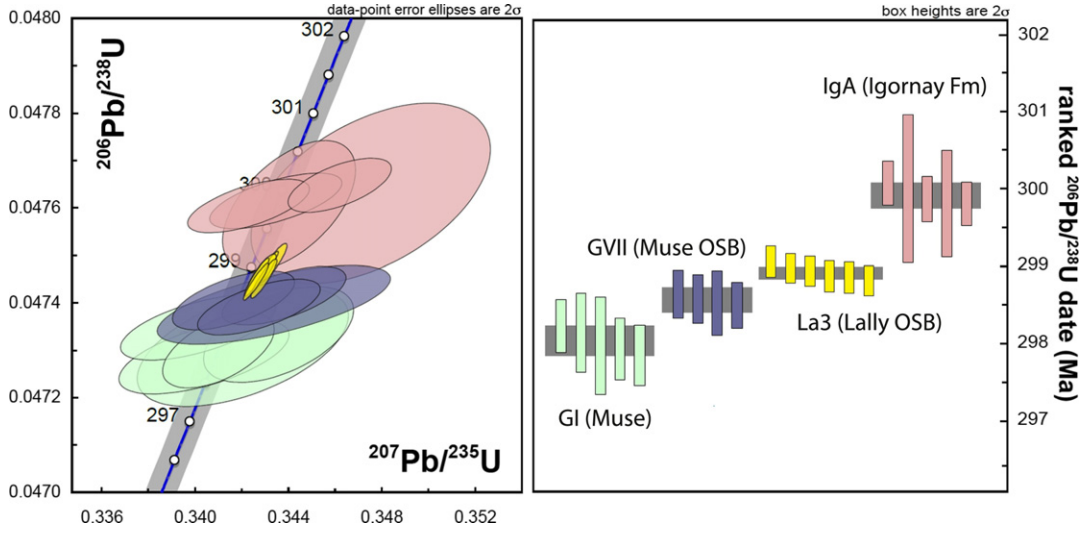


Fig. 9. U–Pb geochronology for the four dated tonsteins.

from the alteration of volcanogenic material characteristic of felsic magma (cf Fig. 6b). Tonsteins GVIII (Mu8 sample) and La5 are partly contaminated by detrital components (minor amounts of illite and vermiculite) as also indicated by the geochemical data, with a high proportion of SiO_2 and, consequently, a low Al_2O_3/SiO_2 ratio for sample Mu8 and singular trace element geochemical signature for sample La5 (Table 3). This contamination probably results from the relative thinness of these two levels, which could therefore be more easily reworked or mixed by bioturbation and potentially affected by late mineralisation. Using trace elements to interpret volcanism seems injudicious for such contaminated levels. Nine tonsteins (Mu1, Mu2, Mu5, Mu6, Mu7, La2, La3, La4, IgA-B) however present little contamination and can reliably be used for discussion of their volcanic origin (nature and source). They are characterised by Eu negative anomalies in the REE pattern, contrasting with enclosed sediments (Fig. 8). Horizons GIII (Mu3 sample) and GIV (Mu4 sample) from Muse display very uncommon mineralogical and geochemical signatures for tonsteins and are quite similar to detrital enclosed shales (Tables 2 and 3). Despite their macroscopic aspect, similar to other tonsteins in outcrop, they cannot be considered as tonsteins deriving from volcanic ashfalls. Enrichments in Fe_2O_3, As, Mo, Pb, Sb, Zn for these levels and the high proportion of vermiculite rather suggest intense fluid circulations, possibly associated with starved sedimentation episodes or erosion surfaces in the lacustrine environment of the Muse OSB.

Finally, eleven tonsteins are very distinctive, six in the Muse OSB, four in the Lally OSB and one in the Igornay Fm. These tonsteins and probably other have also been mentioned by Marteau (1983) in the Lally OSB, Lally Lower Sandstones Mb and base of the Igornay Fm, in boreholes drilled in the Autun Basin (Chamboy, Chevrey and Varolles). At least 14 potential tonsteins had been reported in the lower Autunian, but only four, whose mineralogy and zircon typology were studied by Frere (1982a), had seen their volcanic origin confirmed. Tonstein deposits, resulting from volcanic ashfalls, provide evidence of aerial or subaerial volcanic activity. They mostly correspond to a minimum number of major volcanic events, as more regular and frequent volcanic events may have occurred yet not been preserved as distinct horizons. Record in the sedimentation of these numerous tonsteins therefore indicates that aerial explosive volcanism was intense throughout the lower Autunian in the Autun Basin.

5.1.2. Nature and sources of volcanism

Glass shards and labile phenocrysts have mostly been replaced by clay minerals linked to the intense weathering of ash layers during early diagenesis. Major elements and mobile trace elements therefore cannot be used to characterise the volcanism. Whole-rock immobile trace elements and REE can often provide access to the geochemical fingerprint of highly altered volcanic ash layers (Bohor and Triplehorn, 1993; Wray, 1999; Pellenard et al., 2003; Spears, 2012; Pellenard et al., 2013; Huff, 2016). The volcanic diagram of Winchester and Floyd (1977), based on Nb/Y vs Zr/TiO_2, shows that most of the tonsteins have a consistent chemistry plotting in a dacitic to rhyolitic field (Fig. 8a). Only Mu8 and La5 plot in the trachyandesite field but, as previously stated, these tonsteins are marked by detrital components and therefore appears unreliable. The intermediate to felsic chemical nature (i.e. dacitic-rhyodacitic-rhyolitic) is frequent for aerial explosive volcanism and common for tonsteins in coal-bearing sediments (Bouroz, 1967; Fisher and Schmincke, 1984; Spears, 2012). This geochemical feature is also consistent with 1) petrographic observations showing high-temperature β-quartz morphology (Fig. 6b) and rare preserved biotite and 2) the negative Eu anomaly observed in REE (Fig. 8d) as often described in acidic volcanism (Wray, 1999). Volcano-tectonic diagrams of Wood (1980), based on Hf/3-Th-Ta, and of Pearce et al. (1984) based on Ta vs Yb (values normalised to 15% Al_2O_3), also show consistent grouped data characterised by a calc-alkaline chemistry except for Mu8 and La5 (Fig. 8b). The geodynamic context of the volcanism is more uncertain as data overlap groups defining volcanic arcs and within-plate domains (Fig. 8c) but could suggest post-collisional features. Relatively similar geochemical characteristics of tonsteins from the Autun Basin thus indicate calc-alkaline acidic magmas linked to post-collisional volcanism.

The question of volcanic sources is problematic as they may be eroded and generally several hundreds or thousands of kilometres distant in the case of explosive volcanism or phreatomagmatism (Fisher and Schmincke, 1984). The only coeval lavas and associated pyroclastic deposits close to the study area are 250 m of ignimbrite and tuff intercalated with organic matter-rich shales from the Blismes and Montreuillon units in the Morvan area (Fig. 1a; Carpéna et al., 1984; Monnier and Stussi, 1984). These two volcanic units are separated by sediments (Pont des Amours Fm) dated to the base of the Autunian by palynological assemblages. The first ignimbrite unit (Blismes complex), attributed to the late Stephanian based on palynology, was dated at 291 ± 7 Ma by fission tracks, and the second ignimbrite unit (Montreuillon complex), attributed to the lower Autunian based on palynology, was dated at 267 ± 5 Ma (Carpéna et al., 1984). These felsic deposits correspond to sub-alkaline potassic volcanism on the basis of geochemical analyses of major elements (Carpéna et al., 1984; Monnier and Stussi, 1984), yet dispersion of values clearly indicates alteration by late fluid circulations and hydrothermalism. This volcanism is probably linked to the extensional fault regime (Carpéna et al., 1984; Monnier and Stussi, 1984) associated to the late Variscan post-orogenic paroxysmal activity affecting the Morvan and more generally the French Massif Central during the Late Carboniferous and Early Permian (Faure, 1995; Faure et al., 2009; Laurent et al., 2017). The proximity (<50 km), coeval age of emission and compatible nature of this volcanism make it a suitable candidate source for the ashfall deposits recorded in the Autun Basin, which would be consistent with a post-orogenic geodynamic context and post-collisional magmatism linked to the late Variscan evolution. Other possible sources for the emission of pyroclastic material and aerial transport from vents could be the northern Vosges (eastern France) and the central and northern Black Forest (south-western Germany), which are at a plausible distance (200–250 km) for the deposition of multi-centimetre-thick ashfalls in the Autun Basin. Massive rhyolite and rhyolite breccias (>1000 m) of Permian age have indeed been identified in a borehole near Nancy (eastern France), and Permian felsic to intermediate pyroclastic rocks, while basalts are known from boreholes in the Upper Rhine Graben, east of the German Saar-Nahe Basin (Châteauneuf and Farjanel, 1989; Timmerman, 2008). Interestingly, Königer and Lorenz (2002) and Königer et al. (2002) described tonsteins in the Saar-Nahe Basin (Meisenheim Fm, lower Rotliegend) dated at 297 ± 3.2 Ma by the U–Pb zircon SHRIMP method, with very similar geochemical features to the Autunian tonsteins. The most reliable source for the ash layers in their study was considered to be the Black Forest and Vosges Massifs area. No clear evidence of volcanic vents has so far been highlighted and more distal sources could also be proposed. However, a review of volcanism during the Late Carboniferous–Early Permian in the European domain (Timmerman, 2008) suggests that the major late Variscan evolution associated with an extensional-transtensional regime, inducing strike-slip faulting, subsidence and graben formation, was coeval to magmatism and probably responsible for explosive volcanism recorded in contemporaneous sedimentary basins.

5.2. Age model of the lower Autunian

The CA–ID–TIMS U–Pb zircon ages obtained from the four tonsteins are IgA (Igornay) 299.91 ± 0.38 Ma, La3 (Bois des Grands Miens) 298.91 ± 0.08 Ma, GVII (Muse) 298.57 ± 0.38 Ma, and GI (Muse) 298.05 ± 0.39 Ma (Table 5, Fig. 9). These igneous mineral ages are interpreted as closely estimating the age of deposition of ash layers in the sediments, as supported by their adherence to stratigraphic superposition. They are in the range of radioisotopic ages encompassing the Gzhelian/Asselian boundary and consequently the Carboniferous–Permian boundary (Ramezani et al., 2007; Davydov et al., 2010; Schmitz and Davydov, 2012), whose numerical age was fixed at 298.9 ± 0.2 Ma

Table 5
CA-TIMS U-Pb age summary. Weighted Mean Ages of tonsteins Mu1, Mu7, La3 and IgA. MSWD—mean squared weighted deviations; prob. fit—probability of fit (chi-squared distribution).

Sample	Lithostratigraphy	$^{206}Pb/^{238}U$ age Ma*	MSWD†	N
Muse				
Mu1 (G1)	Muse oil shale, Muse Fm	298.05 ± 0.19(0.24)[0.39]	0.65	5 of 5
Mu7 (G7)	Muse oil shale, Muse Fm	298.57 ± 0.16(0.22)[0.38]	0.18	4 of 4
Bois des Grands Miens				
La3	Lally oil shale, Muse Fm	298.91 ± 0.08(0.17)[0.36]	0.81	6 of 6
Igornay				
IgA	middle Igornay Fm	299.91 ± 0.16(0.22)[0.38]	0.50	5 of 5

Notes: *All weighted mean ages at the 95% confidence interval, as calculated from the internal 2σ errors. Uncertainties are quoted as analytical (analytical + tracer) [analytical + tracer + decay constant]. †Mean squared weighted deviations.

(GTS 2012, cf. Henderson et al., 2012). As a consequence, the lower Autunian clearly spans the latest Gzhelian into the earliest Asselian in the Autun Basin, where the regional Autunian stratotype is historically defined (Figs. 10, 11). The Lally OSB near the base of the Muse Fm, provides therefore a convenient marker for the Carboniferous–Permian boundary, given the radioisotopic age of 298.9 ± 0.1 Ma for its enclosed tonstein. An Asselian age could be inferred for the entire Muse Fm, considering both thickness of sediment of this formation reaching 400 m in the deepest part of the basin and the duration (3.4 Myr) of the Asselian Stage (Gradstein et al., 2012; Ogg et al., 2016). Conversely the Igornay Fm must be ascribed to the late Gzhelian (Figs. 10, 11).

These new radioisotope ages in the type setting of the Autun Basin imply that the Stephanian/Autunian boundary must be placed in the uppermost Carboniferous (Pennsylvanian), if as proposed by Delafond (1889), Pruvost (1942) and Marteau (1983), the Stephanian/Autunian is placed at the base of the Igornay Fm., on the basis of biostratigraphic, petrographic and structural evidence (Fig. 11). By contrast Doubinger and Elsass (1979) have proposed that the boundary should be placed at the onset of the Lally Lower Sandstones Fm on the basis of palynological assemblages. In this case, we have to consider that the Gzhelian/Asselian boundary and the regional continental Stephanian/Autunian stage boundary would be very close, i.e. located in the Lally OSB just above the top of the Lally Lower Sandstones Mb (Figs. 10, 11). Regardless of this choice, the new U-Pb ages provided here from tonsteins of the Igornay and Muse Fms clearly indicate that a large part of the Autunian must be ascribed to Permian (early Asselian for the upper part of the lower Autunian). This first numerical age model of the Autunian stratotype refutes the proposition of Wagner and Álvarez-Vázquez (2010) to place the whole of the Autunian in the Pennsylvanian (Fig. 12). This new age model, based on high resolution U-Pb zircon ages, provides the first accurate correlation of the Carboniferous–Permian boundary in the continental Autunian stratotype with the GSSP of the Carboniferous-Permian boundary in the Ural Mountains (Davydov et al., 1998; Henderson et al., 2012), and with other European continental basins (Fig. 12).

5.3. Consequences for Autunian macro-flora and fauna in NW Europe

5.3.1. Floral assemblages in the Autun Basin during the Carboniferous–Permian transition

As stated above, the regional continental Autunian Stage was defined from fossiliferous beds in the Autun Basin. These deposits lie in unconformity above the Mont Pelé Fm, which was attributed to the Stephanian B by Doubinger (1970), based on a megafloral assemblage that is very similar to that of the Gruner beds in the Saint-Etienne Basin (Fig. 10). This assemblage (dominated by the genera *Alethopteris*, *Cordaites*, *Pecopteris*, *Annularia*, *Calamites*, *Callipteridium*, and *Dicranophyllum*) has middle Stephanian characteristics, as found in Spanish sections and attributed to the Saberian Substage (Wagner and Álvarez-Vázquez, 2010). Similar floral assemblages are known in the Slany Fm of the Kladno-Rakovnik, central Bohemian Basin and dated between 302.9 Ma and 301.6 Ma, according to new precise U–Pb ages (Opluštil et al., 2016a). This time interval corresponds to the early Gzhelian of the global chronostratigraphic chart (GTS 2012; Davydov et al., 2012). Extrabasinal plant taxa (i.e. conifers and callipterids), long considered as adequate markers of the Carboniferous–Permian boundary, are now known to have existed much earlier and to have coexisted during the Early Permian (Broutin et al., 1986; Broutin et al., 1990). This is the case for walchian conifers

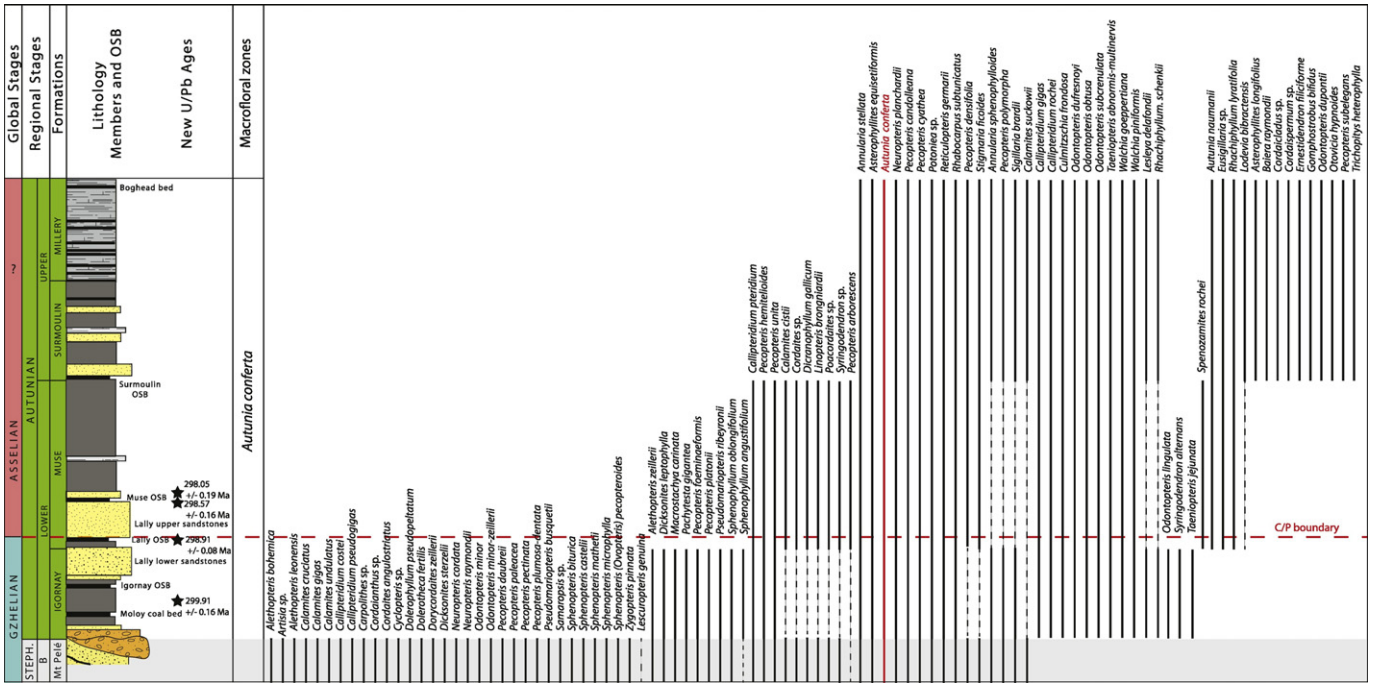


Fig. 10. Macrofloral zonation in the Autun Basin compared with new radioisotopic data and lithostratigraphy. *Autunia conferta* serving to define the *Autunia conferta* zone appear in red to highlight it appearance before the Autunian units and persistence during the whole Autunian units. Dashed line correspond to formations were the taxon has not been previously reported or is uncertain. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

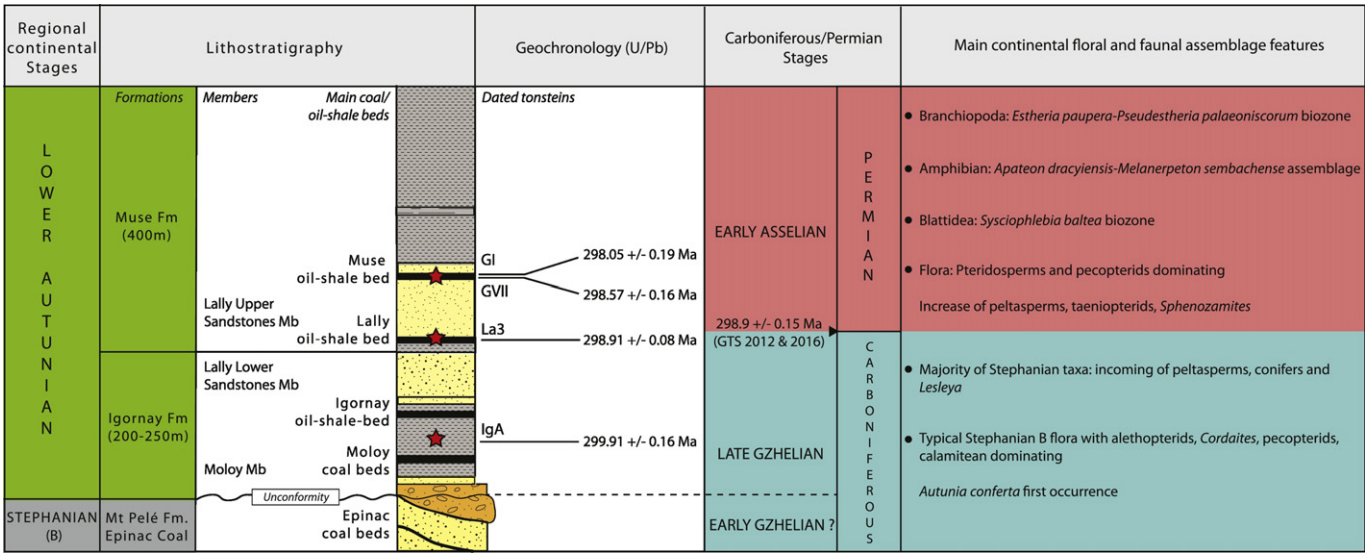


Fig. 11. Chronostratigraphy of the Autun Basin on the basis on new U–Pb ages provided from tonsteins with main typical faunal and floral assemblages.

recognised in the Kasimovian of the Donetz Basin, in the early Gzhelian of the Saint-Etienne and Saar-Nahe basins, in the Slany Fm of Bohemia, or from the early Stephanian in Morocco (Hmich et al., 2006), as well as the callipterid *Autunia conferta* recognised from the early Stephanian in the Souss Basin (Hmich et al., 2006) and in the Mont Pelé Fm (Stephanian B) of the Autun Basin (Doubinger, 1970) (Fig. 10).

In the Autun Basin, the lower Autunian starts with the base of the Igornay Fm, including the Moloy Coal Bed (Fig. 10). According to Broutin et al. (1999), the macroflora described in the Igornay Fm shares a majority of taxa with the underlying Mont Pelé Fm (late Stephanian), as for example the callipterids *Autunia conferta* (Fig. 10), but is also characterised by biostratigraphically significant new plants, including the callipterids *Rhachiphyllum schenkii*, the conifers *Walchia piniformis*, *W. goeppertiana*, and *Culmitzschia frondosa*, as well as *Callipteridium gigas*, *C. rochei*, *Odontopteris dufresnoyi*, *O. subcrenulata*, *O. obtusa*, *Taeniopteris jejunata*, *T. multinervis* and *Lesleya delafondii* (Fig. 10). As emphasised by Bouroz and Doubinger (1977), most of these taxa are also known in the Beaubrun (four callipterid taxa) and Bellevue beds of Saint-Etienne (Doubinger et al., 1995). This suggests that the Igornay Fm could be correlated with the late Stephanian (i.e. Stephanian C), which would be consistent with the late Gzhelian age provided here by the dating of the tonstein IgA at 299.9 Ma in the Igornay Fm, below the Igornay OSB. Plant assemblages of a similar age are known in the basal part of the Liné Fm of the Kladno-Rakovnik, central Bohemian Basin, in the Donetz Basin (Opluštil et al., 2016a, 2017b), as well as in the Georgenthal Fm of the Thuringian Forest Basin (Barthel, 2008). The Igornay flora corresponds to the *Autunia conferta* megafloral zone, coeval to the Stephanian C or to the lower Autunian Substage defined in Spain by Wagner (1984) and also marking the first diversification of conifers. Surprisingly, Wagner and Álvarez-Vázquez (2010) proposed a "Higher Autunian" (i.e. middle and upper Autunian, therefore corresponding to the Muse p.p., Surmoulin and Millery Fms of the Autun Basin), characterised by a new *Annularia spicata* zone plotted at the top of the Pennsylvanian (Gzhelian Stage). They thus considered that the whole Autunian regional stage belongs to the Pennsylvanian. Their proposition, based on megafloral biozones, is no longer coherent with the new radioisotope ages provided in this study, which demonstrate that the Autunian (lower and upper) is mostly Permian (except for the Igornay Fm).

The Muse Fm is considered as the upper part of the lower Autunian. The flora of the Muse Fm includes more than half of the species occurring in the latest Stephanian, with pteridosperms and pecopterids dominating, but with an increase in callipterids and the first occurrences of *Autunia naumanni*, *Rhachiphyllum lyratifolia*, *Lodevia* sp. as well as *Taeniopteris doubingeri* Remy (1975) and *Sphenozamites rochei* (Broutin et al., 1999; Gand et al., 2015; Fig. 10). Radioisotopic ages obtained from tonstein La3 (298.91 Ma) in the Lally OSB and from tonsteins GI (298.05 Ma) and GVII (298.57 Ma) in the Muse OSB indicate that the Muse Fm is clearly early Asselian. Interestingly, Doubinger and Elsass (1979) suggested correlating the massive increase in the pollen *Vittatina* at the base of the Lally Lower Sandstones Mb with the first level yielding *Schwagerina* in the marine series of the Ural Mountains and the Donetz Basin, traditionally considered as the basal Asselian stratotype, which is consistent with our radioisotopic data. The Muse Fm floral assemblage was probably contemporaneous with the assemblage from the Klobuky Horizon of the Liné Fm (Kladno-Rakovnik, central Bohemian Basin), where callipterids were first recorded in the Bohemian Basin (Opluštil et al., 2016a), and also with assemblages from the upper part of the Chvalec Fm and most of the Broumov Fm, Intra-Sudetic Basin (Opluštil et al., 2016b, 2017b). Great diversification of callipterids and conifers (with a larger number of taxa), has been reported in the Boskovice Basin (Opluštil et al., 2017a, 2017b), in proximity to coals just below the dated Carboniferous–Permian boundary, and above, in the basal (early Asselian) Padochov Formation. A similar diversification of callipterids and conifers is also known in the Ilmenau and Manebach Fms (basal Rotliegend) of Thuringia (Barthel, 2006, 2007, 2008) and should therefore be contemporaneous with the palaeoflora identified in the Muse Fm. As noted by Opluštil et al. (2017a), the *Autunia conferta* - *Annularia spicata* biozone boundary, is poorly constrained in the Bohemian and Sudetic Basins, yet approximately around 298.5 and 298.0 Ma (Fig. 12). This megafloral zone boundary should therefore be close to the Muse OSB, considering radioisotope ages measured in this study. However, *Annularia spicata* has never been recorded in the Autun Basin (Fig. 10). Interestingly, the Boskovice Basin has recorded an aridification from the Late Gzhelian to the Asselian, marked by the transition from grey coal-bearing strata to fluvial red beds interrupted by grey lacustrine horizons (Opluštil et al., 2017a, 2017b). During the Gzhelian/Asselian transition and the Asselian of the Autun Basin (lower Autunian and upper Autunian *p.p.*) no red beds were deposited, but rather sandstones intercalated with oil-shale beds, following the Gzhelian coal-rich sedimentation (Mont Pelé Fm). It is noteworthy that despite probable common palaeoclimate trends in these relatively close European Basins, local palaeogeographic and palaeoenvironmental conditions may have affected the composition and preservation of floral assemblages. Such conditions could explain the absence from the Autun Basin of several taxa generally used for floral zonation. This disparity in

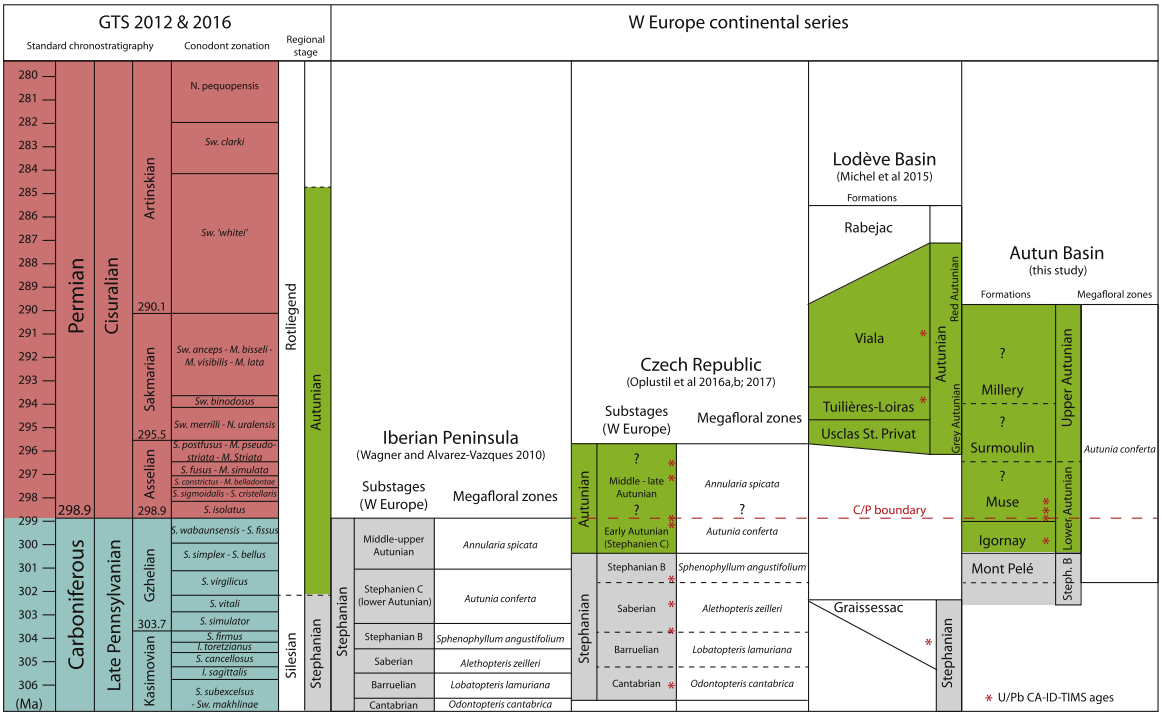


Fig. 12. Numerical calibration and correlation of the Autunian stratotype including formations and macrofloral biozonation in the Autun Basin with the standard chronostratigraphy (GTS 2010 & 2016) and other European continental basins.

floral assemblages considerably complicates synchronic comparison between continental basins of first appearance or disappearance data for macrofloral markers. Such phenomena are even observed for very close continental basins when palaeoenvironmental conditions are not the same, highlighting the difficulty of using only macrofloral or microfloral zonation for interbasinal correlations.

As emphasised by Broutin et al. (1999), the upper Autunian floral assemblage of the Autun Basin (i.e. Surmoulin and Millery Fms) contains no more than a third of the species characteristic of the Stephanian, including sigillarians, sphenopsids, pecopterids, medullosans, neuropterids, odontopterids and cordaitaleans, while new taxa of callipterids (*Lodevia bibractensis*) and conifers (*Ernestiodendron filiciforme*, *Otovicia hypnoides*, *Gomphostrobus*) occurred (Fig. 10). In addition, the new *Trichopitys heterophylla*, *Baiera raymondii* and *Pterophyllum cambrayi* have affinities with two new groups, ginkgophytes and cycadophytes. With our precise identification of the Carboniferous–Permian boundary in the Autun Basin, most of the deposits belonging to the Muse Fm are now dated to the early Asselian, and the overlying Surmoulin and Millery Fms are also lower Permian in age. Unfortunately, no radioisotopic age is yet available for the upper Autunian in the Autun Basin. A recent study in the Lodève Basin (Southern France) provided a new Sakmarian age (293.85 Ma) from tonsteins near the top of the Tuilières-Loiras Fm (Michel et al., 2015), lying just under beds with a flora similar to that of the Millery Fm of the upper Autunian of the Autun Basin (Galtier and Broutin, 1995). In the Lodève Basin, the Autunian is considered to extend to the top of the Viala Fm (Broutin et al., 1992), i.e. around 290 Ma (Fig. 12), according to Michel et al. (2015). These data suggest that in the Lodève Basin, the upper Autunian includes the entire Sakmarian (Fig. 12), with a duration of about 5.5 Myr (Gradstein et al., 2012; Ogg et al., 2016).

The new precise radioisotopic data provided by this study are in agreement with 1) the lower Autunian floral assemblages already described in the Autun Basin, 2) the official Carboniferous chronostratigraphic chart and numerical calibration of the Permian (Heckel and Clayton, 2006; Henderson et al., 2012; Schmitz and Davydov, 2012), 3) the floral calibration in continental western European basins (Broutin et al., 1999; Opluštil et al., 2016a, 2017b) and 4) recent dating in the Czech Republic (Opluštil et al., 2016a, 2016b, 2017a). The proposal of Wagner and Álvarez-Vázquez (2010) to include the middle and upper Autunian as terminal substages of the Pennsylvanian–Late Carboniferous is therefore no longer acceptable.

5.3.2. Faunal assemblages in the Autun Basin during the Carboniferous–Permian transition

Numerous vertebrates and invertebrates have been found in the Autun Basin since the 19th century, and particularly in the Muse OSB since 1811 (see Steyer et al., 1997 and Brignon, 2014 for history). The first inventories were established by Delafond (1889) and Heyler (1969). Despite numerous taxa found in the Autunian stratotype, apparently none bears a reliable biostratigraphic value except the two branchiopod crustaceans *Estheria* (*Lioestheria*) *lallyensis* Depéret & Mazeran 1912 from the Igornay Fm, and *Estheria tenella* from the Muse Fm (Feys, 1960; Châteauneuf et al., 1980; Fig. 11). *Estheria* (*Lioestheria*) *lallyensis* was synonymised by Holub and Kozur (1981) with *Lioestheria paupera* (Fritsch 1901). The *Lioestheria paupera–Pseudestheria palaeoniscorum* assemblage zone of Schneider and Scholze (2016) has a long range, from the early Asselian to the Middle Sakmarian. Unfortunately, the question remains open as to whether the type material of *E. lallyensis* comes from the Lower or Upper Lally Sandstone Mbs, and therefore if it is late Ghzelian or early Asselian in age. *Estheria tenella* was synonymised with *Megasitum tenellum* (Bronn, 1850) by Kozur and Sittig (1981). *Megasitum tenellum* is known from the Sulzbach Subformation of the Kraichgau Basin, Baden-Baden, and ranges from the late Sakmarian to the Artinskian, which makes its occurrence in the Muse Fm more than questionable (cf Fig. 12).

A German amphibian zonation was tentatively erected by Werneburg (1989) and later used for European Carboniferous–Permian correlation attempts (e.g. Werneburg and Schneider, 2006; Schneider and Werneburg, 2012). Among the zones defined by Werneburg (1989), one is characterised by the occurrence of both *Apateon*

dracyiensis and *Melanerpeton sembachense*, which are present in the Muse Fm of the Autun Basin (Muse OSB, Dracy-Saint-Loup) and in the Ilmenau Fm of the Thuringian Forest Basin. This zone, latest Gzhelian to early Asselian in age (Schneider and Lucas, 2015), is consistent with our early Asselian age obtained with the precise U–Pb method (Fig. 11). However, such biostratigraphic correlations based on amphibian temnospondyl taxa should be further explored, as the reliability of this zonation is still the object of debate (Steyer, 2000, 2004; Werneburg and Schneider, 2004).

Similarly, Schneider and Werneburg (2006, 2012) also proposed a zonation based on blattid wings for the same period. Their insect zone nr. 7, considered Early to Middle Asselian in age (Schneider et al., 2013), contains the following taxa "*Sysciophlebia baltea* form H", *Spiloblattina homigtalensis*, and *Syscioblatta slusiensis*. The presence of *Sysciophlebia balteata* identified in the Muse Fm is consistent with an early Asselian age for the Muse OSB, according to our radiometric dates.

6. Conclusion

An accurate refinement of the stratigraphic framework of the Autunian stratotype is proposed with the discovery and dating of several tonstein layers preserved in the sedimentation of the continental Autunian deposits from the Autun Basin. It constitutes a reference for other continental basin encompassing the Carboniferous–Permian in Western Europe. These new data document also the explosive volcanism activity occurring during the Carboniferous–Permian in continental series.

Several little-reworked ashfalls weathered into tonsteins, preserved in swamp/lacustrine environments in the Autun Basin, are related to active aerial explosive volcanism. Such paroxysmal volcanic events are relatively frequent in the Autun Basin, but discrete ash may have fallen regularly, becoming mixed with detrital sediments during quiescent volcanic phases. Careful mineralogical and geochemical analysis have been applied to confirm the volcanic origin of the deposits and to measure contamination due to reworking. Tonsteins provide a similar geochemical fingerprint, attesting to calc-alkaline intermediate-to-acidic volcanism. Identifying the source of such deposits is complex, but they could well be related to volcanic activity in the Massif Central (i.e. Morvan-Blismes-Montreuillon complexes) or in the Black Forest and Vosges Massifs area, the nearest volcanic vents known to have been active during Carboniferous–Permian times. This volcanism common in most of the Carboniferous–Permian basins of Western Europe is related to Variscan late-orogenic magmatism.

For the first time, precise CA-ID-TIMS U–Pb dating from zircons of four tonsteins yields numerical attributions for stratigraphic units of the continental Autunian stratotype. The upper part of the lower Autunian (e.g. the Muse Fm above the Lally oil-shale bed) is early Asselian in age, while the base (e.g. the Igornay Fm.) is late Gzhelian. The Carboniferous–Permian boundary is placed in the Lally oil-shale bed of the lower Muse Fm on the basis of a tonstein dated at 298.9 ± 0.1 Ma. This accurate age fix the Carboniferous–Permian boundary in the continental Autunian stratotype allowing very precise correlations between continental and marine series encompassing the Carboniferous–Permian. These radioisotopic ages and the position of the Carboniferous–Permian boundary are consistent with palaeontological data based on macroflora, palynomorphs, insects and amphibians from the Autun Basin and elsewhere in Europe. The most accurate biostratigraphy is obtained from macroflora, while palynomorph data remain more dependent on depositional environment and climatic factors. The Autunian stratotype of Autun should no longer be attributed to the regional continental Stephanian Stage and to the subsequent Late Pennsylvanian, as previously suggested, but should be seen as a regional continental stage, encompassing the very end of the Carboniferous Period and the earliest Permian.

Acknowledgements

We are grateful to P. Legendre (Total), I. Van Waveren (Naturalis Biodiversity Centre of Leiden), the Tellus-Syster program of the Institut National des Sciences de l'Univers and the Société d'Histoire Naturelle d'Autun for financial supports. The authors thank also Mr. Grillot, Mayor of Dracy-St-Loup and Ms. Kunz, 1st Assistant, for their material support, and L. Bruneau, L. Glé, E. Arnoux and M. Ferrand for their assistance in the laboratory and in the field. Many thanks to C. Chateau-Smith for English proofreading. The authors thank J.W. Schneider, S. Opluštil and an anonymous reviewer for their helpful comments.

References

Barthel, M., 2006. Die Rotliegendflora des Thüringer Waldes. Teil 1–6. Veröffentlichungen Naturhistorisches Museum Schleusingen 21, 33–72.
Barthel, M., 2007. Die Rotliegendflora des Thüringer Waldes. Teil 1–6. Veröffentlichungen Naturhistorisches Museum Schleusingen 22, 17–43.
Barthel, M., 2008. Die Rotliegendflora des Thüringer Waldes. Teil 1–6. Veröffentlichungen Naturhistorisches Museum Schleusingen 23, 39–62.
Benek, R., Kramer, W., McCann, T., Scheck, M., Negendank, J.F.W., Korich, D., Huebscher, H.D., Bayer, U., 1996. Permo-carboniferous magmatism of the Northeast German Basin. Tectonophysics 266, 379–404.
Bohor, B.F., Triplehorn, D.M., 1993. Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal-bearing sequences. Geological Society of America, Special Paper 285.
Bouroz, A., 1966. Fréquence des manifestations volcaniques au Carbonifère supérieur en France. Comptes Rendus Académie Sciences série D 263, 1025.
Bouroz, A., 1967. Corrélations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers de Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-de-Calais. Comptes Rendus Académie Sciences série D 264, 2729.
Bouroz, A., Doubinger, J., 1977. Report on the Stephanian-Autunian boundary and on the contents of upper Stephanian and Autunian in their stratotypes. Symposium on Carboniferous Stratigraphy. Geological Survey, Prague, pp. 147–169.
Breitkreuz, C., Kennedy, A., Geißler, M., Ehling, B.C., Kopp, J., Muszynski, A., Protas, A., Stouge, S., 2007. Far Eastern Avalonia: its chronostratigraphic structure revealed by SHRIMP zircon ages from Upper Carboniferous to Lower Permian volcanic rocks (drill cores from Germany, Poland, and Denmark). In: Linnemann, U., Nance, R.D., Kraft, P., Zulauf, G. (Eds.), The Evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian-Cadomian Active Margin to Alleghenian-Variscan Collision. Geological Society of America Special Paper 423:pp. 173–190. http://dx.doi.org/10.1130/2007.2423(07).
Breitkreuz, C., Ehling, B.C., Sergeev, S., 2009. Chronological evolution of an intrusive/extrusive system: the Late Paleozoic Halle Volcanic Complex in the northeastern Saale Basin (Germany). Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 160, 173–190.
Brignon, A., 2014. Les recherches paléoichthyologiques et géologiques sur le gisement permien de Muse près d'Autun (Saône-et-Loire) au début du XIXème siècle. Bulletin de la Société Géologique de France 185, 233–252.
Broutin, J., Doubinger, J., Langiaux, J., Primey, D., 1986. Conséquences de la coexistence de flores à caractères stéphanien et autunien dans les bassins limniques d'Europe occidentale. Mémoires. Société Géologique de France 149, 15–25.
Broutin, J., Doubinger, J., Farjanel, G., Freytet, P., Kerp, H., Langiaux, J., Lebreton, M.L., Sebban, S., Satta, S., 1990. Le renouvellement des flores au passage Carbonifère Permien. Approches stratigraphique, biologique, sédimentologique (1990). C. R. Acad. Sci. Paris. vol. 311 pp. 1563–1569.
Broutin, J., Châteauneuf, J.J., Mathis, G., 1992. The Lodève Basin. Cahiers de Micropaléontologie, Nouvelle Série 7, 107–121.
Broutin, J., Châteauneuf, J.J., Galtier, J., Ronchi, A., 1999. L'Autunien d'Autun reste-t-il une référence pour les dépôts continentaux du Permien inférieur d'Europe? Apport des données paléobotaniques. Géologie de la France 2, 17–31.
Bruguier, O., Becq-Giraudon, J.F., Champenois, M., Deloule, E., Ludden, J., Mangin, D., 2003. Application of in situ zircon geochronology and accessory phase chemistry to constraining basin development during post-collisional extension: a case study from the French Massif Central. Chemical Geology 201, 319–336.
Carpéna, J., Doubinger, J., Guérin, R., Juteau, J., Monnier, M., 1984. Le volcanisme acide de l'ouest-Morvan dans son cadre géologique: caractérisation géochimique, structurale et chronologique de mise en place. Bulletin de la Société Géologique de France 7, 839–859.
Châteauneuf, J.J., Farjanel, G., 1989. In: BRGM (Ed.), Synthèse géologique des bassins permiens français, p. 128.
Châteauneuf, J.J., Farjanel, G., Feys, R.R., Marteau, P., 1980. Sondages stratigraphiques dans le bassin d'Autun: étude préliminaire. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 95, 61–83.
Châteauneuf, J.J., Farjanel, G., Pacaud, G., Broutin, J., 1992. The Autun permian basin, the autunian stratotype. Cahiers de Micropaleontologie 7, 123–139.
Chèvremont, P., Rémond, C., Marteau, P., Clozier, L., Thiéblemont, D., Jauffret, D., Bugnon, F., Thèvenot, J.P., 1999. Notice explicative de la carte géologique d'Epinac-Les-Mines au 1:50000. Bureau de recherches géologiques et minières, Orléans.
Condon, D., Schoene, B., Bowring, S., Parrish, R., McLean, N., Noble, S., Crowley, Q., 2007. EARTHTIME; isotopic tracers and optimized solutions for high-precision U–Pb ID-TIMS geochronology. Eos, Transactions American Geophysical Union 88 (52) (Suppl.).
Cula, P., 1983. Les gores du gisement de charbon stéphano-autunien de Lucenay-les-Aix (Nièvre). (Dissertation). University of Dijon.

Davydov, V.I., Glenister, B.F., Spinosa, C., Ritter, S.M., Chemykh, V.V., Wardlaw, B.R., Snyder, W.S., 1998. Proposal of Aidaralash as global stratotype section and point (GSSP) for base of the Permian System. Episodes 21, 11–18.
Davydov, V.I., Crowley, J.L., Schmitz, M.D., Poletaev, V.I., 2010. High-precision U–Pb zircon age calibration of the global Carboniferous time scale and Milankovitch-band cyclicity in the Donets Basin, eastern Ukraine. Geochemistry, Geophysics, Geosystems. http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002736.
Davydov, V.I., Korn, D., Schmitz, M.D., 2012. The Carboniferous Period. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), The Geologic Time Scale 2012, pp. 603–651.
Delafond, F., 1889. Bassin houiller et permien d'Autun et d'Épinac. Fasc. I. Stratigraphie. Étude de Gîtes Minéraux de la France. p. 112.
Dellisanti, F., Pini, G.A., Baudin, F., 2010. Use of Tmax as a thermal maturity indicator in orogenic successions and comparison with clay mineral evolution. Clay Minerals 45, 115–130.
Doubinger, J., 1956. Contribution à l'étude des flores autuno-stéphaniennes. Mémoires de la Société géologique de France 35.
Doubinger, J., 1968a. Contribution à l'étude palynologique du Permo-Carbonifère de l'Autunien. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 45, 11–16.
Doubinger, J., 1968b. Contribution à l'étude palynologique du Permo-Carbonifère de l'Autunien. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 48, 13–18.
Doubinger, J., 1970. Réflexions sur la flore du Mont-Pelé, bassin d'Autun. Colloque sur la stratigraphie du Carbonifère, les congrès et colloques de l'Université de Liège. vol. 55, pp. 275–284.
Doubinger, J., Elsass, F., 1975. Nouvelles données minéralogiques et palynologiques sur les sédiments permiens du bassin d'Autun. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 91, 13–28.
Doubinger, J., Elsass, P., 1979. Le bassin permo-carbonifère d'Autun. Nouvelles données stratigraphiques et palynologiques. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 91, 9–25.
Doubinger, J., Vetter, P., Langiaux, J., Galtier, J., Broutin, J., 1995. La flore fossile du bassin houiller de Saint-Etienne. Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle 164, 1–355.
Elsass-Damon, F.E., 1977. Les schistes bitumineux du bassin d'Autun: pétrographie, minéralogie, cristallochimie, pyrolyse. (Doctoral dissertation). University of Paris.
Farjanel, G., Feys, R., Marteau, P., 1983. Le Stéphanien et l'Autunien du bassin d'Autun (France). Nouvelles données stratigraphiques. Comptes Rendus 10ème Congrès International du Carbonifère, Madrid. vol. 4 pp. 487–492.
Faure, M., 1995. Late orogenic carboniferous extensions in the Variscan French Massif Central. Tectonics 14, 132–153.
Faure, M., Lardeaux, J.M., Ledru, P., 2009. A review of the pre-Permian geology of the Variscan French Massif Central. Comptes Rendus Geoscience 341, 202–213.
Feys, R., 1960. Sur *Estheria tenella* et les *Estheria* du Permien inférieur. Bulletin de la Société géologique de France 7, 610–620.
Feys, R., 1991. Carte géologique à 1/50 000 d'Autun. In: Arène, J., Delfour, J., Clozier, L., Feys, R., Delance, J.H. (Eds.), Bureau de Recherche Géologique et Minière.
Feys, R., Greber, C., 1972. L'Autunien et le Saxonien en France. In: Falke, H. (Ed.), Rotliegend. Essays on European Lower Permian, Leiden, pp. 114–136.
Fisher, R.V., Schmincke, H.U. (Eds.), 1984. Pyroclastic Rocks. Springer-Verlag, Berlin.
Frere, I., 1982a. Etude de quatre niveaux de gores autuniens du sondage de Chambois 1 (Bassin d'Autun). (Dissertation). University of Dijon.
Frere, I., 1982b. Les gores du faisceau de Montceau Bassin de Blanzy-Montceau, Saône-et-Loire (Faciès - minéralogie - corrélations). (Dissertation). University of Dijon.
Frere, I., 1984. Le bassin stéphanien des Cévennes(Gard): dynamique du remplissage, place du charbon, cinérites. (Doctoral dissertation). University of Dijon.
Galtier, J., Broutin, J., 1995. La flore de la zone de transition de l'Autunien supérieur de Lodève. Sciences Géologiques Bulletin, Strasbourg 48, 83–93.
Gand, G., Steyer, J.S., Chabard, D., 2011. Reprise de fouilles paléontologiques dans un gîte bourguignon célèbre: les "schistes bitumineux" de l'Autunien de Muse (Bassin d'Autun). Bourgogne Nature 12, 10–28.
Gand, G., Steyer, J.S., Chabard, D., 2012. Les fouilles paléontologiques de Muse: bilan 2011, projets 2012. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 202, 33–43.
Gand, G., Galtier, J., Garric, J., Teboul, P.A., Pellenard, P., 2013. Discovery of an Autunian macroflora and lithostratigraphic re-investigation on the western border of the Lodève Permian basin (Mont Sénégra, Hérault, France). Paleoenvironmental implications. Comptes Rendus Palevol 12, 69–79.
Gand, G., Steyer, J.S., Pellenard, P., Béthoux, O., Odin, G., Rouchon, V., Van Waveren, I., de Ploeg, G., Chabard, D., 2015. Le stratotype autunien (Permien) du bassin d'Autun: résultats préliminaires des travaux réalisés en 2014 sur les niveaux de la couche de Muse (Saône-et-Loire, France). Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun 207, 12–31.
Gaudry, A., 1883. In: Masson (Ed.), Les enchaînements du monde animal dans les temps géologiques. Fossiles Primaires, p. 1883.
Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier.
Gulbranson, E.L., Montanez, I.P., Tabor, N.J., Limarino, C.O., 2015. Late Pennsylvanian aridification on the southwestern margin of Gondwana (Paganzo Basin, NW Argentina): a regional expression of a global climate perturbation. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 417, 220–235.
Heckel, P.H., Clayton, G., 2006. The Carboniferous System. Use of the new official names for the subsystems, series, and stages. Geologica Acta 4, 403–407.
Henderson, C.M., Davydov, V.I., Wardlaw, B.R., Gradstein, F.M., 2012. The Permian Period. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), The Geologic Time Scale 2012, pp. 653–679.
Heyler, D., 1969. Vertébrés de l'Autunien de France. Cahiers de Paléontologie CNRS, Paris.
Hmich, D., Schneider, J.W., Saber, H., Voigt, S., El Wartiti, M., 2006. New continental Carboniferous and Permian faunas of Morocco - implications for biostratigraphy, palaeobiogeography and palaeoclimate. In: Lucas, S.G., Cassinis, G., Schneider, J.W. (Eds.), Non-marine Permian biostratigraphy and biochronology. Geological Society, London, Special Publications 265, pp. 297–324.
Hoke, G.D., Schmitz, M.D., Bowring, S.A., 2014. An ultrasonic method for isolating nonclay components from clay-rich material. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 15, 492–498.
Holub, V., Kozur, H., 1981. Die Korrelation des Rotliegenden Europas. Geologische und Paläontologische Mitteilungen Innsbruck 11, 195–242.
Huff, W., 2016. K-bentonite: a review. American Mineralogist 101, 43–70.
Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., Essling, A.M., 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of 235U and 238U. Physical Review C 4, 1889–1906.
Jarvis, I., Jarvis, K.E., 1985. Rare-earth element geochemistry of standard sediments: a study using inductively coupled plasma spectrometry. Chemical Geology 53, 335–344.
Königer, S., Lorenz, V., 2002. Geochemistry, tectonomagmatic origin and chemical correlation of altered Carboniferous–Permian fallout ash tuffs in southwestern Germany. Geological Magazine 139, 541–558.
Königer, S., Lorenz, V., Stollhofen, H., Armstrong, R.A., 2002. Origin, age and stratigraphic significance of distal fallout ash tuffs from the Carboniferous–Permian continental Saar–Nahe Basin (SW Germany). International Journal of Earth Sciences 91, 341–356.
Kozur, H., Sittig, E., 1981. Das "*Estheria*" *tenella*-Problem und zwei neue conchostracen-Arten aus dem Rotliegenden von Sulzbach (Senke von Baden-Baden, Nordscharzwald). Geologische und Paläontologische Mitteilungen Innsbruck 11, 1–38.
Laurent, O., Couzinié, S., Zeh, A., Vanderhaeghe, O., Moyen, J.F., Villaros, A., Gardien, V., Chelle-Michou, C., 2017. Protracted, coeval crust and mantle melting during Variscan late-orogenic evolution: U–Pb dating in the eastern French Massif Central. International Journal of Earth Sciences 106, 1–31.
Luthardt, L., Rößler, R., Schneider, J.W., 2016. Palaeoclimatic and site-specific conditions in the Early Permian fossil forest of Chemnitz. Sedimentological, geochemical and palaeobotanical evidence. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 441, 627–652.
Marteau, P., 1983. Le bassin permo-carbonifère d'Autun. Stratigraphie, Sédimentologie et aspects structuraux. (Doctoral dissertation). University of Dijon.
Marteau, P., Feys, R., 1989. Le bassin d'Autun. Synthèse géologique des bassins permiens français. Mémoires du BRGM 128.
Mattinson, J.M., 2005. Zircon U–Pb chemical abrasion ("CA-TIMS") method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. Chemical Geology 220, 47–66.
McCann, T., 2008. The geology of Central Europe: volume 1: Precambrian and Palaeozoic. Geological Society of London 2008.
McLean, N.M., Condon, D.J., Schoene, B., Bowring, S.A., 2015. Evaluating uncertainties in the calibration of isotopic reference materials and multi-element isotopic tracers (EARTHTIME tracer calibration part II). Geochimica et Cosmochimica Acta 164, 481–501.
Menning, M., Alekseev, A.S., Chuvashov, B.I., Davydov, V.I., Devuyst, F.X., Forke, H.C., Grunt, T.A., Hance, L., Heckel, P.H., Izokh, N.G., Jin, Y.G., Jones, P.J., Kotlyar, G.V., Kozur, H.W., Nemyrovska, T.I., Schneider, J.W., Wang, X.D., Weddige, K., Weyer, D., Jin, Y.G., 2006. Global time scale and regional stratigraphic reference scales of central and west Europe, east Europe, Tethys, south China, and North America as used in the Devonian–Carboniferous–Permian Correlation Chart 2003 (DCP 2003). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 240, 318–372.
Michel, L.A., Tabor, N.J., Montañez, I.P., Schmitz, M.D., Davydov, V.I., 2015. Chronostratigraphy and paleoclimatology of the Lodève Basin, France: evidence for a pan-tropical aridification event across the Carboniferous–Permian boundary. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 430, 118–131.
Monnier, M., 1989. Le volcanisme et le thermalisme permiens de France. In: Châteauneuf, J.J., Farjanel, G. (Eds.), Synthèse géologique des bassins permiens français. BRGM vol. 128, pp. 200–207.
Monnier, M., Stussi, J.M., 1984. Le bassin de Montreuillon (Nord Morvan): élément d'une association volcano-plutonique subalcaline hercynienne. Données géochimiques. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série 2 (298), 601–604.
Montañez, I.P., Tabor, N.J., Niemeier, D., DiMichele, W.A., Frank, T.D., Fielding, C.R., Isbell, J., Birgenheier, L.P., Rygel, M.C., 2007. CO_2-forced climate and vegetation instability during Late Paleozoic deglaciation. Science 315, 87–91.
Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York.
Nmila, A., Cabanis, B., Leroy, S., Henriot, O., Mathis, V., 1992. Découverte de nouveaux horizons tuffiques dans le Permien Rouge supérieur du bassin de Lodeve (Hérault, France). Essai de caractérisation du volcanisme. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série 2 (315), 689–696.
Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2016. A Concise Geologic Time Scale 2016. Elsevier.
Opluštil, S., Schmitz, M., Cleal, C.J., Martínek, K., 2016a. A review of the Middle-Late Pennsylvanian west European regional substages and floral biozones, and their correlation to the Geological Time Scale based on new U–Pb ages. Earth-Science Reviews 154, 301–335.
Opluštil, S., Schmitz, M., Kachlík, V., Štamberg, S., 2016b. Re-assessment of lithostratigraphy, biostratigraphy, and volcanic activity of the Late Paleozoic Intra-Sudetic, Krkonoše-Piedmont and Mnichovo Hradiště Basins (Czech Republic) based on new U-Pb CA-ID-TIMS ages. Bulletin of Geosciences 91, 399–432.
Opluštil, S., Jirásek, J., Schmitz, M., Matýsek, D., 2017a. Biotic changes around the radiosotopically constained Carboniferous–Permian boundary in the Boskovice Basin (Czech Republic). Bulletin of Geosciences 92, 95–122.
Opluštil, S., Šimunek, Z., Pšenicka, J., Bek, J., Libertín, M., 2017b. A 25 million year macrofloral record (Carboniferous-Permian) in the Czech part of the Intra-Sudetic Basin; biostratigraphy, plant diversity and vegetation patterns. Review of Palaeobotany and Palynology 244, 241–273.
Paquette, Y., 1980. Le bassin autunien de l'Aumance (Allier). Sédimentologie, Tectonique synsédimentaire. (Doctoral dissertation). University of Dijon.

Pearce, J.A., Harris, N.B., Tindle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journal of Petrology 25, 956–983.
Pellenard, P., Deconinck, J.F., Huff, W.D., Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Trouiller, A., 2003. Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the Subalpine Basin, France. Sedimentology 50, 1035–1060.
Pellenard, P., Nomade, S., Martire, L., De Oliveira, Ramalho F., Monna, F., Guillou, H., 2013. The first ^{40}Ar-^{39}Ar date from Oxfordian ammonite-calibrated volcanic layers (bentonites) as a tie-point for the Late Jurassic. Geological Magazine 150, 1136–1142.
Pruvost, P., 1942. Etude géologique du bassin Permo-Carbonifère d'Autun. BRGM.
Ramezani, J., Schmitz, M., Davydov, V., Bowring, S., Snyder, W., Northrup, C., 2007. High-precision U–Pb zircon age constraints on the Carboniferous–Permian boundary in the southern Urals stratotype. Earth and Planetary Science Letters 256, 244–257.
Robert, P., 1985. Le Bassin stéphanien de Messeix-Singles (Puy-de-Dôme). (Doctoral dissertation). University of Dijon.
Schmitz, M.D., Davydov, V.I., 2012. Quantitative radiometric and biostratigraphic calibration of the global Pennsylvanian–Early Permian time scale. Geological Society of America Bulletin 124, 549–577.
Schmitz, M.D., Schoene, B., 2007. Derivation of isotope ratios, errors and error correlations for U–Pb geochronology using ^{205}Pb-^{235}U-(^{233}U)-spiked isotope dilution thermal ionization mass spectrometric data. Geochemistry, Geophysics, Geosystems. http://dx.doi.org/10.1029/2006GC001492.
Schneider, J.W., Lucas, S.G., 2015. Late Carboniferous-Permian-Early Triassic nonmarine-marine correlation: call for global cooperation. Permophiles 61, 28–35.
Schneider, J.W., Scholze, F., 2016. Late Pennsylvanian to Early Triassic conchostracan biostratigraphy - a preliminary approach. In: Lucas, S.G., Shen, S.Z. (Eds.), The Permian Timescale. Geological Society, London, Special Publications, p. 450.
Schneider, J.W., Werneburg, R., 2006. Insect biostratigraphy of the Euamerican continental Late Pennsylvanian and Early Permian. In: Lucas, S.G., Schneider, J.W., Cassinis, G. (Eds.), Non-marine Permian Biostratigraphy and Biochronology. Geological Society Special Publication, pp. 325–336.
Schneider, J.W., Werneburg, R., 2012. Biostratigraphie des Rotliegend mit Insekten und Amphibien. Deutsche Stratigraphische Kommission: Stratigraphie von Deutschland X. Rotliegend. Teil I: Innervariscische Becken. - Schriftenr. Dt. Ges. Geowiss, Heft. vol. 61, pp. 110–142.
Schneider, J.W., Körner, F., Roscher, M., Kroner, U., 2006. Permian climate development in the northern peri-Tethys area - the Lodève basin, French Massif Central, compared in a European and global context. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 240, 161–183.
Schneider, J.W., Lucas, S.G., Barrick, J.E., 2013. The Early Permian age of the Dunkard Group, Appalachian basin, U.S.A., based on spiloblattinid insect biostratigraphy. International Journal of Coal Geology 119, 88–92.
Schoch, R.R., 1992. Comparative ontogeny of early Permian branchiosaurid amphibians from southwestern Germany. Developmental stages. Palaeontographica 222, 43–83.
Spears, D.A., 2012. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. International Journal of Coal Geology 94, 22–31.
Środoń, J., 1976. Mixed-layer smectite/illites in the bentonites and tonsteins of the Upper Silesian Coal Basin. Prace Mineralogiczne 49.
Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth and Planetary Science Letters 26, 207–221.
Steyer, J.S., 2000. Are European Paleozoic amphibians good stratigraphic markers? Bulletin de la Société Géologique de France 171, 127–135.
Steyer, J.S., 2004. Phylogenetic or stratophenetic systematics? Comment of R. Werneburg: the Branchiosaurid amphibians from the Lower Permian of Buxières-les-Mines, Bourbon l'Archambault Basin (Allier, France) and their biostratigraphic significance. Bulletin de la Société Géologique de France 175, 423–425.
Steyer, J.S., Gand, G., Pouillon, J.M., 1997. Les amphibiens du Paléozoïque et du Trias français: historique et inventaire. Bulletin de la Société d'Histoire naturelle d'Autun 162, 23–40.
Šucha, V., Kraus, I., Gerthofferova, H., Petes, J., Serekova, M., 1993. Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. Clay Minerals 28, 243–253.
Tabor, N.J., Poulsen, C.J., 2008. Palaeoclimate across the Late Pennsylvanian–Early Permian tropical palaeolatitudes: a review of climate indicators, their distribution, and relation to palaeophysiographic climate factors. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 268, 293–310.
Timmerman, M.J., 2008. Palaeozoic magmatism. In: McCann (Ed.), The Geology of Central Europe Volume 1: Precambrian and Palaeozoic, pp. 665–748.
Toutin, N., 1980. Le Permien continental de la Provence orientale (France). (Doctoral dissertation). University of Nice.
Wagner, R.H., 1984. Megafloral zones of the Carboniferous. Compte Rendu 9ème Congrès International du Carbonifère, Washington and Champaign-Urbana 1979. pp. 109–134.
Wagner, R.H., Álvarez-Vázquez, C., 2010. The Carboniferous floras of the Iberian Peninsula: a synthesis with geological connotations. Review of Palaeobotany and Palynology 162, 239–324.
Werneburg, R., 1989. Labyrinthodontier (Amphibia) aus dem Oberkarbon und Unterperm Mitteleuropas - Systematik, Phylogenie und Biostratigraphie. Freiberger Forschungshefte C 436, 7–57.
Werneburg, R., Schneider, J.W., 2004. Stratophenetic approach? An answer to J.S. Steyer, 2004: phylogenetic or stratophenetic systematics? Bulletin de la Société Géologique de France 175, 425.
Werneburg, R., Schneider, J.W., 2006. Amphibian biostratigraphy of the European Permo-Carboniferous. In: Lucas, S.G., Schneider, J.W., Cassinis, G. (Eds.), Non-Marine Permian Biostratigraphy and Biochronology. Geological Society Special Publication, pp. 201–215.
Werneburg, R., Steyer, J.S., 1999. Redescription of the holotype of *Actinodon frosssardi* (Amphibia, Temnospondyli) from the Lower Permian of the Autun Basin (France). Geobios 32, 599–607.
Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chemical Geology 20, 325–343.
Wood, D.A., 1980. The application of a Th Hf Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. Earth and Planetary Science Letters 50, 11–30.
Wray, D.S., 1999. Identification and long-range correlation of bentonites in Turonian–Coniacian (Upper Cretaceous) chalks of northwest Europe. Geological Magazine 136, 361–371.