Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogie et géochimie

Elise Chenot

▶ **To cite this version:**

Elise Chenot. Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogie et géochimie. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCK018 . tel-02934582

HAL Id: tel-02934582
https://theses.hal.science/tel-02934582

Submitted on 9 Sep 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.

THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

préparée à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon

UMR CNRS/uB 6282 – Biogéosciences

Ecole Doctorale n° 554

ED ES Environnements Santé

Doctorat de « Géodynamique des Enveloppes Supérieures »

Par **Mlle Elise Chenot**

Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogique et géochimique

Thèse présentée et soutenue à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (Dijon), le 28 Mai 2018

Composition du jury :

M. ADATTE Thierry	Maître de conférences à l'Université de Lausanne (Suisse)	Examinateur
M. BAUDIN François	Professeur de Sorbonne Universités, Paris	Président
M. DECONINCK Jean-François	Professeur à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon	Directeur de thèse
M. de RAFELIS Marc	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme PUCEAT Emmanuelle	Maître de conférences à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon	Co-encadrante de thèse
M. THIBAULT Nicolas	Maître de conférences à l'Université de Copenhague (Danemark)	Examinateur
M. YANS Johan	Professeur à l'Université de Namur	Rapporteur

THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

préparée à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon

UMR CNRS/uB 6282 – Biogéosciences

Ecole Doctorale n° 554

ED ES Environnements Santé

Doctorat de « Géodynamique des Enveloppes Supérieures »

Par **Mlle Elise Chenot**

Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogique et géochimique

Thèse présentée et soutenue à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (Dijon), le 28 Mai 2018

Composition du jury :

M. ADATTE Thierry	Maître de conférences à l'Université de Lausanne	Examinateur
M. BAUDIN François	Professeur de Sorbonne Universités, Paris	Président
M. DECONINCK Jean-François	Professeur à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon	Directeur de thèse
M. de RAFELIS Marc	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme PUCEAT Emmanuelle	Maître de conférences à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon	Co-encadrante de thèse
M. THIBAULT Nicolas	Maître de conférences à l'Université de Copenhague	Examinateur
M. YANS Johan	Professeur à l'Université de Namur	Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-François Deconinck et Emmanuelle Pucéat pour leurs encadrements, le partage de leur savoir (-faire) et leur soutien au cours de ces années de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements aux nombreuses personnes internes et externes au laboratoire avec qui j'ai pu échanger des discussions scientifiques intéressantes qui m'ont permis de faire naître ou murir certaines idées ; je pense notamment à Mathieu Martinez, Michel Guiraud, Nicolas Freslon, Pierre Pellenard, Ian Jarvis, Philippe Amiotte-Suchet, Francis Robaszynski, Andy Gale, Rémi Laffont, Carmela Chateau, Mohammad Razmjoeei, Philippe Joseph, Jean-Pierre Sizun, Jean Lévêque, et beaucoup d'autres.

Je voudrais remercier Johan Yans et Marc de Rafélis pour avoir accepté de rapporter et d'évaluer ce travail, mais aussi tous les membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également les étudiants de master avec qui j'ai pu travailler et qui m'ont apporté une aide précieuse : Maxime Jaubert, Anne-Charlotte Guillet, Loic Marlot, Fabien Garcia, Myriam Ferrand et Lucie Tupinier.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide des différents financeurs, au travers de leur soutien matériel ou pour me permettre de participier à des congrès ou missions de terrain : l'ANR Anox Sea, le GFC, l'Ecole Doctorale Environnement Santé, ECORD ainsi qu'IODP-France.

Evidemment, j'adresse une pensée à toute l'équipe de l'Expédition 364 avec qui j'ai partagé un mois d'octobre 2016 intense et exceptionnel à Brême ; une pensée particulière va à Johanna Lofi, et les membres du bureau IODP-France, Georges, Stéphanie et Anne-Marie.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ces années passées à Dijon, au laboratoire, sur le terrain ou en congrès. Merci à Théophile, Emilie, Isabelle, Laëtitia, Corinne, Claire, Agnès, Ludovic, Anne-Lise, Guozhen, Edwige, Jessica, Axelle, Anthony, Morgane, Fabien, Florian, Anne-Sabine, Margot, Cédric, Etienne, Adeline, Mathilde, Victor, Irina, Salomé, Justine, Julien, Miguel, Céférino, Romain, Paul, Pauline, Estelle, Yasin, Aurélie, Marie-Jeanne, Alexandre, Julien, Anthony, Luciana, Claudia, Rose, Jessica, Eric, Sofia, Igor, tous les copains de master et tous les autres.

Enfin, j'adresse une pensée particulière à ma famille, mes amis et ma moitié, qui m'ont toujours témoigné d'un soutien sans faille.

Abréviations utilisées dans ce manuscrit

CHUR : Chondritic Uniform Reservoir
CID : Carbone Inorganique Dissous
CMBE : Campanian Maastrichtian Boundary Event
CLIP : Caribbean Large Igneous Province
COT : Carbone Organique Total
DSDP : Deep Sea Drilling Project
DRX : Diffraction aux Rayons X
EG : Ethylène-Glycol
EE : Epsilon Event
HO : Highest Occurrence
HI : Hydrogen Index
HREE : Heavy Rare Earth Element
GSSP : Global boundary Stratotype Section and Point
GTS : Geological Time Scale
LCE : Late Campanian Event
LO : Lowest Occurrence
LREE : Light Rare Earth Element
MBSF : Meter Below Sea-Floor
MCE : Mid Campanian Event
MET : Microscope Electronique à Transmission
MREE : Middle Rare Earth Element
NCW : Northern Component Water
NPF : North Pyrenean Fault
ODP : Ocean Drilling Program
OI : Oxygen Index
PAAS : Post Archean Australian Shales
PDB : Pee Dee Belemnite
PZE *: papillosa* Zone Event
SCW : Southern Component Water
STPP : South Tethyan Phosphorite Province
TCC : Tethyan Circumglobal Current
Tm : Thulium
VPDB : Vienna Pee Dee Belemnite

SIGLES DES INFRASTRUCTURES POUR ANALYSES :
IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (Brest, France)
INRA : Institut National de la Recherche Agronomique (Dijon, France)
IUEM : Institut Universitaire Européen de la Mer (Brest, France)
ENS : Ecole Normale Supérieure (Lyon, France)
UC : Université de Copenhague (Copenhague, Danemark)
UCA : Université Christian Albrecht (Kiel, Allemagne)
UPMC : Université Pierre et Marie Curie (Paris, France)
UBFC : Université Bourgogne-Franche Comté (Dijon, France)
USB : Université de Sahid Beheshti (Téhéran, Iran)

Table des matières

Table des matières 9

Résumé 16

Abstract 18

Introduction générale - Objectifs de la thèse 23

1 Chapitre 1 L'étage Campanien 29

1.1 Cadre stratigraphique et temporel du Campanien 29
1.1.1 Subdivisions du Campanien 29
1.1.2 Délimitations stratigraphiques 31
1.1.2.1 La limite Santonien – Campanien 31
1.1.2.2 La limite Campanien – Maastrichtien 32
1.1.3 Outils de corrélations temporels utilisés 32
1.1.3.1 Magnétostratigraphie 32
1.1.3.2 Chimiostratigraphie 33
1.1.3.3 Isotopes du Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ 36
1.1.3.4 Biostratigraphie 36

1.2 Cadre géodynamique au Crétacé supérieur : focus sur le Campanien 37
1.2.1 Subduction intra-océanique du domaine téthysien 38
1.2.2 Subduction intra-océanique et volcanisme d'arc dans le secteur des Caraïbes 41
1.2.3 Modifications géodynamiques importantes en Afrique du Sud 44

1.3 Changements environnementaux, climatiques et océanographiques au Campanien 45
1.3.1 Paléotempératures 45
1.3.2 Zonation climatique au Campanien – Maastrichtien et modélisation climatique 47
1.3.3 Relation entre cycle du carbone et eustatisme dans les domaines téthysien et boréal : modèle de Jarvis et al. (2002) 48

1.4 Paléocéanographie 49
1.4.1 Vision globale 49
1.4.2 Intensification du « Tethyan Circumglobal Current » au Campanien-Maastrichtien 51
1.4.3 Phosphorites et niveaux riches en matière organique dans la Téthys et les Caraïbes 51
1.4.4 Les radiolarites dans les Caraïbes 52

1.5 Bilan et mise en place des problématiques de recherches 53

Résumé du chapitre 1 56

2 Chapitre 2 Approche minéralogique et géochimique – de l'altération continentale à la circulation océanique 61

2.1 Approche minéralogique 62
2.1.1 Définition des argiles et classification 62

2.1.2 Les cortèges minéralogiques argileux comme traceur de l'érosion et de l'altération chimique 63
2.1.2.1 Héritage et altération : argiles détritiques 63
2.1.2.2 Néoformation : argiles authigéniques 64
2.1.2.3 Le cas particulier des smectites 64
2.1.3 Diagenèse des argiles et signal paléoclimatique 65

2.2 Approche géochimique 66
2.2.1 Généralités sur le néodyme 66
2.2.2 Processus de différenciation du néodyme et du samarium 67
2.2.3 Les isotopes du néodyme comme traceurs de la circulation océanique 68
2.2.3.1 Le néodyme dans la colonne d'eau 68
2.2.3.2 Archives sédimentaires de l'ε_{Nd} 70

Résumé du chapitre 2 73

3 Chapitre 3 Matériel et méthodes 77

3.1 Matériel : acquisition du matériel, protocole d'échantillonnage 77

3.2 Méthodes 77
3.2.1 Minéralogie des argiles 77
3.2.1.1 Préparation des échantillons 77
3.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) 79
3.2.1.3 Traitement des diffractogrammes 81
3.2.2 Observation au microscope électronique à transmission (MET) 82
3.2.3 Caractérisation de la matière organique 83
3.2.4 Analyse de la concentration des terres rares et de la composition isotopique en néodyme des échantillons 83
3.2.4.1 Isolement de la fraction carbonatée 84
3.2.4.2 Isolement de la fraction insoluble 87
3.2.4.3 Détermination de la concentration des terres rares dans les échantillons 88
3.2.4.4 Détermination de la composition isotopique en néodyme des échantillons 88
3.2.5 Détermination de l'isotopie du carbone et de l'oxygène, de la roche totale des échantillons 91
3.2.6 Biostratigraphie des nannofossiles calcaires 92
3.2.7 Calcimétrie par gravimétrie 92

Résumé chapitre 3 93

4 Chapitre 4 Altération continentale dans le domaine téthysien occidental et boréal au cours du Campanien 97

4.1 Contexte gédynamique et paléogéographie des sites d'études 97
4.1.1 Domaine sud-ouest téthysien : Atlas tunisien et plate-forme saharienne 100
4.1.1.1 Description du bassin et outils de corrélations dans le bassin 100
4.1.1.2 La coupe étudiée : El Kef – El Djebil (Tunisie) 102
4.1.2 Domaine central ouest téthysien : le bassin des Marches – Ombrie 104
4.1.2.1 Description du bassin 104
4.1.2.2 Les coupes étudiées : Gubbio – la Bottaccione et Furlo – Upper Road (Italie centrale) 104

4.1.3 Marge nord-ouest téthysienne et domaine boréal 112
4.1.3.1 Bassin de Paris 112
4.1.3.1.1 Description du bassin 112
4.1.3.1.2 Le forage étudié : Poigny (France) 113
4.1.3.2 Bassin de Mons 115
4.1.3.2.1 Description du bassin 115
4.1.3.2.2 Le forage étudié : Cbr-7 (Belgique) 116
4.1.3.3 Domaine boréal : mer du Nord et bassin danois 117
4.1.3.3.1 Description du bassin 117
4.1.3.3.2 Les forages étudiés : Stevns-2 (Danemark), Adda-3 (mer du Nord) 118
4.1.4 Domaine Atlantique nord-est : description de la zone de collision Eurasie – Ibérique .. 120
4.1.4.1 Description du bassin aquitain (France, domaine septentrional des Pyrénées) et de la coupe de Tercis-les-Bains 121
4.1.4.2 Description du bassin de Tremp (Espagne, domaine méridional des Pyrénées) et de la coupe d'Obarra 124

4.2 Evolution de l'altération continentale dans la Téthys occidentale 128

4.3 Modifications paléoenvironnementales dans les Pyrénées à la transition Campanien – Maastrichtien : biostratigraphie, géochimie inorganique, minéralogie des argiles de la coupe d'Obarra (Espagne) 163

4.3.1 Une première continentalisation à l'est des Pyrénées encore mal contrainte… 164
4.3.2 Description sédimentologique de la coupe d'Obarra 165
4.3.3 Méthodes analytiques et échantillonnage de la coupe d'Obarra 171
4.3.3.1 Minéralogie des argiles, isotopie du carbone de la roche totale 171
4.3.3.2 Caractérisation de la matière organique 172
4.3.3.3 Assemblages des nannofossiles 172
4.3.4 Résultats de la coupe d'Obarra 172
4.3.4.1 Biostratigraphie 172
4.3.4.2 Minéralogie des argiles 175
4.3.4.3 Pyrolyse de la matière organique 181
4.3.4.4 Isotopie de carbone 182
4.3.5 Discussion de la coupe d'Obarra 183
4.3.5.1 Influence diagénétique 183
4.3.5.1.1 Minéralogie des argiles et maturation de la matière organique 183
4.3.5.1.2 Isotopie du carbone 183
4.3.5.2 Stratigraphie : bio-stratigraphie des nannofossiles calcaires couplée à la chimiostratigraphie des isotopes du carbone 185
4.3.5.2.1 LCE sur la coupe d'Obarra 185
4.3.5.2.2 CMBE sur la coupe d'Obarra ? 187
4.3.5.3 Origine des minéraux argileux du bassin de Tremp 187
4.3.5.4 Apports de la minéralogie des argiles pour la reconstruction paléoenvironnementale du secteur Pyrénéen au Campanien supérieur – Maastrichtien inférieur 188
4.3.5.4.1 Mise en place d'un climat plus hydrolysant au Campanien supérieur – Maastrichtien dans le secteur est-pyrénéen ? 188
4.3.5.5 Sédimentation argileuse différentielle entre Obarra et Tercis-les-Bains 190
4.3.5.6 Signal minéralogique et géochimique du slump de « Pardinella » 191

4.3.5.6.1 Signature locale : un haut-fond dans le bassin de Tremp ? 191
4.3.5.6.2 Signature globale : activité tectonique majeure dans les Pyrénées méridionales pendant le Campanien supérieur – Maastrichtien inférieur en relation avec une instabilité globale sur la marge nord téthysienne 193
4.3.5.7 Amplitude élevée du « Late Campanien Event » à Obarra 193
4.3.5.8 Implications paléoenvironnementales d'une intensification de l'altération continentale au Campanien – Maastrichtien 194
4.3.6 Conclusions 196

Résumé du chapitre 4 198

5 Chapitre 5 Evolution de l'ε_{Nd} dans le corridor équatorial téthysien 203

5.1 Introduction 203

5.2 Bassin du Zagros : coupe de Shahneshin 205
5.2.1 Contexte géodynamique et paléogéographique du bassin du Zagros 205
5.2.2 Description de la coupe de Shahneshin 211
5.2.3 Modèles d'âge de la coupe de Shahneshin 213
5.2.4 Résultats 217
5.2.4.1 Minéralogie des argiles 217
5.2.4.2 Profils de concentration de terres rares 220
5.2.4.3 Isotopes du néodyme 222
5.2.5 Discussion des résultats 222
5.2.5.1 Diagenèse des argiles 222
5.2.5.2 Contrôle climatique versus tectonique des assemblages argileux du bassin du Zagros 223
5.2.5.3 Altération continentale relativement plus importante au Campanien sur la coupe de Shahneshin 226
5.2.5.4 Hiatus dans la série sédimentaire de Shahneshin au Campanien moyen-supérieur 226
5.2.5.5 Signification de la signature isotopique du néodyme de la fraction carbonatée lixiviée 227
5.2.5.6 Signification des variations de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale 229
5.2.5.6.1 Contrôle local des apports continentaux sur l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau de fond ? 230
5.2.5.6.2 Un signal océanique partiellement conservé ? 234
5.2.6 Synthèse sur les résultats de Shahneshin 237

5.3 Bassin des Marches-Ombrie : coupe de Gubbio – la Bottaccione 239
5.3.1 Modèle d'âge de la coupe de Gubbio – la Bottaccione 239
5.3.2 Résultats de la coupe de Gubbio – la Bottaccione 240
5.3.2.1 Profils de concentrations de terres rares 240
5.3.2.2 Isotopes du néodyme 242
5.3.3 Discussion des résultats 244
5.3.3.1 Signification de la signature isotopique du néodyme de la fraction carbonatée lixiviée 244
5.3.3.2 Signification des variations de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale : un signal océanique conservé 245
5.3.3.3 Intensification de l'altération continentale et des apports peu radiogéniques dans le bassin des Marches-Ombrie à partir du Campanien moyen 248

5.3.4 Synthèse des résultats de la coupe de Gubbio 249

5.4 Bassin du Venezuela : Leg 15 DSDP Site 146 251
5.4.1 Contexte géodynamique et description du bassin du Venezuela 251
5.4.2 Description du forage DSDP Leg 15 Site 146 (au large du Mexique) 251
5.4.3 Biostratigraphie des nannofossiles calcaires du forage DSDP Site 146 254
5.4.4 Modèle d'âge du forage DSDP Site 146 256
5.4.5 Résultats 257
5.4.5.1 Minéralogie des argiles 257
5.4.5.2 Isotope du carbone et de l'oxygène de la roche totale 261
5.4.5.3 Profils de concentrations de terres rares 261
5.4.5.4 Isotopes du néodyme 263
5.4.6 Discussion des résultats 264
5.4.6.1 Diagenèse des argiles et des isotopes du carbone et de l'oxygène 264
5.4.6.2 Bio- et chimio- stratigraphie 266
5.4.6.3 Ceinture climatique aride et intense volcanisme dans le bassin du Venezuela au Campanien 267
5.4.6.4 Signification de l'ε_{Nd} des carbonates et de la fraction résiduelle 268
5.4.6.5 Signification des variations de l'ε_{Nd} des eaux locales : implication du volcanisme local dans la signature radiogénique du site 146 270
5.4.6.6 Implications de phénomènes tectoniques, volcaniques dans secteur de Caraïbes.. 274
5.4.7 Synthèse des résultats du forage DSDP 146 275

Résumé du chapitre 5 277

6 Chapitre 6 Synthèse des principaux résultats et perspectives 281

6.1 Synthèse des principaux résultats 281
6.1.1 Intensification de l'altération continentale 281
6.1.1.1 Formation d'une ceinture orogénique sous un climat hydrolysant aux latitudes téthysiennes et péri-téthysiennes 281
6.1.1.2 Mise en place des ceintures d'ophiolites au Santonien et Campanien moyen dans le bassin du Zagros 285
6.1.1.3 Intensification du volcanisme dans le domaine des Caraïbes 287
6.1.2 Une intensification du TCC au cours du Campanien ? 288
6.1.2.1 Signature océanique d'affinité Atlantique enregistrée en profondeur à Gubbio – la Bottaccione 288
6.1.2.2 Signature océanique locale enregistrée à Shahneshin et sur le site 146 289

6.2 Perspectives 291
6.2.1 Forage DSDP 364, bassin Angola 292
6.2.2 Forage DSDP 511, bassin des Falkland 294
6.2.3 Orogenèse Sevier-Laramide et soulèvements d'avant-pays dans le Western Interior Basin au Campanien 296
6.2.4 Dégazage de méthane dans le Western Interior : réchauffements locaux sur le continent nord-américain ? 297

Références 302

Tables des figures *330*

Table des tableaux *333*

Annexes *334*

Résumé

Les causes du refroidissement climatique global qui caractérisent le Crétacé supérieur (~100 – 65 Ma) ne sont pas encore bien établies. L'évolution de la courbe des températures des eaux de fond et de surface des océans montre une accélération de ce refroidissement au cours du Campanien (~84 Ma), aussi l'objectif de ce travail était-il d'explorer les causes possibles de ce refroidissement en se focalisant sur l'étude des sédiments d'âge Campanien de divers bassins sédimentaires téthysiens, boréaux et atlantiques.

Le premier objectif fut de déterminer l'extension spatiale des changements de cortèges argileux dans la Téthys et le domaine boréal. La minéralogie des argiles de plusieurs sites (hémi)pélagiques, sélectionnés selon un transect N-S de 5 à 45° N, a révélé une intensification de l'altération continentale au Campanien, marquée notamment par des apports accrus de kaolinite. Au cours du temps, ces apports liés au soulèvement de nouveaux domaines continentaux semblent se propager du Sud au Nord. Cette propagation est très certainement gouvernée par le mouvement antihoraire de la plaque africaine et de son rapprochement progressif de la plaque européenne. L'intensification de l'altération continentale semble aussi s'accompagner de la mise en place d'une ceinture climatique plus humide à l'origine du développement des bauxites.

Le Campanien est également marqué par d'importantes modifications paléogéographiques, telles que l'élargissement de l'Atlantique Sud et Nord ainsi que la restriction du domaine téthysien. Le déplacement des masses continentales est probablement à l'origine d'une réorganisation majeure des courants océaniques. Dans le domaine téthysien, au Crétacé supérieur la courantologie est dominée par le « Tethyan Circumglobal Current » (TCC), courant latitudinal traversant l'océan téthysien et le passage des Caraïbes, d'est en ouest, qui semblerait s'intensifier au Campanien. Nous avons donc tenté de reconstituer l'évolution de la circulation profonde du TCC au cours du Crétacé supérieur, grâce une approche fondée sur les isotopes du néodyme (Nd). L'évolution de l'ε_{Nd} des eaux de fond locales de trois sites (hémi)pélagiques situés sur le trajet potentiel de ce courant a été analysé à partir de la fraction carbonatée des sédiments : la coupe de Shahneshin à l'entrée du corridor téthysien (bassin du Zagros, Iran), la coupe de Gubbio – la Bottaccione dans la Téthys centrale (bassin des Marches – Ombrie, Italie) et le forage DSDP Site 146 dans le passage des Caraïbes (bassin du Venezuela, mer des Caraïbes). L'ε_{Nd} de la fraction résiduelle des sédiments a également été déterminée, afin de discuter l'impact potentiel des échanges locaux eau-sédiments. L'évolution de l'ε_{Nd} des eaux de fond locales, couplée à la minéralogie des argiles et à

celle de l'ε_{Nd} des résidus a révélé que les signatures minéralogiques et géochimiques des sites de Shahneshin et 146 semblent être affectées de façon significative par des processus locaux (tectonique, volcanisme). Une augmentation de l'écart entre l'ε_{Nd} de l'eau de fond locale et des résidus est cependant compatible avec des apports accrus d'eaux du Pacifique dans l'est de la Téthys au cours du Campanien. Le site de Gubbio semble quant à lui recevoir des apports d'eaux atlantiques en profondeur, suggérant que si le TCC est présent dans cette région, il n'atteint pas la base de la colonne d'eau au niveau de ce site.

Abstract

The origin of the Late Cretaceous (~100 – 65 Ma) global cooling is not yet well understood. The evolution of sea surface and bottom temperatures shows an acceleration of the cooling during the Campanian stage (~84 Ma). The main goal of this study was to explore the processes driving this cooling, focusing on Campanian sediments from the Tethyan, Boreal and Atlantic realms.

The clay mineralogical assemblages of several (hemi)pelagic sites, selected along a S-N transect, from 5° to 45°N, reveal an increase in continental weathering during the Campanian, expressed by enhanced kaolinite inputs. The detrital input related to the uplift of new continental areas seems to evolve from south to north. This propagation is likely linked to the anticlockwise rotation of the African plate and the progressive closure to the Tethys Ocean. Enhanced continental weathering seems also linked to more hydrolysing conditions in the studied regions, resulting in bauxite development.

The Campanian stage was characterised by major palaeogeographic changes, such as the widening of south and north Atlantic oceans and the closure of the Tethyan realm. The motion of continental plates is likely responsible for a major reorganization of the oceanic currents. During the Late Cretaceous, the so called "Tethyan Circumglobal Current" (TCC) current flows latitudinally through the Tethyan Ocean to the Caribbean gateway, from east to west, and seems to intensify during the Campanian stage. Thus, we tried to reconstruct the evolution of the deep oceanic circulation within the TCC pathway during the Late Cretaceous, based on a geochemical approach using the neodymium (Nd) isotopes. The evolution of ε_{Nd} of local bottom water of three (hemi)pelagic sites located on the possible pathway of this current has been analysed on the carbonate fraction of the sediments : the Shahneshin section located at the main entrance of the Tethyan passage (Zagros basin, Iran), the Gubbio – la Bottaccione section located at the centre of the Tethys (Umbria – Marche basin, Italy) ocean and the DSDP site 146 located in the Caribbean gateway (Venezuela basin, Caribbean sea). The ε_{Nd} of the insoluble fraction of the sediments was analysed, in order to discuss of the role of local exchanges between water and sediments. The evolution of the deep water ε_{Nd} along with that of residue ε_{Nd} and clay mineralogical assemblages shows that geochemical and mineralogical signatures of Shahneshin and 146 sites are largely controlled by local processes (tectonic and volcanism), although an increased input of radiogenic Pacific waters may be detected at Shahneshin during the Campanian. The

Gubbio site seems to be influenced by atlantic waters entering western Tethys, suggesting that the TCC did not reach the base of the water column at this site.

Introduction générale – Objectifs de la thèse

Introduction générale - Objectifs de la thèse

Le Crétacé supérieur est caractérisé par un climat de type « greenhouse », dont les températures maximales sont enregistrées pendant le Cénomanien – Turonien (Jenkyns et al., 1994 ; Clarke et Jenkyns, 1999 ; Pucéat et al., 2005 ; Friedrich et al., 2012 ; O'Brien et al., 2017 ; Fig. 1). Des données sédimentologiques, isotopiques, paléobiogéographiques continentales et marines indiquent des températures plus élevées qu'actuellement, particulièrement dans les hautes latitudes, ainsi que des pCO_2 pouvant être 5 à 10 fois supérieures à l'actuel (Hong et Lee, 2012).

Les données isotopiques de l'oxygène et du TEX_{86} mettent toutefois en évidence un refroidissement à long terme au Crétacé supérieur qui s'initie autour du Turonien supérieur (Barrera et Savin, 1999 ; Clarke et Jenkyns, 1999 ; Jenkyns et al., 1994 ; Huber et al., 1995, 2002 ; Friedrich et al., 2012 ; O'Brien et al., 2017). Ce refroidissement est principalement attribué à une diminution de la pCO_2 (Royer et al., 2012 ; Wang et al., 2014 ; Franks et al., 2014) liée à une diminution du dégazage mantellique (Larson, 1991 ; Coffin et al., 2006 ; Cogné et Humler, 2006 ; McKenzie et al., 2016). D'autres processus ont également été évoqués, notamment des changements de circulation océanique (Frank et Arthur, 1999 ; Robinson et al., 2010 ; MacLeod et al., 2011).

Les compilations récentes des paléotempératures du Crétacé supérieur, révèlent que ce refroidissement semble s'accélérer au Campanien (Friedrich et al., 2012 ; Linnert et al., 2014, 2017 ; O'Brien et al., 2017). Cependant, ses mécanismes et sa dynamique ne sont pas encore bien compris. Se fait-il par à-coups ou est-il continu ? Quels sont les processus en cause ?

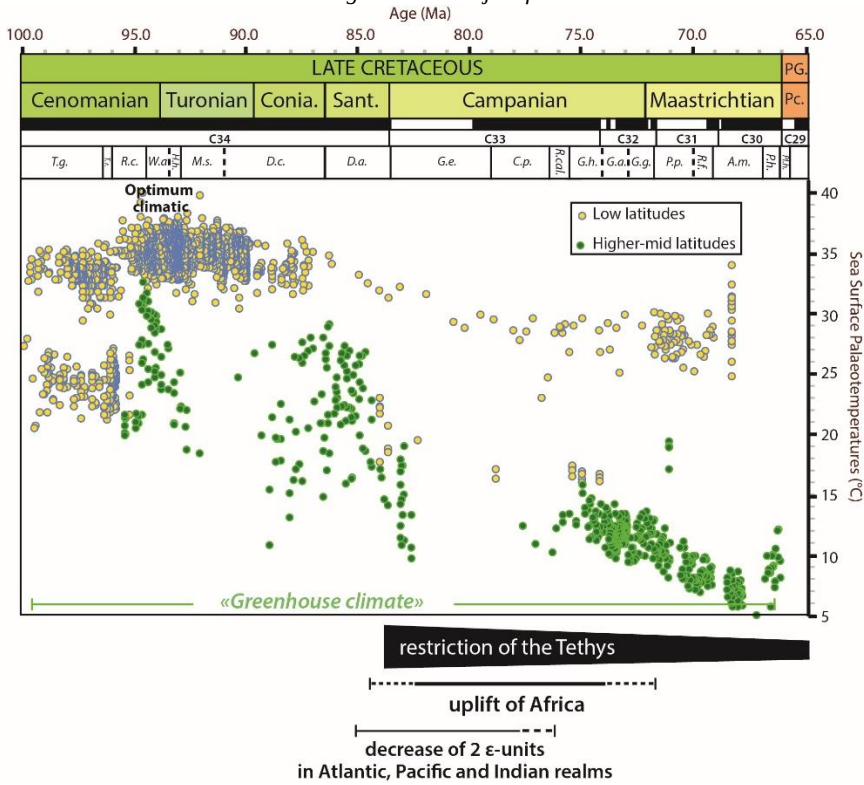


Figure 1 : Evolution des données latitudinales de températures de surface des océans (données de TEX_{86} ; données $\delta^{18}O_{foram.\ plan.}$) pendant le Crétacé supérieur (d'après O'Brien et al., 2017). Les données géodynamiques de la Téthys et de l'Afrique sont issues de Guiraud et Bosworth (1999) et de Jolivet et al. (2016) et les données de néodyme sont issues de Moiroud et al. (2016). Abréviations : *A.m. = Abathomphalus mayaroensis ; C.s. = Contusotruncana plummerae ; D.a. = Dicarinella asymetrica ; D.c. = Dicarinella concavata ; G.a. = Globotruncana aegyptica ; G.e. = Globotruncanita elevata ; G.g. = Gansserina gansseri ; G.h. = Globotruncana havanensis ; H.h. = H. helvetica ; M.s. = Marginotruncana schneegansi ; Pl.h. = Pl. hantkeninoides ; P.h. = Pseudoguembelina hariaensis ; P.p. = Pseudoguembelina palpebra ; R.cal. = Radotruncana calcarata ; R.f. = Racemiguembelina fructicosa ; R.c. = Rotalipora cushmani ; T.a.= Thalmanninella globotruncanoides ; T.r. = Th. reicheli ; W.a. = Whiteinella archaeocretacea.*

Au cours du Campanien, des changements minéralogiques s'observent dans plusieurs bassins sédimentaires (Fig. 1) : l'Atlas tunisien (Li et al., 2000), le bassin de Paris (Deconinck et al., 2005), le bassin d'Aquitaine (Odin, 2001), le bassin des Marches-Ombrie (Deconinck, 1992) et le domaine atlantique sud (Chamley et al., 1984). En parallèle, on note une diminution de l'ε_{Nd} dans les domaines atlantique, pacifique et proto-indien à la transition Santonien – Campanien (Robinson et al., 2010 ; Martin et al., 2012 ; Murphy et Thomas, 2012, 2013 ; Moiroud et al., 2016), suggèrant une réorganisation majeure des courants océaniques.

Après avoir présenté une synthèse des données actuelles du Campanien pour documenter les modifications paléoclimatiques et paléoenvironnementales connues au Campanien, notre étude se concentrera sur deux processus pouvant être impliqués, dans le refroidissement du Crétacé supérieur, et plus spécifiquement au Campanien : une intensification de l'altération continentale et des modifications de la circulation océanique.

Notre travail est focalisé sur le domaine téthysien, où ces deux processus sont assez peu renseignés dans la littérature. Au Campanien, la Téthys est un océan en voie de fermeture, dont le contexte géodynamique complexe est principalement gouverné par la roation antihoraire de l'Afrique (Jolivet et al., 2016).

Dans un premier temps, nous avons cherché à contraindre l'évolution de l'altération continentale à travers celle des cortèges argileux au cours du Campanien. Dans une seconde partie, nous avons tenté d'approcher l'évolution de la circulation océanique profonde à l'aide des isotopes du néodyme (Nd) sur l'intervalle Santonien – Maastrichtien aux latitudes équatoriales.

Chapitre 1
L’étage Campanien

1 Chapitre 1
L'étage Campanien

1.1 Cadre stratigraphique et temporel du Campanien

1.1.1 Subdivisions du Campanien

Le Campanien est l'étage le plus long du Crétacé supérieur. Sur la coupe de Kalaat Senan (Tunisie), une étude cyclostratigraphique fondée sur les alternances marnes-calcaires suggère une durée totale de l'étage comprise entre 10 et 13 Ma (Hennebert et al., 2009). Depuis cette étude, de multiples études cyclostratigraphiques, suggèrent une durée du Campanien voisine de 12,1 Ma d'après la « Geological Time Scale » 2016 (de -84,2 Ma ± 0,4 à -72,1 Ma ± 0,3 Ma ; Ogg et al., 2016 ; Fig. 2). Par ailleurs, les mesures radio-isotopiques réalisées au nord de l'Allemagne suggèrent une durée totale du Campanien supérieur de 6,2 Ma (Voigt et Schönfeld, 2010).

Dans la GTS 2012, l'étage du Campanien a été subdivisé en trois sous-étages (Fig. 2) : le Campanien inférieur, le Campanien moyen et le Campanien supérieur. Il ne semble pas y exister de critère stratigraphique précis qui justifierait cette subdivision.

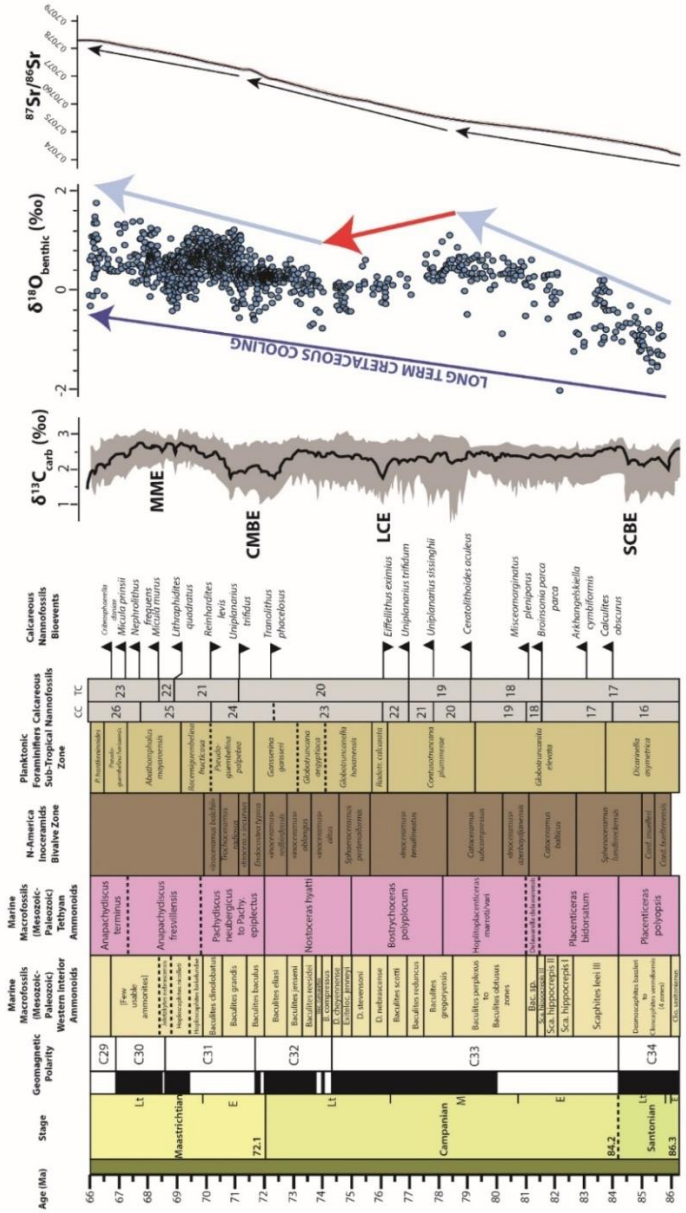


Figure 2 : Cadre stratigraphique du Santonien-Campanien-Maastrichtien, d'après la GTS 2012 et 2016 (Gradstein et al, 2012 ; Ogg et al., 2016), comparé à la compilation des données géochimiques du $\delta^{13}C$ de la roche totale de Wendler (2013), du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques de Friedrich et al. (2012) et du $^{87}Sr/^{86}Sr$ de McArthur et al., 1993 recalculé sur le modèle d'âge

de la GTS 2012 dans Moiroud, 2014. Abréviations : CMBE = "Campanian-Maastrichtian Boundary Event" ; MME = "Mid-Maastrichtian Event" ; LCE = "Late Campanian Event" ; SCBE = "Santonian-Campanian Boundary Event".

1.1.2 Délimitations stratigraphiques

1.1.2.1 La limite Santonien – Campanien

La base du Campanien est déterminée par deux critères (Fig. 2) :

- **l'extinction du crinoïde pélagique** *Marsupites testudinarius* (Gale et al., 1995 ; Hancock et Gale, 1996) ;
- la **transition entre le chron C34n (Long Quiet Zone) et le chron C33r**, elle-même située à proximité de la base de la biozone à *Scaphites leei III* (ammonite) dans le nord du bassin du Western Interior (USA), juste au-dessus de la dernière apparition de la biozone à *Dicarinella asymetrica* et en dessous de la première apparition de la biozone à *Globotruncanita elevata* (foraminifère planctonique), et à proximité de la première apparition de la biozone *Aspidolithus parcus parcus*, aussi appelée *Broinsonia parca parca* (nannofossile calcaire).

Le caractère synchrone de ces deux événements est largement discuté. En effet, des données chimiostratigraphiques haute résolution, montrent que la dernière occurrence de *Marsupites testudinarius* se produit au sommet du chron C33r, plutôt qu'à sa base (Razmjooei et al., 2014).

Par ailleurs, l'extinction de l'ammonite *Scaphites leei III*, considérée comme synchrone à la base du chron C33r a été récemment datée à partir de données cyclostratigraphiques et radio-isotopiques ($^{40}Ar/^{39}Ar$ et U-Pb) sur des niveaux de cendres de la formation de Niobrara (bassin du Western Interior, USA) donnant un âge pour la limite Santonien – Campanien de 84,19 ± 0,38 Ma (Sageman et al., 2014). En revanche, une analyse cyclostratigraphique menée sur la coupe de Gubbio – la Bottaccione (Italie), suggère un âge absolu de 83,06 ± 0,4 Ma pour la base du chron C33r (Sprovieri et al., 2013).

Les candidats au Global boundary Stratotype Section and Point (GSSP) Santonien – Campanien sont la coupe de Waxahachie au Texas, si le critère d'extinction du crinoïde *Marsupites testidarinus* est choisi, et la coupe de Gubbio – la Bottaccione, en Italie centrale si le critère magnétostratigraphique de la base du chron C33r est retenu (Gradstein et al., 2012).

1.1.2.2 La limite Campanien – Maastrichtien

Le GSSP Campanien – Maastrichtien a été défini sur la coupe de Tercis-les-Bains, dans le Sud-Ouest de la France, à partir d'une moyenne de douze marqueurs biostratigraphiques d'égale importance comprenant des macrofossiles (ammonites et inocérames), des microfossiles (kystes de dinoflagellés, foraminifères benthiques et planctoniques) ainsi que des nannofossiles calcaires (Odin et Lamaurelle, 2001 ; Fig. 3). Un des critères les plus remarquables correspond à la dernière occurrence de l'ammonite *Pachydiscus neubergicus*. La limite est reportée à la cote 115,2 m du log d'Odin et Lamaurelle (2001 ; équivalente à la cote 96 m de notre log cf. Fig. 44). Cette limite se situe dans la partie supérieure du chron C32n2n (Thibault et al., 2012a, 2012b ; Ogg et al., 2016).

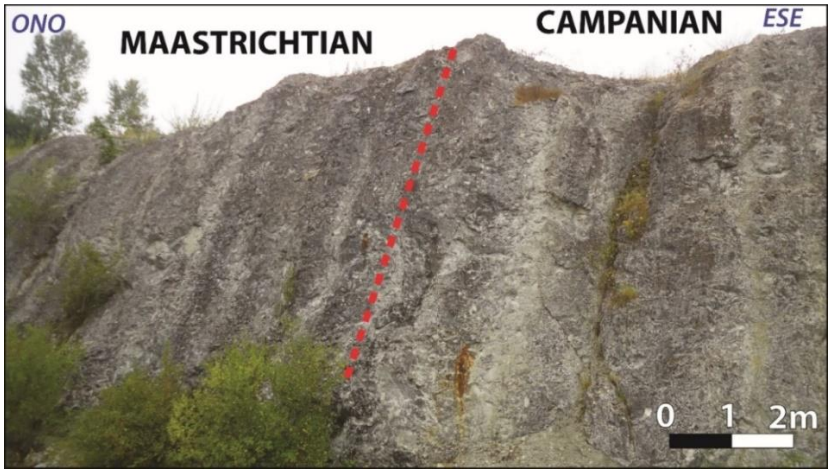


Figure 3 : Photo du GSSP de la coupe de Tercis-les-Bains (France). La limite Campanien – Maastrichtien est indiquée par la bande en pointillés rouge.

1.1.3 Outils de corrélations temporels utilisés

1.1.3.1 Magnétostratigraphie

Au Campanien, deux chrons majeurs ont été identifiés : le chron C33 et le chron C32, au sein desquels on retrouve des inversions magnétiques plus courtes. La première analyse magnétostratigraphique du Campanien a été réalisée par Lowrie et Alvarez (1977) sur la coupe de Gubbio – la Bottacione (Italie), à partir des sédiments riches en hématite issus de la formation de la Scaglia Rossa. De multiples études

cyclostratigraphiques ont permis de préciser des durées de ces chrons. Celles-ci sont reportées dans le tableau 1 ci-après :

▼*Tableau 1 :* Estimation des durées des magnétochrons issues de la littérature réalisées à partir de différents proxies.

Magnétochron	Durée estimée en Ma (Husson, 2010 ; Husson et al., 2011) (proxy : susceptibilité magnétique et réflectance sur plusieurs coupes et forages)	Durée estimée en Ma (Thibault et al., 2012b) (proxy : niveau de gris sur le forage ODP Hole 762C (océan Indien, Exmouth plateau)	Durée estimée en Ma (Sprovieri et al., 2013) (proxy : $\delta^{13}C$ de la coupe de référence de Gubbio – la Bottaccione)	Geological Timescale 2012 en Ma (Gradstein et al., 2012)
C32n2n	**1,88 +/- 0,03**	1,88+/-0,03		1,71 +/-0,04
C32r1r	**0,3 +/- 0,06**	0,3+/-0,06		0,3+-/0,04
C32r1n	**0,1 +/- 0,03**	0,1+/-0,03		0,1+-/0,04
C32r2r	**0,1+-/0,04**	0,1+/-0,04		0,26+-/0,04
C33n				5,59 +/- 0,2
C33r			3,24	3,74 +/- 0,2

N.B. : Une étude récente réalisée sur le Grand Staircase – Esclante National Monument, au sud de l'Utah, propose une nouvelle datation de la transition des chrons C33n/C33r de 78,91 Ma (Albright et Titus, 2016).

1.1.3.2 Chimiostratigraphie

En raison d'une magnétostratigraphie non systématique sur les coupes et forages étudiés, en raison du caractère endémique de certaines espèces et du diachronisme de leur apparition/disparition (Dauphin, 2002 ; Desmares et al., 2007), la composition isotopique du carbone de la calcite ($\delta^{13}C_{carb}$) s'est avérée être un outil de corrélation indispensable pour comparer temporellement nos coupes les unes par rapport aux autres, bien que le caractère synchrone des événements isotopiques du carbone soit de plus en plus discuté (Wendler, 2013),

Au sein du Campanien, plusieurs événements isotopiques de faible amplitude ont été enregistrés (Fig. 4) : la limite Santonien – Campanien (« Santonian Campanian Boundary Event : SCBE »), l'événement *papillosa* Zone (« *papillosa* Zone Event » : PZE), l'événement du milieu du Campanien (« Mid Campanian Event : MCE »), l'événement Conica (« Conica Event »), l'événement du Campanien supérieur (« Late Campanian Event : LCE »), l'événement Epsilon (« Epsilon Event : EE », appelé aussi

l'événement C-1) et l'événement de la limite Campanien-Maastrichtien (« Campanian Maastrichtian Boundary Event : CMBE »). Parmi ces sept événements, trois excursions semblent être enregistrées à l'échelle globale (SCBE, LCE, CMBE) et quatre excursions enregistrées plus localement dans les domaines Téthysien et Boréal (PZE, MCE, CE, EE).

Isotopic Event	Definition in the litterature	Geographic record	Subdivision of Isotopic Event	Definition in the litterature
CMBE Campanian-Maastrichtian Boundary Event	Global event. Negative excursion with high variability of amplitude ~-1‰ to ~-0.3‰ occuring in the reverse chron C32n2n	**Indian Ocean Realm** (ODP 762C borehole - Thibault et al., 2012b), **Tethyan Realm** (Gubbio-la Contessa section - Thibault et al., 2015), **Boreal Realm** (Lägerdorf Kronsmmor Hemmor section - Voigt et al., 2010; Stevns-1 borehole, Rørdal section - Thibault et al., 2012a, Stevns-2 borehole - Boussaha et al., 2016, Trunch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002, 2006), **Central Pacific Realm** (DSDP 305 borehole - Voigt et al., 2010 ; ODP 1210B borehole - Jung et al., 2012), **South Atlantic Realm** (DSDP 525A borehole - Li and Keller, 1998, ODP 690C borehole - Friedrich et al., 2009) and **North Atlantic Realm** (Tercis-les-Bains section - Thibault et al., 2012a; Voigt et al., 2012)	**CMBc** (Thibault et al., 2012a) **CMBb** (Thibault et al., 2012a) **CMBa** (Thibault et al., 2012a)	Third step of the CMBE, characterized by a negative excursion ~-0.4‰ Second step of the CMBE, characterized by a positive excursion ~+0.2‰ First step of the CMBE, characterized by a negative excursion ~-0.6‰
C1-/Epsilon Event	Negative excursion of ~-0.25‰ amplitude, followed by a positive rebound, and a second negative excursion of ~-0.1‰ "characteristic symmetrical shape of a Greek ε letter and lies slightly above the HO of E. eximius (Thibault et al., 2012a)"	**Boreal Realm** (Stevns-1 borehole- Thibault et al., 2012a ; Rørdal section - Thibault et al., 2012a ; Skælskør-1 borehole - Thibault et al., 2015, Stevns-2 borehole - Boussaha et al., 2016) - **North Atlantic Realm** (Tercis-les-Bains section - Thibault et al., 2012a), **Tethyan Realm** (Gubbio composite section - Thibault et al., 2015)		
LCE Late Campanian Event	Global event. Negative excursion of variable amplitude comprises between ~-1.0‰ to ~-0.3‰. The highest amplitude is recorded in the Boreal Realm. This event occurs in the middle of chron C33n	**Tethyan Realm** (Poigny borehole - Chenot et al., 2016 ; Gubbio-la Contessa section - Voigt et al., 2012 ; Gubbio-la Bottaccione section - Sprovieri et al., 2013, Sabatino et al., 2018 ; El Kef section - Jarvis et al., 2002), **Boreal Realm** (Trunch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002, 2006 ; Lägerdorf Kronsmmor Hemmor section, Voigt et al., 2010 ; ADDA-3 borehole - Perdiou et al., 2016), **Central Pacific** (ODP 1210B borehole - Jung et al., 2012), **Indian Ocean** (ODP 762C borehole - Thibault et al., 2012b), **North Central Pacific** (Marshalls Islands - Jenkyns et al., 1995), **North Atlantic Realm** (Tercis-les-Bains section - Thibault et al., 2012a, Voigt et al., 2012)	**Main-LCE** (Perdiou et al., 2016) **Pre-LCE** (Perdiou et al., 2016)	Second step of the LCE, characterized by a large negative excursion ~-1,5‰ associated to a decrease of detrital input in the Tercis-les-Bains section First step of the LCE, characterized by a negative excursion ~-0,8‰ associated to an increase of detrital input in the Tercis-les-Bains section and Poigny borehole
CE *Conica* Event	Slight negative excursion of ~-0.4‰, correlated to the base of the *conica-senior* macrofossil zone	**Boreal Realm** (Adda-3 borehole - Perdiou et al., 2016 ; Trunch borehole - Perdiou et al., 2016 ; Lägerdorf-Kronsmoor section - Perdiou et al., 2016; Gubbio - la Bottaccione - Sabatino et al., 2018), **North Atlantic Realm** (Tercis-les-Bains section - Perdiou et al., 2016)		
MCE Mid Campanian Event	Positive excursion ~0.3‰ recorded in west Tethys and southern margin of Tethys, above the LO of *Rucinoli-thus? magnus*, comprising the LO of *U. gothicus* and below the LO of *U. trifidus* at Tercis-les-Bains, occuring in chron C33n	**Tethyan Realm** (El Kef section - Jarvis et al., 2002 ; Gubbio - la Bottaccione - Thibault et al., 2016), **Boreal Realm** (Trunch borehole - Jenkyns et al., 1994 ; Jarvis et al., 2002, 2006), **North Atlantic Realm** (Tercis-les-Bains section - Jarvis et al., 2002 ; Bidart section - Jarvis et al., 2002)		
PZE *papillosa* Zone Event	Positive excursion of ~0,2‰ coincident with a medium-term $\delta^{13}C$ maximum, occurring in the mid-Lower Campanian *papillosa* Zone at Lägerdorf and in the uppermost *G. elevata* zone (Chron 33r/33n boundary)	**Tethyan Realm** (Gubbio-la Bottaccione Road & River section - Thibault et al., 2016, Sabatino et al., 2018), **Boreal Realm** (Lägerdorf section - Thibault et al., 2016; Trunch borehole - Thibault et al., 2016; Seaford Head - Thibault et al., 2016)		
SCBE Santonian-Campanian Boundary Event	Global Event. Positive excursion with variable amplitude, from +0.3‰ to +2.9‰, which coincides with the C34/C33r chron boundary and the HO of *Marsupites testudinarius*	**Tethyan Realm** (Gubbio-la Bottaccione Road & River section - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2006, Thibault et al., 2016 ; Fizesti section - Melinte-Dobrinescu and Bojar, 2010), **Boreal Realm** (Lägerdorf - Schönfeld et al., 1991, Voigt et al., 2010 ; Trunch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002, 2006 ; Dover section - Kent - Jarvis et al., 2006 ; Culver cliff section - Isle of Wight - Jarvis et al., 2006 ; Seaford Head - Sussex - Jarvis et al., 2006, Thibault et al., 2016), **Northwest Pacific Realm** (Hokkaido section - Takashima et al., 2010), **Northeast Pacific Realm** (British Columbia section - Zakharov et al., 2013), **Central Atlantic Realm** (Liu, 2009)		

Figure 4 : Synthèse des excursions isotopiques du carbone $\delta^{13}C$ de la roche totale au Campanien utilisées pour la corrélation de nos coupes. Abréviations : LO = Lowest Occurrence ; HO = Highest Occurrence.

1.1.3.3 Isotopes du Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$

La craie blanche de la coupe de Lägerdorf – Kronsmoor, localisé dans le Nord-Ouest de l'Allemagne, a permis d'établir une courbe de référence pour les isotopes du strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ (McArthur et al., 1993).

Sur l'intervalle représenté sur la Fig. 2 de la GTS (-86 Ma à -66 Ma), les valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ s'étendent de 0,707424 au Santonien inférieur, jusqu'à des valeurs proches de 0,707830 au Maastrichtien supérieur. Cette courbe présente trois tendances linéaires, où la pente de l'évolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction du temps est constante sur chaque section, séparées par des points d'inflexion dont les âges stratigraphiques sont voisins de 78 Ma (dans le Campanien moyen) et 72 Ma (autour de la limite Campanien – Maastrichtien).

1.1.3.4 Biostratigraphie

La biostratigraphie s'est révélée nécessaire, soit pour affiner les corrélations entre les sites d'études, soit en raison de l'absence de signal géochimique et/ou magnétostratigraphique. Le Campanien comprend plusieurs biozones à macrofossiles (les ammonites du Western Interior mais aussi de la Téthys, les inocérames d'Amérique du Nord et d'Europe) et à microfossiles (foraminifères planctoniques et nannofossiles calcaires). Nous avons utilisé majoritairement ces derniers pour de nombreuses coupes.

La base du Campanien correspond au sommet de la biozone à *Dicarinella asymetrica* et à la base de la biozone à *Globotruncanita elevata*, longue de 3,5 Ma. La première apparition de *Contusotruncana plummerae* se produit quant à elle à la base du chron C33n. La biozone à *Radotruncana calcarata* (précédemment assignée au genre Globotruncanita) lui succède. La première occurrence de cette espèce est datée du Campanien supérieur, au cœur de la partie supérieure du chron C33n ; la durée moyenne de cette zone retenue par la GTS 2016 a été estimée à 470 000 ans (Huber et al., 2008) mais a récemment été révisée à 806 000 ans (Wagreich et al., 2012 ; Neuhuber et al., 2016). Se succèdent ensuite les biozones à *Globotruncanella havanensis*, *Globotruncana aegyptica* et finalement la biozone à *Gansserina gansseri* au sein de laquelle est enregistrée la transition Campanien – Maastrichtien.

Le cadre temporel de référence des nannofossiles calcaires est basé sur une province cosmopolite (NC dans la GTS 2016, UC dans la GTS 2012) et une province téthysienne (CC).

1.2 Cadre géodynamique au Crétacé supérieur : focus sur le Campanien

A partir du Jurassique inférieur (-180 Ma), la formation de plusieurs océans entraîne l'éclatement de la Pangée qui se fragmente en plusieurs continents. L'Atlantique Central se forme en premier, puis l'Océan Atlantique Nord s'ouvre au cours du Jurassique supérieur et finalement l'Atlantique Sud au Crétacé inférieur (Emery, 1984). La séparation du continent africain et sud-américain, initiée vers l'Aptien (-120 Ma), s'opère selon un mouvement horaire de l'Amérique du Sud (Heki et al., 1984), et antihoraire de l'Afrique (Guiraud et Bosworth, 1999).

Du point de vue de la tectonique globale plusieurs zones de contraintes majeures complexes sont identifiables dans l'hémisphère nord au Campanien (Fig. 5) :

- **la ceinture de subduction intra-océanique téthysienne :** elle résulte de la collision entre la plaque est-européenne et la marge apulienne (promontoire apulien). Cette vaste zone de collision s'étend vers l'est et se manifeste par l'existence de ceintures ophiolitiques. A l'ouest de cette zone de collision, les contraintes se sont répercutées par le biais des failles transformantes et inverses, notamment à travers la Pologne occidentale (anticlinal de Pologne) dans l'Allemagne centrale et dans toute la Mer du Nord.
- **le domaine ouest-ibérique** : il résulte du point triple lié à l'ouverture de la baie de Biscaye, du rift nord atlantique et de la Mer du Labrador (Srivastava, 1978).
- **les ceintures de subduction du domaine des Caraïbes** : ces zones de collision sont le résultat de la mise en place de la ceinture de feu sur toute la marge Pacifique est, la chaine Laramide, ainsi que l'ouverture de l'Atlantique.

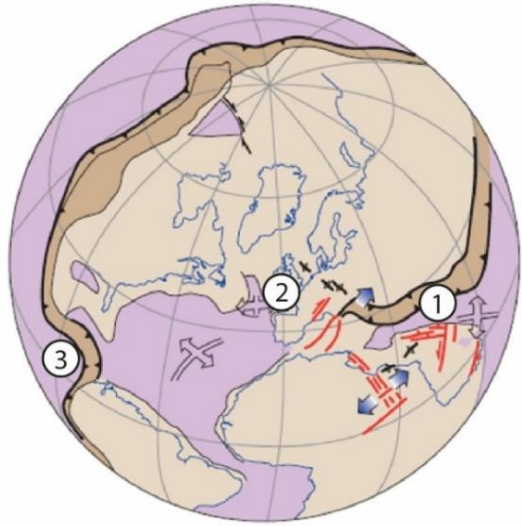


Figure 5 : Vue d'ensemble du Crétacé supérieur autour de 80 Ma (Surlyk et al., 2003) 1 - ceinture de subduction intra-océanique téthysienne ; 2 - domaine ouest-ibérique ; 3 - les ceintures de subduction du domaine des Caraïbes.

1.2.1 Subduction intra-océanique du domaine téthysien

Depuis la séparation des continents africain et sud-américain, les vecteurs traçant le mouvement de rotation antihoraire de l'Afrique par rapport à l'Eurasie montrent plusieurs grands changements (Bosworth et al, 1999). Il y a environ 84 Ma, au voisinage de la limite Santonien – Campanien et à la fin du chron C34n, il existe un changement majeur de direction des vecteurs traçant le trajet de l'Afrique par rapport à l'Eurasie, qui semble persister au cours du Campanien (Fig. 6).

D'après plusieurs auteurs, ce changement de configuration des plaques tectoniques résulterait d'une modification de la dynamique interne du manteau (Savostin et al., 1986 ; Bosworth et al., 1999).

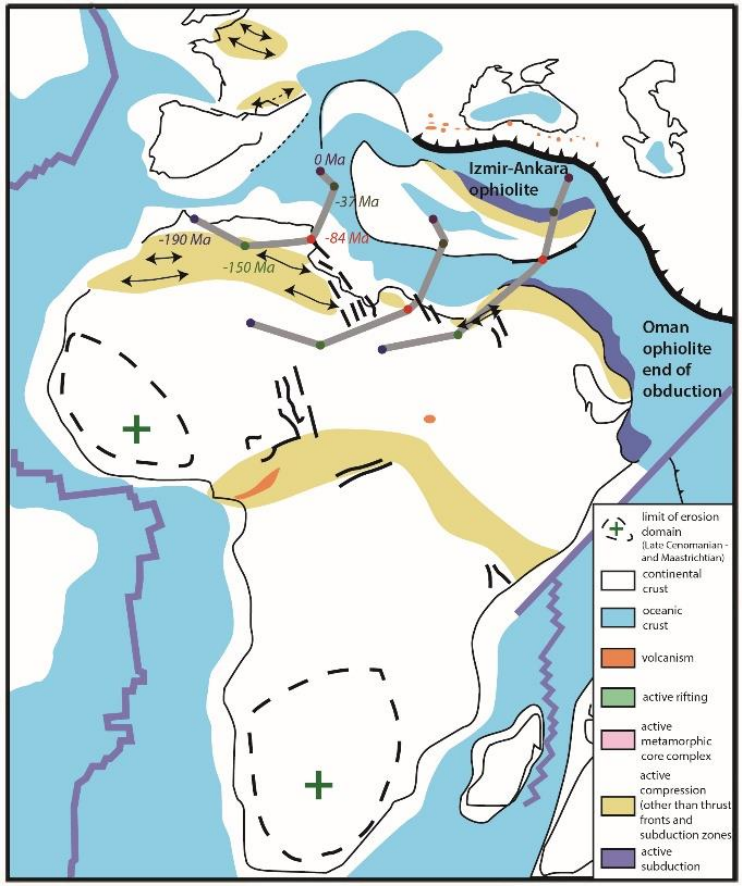


Figure 6 : Reconstruction géodynamique de l'Afrique et de l'Océan téthysien au Campanien, il y environ 80 Ma (Jolivet et al., 2016). Le mouvement approximatif antihoraire de l'Afrique est représenté en gris (Bosworth et al, 1999). Le changement de direction majeur il y a 84 Ma (transition Santonien – Campanien), de 20° en moyenne, est indiqué par le point rouge.

Le pincement de la croûte lithosphérique fine de la plaque eurasienne entre les cratons africain et baltique induit des modifications des champs de contraintes tectoniques en Europe (Kley et Voigt, 2008 ; Fig. 7). Sur la marge nord, le jeu concomitant de contraintes extensives et compressives provoque l'activation (ou la réactivation) de failles aux directions majoritairement NO-SE (Kley et Voigt, 2008). Le long de ces zones de fragilité se mettent en place 1) des reliefs par des processus d'inversions tectoniques (par exemple, l'anticlinal du centre de la Pologne), qui seront les sources d'apports détritiques des bassins sédimentaires adjacents, mais aussi 2) des

bassins subsidents (par exemple, la zone Sorgenfrei – Tornquist), ainsi que 3) des structures en diapir de sel (notamment dans le secteur Pyrénéen ; Voigt et al., 2008).

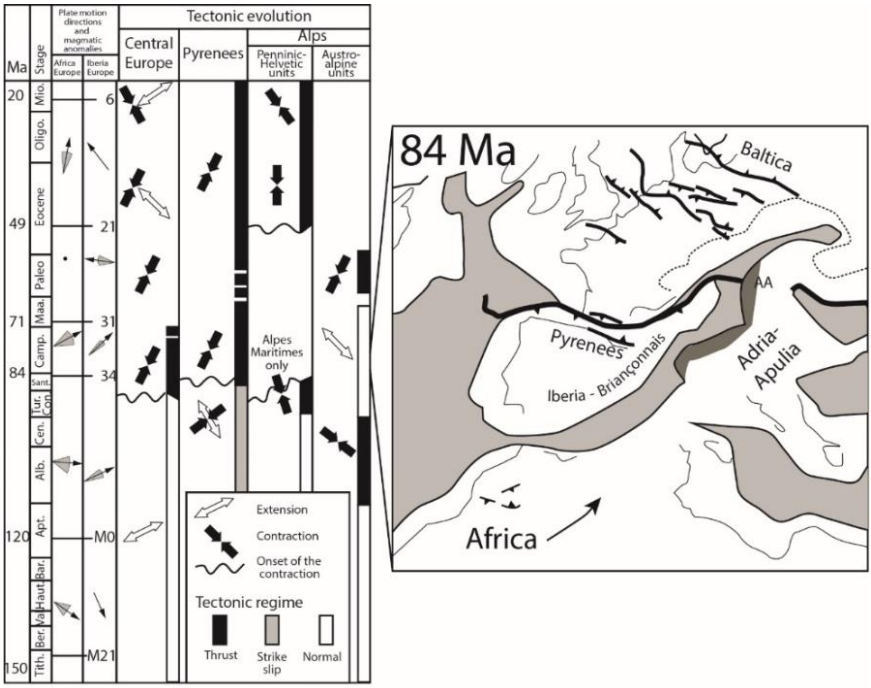


Figure 7 : Diagramme synthétique de la cinématique des plaques tectoniques dans le centre de l'Europe, les Pyrénées et les Alpes, du Jurassique au Cénozoïque (à gauche ; Kley et Voigt, 2008), et reconstruction paléotectonique autour de la Téthys ouest et centrale, à la fin du Santonien, il y environ 84 Ma (à droite ; Kley et Voigt, 2008).

Ce pincement s'exprime différemment tout au long de la marge sud téthysienne. Les contraintes maximales se situent en effet sur la marge sud mobile et sont marquées par la mise en place de grandes zones de déformations sur tout le pourtour de la Téthys (Jolivet et al., 2016 ; Figs. 6, 8). Elles se situent au niveau de la zone de subduction très étendue d'ouest en est (comprenant les Alpes et l'ouest des Carpathes), qui se manifestent à l'est de la Téthys par la mise en place d'une ceinture d'ophiolites sur plus de 5 000 km (Bosworth et Guiraud, 1999 ; Agard et al., 2005, 2007 ; Ravaut et al., 2007 ; Homke et al., 2009 ; El Ayyat et Obaidalla, 2013 ; Şengör and Stock, 2014 ; Jolivet et al., 2016 ; Fig. 8). Le pourtour de la Téthys est également marqué par des plis lithosphériques d'amplitude plus modérées, notamment au Maroc (Jolivet et al., 2016), dans le Constantinois central (Aris et al., 1998), ainsi que dans le domaine atlasique et

la plate-forme saharienne (Boutib et al., 2000 ; Bouaziz et al., 2002 ; Bey et al., 2012 ; Frizon de la Motte et al., 2009 ; Fig. 8). Au Crétacé supérieur, on note également l'initiation de l'orogenèse pyrénéenne qui résulte de la collision entre les plaques ibérique et européenne (Puigdefàbregas, 1986 ; Fig. 7). Des zones surélevées en Afrique centrale sont sans doute en relation avec cette même dynamique (Said et al., 2015 ; Jolivet et al., 2016 ; Fig. 6).

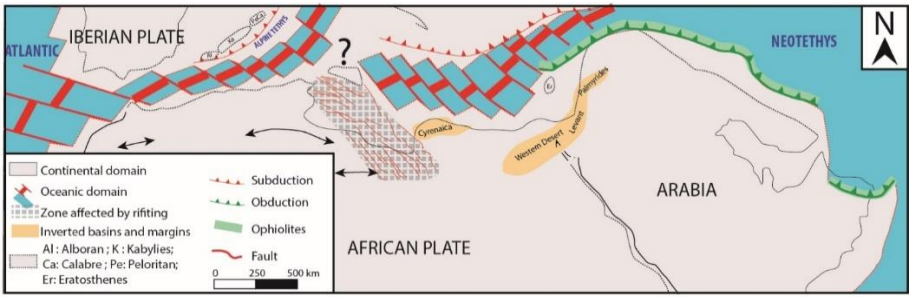


Figure 8 : Carte paléotectonique de la marge sud de la Téthys pendant le Santonien-Campanien (Frizon de Lamotte et al., 2011).

1.2.2 Subduction intra-océanique et volcanisme d'arc dans le secteur des Caraïbes

L'épaisse croûte océanique qui constitue la plaque des Caraïbes représente un plateau océanique qui s'est formé il y a 90 Ma. D'après Kerr et Tarney (2005), le volcanisme qui constitue la plaque des Caraïbes se divise en deux grands plateaux de croûte océanique aux compositions géochimiques différentes : le plateau des Caraïbes et le plateau de Gorgona. Ces deux plateaux océaniques auraient pris naissance au niveau de point chauds, dans les secteurs respectivement localisés aujourd'hui vers le point chaud des Galápagos (pic d'activité -90 Ma ; Hoernle et al., 2002 ; Kerr et al., 2002) et le point chaud Sala y Gomez (Fig. 9). Il y a environ 80 Ma, le mouvement de la plaque Farallon vers le Nord-Est aurait provoqué la convergence entre le plateau des Caraïbes et l'arc des proto-Caraïbes ainsi que le Nord-Est de la plaque sud-américaine (Hoernle et al., 2004 ; Mann et al., 2006 ; Escalona et Mann, 2011). C'est vers l'Eocène que le plateau de Gorgona serait entré en subduction avec les proto-Andes.

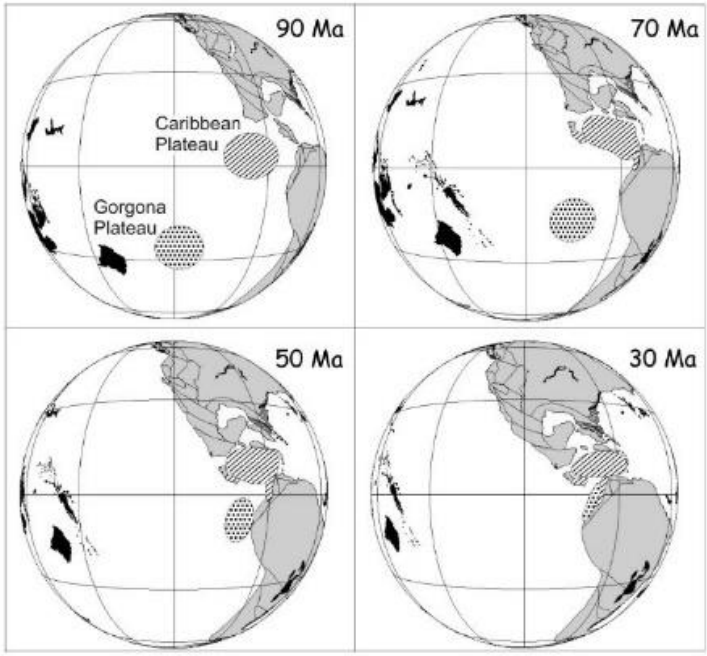


Figure 9 : Reconstruction des plaques tectoniques montrant la localisation des plateaux océaniques des Caraïbes (trait diagonaux) et de Gorgona (points) à 90 Ma, 70 Ma, 50 Ma et 30 Ma. En noir figurent les autres plateaux océaniques (Kerr et Tarney, 2005).

Pendant le Crétacé supérieur, la plaque des Caraïbes dont la paléolatitude est estimée à 5°N (Acton et al., 2000), est soumise à de nombreuses contraintes, du fait la position à la jonction entre les plaques pacifique, atlantique, nord et sud-américaine (Fig. 10). Par ailleurs, le secteur des Caraïbes-Colombie a été affecté par de vastes événements volcaniques responsables de la mise en place d'une grande province magmatique : « the Caribbean-Colombian Cretaceous Large Igneous Province, CLIP[1] » entre 139 et 69 Ma (Sinton et al., 1998 ; Kerr et al., 1997 ; Wegner et al., 2011 ; Escuder-Viruete et al., 2011, 2016 ; Fig. 10). La composition de ces CLIP est extrêmement complexe et leurs origines sont encore largement débattues aujourd'hui.

[1] CLIP – Caribbean Large Igneous Province

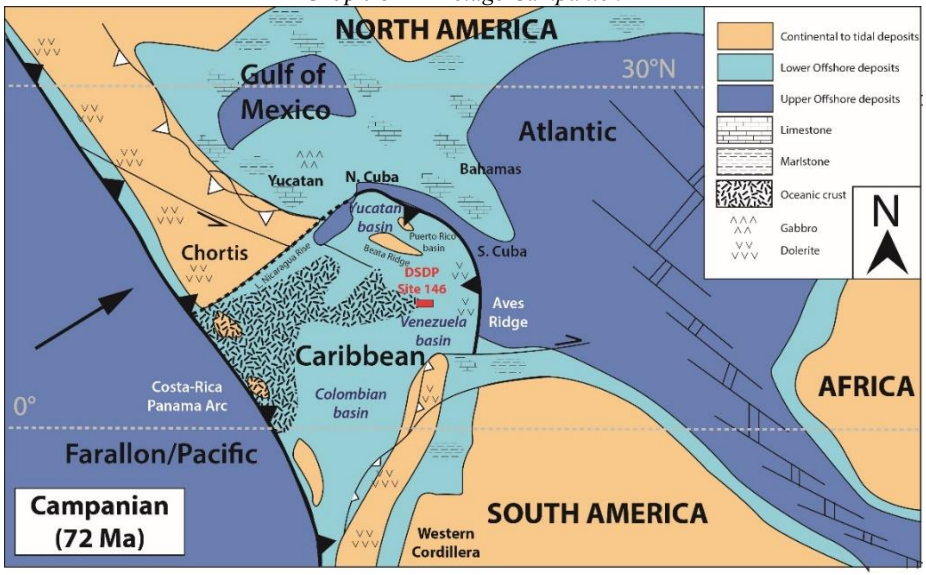


Figure 10 : Carte paléogéographique du secteur des Caraïbes au Campanien (modifiée de Meschede et Frisch, 1998) où est replacé le site forage DSDP Site 146, évoqué plus loin dans les sites d'étude du manuscrit.

D'après une étude réalisée dans la région de Sierra de Bahoruca (Sud-Ouest de la République Dominicaine), trois épisodes de CLIP affectent la marge nord des Caraïbes (Aptien – Albien inférieur, Cénomanien supérieur – Santonien, Campanien supérieur – Maastrichtien). La plupart de ces niveaux volcaniques proviendraient du magmatisme d'arc, relié à la zone de subduction de la marge nord des Caraïbes-Colombie, exceptés les niveaux d'âge (au moins) Campanien. Ce mélange basaltique diffère en effet des précédents de par sa composition géochimique et pourrait provenir de matériel mantellique profond, associé à la mise en place d'un panache mantellique sous la plaque des Caraïbes au Campanien (Escuder-Viruete et al., 2011, 2016 ; Fig. 11). D'autres auteurs évoquent également des phénomènes de sous-placage au niveau de la ride Baeta (Mauffret et Leroy, 1997 ; Mauffret et al., 2001).

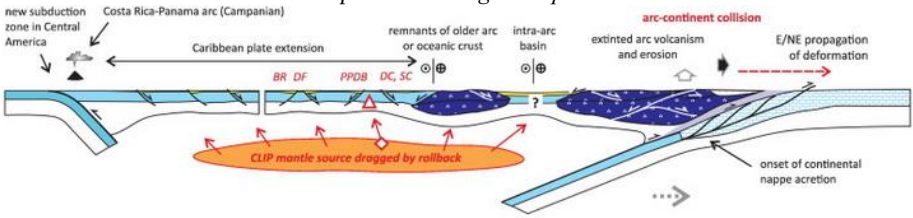


Figure 11 : Modèle tectonique et magmatique de la marge nord du plateau des Caraïbes sur l'intervalle Campanien – Paléocène (Escuder-Virente et al., 2016).

Sur la marge sud de la plaque Caraïbes située face à l'océan Pacifique, le Costa Rica et l'Ouest du Panama ont été très étudiés pour comprendre l'assemblage varié de différents complexes océaniques. Au travers de l'histoire tectonique complexe de cette aire géographique, il semblerait que l'assemblage de ces complexes océaniques résulterait de processus d'accrétion qui se seraient déroulés au cours du Crétacé supérieur (Denyer et al., 2006). Le socle de l'arc du Costa Rica-Panama pourrait notamment résulter de l'accrétion de plusieurs terranes au Campanien supérieur – Maastrichtien (Di Marco et al., 1995).

1.2.3 Modifications géodynamiques importantes en Afrique du Sud

En élargissant à une plus grande échelle et en sortant de la zone d'étude, il est intéressant de noter d'importantes modifications géodynamiques dans les bassins d'Afrique du Sud au Campanien. Une augmentation des flux détritiques, débutant au Turonien, a été mise en évidence dans plusieurs bassins sédimentaires adjacents à l'Afrique du Sud et semble maximale au Campanien (Walford et al., 2005 ; Tinker et al., 2008 ; Guillocheau et al., 2012 ; Braun et al., 2014 ; Said et al., 2015 ; Fig. 12). Cet événement pourrait être en relation directe avec un soulèvement progressif de l'Afrique induit soit 1) par le passage du Sud de l'Afrique au-dessus d'une large zone de remontée mantellique au Crétacé supérieur (Ni et al., 2002), soit 2) par la compression du sud de l'Afrique par l'ouverture simultanée des océans Atlantique sud et Indien de part et d'autre du continent (Guiraud et al., 2005).

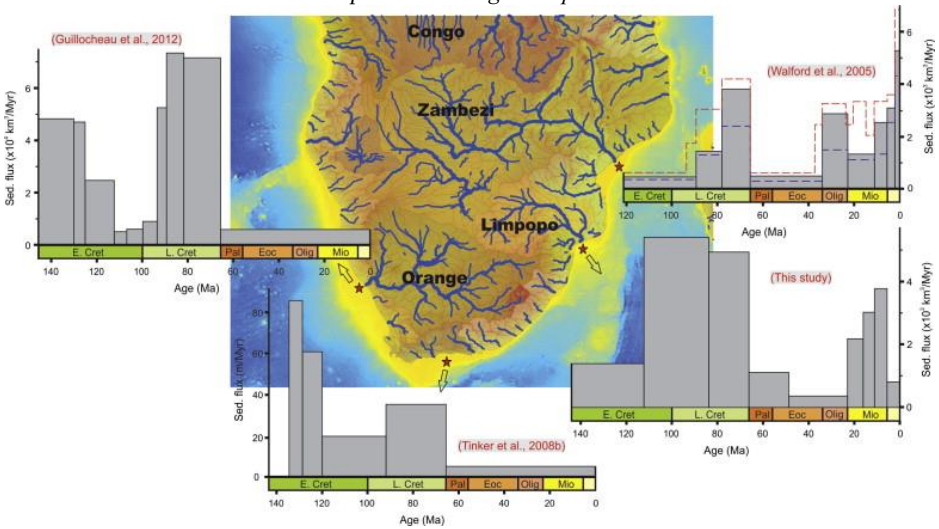


Figure 12 : Comparaison des flux sédimentaires autour de la marge du plateau d'Afrique du Sud (d'après Said et al., 2015): le delta Orange (Guillocheau et al., 2012), le bassin Outeniqua (Tinker et al., 2008), le delta Limpopo (Said et al., 2015), et le delta Zambezi (Walford et al., 2005).

1.3 Changements environnementaux, climatiques et océanographiques au Campanien

1.3.1 Paléotempératures

Les paléotempératures estimées à partir des compilations des données de TEX_{86} et des données isotopiques du $\delta^{18}O$ des tests de foraminifères benthiques (Friedrich et al., 2012) et planctoniques (Falzoni et al., 2016 ; O'Brien et al., 2017 ; Fig. 1) mettent en évidence la tendance à long terme au refroidissement du Crétacé supérieur, qui semble s'initier après le Turonien (Pucéat et al., 2003). Elle est conjointe d'une baisse du niveau marin de 1er ordre (Hardenbol et al., 1998).

Le Campanien est une période clef de transition entre le climat chaud de type « greenhouse » du milieu du Crétacé au climat plus froid du Maastrichtien – Paléocène (Clarke et Jenkyns, 1999 ; Friedrich et al., 2012 ; Linnert et al., 2014, 2017 ; Falzoni et al., 2016 ; O'Brien et al., 2017). La compilation des données de TEX_{86} et des isotopes de l'oxygène des foraminifères planctoniques d'O'Brien et al. (2017) illustre les tendances de l'évolution des températures de surfaces aux moyennes et hautes latitudes (Fig. 1). Puisque la conversion du $\delta^{18}O$ des foraminifères en température dépend de nombreux paramètres (présence ou non de calottes polaires, variations locales du $\delta^{18}O$

des eaux de surface liées à des variations du bilan évaporation-précipitations), nous avons choisi d'interpréter uniquement les tendances de ces courbes et non les valeurs absolues.

Plusieurs étapes sont remarquables dans cette évolution des températures au Campanien (Fig. 1) :

1) Le refroidissement à long terme du Crétacé supérieur, illustré par la tendance à la diminution des températures de surface et de fond, de -91 Ma à -66 Ma, semble interrompu par un point d'inflexion dont l'âge stratigraphique, voisin de -85 Ma, est proche de la limite Santonien – Campanien inférieur (Friedrich et al., 2012 ; Ando et al., 2013 ; Falzoni et al., 2016 ; O'Brien et al., 2017). Cette limite, associée à des discontinuités sédimentaires (Ando et al., 2013), semble correspondre à une **accélération du refroidissement**. Cette diminution de température des eaux de surface a été suggérée comme faisant partie des facteurs 1) responsables de l'extinction de *Dicarinella* et *Marginotruncana* à la transition Santonien – Campanien, et 2) de la diversification des foraminifères planctoniques de la famille des Globotruncanidés (Falzoni et al., 2016 ; Kopaevich et Vishnevska, 2016). Par ailleurs, il existe un gradient latitudinal des températures marines de surface très marqué pendant cet intervalle. Il est indiqué d'une part, par des températures aux hautes latitudes très différentes des températures aux basses latitudes (O'Brien et al., 2017 ; Fig. 1), et d'autre part, par une distribution spatiale des zones à nannofossiles, très différentes entre les hautes latitudes (Océans Austral et Arctique) et les moyennes et basses latitudes (Atlantique Sud ; Huber et al., 1995 ; Do Monte Guerra et al. 2016).
2) La tendance au refroidissement à long terme est interrompue vers -78 Ma dans les températures de fond et de surface par **un (ou plusieurs) événement(s) de réchauffement** qui s'étendent sur ± 4 Ma (du Campanien moyen/supérieur au Campanien supérieur basal ; Ando et al., 2013 ; Linnert et al., 2014, 2017 ; Falzoni et al., 2016). Ce(s) réchauffement(s) a (ont) été suggéré(s) comme un des facteurs responsable(s) de la répartition de la distribution des nannofossiles, au sein de laquelle il est possible d'observer une disparition plus précoce de certaines espèces dans les basses latitudes que dans les moyennes latitudes, comme c'est le cas de *Bronsonia parca constricta* (~-74 Ma dans les basses latitudes contre ~-72 Ma dans les hautes latitudes ; Do Monte Guerra et al. 2016).

3) Finalement, **le refroidissement reprend** du Campanien supérieur au Maastrichtien (à partir de -73 Ma environ ; O'Brien et al., 2017 ; Fig. 1). Les données de $\delta^{18}O_{apatite}$ de vertébrés continentaux fossiles suggèrent des températures de 30°C à l'équateur, qui diminuent jusqu'à -5°C aux pôles pendant l'intervalle Campanien supérieur – Maastrichtien moyen (Amiot et al., 2004). En milieu marin, à partir du Maastrichtien, les températures oscillent davantage vers un réchauffement puis à nouveau un refroidissement au Maastrichtien inférieur (Ando et al., 2013 ; Linnert et al., 2014, 2017 ; Falzoni et al., 2016 ; Thibault et al., 2016).

1.3.2 Zonation climatique au Campanien – Maastrichtien et modélisation climatique

Les marqueurs des ceintures climatiques au Campanien ont été très peu étudiés, ne donnant naissance actuellement à aucune carte paléoclimatique synthétique. Cependant, une étude récente propose une carte synthétisant les zones désertiques datées du Campanien moyen, permettant de situer une ceinture de climat aride allant de l'Amérique du Sud à l'Afrique du Sud, et une seconde en Afrique du Nord (Brown et al., 2017).

Quelques travaux de modélisation sur le Maastrichtien proposent une zonation climatique, notamment basée sur la répartition des végétaux (Otto-Bliesner et Upchurch, 1997 ; Chaboureau et al., 2014 ; Fig. 13).

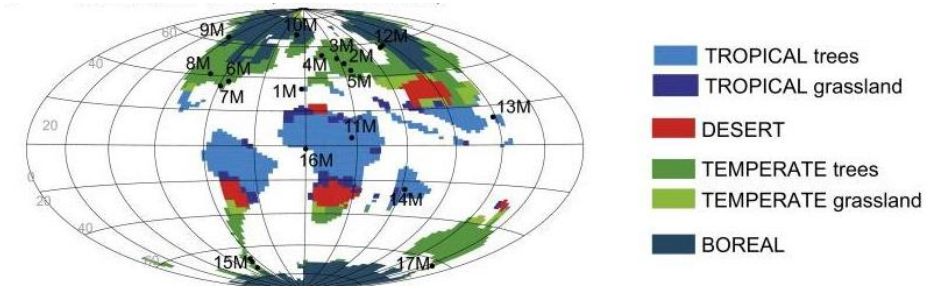


Figure 13 : Modélisation des biomes avec le modèle FOAM-LPJ pendant le Maastrichtien (-70 Ma) et diversification des Angiospermes (Chaboureau et al., 2014).

Une étude de modélisation a testé les rôles potentiels des gaz à effets de serre (CO_2 et de CH_4) dans la formation de conditions climatiques chaudes au Crétacé supérieur (Upchurch et al., 2015). Les températures de surfaces simulées ont été

comparées à une base de données de températures mesurées en milieux continentaux et marins (Nordt et al., 2003 ; Amiot et al., 2004 ; Pucéat et al., 2007). Les résultats de cette simulation ont révélé qu'avec des concentrations en CO_2 deux fois supérieures à celles d'aujourd'hui, il n'est pas possible de créer une calotte de glace au Maastrichtien qui est la période la plus froide du Crétacé supérieur (Fig. 14). De plus, le gradient latitudinal de température sur les continents et dans les eaux marines semblait moins abrupt (0,4 ± 0,1 °C/°latitude en moyenne) que celui d'aujourd'hui (0,6 °C/°latitude ; Fig. 14).

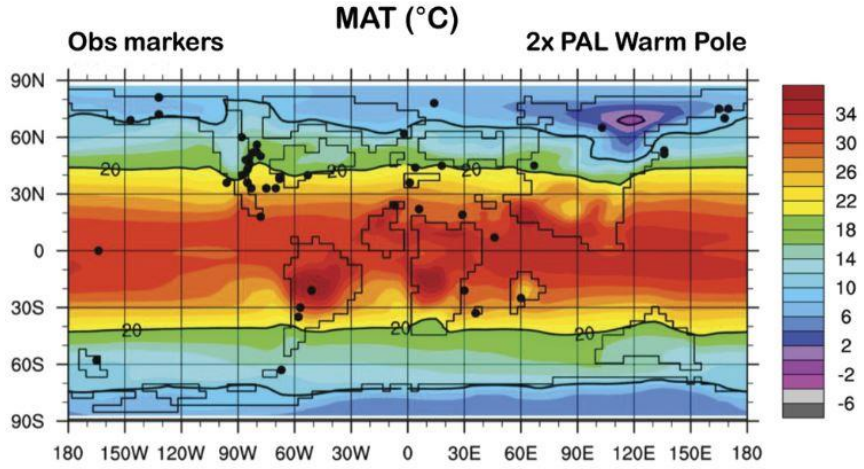


Figure 14 : Modélisation des températures de surface au Maastrichtien supérieur, simulant des pôles chauds ($CO_{2\ atmosphérique}$ = 560 ppm, soit 2x PAL) et montrant la distribution terrestre (basée sur macrofossiles de plantes, palynomorphes et $\delta^{18}O$ des dents de vertébrés, carbonates pédogénétiques) et marine (TEX_{86}, $\delta^{18}O$ de carbonates bien préservés, dents de poissons) des localités qui fournissent les données de températures (d'après Upchurch et al., 2015). Abréviations : MAT = mean annual temperature; PAL = present atmospheric level ; Obs = observed.

1.3.3 Relation entre cycle du carbone et eustatisme dans les domaines téthysien et boréal : modèle de Jarvis et al. (2002)

Les excursions isotopiques du carbone au Campanien, évoquées précédemment ont été mises en relation avec les variations eustatiques. Les excursions négatives correspondraient à une oxydation de la matière organique (érosion ou remobilisation) marine ou terrestre lors de régressions associées à une augmentation de la production carbonatée pélagique. En revanche, les excursions positives sont interprétées comme des épisodes de productivité primaire accrues et/ou un enfouissement plus important de matière organique, associé à un ennoiement des plates-formes carbonatées lors de transgressions rapides (Jarvis et al., 2002).

1.4 Paléocéanographie

1.4.1 Vision globale

Les changements géodynamiques importants qui interviennent au Crétacé, notamment l'ouverture et l'approfondissement de l'Atlantique ainsi que la fermeture de la Téthys, ont pu provoquer des modifications majeures de la circulation océanique superficielle et profonde. Depuis quelques dizaines d'années, l'évolution de la compréhension de la circulation océanique a grandement progressé grâce à l'augmentation des données de la composition isotopique du Nd de l'eau de mer (exprimée par la notation standard ε_{Nd}), dans les océans actuels et anciens (Frank et al, 2005 ; Macleod et al., 2008 ; Robinson et al., 2010 ; Friedrich et al., 2012 ; Martin et al., 2012 ; Murphy et Thomas, 2012 ; Robinson et Vance, 2012 ; Moiroud et al., 2013 ; Moiroud et al., 2016). Tout comme le plomb, la composition istopique du Nd est utilisée comme traceur de la circulation océanique (Frank et al., 1999 ; Frank, 2002).

Les données d'ε_{Nd} des eaux de fond des océans Atlantique (Nord et Sud) et proto-Indien enregistrent une diminution des valeurs de 2 unités-ε au cours du Campanien, qui débute autour de la transition Santonien – Campanien inférieur (Robinson et al., 2010 ; Macleod et al., 2011 ; Murphy et Thomas, 2012, 2013 ; Robinson et Vance, 2012 ; Voigt et al., 2013 ; Moiroud et al., 2016 ; Fig. 15). En revanche, dans le domaine téthysien, la composition isotopique du Nd tend à augmenter au cours du Campanien (Pucéat et al., 2005 ; Soudry et al., 2006).

Cette diminution de 2 unités-ε a été interprétée comme un changement de circulation globale (Robinson et al., 2010 ; Fig 15). Deux zones de plongement des eaux ont été proposées pour cette période, 1) la « Southern Component Water » (SCW) qui prendrait naissance dans les hautes latitudes de l'Atlantique Sud et/ou dans l'Océan proto-Indien (Robinson et al., 2010 ; Robinson et Vance, 2012 ; Murphy et Thomas, 2012, 2013 ; Voigt et al., 2013), 2) la « Northern Component Water » (NCW) qui prendrait naissance dans les hautes latitudes de l'Atlantique Nord (Macleod et al., 2011).

Dans le Pacifique, certains auteurs suggèrent une zone de plongée des eaux dans le Nord (Otto-Bliesner et al., 2002 ; Pucéat et al., 2005), d'autres dans le Sud (Brady et al., 1998 ; De Conto et al., 2000).

Le secteur de Demerara Rise enregistre des compositions isotopiques du Nd très différentes du reste des grands domaines océaniques (Fig 15a). Ce phénomène semble s'expliquer par des conditions environnementales locales de fortes aridités induisant d'importantes évaporations et la formation d'eaux salées denses (Martin et al., 2012).

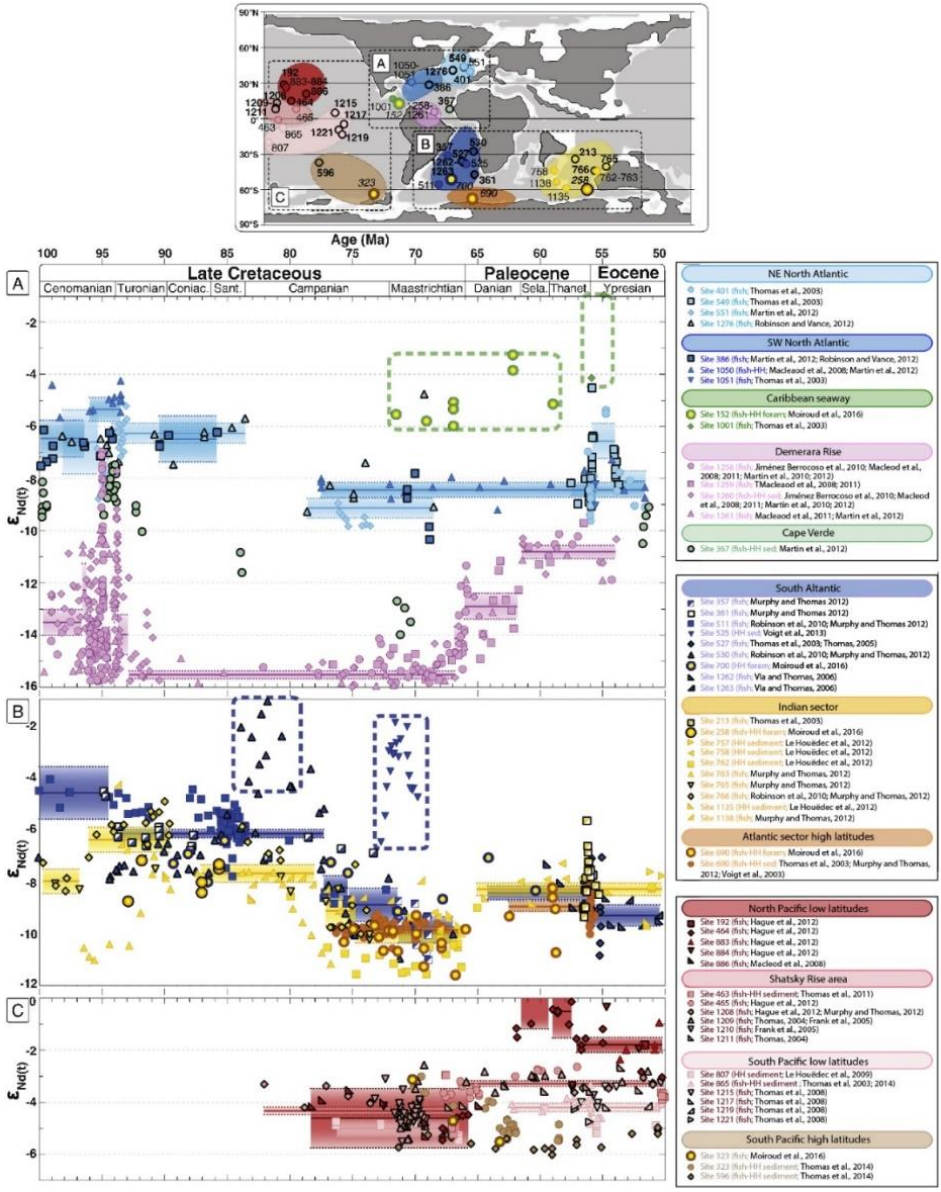


Figure 15 : Compilation des données d'ε_{Nd}(t) issues de la littérature étendue sur la période du Crétacé supérieur au Paléogène, (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et dans l'Océan Indien et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016).

1.4.2 Intensification du « Tethyan Circumglobal Current » au Campanien-Maastrichtien

Le « Tethyan Circumglobal Current » (TCC) est un courant latitudinal qui s'installe au Crétacé supérieur et qui parcourt le tour du globe en passant par l'Océan Téthysien d'est en ouest au Crétacé supérieur (Föllmi et al., 1992 ; Pucéat et al., 2005 ; Soudry et al., 2006 ; Fig. 16).

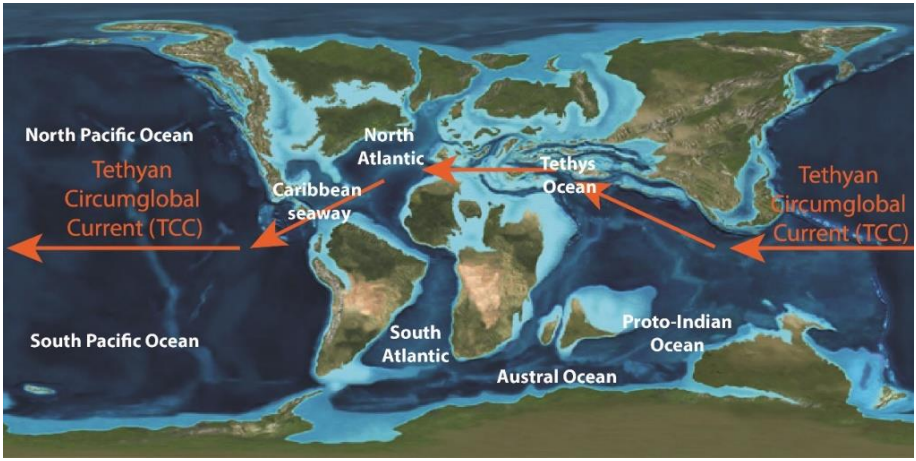


Figure 16 : Tracé du « Tethyan Circumglobal Current » sur un fond de carte paléogéographique Crétacé supérieur, Maastrichtien -70 Ma (Blakey, 2008)

Les quelques données de courantologie qui tentent de retracer l'évolution du TCC au Crétacé supérieur suggèrent une intensification de ce courant au Campanien – Maastrichtien (Pucéat et al., 2005 ; Soudry et al., 2006). Des indices sédimentologiques et géochimiques semblent montrer une augmentation de la productivité primaire (phosphorites, radiolarites, niveau de matière organique) dans la Téthys et dans les Caraïbes, contemporaine de cette intensification du courant.

1.4.3 Phosphorites et niveaux riches en matière organique dans la Téthys et les Caraïbes

La « South Tethyan Phosphorite Province » (STPP) est une succession de niveaux de phosphorite géant, dominée par des carbonates, d'âge Crétacé supérieur à Eocène, qui s'étend du Moyen-Orient, en passant par le Nord-Est de l'Afrique, à travers

le Venezuela jusqu'en Colombie (Föllmi et al., 1992). Il semblerait que les premiers niveaux de phosphorites, associés à d'autres niveaux de forte productivité primaire (niveaux riches en matière organique et/ou kérogène, carbonates, niveau de silex), se mettent en place sur toute la marge sud téthysienne et dans les Caraïbes au Santonien-Campanien (Salaj et Nairn, 1987 ; Föllmi et al., 1992 ; Almogi-Labin et al., 1993 ; Pufahl et al., 2003 ; Lüning et al., 1998 ; Meilijson et al., 2014 ; El-Shafeiy et al., 2014 ; Bou Daher et al., 2014, 2015). Ces sédiments ont très souvent été interprétés comme le résultat de la mise en place d'upwellings le long des marges (Almogi-Labin et al., 1993 ; Meilijson et al., 2014 ; Bou Daher et al., 2015). Ces remontées d'eaux profondes riches en nutriment favoriseraient l'augmentation de la productivité primaire, par analogie aux upwellings actuels (*i.e.* phénomène océanique El Niño-La Niña dans le Pacifique équatorial). D'autres auteurs inteprétent ces sédiments comme résultant de variations du niveau eustatique (Lüning et al., 1998 ; El-Shafeiy et al., 2014). De plus, la caractérisation des niveaux riches en kérogène de l'est de la Téthys montre une provenance majoritairement marine (type II) de cette matière organique (associée à du matériel terrigène et bactérien) à nouveau associée à l'apport de nutriments par les profondeurs (Bou Daher et al., 2014, 2015 ; El-Shafeiy et al., 2014). L'origine de ces phosphorites reste cependant encore largement discutée.

1.4.4 Les radiolarites dans les Caraïbes

Latitudinalement vers l'ouest, dans le vaste domaine Caraïbes, au Crétacé supérieur, il est également intéressant de noter en plus des niveaux de phosphorites, l'accumulation de nombreux niveaux à radiolaires. Ces niveaux sont actuellement interprétés d'une part, comme des marqueurs d'une intensification de la fertilité des eaux de surface par des apports détritiques (Montgomery et al., 1994 ; Baumgartner, 2013), d'autre part, comme l'apport de nutriments par l'intermédiaire du volcanisme ou de l'hydrothermalisme (Montgomery et Kerr, 2009 ; Escuder-Viruete et al., 2011). En effet, dans le secteur de la marge nord du plateau des Caraïbes, au Campanien supérieur, l'augmentation de la production de croûte océanique met en évidence un volcanisme très actif au Campanien supérieur, caractérisé par de nombreux niveaux basaltiques définis comme la phase tardive de la mise en place du plateau océanique des Caraïbes (Caribbean Large Igneous Province ; Escuder-Viruete et al., 2011, 2016). Ces intrusions basaltiques du secteur des Caraïbes-Colombien sont intercalées avec des niveaux de radiolarites qui laissent à penser que ces niveaux proviennent plutôt de la fertilisation des eaux par le volcanisme actif du Campanien supérieur (Aumond et al., 2009 ;

Kochhann et al., 2013) ou de l'altération d'arcs volcaniques plus anciens affleurant dans le secteur (Sandoval et al., 2015). L'origine de ces radiolarites reste donc encore assez controversée.

Le contexte géodynamique extrêmement complexe des Caraïbes, marqué par des épisodes volcaniques épars dans le secteur des Caraïbes (Fig. 10), semble sous étudié en terme de courantologie. Des études de modélisations suggèrent pourtant une intensification du courant dans le passage des Caraïbes au Campanien supérieur, allant de l'Atlantique vers le Pacifique (Donnadieu et al., 2016). Une implication de changement dans les courants océaniques et/ou de mise en place d'upwelling pourrait aussi expliquer cette augmentation des niveaux à forte productivité primaire, contemporain de ceux du domaine téthysien (Macellari et deVries, 1987).

En résumé, des modifications de la courantologie dans la Téthys ont été suggérées comme les facteurs principaux à l'origine des dépôts de forte productivité primaire dans la Téthys ; en revanche, dans les Caraïbes, ils résulteraient plutôt d'un intense volcanisme sous-marin et aérien au Campanien.

1.5 Bilan et mise en place des problématiques de recherches

Le Campanien est un étage long de 12,1 Ma, qui marque la transition entre deux modes paléoclimatiques très différents : le climat chaud du milieu du Crétacé au climat plus froid du Maastrichtien – Paléocène. Cet étage a été largement sous-étudié, bien qu'il présente une durée importante au sein de laquelle s'enregistrent de nombreux changements géodynamiques, eustatiques, climatiques et océanographiques, assez mal contraint stratigraphiquement.

Le Campanien s'inscrit dans le grand refroidissement du Crétacé supérieur et présente trois étapes distinctes dans l'évolution des températures qui ne sont encore pas (ou peu) expliquées dans la littérature. Pour cet étage, il n'existe pas de courbe haute résolution de l'évolution des pressions partielles de CO_2 qui pourrait permettre de comprendre la dynamique de certains changements environnementaux. Il n'existe pas non plus de carte de répartition des ceintures climatiques.

Pour expliquer ce changement climatique à grande échelle, il a notamment été proposé une hypothèse océanique, suggérant des modifications courantologiques provoquées par la naissance des masses profondes océaniques au niveau de l'Atlantique Nord et/ou l'Atlantique Sud (Robinson et al., 2010 ; Macleod et al., 2011 ; Robinson et

Vance, 2012 ; Murphy et Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013 ; Moiroud et al., 2016). Pour autant, le domaine téthysien, qui est traversé par un courant océanique profond majeur au Crétacé supérieur, le TCC, n'a jamais été étudié du point de vue de l'évolution de sa courantologie. En effet, l'absence de forages océaniques profonds ayant atteint les sédiments d'âge Crétacé supérieur, dans le domaine téthysien (l'actuelle Méditerranée), combinée à la fermeture actuelle du domaine océanique en domaine orogénique (orogenèse alpine) complexifie l'accessibilité à des coupes complètes et non soumises à une diagenèse d'enfouissement dans ce secteur.

Pour essayer de mieux comprendre l'évolution paléoclimatique et paléoenvironnementale au cours du Campanien, nous avons donc décidé d'étudier cet étage à travers l'évolution de l'altération continentale mais aussi paléocéanographique dans le domaine téthysien qui est progressivement restreint à cette époque, en raison de la rotation antihoraire de l'Afrique.

Dans un premier temps, nous avons pu constater qu'au Campanien, plusieurs secteurs du monde enregistrent des modifications géodynamiques importantes : 1) le changement de direction des vecteurs traçant le mouvement de l'Afrique (vers la transition Santonien – Campanien), 2) la jonction complexe de la plaque Caraïbes et des plaques adjacentes, mais aussi 3) l'augmentation du flux détritique dans les bassins d'Afrique du Sud et du Nord-Ouest. Dans quelle(s) mesure(s), des modifications de l'altération continentale (physique ou chimique) résultant de ces modifications géodynamiques auraient-elles pu affecter le climat global ?

Dans un second temps, la littérature montre que le refroidissement du Crétacé supérieur a pour l'instant été en partie relié à des changements de courantologie au Crétacé supérieur, localisés dans l'Atlantique Nord (NCW) et Sud (SCW) principalement. Cependant, l'enregistrement de dépôts de forte productivité primaire a été suggéré comme étant le résultat de la mise en place d'upwellings sur la marge sud téthysienne au Crétacé supérieur, qui seraient eux aussi relatifs à des modifications courantologiques dans la Téthys. Dans quelle(s) mesure(s) la mise en place de ce courant global circulaire aurait-il pu affecter le climat global du Campanien ? A quel moment précis ont lieu ces modifications courantologiques du TCC ? Comment évolue le TCC au cours de l'intervalle Santonien – Maastrichtien ?

Pour répondre à ces questions,

1) nous avons sélectionné plusieurs sites d'études dans les domaines ouest-téthysien et boréal pour réaliser une étude spatialement et latitudinalement étendue de l'évolution de l'altération continentale ;

2) nous avons sélectionné un transect est-ouest de sédiments profonds issus de coupes et forages situés sur le trajet potentiel du TCC, pour retracer l'évolution de ce courant en profondeur au Crétacé supérieur (bassin du Zagros, bassin des Marches-Ombrie, bassin du Venezuela).

Résumé du chapitre 1

- **Le Campanien est un étage long d'environ 12,1 Ma largement sous-étudié.**
- **Cet étage s'inscrit dans la dynamique de refroidissement globale du Crétacé supérieur, marqué cependant par une période de réchauffement dans la partie supérieure du Campanien, suivie d'un refroidissement plus intense au Campanien supérieur.**
- **Dans le domaine téthysien, un changement du régime tectonique semble se produire à la transition Santonien – Campanien, résultant d'une modification de rotation de l'Afrique de 20° dans le sens antihoraire.**
- **Le domaine des Caraïbes est affecté par du volcanisme d'arc pendant le Crétacé supérieur, résultant des deux zones de subductions proto- Caraïbes-Colombie (au Nord/Nord-Est) et proto-Costa Rica-Panama (au Sud-Ouest). Certains niveaux basaltiques proviendraient d'un panache mantellique qui se mettrait en place sous le plateau des Caraïbes au Campanien moyen/supérieur.**
- **Un flux détritique important s'enregistre au cours du Campanien dans le domaine sud et nord-ouest africain ; il a été mis en relation avec des zones de soulèvement de l'Afrique au Campanien.**
- **Les excursions isotopiques du carbone au Campanien sont de faible amplitude (de 0,3 à 1,5‰). Elles ont été interprétées dans le domaine téthysien et boréal comme résultant de variations eustatiques.**
- **Les données de courantologie issues du domaine atlantique suggèrent des modifications courantologiques majeures au cours du Santonien – Campanien, avec la mise en place de zones de plongée des masses d'eau dans le nord de l'Atlantique (NCW) et/ou dans le sud de l'Atlantique et de l'Océan Indien (SCW). Les premières données du domaine téthysien semblent traduire la mise en place ou l'intensification du TCC au Campanien.**
- **<u>Problématique 1</u> : Dans quelle(s) mesure(s) l'évolution de l'altération continentale au Campanien intervient-elle dans le grand refroidissement du Crétacé supérieur ?**
- **<u>Problématique 2</u> : Existe-il réellement une intensification du courant téthysien circum équatorial (TCC) au Campanien ?**

Chapitre 2

Approche minéralogique et géochimique – de l'altération continentale à la circulation océanique

2 Chapitre 2
Approche minéralogique et géochimique – de l'altération continentale à la circulation océanique

Le climat est un système complexe qui présente différentes composantes (atmosphère, hydrosphère, cryosphère, biosphère, lithosphère) reliées entre elles par des mécanismes de rétroactions. Dans cette étude, nous avons décidé d'étudier le système climatique à travers deux processus qui sont :

- l'altération des silicates qui interagit directement avec l'atmosphère par consommation de CO_2 ;
- la circulation océanique qui contrôle en partie le transport de chaleur de l'équateur aux pôles.

L'altération des silicates est un mécanisme puissant de régulation du climat, via le pompage d'un gaz à effet de serre, le CO_2. En effet, cette réaction consomme deux molécules de CO_2 et relâche deux molécules de bicarbonate HCO_3^- (utilisées lors de la précipitation des carbonates) et une molécule de CO_2. Les argiles se forment donc par l'hydrolyse des silicates :

$$\textit{Minéral Primaire } (KAlSi_3O_8) + \textit{Solution d'attaque } (2\,H_2O + 2\,CO_2)$$
$$\Rightarrow \textit{Minéral Secondaire (Argiles) + Solution de lessivage } (2\,HCO_3^- + CO_2)$$

A travers l'évolution des cortèges argileux, il est donc possible de tracer relativement le processus d'altération sur une période donnée. L'intensité de l'altération, physique et/ou chimique, dépend de plusieurs paramètres importants, notamment la ceinture climatique dans laquelle elle se produit, la tectonique de la région étudiée mais aussi la nature du substrat érodé. En effet, en zone humide et chaude, l'altération chimique prédomine alors qu'en zone froide, c'est davantage l'altération physique qui jouera un rôle important. De plus, il existe des minéraux plus résistants à l'hydrolyse (quartz, feldspath, mica, muscovite) que d'autres (biotite, plagioclase, hornblende, augite, olivine).

La circulation océanique thermohaline est un processus climatique qui permet de redistribuer la chaleur des océans : les eaux froides et/ou salées sont denses et plongent puis remontent progressivement en se réchauffant. Les processus d'échanges de masses

d'eau sont des phénomènes rapides sur l'échelle des temps géologiques. Cette circulation peut se diviser en deux composantes : la circulation de surface et la circulation de fond. Les courants de surface sont indirectement liés au bilan radiatif de la Terre qui provoque des différences de températures de l'air induisant des vents, qui eux-mêmes par friction avec la surface de l'eau produisent des déplacements horizontaux, appelés les courants de surface. Les courants de fonds n'ont pas de relation directe avec les vents puisque les vents n'ont plus d'effet à partir d'une certaine profondeur ; le moteur de cette circulation correspond donc aux masses d'eaux profondes caractérisées par leur salinité et leur température. Au cours des temps géologiques, les phénomènes tectoniques d'ouverture et de fermeture des océans ont également eu un impact direct sur ces masses d'eaux profondes par la restriction ou l'ouverture des voies de passages.

Une modification courantologique peut aussi avoir un impact sur le climat par des modifications du transport latitudinal de chaleur, et donc sur le gradient latitudinal de température. C'est par exemple le cas du courant antarctique circum polaire, mis en place à l'ouverture du passage de Drake au début Oligocène (34 – 32,5 Ma ; Barker et Thomas, 2004 ; Thomson, 2004). Ce phénomène a accentué l'isolement géographique et climatique du continent Antarctique, engendrant une absence de mélange des eaux du système et diminuant le transport de chaleur, pour finalement favoriser la mise en place d'une calotte polaire au Miocène (entre -17 et -14 Ma). Ce phénomène a été évoqué pour expliquer en partie le refroidissement du Cénozoïque.

2.1 Approche minéralogique

2.1.1 Définition des argiles et classification

Les argiles font parties de la sous-famille des phyllosilicates. La particularité de ces minéraux provient de leur motif d'agencement en feuillets octaédriques (O) ou tétraédriques (T) qui peut se présenter sous la forme TOT, TO ou TOTO. Il existe cinq grands groupes d'argiles que nous retrouverons dans nos séries sédimentaires :

- Les **kaolinites** (TO) dont les espaces inter-foliaires ne sont pas occupés et dont les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 7 Å ;

- Les **illites** (TOT) dont les espaces inter-foliaires sont principalement occupés par des ions K^+ (le déficit de charge est compensé par des jeux de substitutions tétraédriques d'atome Si par Al) et les distances inter-réticulaire sont de 10 Å
- Les **smectites** (TOT) dont les espaces inter-foliaires sont occupés par des molécules d'eau ; lors du processus de déshydratation, la distance inter-réticulaire est réduite à 14 Å contre 17 Å en mode hydraté
- Les **chlorites** (TOTO) dont les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 14 Å. Ces minéraux sont très stables sous l'effet d'hydratation et de déshydratation, mais il arrive cependant qu'il y ait une substitution d'atomes d'Al par des atomes de Fe
- Les **argiles fibreuses**, dont les feuillets sont discontinus (la sépiolite et la palygorskite en font parties).

2.1.2 Les cortèges minéralogiques argileux comme traceur de l'érosion et de l'altération chimique

2.1.2.1 Héritage et altération : argiles détritiques

Les minéraux argileux constituent majoritairement les produits de la dégradation d'une roche mère, et peuvent être remobilisés et transportés jusque dans les océans. Le terme pour désigner cette catégorie d'argiles est celui de « minéral hérité », c'est-à-dire un minéral qui n'a pas subit de changements durant le transport, la sédimentation et la diagenèse précoce ou tardive.

Par analogie aux océans actuels, où la distribution des minéraux argileux semble contrôlée par les climats, il est possible d'utiliser les argiles des dépôts marins anciens pour reconstruire les paléoenvironnements d'un bassin sédimentaire (Thiry, 2000), et parfois même à plus grandes échelles, les paléoceintures climatiques (Dera et al., 2009 ; Chenot et al., 2018). Sous un climat froid où l'altération est faible, la proportion d'illite et de chlorite (dits « minéraux primaires ») augmente ; ils sont généralement remobilisés des roches ignées ou métamorphiques. En revanche, sous des climats chauds, l'altération chimique importante favorise la production de formations pédogénétiques d'où sont issues les kaolinites (Ruffell et al., 2002). Il est important de noter que la kaolinite peut également provenir d'anciennes roches contenant de la kaolinite, auquel cas elle ne peut pas être utilisée comme marqueur paléoclimatique (Vanderaveroet et Deconinck, 1997). Il est difficile de discriminer l'une ou l'autre des origines.

2.1.2.2 Néoformation : argiles authigéniques

La palygorskite se forme dans des lagons péri-marins, en bordure de domaine océanique dans des eaux très concentrés (Pletsch, 2001 ; Khozyem et al., 2013). Ce minéral est souvent reliée à une diminution des apports terrigènes dans un bassin sédimentaire ; cela suggère que la précipitation de la palygorskite est favorisée en climat aride, dans des milieux où l'altération chimique est faible, voire nulle. En revanche, ces fibres de palygorskite peuvent être transportées sur de très longues distances par voies éoliennes, des zones arides jusqu'en milieu profond (Maillot, 1970 ; Daoudi et al., 1995), auquel cas, elles peuvent alors être considérées comme détritiques. Elles seront alors souvent associées à un mélange de minéraux argileux issus des sources adjacentes au bassin sédimentaire étudié.

Les glauconites (famille des illites ferrifères) sont des minéraux argileux authigènes, composées d'une association d'illite majoritairement et de smectites, qui se forment généralement sur des plateaux continentaux profonds (rampe externe et pente), où les taux de sédimentation sont faibles, les conditions d'oxygénation particulières et les concentrations en fer sont élevées (Amorosi, 1997). La maturité des grains de glauconie, définie à partir de paramètres minéralogique, chimique et magnétique, qui leur confèrent une couleur verte plus ou moins sombre (réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}), reflète leur temps de résidence sur le fond océanique ; c'est l'une des raisons pour laquelle ce minéral est souvent relié à des niveaux de condensation ou à des périodes de haut niveau marin (Amorosi, 1997 ; Tallobre, 2017). Toutefois, par le biais de différents processus de transport et d'érosion, la glauconie peut être retrouvée dans des environnements très différents tels que les rivières ou encore dans des turbidites ; elle est alors qualifiée de détritique (Amorosi, 1997). Pour déterminer son origine, il est donc important de replacer les niveaux riches en glauconie dans leur contexte géodynamique.

2.1.2.3 Le cas particulier des smectites

Dans les séries sédimentaires marines du Crétacé supérieur, les fractions argileuses sont largement dominées par les smectites. L'origine de formation de ces minéraux est encore discutée dans la littérature.

Les smectites peuvent être néoformées par le résultat d'une dégradation de verres volcaniques en smectites magnésiennes (Deconinck et Chamley, 1995). Celles-ci sont souvent associées à d'autres minéraux néoformés tels que la clinoptilolite, les opal-CT (Pomerol et Aubry, 1977 ; Christidis, 1995 ; Madsen et Stemmerik., 2010). En revanche,

d'autres auteurs suggèrent une dominance de smectites détritiques, de par leurs ressemblances à celles formées dans les sols pédogénétiques, riches en aluminum et en fer, leur composition en terres rares et leur composition en stronitum (Chamley, 1989 ; Chamley et al., 1990).

Aujourd'hui, il est communément admis que les smectites qui composent la fraction argileuse des séries sédimentaires d'âge Crétacé constituent un mélange de ces deux origines de formation, favorisé par le contexte climatique de haut niveau marin, de semi-aridité et de volcanisme important, mis en évidence par de nombreux niveaux de bentonites.

2.1.3 Diagenèse des argiles et signal paléoclimatique

Au cours des temps géologiques, les processus diagénétiques (e.g. pression, température) peuvent affecter les séries sédimentaires. Selon l'intensité de cette diagenèse, les minéraux argileux subissent des transformations qui empêchent parfois d'utiliser les cortèges argileux pour des reconstitutions climatiques (Fig. 17). Il existe plusieurs moyens d'évaluer l'intensité cette diagenèse et la préservation du signal paléoclimatique d'origine détritique.

- **Préservation des smectites et des kaolinites**

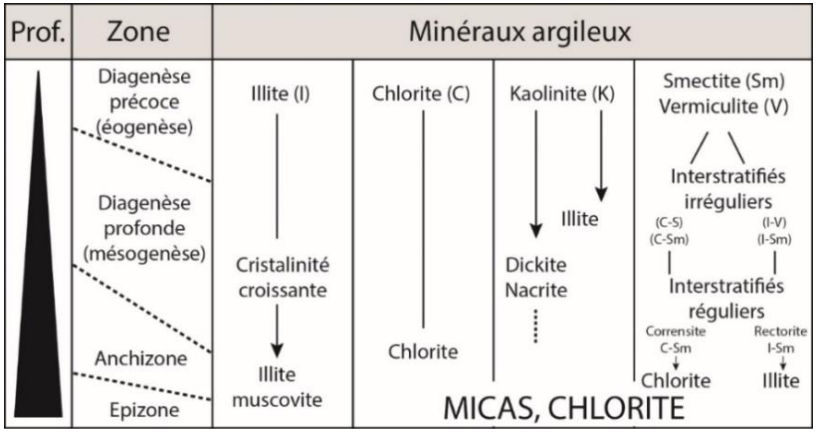


Figure 17 : Evolution d'ensemble des argiles au cours de la diagenèse d'enfouissement (d'après Deconinck et al., 2016).

Les principales transformations se font au cours de la diagenèse précoce (Fig. 17). Les smectites sont des minéraux très sensibles à la diagenèse d'enfouissement. Le processus d'illitisation est initié à partir de températures voisnes de 60°C. Les smectites commencent alors à se transformer en interstratifiés illite/smectite irréguliers (I/S R0), puis irréguliers (I/S R1) et finalement en illites (Środoń et al., 2009). Au delà de 60°C, les kaolinites sont progressivement transformées en dickite puis en illite. La préservation des kaolinites permet donc d'indiquer des températures d'enfouissement inférieures à 60°C (Ehrenberg et al., 1993). Pour interpréter le signal argileux en signal paléoclimatique, il faut donc s'assurer de l'état de préservation des IS R0, et des kaolinites si elles sont présentes.

- **Craquage de la matière organique**

En parallèle, la température d'enfouissement d'une série sédimentaire peut être d'estimée à partir des températures de craquages de la matière organique (si celle-ci est suffisante dans le sédiment). Si la température maximale de pyrolyse (T_{max}) va au-delà de 435°C, cela reflète une maturation thermique avancée qui traduit un passage dans la fenêtre à huile et un début de diagenèse de minéraux argileux (augmentation de l'ordre des feuillets d'illite, croissance des illites et formation de chlorite ; Baudin et al., 2007 ; Delissanti et al., 2010).

2.2 Approche géochimique

2.2.1 Généralités sur le néodyme

Le Nd est un élément qui appartient au groupe des lanthanides. Ce groupe, associée au scandium (Sc) et à l'yttrium (Y) constituent l'ensemble du groupe des « terres rares », qui désigne leurs faibles concentrations dans les roches et les silicates terrestres. Les terres rares sont en effet exclusivement lithophiles et présentent une forte affinité pour l'oxygène.

Elles peuvent se subdiviser en trois catégories, en fonction des masses atomiques des éléments : les terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd), les terres rares intermédiaires (Pm, Sm, Eu, Gb, Tb) ou les terres rares lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Le Nd possède sept isotopes, dont cinq sont stables (^{142}Nd, ^{143}Nd, ^{145}Nd, ^{146}Nd, ^{148}Nd), et deux sont radioactifs (^{144}Nd, ^{150}Nd), mais dont les demi-vies (respectivement, $\lambda = 2{,}29.10^{25}$ ans et $\lambda = 6{,}7.10^{18}$ ans) sont suffisamment longues pour qu'ils puissent être

considérés sur les échelles de temps abordées dans cette thèse comme des isotopes stables.

2.2.2 Processus de différenciation du néodyme et du samarium

Plusieurs couples de terres rares constituent des éléments intéressants pour étudier l'évolution des réservoirs chimiques et les processus magmatiques. En pétrologie, le comportement anormal de certains couples de terres rares, notamment le découplage entre les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf, est utilisé pour dater et comprendre les processus de formation de la Terre primitive (Rizo et al., 2011).

Le ^{143}Nd provient de la désintégration radioactive du samarium ^{147}Sm, dont la demi-vie est $\lambda = 1{,}06.10^{11}$ ans. L'abondance isotopique du ^{143}Nd a donc varié au cours des temps géologiques (Lugmair et Marti, 1977). Dans le manteau terrestre, ce couple Sm-Nd présente une particularité ; le Nd est plus incompatible que le Sm. Ainsi, lors du processus de différenciation, le Nd part préférentiellement dans le liquide (croûte) tandis que le Sm reste préférentiellement dans le résidu de fusion (manteau). Ainsi, la croûte a un rapport $\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}$ inférieur à celui du manteau, dont le rapport $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ augmente plus vite au cours du temps que celui de la croûte, par désintégration du ^{147}Sm. Ce phénomène explique donc les rapports $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ plus faibles enregistrés dans le matériel crustal par rapport au matériel mantellique, à l'origine des roches volcaniques et de la croûte océanique.

Ainsi, une roche est caractérisée par un rapport $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ qui lui est propre, qui dépend de sa nature (crustale ou mantellique) et de son âge. Les différences de rapport $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ étant très faibles dans l'environnement naturel, la composition isotopique en Nd d'un composé est représentée par la notation ε_{Nd}, qui correspond à la déviation standard du rapport $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ de l'échantillon par rapport au rapport $\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}$ des chondrites, représentant la composition de la terre globale (DePaolo et Wasserburg, 1976 ; Goldstein et Hemming, 2003).

$$\varepsilon_{Nd} = \left(\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{\text{éch.ini.}}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right) . 10^4$$, exprimé en parties par 10 000 ou unités-ε

**le CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) représente la valeur actuelle de la composition isotopique de la terre non différenciée (issue de Bouvier et al., 2008)*

2.2.3 Les isotopes du néodyme comme traceurs de la circulation océanique

2.2.3.1 Le néodyme dans la colonne d'eau

La composition isotopique en Nd est aujourd'hui utilisée pour retracer les différents courants océaniques. Le Nd dans les océans est issu de l'érosion des roches environnantes (rivières, marges continentales, aérosols ; Frank, 2002 ; Fig. 18) et présente un temps de résidence de 500 à 1 000 ans (Tachikawa et al., 2003 ; Arsouze et al., 2009), inférieur au temps d'homogénéisation des masses d'eau profondes. L'apport de Nd par des sources intra-océaniques (hydrothermalisme, volcans sous-marins) est généralement considéré comme insignifiant, du fait de l'adsorption préférentielle et de la co-précipitation des terres rares dans les oxydes à la sortie des cheminées hydrothermales (Elderfield et al., 1988 ; German et al., 1990 ; Van de Flierdt et al., 2004), bien que cet aspect ait été récemment remis en question par Jeandel et al. (2013).

La composition isotopique en Nd d'une masse d'eau profonde est acquise au niveau de sa zone de plongée, et dépend de celle des terrains érodés autour de cette zone. Le comportement du Nd dans les eaux profondes est ensuite quasi-conservatif (Frank, 2002), c'est à dire qu'il n'est modifié que par mélange avec des masses d'eaux de composition différente à l'exception de zones particulières comme le nord du Pacifique (Goldstein et Hemming, 2003 ; Frank et al., 2005 ; Amakawa et al., 2004, 2009).

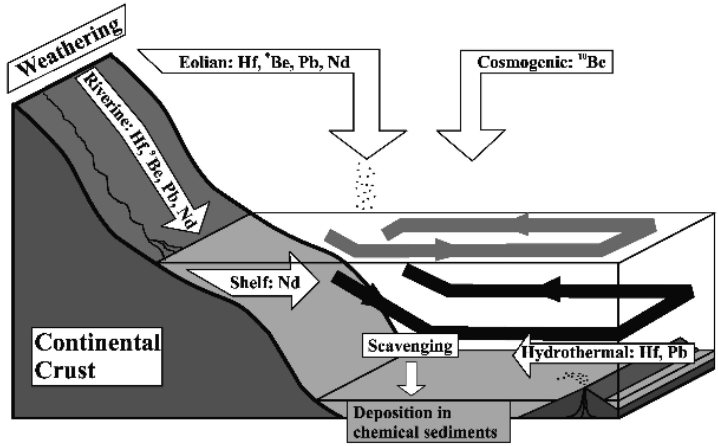


Figure 18 : Transports de différents métaux traces, de leur source jusqu'aux puits de stockage (Frank, 2002).

Chaque bassin océanique présente sa propre signature isotopique du Nd. Elle est dépendante de la nature et de l'âge des terrains entourant le bassin et des échanges avec les masses d'eaux des autres bassins (Lacan et Jeandel, 2005). Par exemple, la composition radiogénique des eaux de surface du Pacifique (-3 unités-ε) provient de la mise à l'affleurement et de l'érosion de matériel d'origine mantellique et de croûte très jeune au niveau des zones de subduction qui entourent l'Océan Pacifique. En revanche, les eaux de surface de l'Atlantique Nord présentent une composition très peu radiogénique (jusqu'à -25 unités-ε) qui s'explique par l'érosion d'une croûte continentale ancienne adjacente, notamment les roches issues du craton nord-américain.

Une variation dans la signature isotopique du Nd d'une masse d'eau profonde reflète donc soit un changement dans la composition du matériel érodé autour de la zone de production de ces eaux profondes, soit un changement de circulation océanique (Frank et al., 2003 ; Goldstein et Hemming, 2003).

L'utilisation du Nd comme traceur de la circulation océanique est compliquée par l'intervention de plusieurs processus impliquant des interactions entre l'eau de mer et les sédiments ou particules présentes dans la colonne d'eau. En effet, il a été montré que dans certains contextes, la signature isotopique des masses d'eau de fond pouvait être modifiée par des interactions avec les sédiments déposés sur les marges, lors de processus encore mal compris et regroupés sous le terme de « boundary exchange » (ex. Lacan et Jeandel, 2001 ; Carter et al., 2012 ; Abbott et al., 2015). Ces processus

deviennent particulièrement importants dans les milieux proximaux et dans les eaux de surface (Tachikawa et al., 2016). Des interactions avec les particules, transportant du Nd des eaux de surface jusque dans les eaux de fond par adsorption/désorption, ont également été mis en évidence ; ces processus sont regroupés sous le terme de « reversible scavenging » (Siddall et al., 2008).

2.2.3.2 Archives sédimentaires de l'ε_{Nd}

Puisque l'eau de mer des temps anciens n'est pas conservée, il faut trouver des supports pour accéder à la composition isotopique du Nd dans les océans anciens. Il existe plusieurs archives couramment utilisées, décrites ci-dessous :

- Les **nodules ferromanganésifères** se forment à grande profondeur sur le plancher océanique, et concentrent le Nd présent à la base de la colonne d'eau (Frank et al., 1999, 2002 ; Frank, 2002 ; Rutberg et al., 2000). Ces précipités d'oxyde de fer et de manganèse, peu sensibles à la diagenèse, se forment très lentement et ne peuvent donc pas être utilisé pour des études courantologiques à haute résolution. Les profils de concentration de terres rares associés se rapprochent de ceux des oxydes, enrichis en terres rares intermédiaires, mais présentent une anomalie négative en Ce.
- Les **oxydes de fer et de manganèse authigènes encroûtant les particules sédimentaires**, tels que les tests de foraminifères ou de coccolithophoridés, ou des particules détritiques qui constituent le sédiment. De la même manière que les nodules ferromagnésifères, ces oxydes co-précipitent et adsorbent les terres rares de l'eau environnante sans fractionnement isotopique. Les profils de terres rares sont semblables à ceux des oxydes avec un enrichissement en terres rares intermédiaires (Martin et al., 2010 ; Tachikawa et al., 2014 ; Fig. 19).
- L'**apatite** des dents de poissons tombées sur les planchers océaniques après la mort des organismes, concentre le Nd par adsorption durant la diagenèse précoce à l'interface eau-sédiment (Wright et al., 1984 ; Staudigel et al., 1985 ; Grandjean et al., 1988 ; Grandjean et Albarède, 1989). L'apatite est très résistante au cours du temps et peu sensible à la diagenèse tardive. Les profils de terres rares associés sont de formes variées, ce qui s'explique par des processus d'incorporation différentielle des terres rares pendant la diagenèse précoce (Reynard et al., 1999 ; Fig. 19).

- Les **calcites biogènes** (tests de foraminifères) intègrent les terres rares de l'eau de mer, sans fractionnement isotopique (Palmer, 1985). Les profils de terres rares associés sont proches de ceux de l'eau de mer. Sur un profil de concentrations de terres rares typique d'eau de mer, les terres rares lourdes sont enrichies par rapport aux terres rares légères (James et al., 1995 ; Tostevin et al., 2016 ; Fig. 19). Deux problèmes majeurs sont cependant rencontrés avec cet objet d'étude. Tout d'abord, il faut réussir à supprimer les oxydes qui encroûtent les foraminifères, dont la concentration en terres rares est bien plus élevée que celle de la calcite. De plus, la composition isotopique en Nd acquise par les tests dépend de la paléoécologie (benthique ou planctonique) de l'organisme. Avant d'interpréter un signal d'ε_{Nd} en signal de fond ou de surface, il faut donc connaître le mode de vie de l'organisme étudié.
- Récemment, la **fraction carbonatée des sédiments** a été utilisée comme archive pour accéder à l'ε_{Nd} de l'eau de mer (Piotrovski et al., 2005 ; Gourlan et al., 2008 ; Zheng et al., 2013, 2016). L'avantage de cette archive est d'accéder à un signal à plus haute résolution temporelle qu'avec les dents de poissons, qui ne sont pas toujours abondantes dans les sédiments, et de pouvoir utiliser les spectres de terres rares pour contrôler l'acquisition d'un signal d'eau de mer, enrichi en terres rares lourdes et présentant une anomalie négative en cérium.

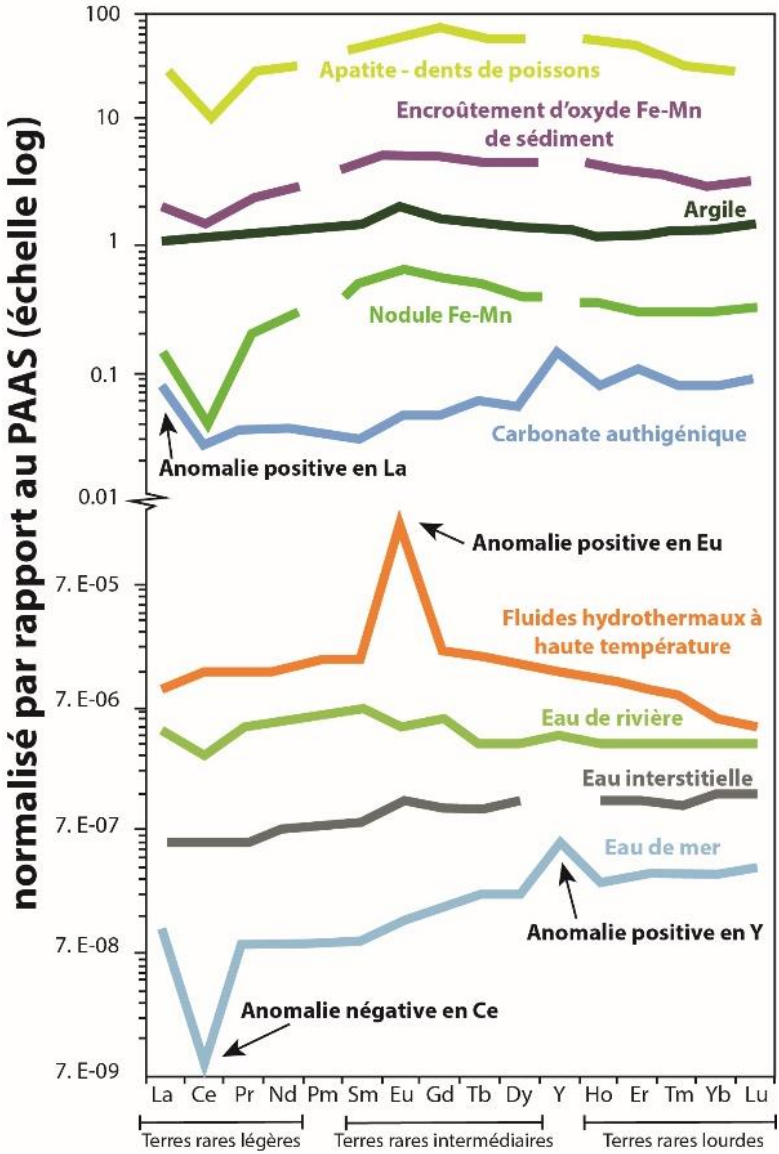


Figure 19 : Profils typiques de terres rares, normalisés par rapport au PAAS (modifié de Tostevin et al., 2016, avec données de Axelsson et al., 2002 pour nodules Fe-Mn, de Martin et al., 2010 pour les dents de poissons et oxydes authigènes). Certains profils de concentrations de terres rares présentent des profils typiques (e.g. eau de mer) et d'autres peuvent considérablement varier à l'échelle locale (e.g. eaux interstitielles, apatite dents de poissons, nodules Fe-Mn, encroûtement d'oxyde authigène sédiment).

Résumé du chapitre 2

- **L'altération des silicates agit sur le climat comme un puits de CO_2 tandis que la circulation océanique permet de redistribuer la chaleur excédentaire reçue aux basses latitudes.**
- **L'évolution des cortèges argileux, qui dépend de la roche mère ainsi que de la ceinture climatique, peuvent permettre de retracer l'altération continentale 1) si les sédiments sont loin des côtes, 2) si le sédiment est homogène et non perturbé par de la bioturbation par exemple ou de la remobilisation liée à des dépôts gravitaires et 3) s'il n'y a pas de phénomène volcanique à proximité.**
- **La composition isotopique du Nd d'une roche, notée ε_{Nd}, reflète sa nature (crustale ou mantellique) et son âge. L'ε_{Nd} des eaux profondes peut être utilisé comme traceur de la circulation océanique, en restant vigilant quant à l'influence possible des interactions eau-sédiment au niveau local.**

Chapitre 3
Matériel et méthodes

3 Chapitre 3
Matériel et méthodes

3.1 Matériel : acquisition du matériel, protocole d'échantillonnage

Les sites choisis pour cette étude ont été sélectionnés pour leurs positions paléogéographiques suffisamment éloignées des environnements littoraux. Le matériel issu de coupes à terre (Furlo, Gubbio, Tercis-les-Bains, Shahneshin, El Kef – El Djebil, Obarra) ainsi que des forages continentaux (Poigny, Adda-3, Stevns-2, Cbr-7) et océaniques (Site DSDP 146, Site DSDP 511) a été récolté en respectant, autant que possible, un pas d'échantillonnage régulier, dans des niveaux marneux et/ou calcaires, en prenant soin d'éviter les niveaux correspondants à des événements brefs tels que les bentonites ou encore les turbidites.

3.2 Méthodes

3.2.1 Minéralogie des argiles

3.2.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons, débarrassés des coquilles de mollusques et des silex, sont finement broyés au broyeur à anneaux.

La première étape consiste à séparer la fraction argileuse inférieure à 2 µm. Les poudres d'échantillons sont d'abord décarbonatées grâce à de l'acide chlorhydrique 0,2N puis à 37%, sous agitation. La défloculation des argiles est assurée par des rinçages successifs avec de l'eau osmosée suivant le protocole décrit par Holtzapffel (1985 ; Fig. 20).

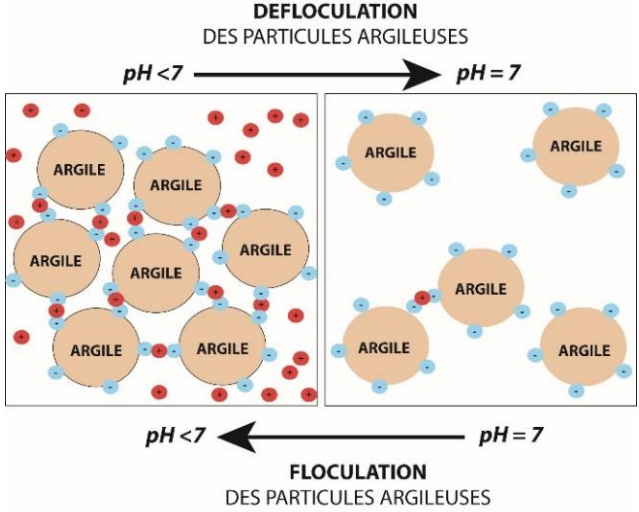


Figure 20 : Principe de défloculation des particules argileuses par neutralisation du milieu aqueux.

Une fois les suspensions défloculées, la seconde étape consiste à isoler la fraction inférieure à 2 µm par sédimentation, en utilisant la loi de Stokes qui régit la vitesse de chute des particules en milieux aqueux, qui permet de calculer la vitesse de sédimentation dans un volume donné.

Pour une particule sphérique, la loi de Stokes simplifiée s'écrit : $t = \frac{190\ x}{d^2}$ où t est le temps de sédimentation en minutes, d est le diamètre de particules en µm et v est la profondeur de descente des particules de diamètre d en cm (Tableau 2).

▼ *Tableau 2 :* Temps de sédimentation nécessaire au prélèvement des différentes fractions

Fraction granulométrique prélevée	**Profondeur de prélèvement**	
	1 cm	**2 cm**
0,5 µm	12h40'	25h20'
1 µm	3h10'	6h20'
2 µm	48'	**1h35'**
4 µm	12'	24'
8 µm	3'	6'

La fraction inférieure à 2 µm est ainsi prélevée à l'aide d'une seringue de 60 ml, au bout d'1h35 minutes, et isolée par centrifugation à 3500 tours/minutes, pendant 40

minutes. Le culot obtenu par centrifugation est débarrassé de son surnageant et étalé sur une lame en verre rainurée, de sorte que les particules d'argiles soient toutes orientées dans le même sens : cette préparation est appelée une pâte orientée.

Les pâtes orientées subissent successivement trois analyses par DRX : après séchage à l'air libre à température ambiante, une saturation sous vide pendant 12 heures à l'éthylène glycol (EG – molécule volumineuse qui remplace les molécules d'H_2O et qui fait croître la distance inter-foliaire des minéraux hydratés), un chauffage à 490°C pendant 2 heures (température de destruction des kaolinites), permettant ainsi de discriminer les différentes espèces minérales présentes au sein de la fraction prélevée. Afin de minimiser le biais de préparation au sein d'un même échantillon, une même lame subit les trois traitements.

3.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de diffraction est basé sur la loi de Bragg. Il se produit un phénomène de diffraction quand la différence de marche (OA + OB) des rayons est égale à un nombre entier (Fig. 21). Ainsi, pour un minéral $OA + OB = 2dsin\theta = n\lambda$, où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle de Bragg soit le demi-angle de déviation (varie tout au long de l'analyse, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X (donné à 1,54 Å sur le Bruker D4 Endeavor qui est équipé d'une anticathode au cuivre).

La distance inter-réticulaire est donc une valeur caractéristique de chaque minéral ; elle peut être déterminée par l'équation : $d = \frac{n\lambda}{2sin\theta}$

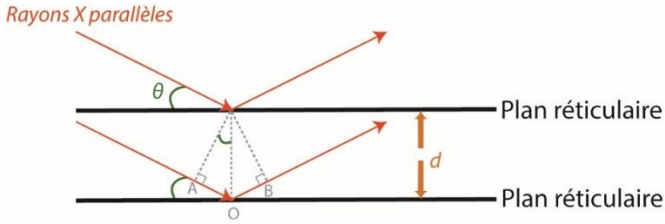


Figure 21 : Principe de diffraction des minéraux ; les grands angles θ (de 28,5 à 10°) permettent la détection des petites distances inter-réticulaires et les harmoniques (*d002, d003*…), alors que les petits angles θ (<~10 à 2,5°) permettent des détecter les grandes distances inter-réticulaires (*d001*).

Les préparations sont déposées dans le passeur à échantillons d'un diffractomètre Bruker D4 Endeavor, avec des radiations CuKα, un détecteur LynxEye ainsi qu'un filtre

Ni, sous un voltage de 40 kV et une intensité de 25 mA. Le goniomètre scanne les échantillons dans une gamme d'angle θ variant de 2,5° à 28,5°.

Les principales espèces minérales identifiées sur les diffractogrammes, grâce à leurs propriétés de diffractions, sont répertoriées dans le tableau 3 ci-après.

▼*Tableau 3 :* Inventaire des principales espèces minérales identifiées sur les diffractogrammes de notre étude, et leur comportement au glycol et au chauffage.

	Distance inter-réticulaire au traitement normal (Å) ***(intensité des diffractions %)***				**Distance inter-réticulaire au traitement à l'Ethylène Glycol (Å)**	**Distance inter-réticulaire au traitement chauffé (Å)**
Minéraux principaux	*d(001)*	*d(002)*	*d(003)*	*d(004)*		
Interstratifiés Illite/Smectite (IS R0)	14-15 *(95)*	~8,9 *(5)*	~5,25 *(5)*		*d(001)* gonfle à 17	*d(001)* se décale à 10
Illite	10 *(90)*	5 *(50)*	3,33 *(100)*		Identique à celle du traitement normal	Diffracte uniquement à 10
Kaolinite	7,1 *(100)*	3,57 *(80)*	4,36 *(60)*		Identique à celle du traitement normal	Disparait
Chlorite	14,2 *(80)*	7,1 *(80)*	4,7 *(40)*	3,54 *(60)*	Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Quartz	4,26 *(22)*	3,34 *(100)*			Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Minéraux accessoires						
Interstratifiés Chlorite/Vermiculite (CV)	14,2 *(100)*				Identique à celle du traitement normal	*d(001)* se décale vers 13-14
Interstratifiés Chlorite/Smectite (CS)	14,2 *(100)*				*d(001)* gonfle à 15,5	*d(001)* se décale vers 11,5-10,5
Serpentine	7,33 *(100)*	4,6 *(60)*	3,66 *(100)*		Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Opal CT	~4,1				Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Goethite	4,18 *(100)*	3,38 *(10)*			Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Talc	9,35 *(100)*	4,59 *(45)*	4,56 *(25)*		Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Clinoptilolite	8,99 *(85)*	3,97 *(100)*	7,91 *(40)*		Identique à celle du traitement normal	Identique à celle du traitement normal
Palygorskite	10,35 *(100)*	6,44 *(15)*			Identique à celle du traitement normal	Disparait partiellement

Certains minéraux accessoires ne sont pas toujours facilement détectables, soit en raison de leur mauvaise diffraction, de leur faible intensité de pics à la limite de la détection, soit par le fait que leurs pics se confondent avec des pics de minéraux principaux. Durant ces travaux, ce fut notamment le cas de la palygorskite identifiée sur le forage DSDP Site 146 (bassin du Venezuela). Pour pallier à ce problème, il est parfois possible de faire appel à d'autres techniques, notamment l'observation au microscope électronique à transmission (MET) pour les minéraux à morphologie particulière (cf. *§ 3.2.2.*).

3.2.1.3 Traitement des diffractogrammes

Les proportions relatives des espèces minérales ont été calculées à l'aide du logiciel Macdiff (Petschick, 2010), sur les échantillons ayant subi le traitement à l'EG, en se basant sur les aires de pics, déterminées à partir de la ligne de base des courbes.

Pour approfondir l'étude de l'évolution des cortèges argileux, plusieurs éléments de mesure ont pu être utilisés (ces données sont pour la plupart répertoriées dans les annexes numériques et/ou les « supplementary data » des articles) :

- **Ratio [Smectite / Illite] ou [Smectite / (Illite + Chlorite + Kaolinite)]** (Fig. 22) ; ils sont basés sur l'aire des pics et permettent de mettre en évidence l'augmentation de l'altération continentale à travers la covariation des minéraux détritiques, par rapport à la sédimentation de fond, composée de smectites, lors du Crétacé supérieur (Deconinck et Chamley, 1995 ; Deconinck et al., 2005).
- **Saddle index** (Inoue et al., 1989 ; Fig. 22) ; il est basé sur l'intensité du pic d'I/S R0 à 17 Å au traitement glycolé par rapport à la vallée située vers les petits angles. Il permet d'évaluer rapidement la proportion de feuillets d'illite ou de smectite au sein de ces interstratifiés IS R0.
- **Δ2θ** (Moore et Reynold, 2009 ; Fig. 22) : la différence relative des valeurs de pics des harmoniques irrationnels *d(001/002)* et *d(002/003)* des I/S R0 permet d'estimer la proportion de feuillets d'illite au sein des IS R0. Il arrive que l'harmonique irrationnel *d(001/002)* soit étirée par le pic d'illite à 10 Å, modifiant grandement la réelle position de l'harmonique irrationnel *d(001/002)*. Dans ce cas, il est préférable de baser les estimations uniquement à partir de l'harmonique irrationnel *d(002/003)* en unité d.

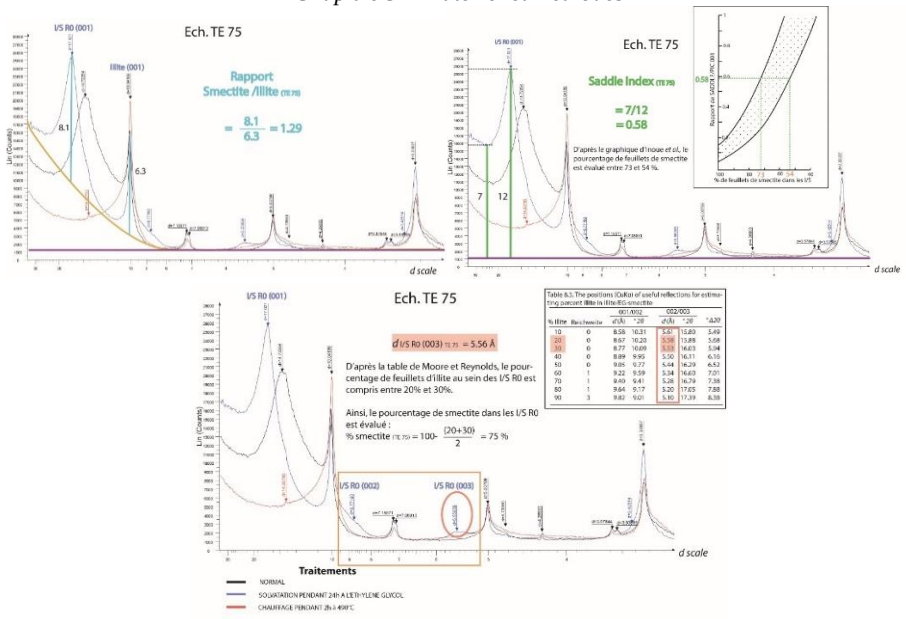


Figure 22 : Application du procédé de calcul *(en haut à gauche)* du rapport smectite/illite, *(en haut à droite)* du pourcentage de feuillets d'illite au sein des I/S R0 d'après la méthode d'Inoue et al. (1989), *(en bas)* du pourcentage de feuillets d'illite au sein des interstratifiés I/S R0, d'après la méthode Środoń (1980) reprise par Moore et Reynolds (2009), sur un diffractogramme d'un échantillon de la coupe de Tercis-les-Bains.

3.2.2 Observation au microscope électronique à transmission (MET)

Pour discriminer certains minéraux argileux possédant des raies de diffraction communes, mais aussi pour avoir une idée de leur origine (authigène ou détritique), il est parfois intéressant de regarder leur morphologie xénomorphe, automorphe, en fibres, en bâtonnets ou encore en étoiles ainsi que leur degré de préservation et leur taille. Pour cela, l'observation de minéraux argileux au MET permet d'observer des éléments de tailles inférieure à 2 µm, à partir d'échantillons très peu concentrés et très dispersés.

La première étape de préparation d'échantillons pour l'observation au MET consiste à prélever la fraction inférieure à 2 µm, par le même protocole évoqué dans le *§ 3.2.1.1.*. Deux à trois gouttes d'échantillons de cette fraction sont ensuite dissoutes dans une solution diluée de butylamine de synthèse ($C_4H_{11}N$), qui a pour rôle de disperser les particules. Une goutte de ce mélange dilué et dispersé est finalement déposée précautionneusement au centre d'une grille en cuivre recouverte d'un film de

carbone. Les grilles sont séchées à l'air libre pendant une nuit avant les observations au MET de l'INRA de Dijon (Fig. 23).

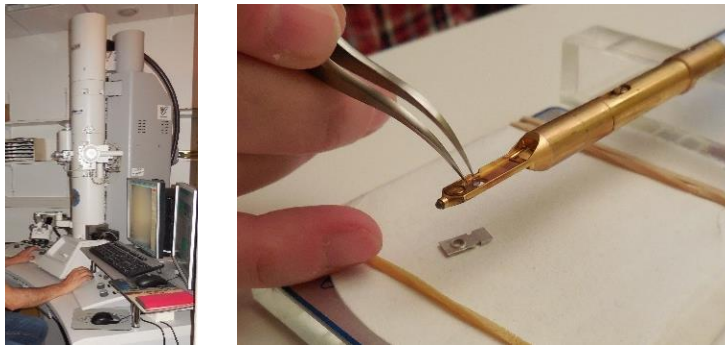


Figure 23: (à gauche) Microscope électonique à transmission de l'INRA de Dijon, *(à droite)* grille en cuivre recouverte d'un film de carbone placé sur le support d'échantillon du MET.

3.2.3 Caractérisation de la matière organique

Pour évaluer la diagenèse d'enfouissement, des analyses du carbone organique total (COT) ont été réalisées à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris, France) par François Baudin, sur un appareil Rock-Eval 6, en suivant la méthode de Behar et al. (2001), nécessitant une pyrolyse entre 300 et 650°C (avec un gradient de 25°C/min) et une oxydation entre 300 et 850°C (20°C/min). La précision des mesures est de ± 0,05 % pour le TOC, ± 2°C pour T_{max}, ± 10 pour l'index Hydrogène (HI) et l'index Oxygène (OI), ± 0,1 % pour le MinC.

3.2.4 Analyse de la concentration des terres rares et de la composition isotopique en néodyme des échantillons

Puisque l'eau de mer des océans anciens n'est pas conservée, il faut trouver des supports pour accéder à la composition isotopique du Nd dans les océans anciens. Comme nous l'avons évoqué dans le *chapitre 2*, il existe plusieurs archives (les oxydes de fer et de manganèse, les encroûtements des particules sédimentaires, la calcite et l'apatite biogène) permettant d'y accéder.

La distance des sites d'études par rapport aux côtes laisse penser que les oxydes de nos sédiments pourraient refléter un mélange d'oxydes préformés et d'oxydes marins (Bayon et al., 2002). De plus, nous n'avons pas retrouvé de dents de poissons, ni sur la coupe de Shahneshin, ni sur celle de Gubbio. Pour cette étude, nous avons donc

finalement choisi de travailler sur la fraction carbonatée pour extraire la signature de l'eau (*cf. § 3.2.4.1.*). En parallèle, nous avons tenté de retracer la signature détritique des apports continentaux aux bassins sédimentaires à partir de la fraction insoluble des sédiments (*cf. § 3.2.4.2.*).

La matrice des échantillons a été extraite puis broyée finement dans un mortier en agate. Pour isoler d'une part la fraction carbonatée et d'autre part la fraction insoluble, nous avons suivis deux protocoles de chimie décrits dans les travaux de Bayon et al. (2009). Selon les sites, entre 500 et 1000 mg d'échantillons ont été attaqués.

3.2.4.1 Isolement de la fraction carbonatée

Pour extraire la fraction carbonatée, nous avons suivi le protocole de Bayon et al. (2009) dont les principales étapes sont rappelées ci-dessous (Fig. 24).

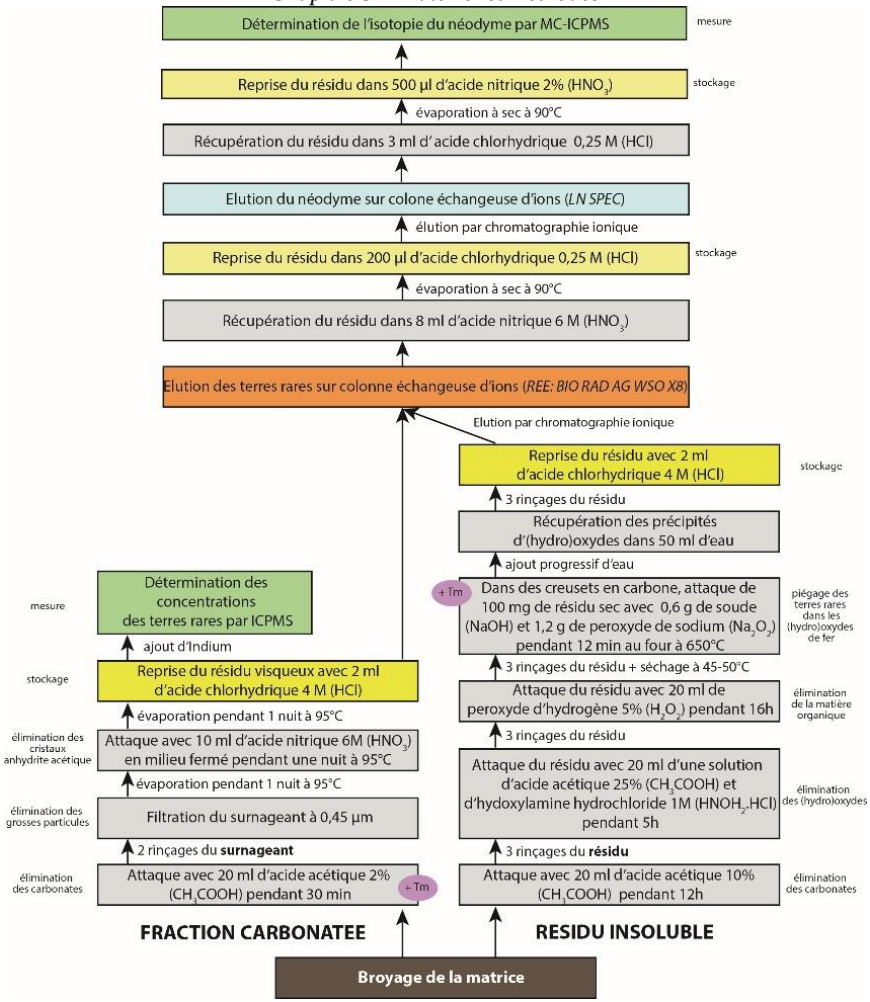


Figure 24 : Schéma de synthèse du protocole de chimie du Nd. Abréviation : Tm = Thulium

- L'échantillon a été attaqué avec de l'acide acétique ultra pur. Plusieurs tests ont été effectués en amont pour déterminer le protocole le plus adapté pour isoler la fraction carbonatée, en utilisant des concentrations différentes d'acide acétique (2% et 10%) et différents temps d'attaque (30 minutes et 5 heures ; Fig. 25).

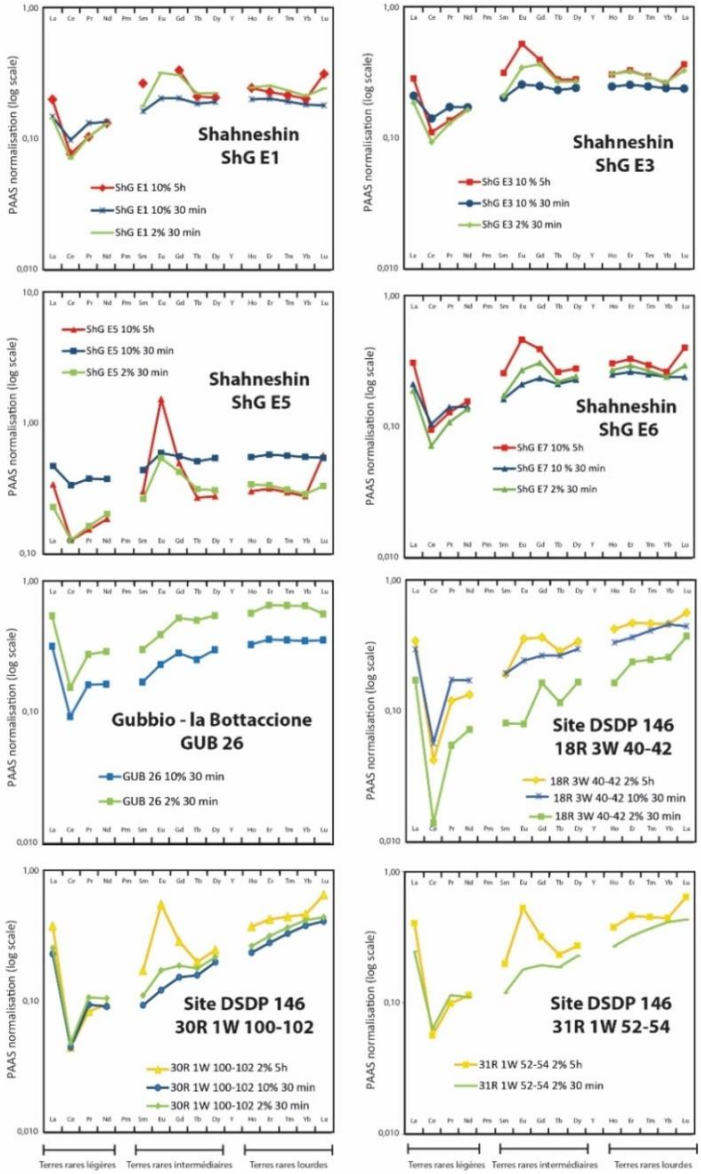


Figure 25 : Profils de concentrations des terres rares issus de différents tests d'attaque à l'acide acétique des carbonates des sédiments de Shahneshin, Gubbio – la Bottaccione, Site 146 : 10% 5 heures (en rouge), 10% 30 minutes (en bleu), 2% 5 heures (en jaune), 2% 30 minutes (en vert).

Les sédiments du site 146 contiennent beaucoup de particules volcaniques qui sont facilement attaquées, pouvant expliquer les anomalies en Eu lors des attaques de 5 heures (Wilson et al., 2013). Les longues attaques à l'acide acétique 10% sur les sédiments de Shahneshin enregistrent aussi une anomalie positive en Eu, supposant également la présence de particules volcaniques dans le bassin du Zagros. En dépit de toutes les précautions prises lors de l'extraction de la matrice, il restait sans doute des fragments de terriers pyritisés, abondants sur la coupe de Shaneshin, qui ont pu interagir avec l'acide acétique pendant l'attaque. Pour les sédiments de Gubbio, les profils de concentrations de terres rares ne semblent pas être particulièrement influencés par le temps d'attaque ou par la concentration d'acide.

Sur la base de ces résultats, nous avons donc choisi le protocole le moins agressif à 2% pendant 30 minutes.

- Les résidus d'attaque ont ensuite été rincés deux fois par centrifugation (5000 tours/minute pendant 15 minutes) et le surnageant a été filtré à 0,45 µm. Le filtrat a été mis à évaporer pendant une nuit à 95°C.
- Les cristaux d'acide acétique résiduels ont été détruits avec 10 ml d'acide nitrique 6 M pendant une nuit en milieu fermé et chauffé à 95°C.
- Le résidu a été mis à évaporer pendant une nuit à 95°C puis repris avec 2 ml d'acide chlorhydrique 4M.

3.2.4.2 Isolement de la fraction insoluble

L'isolement de la fraction insoluble est réalisé à partir du protocole d'extraction de Bayon et al. (2009) dont les principales étapes sont rappelées ci-dessous (Fig. 24).

- Les poudres d'échantillons ont été attaquées avec 20 ml de solution d'acide acétique 10% ultra pur pendant 12 heures, sous agitation permanente, afin d'éliminer les carbonates. Les résidus ont été rincés à l'eau et centrifugés trois fois (5000 tours/min pendant 15 minutes).
- Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse ont été attaqués par 20 ml d'une solution d'acide acétique 25% et d'hydroxylamine hydrochloride 1M, sous agitation permanente pendant 5 heures, puis rincés et centrifugés trois fois (5000 tours/min pendant 15 à 40 minutes).
- La matière organique a été éliminée ensuite avec 20 ml de solution de peroxyde d'hydrogène 5%, pendant 16 heures sous agitation. La fraction insoluble,

débarrassée de ses oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et de sa matière organique a ensuite été rincée à trois reprises, centrifugée (5000 tours/minutes pendant 15 minutes) et séchée à l'étuve à 45-50°C.

- L'étape de fusion alcaline a été réalisée dans des creusets en carbone où 100 mg de résidu sec de l'échantillon ont été attaqués avec ~0,6 g de soude et ~1,2 g de peroxyde de sodium. Les creusets ont été mis au four pendant 12 minutes à 650°C. A la sortie du four, les résidus d'attaque sont transférés quantitativement dans des tubes, avec un volume total maximum de 50 ml d'eau. Les hydroxydes se forment ainsi en milieu aqueux pendant une nuit.
- Les résidus d'hydroxydes ont été centrifugés et rincés trois fois (5000 tours/min pendant 15 minutes) puis transférés quantitativement dans 2 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 4M.

3.2.4.3 Détermination de la concentration des terres rares dans les échantillons

Une aliquote de ces solutions de 2 ml contenant la fraction carbonatée et le résidu insoluble dissous dans l'acide chlorhydrique 4M est prélevée pour l'analyse de la concentration en terres rares de chaque échantillon (Fig. 24). Les concentrations des terres rares ont été mesurées à l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM, Brest, France) sur un Quadripôle Thermo Xseries-II ICPMS. La concentration des terres rares a été calculée en utilisant la méthode de l'ajout de Thulium (Tm) et par ajout d'Indium (Barrat et al., 1996 ; Bayon et al., 2009). Les mesures de concentrations ont ensuite été normalisées par rapport aux valeurs du « Post Archean Australian Shales » (PAAS, issues de Taylor et Maclennan, 1985), qui correspondent à la moyenne de concentrations des terres rares des argiles sur terre. Les concentrations ainsi déterminées sont représentées sous forme d'un profil de concentrations des terres rares.

3.2.4.4 Détermination de la composition isotopique en néodyme des échantillons

Les terres rares ont été isolées à partir des solutions d'acide chlorhydrique 4M, par élution progressive sur des colonnes de résine échangeuses d'ions (résine synthétique *REE : BIO RAD AG WSO X8 ;* Fig. 24).

Après élution, les terres rares ont été récupérées dans 8 ml d'acide nitrique 6M, ensuite évaporés à sec dans des Savillex à 90°C. Le résidu est repris dans 200 µl d'une solution d'acide chlorhydrique 0,25M (Fig. 24).

Après passage sur la première série de colonnes, le Nd est isolé à partir de la solution d'acide chlorhydrique 0,25M, par élution progressive sur des colonnes de résine échangeuses d'ions (résine synthétique *LN SPEC ;* Fig. 24). La solution de Nd pur est ensuite évaporée puis reprise dans 500 µl d'acide nitrique 2%.

La concentration isotopique du Nd des solutions obtenues a ensuite été mesurée sur un *Thermo Neptune MC-ICPMS* au laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement à l'Ecole Normale Supérieure (ENS, Lyon, France) pour une partie des solutions, et à l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER, Brest, France) pour l'autre partie (Fig. 24).

Pour chaque série de 17 échantillons, un « blanc colonne », un « blanc chimie » et un standard BHVO-2 ont été traités en parallèle. Les compositions isotopiques des échantillons ont été déterminées par encadrement (bracketing) des échantillons, avec les standards *Rennes-in house* (sessions 1 à 3) et *JNdi-1* (session 4). Les valeurs publiées sont $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0,512115 ± 0,000007 pour le *JNdi-1* (Tanaka et al., 1997) et $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0,511961 ± 0,000013 pour *Rennes-in house* (Chauvel et Blichert Toft, 2001) ainsi que $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0,512990 ± 0, 000010 pour le *BHVO2* (Weis et al., 2006). Les résultats isotopiques sont présentés selon la notation conventionnelle ε_{Nd} et s'expriment en unités-ε.

Le calcul de l'ε_{Nd} prend en compte un calcul d'erreur temporelle. La quantité de ^{143}Nd augmente au cours du temps dûe à la désintégration radioactive du ^{147}Sm. La valeur de l'ε_{Nd} mesurée actuellement doit ainsi être corrigée de cet apport de ^{143}Nd au cours du temps (se note $\varepsilon_{Nd(t)}$), à partir du calcul suivant :

$$\varepsilon_{Nd}(t) = \left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{échantillon}(t)}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(t)} - 1 \right] * 10000$$

Où $\lambda^{147}Sm = 6{,}539 * 10^{-12}$ an^{-1} ± 0,061 (Begemann et al., 2001)

Et $\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right) = 0{,}6042 * \frac{Sm}{Nd}$ où $\frac{Sm}{Nd}$ est le rapport des concentrations en Sm et en Nd mesurées dans les échantillons.

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{échantillon}(t) = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{échantillon}(0) + \left[\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{échantillon}(t) * \left[e^{\lambda t} - 1\right]\right]$$

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(t) = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(0) - \left[\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(t) * \left[e^{\lambda t} - 1\right]\right]$$

Les valeurs de la littérature choisies pour nos calculs sont les suivantes :

$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(0) = 0{,}512630 \pm 11$ (Bouvier et al., 2008)

$\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}(t) = 0{,}1960 \pm 4$ (Bouvier et al., 2008)

En considérant la valeur $\varepsilon_{Nd\ (CHUR)} = 0{,}512630$ (Bouvier et al., 2008), les valeurs moyennes d'ε_{Nd} des standards *JNdi*-1 et *Rennes – in house* sont $\varepsilon_{Nd\ (JNdi\text{-}1)} = -10{,}05 \pm 0{,}14$ et $\varepsilon_{Nd\ (Rennes\ –\ in\ house)} = -13{,}05$. La valeur moyenne du *BHVO-2* est $\varepsilon_{Nd\ (BHVO2)} = 7{,}02 \pm 0{,}20$.

Les valeurs moyennes des standards *Rennes-in house*, *JNdi-1* et *BHVO*$_2$ sont reportées séparément à l'ENS (Lyon) et à l'IFREMER (Brest), dans le tableau 4 :

▼*Tableau 4 :* Comparaison des valeurs d'isotopies obtenues à Lyon et à Brest pour le $^{143}Nd/^{144}Nd$ et pour l'ε_{Nd} (0) des standards par rapport aux valeurs certifiées.

Braketing Par rapport au standard ***Rennes***	Standard	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	ε_{Nd}	2σ
ENS Lyon *(2 séries)*	*Rennes – in house*	**0,511961**	**0,000009**	**-13,05**	**0,18**
	BHVO$_2$	**0,512988**	**0,000009**	**6,99**	**0,18**
IREMER Brest *(1ère série)*	*Rennes – in house*	**0,511961**	**0,000017**	**-13,05**	**0,34**
	BHVO2	**0,512962**	**0,000009**	**6,47**	**0,17**

Braketing Par rapport au standard ***JNdi-1***	Standard	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	ε_{Nd}	2σ
IREMER Brest *(2e série)*	*JNdi-1*	**0,512115**	**0,000007**	**-10,04**	**0,13**
	BHVO2	**0,512981**	**0,000009**	**6,85**	**0,17**

Les valeurs isotopiques du standard BHVO-2 mesurées lors des deux sessions à Lyon et de la dernière session à Brest présentées dans le tableau 4 sont en adéquation avec les valeurs certifiées. Notons que la troisième session d'analyse, réalisée à Brest, présente cependant un léger écart avec les valeurs théoriques pour ce standard (décalage de 0,000028), qui se traduit par un écart d'environ 0,5 unités-ε sur son ε_{Nd} par rapport aux valeurs certifiées. Le standard *Rennes – in house* passé avec cette série, sur lequel s'appuie le bracketing des échantillons, était le dernier aliquot restant et a pu être partiellement contaminé. Aussi le bracketing de la dernière série à Brest a été réalisée à partir du standard international *JNdi-1* au lieu du standard *Rennes – in house*, et la valeur obtenue du *BHVO-2* pour cette série est bien en adéquation avec les valeurs publiées. Le décalage observé sur la troisième série pour le standard *BHVO-2* est susceptible de se traduire par un décalage de l'ensemble des échantillons analysés au sein de cette série, jusqu'à 0,5 unités-ε. Toutefois, cette série comprenait la majorité des données du forage 146, quelques données de Shahneshin, et une donnée de Gubbio, et les données acquises ne présentent pas de décalage systématique avec les échantillons analysés lors des autres séries pour ces sites.

Le blanc le plus concentré (« blanc chimie ») en Nd est de l'ordre [Nd] = 840 ppt, tandis que l'échantillon le moins concentré a une concentration en Nd de l'ordre de [Nd] = 16 650 ppt. La concentration en Nd des blancs est donc très inférieure à celle des échantillons, montrant une absence de contamination du signal isotopique au cours de la chimie.

3.2.5 Détermination de l'isotopie du carbone et de l'oxygène, de la roche totale des échantillons

Les échantillons, débarrassés de leurs macrofossiles, des silex, des veines de calcite, des patines et des boues de forages, ont été broyés très finement dans des mortiers en agate et séchés à l'étuve pendant au minimum 24h. Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène des échantillons ont été déterminées par analyse au spectromètre de masse :

- **Isoprime** (Isoprime) couplé à un système de préparation des carbonates Multicarb et à un Dual-Inlet, au laboratoire Biogéosciences, à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC, Dijon, France) pour une partie des échantillons ;
- **Delta V Plus** (ThermoFisher) couplé à un système de préparation des carbonates Kiel IV et à un Dual-Inlet, au laboratoire Biogéosciences, à l'UBFC (Dijon, France) pour une autre partie ;

- **Delta V Plus** (ThermoFisher) couplé à un système de préparation des carbonates Kiel IV et à un Dual-Inlet, au laboratoire Leibniz, à l'Université de Christian-Albrechts (UCA, Kiel, Allemagne) pour une dernière partie des échantillons.

La composition isotopique des échantillons, reportées selon la notation conventionnelle $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ et s'expriment en ‰ VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), est déterminée en attribuant une valeur de +1,95‰ pour le $\delta^{13}C$ et de -2,2‰ pour le $\delta^{18}O$ au standard international NBS19, intercalé dans les séries d'échantillons. La reproductibilité interne des mesures, déterminée à partir des analyses du NBS19 au cours de chaque série, est inférieure à 0,04‰ pour le $\delta^{13}C$ et à 0,08‰ pour le $\delta^{18}O$.

3.2.6 Biostratigraphie des nannofossiles calcaires

La biostratigraphie des nannofossiles calcaires a été réalisée par Nicolas Thibault (Université de Copenhague, Danemark) et Mohammad Razmojoeei (Université de Shahid Beheshti, Iran), selon la méthode décrite par Koch et Young (2007), afin d'identifier les assemblages de nannofossiles calcaires. Les sédiments ont été séchés puis broyés au mortier. Pour chaque échantillon, 50 mg de poudre est dispersé dans 50 ml d'eau distillée tamponnée à pH 9. La suspension est ensuite traitée dans un bain à ultrasons pendant 10 à 15 secondes puis homogénéisée avec un agitateur magnétique. Une aliquote de 0,75 ml de cette suspension est déposée sur une lamelle à l'aide d'une micropipette, assurant une répartition uniforme des particules sur le support. Après séchage, la lamelle est collée à une lame de verre pour observation et comptage.

3.2.7 Calcimétrie par gravimétrie

Le taux de carbonate total a été estimé grâce à une calcimétrie par gravimétrie, afin d'éliminer toutes traces de carbonates, la calcite ($CaCO_3$) mais aussi la dolomie ($MgCaCO_3$), qui ne peut pas être éliminée à froid par calcimétrie de Bernard.

Les échantillons, étuvés au préalable, ont été attaqué à l'acide chlorhydrique en excès pendant 4 heures à 80°C. Ainsi, la différence de masse avant et après réaction a permis d'estimer le pourcentage de carbonates éliminé pendant la réaction.

Résumé chapitre 3

- **Les sites d'étude ont été sélectionnés en fonction de leurs positions paléogéographiques suffisamment éloignées des environnements littoraux pour limiter l'impact éventuel des interactions eau-sédiments sur le signal isotopique.**
- **La préservation des interstratifiés illite/smectite, en parallèle de la caractérisation de la matière organique sont des outils qui ont permis d'évaluer la diagenèse d'enfouissement des sédiments, et de s'assurer de la préservation d'un signal paléoenvironnemental.**
- **L'évolution des cortèges argileux au cours du temps dans les sédiments des sites d'études a été utilisée afin de tracer l'évolution de l'altération continentale (physique et chimique). Les fractions argileuses ont été extraites à partir du protocole de Holtzapffel (1985) et quantifiées à l'aide logiciel Macdiff, à partir de l'aire des pics de diffraction. La présence de certains minéraux a dû être précisée par des techniques microscopiques (MET).**
- **L'évolution des isotopes du Nd au cours du temps (exprimée par $\varepsilon_{Nd(t)}$) est utilisée dans le but d'étudier l'évolution de la circulation océanique. La signature de l'eau a été extraite à partir de la fraction carbonatée des sédiments. Pour chaque échantillon, nous avons regardé en parallèle la composition en Nd de la fraction insoluble afin d'identifier l'impact éventuel des apports continentaux sur la signature de l'eau de mer. Ces deux fractions ont été extraites selon le protocole de Bayon et al. (2009).**
- **La concentration des terres rares dans chacune de ces fractions a été mesurée pour 1) contrôler l'enregistrement d'un signal d'eau de mer dans la fraction carbonatée, et 2) de tenter d'identifier l'origine et la nature du matériel détritique.**
- **Les isotopes stables du $\delta^{13}C$ de la roche totale, couplés à la biostratigraphie des nannofossiles, ont été nécessaires pour corréler temporellement nos coupes les unes par rapport aux autres.**

Chapitre 4

Altération continentale dans le domaine téthysien

4 Chapitre 4
Altération continentale dans le domaine téthysien occidental et boréal au cours du Campanien

4.1 Contexte gédynamique et paléogéographie des sites d'études

Au Crétacé supérieur, les latitudes basses et équatoriales sont couvertes par trois grands domaines océaniques : l'Océan Téthysien et l'Océan Atlantique Nord et Central Est (Fig 26). Au Campanien, le domaine téthysien couvre à l'est toute la partie du Moyen-Orient actuel et à l'ouest toute la Méditérannée et l'Europe centrale et occidentale actuels.

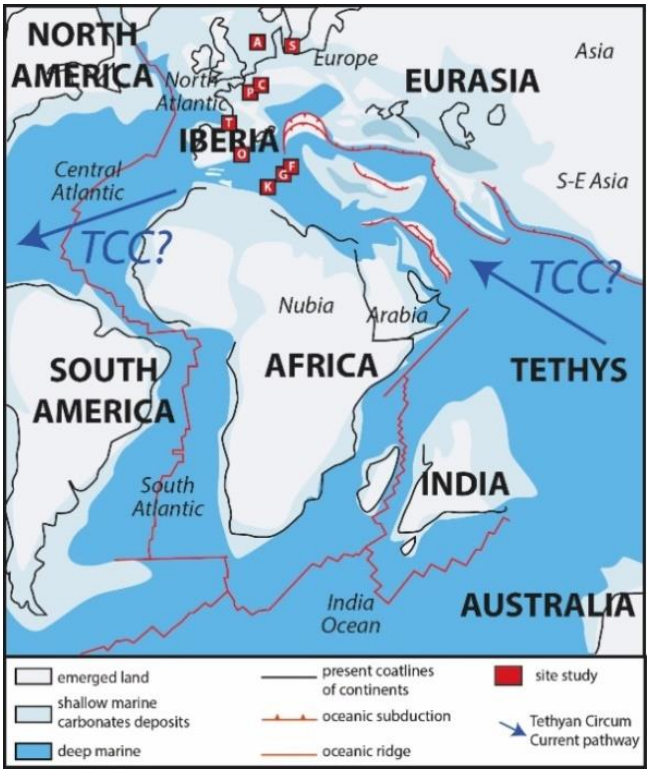


Figure 26 : Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant le tracé approximatif du courant Téthysien équatorial circulaire ainsi que l'emplacement des sites d'études modifiée de (Barrier et Vrielynck, 2007). Abréviations : A = forage

Adda 3 (mer du Nord); C = forage Cbr 7 (bassin de Mons) ; F = coupe de Furlo – Upper Road (bassin des Marches-Ombrie) ; G = coupe de Gubbio – la Bottaccione (bassin des Marches Ombrie) ; K = coupe d'El Kef – El Djebil (Atlas tunisien) ; O = coupe d'Obarra (bassin de Tremp) ; P = forage de Poigny (bassin de Paris) ; T = coupe de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitaine).

Au Campanien, le domaine boréal et la marge nord téthysienne ressemblent à un ensemble d'archipels séparés par des mers épicontinentales, aux nombreux massifs émergeants comprenant des reliefs varisques (e.g. Bohémien, Ebre, Central, Armoricain, Ibérien, Gallois), et des structures d'inversions (e.g. anticlinal du centre de la Pologne ; Fig. 27). En revanche, au nord de la marge sud de la Téthys, les environnements sont des milieux profonds d'offshore (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 27). Les reconstitutions paléogéographiques de l'Europe centrale restent néanmoins complexes, du fait de la vaste étendue des zones affectées par l'inversion du Crétacé supérieur, qui a provoqué l'érosion des formations d'âge Crétacé inférieur (Voigt et al., 2008). En dépit de cette érosion, l'enregistrement de bauxites le long des grands accidents suggère cependant la présence sporadique de quelques zones émergentes dans la Téthys centrale, pendant le Crétacé supérieur (Bárdossy et Dercourt, 1990). La partie sud de la marge sud téthysienne est quant à elle une vaste plate-forme, recevant des apports de quelques massifs émergés pendant l'inversion du Crétacé supérieur, notamment l'île de Kasserine qui alimente le sillon Tunisien au Campanien – Maastrichtien (Kadri et al., 2015 ; Figs. 27, 28).

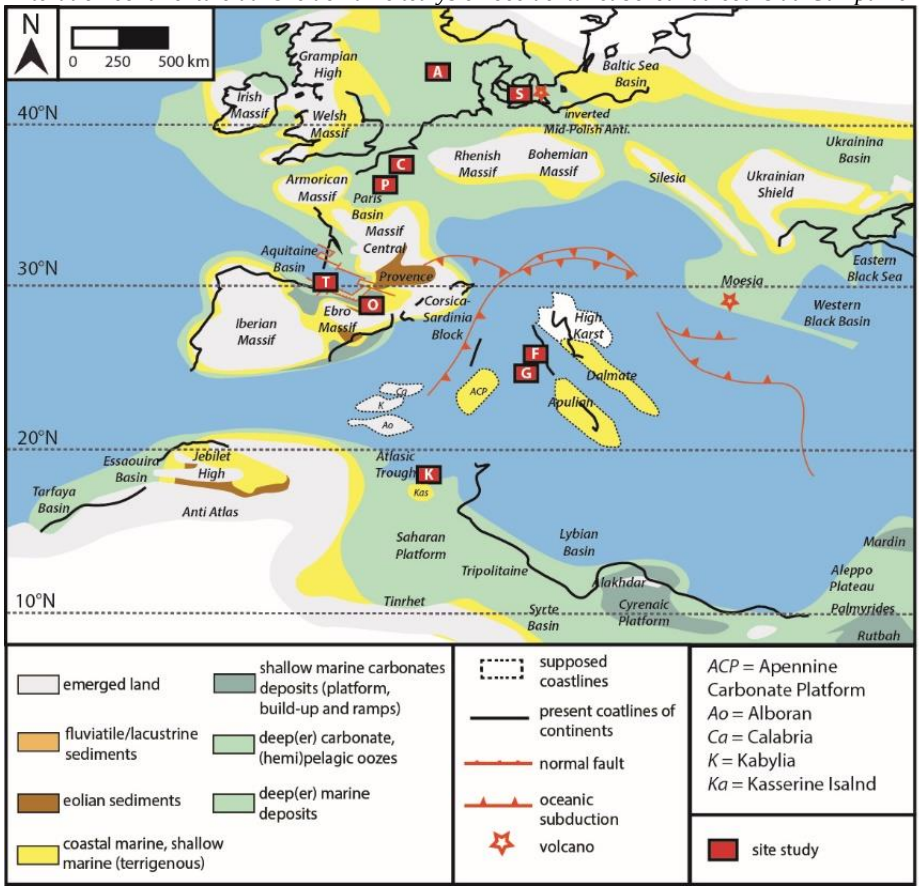


Figure 27 : Carte paléogéographique du domaine ouest-téthysien au Campanien inférieur (modifiée d'après Philip et Floquet, 2000) avec l'emplacement des sites d'études. Abréviations : A = forage Adda-3 (mer du Nord) ; C = forage Cbr-7 (bassin de Mons) ; F = coupe de Furlo – Upper Road (bassin des Marches-Ombrie) ; G = coupe de Gubbio – la Bottaccione (bassin des Marches-Ombrie) ; K = coupe d'El Kef – El Djebil (Atlas tunisien) ; O = coupe d'Obarra (bassin de Tremp) ; P = forage de Poigny (bassin de Paris) ; T = coupe de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitaine).

Afin de comprendre l'origine du refroidissement climatique progressif qui caractérise le Crétacé supérieur et l'enchaînement des événements et des processus conduisant à ce changement climatique, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'altération continentale du domaine téthysien, en voie de fermeture au cours du Campanien. Plusieurs sites livrant des sédiments (hémi)-pélagiques et recouvrant totalement ou partiellement l'étage du Campanien ont ainsi été sélectionnés (Fig. 27).

- Sur la **marge sud de la Téthys**, nous avons choisi d'étudier la coupe d'El Kef – El Djebil, localisée au niveau de la plate-forme saharienne, et les coupes de Gubbio – la Bottaccione et Furlo – Upper Road qui sont deux sites profonds de la Téthys centrale.
- Sur la **marge nord de la Téthys**, influencé par le domaine boréal, nous avons sélectionné les forages de craies dans les bassins de Paris, de Mons, danois et de Mer du Nord.
- Au niveau de **la marge ibérique**, caractérisée par l'initiation de l'orogenèse pyrénéenne au Crétacé supérieur, nous avons sélectionnés deux zones d'études correspondant à deux bassins sédimentaires situés de part et d'autres de la zone axiale de Pyrénées : dans les Pyrénées méridionales centrales (bassin de Tremp) et dans les Pyrénées septentrionales (avant-pays plissé nord ; bassin Aquitain).

4.1.1 Domaine sud-ouest téthysien : Atlas tunisien et plate-forme saharienne

4.1.1.1 Description du bassin et outils de corrélations dans le bassin

La plate-forme saharienne, qui bordait la marge sud-ouest de la Téthys au Crétacé supérieur, se situait en moyenne à des paléolatitudes de ~15°N (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 27). Aujourd'hui, les sédiments qui s'y sont déposées au Crétacé supérieur, affleurant en Tunisie se répartissent dans deux secteurs principaux :

- Le **domaine nord-est tunisien** présente des sédiments marins profonds déposés au sein d'aires très subsidentes induites par les contraintes extensives NE-SO à ENE-OSO, en relation avec l'évolution tectonique générale du nord-est de la plaque Africaine (Bouaziz et al., 2002) ; c'est le cas de l'épaisse formation « Abiod » d'âge Campanien – Maastrichtien déposée dans notre secteur d'étude, au cœur de l'accident de Tunis-Ellès (Boutib et al., 2000 ; Fig. 28).
- Le **domaine central et sud tunisien** présente quant à lui des sédiments marins déposés en milieu peu profond ; c'est le cas des calcaires à rudistes de la formation « Merfeg » retrouvés dans la dépression périclinale de Jebel El Kebar, près de Sidi Bouzid (Khila et al., 2016 ; Negra et al., 2016) et des calcaires de la formation « Berda » plus au sud (Fig. 28).

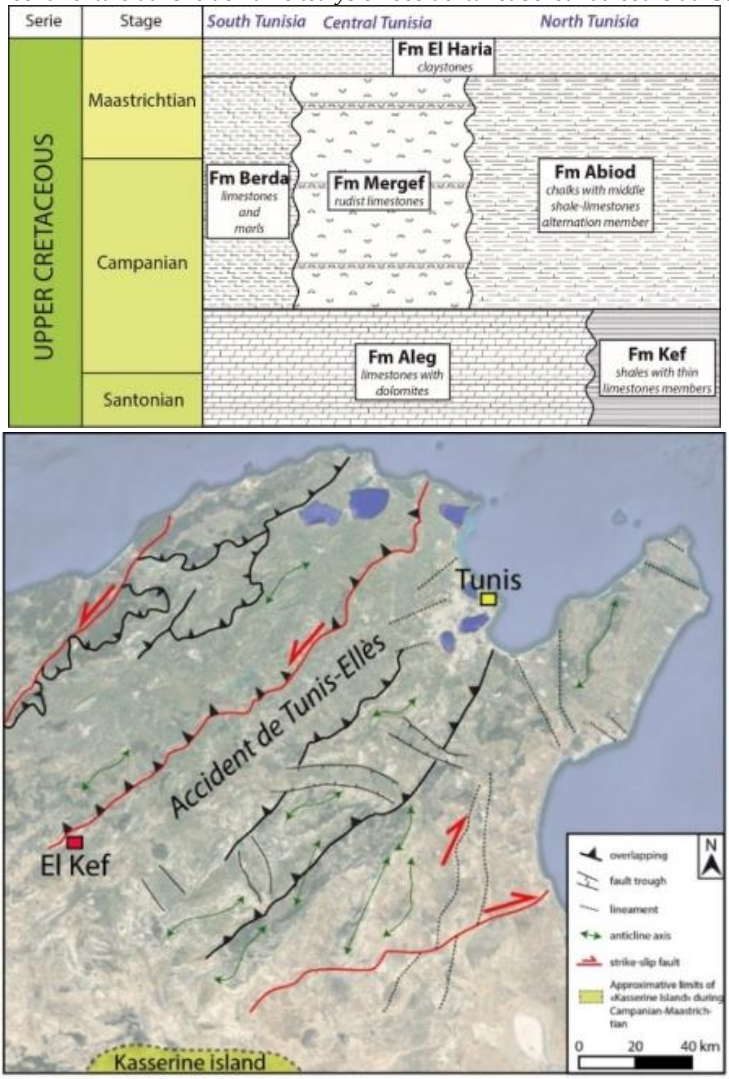


Figure 28 : (en haut) Lithostratigraphie du Crétacé supérieur en Tunisie (Kadri et al., 2015) ; *(en bas)* carte structurale du nord-est tunisien de Boutib et al. (2000) replacée sur une image satellite Google Earth, où les limites nord de l'île de Kasserine émergée au Campanien – Maastrichtien sont replacées approximativement d'après Kadri et al. (2015) en vert. La coupe d'El Kef se situe au sud-ouest de l'accident de Tunis-Ellès.

Les dépôts sédimentaires d'âge Campanien – Maastrichtien du sillon tunisien (accident de Tunis-Ellès) comprennent les formations du « Kef » (Campanien inférieur),

« Abiod » (Campanien moyen et Campanien supérieur) et « El Haria » (Campanien terminal), très étudiées pour leurs propriétés réservoirs aquifères (Khomsi et al., 2012 ; Fig. 28). La formation « Abiod » est la plus importante ; elle couvre une grande partie du Campanien de la coupe étudiée (El Kef – El Djebil). Elle a été décrite pour la première fois par Burollet (1956) comme une série se divisant en cinq unités : deux unités de calcaires « crayeux » (Haraoua et Ncham) et une unité centrale marneuse (Akhdar), elle-même entourée par deux petites sous-unités d'alternances marnes/calcaires (Burollet, 1956 ; Ben Ferjani et al., 1990 ; Robaszynski et al., 2000a). Cette série peut atteindre les 600 m d'épaisseur dans les dépôts-centres (El Kef, Bazina) en raison d'une forte subsidence liée aux mouvements tectoniques (Bouaziz et al., 2002 ; Dlala et al., 2002 ; Bey et al., 2012).

Le cadre lithostratigraphique et biostratigraphique de la formation « Abiod » a été proposé par plusieurs auteurs, en se basant principalement sur la coupe de Kalaat Senan (Tunisie ; Ben Ferjani et al., 1900 ; Robaszynski et al., 2000a ; Mabrouk El Asmi, 2015). Une étude cyclostratigraphique basée sur la rythmicité des alternances marnes/calcaires de l'unité marneuse Akhdar, a montré des taux de sédimentation beaucoup plus élevés, supposant d'importants apports détritiques au Campanien supérieur d'Ellès, en Tunisie centrale (Hennebert et al., 2009). La sédimentation argileuse de la marge sud de la Téthys au Crétacé supérieur semble largement dominée par des smectites de type beidellite ferrifère (altération en climat tropical à saisons contrastés) associées à des apports variables d'illite, de kaolinite ou d'argiles fibreuses (palygorskite ou sépiolite ; Jamoussi et al., 2003).

4.1.1.2 La coupe étudiée : El Kef – El Djebil (Tunisie)

La célèbre coupe d'El Kef – El Djebil, principalement connue pour être le GSSP de la limite Crétacé – Tertiaire, est localisée dans la partie nord de la plate-forme saharienne (36° 15' N, 8° 43'E). Elle présente une succession sédimentaire d'une épaisseur d'environ 500 m correspondant majoritairement à la formation « Abiod » (Robaszynski et al., 2000a ; Jarvis et al., 2002) : elle comprend la formation de craie blanche Haraoua, la formation centrale marneuse bioturbée Akhdar et l'unité de craie jaunâtre bioturbée Ncham (Fig. 29). Le cadre temporel d'El Kef – El Djebil est contraint par la corrélation lithostratigraphique avec la coupe de Kalaat Senan (sur laquelle a été réalisée la biostratigraphie des foraminifères benthiques, des nannofossiles calcaires

ainsi que des ammonites et des inocérames ; Robaszynski et al., 2000a). De plus, le cadre temporel d'El Kef est complété par la chimiostratigraphie fondée sur les isotopes du carbone, où les excursions du $\delta^{13}C_{carb}$ notamment le MCE et l'« Upper Campanian Event » (UCE), ont été définis pour la première fois sur cette coupe (Jarvis et al., 2002 ; Fig. 29). La limite Campanien – Maastrichtien n'a cependant pas été clairement positionnée ; en effet, elle serait comprise entre les cotes 400 et 500 m sur le « log » publié par Jarvis et al. (2002).

Des valeurs de T_{max} relativement faibles (<437°C), ainsi que la préservation de smectites indiquent que la diagenèse d'enfouissement n'a pas affecté le signal argileux (Li et al., 2000). Par ailleurs, la présence de la matière organique d'origine continentale (type III) dans l'unité marneuse Akhdar (Li et al., 2000), est en accord avec la période de bas niveau marin et l'augmentation du flux détritique proposé par Jarvis et al., (2002). Mabrouk El Asmi (2015) a proposé une relation entre les données $\delta^{13}C$, $CaCO_3$, Mn, Ti/Al, Zr/Al et Si/Al sur la coupe d'El Kef, pour expliquer les cinq cycles eustatiques du troisième ordre de la coupe d'El Kef (Fig. 29).

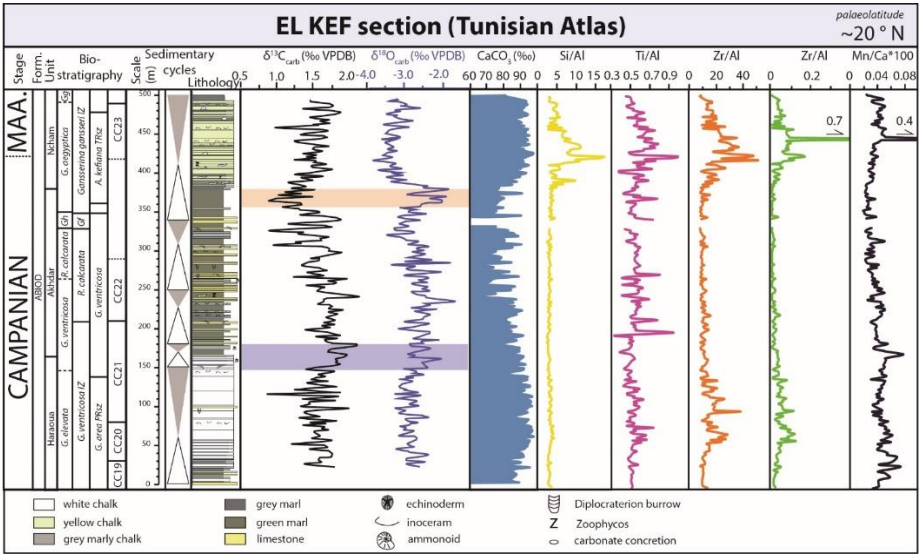


Figure 29 : Synthèse des données actuelles sur la coupe d'El Kef – El Djebil. Le log et les données d'isotopie du carbone et de l'oxygène proviennent de Jarvis et al. (2002). Les données biostratigraphiques sont issues de Robaszynski et al. (2000a) et ont été établis sur la coupe de Kalaat Senan. Elles ont été appliquées à la coupe d'El Kef– El Djebil par corrélation lithostratigraphique avec Kalaat Senan (Jarvis et al., 2002). Les données des éléments traces proviennent de Mabrouk El Asmi (2015). La bande orange correspond à l' « Upper Campanian Event » et la bande bleue correspond au « Mid Campanien Event » définis par Jarvis et al. 2002). Abréviations : *G. aegyptica = Globotruncana aegyptica ; G. area PRsz =*

Globotruncana ventricosa abundants PRsz (partial range subzone) ; G. elevata = Globotruncana elevata ; Gf = Globotruncana falsostuarti ; Gg = Gansserina gansseri ; Gh = Globotruncana havanensis ; G. ventricosa IZ = Globotruncana ventricosa IZ (cf. Jarvis et al., 2002) ; *R. calcarata = Radotruncana calcarata.*

4.1.2 Domaine central ouest téthysien : le bassin des Marches – Ombrie

4.1.2.1 Description du bassin

Durant le Crétacé supérieur, le bassin des Marches – Ombrie (Italie centrale) se situait à des paléolatitudes de 25°N en moyenne (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 27). Au Crétacé supérieur, la sédimentation est marquée par une épaisse succession de calcaires pélagiques, recevant des apports modérés des hauts fonds au nord-est, notamment le Haut-Karst et la Dalmatie (Charvet, 1978 ; Voigt et al., 2008). La formation Campanien – Maastrichtien du bassin des Marches-Ombrie correspond à la « Scaglia Rossa ». Elle est composée de carbonates pélagiques homogènes, riches en magnétite et en hématite (Lowrie et Alvarez, 1977 ; Lowrie et Heller, 1982). Les variations de couleur du sédiment, allant du beige au rose, reflètent des changements de conditions d'oxydation à l'interface eau-sédiment (Arthur et Fisher, 1977) ainsi que des modifications du taux de sédimentation. Une couleur rose plus prononcée reflèterait un taux d'hématite plus élevé résultant d'un taux de sédimentation plus élevé (Channell et al., 1982).

4.1.2.2 Les coupes étudiées : Gubbio – la Bottaccione et Furlo – Upper Road (Italie centrale)

- **Gubbio – la Bottaccione**

L'anticlinal symétrique NE-SW de Gubbio – la Bottaccione (Italie ; 43° 21' 45''N, 12° 34' 57'' E), formé pendant l'orogenèse alpine, a permis une mise à l'affleurement de terrains Jurassique à Paléocène (~400 m d'épaisseur), suivi par les premières turbidites d'âge Miocène (Arthur et Fisher, 1977 ; Fig. 30). Cette coupe a été proposée à de multiples reprises comme un potentiel candidat du GSSP Santonien – Campanien et Campanien – Maastrichtien (Monechi et Thiersten., 1985 ; Gardin et al., 2001 ; Petrizzo et al., 2011).

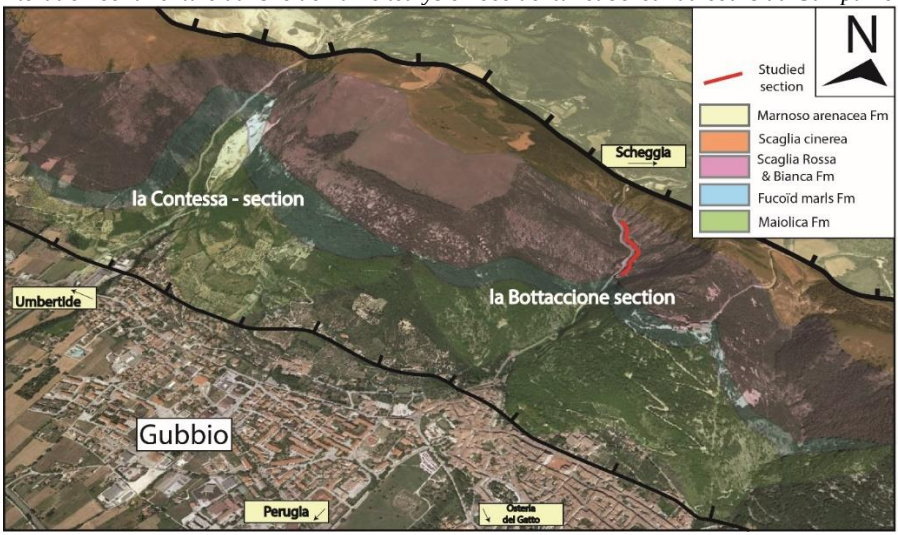


Figure 30 : Géologie de la structure de l'anticlinal du secteur de Gubbio *(*Lowrie et Alvarez, 1977*)* replacée sur une image satellite Google Earth. La coupe de Gubbio – la Bottaccione, sur la portion fin Santonien jusqu'au Maastrichtien, décrite pour cette étude, est marquée d'un trait rouge.

La formation de la « Scaglia Rossa » de Gubbio – la Bottaccione se divise en trois unités : une base de calcaires pélagiques rose pâle interrompus par de nombreux alignements de nodules de silex de 5 à 10 cm d'épaisseur (Figs. 31a-b, 32), un niveau plus marneux d'environ 5 m d'épaisseur (Figs. 31c, 32), et finalement, une succession très homogène de bancs calcaires pélagiques décimétriques d'un rose plus soutenu (Figs. 31d-e-f, 32).

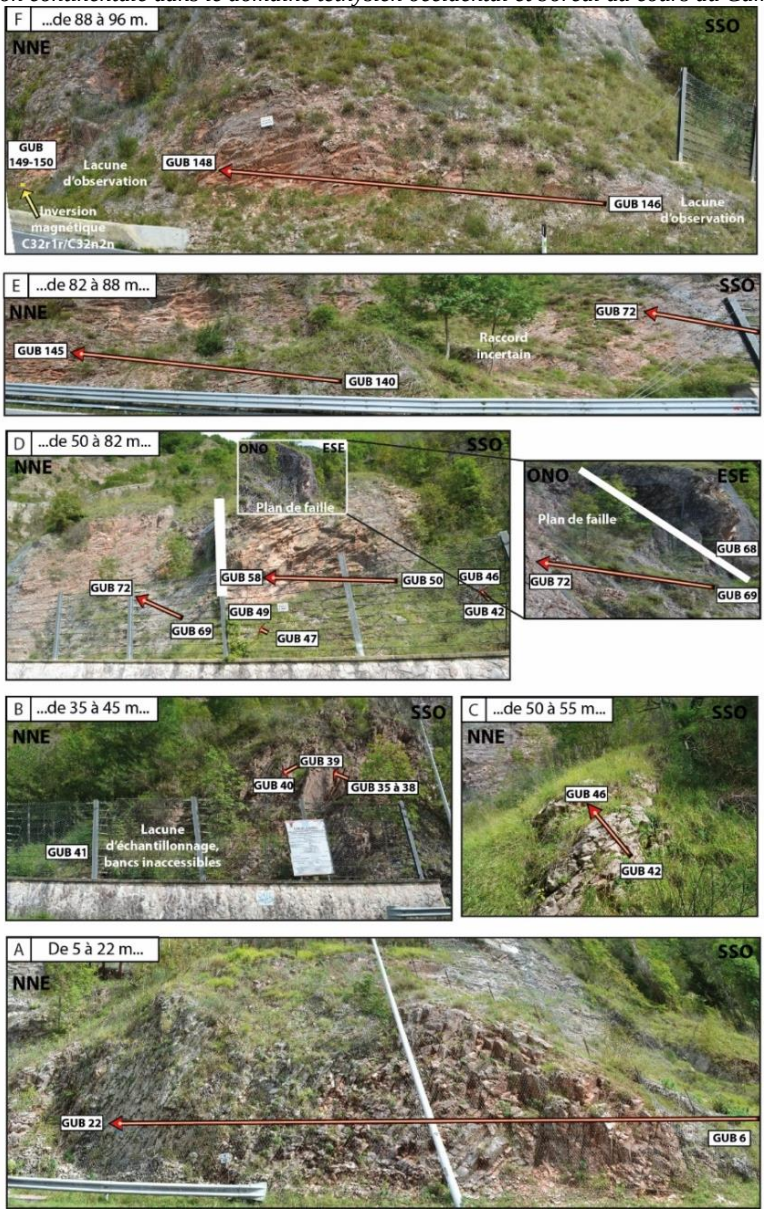


Figure 31 : Photos de terrain de Gubbio – la Bottaccione. Les numéros d'échantillons (GUB 1, 2 etc) font référence à ceux prélevés durant cette étude, et sont replacés sur le log en annexe 1.

Des études préliminaires ont permis d'établir un cadre temporel à partir de la biostratigraphie des foraminifères planctoniques (Premoli Silva, 1977) et de la magnétostratigraphie (Lowrie et Alvarez, 1977). Cependant, une révision récente de la biostratigraphie des foraminifères place la nouvelle limite Campanien – Maastrichtien 20 m plus haut que celle établie en 1977 (Coccioni et Premoli Silva, 2015), soit à 104 m sur notre log (Fig. 32). La limite Santonien – Campanien se situerait à 4 m sur notre log, au niveau de l'inversion C34n/C33n.

Quelques données préliminaires d'argiles du secteur de Gubbio ont mis en évidence la préservation de smectites assurant donc une diagenèse d'enfouissement négligeable (Johnsson et Reynolds, 1986 ; Deconinck, 1992). De l'Albien au Campanien inférieur, ce pourcentage est élevé (70 à 100%) dans les sédiments de la coupe de Gubbio – la Bottaccione et semble diminuer (jusqu'à 40%) au profit de l'illite, la chlorite et la kaolinite pendant le Campanien moyen-supérieur (Deconinck, 1992). Les données haute résolution des isotopes du carbone du Campanien ont été publiés par Sabatino et al. (2018) et confirment les données préliminaires pour la partie supérieure du Campanien, publiés par Voigt et al. (2012).

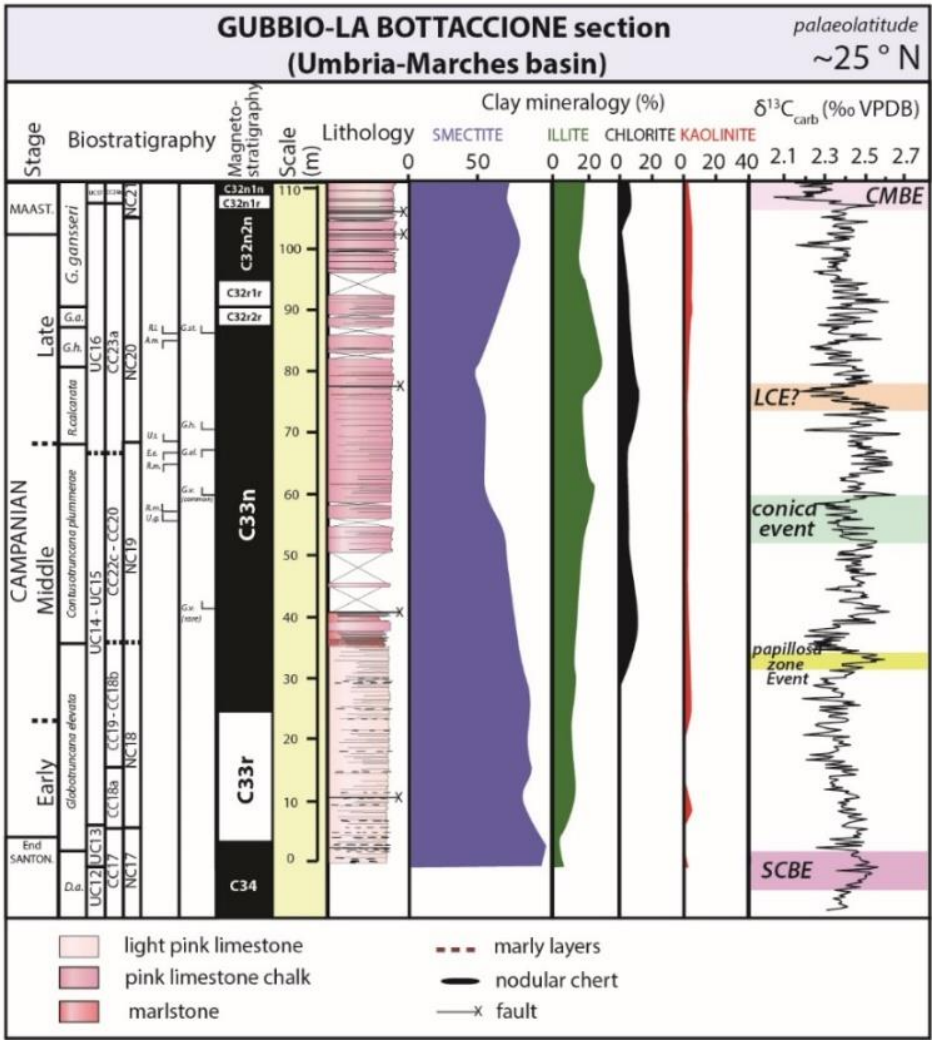


Figure 32 : Synthèse des données actuelles sur la coupe de Gubbio – la Bottaccione. Le log a été levé par nos soins et le calage a été réalisé à partir des données magnétostratigraphiques qui proviennent de Lowrie et Alvarez (1977) ; les données biostratigraphiques proviennent de Coccioni et Premoli Silva (2015) ; les données isotopiques du carbone proviennent de Sabatino et al. (2018) ; les données préliminaires d'argiles proviennent de Deconinck (1992). La bande orange a été potentiellement attribuée au LCE, bien qui celui-ci ne soit pas très bien exprimé à Gubbio (Sabatino et al., 2018). Abréviations : *D.a. = Dicarinella asymetrica ; G.h. = Globotruncana havanensis ; G.a. = Globotruncana aegyptica ; G. gansseri = Gansserina gansseri ; R. calcarata = Radotruncana calcarata.*

- **Furlo – Upper Road**

La coupe de Furlo – Upper Road (43° 38’ 29’’ N, 12 ° 42’ 36 ‘’E) est localisée dans le nord du bassin des Marches–Ombrie (Figs. 27, 33). Elle enregistre des dépôts de plate-forme allant du Jurassique au Paléocène (~300 m d’épaisseur).

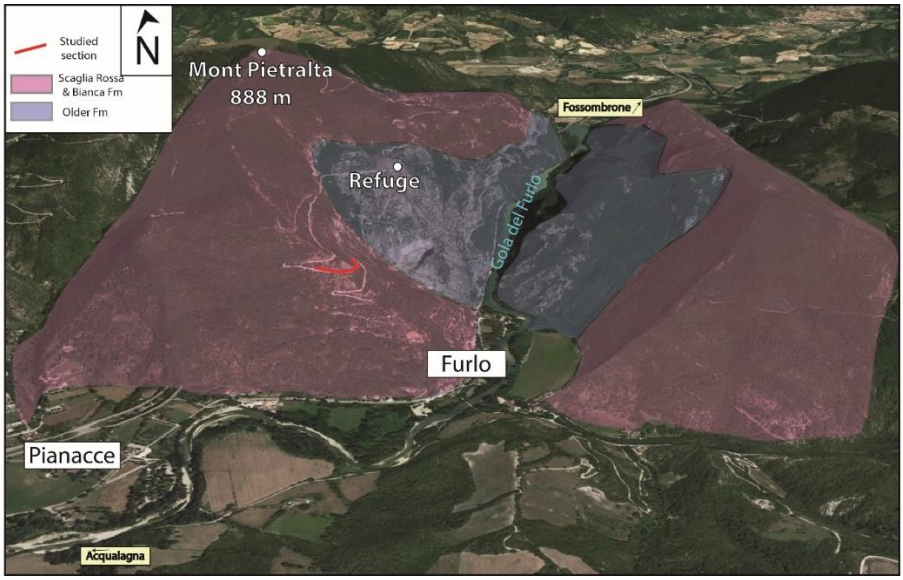


Figure 33 : Géologie de la structure de l’anticlinal du secteur de Furlo (Lowrie et Alvarez, 1984) replacée sur une image satellite Google Earth. La coupe de Furlo – Upper Road, sur la portion fin Santonien jusqu’au Maastrichtien, décrite pour cette étude, est marquée d’un trait rouge.

La magnétostratigraphie publiée par Alvarez et Lowrie (1984) et le dépôt d’une bentonite au sommet du chron C33r, estimée par datation U/Pb à 81.67±0.21 Ma (Mattias et al., 1988 ; Bernoulli et al., 2004) ont permis d’obtenir un cadre temporel qui s’étend sur la période Campanien – Maastrichtien. Hélas, aucune étude biostratigraphique détaillée n’a été établie sur cette coupe, rendant sa corrélation précise avec celle de Gubbio, assez complexe. La série sédimentaire se présente sous trois grandes unités : 1) dans la partie inférieure de la coupe, des bancs (pluridécimétriques) rose-blanchâtre interrompus par quelques lits argileux (Figs. 34a-b-c, 35), suivie 2) d’un slump d’environ 12 m d’épaisseur à la base du chron C33n (Fig. 35), surmonté par 3) une succession de 75 bancs turbiditiques rythmiques de 10 à 100 cm d’épaisseur qui mettent en évidence des dépôts de pente, d’environnement d’offshore (Figs. 34e-f, 35).

Grâce à la magnétostratigraphie, la limite Santonien – Campanien a pu être précisément identifiée à 6 m sur notre coupe (inversion C34n/C33r ; Fig. 34d) alors que la limite Campanien – Maastrichtien, localisée dans le chron C32n2n est moins évidente à identifier (estimée à ~99 m sur notre coupe ; Fig. 35).

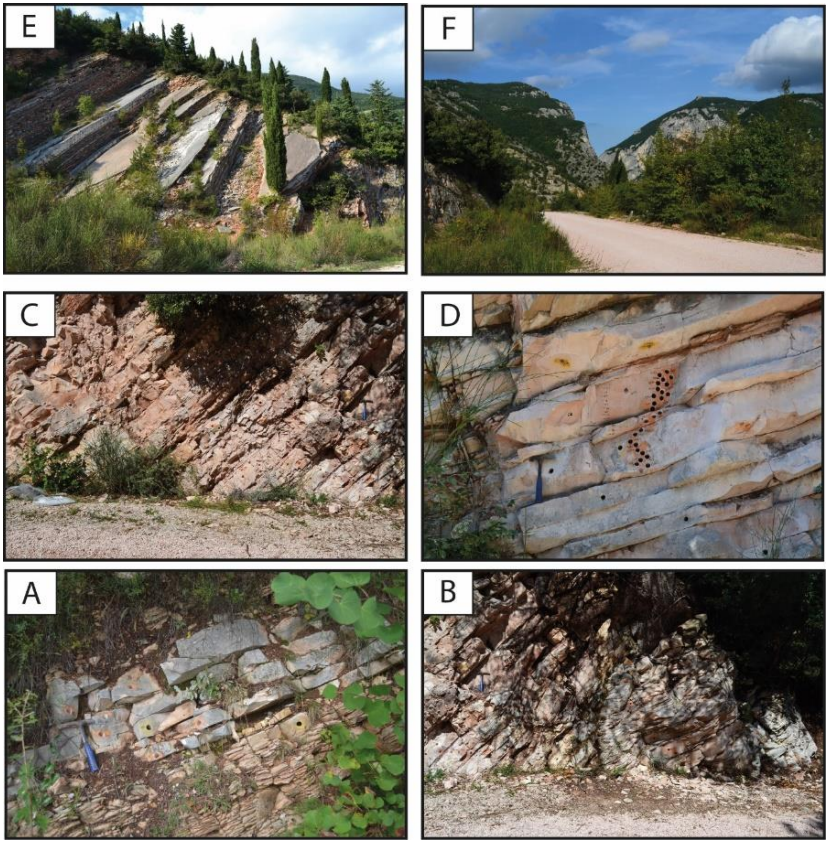


Figure 34 : Photos de terrain de la coupe de Furlo – Upper Road. A - faciès calcaire rose pâle à blanc, B - faciès calcaire rose pâle avec silex, C - faciès calcaire rose, D - passage chron C33r/C33n, E - alternance calcaire-turbidites, F - photo des gorges de Furlo.

Des données préliminaires d'argiles dans le secteur de Furlo – Upper Road ont mis en évidence une fraction argileuse largement dominée par les smectites (50 à 95%) sur la période Campanien – Maastrichtien, accompagnée d'une augmentation d'illite, de kaolinite et de chlorite au milieu du Campanien (base du chron C33n) qui perdure

jusqu'au Maastrichtien (chron C32n ; Deconinck, 1992 ; Fig. 35). Le taux de sédimentation estimé sur la coupe de Furlo – Upper Road est estimé à 6-7m/Ma (Alvarez et Lowrie, 1984).

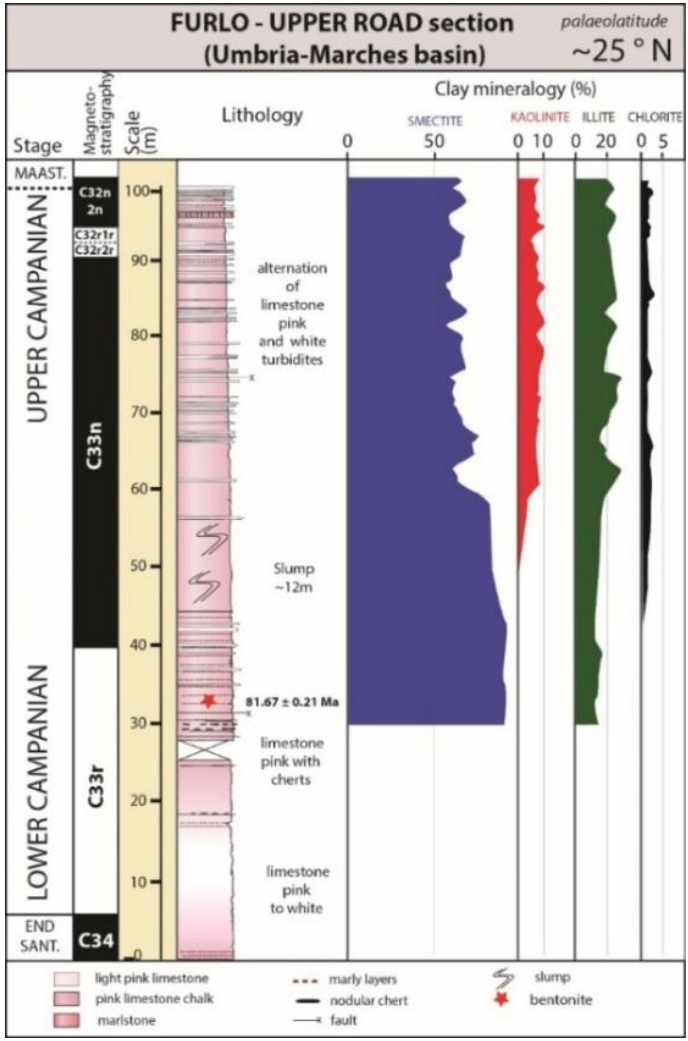


Figure 35 : Synthèse des données actuelles sur la coupe de Furlo – Upper Road. Le log a été levé par nos soins et le calage a été réalisé à partir des données magnétostratigraphiques qui proviennent d'Alvarez et Lowrie, 1984 ; les données préliminaires d'argiles proviennent de Deconinck, 1992. Le log détaillé et l'échantillonnage de la coupe est fourni en annexe 2.

4.1.3 Marge nord-ouest téthysienne et domaine boréal

4.1.3.1 Bassin de Paris

4.1.3.1.1 Description du bassin

Le bassin de Paris, délimité au Nord par le Massif Londres–Brabant, au Sud par le Massif Central et à l'Ouest par le Massif Armoricain (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 27), a été très étudié pour ses propriétés réservoirs, géothermique et de stockage (Brigaud et al., 2010 ; Makloufi, 2013 ; Carpentier et al., 2014). Ce bassin intracratonique, formé durant l'extension Permien-Trias, est constitué de dépôts d'âge Trias à Oligocène (Guillocheau et al., 2000).

Au Crétacé supérieur, le bassin de Paris était recouvert par une mer épicontinentale dans laquelle s'accumulait la craie (Fig. 36) : il constituait un point de jonction entre la Téthys au sud-est, l'Océan Boréal au nord et l'Atlantique Nord à l'ouest (Guillocheau et al., 2000). Guillocheau et al. (2000) identifie une compression d'orientation NE-SO qui s'initie à partir du Turonien et perdure jusqu'au Tertiaire. Au cœur du bassin de Paris, une épaisse couche de craie, d'environ 700 m, s'est déposée sur la période du Cénomanien au Campanien. Cependant, l'absence de craie d'âge Maastrichtien marque un événement d'érosion majeur (Mettraux et al., 1999 ; Guillocheau et al., 2000).

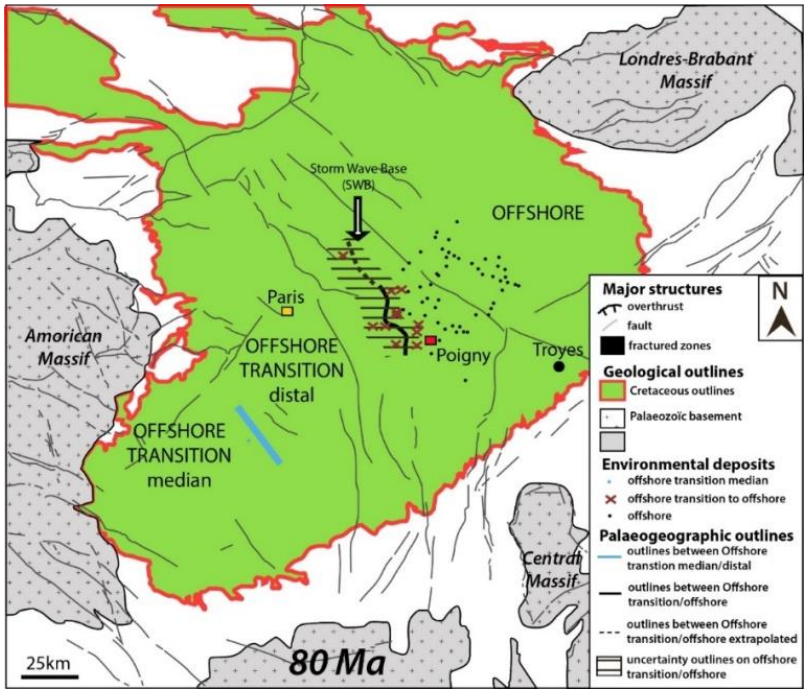


Figure 36 : Carte paléogéographique de la surface d'ennoiement maximum au Campanien inférieur dans le bassin de Paris (modifiée de Lasseur, 2007).

4.1.3.1.2 Le forage étudié : Poigny (France)

A la fin des années 1990, dans le cadre du projet « craie 700 », deux forages de 700 m de profondeur ont été réalisés dans le secteur de Provins : le premier à Poigny (forage 701) et le second à Sainte-Colombe (forage 702). L'objectif de ces forages était d'étudier les phénomènes diagénétiques (dolomitisation) de grande ampleur dans la craie du bassin de Paris (Mégnien et Hanot, 2000). Puisque le forage de Sainte-Colombe présente un ensemble dolomitisé au Campanien, impropre aux études isotopiques, notre étude s'est focalisée sur le forage de Poigny.

La description lithologique et biostratigraphique de la carotte a été réalisée par Robaszynski et al. (2000b) : le Campanien se développe sur environ 250 m d'épaisseur (Fig. 37). Plusieurs faciès de craie ont permis d'établir une chronologie relative des phases successives de la diagenèse carbonatée (Gély et Blanc, 2004) et l'évolution des

microfaciès sur les deux forages reflète une variabilité de l'hydrodynamisme (Barrier, 2000) : la craie du Campanien présente des faciès de type mudstone traduisant une sédimentation plus calme qu'au Santonien (faciès de type wackestone intercalé par des niveaux d'intraclastes).

Quelques niveaux fossilifères (foraminifères benthiques) servent de niveaux biostratigraphiques repères pour établir les corrélations avec le forage de Sainte-Colombe (Robaszynski et al., 2005). Les foraminifères planctoniques n'ont malheureusement pas été étudiés sur ces forages, en raison d'une mauvaise préservation.

Grâce à des arguments bio- et lithostratigraphiques, Robaszynski et al. (2000b, 2005) situent la limite Santonien – Campanien entre les cotes -285 et -290 m (Fig. 37).

Deconinck et al. (2005) mis en évidence une sédimentation argileuse dominée par des smectites (entre 88 et 95%) et des illites (entre 5 et 20%) du forage de Poigny (Fig. 37). A partir de la cote -120 m, la proportion d'illite augmente de manière significative (entre 10 et 20%). Le sommet de la carotte présente cependant une couleur très jaunâtre qui laisse penser à de l'altération météorique.

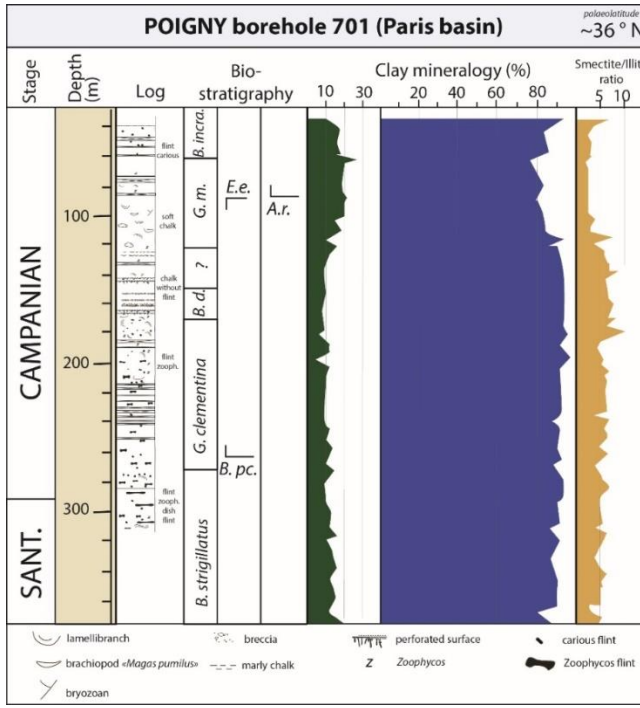


Figure 37 : Synthèse actuelle des données lithologiques, biostratigraphiques (Robaszynski et al., 2000b) et minéralogiques (Deconinck et al., 2005) du forage de Poigny (701). Abréviations : *A.r. = genre Areoligera ; B. pc. = Broinsonia parca constricta ; E.e. = Eiffellithus eximius ; G.m. = Gravinella monterelensis.*

4.1.3.2 Bassin de Mons

4.1.3.2.1 Description du bassin

Le bassin de Mons dont les sédiments affleurent aujourd'hui dans le sud de la Belgique correspond à une aire subsidente d'environ 30 km de long sur 15 km de large, située au Crétacé supérieur à des paléolatitudes d'environ 40°N (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 27). Cette mer épicontinentale, marquant la transition entre le bassin de Paris (au Sud) et la vaste mer du Nord (au Nord), était bordée par divers massifs émergeants : le massif Rhénan à l'Est, le massif Gallois (Welsh Massif) et le massif de la Cornouaille (Cornubia Massif) à l'Ouest. La craie du bassin de Mons a été divisée en trois grandes formations à partir de critères lithologiques : la formation des « craies de Trivières »

(blanche à grises marneuses sans silex ; Briart et Cornet, 1880), la formation des « craies d'Obourg » (craie blanche fine avec des silex dans le nord du bassin de Mons) et la formation des « craies Nouvelles » (Cornet et Briart, 1870).

4.1.3.2.2 Le forage étudié : Cbr-7 (Belgique)

Le forage Cbr-7, d'une profondeur de 75 m, a été foré sur la marge nord de la carrière d'Hainault-Sambre (50°25'10'' N ; 4°1'33'' E), au sud-est du bassin de Mons (non loin de la faille hercynienne du Midi ; Fig. 38), lors d'une campagne de forage à but industriel (cimenterie) ayant eu lieu dans les années 70'.

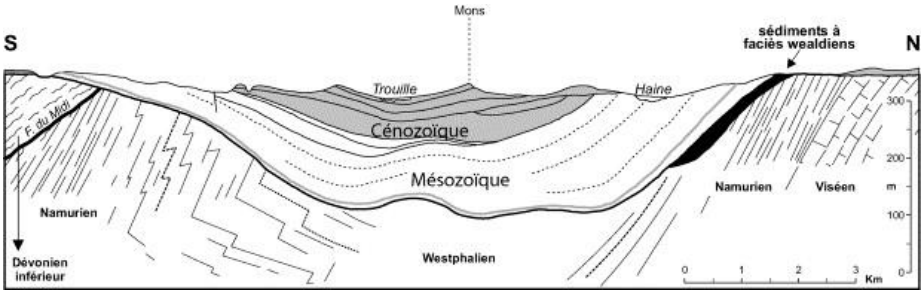


Figure 38 : Coupe schématique Nord-Sud du bassin de Mons, présentant les sédiments mésozoïques et cénozoïques sur le socle paléozoïque. Le forage Cbr-7 a été foré au Sud du bassin de Mons, à proximité de la faille du Midi (Yans et al., 2005).

Robaszynski et Anciaux (1976) ont identifié les formations caractéristiques de la craie du bassin de Mons : les craies de Trivières de -75 à -46,5 m, les craies d'Obourg de -46,5 à -30,5 m et les craies Nouvelles de -30,5 à -2,4 m (Fig. 39). Il n'existe pas de données biostratigraphiques précises de ce forage, cependant, la partie supérieure des « craies de Trivières », les « craies d'Obourg » et les « craies Nouvelles » du bassin de Mons ont été attribuées à la partie inférieure du Campanien supérieur, selon une distribution verticale des foraminifères, des bélemnites et des échinodermes (Robaszynski et Christensen, 1989). Une surface durcie (« hardground ») montrant des concentrations de Mn élevées est enregistrée dans la partie supérieure de la formation des « Craies de Trivières ». Elle est associée à une excursion négative du $\delta^{13}C$ (Richard et al., 2005 ; Fig. 39).

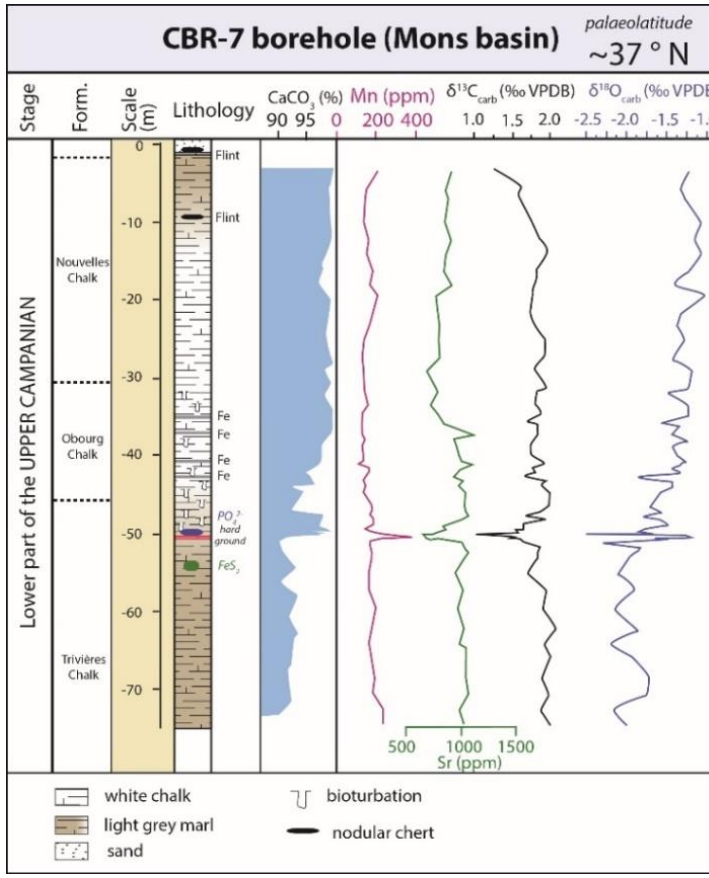


Figure 39 : Synthèse des données actuelles sur le forage Cbr-7 (Richard et al., 2005).

4.1.3.3 Domaine boréal : mer du Nord et bassin danois

4.1.3.3.1 Description du bassin

La craie du secteur Nord danois a été très longuement étudiée pour ses propriétés réservoirs (Carré, 1974). Ce vaste bassin sédimentaire s'est ouvert au Trias, lors de l'ouverture de la mer du Nord, formant des structures de horst et de graben, dans

lesquelles se sont déposées d'épaisses couches de sédiments du début Mésozoïque à aujourd'hui. Le dernier épisode d'extension majeure intervenu entre le milieu du Jurassique et le milieu du Crétacé est à l'origine d'une subsidence maximale. Pendant le Crétacé supérieur, la mer du Nord, connectée à l'ouest au bassin danois, est devenue un vaste bassin épicontinental dont l'extension majeure des mers est enregistrée au Campanien – Maastrichtien (Surlyk et al., 2003). Le pincement de ce domaine entre le bouclier baltique et le craton africain induit la réactivation de failles à direction NO-SE, conduisant à la formation de zones très subsidentes (Voigt et al., 2008). Ce secteur était alimenté par plusieurs massifs émergés : le bouclier baltique au nord-est, le Haut-Massif Grampian au nord-ouest et le massif Rhénan-Bohémien au sud (Fig. 27). La sédimentation était également influencée par des apports des bassins de Paris et de Mons au sud, et par la mer Baltique à l'est. Les paléoprofondeurs estimées de ce secteur au Crétacé supérieur sont de l'ordre de 200 à 300 m (Barton et Wood, 1984).

4.1.3.3.2 Les forages étudiés : Stevns-2 (Danemark), Adda-3 (mer du Nord)

La carotte Stevns-2, d'une épaisseur de 350 m, a été forée à proximité de la carrière de Boesdal (55°32' N; 12°44' E), localisée à l'est du bassin danois. Le forage traverse une succession complète de craie, d'âge Campanien supérieur à Maastrichtien, décrite par Boussaha et al (2016) comme une succession de craie blanche interrompue par des niveaux pluri-centimétriques argileux et parfois même micro-conglomératiques, reflétant des apports détritiques plus intenses. La biostratigraphie des nannofossiles calcaires ainsi que la haute résolution des isotopes stables du carbone et de l'oxygène ont permis d'identifier précisément la limite Campanien – Maastrichtien à -260 m, ainsi que les événements isotopiques CMBE et C1- (Boussaha et al., 2016 ; Fig. 40). L'intervalle d'âge Campanien supérieur du secteur de la carotte Stevns-2 a été décrit comme un intervalle relativement plus chaud par rapport au Maastrichtien inférieur. Le taux de sédimentation de ce même intervalle a été estimé à 5 cm/1000 ans et les paléoprofondeurs fluctuent entre 250 et 350 m sur la base d'indices sédimentologiques (*e.g.* absence de structures sédimentaires, structures de chenaux sculptés par les courants de fonds ; Surlyk et al., 2013). La limite Campanien – Maastrichtien a été établie sur la base des zones à nannofossiles, dans la zone UC16d (Fig. 40).

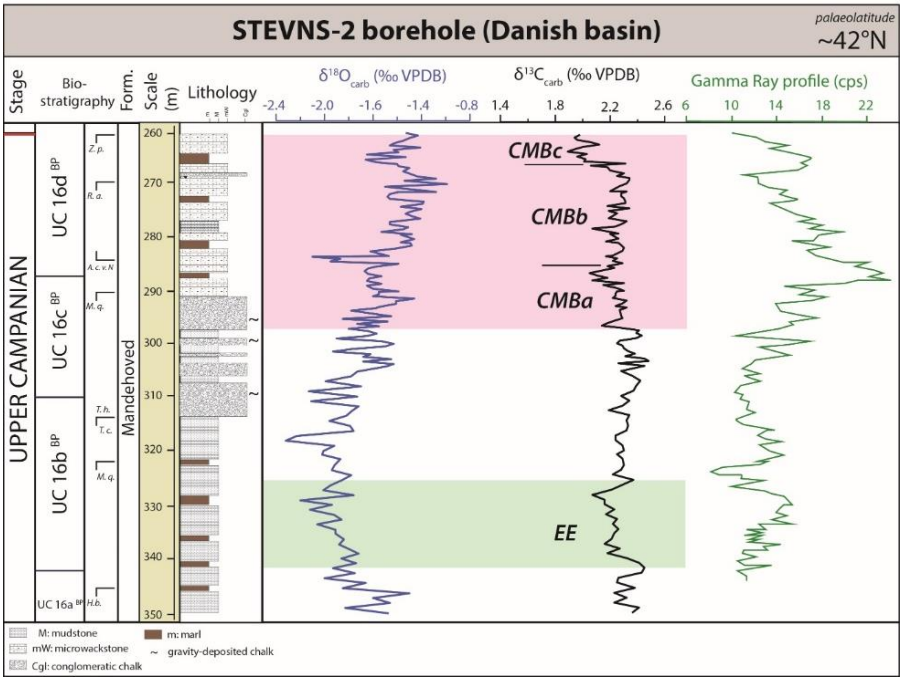


Figure 40 : Synthèse des données actuelles sur le forage Stevns-2. Les données lithologiques, biostratigraphiques, de Gamma-Ray et isotopiques proviennent de Boussaha et al. (2016). La bande rose correspond au CMBE et la bande verte correspond à l'EE/C1- (Boussaha et al., 2016). Abréviations : *A.c.v.N = Arkhangelskiella cymbiformis var. N ; H.b. = Heteromarginatus bugensis ; M.q. = Monomarginatus quaternarius ; R.a. = Reinhardtites anthophorus ; T.c. = Tortolithus caistorensis ; T.h. = Tortolithus hallii ; Z.p. = Zeughrabdotus praesigmoides.*

Le forage Adda-3, réalisé dans le Graben Central Danois, en Mer du Nord (55°47'50''N ; 04°53'26''E), présente une épaisseur d'environ 60 m (Fig. 41). Il a été décrit par Perdiou et al (2016) à travers une étude biostratigraphique (nannofossiles calcaires) et chimiostratigraphique ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, éléments traces) intégrée qui a en partie contribué à l'établissement d'un cadre stratigraphique du Campanien supérieur (enregistrement du LCE). Les données de puits de Gamma-Ray reflètent un taux d'argile plus élevé dans la partie supérieure du forage. La paléolatitude du site est estimée à 45°N (Esmerode et al., 2008 ; Philip et Floquet, 2000).

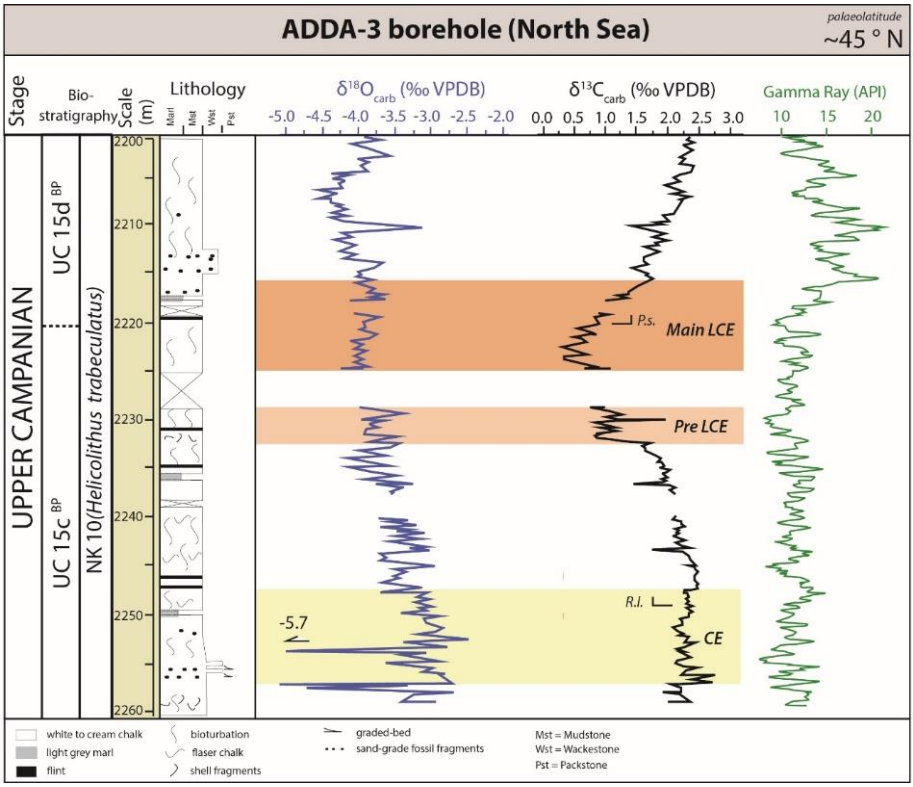


Figure 41 : Synthèse des données actuelles sur le forage Adda-3. Les données lithologiques, biostratigraphiques, de Gammay-Ray et isotopiques proviennent de Perdiou et al. (2016). La bande orange correspond au LCE et la bande jaune correspond au CE (Perdiou et al., 2016).

4.1.4 Domaine Atlantique nord-est : description de la zone de collision Eurasie – Ibérique

Du Santonien au Maastrichtien, le mouvement relatif entre la plaque ibérique et la plaque eurasienne (Fig. 27) induit des forces de transpression qui déforment en premier la croûte océanique la plus mince à l'est, responsable d'une continentalisation plus précoce à l'est du secteur pyrénéen (Fig. 42). En revanche, à l'ouest des Pyrénées, un rééquilibrage thermique induit une subsidence plus importante et favorise la mise en place de dépôts pélagiques (Laurent et al., 2001).

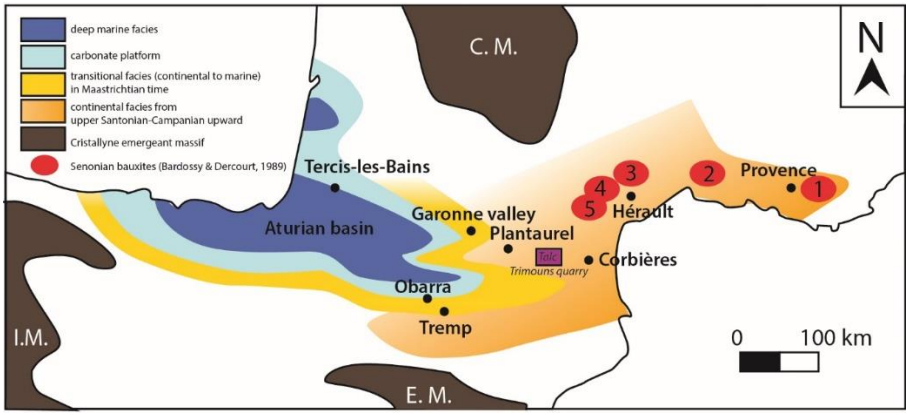


Figure 42 : Environnement de dépôt simplifié du domaine Aquitain-Pyrénéen au Crétacé supérieur (modifiée de Laurent et al., 2001). Abréviations : C.M. = Central Massif ; E.M. = Ebre Massif ; I.M. = Iberian Massif.

4.1.4.1 Description du bassin aquitain (France, domaine septentrional des Pyrénées) et de la coupe de Tercis-les-Bains

Le bassin aquitain est localisé dans le sud-ouest de la France, en bordure de la frontière espagnole. Au Crétacé supérieur, la paléolatitude de ce secteur est voisine de 30°N (Philip et Floquet, 2000 ; Bilotte et al., 2001 ; Fig. 27). La dépression pyrénéenne, initiée au Trias, a induit la formation de cette aire subsidente de 330 km de long et de 350 km de large, remplie par des dépôts d'âge Trias à Eocène (Bilotte et al., 2001 ; Fig. 43). La coupe de Tercis-les-Bains est en position intermédiaire entre le domaine boréal et le domaine téthysien, cependant sous l'influence de l'Atlantique Nord (Philip et Floquet, 2000 ; Fig. 43).

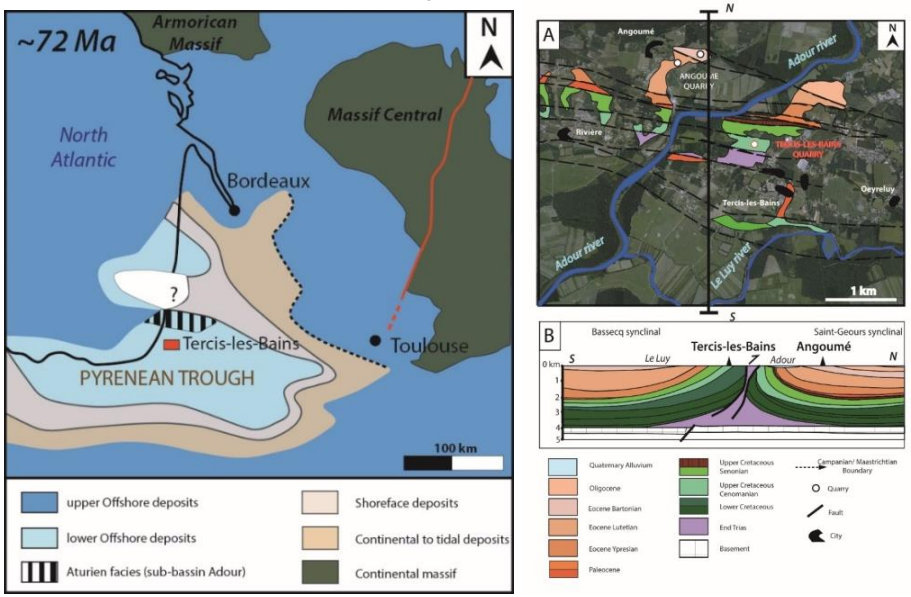


Figure 43 : (à gauche) Schéma paléogéographique du bassin aquitain au passage Campanien-Maastrichtien (modifiée de Bilotte et al., 2001) ; *(à droite) A* - Carte géologique du secteur de Tercis-les-Bains replacée sur une photo Google Earth, B - section N-S de la structure diapirique de Tercis-les-Bains (modifiée de Rocher, 2001).

La coupe de Tercis-les-Bains a été levée dans la carrière du village, localisée au nord-ouest de Dax. La carrière de Tercis-les-Bains entaille le flanc d'un diapir appartenant à la ride diapirique Tercis-Angoumé d'orientation E-O, d'âge pyrénéen (Bilotte et al., 2001 ; Fig. 43). La verticalisation de la série géologique sur le flanc de ce diapir permet d'observer une partie importante du Campanien ainsi que la limite Campanien-Maastrichtien (GSSP) visible sur le front de taille nord de la carrière.

Hancock et al. (1993) proposent une première interprétation lithologique de la coupe de Tercis-les-Bains mais ne prennent pas en compte certaines failles mises en évidence par Rocher (2001) sur le front de taille nord de la carrière, induisant la répétition de séquences et par conséquent, des problèmes d'estimation d'épaisseurs réelles. Odin (2001) propose donc une nouvelle interprétation lithologique en intégrant de nouveaux éléments structuraux. Il décrit également la biostratigraphie de la coupe. Cependant, l'altération diagénétique a beaucoup affecté la préservation des microfossiles rendant leur détermination difficile.

La série d'environ 116 m d'épaisseur est caractérisée par des bancs calcaires argileux bioclastiques glauconitiques où s'intercalent des niveaux plus marneux (Fig.

44). Ces faciès relativement homogènes sont caractéristiques de milieux de dépôts d'offshore supérieur à inférieur. Un taux de sédimentation moyen et constant de 21m/Ma a été déterminé par Odin et Amorosi (2001) à partir de la nature authigénique de la glauconie, elle-même déterminée à partir des teneurs en K_2O estimées sur des critères de diffraction aux rayons X (Odin, 2001).

Lewy et Odin (2001) ont réalisé une étude magnétostratigraphique de la coupe de Tercis-les-Bains. En association avec des données biostratigraphiques (foraminifères planctoniques et nannofossiles calcaires), ils situent la limite Campanien – Maastrichtien entre les magnétozones C33n et C32r, entre les cotes 80-81 du log d'Odin (2001) soit 75,5 et 85,5m de notre log (Fig. 44).

Sur la coupe de Tercis-les-Bains, les événements isotopiques du MCE, CE, LCE, EE et CMBE sont identifiés au Campanien (Voigt et al., 2012 ; Thibault et al., 2012a). Cependant, les définitions de ces événements diffèrent selon les auteurs (Fig. 44).

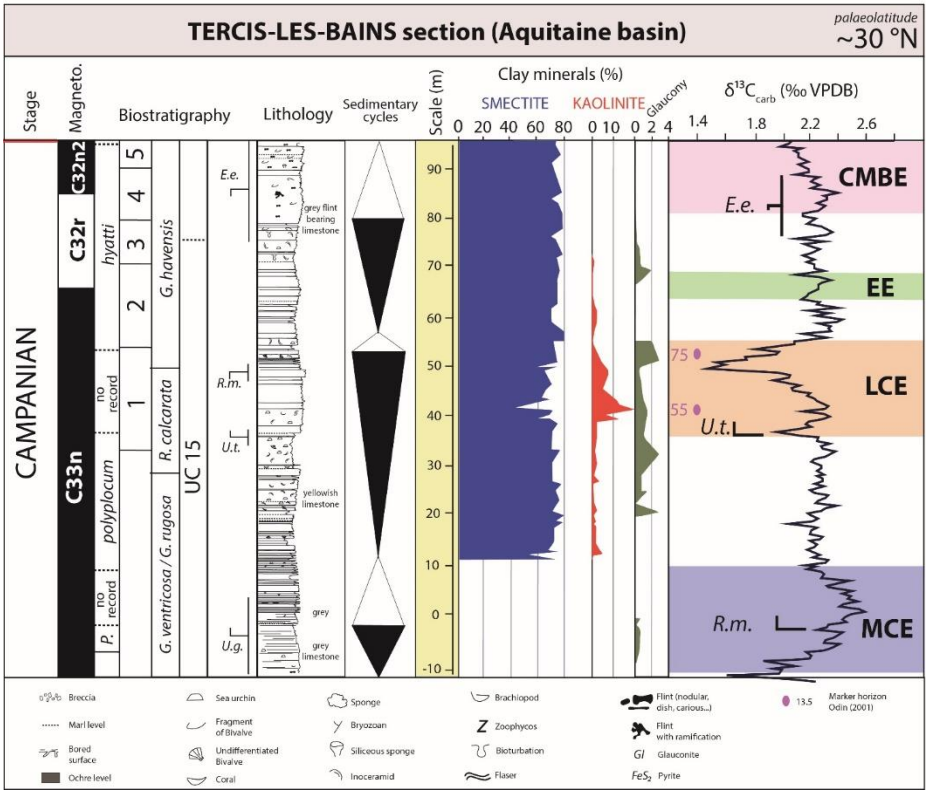


Figure 44 : Synthèse des données actuelles de la coupe de Tercis-les-Bains. Le log a été levé par nos soins ; les points roses correspondent aux cotes du log d'Odin (2001). Les données biostratigraphiques recalées sur notre log proviennent de Burnett (1998) et Gardin et al. (2001a) pour les nannofossiles calcaires, d'Antonescu et al. (2001) et Schiøler et Wilson (2001) pour les Dinoflagellés ; les données magnétostratigraphiques proviennent de Barchi et al. (1997) et Odin et Lamaurelle (2001) ; les données préliminaires de minéralogie des argiles proviennent d'Odin et al. (2001) ; les données isotopiques du carbone proviennent de Voigt et al. (2012) et les événements isotopiques identifiés proviennent de Thibault et al. (2012a).

4.1.4.2 Description du bassin de Tremp (Espagne, domaine méridional des Pyrénées) et de la coupe d'Obarra

Les premières poussées des Pyrénées du sud, d'âge Santonien supérieur, ont été le résultat de réactivation de trois failles normales principales du Crétacé inférieur créant trois zones de soulèvement : la ceinture Boixols (nord), la ceinture Montsec et la ceinture des Serres Marginales (au sud ; Puigdefàbregas et al., 1992 ; Fig. 45).

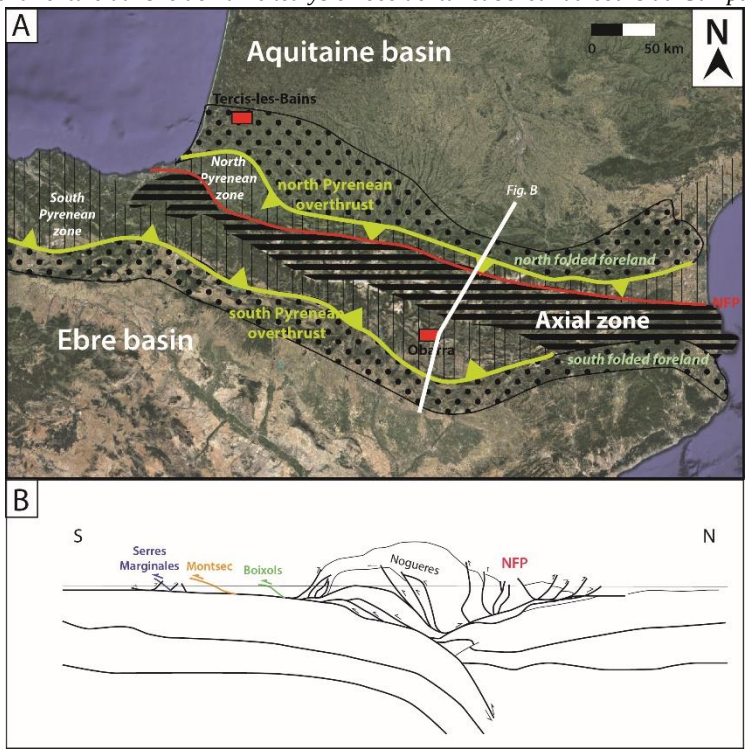


Figure 45 : (A) Carte structurale simplifiée du secteur des Pyrénées, replacée sur un fond Google Earth. Les sites d'études de Tercis-les-Bains (France) et d'Obarra (Espagne) sont positionnés par des carrés rouges ; (B) Profil ECORD interprété par Puigdefabregas, 1982 montrant les grands accidents tectoniques qui affectent les Pyrénées. Abréviation : NPF = North Pyrenean Fault

Ces soulèvements eurent pour conséquence la formation d'aires très subsidentes, permettant le développement de trois « mini-bassins » sédimentaires alimentés par ces zones surélevées. Le bassin de Tremp appartient aujourd'hui à la zone de décollement sud pyrénéenne centrale sud, au sud de la frontière espagnole, dans la province de Lleida en Catalogne ; il appartient à la zone subsidente associée au plissement du Montsec. Au Crétacé supérieur, ce bassin se situait à des paléolatitudes voisines de 25°N (Philip et Floquet, 2001).

La structure en synclinal du bassin en piggyback de Tremp d'orientation ESE-ONO, formée lors de la phase tardive tertiaire de l'orogenèse, a permis une mise à l'affleurement de la série sédimentaire du Montsec (Trias au Paléogène), qui peut atteindre ~3000 m d'épaisseur (Muñoz, 1992 ; Albrich et al., 2015 ; Fig. 46).

Au nord du bassin, les faciès décrits du Santonien supérieur au milieu Campanien sont des alternances de marnes et turbidites qui correspondent à la formation « des Turbidites de Mascarell ». cette formation est surmontée par la formation « des Marnes de Salas » d'âge Campanien supérieur, et finalement la formation « des Grès d'Aren » d'âge Campanien terminal – Maastrichtien inférieur (Mey et al., 1968 ; Puigdefàbregas et al., 1992 ; Fig. 46). Un slump pluri décimétrique, le slump « Pardinella », semble avoir été reconnu à l'échelle régionale et daté Campanien (Puigdefàbregas et Souquet, 1986 ; Fig. 46).

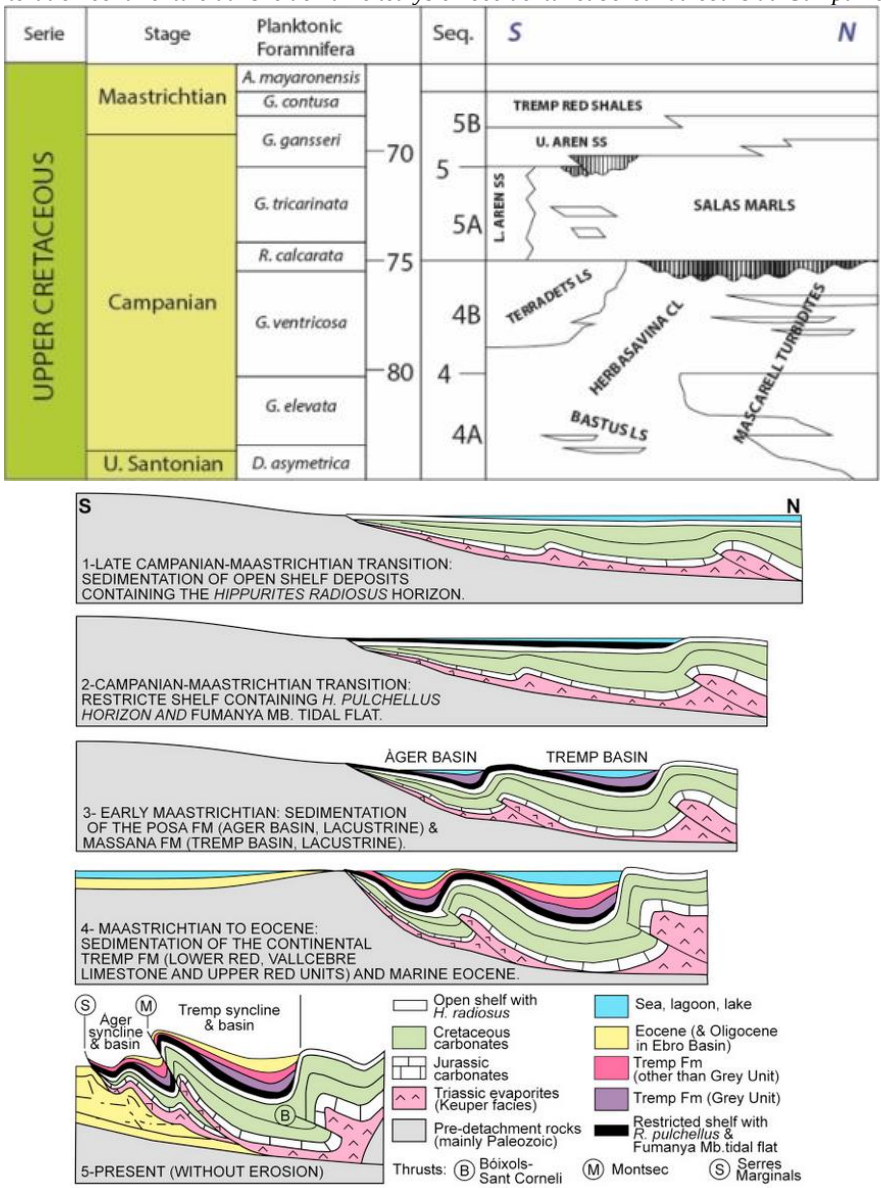


Figure 46 : (en haut) Lithostratigraphie du bassin de Tremp (modifié de Simo, 1989). Les hachures verticales correspondent aux slumps identifiés dans la région. Le slump « Pardinella »

se retrouve entre les « Turbidites de Mascarell » et les « Marnes de Salas » ; *(en bas)* Scénario de l'évolution syn-sédimentaire du bassin de Tremp et des unités adjacentes au Campanien – Maastrichtien (d'après Oms et al., 2016).

La coupe d'Obarra n'a jamais été décrite au préalable dans la littérature. Un des objectifs de cette thèse visera notamment à décrire en détails cette coupe dont l'épaisseur est estimée à 1000 m. Les principales formations retrouvées comprennent les « Turbidites de Mascarell », le slump « Pardinella » et les « Marnes de Salas » qui ont été datées Santonien – Maastrichtien (communication personnelle de P. Joseph, rapport non publié). Cependant, dans la littérature, aucune donnée bio- chimio- ou magnétostratigraphique ne permet de préciser cette attribution stratigraphique.

Une étude paléoclimatique utilisant la minéralogie des argiles des sédiments du bassin de Tremp-Graus, réalisé sur l'intervalle Maastrichtien supérieur-Paléocène inférieur a mis en évidence une dominance d'illite et de smectite, associées à quelques traces de kaolinite, de chlorite et d'IS R0. Ces minéraux « smectitiques » sont interprétées comme d'origine majoritairement détritique dans ce contexte tectoniquement actif (Arostegi et al., 2011). Cependant, aucune étude n'a été réalisée sur la série plus ancienne du Crétacé supérieur dans ce secteur.

4.2 Evolution de l'altération continentale dans la Téthys occidentale

Ce sous-chapitre illustre les travaux des reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales, ainsi que l'évolution de l'altération contientale de la Téthys occidentale.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'enregistrement du LCE dans le forage de Poigny (Craie 701), situé dans le bassin de Paris, et dans la coupe de la carrière de Tercis-les-Bains dans le bassin aquitain. Au Campanien, la sédimentation argileuse de ces bassins est dominée par les interstratifiés illite/smectite (I/S R0) assimilables à des smectites. Les données minéralogiques produites sur la coupe de Tercis-les-Bains indiquent que le LCE coïncide avec une diminution des proportions de smectites au profit de l'illite, de la chlorite et de la kaolinite, impliquant une reprise significative de l'érosion sur les domaines émergés proches du bassin aquitain. Une évolution comparable est observée dans le bassin de Paris. L'identification du LCE, permise par de nouvelles acquisitions isotopiques sur les craies traversées par le forage de Poigny, coïncide avec des apports terrigènes d'illite plus importants. Cette érosion

suggère une intensification des processus d'altération sur les domaines continentaux qui pourraient, en partie, être responsables d'une baisse de la pCO_2 et du refroidissement climatique à long terme enregistré au cours du Crétacé supérieur. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (2016)*, présentée ci-dessous.

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,

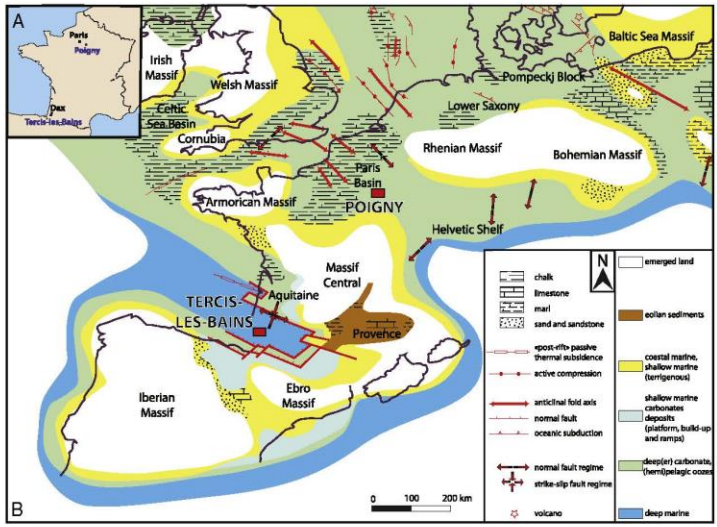


Fig. 1. Studied sites located on (A) a geographic map and (B) on a palaeogeographic map of the Western Peri-Tethyan Realm during the Early Campanian (modified after Philip and Floquet, 2000).

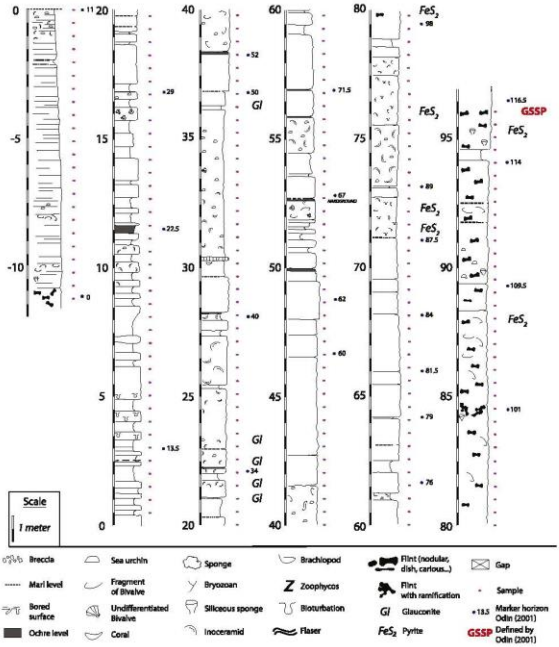


Fig. 2. Detailed lithology and sample location (purple points) for the Campanian of Tercis-les-Bains. GSSP mark at 96 m corresponds to the base of the Maastrichtian Stage, defined by Odin (2001).

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

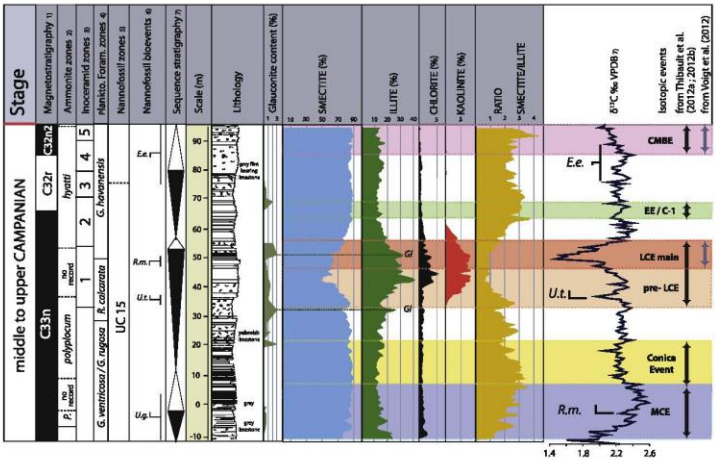


Fig. 3. Clay mineralogy of the Campanian at Tercis-les-Bains compared with the carbon isotope stratigraphy from Voigt et al. (2012), with the two different isotopic interpretations of Voigt et al. (2012) and of Thibault et al. (2012a, 2001b). References: (1) Odin and Lamaurelle (2001), Lewy and Odin (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*; *Ug.* = *Uniplanarius gothicus*; *Ut.* = *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

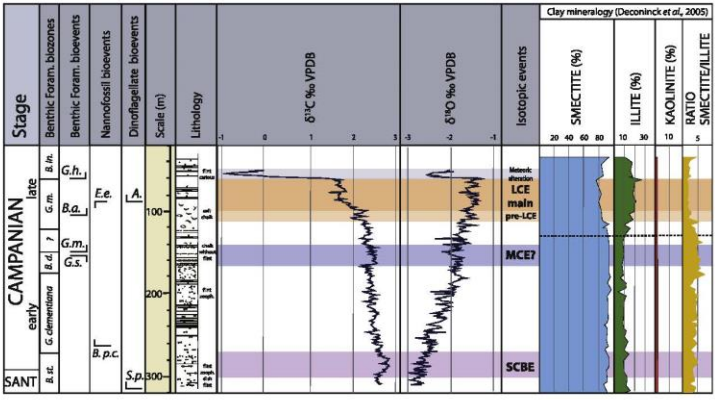


Fig. 4. Isotope data of the Poigny borehole compared to the mineralogical data from Deconinck et al. (2005). The dashed line corresponds to the mineralogical change identified by Deconinck et al. (2005). The figure caption used to describe the lithology is the same as Fig. 2. Abbreviations: *A.* = *Areoligera*; *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.

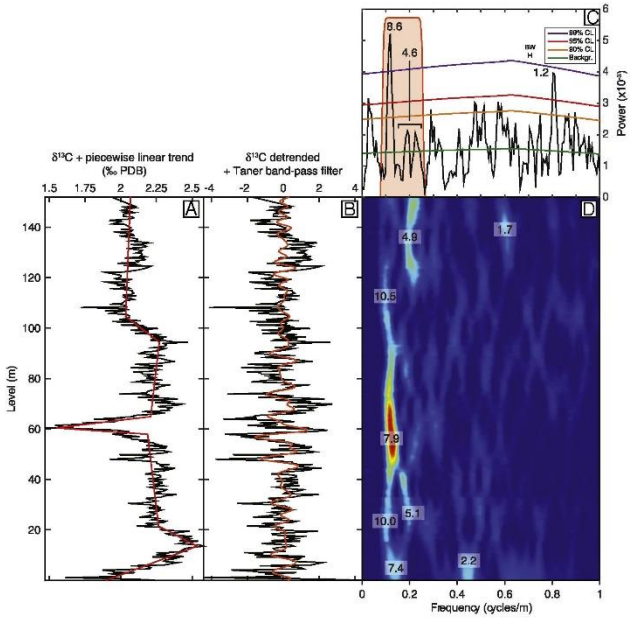


Fig. 5. Spectral analyses of the $\delta^{13}C$ series. (A) Raw $\delta^{13}C$ series (in black) with best-fit piecewise linear regression (in red). (B) Filtering of the $\delta^{13}C$ series. *In black:* standardized $\delta^{13}C$; *in orange:* band-pass filter of the 8–5-m band (lower frequency cut: 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.

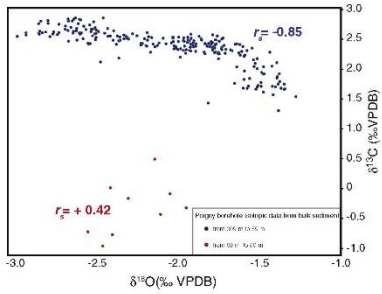


Fig. 6. Cross plot of carbon- and oxygen- isotopes values of Poigny borehole. Data are from bulk sediment samples. r_s corresponds to the Spearman's coefficient correlation values.

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

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 online 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 (I-S 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

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

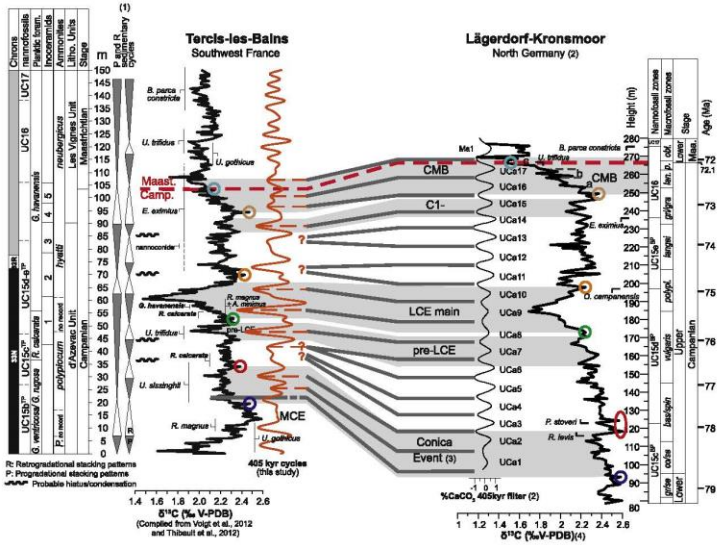


Fig. 7. Proposed correlation of carbon isotopes curves and 405-kyr cycles between the Tercis-les-Bains section and Lägerdorf–Kronsmoor section. This correlation is supported by the tie-points of isotopic curves highlighted by the colored circles. Comparison of the 405-kyr cycles suggests a number of 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 *Terebratulia 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. 47–53.

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.

Martínez, 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.

Martínez, 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.

Martínez, 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.1419046112.

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., Hoquet, 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/CGMW), 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.
Środoň, 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.

L'étude minéralogique présentée dans Chenot et al. (2016) a été réalisée dans une région limitée de l'ouest de la Téthys. La suite de notre travail a donc consisté à étendre notre domaine d'étude dans plusieurs bassins sédimentaires de la Téthys occidentale, afin d'identifier les possibles modifications de l'altération continentale qui auraient affecté le climat par une augmentation de la consommation de CO_2 atmosphérique. Dans le but de mieux contraindre l'étendue spatiale de cette intensification de l'altération continentale, nous avons analysé les cortèges argileux de plusieurs coupes et forages de sédiments d'âge Campanien dans les domaines téthysien et boréal, le long d'un transect allant de 20° à 40°N (bassin du Danemark, mer du Nord, bassin de Paris, bassin de Mons, bassin d'Aquitaine, bassin des Marches-Ombrie, Atlas tunisien).

Nos résultats ont montré que la fraction argileuse des sédiments d'âge Campanien est largement dominée par des smectites, qui représentent la sédimentation de fond du Crétacé supérieur. Cependant, plusieurs coupes et forages enregistrent une augmentation des apports détritiques, marquée par des proportions croissantes d'illite, de chlorite et de kaolinite, de palygorskite et de talc pendant le Campanien supérieur. Ces apports détritiques résultent d'une augmentation de l'altération des massifs continentaux émergés pendant le Campanien supérieur.

Ce phénomène pourrait s'expliquer par un (ou plusieurs) soulèvements tectoniques des domaines continentaux, provoqués par la fermeture de l'Océan Téthysien et le mouvement antihoraire de l'Afrique. Cette augmentation de l'altération, enregistrée à une large échelle dans le domaine téthysien, pourrait avoir conduit à une diminution des niveaux de *p*CO2, et aurait ainsi pu participer au grand refroidissement à long terme du Crétacé supérieur. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Global and Planetary Change (2018)* présentée ci-dessous.

Global and Planetary Change 162 (2018) 292–312

Contents lists available at ScienceDirect

Global and Planetary Change

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gloplacha

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

Elise Chenot[a,*], Jean-François Deconinck[a], Emmanuelle Pucéat[a], Pierre Pellenard[a], Michel Guiraud[a], Maxime Jaubert[a], Ian Jarvis[b], Nicolas Thibault[c], Théophile Cocquerez[a], Ludovic Bruneau[a], Mohammad J. Razmjooei[d], Myriam Boussaha[e], James Richard[e], Jean-Pierre Sizun[c], Lars Stemmerik[f]

[a] Biogéosciences, UMR 6282, UBFC/CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 6 boulevard Gabriel, F 21000 Dijon, France
[b] Department of Geography and Geology, Kingston University London, Penrhyn Road, Kingston upon Thames KT1 2EE, United Kingdom
[c] IGN, University of Copenhagen, Øster Voldgade 10, DK 1350 Copenhagen, Denmark
[d] Department of Geology, Faculty of Earth Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
[e] Chrono-environment, UMR 6249 UBFC/CNRS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, F-25030 Besançon, France
[f] Natural History Museum, University of Copenhagen, Øster Voldgade 5-7, DK-1350 Copenhagen, Denmark

ARTICLE INFO

Keywords:
Campanian
Late Cretaceous cooling
Clay minerals
Carbon isotope stratigraphy
Climatic belt
Continental weathering

ABSTRACT

New clay mineralogical analyses have been performed on Campanian sediments from the Tethyan and Boreal realms along a palaeolatitudinal transect from 45° to 20°N (Danish Basin, North Sea, Paris Basin, Mons Basin, Aquitaine Basin, Umbria-Marche Basin and Tunisian Atlas). Significant terrigenous inputs are evidenced by increasing proportions of detrital clay minerals such as illite, kaolinite and chlorite at various levels in the mid- to upper Campanian, while smectitic minerals predominate and represented the background of the Late Cretaceous clay sedimentation. Our new results highlight a distinct latitudinal distribution of clay minerals, with the occurrence of kaolinite in southern sections and an almost total absence of this mineral in northern areas. This latitudinal trend points to an at least partial climatic control on clay mineral sedimentation, with a humid zone developed between 20° and 35°N. The association and co-evolution of illite, chlorite and kaolinite in most sections suggest a reworking of these minerals from basement rocks weathered by hydrolysis, which we link to the formation of relief around the Tethys due to compression associated with incipient Tethyan closure. Diachronism in the occurrence of detrital minerals between sections, with detrital input starting earlier during the Santonian in the south than in the north, highlights the northward progression of the deformation related to the anticlockwise rotation of Africa. Increasing continental weathering and erosion, evidenced by our clay mineralogical data through the Campanian, may have resulted in enhanced CO_2 consumption by silicate weathering, thereby contributing to Late Cretaceous climatic cooling.

1. Introduction

The Late Cretaceous is characterised by a long-term global climatic cooling from the Turonian onward, with a marked acceleration during the Campanian (Huber et al., 1995; Pucéat et al., 2003; Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014). This period shows evidence of an overall decrease in atmospheric CO_2 levels that likely contributed to this global cooling, although the data remain scarce and do not allow to identify the timing and phases of CO_2 decline within the Late Cretaceous (Royer et al., 2012; Wang et al., 2014; Franks et al., 2014). Decreasing mantle degassing linked to variations in seafloor production rates and continental arc magmatism has been invoked to explain the observed decline in CO_2 levels during the Late Cretaceous (Berner, 2004; Cogné and Humler, 2006; Van Der Meer et al., 2014; McKenzie et al., 2016).

Continental silicate weathering also governs atmospheric CO_2 on a multi-million year time scale (Berner, 1990, 2004; Raymo and Ruddiman, 1992; Dessert et al., 2003), but this process remains poorly explored for the Late Cretaceous. Yet this period was marked by major geodynamic changes, which included the initiation of Tethys Ocean closure (Dercourt et al., 1986). This event, which is linked to the

* Corresponding author.
E-mail address: elise.chenot@u-bourgogne.fr (E. Chenot).

https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.01.016
Received 12 June 2017; Received in revised form 5 January 2018; Accepted 11 January 2018
0921-8181/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

convergence of Africa toward Eurasia, was associated with the development of topographic relief around the Tethys, including lithospheric folds in Morocco (Frizon de Lamotte et al., 2011), and the 5000 km long chain of relief developed across North Africa and the Middle East by the Ayyubid orogeny (Şengör and Stock, 2014). This increased relief might be expected to have induced an increase in continental silicate weathering, enhancing CO_2 consumption.

Clay minerals assemblages may be used to assess fluctuations in continental weathering intensity (Chamley, 1989; Hermoso and Pellenard, 2014). Numerous clay minerals data exist for the Cenomanian, Turonian and Maastrichtian stages but they remain scarce for the Santonian–Campanian interval although many significant environmental changes occurred at that time. A major reorganisation of oceanic circulation took place during the Santonian–Campanian, evidenced by neodymium isotope data (Robinson et al., 2010; Martin et al., 2012; Moiroud et al., 2016). The Campanian stage was also characterised by a significant cooling, as indicated by $\delta^{18}O$ values of benthic foraminifera and TEX_{86} data (Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014; O'Brien et al., 2017).

At a regional scale, preliminary clay minerals data from the Tercis-les-Bains section (Aquitaine basin, North Atlantic influenced) and from the Poigny borehole (Paris basin, Boreal influenced) have shown increasing inputs of detrital illite and kaolinite during the Campanian (Chenot et al., 2016), coinciding with a global carbon-isotope negative excursion, the so-called "Late Campanian Event" of Jarvis et al. (2002). This suggests that changes in the carbon cycle at this time were accompanied by an increase of continental weathering. In order to explore the spatial and temporal extent of these modifications in continental weathering, we have acquired new data for clay minerals assemblages from Campanian sediments through 6 different sections and boreholes from the Tethyan and Boreal realms, along a transect from ~18° to ~42°N palaeolatitude. Combined with previously published data sets, our work provides the first constrains at the Tethyan scale on variations in continental weathering induced by tectonic uplift during the Campanian.

2. Geodynamic framework and global palaeogeography of the studied sites

From the mid-Cretaceous onward, global plate tectonic changes induced modification of the tectonic stress field in Europe. The Tethys Ocean began to close due to the anticlockwise movement of Africa, with: (1) at the northern margin, the opening of the Bay of Biscay and active subduction zones in Apulia, the Dinarides and Hellenids; and (2) at the southern margin, the development of an intra-oceanic orogenic belt (Smith, 1971; Dewey et al., 1973; Charvet, 1978; Bárdossy and Dercourt, 1990; Faccenna et al., 2001; Blakey, 2008; Kley and Voigt, 2008; Voigt et al., 2008; Fig. 1).

To the north, the interplay of extensional and compressional tectonics, resulting from the west-central Europe's thin lithosphere pinch between Baltica's and Africa's cratonic lithospheres, induced NW–SE striking thrust faulting on the European plate (Kley and Voigt, 2008). These processes caused the development of subsiding basins (e.g. Sorgenfrei-Tornquist Zone), and inversions of former depocentres (e.g. Mid-Polish Trough), with different rates of subsidence (Kley and Voigt, 2008; Voigt et al., 2008). These newly created reliefs provided detrital particles into the adjacent seas (Fig. 1). The geology of the southern margin of Central Europe resulted from the convergence linked to the subduction zone between the European and African plates.

Campanian palaeogeographical reconstructions show that the northern Tethyan margin was partly covered by epicontinental seas (Fig. 1), with emerged lands representing remnants of Variscan relief (e.g. Armorican, Central, Iberian, Ebro, Welsh, Rhenish, Bohemian massifs), the inverted Mid-Polish Anticline (Voigt et al., 2008), and regional shoals (Dalmatian shoal, High Karst; Charvet, 1978). The southern passive continental margin of the Tethys Ocean was a wide platform (e.g. Saharan platform, Syrte basin), influenced by several detrital sources, including locally emerged land masses such as Kasserine Island in Tunisia (Kadri et al., 2015) and the north-western African craton (Fig. 1). However, the palaeogeography of Central Europe is more difficult to reconstruct because of the large area affected by erosion during the Late Cretaceous inversion (Voigt et al., 2008; Wolfgring et al., 2016; Neuhuber et al., 2016).

2.1. Boreal Realm

2.1.1. Danish North Sea and eastern Danish basin: Stevns-2 and Adda-3 boreholes

The Chalk Group of the Danish North Sea is well studied for its hydrocarbons reservoir properties (Hardman, 1982; Megson and Tygesen, 2005). During the Late Cretaceous, the Danish basin was bordered by the Baltic Shield to the northeast, the Grampian High to the northwest, and the Rhenish–Bohemian Massif to the south (Fig. 1).

The 350 m long Stevns-2 core was drilled in Boesdal Quarry (55°15′31″N 12°24′04″E) located in the eastern part of the Danish basin (palaeolatitude ~42°N; Philip and Floquet, 2000; Fig. 1). The core recovers a complete succession of upper Campanian to Maastrichtian chalks, with a distinctive interval of alternating chalk-marl in the upper Campanian, a feature that is also observed in the nearby Stevns-1 core and appears to characterise the whole Stevns peninsula (Thibault et al., 2016a). The calcareous nannofossils biostratigraphy, high-resolution carbon- and oxygen-isotope chemostratigraphy, and sedimentology of the Stevns-2 core have been described by Boussaha et al. (2016, 2017); Fig. 2).

The Adda-3 well in the Danish Central Graben (55°47′50″N 04°53′26″E) is located in the southern part of the North Sea rift system (palaeolatitude ~ 45°N; Philip and Floquet, 2000; Fig. 1). The Campanian interval, composed of bioturbated white chalks with occasional thick flint bands and marly layers, occurs between 2200.8 and 2260.8 m depth. The calcareous nannofossils biostratigraphy and stable-isotope geochemistry ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) have been presented by Perdiou et al. (2016; Fig. 2).

2.1.2. Mons Basin: Cbr-7 borehole

The Mons basin (southern Belgium) was a transitional area between the North Sea and the Paris basin to the WSW, bordered by the Rhenish Massif to the ENE (palaeolatitude ~37°N; Philip and Floquet, 2000; Fig. 1). Based on lithology, the Campanian chalk of the Mons basin has been subdivided into three formations (Cornet and Briart, 1870; Briart and Cornet, 1880): the Trivières Chalk (white to grey marly chalk without flint); the Obourg Chalk (fine white chalk with flint in the north of the Mons basin); and the Nouvelles Chalk (fine white chalk without flint).

The 75 m-deep Cbr-7 borehole was drilled on the northern margin of the Hainaut-Sambre quarry (50°25′10″N 04°1′33″E) located in the southeast of the Mons basin (Fig. 1). Robaszynski and Anciaux (1996) subdivided the succession into the: Trivières Chalk (75.0–46.5 m depth); Obourg Chalk (46.5–30.5 m); and Nouvelles Chalk (30.5–2.4 m depth). Biostratigraphic data are scarce, but the uppermost part of the Trivières Chalk, the Obourg Chalk and Nouvelles Chalk have been attributed to the lower part of the upper Campanian according to the vertical distribution of foraminifera, belemnites and echinoids (Robaszynski and Christensen, 1989; Fig. 3). A hardground exhibiting high Mn concentrations, acquired by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) in the original study of Richard et al. (2005) and an important $\delta^{13}C$ negative excursion of 0.5‰ amplitude occurs in the uppermost part of the Trivières Chalk.

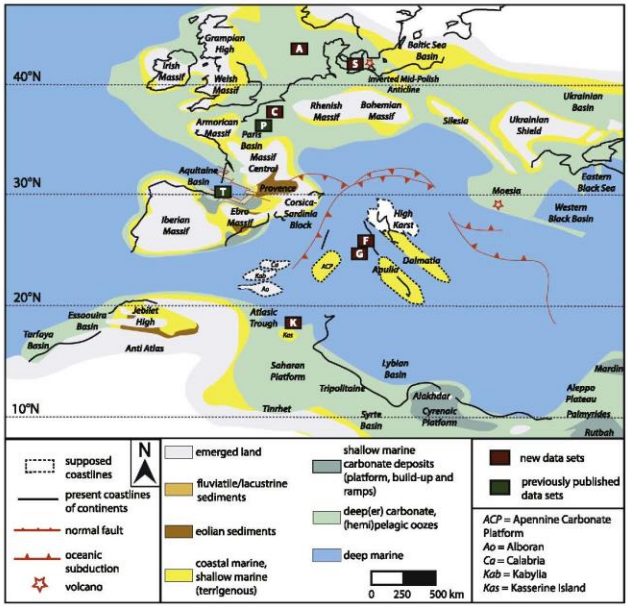


Fig. 1. Palaeogeography of the Campanian–Maastrichtian of the west Tethyan and south Boreal realms (modified from Philip and Floquet, 2000). Location of the sites studied: [A] Adda-3 borehole; [C] Cbr-7 borehole; [F] Furlo – Upper Road section; [G] Gubbio – la Bottaccione section; [K] El Kef – El Djebil section; [P] Poigny borehole; [S] Stevns-2 borehole; [T] Tercis-les-Bains section. The green squares represent previously published data (Deconinck et al., 2005; Chenot et al., 2016) used in this study. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.2. Tethyan Realm

2.2.1. Umbria-Marche basin: Gubbio – la Bottaccione and Furlo – Upper Road sections

A thick succession of Upper Cretaceous pelagic carbonates was deposited in the Umbria-Marche basin in central Italy. During the Late Cretaceous, this deep basin was surrounded by the High-Karst to the northeast (Charvet, 1978; palaeolatitude ~25°N; Philip and Floquet, 2000; Fig. 1). The symmetric NE–SW anticline of the Gubbio – la Bottaccione section (43°21′45″N 12°34′57″E; Fig. 1) exposes a succession of pelagic carbonates from the Upper Jurassic to the Palaeocene (~400 m-thick), followed by the first terrigenous turbidites within the Miocene (Arthur and Fischer, 1977). The Campanian–Maastrichtian Scaglia Rossa Formation is composed of pelagic carbonates with small quantities of iron oxides, including magnetite and haematite, responsible for the pink colour of the limestones (Lowrie and Alvarez, 1977; Channell et al., 1982; Lowrie and Heller, 1982).

The Campanian Scaglia Rossa Formation of Gubbio – la Bottacione shows many prominent 5 to 10 cm-thick cherty beds in the lower Campanian, overlain by a 5 m-thick marly interval (Fig. 4). Many stratigraphic studies, including pioneering magnetostratigraphy (Lowrie and Alvarez, 1977) and biostratigraphy based on foraminifera (Premoli Silva, 1977), have been published for the section. In this paper we use the stratigraphic data from Coccioni and Premoli Silva (2015) who recently revised the Upper Albian–Maastrichtian bio- and magnetostratigraphy of this Tethyan reference section.

The Furlo – Upper Road section (43°38′29″N 12°42′36″E) located north of the Umbria-Marche basin (Fig. 1) exposes pelagic carbonate deposits from the Jurassic to the Palaeocene (~300 m-thick). A well-defined magnetostratigraphy (Alvarez and Lowrie, 1984) and a U/Pb age from a bentonite layer identified within chron C33r (Mattias et al., 1988; Bernoulli et al., 2004), provide a stratigraphic framework for the Campanian–Maastrichtian interval. Slope deposits are expressed in the upper part of the section by the occurrence of > 70 (10 to 100 cm-thick) white-coloured turbidites, and by a 12 m-thick slump at the base of chron C33n (Fig. 4).

2.2.2. Tunisian Atlas: El Kef – El Djebil section

During the Campanian–Maastrichtian, the Saharan platform was located at ~18°N on the southern margin of the Tethys Ocean (Philip and Floquet, 2000; Fig. 1). The closure of the Tethys generated tectonic compressive and extensive domains; the Saharan platform belonged to an external domain of intracontinental deformation, far from the intra-oceanic deformation zone to the north (Aris et al., 1998; Boutib et al., 2000; Frizon de Lamotte et al., 2009; Bey et al., 2012).

The 500-m thick El Kef – El Djebil section, located in the Tunisian

Atlas immediately to the north of the Saharan platform (36°10′37″N 08°44′05″E) corresponds to the Abiod Chalk Formation. The Campanian–Maastrichtian Abiod Formation comprises three members (Burollet, 1956; Jarvis et al., 2002; Fig. 3), from base to summit: white chalks with occasional calciturbidites (lower chalk 'bar' or Haraoua Member); bioturbated marls with common limestone beds (middle marl or Akhdar Member); and a yellow-greyish bioturbated chalky unit (upper chalk 'bar' or Ncham Member). The biostratigraphic framework is mainly based on well-preserved planktonic foraminifers, complemented by carbon isotope chemostratigraphy (Robaszynski et al., 2000; Jarvis et al., 2002; Mabrouk El Asmi, 2014).

3. Materials and methods

3.1. Oxygen and carbon isotopes

New stable-isotope data were generated for the two Italian studied sections (Supplementary Data A, B). Wherever possible, samples were recovered for geochemical analyses every metre from the Gubbio – la Bottaccione section and every half metre from the Furlo – Upper Road section. Stable-isotope analyses of carbonate ($\delta^{13}C_{carb}$ and $\delta^{18}O_{carb}$) were performed on bulk rocks collected along the whole of each section, from the Santonian–Campanian boundary to the Campanian–Maastrichtian boundary (Fig. 4). Isotopic analyses were carried out at the Leibniz–Laboratory für Altersbestimmung und Isotopenforschung, Christian–Albrechts University, Kiel, Germany. Samples devoid of macrofossils were crushed in an agate mortar and pestle into fine and homogeneous calcite powders, which were reacted with 100% phosphoric acid at 70 °C and analysed using a ThermoScientific MAT253 mass spectrometer, connected to a Kiel IV preparation device. Eleven samples from the Gubbio – la Bottaccione section were additionally analysed at the Biogéosciences Laboratory, University of Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France. Here, calcite was reacted with 100% phosphoric acid at 90 °C using a Multiprep online 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. External reproducibility as determined by replicate analyses of laboratory standards was ± 0.08‰ (2σ) for oxygen isotopes in both laboratories and ± 0.05‰ (2σ) for carbon isotopes at Leibniz – Laboratory and ± 0.04‰ at the Biogéosciences Laboratory.

3.2. Clay mineralogy

All bulk-rock samples were collected in the field and from the core storage facility with a regular sample spacing (Figs. 2–4). Mineralogical analyses were performed at the Biogéosciences Laboratory, University of Bourgogne Franche-Comté. Clay minerals assemblages 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 (2009) was used to prepare all samples to better compare the integrity of the dataset and to avoid discrepancies due to the process of quantification. Diffractograms were obtained using a Bruker D4 Endeavour diffractometer employing CuK_{α} radiation with a LynxEye detector and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity. For each sample, three preparations were analysed: after air-drying; after ethylene-glycol solvation; and after heating at 490 °C for 2 h. The goniometer was scanned from 2.5° to 28.5° 2θ for each run.

Clay minerals were identified by the positions of their main diffraction peaks on the three XRD runs (Table 1), while semi-quantitative estimates were produced in relation to their peak areas (Moore and Reynolds, 2009). Peak areas were determined on diffractograms of glycolated runs with MacDiff 4.2.5 software (Petschick, 2010). The percentages of kaolinite and chlorite were determined by deconvolution of the $d(002)_{kaolinite}$ and $d(004)_{chlorite}$ peak areas that appear respectively at 3.57 and 3.52 Å and using the 7.1 Å peak area common to both minerals. Beyond the evaluation of the absolute proportions of the clay minerals, the aim was to identify their relative fluctuations through the sections.

Measurement of the relative proportions of smectite and illite layers in the R0 mixed layers were performed on the diffractograms, following two methods: the procedure of Moore and Reynolds (2009) and the determination of the saddle Index after Inoue et al. (1989). In most cases, the procedure of Moore and Reynolds was performed on reflections 001/002 and 002/003. However, the presence of illite at 10 Å stretches the 001/002 reflection and modifies the true position of 001/002. In this case, estimation of the smectite layers was determined only using the reflection 002/003.

3.3. Correlation of the studied sites: $\delta^{13}C_{carb}$ isotopic events

We have used global and local carbon-isotope events previously recognised in the Campanian to correlate sections and boreholes. During the Campanian, seven isotopic events have been identified.

- The Santonian–Campanian Boundary Event (SCBE), consisting of a global positive shift of $\delta^{13}C_{carb}$, with a varying amplitude of 0.3‰ to 2.9‰ (Jarvis et al., 2002; Gale et al., 2008; Wendler, 2013; Thibault et al., 2016b; Dubicka et al., 2017), has been widely recognised in successions throughout the Boreal, Tethyan, North Pacific and Central Atlantic realms (Table 2, Event 1). This event coincides with the C34/C33r chron boundary and the Highest Occurrence (HO) of the crinoid *Marsupites testudinarius*, both defining the Santonian–Campanian boundary (Italy, Gubbio – la Bottaccione, Premoli Silva and Sliter, 1994; Texas, Waxahachie Dam Spillway, Gale et al., 2008; Poland Bocieniec, Dubicka et al., 2017).
- The *papillosa* Zone Event (PZE) is a positive excursion of ~0.2‰ coincident with a medium-term $\delta^{13}C$ maximum, occurring in the mid-Lower Campanian *papillosa* zone at Lägerdorf and in the uppermost *Globotruncana elevata* zone (Chron 33r/33n boundary) on the Bottaccione section. Its stratigraphic significance still needs to be tested by additional high-resolution data sets (Thibault et al., 2016b; Sabatino et al., 2018; Table 2, Event 2).
- The Mid-Campanian Event (MCE), first described by Jarvis et al. (2002) on the $\delta^{13}C_{carb}$ curves of El Kef (Tethyan realm, Tunisia), Bidart (North Atlantic realm, France) and Trunch (Boreal realm, England, Jenkyns et al., 1994), is defined by a positive excursion of 0.3‰ occurring near the base of *Globotruncana ventricosa* planktonic foraminifera zone and the base of the upper Campanian (Table 2, Event 3). At Tercis-les-Bains, this event occurs at the base of chron C33n, comprising the Lowest Occurrence (LO) of *Rucinolithus magnus* and *Uniplanarius gothicus* nannofossils. This event has been recognised at a larger scale by Perdiou et al. (2016) in the North Sea.
- The Conica Event (CE; Perdiou et al., 2016) is a small negative excursion of $\delta^{13}C_{carb}$ of ~0.4‰, occurring at the base of the *conica-senior* macrofossil zone, in the Boreal and North Atlantic realms (Table 2, Event 4).
- The Late Campanian Event (LCE) is a global event, identified in the Tethyan, Boreal, Central Pacific, Indian Ocean and North Atlantic realms (Jarvis et al., 2002, 2006; Voigt et al., 2010, 2012; Thibault et al., 2012b; Sabatino et al., 2018). It consists of a marked negative excursion of $\delta^{13}C_{carb}$ with an amplitude varying between 0.3‰ and 1.3‰. It is located within the middle of chron C33n (Table 2, Event 5). This event occurs within (Gubbio, Voigt et al., 2012; Sabatino et al., 2018) and/or immediately above (El Kef, Jarvis et al., 2002; Tercis-les-Bains, Voigt et al., 2012, Chenot et al., 2016) the *Radotruncana calcarata* planktonic foraminifera zone (UC15 d-e nannofossil zone) in the Tethyan realm and in the mid-*Belemnitella mucronata* macrofossil zone in the Boreal realm. Perdiou et al. (2016) identified two steps in this isotopic event, called the pre-LCE and the main-LCE, which coincide with an increase of illite, kaolinite and

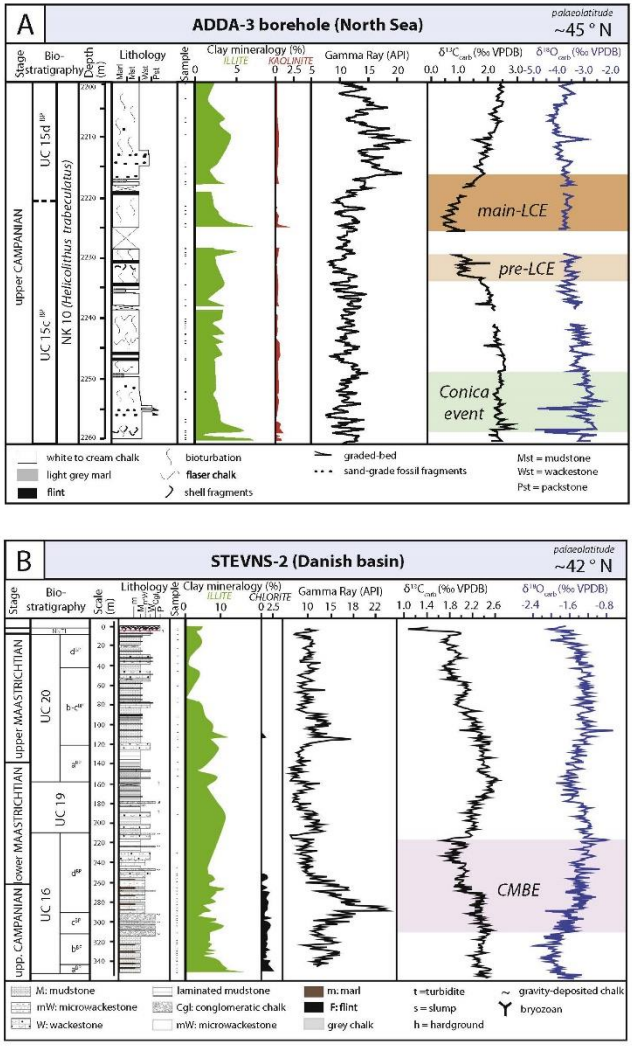


Fig. 2. Stratigraphy and clay mineralogy of the Campanian–Maastrichtian in northern boreholes. (A) Clay mineralogical data (this study) of the Adda-3 borehole compared to the gamma-ray and carbon- and oxygen-isotopic data (Perdiou et al., 2016). (B) Clay mineralogical data (this study) from Stevns-2 borehole compared to gamma-ray and carbon- and oxygen- isotopic data (Boussaha et al., 2016).

296

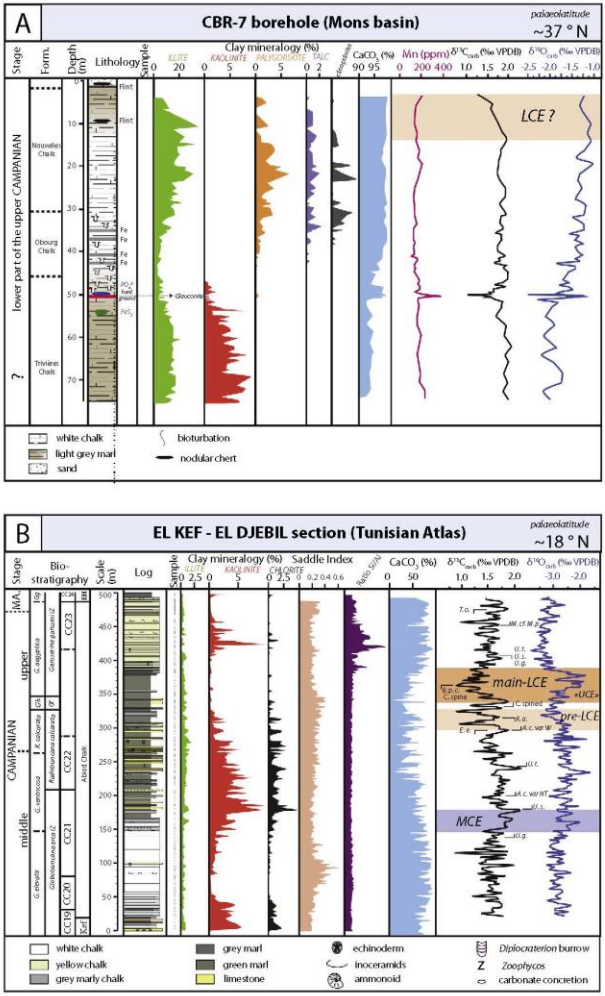


Fig. 3. Stratigraphy and clay mineralogy of the Campanian in the Mons basin, Belgium and Campanian–Maastrichtian at El Kef, Tunisia. (A) Clay mineralogical data from the Cbr-7 borehole and carbonate content (this study) compared to carbon- and oxygen-isotope data and manganese contents (ppm) (Richard et al., 2005). (B) Clay mineralogical data from the El Kef – El Djebil section (this study), compared to carbon- and oxygen- isotopic data (Jarvis et al., 2002), carbonate content and Si/Al ratio (Mabrouk El Asmi, 2014). The foraminiferal biostratigraphic data of El Kef – El Djebil section are established from the lithostratigraphic comparison with Kalaat Senan section (see Jarvis et al., 2002), while the calcareous nannofossil biostratigraphic data have been performed on the El Kef – El Djebil samples.
G. aegyptica = *Globotruncana aegyptica*; *G. elevata* = *Globotruncanita elevata*; *G. f.* = *Globotruncana falsostuarti*; *G. h.* = *Globotruncanella havanensis*; *G. g.* = *Gansserina gansseri*; *G. venticosa* = *Globotruncana venticosa*; *R. calcarata* = *Radotruncana calcarata*.
A. c. var. NT = *Arkhangelskiella cymbiformis var. NT*; *A. c. var. W* = *Arkhangelskiella cymbiformis var. W*; *B. p. c.* = *Broinsonia parca constricta*; C. spine = curved spine nannolith; *E. e.* = *Eiffellithus eximius*; *M. cf. M. p.* = *Micula cf. M. premolisitva*; *R. a.* = *Reinhardtites anthophorus*; *T. o.* = *Tranolithus orionatus*; *U. g.* = *Uniplanarius gothicus*; *U. s.* = *Uniplanarius sissinghii*; *U. t.* = *Uniplanarius trifidius*.

chlorite in the Aquitaine basin (Chenot et al., 2016) and illite in the Paris basin (Deconinck et al., 2005).

- The Epsilon event (EE or C1-) was defined by Thibault et al. (2012a) as a negative excursion of ~0.25‰, followed by a positive shift of 0.2‰ and a second negative excursion of 0.1‰, which imparts to this event a sharp resemblance to the Greek letter ε. The event

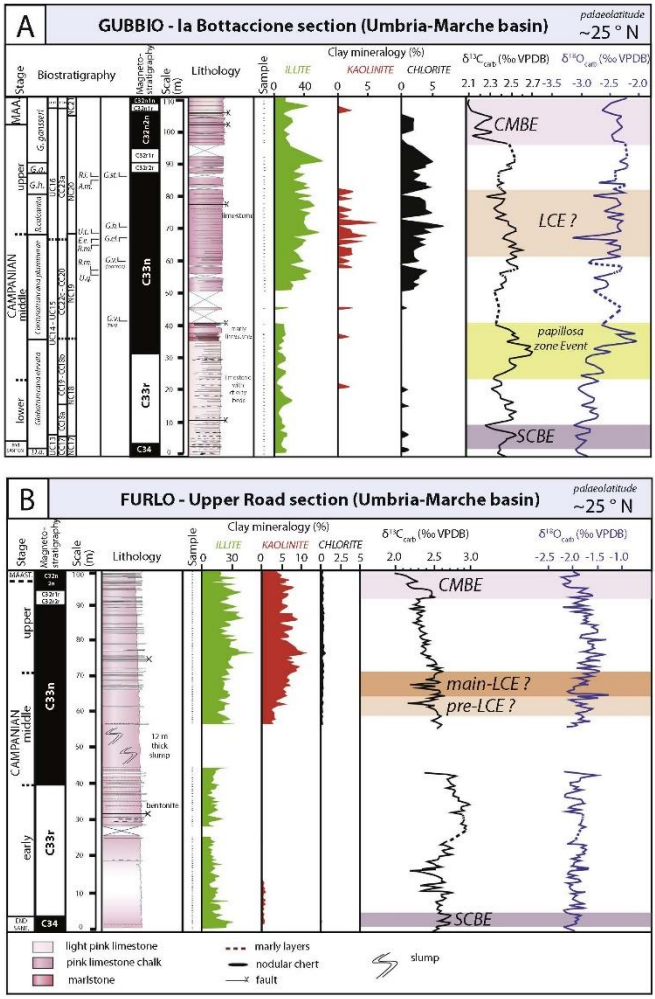


Fig. 4. Stratigraphy and clay mineralogy of the Campanian in the Umbria-Marche basin, Italy. Clay mineralogical data (this study) compared to carbon- and oxygen- data (this study) from (A) Gubbio – la Bottaccione and (B) Furlo – Upper Road sections. Magnetostratigraphy of Gubbio – la Bottaccione from Lowrie and Alvarez (1977); Furlo – Upper Road from Alvarez and Lowrie (1984). Gubbio biostratigraphic data from Coccioni and Premoli Silva (2015).
A. m. = Archaeoglobigerina minimus; D. a. = Dicarinella asymetrica; F. e. = Fiffellithus eximius; G. a. = Globotruncana aegyptica; G. e. = Globotruncanita elevata; G. h. = Globotruncanella havanensis; G. gansseri = Gansserina gansseri; G. st. = Globotruncanita stuarti; G. v. = Globotruncana venricosa; R. l. = Reinhardtites levis; R. m. = Rucinolithus magnus; U. g. = Uniplanarius gothicus; U. t. = Uniplanarius trifidus.

Table 1
Peak positions used for the recognition of clay minerals (> 2 μm) of the insoluble residue.

Mineral	Peak position (°d)
IS R0 assimilated to "Smectitic minerals"	17
Illite	10
Palygorskite	10.5
Talc	9.25
Kaolinite	7.1/3.57
Chlorite	7.1/3.54

occurs slightly above the HO of *Eiffellithus eximius* in the Boreal, Tethyan and North Atlantic realms (Table 2, Event 6).

- The Campanian–Maastrichtian Boundary Event (CMBE, Voigt et al., 2010, 2012) is a global negative event with an amplitude ranging from 0.3‰ to 1‰, occurring in the reverse chron C32n2n, and identified in many sedimentary basins from the Tethyan to Pacific realms (Table 2, Event 7). This isotopic event was divided into three steps by Thibault et al. (2012a): CMBa (negative excursion of 0.6‰); CMBb (positive excursion of 0.2‰); CMBc (negative excursion of 0.4‰). The definition of the CMBE by Voigt et al. (2012) is different as it comprises the whole long-term decrease in carbon isotopes ranging from the middle of chron C32n2n up to the lower half of chron C31r and is further described by 5 distinct small positive peaks that are superimposed on the long-term trend (CMBE1 to CMBE5).

3.4. Calcareous nannofossils biostratigraphy

The El Kef – El Djebil section constitutes one of the reference isotopic curves for the Campanian of the Tethys (Jarvis et al., 2002) but so far, no calcareous nannofossils biostratigraphy was available for that section. In this study, we analysed 17 samples from the archive of Jarvis et al. (2002) in order to establish a coarse calcareous nannofossils biostratigraphy that can be directly correlated to the already available isotope curve. Standard smear-slides were prepared following the methodology described in Bown (1998) and the biostratigraphy is based solely on presence/absence of individual taxa observed in crossed nicols at a magnification of ×1000 on a Leica DM750P optical microscope. The CC nannofossil zonation of Sissingh (1977) modified by Perch-Nielsen (1985) and the UC^{TP} (Tethyan Province) zonation of Burnett (1998) have been applied (Fig. 5).

3.5. Calcium carbonate content

Calcimetry was performed on the Gubbio – la Bottaccione and Cbr-7 samples at the Biogéosciences Laboratory, University of Bourgogne Franche-Comté, using a Bernard calcimeter. The samples were treated with hydrochloric acid and the CO_2 released was used to quantifying the percentage of $CaCO_3$. The data are reported on Fig. 3 and Supplementary Data C for the Cbr-7 borehole and in Supplementary Data B for the Gubbio – la Bottaccione section.

4. Results

4.1. Clay mineralogy

The clay fraction of the six studied sites is composed predominantly (often > 80%) of R0 random illite/smectite mixed-layers; hereafter referred to as smectitic minerals (not represented on Figs. 2–4 to emphasise other clay minerals variations; Supplementary Data A, B, C, D, E, F). This result was expected, since Upper Cretaceous sediments are characterised by an abundance of these minerals, considered to be the background of the clay sedimentation (Deconinck and Chamley, 1995; Deconinck et al., 2005; Jeans, 2006; Chenot et al., 2016). Other clay minerals, occurring in significant proportions, include illite, chlorite, kaolinite and palygorskite.

4.1.1. Stevns-2 and Adda-3 boreholes

Illite (< 10% of the clay fraction) occurs in most samples from the Stevns-2 borehole. Traces of chlorite (< 2%) are recorded between 349.9 and 251.7 m depth corresponding to beds of alternating chalk-marl and higher gamma-ray values of the upper Campanian; this interval is associated with a warm optimum preceding the early Maastrichtian cooling (Thibault et al., 2016a; Boussaha et al., 2017). Chlorite is absent above the Campanian–Maastrichtian boundary (Fig. 2; Supplementary Data D). The clay minerals assemblage of the Adda-3 borehole includes traces of illite and traces of kaolinite in all samples (Fig. 2; Supplementary Data E). Based on the methods of Moore and Reynolds (2009) and Inoue et al. (1989), estimation of the smectite layers in the IS R0 comprises between 50 and 80% in the Stevns-2 borehole (Supplementary Data D) and between 85 and 95% in the Adda-3 borehole (Supplementary Data E). The evolution of the percentage does not show any trend.

4.1.2. Cbr-7 borehole

According calcium carbonate content data, the percentage of the clay fraction is estimated to range between 5% from 75 to ~40 m depth to < 3% from ~40 m to the top of the core (Fig. 3; Supplementary Data C).

In the Trivières Chalk, at the base of the core, beside smectitic minerals, the clay assemblages consist of 20% illite, with small quantities of kaolinite that decrease from the base to the top of the formation (from < 10% to traces). Kaolinite disappears in the overlying Obourg Chalk, while illite occurs in small proportions in this formation, together with traces of fibrous clays (palygorskite), clinoptilolite and talc. The Nouvelles Chalk is characterised by increasing proportions of illite with varying quantities of fibrous clays, clinoptilolite and talc (Fig. 3).

To estimate the percentage of smectite layers in the IS R0, the method of Moore and Reynolds (2009) could not be performed on the Cbr-7 borehole diffractograms because reflections 001/002 and 002/003 are poorly expressed. However, the method of Inoue et al. (1989) shows an evolution of the Saddle Index similar to the trend of illite. First, from 80 to 45 m depth, the saddle index displays a decreasing trend from 0.7 to 0.3, which means an increase of smectite layers in the IS R0 (from ~60 to ~80%). In a second part, the saddle index records an increasing trend between 45 and 10 m depth from 0.3 to 1, interrupted by highest values around 35 m, corresponding to smectite layers ranging from ~80 to ~50%. At the top of the borehole, from 7 to 3 m depth, the saddle index displays the lowest values around 0.5, equivalent to about 70% of smectite layers (Supplementary Data C).

4.1.3. Gubbio – la Bottaccione and Furlo – Upper Road sections

In the Gubbio – la Bottaccione section, from the base to 45 m, beside abundant smectitic minerals, the clay fraction consists of illite (10%) with occasional traces of kaolinite and chlorite (Fig. 4; Supplementary Data B), while from 50 to 70 m, kaolinite and chlorite occur systematically and increase up to maxima of > 5% along with abundant illite (50%). In the uppermost part of the section, the proportions of kaolinite and chlorite decrease and kaolinite essentially disappears from 80 m upwards. From the base to 50 m, the percentage of smectite layers in the IS R0 is estimated to ~70%, whereas from 50 to 80 m, it decreases until ~50%. From 80 m to the top of the section, smectite layers increase again to ~65% (Supplementary Data B).

From the base of the Furlo section to 44 m, the percentage of illite is around 10% with traces of kaolinite (Fig. 4; Supplementary Data A). From 57 m, kaolinite increases significantly, rising upwards to > 10% at 75 m, together with more abundant illite and traces of chlorite. Interestingly, the onset of this major mineralogical change coincides with the appearance of turbidites above a 12 m-thick slump. The percentage of smectite layers in the IS R0 follows an opposite trend compared to illite until 80 m: from the base of the section to 44 m the highest

Table 2
Synthesis of carbon isotope events recognised in the Campanian.

Isotopic event	Definition in the literature	Geographic record	Subdivision of isotopic event	Definition in the literature
7 - CMBE Campanian-Maastrichtian Boundary event	Global event. Negative excursion with high variability of amplitude ~ −1‰ to ~ −0.3‰ occurring in the reverse chron C32n2n	Indian Ocean Realm (ODP 762C borehole - Thibault et al., 2012b), Tethyan Realm (Gubbio-la Contessa section - Thibault et al., 2015; Sabatino et al., 2018), Boreal Realm (Lägerdorf Kronsmmor Hemmor section - Voigt et al., 2010; Stevns-1 borehole, Bandal section - Thibault et al., 2012a, Stevns-2 borehole - Boussaha et al., 2016, Tranch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002; Jarvis, 2006), Central Pacific Realm (DSDP 305 borehole - Voigt et al., 2010; ODP 1210B borehole - Jung et al., 2012), South Atlantic Realm (DSDP 525A borehole - Li and Keller, 1998, ODP 690C borehole - Friedrich et al., 2009) and North Atlantic Realm (Tercis-les-Baine section - Thibault et al., 2012a; Voigt et al., 2012)	CMBe (Thibault et al., 2012b) CMBi (Thibault et al., 2012a) CMBa (Thibault et al., 2012a)	Third step of the CMBE, characterised by a negative excursion ~ −0.4‰ Second step of the CMBE, characterised by a positive excursion ~ +0.2‰ First step of the CMBE, characterised by a negative excursion ~ −0.6‰
6 - C1 -Pgelion event	Negative excursion of ~ −0.25‰ amplitude, followed by a positive rebound, and a second negative excursion of ~ −0.1‰. "characteristic symmetrical shape of a Greek e letter and lies slightly above the HO of *E. cannula* (Thibault et al., 2012a)"	Boreal Realm (Stevns-1 borehole- Thibault et al., 2012a; Kristianstad section - Thibault et al., 2012a, Stevns-2 borehole - Boussaha et al., 2016) - North Atlantic Realm (Tercis-les-Baine section - Thibault et al., 2012a), Tethyan Realm (Gubbio composite section - Thibault et al., 2015)		
5 - LCE Late Campanian event	Global event. Negative excursion of variable amplitude comprises between ~ −1.0‰ and ~ −0.3‰. The highest amplitude is recorded in the Boreal Realm. This event occurs in the middle of chron C33n	Tethyan Realm (Poigny borehole - Chenot et al., 2016; Gubbio-la Contessa section - Voigt et al., 2012; Gubbio-la Bottaccione section - Sprovieri et al., 2013; Sabatino et al., 2018; El Kef section - Jarvis et al., 2002), Boreal Realm (Tranch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002, 2006; Lägerdorf Kronsmmor Hemmor section, Voigt et al., 2010; ADDA-3 borehole - Perdiou et al., 2016), Central Pacific (ODP 1210B borehole - Jung et al., 2012), Indian Ocean (ODP 762C borehole - Thibault et al., 2012b), North Central Pacific (Marshalls Islands - Jenkyns et al., 1995), North Atlantic Realm (Tercis-les-Baine section - Thibault et al., 2012a, Voigt et al., 2012)	Main-LCE (Perdiou et al., 2016) Pre-LCE (Perdiou et al., 2016)	Second step of the LCE, characterised by a large negative excursion ~ −1.5‰ associated to a decrease of detrital input in the Tercis-les-Baine section First step of the LCE, characterised by a negative excursion ~ −0.8‰ associated to an increase of detrital input in the Tercis-les-Baine section and Poigny borehole
4 - Conica event	Slight negative excursion of ~0.4‰, correlated to the base of the conica-senior macrobiozii zone	Boreal Realm (Adda-3 borehole - Perdiou et al., 2016; Tranch borehole - Perdiou et al., 2016; Lägerdorf-Kronsmoor section - Perdiou et al., 2016), North Atlantic Realm (Tercis-les-Baine section - Perdiou et al., 2016)		
3 - MCE Mid Campanian event	Positive excursion ~0.3‰ recorded in west Tethys and southern margin of Tethys, above the LO of Nannoconid? *murcia*, sampling the LO of *gothica* and below the LO of *E. trifidus* at Tercis-les-Baine, occurring in chron C33n	Tethyan Realm (El Kef section - Jarvis et al., 2002), Boreal Realm (Tranch borehole - Jenkyns et al., 1994; Jarvis et al., 2002; Jarvis, 2006), North Atlantic Realm (Tercis-les-Baine section - Jarvis et al., 2002; Blázrt section - Jarvis et al., 2002)		
2- Papillons zone event	Positive excursion of ~0.2‰ coincident with a medium-term $\delta^{13}C$ maximum, occurring in the mid-Lower Campanian papillosa Zone at Lägerdorf and in the uppermost *G. elevata* Zone (Chron 33r/33n boundary) at Bottaccione. This stratigraphic significance will need to be tested in high-resolution data sets	Tethyan Realm (Bottaccione section - Thibault et al., 2016a, 2016b; Sabatino et al., 2018), Boreal Realm (Lägerdorf section - Thibault et al., 2016a, 2016b)		
1 - SCBE Santonian-Campanian Boundary event	Negative excursion of ~ −0.25‰ amplitude, followed by a positive rebound, and a second negative excursion of ~ −0.1‰. "characteristic symmetrical shape of a Greek e letter and lies slightly above the HO of *E. eximius* (Thibault et al., 2012a)"	Tethyan Realm (Gubbio-la Bottaccione section - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2006, Thibault et al., 2016a, 2016b; Sabatino et al., 2018; Fitzeli section - Mellate-Dobrinescu and Bojar, 2010; Bocieniec section - Dubicka et al., 2017), Boreal Realm (Lägerdorf - Schönfeld et al.,	

(*continued on next page*)

Table 2 (*continued*)

Isotopic event	Definition in the literature	Geographic record	Subdivision of isotopic event	Definition in the literature
		1991, Voigt et al., 2010; Trunch borehole - Jenkyns et al., 1994, Jarvis et al., 2002; Jarvis, 2006; Dover section - Kent - Jarvis, 2006; Culver cliff section - Isle of Wight - Jarvis, 2006; Seaford Head - Sussex - Jarvis, 2006, Thibault et al., 2016a, 2016b), Northwest Pacific Realm (Hokkaido section - Takashima et al., 2010), Northeast Pacific Realm (British Columbia section - Zakharov et al., 2013), Central Atlantic Realm (Liu, 2009)		

LO = lowest occurrence; HO = highest occurrence.

percentage of smectite layers is estimated to ~70% and then progressively decreases down to ~50%. However, from 80 m to the top of the section, the percentage of smectite layers in IS R0 seems to increase again up to ~70% (Supplementary Data A).

4.1.4. El Kef – El Djebil section

In the sediments from El Kef – El Djebil section, the evolution of the clay fraction, again dominated by smectitic minerals, is divided into several mineralogical zones (Fig. 3; Supplementary Data F). Traces of illite are recorded in most samples. By contrast, kaolinite and chlorite are more abundant in 3 intervals. In the first interval, from 0 to 60 m, the percentages of kaolinite and chlorite diminish and these minerals disappear upward. In the second interval, from 80 to 330 m, the proportion of kaolinite increases to a maximum of 10% around 180 m, and then decreases progressively to 330 m. Chlorite shows a similar trend, with maximum values of around 5% at 180 m. Interestingly, the highest percentages of chlorite and kaolinite occur at the transition between the lower white chalks and the bioturbated marls. In the third interval, from 410 to 430 m, the proportion of kaolinite again rises up to 10%, along with traces of chlorite, and then falls from 430 to 465 m. However, the values in the third interval must be interpreted with caution, because of the high proportion of Si which distorts the peak area on the diffractogram required for percentage calculation (Si/Al ratio determined by an ICP-AES by Mabrouk El Asmi, 2014; Fig. 3).

4.2. Isotope analyses

4.2.1. Gubbio – la Bottaccione section

Bulk-rock $\delta^{13}C$ values range from about 2.1 to 2.7‰ through the Gubbio – la Bottaccione section (Fig. 4; Supplementary Data B). Three moderate isotopic excursions may be identified. From 1.2–9.5 m, a 0.3‰ positive shift is observed at the Santonian–Campanian transition and the C34/C33r chron boundary. A second positive shift of 0.4‰ starts at 23.8 m and ends at 40.3 m, before the first exposure gap, at the base of the *Contusotruncana plummerae* zone. After increasing from 2.3 to 2.6‰ up to 61 m, $\delta^{13}C$ values decrease down to about 2.4‰ up to 83 m. This decrease mostly occurs in the *Radotruncana calcarata* zone and the upper part of chron C33n. From 95.8 m to the top of the section, the bulk-rock $\delta^{13}C$ values display a decreasing trend of 0.2‰, which coincides with the Campanian–Maastrichtian transition, within the *Gansserina gansseri* zone.

Bulk-rock $\delta^{18}O$ values display an increasing trend from values of about −3.0‰ at the base of the Gubbio – la Bottaccione section, to values of about −2.2‰ around 40 m, and do not show any further trend for the remaining of the section (Fig. 4; Supplementary Data B).

4.2.2. Furlo – Upper Road section

Bulk-rock $\delta^{13}C$ values range from about 2.0 to 2.9‰ in the Furlo – Upper Road section (Fig. 4; Supplementary Data A). Between 1.3 and 5.9 m, a first two-step positive excursion of 0.4‰ coincides with the C34/C33r chron boundary and the Santonian–Campanian transition. This excursion is followed by a negative excursion of about 0.4‰ with $\delta^{13}C$ values reaching 2.2‰ at 17 m. An increase in $\delta^{13}C$ values is then recorded, with maximum values of about 2.9‰ at about 30 m. From about 30 m to 44 m, the data show an overall decreasing trend from values of about 2.9‰ to values of about 2.6‰, with one sample at the top of the interval displaying a value of 2.4‰. It can be noted that this interval coincides with the first occurrence of turbidites.

Above the 12 m-thick slump in the middle part of the studied section, bulk-rock $\delta^{13}C$ data decrease from values of 2.6‰ at 56.7 m to values on average 2.3‰ at 92 m. This trend is interrupted by a two-step negative excursion of 0.5‰, from 57.7 to 65.5 m, and from 65.5 to 72.5 m, occurring in the middle of chron C33n. Above 92 m, following a small positive excursion of about 0.2‰, $\delta^{13}C$ values decrease again upwards, from $\delta^{13}C$ values of 2.5‰ at 93 m, and down to minimum values of 2‰ at the top of the section. The onset of this decrease

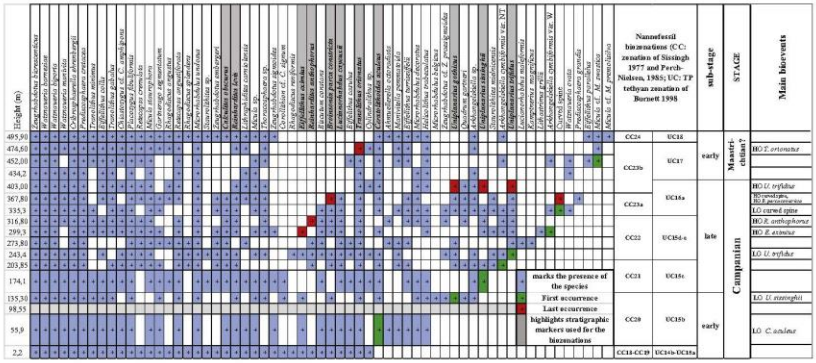


Fig. 5. Occurrence of selected calcareous nannofossils taxa in El Kef – El Djebil section.

coincides with the C33n1r/C32n2n chron boundary.

The $\delta^{18}O$ values remain quite stable in the lower part of the section, from the base to 44 m, with values around −2‰ on average (Fig. 4; Supplementary Data A). In the upper part of the section, they display a slight increase, from values of about −2‰ to values of about −1.5‰ around 80 m, before decreasing again to about −2‰ at the top of the section.

4.3. Nannofossils bioevents and biozonation of El Kef

A total of 17 samples of the El Kef section were studied here. Sample 81 (98.55 m) was barren, but the remainder of the samples yielded numerous late Cretaceous specimens. In total 61 individual calcareous nannofossil species were recognised in this study, a number which is rather low for the Campanian as this stage is characterised by the highest species richness of the whole Mesozoic (Bown et al., 2004). The low diversity recorded in El Kef section is likely the result of the preservation of the assemblage that is at best moderate. *Watznaueria barnesiae*, *Cribrosphaerella ehrenbergii*, *Prediscosphaera cretacea* and *Zeugrhabdotus bicrescenticus* are common.

The studied samples belong to the interval from zone CC18-CC19 to CC24 of Sissingh (1977) and UC14a^{TP}-UC15b^{TP} to UC18 of Burnett (1998) due to the presence of *Broinsonia parca constricta* in the first sample (K1, 2.2 m) and the HO of *Tranolithus orionatus* in sample K447 (474.6 m). According to this applied biozonation, the age of the studied interval should range from the late early Campanian to early Maastrichtian. However, the inconsistency in the order of last occurrences recorded in the upper part of the section with respect to global schemes as well as with respect to other stratigraphic considerations, suggests that the zonations are hardly applicable to the section and that the whole studied succession remains restricted to the Campanian only (see Discussion). A summary of the main results is provided in Fig. 5 (range chart with zonation and bioevents).

5. Discussion

5.1. Influence of diagenesis

A prerequisite for the use of clay minerals for palaeoenvironmental reconstructions is that they should mainly have a detrital origin. Smectitic minerals, which are the background of clay sedimentation in most latest Cretaceous open marine environments, are very sensitive to burial diagenesis. Illitization processes start when the temperature reaches about 60 °C, (Kübler and Jaboyedoff, 2000; Kübler and Goy-Eggenberger, 2001) and IS R0 are progressively transformed into I/S R1, then R3, and finally into illite (Środoń et al., 2009). In each studied section, the illitization process is considered as subsidiary because of the high abundance of IS R0 throughout the successions (Supplementary Data A, B, C, D, E, F; Delissanti et al., 2010). In addition, low T_{max} values, comprised between 402° and 433 °C, have been determined in previous studies for the "Bonarelli level" (OAE 2) of the Furlo section (Scaglia Rossa Formation), that corresponds to the immature zone of the organic matter, thereby suggesting negligible burial diagenesis consistent with persistence of IS R0 (Mort et al., 2007; Delissanti et al., 2010).

The $\delta^{13}C$ values of sediments from the Gubbio – la Bottaccione and Furlo – Upper Road sections comprised between 2.0 and 3.0‰, match $\delta^{13}C$ values typically observed in latest Cretaceous marine sediments of the Boreal and Tethyan realms (Jenkyns et al., 1994; Jarvis et al., 2002; Voigt et al., 2012; Figs. 6, 7). A cross-plot between $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values

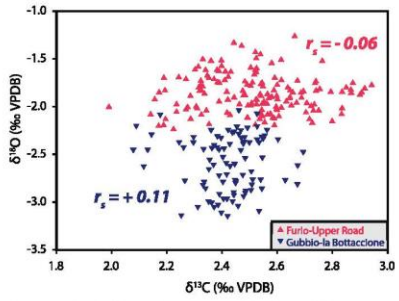


Fig. 6. Cross-plot of carbon- and oxygen-isotope bulk-rock data of the Gubbio – la Bottaccione and Furlo – Upper Road sections.

shows close agreement for carbon between Furlo and Gubbio but a difference in oxygen, with samples from Gubbio presenting lower values. A Spearman's coefficient was computed for each dataset to test the existence of a correlation within the data of each section. This method was chosen because of the non-linear nature of the relationship between the two variables, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ (Chenot et al., 2016). A value of 1 indicates a perfect correlation, a value of −1 a perfect anti-correlation, while 0 indicates an absence of correlation. The two datasets generate Spearman's coefficients of $r_s = -0.66$ for Furlo and $r_s = +0.11$ for Gubbio (Fig. 6), pointing to an absence of a significant correlation between $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values within each dataset.

The isotope data do not exhibit any inverted J curve in $\delta^{13}C$–$\delta^{18}O$ space that could reflect diagenesis involving fluid–rock interactions in addition to physical mixture of different diagenetic mineral phases (e.g. Bishop et al., 2014). This supports an absence of extensive diagenesis affecting both isotopic systems, and argues in favour of a preservation of $\delta^{13}C$ values. By contrast, the markedly lower $\delta^{18}O$ values recorded at Gubbio, which presents a deeper depositional environment compared to Furlo, likely indicate an impact of diagenesis on oxygen isotopes, although probably limited considering that the values fall within the range of shallow buried pelagic carbonate successions of comparable age elsewhere (e.g. Voigt et al., 2010; Fig. 7).

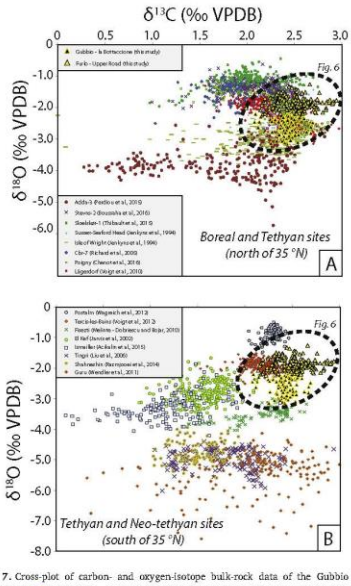


Fig. 7. Cross-plot of carbon- and oxygen-isotope bulk-rock data of the Gubbio – la Bottaccione (▲) and Furlo – Upper Road (△) sections compared with isotopic data from several sites in the Tethyan Realm (A) to the north of 35°N and (B) to the south of 35°N (Açikalin et al., 2015; Li et al., 2006; Wagreich et al., 2012; Wendler et al., 2011).

5.2. Identification and redefinition of carbon-isotopic events

In order to correlate the studied sections and boreholes, we used seven carbon-isotopic events, namely the: (1) Santonian–Campanian Boundary Event; (2) *papillosa* Zone Event; (3) Mid-Campanian Event; (4) Conica Event; (5) Late Campanian Event; (6) Epsilon Event and (7) Campanian–Maastrichtian Boundary Event, described in Section 3.3 (Fig. 8; Table 2).

5.2.1. Identifications of carbon-isotopic events in the Gubbio – La Bottaccione and Furlo – Upper Road sections

A 0.4‰ positive shift in the basal Gubbio – la Bottaccione section (between 1.2 and 9.5 m) and a two-step positive carbon-isotopic excursion of 0.4‰, recorded on the Furlo – Upper Road section (between 1.3 and 5.9 m), coincide with the Santonian–Campanian transition and the C34/C33r chron boundary respectively and are therefore attributed to the SCBE (Figs. 4, 8).

A sharp increase of 0.4‰ in the $\delta^{13}C$ curve identified within the mid-Lower Campanian in the Gubbio – la Bottaccione section, starting at the base of the chron C33n and ending at the base of the *Contusotruncana plummerae* zone, is assigned to the *papillosa* Zone Event (cf. Thibault et al., 2016b; Sabatino et al., 2018). This excursion is not visible in the Furlo – Upper Road section profile where it may be obscured or missing due to the slump interval (Figs. 4, 8).

The MCE has been previously well-defined on the Bottaccione section, occurring above the LOs of *Rucinolithus magnus* and *Uniplanarius gothicus*, but is not recorded on the isotopic curve of this study, maybe because of the low amplitude of this isotopic event, around 0.2‰ (Thibault et al., 2016b; Sabatino et al., 2018).

The LCE is well defined in the Gubbio – la Contessa section (Voigt et al., 2012) and in the Gubbio – la Bottaccione section (Sabatino et al., 2018; Figs. 4, 8) with an amplitude of around 0.4‰. However, in this study, the LCE seems to be poorly expressed on our Gubbio – la Bottacione profile, likely because of the occurrence of several gaps in the sedimentary record of this section. However, the decreasing trend of 0.25‰ from 61 to 83 m identified in the la Bottaccione section in the upper part of the chron C33n, including the *Radotruncana calcarata* zone (Figs. 4, 8), is tentatively associated to the target horizon where the LCE could be expected. In the Furlo – Upper Road section, the two-step negative excursion of 0.5‰, above the 12 m-thick slump and occurring in chron C33n may be ascribed to the pre-LCE and main-LCE (Figs. 4, 8).

The onset of the CMBE is well represented in both the Gubbio – la Bottaccione (starting at 98.5 m) and Furlo – Upper Road (starting at 94.1 m) sections (Figs. 4, 8).

5.2.2. Identification and attribution of carbon-isotope events from other sections

5.2.2.1. El Kef – El Djebil section. The calcareous nannofossil record of the upper part of the El Kef section (335 to 496 m) is difficult to interpret. Voigt et al., 2012, Fig. 6) documented a consistent succession of closely spaced nannofossil HOs that occur in the Lower Maastrichtian at Gubbio and Lägerdorf-Kronsmoor-Hemmoor, all within the upper part (their intervals 3–5) of the CMBE: *U. trifidus*, *B. parca constricta*, *T. orionatus*. The consecutive datum levels lie on a marked falling trend in the $\delta^{13}C$ curve, which precedes a sharp rise in values toward the Mid-Maastrichtian Event (MME), above. The same succession of nannofossil disappearances at El Kef are spread through > 100 m of the Ncham Chalk, largely within an interval of relatively high $\delta^{13}C$ values (Figs. 3, 8) above the negative excursion defining the LCE.

The HO of *U. trifidus* has been recently considered as the best nannofossil marker for the Campanian/Maastrichtian boundary and was used to subdivide UC zone 16 into subzones UC16a^{TP} and UC16b^{TP}

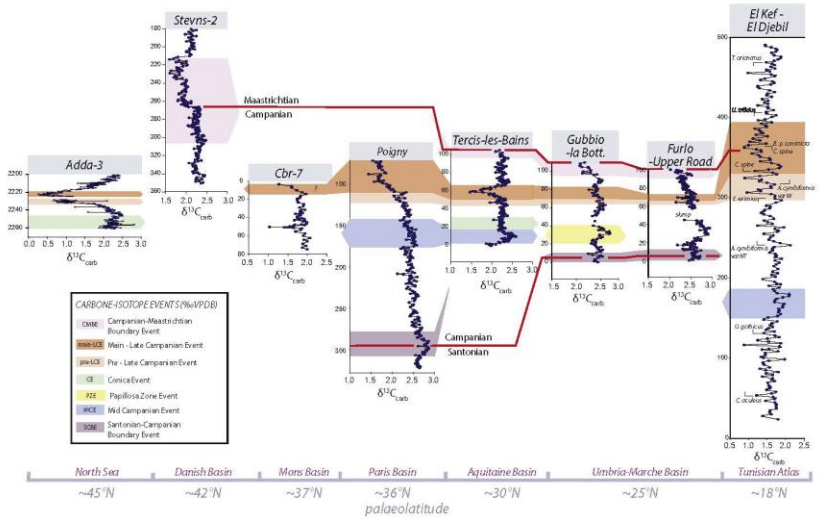


Fig. 8. Correlation of the $\delta^{13}C$ profiles across the Campanian between Adda-3 (Perdiou et al., 2016), Stevns-2 (Boussaha et al., 2016), Cbr-7 (Richard et al., 2005), Poigny borehole (Chenot et al., 2016), Tercis-les-Bains section (Voigt et al., 2012), Gubbio – la Bottaccione section (this study), Furlo – Upper Road section (this study) and El Kef – El Djebil section (Jarvis et al., 2002).

(Thibault, 2016). The HO of *U. trifidus* at 403 m would thus suggest that this boundary lies close to that stratigraphic height, and that the negative excursion recorded between 339 and 390 m corresponds to the CMBE, not the LCE. However, the HO of *B. parca constricta*, which marks the top of UC18 and should thus be recorded higher up at El Kef was found here below the HO of *U. trifidus*. Moreover, a narrow range of the curved spine nannolith at El Kef, straddling the negative excursion, contradicts other nannofossil results and the identification of this excursion as the CMBE. Indeed, the HO of the curved spine is generally restricted to the late Campanian, and correlates to the top of the LCE (Thibault et al., 2012a; Thibault, 2016; Razmjooei et al., 2017). It is therefore possible that the HOs of *B. parca constricta* and *U. trifidus*, which are nearly identical between El Kef (this study) and Kalaat Senan (Robaszynski et al., 2000) are recorded in the region of the Kasserine Island much earlier than in the rest of the Tethys due to local environmental conditions.

The negative $\delta^{13}C$ excursion between 339 and 390 m at El Kef lies in the upper part of the Akhdar Marl Member sensu Jarvis et al. (2002). Robaszynski et al. (2000) recorded the Upper Campanian ammonite *Nostoceras* (*Nostoceras*) *hyatti* above this in the lowest part of the overlying Ncham Chalk Member. The index ammonite taxon *Nostoceras* (*Bostrychoceras*) *polyplocum* ranges through the lower part of the Akhdar Marl, overlapping with the base of the *G. calcarata* foraminifera Zone, above. The negative $\delta^{13}C$ excursion occurs above the top of the *G. calcarata* Zone and below the base *N. hyatti*. This stratigraphic relationship between the excursion and the macrofossil datum levels is essentially identical to that recorded for the Late Campanian Event (LCE) in the Tercis-les-Bains GSSP by Voigt et al. (2012), and is well below the base of the CMBE. These data support the original interpretation of Jarvis et al. (2002) that the negative $\delta^{13}C$ excursion at El Kef is the LCE not the CMBE.

The planktonic foraminifera biostratigraphy is not definitive: *G. gansseri* occurs very infrequently at its lowest occurrence at Kalaat Senan (Robaszynski et al., 2000, Figs. 3, 8), and is only recorded consistently in the boundary interval between the Akhdar and Ncham Members ('Gorbeuj Member' of Robaszynski et al., 2000). The first consistent occurrence correlates to above the negative excursion at El Kef (Jarvis et al., 2002, Fig. 2). Unfortunately, *G. gansseri* was not identified in the low-resolution foraminifera study of El Kef (El Djebil) by De Cabrera (in Jarvis et al., 2002).

Finally, attributing the main negative excursion at El Kef to the CMBE rather than the LCE would necessitate major changes in sedimentation rate within the section that are not supported by coincident lithological variation, and/or challenges the stratigraphic completeness of the logged succession. In conclusion, we retain here the original carbon isotope event assignments of Jarvis et al. (2002), while acknowledging the challenges of the stratigraphy that warrant further study.

5.2.2.2. Cbr-7 borehole. The short 1‰ negative excursion of $\delta^{13}C$ measured by Richard et al. (2005) in the Cbr-7 borehole (Figs. 3, 8) was not ascribed to any recognised isotopic event. The Mn peak observed in this borehole corresponds to a glauconite-bearing hardground, which points to the existence of a condensed interval and/or hiatus, consistent with Mn accumulation. In this case, the 1‰ excursion recorded in $\delta^{13}C$ values may correspond to the LCE, according to its occurrence within the lower part of the upper Campanian.

However, the hardground at the summit of the Trivières Chalk occurs in the basal *Belemnitella mucronata* zone (Robaszynski et al., 2001; Richard et al., 2005), i.e. very close to the base of the Upper Campanian as calibrated in NW Europe. Interestingly, a succession of hardgrounds occurs at a very similar stratigraphic level in the Trunch borehole of Eastern England, called the Trunch Hardgrounds by Jarvis et al. (2002). The MCE is placed immediately above this condensed interval in the Trunch borehole. If these hardgrounds are equivalent to the Trivières hardground, then the negative $\delta^{13}C$ excursion in the Cbr-7 borehole correlates to the negative excursion immediately below the Trunch Hardgrounds, and the small peak above the negative excursion in Cbr-7 would be the MCE. Decreasing-upward values at the top of Cbr-7 in the Nouvelles Chalk can then be interpreted to represent the lower part of the LCE, which we used in this study for the stratigraphic correlation (Figs. 3, 8).

5.3. Clay minerals origin in the Tethyan realm

The origin of smectitic minerals in oceanic sediments is controversial and has been debated by Chamley (1989) and Thiry (2000). The abundance of these minerals in Cretaceous sediments, especially from cores drilled in the Atlantic Ocean, is interpreted differently by the authors. Smectitic minerals are considered to be detrital in some studies, based on their chemical composition (Al-Fe beidellite), which is similar to smectitic minerals formed in soils, on their REE element profiles, and on their strontium isotope composition (see Chamley, 1989; Chamley et al., 1990). Alternatively, a volcanogenic or early diagenetic origin of smectitic minerals has been proposed based on the common occurrence of the paragenesis smectite opal-CT-clinoptilolite (Pomerol and Aubry, 1977; Christidis, 1995; Madsen and Stemmerik, 2010). The controversy also arises from the coeval occurrence of smectite-poor continental successions and smectite-rich marine sediments. This paradox has been tentatively explained by the massive neoformation of smectitic minerals in oceanic basins or by the transformation of detrital clay particles into smectitic minerals (Thiry and Jacquin, 1993). Other authors have suggested that differential settling processes are responsible for the smectitic minerals enrichment in (hemi-) pelagic environments (Chamley, 1989).

In the clay fraction of the Upper Cretaceous Chalk, it is now clear that the smectitic minerals correspond to a mixture of detrital I/S, authigenic lathed smectitic minerals preferentially formed in slowly deposited sediments, and smectitic minerals deriving from the submarine weathering of volcanic glass shards (Deconinck and Chamley, 1995; Jeans, 2006). Environmental conditions during the Late Cretaceous favoured dominantly smectitic sedimentation: high sea level; low topographic relief on continental areas; relatively seasonally contrasted humid climate; low sedimentation rates; and recurrent volcanism expressed by the common occurrence of bentonite layers (Chamley et al., 1990; Deconinck and Chamley, 1995).

Chlorite and illite are generally directly reworked from igneous or metamorphic continental basement rocks and are therefore commonly considered to be primary minerals (Chamley, 1989; Weaver, 1989; Ruffell et al., 2002). Consequently, their proportions increase either during tectonic rejuvenation, sea-level fall, or under dry climate when chemical weathering is reduced. By contrast, the pedogenic formation of kaolinite occurs under warm and humid conditions suitable for high rates of chemical weathering (Ruffell et al., 2002). However, this mineral may be also reworked together with primary minerals (e.g. illite, chlorite) from ancient kaolinite-bearing sedimentary rocks (Deconinck and Vanderaveroet, 1995). In that case, kaolinite cannot be used as evidence for the existence of humid climate. Coupling or decoupling in the variation of primary minerals and of kaolinite, however, may help differentiate between pedogenic vs. reworked origins, thereby indicating the reliability of kaolinite as a palaeoclimate indicator.

An important feature that is highlighted by clay mineral assemblages of the studied sections is the absence of significant amounts of kaolinite in the northernmost sections located in the Danish basin and the North Sea (Fig. 9). By contrast, kaolinite occurs in the three sections located south of 30°N (El Kef – El Djebil and Umbria-Marche localities). The two sections located latitudinally in-between, in the Paris and Mons basins, present intermediate characteristics with kaolinite present in the Cbr-7 borehole, but absent in the Poigny borehole. This broad latitudinal zonation may result from a climatic control, as humid/arid conditions are known to impact clay mineral assemblages (Ruffell et al., 2002; Dera et al., 2009). The common occurrence of bauxite reported in the general area of Gubbio, Furlo, and Tercis-les-Bains (Bárdossy and Dercourt, 1990), supports at least a partial pedogenic origin of kaolinite observed in these sections (Fig. 10).

Based on the distribution of kaolinite and bauxite along the palaeolatitudinal transect, climatic zones are proposed in the Tethyan/Boreal realms during the Campanian (Figs. 10, 11). Between 20° and 35°N, the clay fractions are characterised by the occurrence of kaolinite and iron (oxyhydro)oxides (e.g. haematite in the Scaglia-Rossa Formation; Channell et al., 1982), corresponding to intense weathering under warm and humid climate conditions. These climatic conditions are also highlighted by the distribution of Late Cretaceous bauxites which are abundant in southern France and in the Dinarides at palaeolatitudes below 35°N (Charvet, 1978; Bárdossy and Dercourt, 1990; D'Argenio and Mindszenty, 1995; Fig. 10). North of 35°N, clay assemblages are mainly dominated by smectitic minerals and illite (with traces of chlorite and kaolinite), and the absence of bauxite indicates limited chemical weathering, consistent with seasonally contrasted climate.

However, variations in primary mineral proportions (chlorite and illite) mirror those of kaolinite, pointing to the additional presence of reworked kaolinite. A similar co-variation of primary minerals and kaolinite is identified at El Kef, again suggesting the predominance of kaolinite reworked from old rocks that cropped out on nearby emergent landmasses. To our knowledge, no major bauxite deposits are reported for the Upper Cretaceous in that area (Tardy et al., 1991; Monsels, 2016), which was located in an arid zone according to the distribution of vegetation (Otto-Bliesner and Upchurch, 1997; Chumakov, 2004). These observations suggest that kaolinite is dominantly reworked together with primary minerals in all sections south of 30°N. Consequently, clay sedimentation was not solely controlled by climate but involved an additional factor, which could be linked to the tectonic instability of the southern margin of the Tethys, or to the long-term trend of sea-level fall that characterises the Late Cretaceous.

5.4. Diachronous fluctuations of detrital clay minerals with palaeolatitude

A striking feature arising from the overall clay mineralogical results of all studied sections is the earlier occurrence of kaolinite on southern Tethyan margin sites compared to the northern domain (Fig. 9). At El Kef, three intervals of increased detrital minerals (chlorite and kaolinite) are recorded: from the transition between the lower to middle Campanian (within CC19 and the lower part of CC20 nannofossil biozones); from the base of CC21 to the top of the *Radotruncana calcarata* foraminifera zone; and from the base to the top of CC23 (Fig. 3). In the Umbria-Marche basin, the onset of detrital input of clay minerals occurs in youngest sediments dated to the upper part of the middle Campanian (Fig. 4). At Tercis-les-Bains, illite and kaolinite contents increase at the base of the pre-LCE, while a coeval increase of illite is recorded in the Paris Basin (Poigny borehole; Chenot et al., 2016, Fig. 9). Consequently, the studied sections point to a general increase in detrital input during the Campanian that is diachronous, with an earlier onset in the southern sections (El Kef, Furlo, Gubbio) than those immediately to the north (Tercis-les-Bains, Poigny).

In the northernmost sections (Poigny, Adda-3 and Stevns-2), no clear trend is apparent in the abundance of detrital clay minerals, except for Cbr-7 (Fig. 9). At that site, an increase in detrital input is recorded by an increase in illite and talc proportions in the upper part of

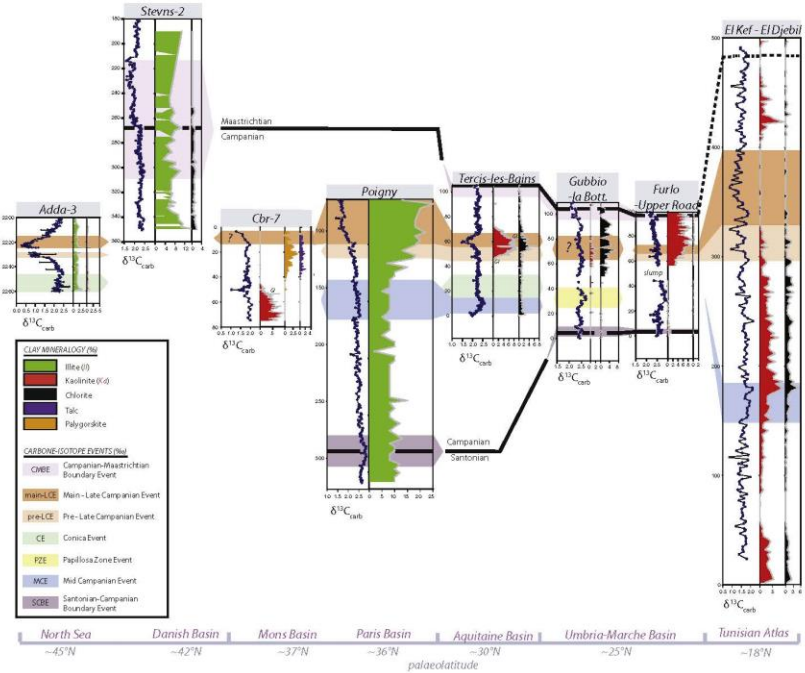


Fig. 9. Comparison of clay mineralogical assemblages of Campanian sediments of the sites studied (smectitic minerals are not represented). Correlation based on carbon-isotope events, along a palaeolatitudal transect from ~20°N to ~40°N. Adda-3 borehole, clay mineralogical data (this study) compared to the carbon- isotopic data (Perdiou et al., 2016); Stevns-2 borehole, clay mineralogical data (this study) compared to carbon- isotopic data (Boussaha et al., 2016); Cbr-7 borehole, clay mineralogical data (this study) compared to carbon- isotopic data (Richard et al., 2005); Poigny borehole, clay mineralogical data compared to carbon- isotopic data (Chenot et al., 2016); Tercis-les-Bains section, clay mineralogical data (Chenot et al., 2016) compared to carbon-isotopic data (Voigt et al., 2012); Gubbio – la Bottaccione, clay mineralogical data compared to carbon- isotopic data (this study); Furlo – upper Road section, clay mineralogical data compared to carbon- isotopic data (this study); El Kef – El Djebil section, clay mineralogical data (this study) compared to carbon – isotopic data (Jarvis et al., 2002).

the borehole. This contrasts with the other sites where the increase in detrital inputs is marked by increasing kaolinite proportions. This difference may result from a different climatic context that is evidenced by the transition from kaolinite-bearing clay fraction at the base of the borehole toward sediments containing palygorskite, suggesting an evolution from relatively humid to more semi-arid conditions. It is however worth noting that a hardground separates the two intervals in Cbr-7, pointing to the existence of a significant hiatus, the duration of which cannot be evaluated because of the lack of biostratigraphic markers. The large uncertainties on the stratigraphic framework preclude further temporal comparison of the depicted increase in detrital inputs with that recorded at the other studied sites (Fig. 9).

5.5. A tectonic versus climatic control of clay sedimentation

Although the long-term sea-level fall recorded during the Late Cretaceous could have contributed to the general increase in detrital inputs depicted here (Haq et al., 1988; Hardenbold et al., 1998; Haq, 2014), their diachronism between sites strongly suggests the existence of additional processes at play.

The Late Cretaceous was characterised by compressive events around the Tethys, linked to the northward motion of Africa toward Eurasia (Kley and Voigt, 2008; Frizon de Lamotte et al., 2011; Jolivet et al., 2016). During the Campanian – Maastrichtian interval, large areas of emerged land and newly created relief in central Europe and in the western Tethyan realm (e.g. southern Carpathians, east-Pyreneans, inverted Mid-Polish Anticline, High-Karst) delivered detrital material to the adjacent sedimentary basins (Charvet, 1978; Willingshofer et al., 2001; Kley and Voigt, 2008; Voigt et al., 2008; Melinte-Dobrinescu and Bojar, 2010; Oms et al., 2016; Figs. 1, 10, 12).

On the southern Tethyan margin, evidence of tectonic instability as early as the earliest Campanian, is suggested by the occurrence of

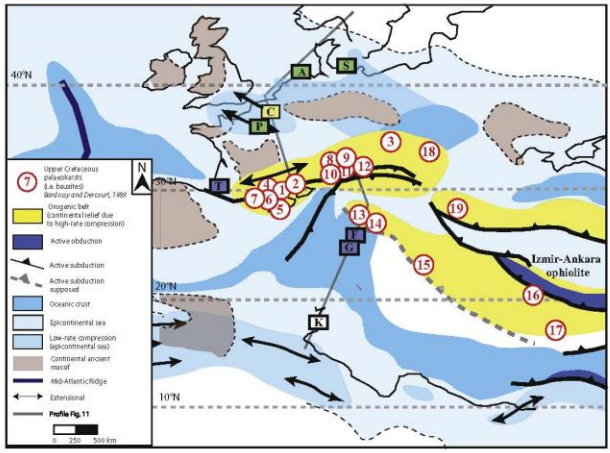


Fig. 10. Geodynamic framework of Campanian Tethyan bauxites and the clay minerals of the studied sections (modified from Bárdossy and Dercourt, 1990; Jolivet et al., 2016). Location of the sites studied: [A] Adda-3 borehole; [C] Cbr-7 borehole; [F] Furlo – Upper Road section; [G] Gubbio – la Bottaccione section; [K] El Kef – El Djebil section; [P] Poigny borehole; [S] Stevns-2 borehole; [T] Tercis-les-Bains section.
Name of the Campanian bauxites localities: (1) Alpilles (France), (2) Haut-Var (France), (3) Markusovce (Slovakia), (4) La Boissière (France), (5) Nurra (Sardinia), (6) Villeveyrac basin (France), (7) Bédarieux (France), (8) Tyrol Brandenberg and Salzburg (Austria), (9) Unterlaussa (Austria), (10) Sümeg (Hungary), (11) Halimba (Hungary), (12) Ihalkut-Némethanya (Hungary), (13) Grméc Hill (Bosnia Herzegovina), (14) Jajce (Bosnia Herzegovina), (15) Grebnik (Kossovo), (16) Küçük Koras, Sebilmlkoy (Turkey), (17) Payas, Islaye (Turkey), (18) Sohodol, Cimpeni (Romania), (19) Euboea Island (Greece).

synsedimentary faults, slumps and slope instability features in sedimentary successions from northeastern Tunisia (Boutib et al., 2000; Bey et al., 2012). This tectonically driven sedimentation persisted throughout the Campanian and possibly into the Maastrichtian, as illustrated by syndepositional faulting and gravity flow deposits in the Abiod Chalk (Bouaziz et al., 2002; Dlala, 2002; Negra et al., 2016). In the southernmost section of El Kef, the detrital influence occurring in the middle Campanian might be linked to a tectonic rejuvenation of nearby continental areas (e.g. Kasserine Island, Kadri et al., 2015; Figs. 1, 10, 12).

At El Kef, several kaolinite- and chlorite-enriched detrital intervals are recognised, separated by intervals devoid of typical detrital minerals. This may reflect distinct tectonic pulses affecting this segment of the southern margin (Figs. 3, 12). The kaolinite-rich interval within the *G. ventricosa* zone at El Kef is coeval with the occurrence of rudist-bearing olistolith beds on the NE margin of Kasserine Island (Negra et al., 2016), further highlighting a phase of platform destabilisation.

In central Italy (Umbria-Marche basin), detrital input of kaolinite and chlorite started later, in the earliest part of chron C33n (Figs. 4, 12). Volcanic activity in the area is highlighted by the preservation of a bentonite layer in the *G. elevata* zone (more precisely in the lower Campanian CC18 nannofossil biozone; Mattias et al., 1988; Fig. 4). The ashfall originated from an active volcanic centre related to a subduction zone located to the east of the Umbria-Marche basin, in the Dinarides (Charvet, 1978), and points to active tectonism in this region (Bernoulli et al., 2004; Schmid et al., 2008). In the Furlo – Upper Road section, the occurrence of the bentonite layer is followed by slope destabilisation features including decimetric turbidite beds and a 12 m-thick slump, suggesting long-lasting tectonic instability (Fig. 4).

Within the same tectonic and climatic context, additional differences in clay mineralogy between geographically close sections are evidenced in the Umbria-Marche basin. Indeed, a comparison between the Gubbio – la Bottaccione and Furlo – Upper Road sections shows that kaolinite is more abundant at Furlo, which was located on a slope at shallower depth than Gubbio (Fig. 4). This difference is emphasised by the occurrence of numerous slope deposits including slumps and turbidites at Furlo, while basinal deposits characterised the Gubbio section. This clay mineral distribution is attributed to differential settling of kaolinite which likely originated from the east, possibly from the High Karst (Gibbs, 1977; Charvet, 1978; Figs. 1, 12).

A local tectonic influence coinciding with the LCE is also recorded in the Tercis-les-Bains section where chlorite, illite and kaolinite increase (Figs. 9–12). This detrital event is likely due to a tectonic pulse linked to the Pyrenean compressional phase between Iberia and southern Europe (Laurent et al., 2001; Vergés et al., 2002; Oms et al., 2016). A coeval event characterised by increasing proportions of illite is recorded in the Paris Basin (Poigny borehole, Deconinck et al., 2005; Figs. 9–12), potentially related to a compressive event (Mortimore and Pomerol, 1997). Slump deposits recorded in the Anglo-Paris Basin in the middle Campanian (Gale et al., 2015) could also relate to local tectonic instability.

By contrast, in the northern part of the studied transect, there are no clear detrital events similar to those recorded in the southern sections, despite the presence of active tectonism in this region affected by inversions at the time (Kley and Voigt, 2008; Voigt et al., 2008), probably because this area was too far away from emerged areas (Figs. 9–12). Thus, the climatic control on clay sedimentation is more clearly expressed at these sites. In the Mons basin, during the late Campanian, the progressive decreasing proportion of kaolinite was followed by the occurrence of palygorskite, which reflects the establishment of increasingly semi-arid climatic conditions (Figs. 3, 9–12). However, traces of talc present in the late Campanian could be related either to a change of detrital sources or to the generation of newly exposed areas by the extensive coeval tectonism recorded in the basin (Vandycke and Bergerat, 1989), which is consistent with the coevally increase of illite in this basin. In the Danish North Sea, similar semi-arid to semi-humid climatic conditions are consistent with the abundance of IS R0, which constitutes the entire clay fraction of uppermost Campanian sediments (Figs. 2, 9–12).

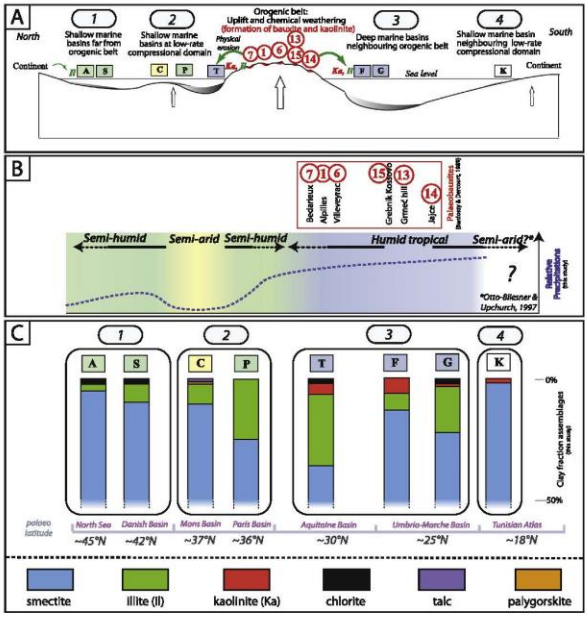


Fig. 11. (A) Palaeolatitudinal topographic profile for the studied sites and their positions relative to the main orogenic belt during the studied time interval (see also Fig. 10) compared with (B) a reconstruction of the latitudinal climatic zonation with the locations of major bauxites. These provide a potential source of hydrolytic minerals into the adjacent sedimentary basin during the Santonian–Maastrichtian interval. (C) Palaeolatitudinal transect, from the base of the Late Campanian Event to the top of the end of late Campanian, of the mean clay minerals assemblages from sites studied in the Tethyan and Boreal realms. Location of the sites studied: [A] Adda-3 borehole; [C] Cbr-7 borehole; [F] Furlo – Upper Road section; [G] Gubbio – la Bottacione section; [K] El Kef – El Djebil section; [P] Poigny borehole; [S] Stevns-2 borehole; [T] Tercis-les-Bains section. There is no direct correspondence between A and B frames; the formation of bauxite and kaolinite occurred in humid tropical conditions. The synthetic "orogenic belt" (defined in A) represents both the Pyrenees and Alpine units that have their own geodynamic histories.

5.6. Carbon cycle and continental weathering

Carbon cycle changes and continental weathering had been tentatively linked through the observed correspondence between the carbon isotope excursion defining the LCE and enhanced terrigenous inputs, identified by a coeval increase in kaolinite, chlorite and illite proportions at Tercis-les-Bains and Poigny (Chenot et al., 2016). The new results presented here, which include data from sections located over a wider range of palaeolatitude, show that this relationship does not hold. Indeed, the diachronous nature of detrital supplies evidenced here, interpreted as reflecting the northward progression of tectonic deformation, results in a decoupling between the carbon-isotope excursions and the evolving clay minerals assemblages.

However, our new clay mineralogical data highlight enhanced continental weathering throughout the whole Campanian stage, with a diachronous onset from the south to the north (Figs. 10, 12). As silicate weathering is known to promote atmospheric CO_2 drawdown (Berner, 1990, 2004; Berner and Kothavala, 2001), our new data hint to a potentially major role of incipient orogenic processes on Late Cretaceous long-term cooling. The data compiled by Royer et al. (2012) and Franks et al. (2014) highlight lower pCO_2 levels in the Campanian and Maastrichtian than during the Albian to Turonian interval, but the temporal resolution is not sufficient to discuss correlations between pCO_2 fluctuations, tectonic phases and the evolution of clay minerals assemblages depicted in our study. Decreasing atmospheric CO_2 levels during the Late Cretaceous have been repeatedly associated to reduced outgassing CO_2 flux from mid-ocean ridge volcanism and arc magmatism (Berner et al., 1983; Jones et al., 1994; Goddéris and François, 1995; Berner, 2004; McKenzie et al., 2016). Without excluding the role of reduced CO_2 volcanic outgassing, our new results highlight an additional important mechanism that may have contributed to the Late Cretaceous cooling. Although initiation of the Tethyan closure began during the mid-Cretaceous, the Santonian–Campanian is marked by a change of direction and faster motion of African toward Eurasia (Bosworth et al., 1999; Guiraud and Bosworth, 1999; Frizon de Lamotte et al., 2011; Jolivet et al., 2016). The Campanian is also characterised by an acceleration of the long-term climatic cooling recorded during the Late Cretaceous (Cramer et al., 2009; Friedrich et al., 2012; Linnert et al., 2014), which coincides with enhanced detrital inputs depicted by clay minerals in our study. This temporal coincidence between an acceleration of cooling, tectonic pulses, and clay detrital input evolution further argues for a significant impact on climate of plate tectonics linked to Africa-Eurasia convergence. Although the importance of this process remains to be tested quantitatively using geochemical models, our work opens new perspectives on the understanding of the Late Cretaceous climate cooling.

6. Conclusion

New results on clay minerals assemblages of Campanian sediments from six sections and boreholes ranging from the southern Tethyan margin to the Boreal realm, provide the first insights on the evolution of

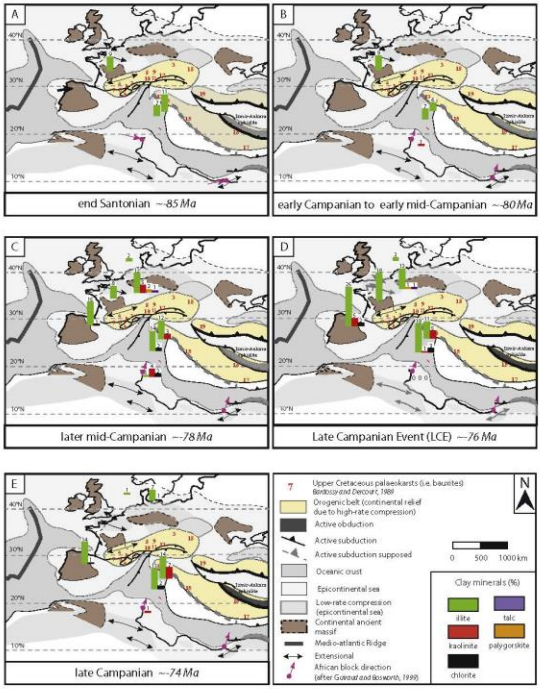


Fig. 12. Scenario of the African block rotation modification, placed on a palaeogeographical map of the west Tethyan – south Boreal realm, from the end of the Santonian to the late Campanian. Histograms illustrate the proportion of clay mineral species (excluding the smectitic minerals background sedimentation) at the sites studied, during the (A) end Santonian, (B) early Campanian to early mid-Campanian, (C) later mid-Campanian, (D) Late Campanian Event, and (E) late Campanian.

continental weathering at the Tethyan scale during a long under-explored time interval (11 Myr).

We propose a climatic zonation in the west Tethyan to Boreal realms during the late Campanian: (1) a semi-humid climate belt north of 35°N, based on the sporadic occurrence of kaolinite, the occurrence of palygorskite and the high percentage of smectitic minerals; (2) a warm and humid climate belt, based on the occurrence of kaolinite and bauxite between 35°–20°N; and maybe (3) a semi-arid zone south of 20°N, adjacent to the Saharan platform, based on the abundance of smectitic minerals, with kaolinite interpreted here as being reworked from the basement.

Superimposed on this latitudinal climate distribution, we have identified detrital events in several basins. These events resulted from weathering of emerged continental areas, that we relate to the main tectonic active zones, and more specifically to the large subduction zone of the central Tethyan realm between African and Eurasian plate (Umbria-Marche basin, Furlo and Gubbio sections), the extensional basins in southern Tethys (Saharan platform margin, El Kef section), and the collision between the Iberian and the Eurasian plates (Aquitaine basin, Tercis-les-Bains section). These tectonic instabilities, associated with a warm and humid climate, likely led to enhanced chemical weathering of the newly created continental relief.

The northward migration of an enhanced detrital flux evidenced by our new records, linked to the progression of compressional deformation, reflects the closure of the Tethys due to the northward motion of Africa. As chemical weathering of silicate induces CO_2 consumption, we suggest that Late Cretaceous cooling was partly linked to enhance continental weathering.

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.01.016.

Acknowledgments

This work was supported by the ANR (ANR-12-BS06-0011-01-ANOX-SEA) Anox Sea and the Institut Universitaire de France (IUF). We are also grateful to Francis Robaszynski for the help with Cbr-7 borehole calibration, and Anne-Charlotte Guillet for her contribution in the lab.

References

Açikalin, S., Vellekoop, J., Ocakoğlu, F., Yilmaz, İ.Ö., Smit, J., Altiner, S.Ö., Goderis, S., Vonhof, H., Speijer, R.P., Woelders, L., 2015. Geochemical and palaeontological characterization of a new K-Pg boundary locality from the northern branch of the Neo-Tethys: Muduruu-Göynük Basin, NW Turkey. Cretac. Res. 52, 251–267.

Alvarez, W., Lowrie, W., 1984. Magnetic stratigraphy applied to synsedimentary slumps, turbidites, and basin analysis: the Scaglia limestone at Furlo (Italy). Geol. Soc. Am. Bull. 95 (3), 324–336. http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1984)95<324:MSATSS>2.0.CO;2.

Aris, Y., Colffait, P.E., Guiraud, M., 1998. Characterisation of Mesozoic–Cenozoic deformations and palaeostress fields in the Central Constantinois, northeast Algeria. Tectonophysics 290, 59–85.

Arthur, M.A., Fischer, A.G., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy I. Lithostratigraphy and sedimentology. Geol. Soc. Am. Bull. 88 (3), 367–371. http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1977)88<367:UCMSAG>2.0.CO;2.

Bárdossy, G., Dercourt, J., 1990. Les gisements de bauxites téthysiens (Méditerranée, Proche et Moyen Orient); cadre paléogéographique et contrôles génétiques. Bull. Soc. Geol. Fr. 6 (6), 869–888.

Berner, R.A., 1990. Atmospheric carbon dioxide levels over Phanerozoic time. Science 249, 1382–1386.

Berner, R.A., 2004. The Phanerozoic Carbon Cycle: CO_2 and O_2. Oxford University Press, Oxford (158 pp).

Berner, R.A., Lasaga, M., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric CO_2 Am. J. Sci. 283, 641–683.

Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. Am. J. Sci. 301, 182–204.

Bernouilli, D., Schaltegger, U., Stem, 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.

Bey, S., Kuss, J., Premoli Silva, I., Negra, H., Gardin, S., 2012. Fault-controlled stratigraphy of the Late Cretaceous Abiod Formation at Ain Medheker (northeast Tunisia). Cretac. Res. 34, 10–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2011.09.008.

Bishop, J.W., Osleger, D.A., Montañez, I.P., Sumner, D.Y., 2014. Meteoric diagenesis and fluid-rock interaction in the Middle Permian Capitan backreef: yates formation, slaughter canyon, New Mexico. AAPG Bull. 98, 1495–1519.

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 Vol. 441. pp. 1–28.

Bosworth, W., Guiraud, R., Kessler, L.G., 1999. Late Cretaceous (ca. 84 Ma) compressive deformation of the stable platform of northeast Africa (Egypt): far-field stress effects of the "Santonian event" and origin of the Syrian arc deformation belt. Geology 27 (7), 633–636.

Bouaziz, S., Barrier, E., Soussi, M., Turki, M.M., Zouari, H., 2002. Tectonic evolution of the northern African margin in Tunisia from paleostress data and sedimentary record. Tectonophysics 357 (1–4), 227–253. http://dx.doi.org/10.1016/S0040-1951(02)00370-0.

Boussaha, M., Thibault, N., Stemmerik, L., 2016. Integrated stratigraphy of the late Campanian–Maastrichtian in the Danish Basin: revision of the Boreal calcareous nannofossil zonation. Newsl. Stratigr. 49 (2), 337–360.

Boussaha, M., Thibault, N., Anderskouv, K., Moreau, J., Stemmerik, L., 2017. Controls on upper Campanian–Maastrichtian chalk deposition in the eastern Danish Basin. Sedimentology 1998–2030. http://dx.doi.org/10.1111/sed.12386.

Boutib, L., Melki, F., Zargouni, F., 2000. Tectonique synsédimentaire d'âge Crétacé Supérieur en Tunisie Nord Orientale; blocs basculés et réorganisation des aires de subsidence. Bulletin de la Société Géologique de France 171 (4), 431–440. http://dx.doi.org/10.2113/171.4.431.

Bown, P., 1998. Calcareous Nannofossil Biostratigraphy. British Micropaleontology Society Publication Series Chapman and Hall/Kluwer Academic Publishers, London (315 p).

Bown, P., Lees, J., Young, J.R., 2004. Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time. In: Thierstein, H.R., Young, J. (Eds.), Coccolithophores. Springer, Berlin, pp. 481–508.

Briart, A., Cornet, F.L., 1880. Note sur la carte géologique de la partie centrale de la province du Hainaut, exposée à Bruxelles. Ann. Soc. Geol. Belg. 7 (B), CXLV–CXLVI.

Burnett, J., 1998. Upper Cretaceous. In: Bown, P. (Ed.), Calcareous Nannofossil Biostratigraphy. British Micropaleontology Society Publication Series Chapman and Hall/Kluwer Academic Publishers, London, pp. 132–199.

Burollet, P.F., 1956. Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. In: Annales des Mines et de la géologie. 18 Royaume de Tunis, Ministère des Travaux Publics, Service des Mines, de l'Industrie et de l'Energie, Tunis (352 pp).

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer, Berlin (623 pp).

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. In: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris. Série II 311. pp. 1529–1536.

Channell, J.E.T., Freeman, R., Heller, F., Lowrie, W., 1982. Timing of diagenetic hematite growth in red pelagic limestones from Gubbio (Italy). Earth Planet. Sci. Lett. 58 (2), 189–201. http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(82)90193-5.

Charvet, J., 1978. Etude géologique des Dinnarides de la côte dalmate au Bassin panonique: le profil Mostar-Sarajevo-Tuzla (Yougoslavie). (Thèse d'état, 554 pp).

Chenot, E., Pellenard, P., Martinez, M., Deconinck, J.-F., Amiotte-Suchet, P., Thibault, N., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Pucéat, E., 2016. Clay mineralogical and geochemical expressions of the "Late Campanian event" in the Aquitaine and Paris basins (France): palaeoenvironmental implications. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 447, 42–52.

Christidis, G.E., 1995. Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island Greece: evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology. Clay Clay Miner. 43, 569–585.

Chumakov, N.M., 2004. Climatic zones and climate of the Cretaceous period. In: Semikhatov, M.A., Chumakov, N.M. (Eds.), Climate in the Epochs of Major Biospheric Transformations. Transactions of the Geological Institute of the Russian Academy of Sciences. 550. Nauka, Moscow, pp. 105–123 (in Russian).

Coccioni, R., Premoli Silva, I., 2015. Revised Upper Albian–Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). Newsl. Stratigr. 48 (1), 47–90. http://dx.doi.org/10.1127/nos/2015/0055.

Cogné, J.-P., Humler, E., 2006. Trends and rhythms in global seafloor generation rate. Geochem. Geophys. Geosyst. 7 (3), 1–17.

Cornet, F.L., Briart, A., 1870. Sur la division de la Craie blanche du Hainaut en quatre assises. In: Mémoires Couronnés et Mémoires des Savants Etrangers de l 'Académie Royale de Belgique. 35 (26 pp., 1 pl., with 5 figs).

Cramer, B.S., Toggweiller, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G., 2009. Ocean overturning since the late cretaceous: inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. Paleoceanography 24 (4), PA4216. http://dx.doi.org/10.1029/2008PA001683.

D'Argenio, B., Mindszenty, A., 1995. Bauxites and related paleokarsts: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. Eclogae Geol. Helv. 88 (3), 453–500.

Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1995. Diversity of smectite origins in the late cretaceous sediments: example of chalks from northern France. Clay Miner. 30 (4), 365–380.

Deconinck, J.F., Vanderaveroet, P., 1995. Eocene to Pleistocene clay mineral sedimentation off New Jersey, Western North Atlantic (Sites 903 and 905). In: Mountain, G.S., Miller, K.G., Blum, P., Poag, C.W., Twichell, D.C. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. 150. pp. 147–170.

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 (2), 171–179. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2004.10.002.

Delissanti, 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., 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. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 271 (1), 39–51.

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. Tectonophysics 123, 241–315. http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(86)90199-X.

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. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001.

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.

Dlala, M., 2002. Les manifestations tectono-sédimentaires d'âge Campanien–Maastrichtien en Tunisie : implications sur l'évolution géodynamique de la marge Nord-Africaine. Compt. Rendus Geosci. 334 (2), 135–140. http://dx.doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01719-4.

Dubicka, Z., Jurkowska, A., Thibault, N., Javad Razmjooei, M., Wójcike, K., Gorzelak, P., Felisiak, I., 2017. An integrated stratigraphic study across the Santonian/Campanian boundary at Bocieniec, southern Poland: a new boundary stratotype candidate. Cretac. Res. 80, 61–85. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2017.07.012.

Faccenna, C., Becker, T.W., Lucente, F.P., Jolivet, L., Rossetti, F., 2001. History of subduction and back arc extension in the Central Mediterranean. Geophys. J. Int. 145, 809–820. http://dx.doi.org/10.1046/j.0956-540x.2001.01435.x.

Franks, P.J., Royer, D.L., Beerling, D.J., Van de Water, P.K., Cantrill, D.J., Barbour, M.M., Berry, J.B., 2014. New constraints on atmospheric CO_2 concentration for the Phanerozoic. Geophys. Res. Lett. 41, 4685–4694. http://dx.doi.org/10.1002/2014GL060457.

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.

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.

Frizon de Lamotte, D., Leturmy, P., Missenard, Y., Khomsi, S., Ruiz, G., Saddiqi, O., Guillocheau, F., Michard, A., 2009. Mesozoic and Cenozoic vertical movements in the Atlas system (Algeria, Morocco, Tunisia): an overview. Tectonophysics 475, 9–28.

Frizon de Lamotte, D., Raulin, C., Mouchot, N., Wrobel-Daveau, J.-C., Blanpied, C., Ringenbach, J.-C., 2011. The southernmost margin of the Tethys realm during the Mesozoic and Cenozoic: initial geometry and timing of the inversion processes. Tectonics 30 (3), TC3002. http://dx.doi.org/10.1029/2010TC002691.

Gale, A.S., Hancock, J.M., Kennedy, W.J., Petrizzo, M.R., Lees, J.A., Walaszczyk, I., Wray, D.S., 2008. An integrated study (geochemistry, stable oxygen and carbon isotopes, nannofossils, planktonic foraminifera, inoceramid bivalves, ammonites and crinoids) of the Waxahachie Dam spillway section, North Texas: a possible boundary stratotype for the base of the Campanian Stage. Cretac. Res. 29 (1), 131–167. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2007.04.006.

Gale, A., Anderskouv, K., Surlyk, F., Whalley, J., 2015. Slope failure of chalk channel margins: implications of an Upper Cretaceous mass transport complex, southern England. J. Geol. Soc. 172, 763–776.

Gibbs, 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. J. Sediment. Res. 47, 237–243.

Godderis, Y., François, L.M., 1995. The Cenozoic evolution of the strontium and carbon

cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges. Chem. Geol. 126, 169–190.
Guiraud, R., Bosworth, W., 1999. Phanerozoic geodynamic evolution of northeastern Africa and the northwestern Arabian platform. Tectonophysics 315 (1–4), 73–104.
Haq, B.U., 2014. Cretaceous eustasy revisited. Glob. Planet. Chang. 113, 44–58. http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.12.007.
Haq, B.U., Hardenbold, J., Vail, P.R., 1988. Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea-level change. In: Wilgus, C.K., Hasting, B.S., C.S., Posamentier, H.W., Ross, C.A., Van Wagoner, J.C. (Eds.), Sea-Level Changes: An Integrated Approach. 42. SEPM, Tulsa, pp. 71–108 (Special Publication).
Hardenbold, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., De Graciansky, P.-C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basin. In: De Graciansky, P.C., Hardenbold, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. 60 (SEPM Special Publications, chart 5).
Hardman, R.F.P., 1982. Chalk reservoirs of the North Sea. Bull. Geol. Soc. Den. 30, 119–137.
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. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 399, 385–393.
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, 227–234.
Jarvis, I., 2006. The Santonian–Campanian phosphatic chalks of England and France. Proc. Geol. Assoc. 117, 219–237.
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. 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 (05), 561–608. http://dx.doi.org/10.1017/S0016756806002421.
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), 1–34.
Jenkyns, H.C., Mutterlose, J., Sliter, W.V., 1995. Upper Cretaceous carbon-and oxygen-isotope stratigraphy of deep-water sediments from the north-central Pacific (Site 869, flank of Pikinai Wodejebato, Marshall Islands). Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results 143, 105–108.
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. http://dx.doi.org/10.1139/cjes-2015-0118.
Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., Stephen, H.P., 1994. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 3061–3074.
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. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2012.03.015.
Kadri, A., El Mabrouk, E., Merzeraud, G., 2015. "Kasserine Island" boundaries variations during the Upper Cretaceous–Eocene (central Tunisia). J. Afr. Earth Sci. 111, 244–257. http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.07.027.
Kley, J., Voigt, T., 2008. Late Cretaceous intraplate thrusting in central Europe: effect of Africa-Iberia-Europe convergence, not Alpine collision. Geology 36, 839–842. http://dx.doi.org/10.1130/G24930A.
Kübler, B., Goy-Eggenberger, D., 2001. La cristallinité de l'illite revisitée: un bilan des connaissances acquises ces trente dernières années. Clay Miner. 36 (2). http://dx.doi.org/10.1180/000985501750177898.
Kübler, B., Jaboyedoff, M., 2000. Illite crystallinity. C. R. Acad. Sci. Ser. IIA Earth Planet. Sci. 331, 75–89.
Laurent, Y., Le Loeuff, J., Bilotte, M., Buffetaut, E., Odin, G.S., 2001. Chapter D10 Campanian-Maastrichtian continental-marine connection at the Aquitaine-Pyrenees-Provence area (S France). Dev. Palaeontol. Stratigr. 19, 657–674.
Li, L., Keller, G., 1998. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous. Geology 26 (11), 995–998.
Li, X., Jenkyns, H.C., Wang, C., Hu, X., Chen, X., Wei, Y., Huang, Y., Cui, J., 2006. Upper Cretaceous carbon-and oxygen-isotope stratigraphy of hemipelagic carbonate facies from southern Tibet, China. J. Geol. Soc. 163, 375–382.
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. Commun. 5, 1–7. http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5194.
Liu, K., 2009. Oxygen and carbon isotope analysis of the Mooreville Chalk and late Santonian-early Campanian sea level and sea surface temperature changes, northeastern Gulf of Mexico, U.S.A. Cretac. Res. 30 (4). http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2009.02.008. (980–900).
Lowrie, W., Alvarez, W., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy. III. Upper Cretaceous magnetic stratigraphy. Geol. Soc. Am. Bull. 88, 367–389.
Lowrie, W., Heller, F., 1982. Magnetic properties of marine limestones. Rev. Geophys. 20, 171–192.
Mabrouk El Asmi, A., 2014. Geochemical, $\delta^{13}C$ and eustatic curves as means for reconstructing and characterizing deep marine carbonate stratigraphic sequences (Upper Cretaceous, Tunisia). Arab. J. Geosci. 8 (2), 1195–1222. http://dx.doi.org/10.1007/s12517-013-1243-4.
Madsen, H.B., Stemmerik, L., 2010. Diagenesis of flint and porcellanite in the Maastrichtian chalk at Stevns Klint, Denmark. J. Sediment. Res. 80, 578–588.
Martin, E.E., MacLeod, K.G., Berrocoso, A.J., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 327, 111–120.
Mattias, P., Montanari, A., Ristori, G.C., Paris, E., 1988. Segnalazione di un livello bentonitico nella Scaglia Rossa Campaniana Cretacica presso la Gola del Furlo nell'Appennino Marchigiano (Acqualagna, Pesaro). Mineral. Petrogr. Acta 31, 243–258.
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. http://dx.doi.org/10.1126/science.aad5787.
Megson, J., Tygesen, Y.T., 2005. The North Sea Chalk: an underexplored and underdeveloped play. In: Doré, A.G., Vining, B.A. (Eds.), Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives. Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference. 159–168.
Melinte-Dobrinescu, M.C., Bojar, A.V., 2010. Late cretaceous carbon- and oxygen isotope stratigraphy, nannofossil events and paleoclimate fluctuations in the Haţeg area (SW Romania). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 293 (3–4), 295–305. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.06.020.
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. Gondwana Res. 36, 503–522. http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2015.08.005.
Monsels, D.A., 2016. Bauxite deposits in Suriname: geological context and resource development. Neth. J. Geosci. 95 (4), 405–418. http://dx.doi.org/10.1017/njg.2015.28.
Moore, D.M., Reynolds, R.C., 2009. In: Oxford University (Ed.), X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition. New York, Press, Oxford (378 pp).
Mort, H., Jacquat, O., Adatte, T., Steinmann, P., Föllmi, K., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007. The Cenomanian/Turonian anoxic event at the Bonarelli Level in Italy and Spain: enhanced productivity and/or better preservation? Cretac. Res. 28, 597–612. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2006.09.003.
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 (3), 231–255. http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7878(97)80031-4.
Negra, M.H., Skelton, P.W., Gili, E., Valldeperas, F.X., Argles, T., 2016. Recognition of massive Upper Cretaceous carbonate bodies as olistoliths using rudist bivalves as internal bedding indicators (Campanian Merfeg Formation, Central Tunisia). Cretac. Res. 66, 177–193. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2016.06.003.
Neuhuber, S., Gier, S., Hohenegger, J., Wolfring, E., Spötl, C., Strauss, P., Wagreich, M., 2016. Palaeoenvironmental changes in the northwestern Tethys during the late Campanian Radotruncana calcarata zone: implications from stable isotopes and geochemistry. Chem. Geol. 420, 280–296.
O'Brien, C.L., Robinson, S.A., Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Lunt, D.J., Alsenz, H., Bornemann, A., Bottini, C., Brassell, S.C., Farnsworth, A., Forster, A., Huber, B.T., Inglis, G.N., Jenkyns, H.C., Linnert, C., Littler, K., Markwick, P., McAnena, A., Mutterlose, J., Naafs, B.D.A., Püttmann, W., Sluijs, A., van Helmond, N.A.G.M., Vellekoop, J., Wagner, T., Wrobel, N.E., 2017. Cretaceous sea-surface temperature evolution: constraints from TEX 86 and planktonic foraminiferal oxygen isotopes. Earth Sci. Rev. 172, 224–247. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.012.
Oms, O., Fondevilla, V., Riera, V., Marmi, J., Vicens, E., Estrada, R., Anadón, P., Vila, B., Galobart, A., 2016. Transitional environments of the lower Maastrichtian South-Pyrenean Basin (Catalonia, Spain): the Fumanya member tidal flat. Cretac. Res. 57, 428–442.
Otto-Bliesner, B.L., Upchurch, G.R.J., 1997. Vegetation-induced warming of high-latitude regions during the Late Cretaceous period. Nature 385, 804–807.
Perch-Nielsen, K., 1985. Calcareous nannofossils. In: Bolli, H.M., Saunders, J.B., Perch-Nielsen, K. (Eds.), Plankton Stratigraphy. Cambridge University Presse, Cambridge, pp. 329–426.
Perdiou, A., Thibault, N., Anderskouv, K., van Buchem, F., Buijs, G.J.A., Bjerrum, C.J., 2016. Orbital calibration of the late Campanian carbon isotope event in the North Sea. J. Geol. Soc. Lond. 173, 504–517. http://dx.doi.org/10.1144/jgs2015-120.
Petschick, R., 2010. MacDiff Ver. 4.2.6. Manual Geologisch-Palaontologisches Institute Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main Senckenberganlage. 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.
Pomerol, B., Aubry, M.P., 1977. Relation between Western European chalks and opening of the North Atlantic. J. Sediment. Petrol. 47, 1027–1035.
Premoli Silva, I., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy. II. Biostratigraphy. Geol. Soc. Am. Bull. 88, 367–389.
Premoli Silva, I., Sliter, W.V., 1994. Cretaceous planktonic foraminiferal biostratigraphy and evolutionary trends from the Bottaccione section, Gubbio, Italy. Palaeontographia Italica 82, 2–90.
Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., 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), 1–12.
Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. Nature 359, 117–122.
Razmjooei, M., Thibault, N., Kani, A., Dinarès-Turell, J., Pucéat, E., Shahriari, S., Jamali, A.M., Cocquerez, T., 2017. Integrated high resolution stratigraphy of the Gurpi

Formation (Late Cretaceous) in the Zagros Basin (Iran): calcareous nannofossils, planktonic foraminifers, carbon and oxygen stable isotopes. Geophy. Res. Abstracts 19 EGU 2017-893-3.
Richard, J., Sizun, J.-P., Machhour, L., 2005. Environmental and diagenetic records from a new reference section for the Boreal realm: the Campanian chalk of the Mons Basin (Belgium). Sediment. Geol. 178 (1–2), 99–111. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.04.001.
Robaszynski, F., Anciaux, L., 1996. Les réserves de la craie pour ciment blanc sur les propriétés CBR à Harmignies. In: Report of the Ciments Belges Réunis Company.
Robaszynski, F., Christensen, W.K., 1989. The upper Campanian–Lower Maastrichtian chalks of the Mons basin, Belgium: a preliminary study of belemnites and foraminifera in the Harmignies and Ciply areas. Geol. Mijnb. 68, 391–408.
Robaszynski, F., Gonzales Donoso, J.M., Linares, D., Amédro, F., Caron, M., Dupuis, C., Dhondt, A.V., Gartner, S., 2000. Le Crétacé Supérieur de la réglon de Kalaat Senan, Tunisie centrale. Litho- biostratigraphie intégrée: zone d'ammonites, de foraminifères planctoniques et de nannofossiles du Turonien Supérieur au Maastrichtien. Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod. 22 (2), 359–490.
Robaszynski, F., Dhondt, A.V., Jagt, J.W.M., 2001. Cretaceous lithostratigraphic units (Belgium). Geol. Belg. 4 (1–2), 121–134.
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.
Royer, D.L., Pagani, M., Beerling, D.J., 2012. Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO2 during the Cretaceous and Cenozoic. Geobiology 10, 298–310.
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. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 360 (1793), 675–693.
Sabatino, N., Meyers, S.R., Voigt, S., Coccioni, R., Sprovieri, M., 2018. A new high-resolution carbon-isotope stratigraphy for the Campanian (Bottaccione section): its implications for global correlation, ocean circulation, and astrochronology. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 489, 29–39. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.08.026.
Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. Swiss J. Geosci. 101, 139–183.
Schönfeld, J., Sirocko, F., Jørgensen, N.O., 1991. Oxygen isotope composition of upper cretaceous chalk at Lägerdorf (NW Germany): its original environmental signal and palaeotemperature interpretation. Cretac. Res. 12 (1), 27–46. http://dx.doi.org/10.1016/0195-6671(91)90025-8.
Şengör, A.C., Stock, J., 2014. The Ayyubid orogen: an ophiolite obduction-driven orogen in the Late Cretaceous of the Neo-Tethyan south margin. Geosci. Can. 41, 225–254.
Sissingh, W., 1977. Biostratigraphy of cretaceous calcareous nannoplankton. Geol. Mijnb. 56, 37–56.
Smith, A.G., 1971. Alpine deformation and the oceanic areas of the Tethys, Mediterranean, and Atlantic. Geol. Soc. Am. Bull. 82 (8), 2039–2070.
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.
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 (3), 361–387.
Takashima, R., Nishi, H., Yamanaka, T., Hayashi, K., Waseda, A., Obuse, A., Tomosugi, T., Deguchi, N., Mochizuki, S., 2010. High-resolution terrestrial carbon isotope and planktic foraminiferal records of the Upper Cenomanian to the Lower Campanian in the northwest Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 289 (3–4), 570–582. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.058.
Tardy, Y., Kobilsek, B., Paquet, H., 1991. Mineralogical composition and geographic distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimates during the past 150 million years and implications for India and Australia. J. Afr. Earth Sci. 12 (1–2), 283–295.
Thibault, N., 2016. Calcareous nannofossil biostratigraphy and turnover dynamics in the late Campanian–Maastrichtian of the tropical South Atlantic. Rev. Micropaleontol. 59, 57–69.
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 (1), 72–90. http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2011.09.001.
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. http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.03.027.
Thibault, N., Anderskouv, K., Bjerager, M., Boldreel, L.O., Jelby, M.E., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2015. Upper Campanian–Maastrichtian chronostratigraphy of the Skælskør-1 core, Denmark: correlation at the basinal and global scale and implications for changes in sea-surface temperatures. Lethaia 48 (4), 549–560. http://dx.doi.org/10.1111/let.12128.
Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N.H., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2016a. Late Cretaceous (Late Campanian—Maastrichtian) sea surface temperature record of the Boreal Chalk Sea. Clim. Past 12, 1–10. http://dx.doi.org/10.5194/cp-12-1-2016.
Thibault, N., Jarvis, I., Voigt, S., Gale, A.S., Attree, K., Jenkyns, H.C., 2016b. Astronomical calibration and global correlation of the Santonian (Cretaceous) based on the marine carbon isotope record. Paleoceanography 31. http://dx.doi.org/10.1002/2016PA002941.
Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. Earth Sci. Rev. 49, 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 Miner. 28, 61–84.
Van Der Meer, D.G., Zeebe, R., Van Hinsbergen, D.J.J., Sluijs, A., Spakman, W., Torsvik, T.H., 2014. Plate tectonic controls on atmospheric CO_2 levels since the Triassic. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111, 4380–4385. http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1315657111, 10.1073/pnas.1315657111.
Vandycke, S., Bergerat, F., 1989. Analyse microtectonique des déformations cassantes dans le Bassin de Mons. Reconstruction des paléo-champs de contrainte au Crétacé-Tertiaire. Ann. Soc. Geol. Belg. 2, 469–478 (Tome 112, Fascicule).
Vergés, J., Fernàndez, M., Martínez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. J. Virtual Explor. 08. http://dx.doi.org/10.3809/jvirtex.2002.00058.
Voigt, S., Wagreich, M., Surlyk, F., Walaszczyk, I., Uličný, D., Čech, S., Voigt, T., Wiese, F., Wilmsen, M., Niebuhr, B., Reich, M., Funk, H., Michalík, J., Jagt, J.W.M., Felder, P.J., Schulp, A., 2008. Cretaceous. In: McCann, T. (Ed.), Geology of Central Europe. Vol 2. Geological Society, London, pp. 923–997.
Voigt, S., Friedrich, O., Norris, R.D., Schönfeld, J., 2010. Campanian–Maastrichtian carbon isotope stratigraphy: shelf-ocean correlation between the European shelf sea and the tropical Pacific Ocean. Newsl. Stratigr. 44 (1), 57–72.
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 (1), 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.
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. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.11.001.
Weaver, C.E., 1989. Clays, muds, and shales. Dev. Sedimentol. 44 (819 pages).
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.
Wendler, I., Willems, H., Gräfe, K.-U., Ding, L., Luo, H., 2011. Upper Cretaceous interhemispheric correlation between the Southern Tethys and the Boreal: chemo- and biostratigraphy and paleoclimatic reconstructions from a new section in the Tethys Himalaya, S-Tibet. Newsl. Stratigr. 44, 137–171.
Willingshofer, E., Andriessen, P., Cloetingh, S.A.P.L., Neubauer, F., 2001. Detrital fission track thermochronology of Upper Cretaceous syn-orogenic sediments in the South Carpathians (Romania): inferences on the tectonic evolution of a collisional hinterland. Basin Res. 13 (4), 379–395.
Wolfgring, E., Hohenegger, J., Wagreich, M., 2016. Assessing pelagic paleoenvironments using foraminiferal assemblages – a case study from the late Campanian Radotruncana calcarata zone (Upper Cretaceous, Austrian Alps). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 441, 467–492.
Zakharov, Y.D., Haggart, J.W., Beard, G., Safronov, P.P., 2013. Late Cretaceous climatic trends and a positive carbon isotope excursion at the Santonian–Campanian boundary in British Columbia, northeastern Pacific. Sediment. Geol. 295, 77–92. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2013.08.004.

4.3 Modifications paléoenvironnementales dans les Pyrénées à la transition Campanien – Maastrichtien : biostratigraphie, géochimie inorganique, minéralogie des argiles de la coupe d'Obarra (Espagne)

Dans le *sous-chapitre 4.2*. (Chenot et al., 2016, 2018), nous avons mis en évidence une intensification de l'altération dans le domaine téthysien occidental, qui semble maximale au Campanien moyen-supérieur. Nous avons relié ce phénomène, d'une part aux contraintes tectoniques provoquées par le mouvement de rotation de l'Afrique et d'autre part, par la mise en place d'un climat hydrolysant au niveau des sites de Gubbio, Furlo et Tercis-les-Bains. La kaolinite retrouvée dans les bassins sédimentaires, issue majoritairement des bauxites installées sur les zones topographiquement plus élevées, a permis de délimiter une ceinture climatique humide au Campanien, entre 35 et 15°N. Au cœur de cette zone climatique, le lieu de formation de ces bauxites semble être relié aux zones de contraintes des deux chaines orogéniques, Alpes et Pyrénées. Ces deux chaines, représentées schématiquement dans la figure 11 du papier Chenot et al. (2018) en une seule « ceinture orogénique » ont une histoire tectonique qui leur est propre.

Dans cette étude, la minéralogie des argiles a été réalisée sur des sédiments profonds (hémi-)pélagiques, pas ou peu influencés par les apports côtiers. Mais quelles sont les réponses minéralogiques et géochimiques d'un bassin d'avant-chaine, souvent considéré comme trop influencé par les conditions locales pour refléter une signature globale des modifications de l'environnement ?

Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés à l'évolution des apports détritiques dans le secteur sud-pyrénéen au cours du Campanien – Maastrichtien, à travers l'étude minéralogique et géochimique de la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne). Au cours de cet intervalle de temps, la sédimentation d'Obarra est majoritairement contrôlée par la tectonique locale (en relation avec la structuration de la chaine pyrénéenne). Ces résultats ont été comparés à ceux de la coupe de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitaine, France) située au nord-ouest des Pyrénées. L'étude du bassin d'avant-chaine de Tremp est intéressante ici pour comprendre les interactions entre les facteurs locaux et les changements globaux. A partir d'une étude intégrée de géochimie, de minéralogie et de biostratigraphie de la coupe d'Obarra, nous proposons ici une reconstruction paléoenvironnementale (climat, tectonique) du secteur des Pyrénées à la transition Campanien – Maastrichtien.

4.3.1 Une première continentalisation à l'est des Pyrénées encore mal contrainte…

Pour rappel, au Crétacé supérieur, les localités d'Obarra (bassin de Tremp) et de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitain) font partie d'une avancée de l'Atlantique Nord sur les terres que l'on pourrait qualifier de golfe (Fig. 42). Du Santonien au Maastrichtien, la tectonique locale induit une continentalisation plus précoce à l'est qu'à l'ouest du secteur pyrénéen (Laurent et al., 2001).

La série non-marine d'âge Crétacé terminal-Paléocène, dans le sud des Pyrénées, appelée la formation « Garumnien », (Leymerie, 1862) a été décrite comme les premiers faciès fluviatiles. Elle traduit la continentalisation du bassin de foreland des Pyrénées. Cependant, le début de la continentalisation dans les Pyrénées reste encore largement discuté. Tandis que certaines études, basées sur les séquences de dépôts, suggèrent que la continentalisation, d'âge Campanien supérieur, serait contemporaine sur toute l'aire géographique Tremp-Àger (Ardèvol et al., 2000 ; Vicens et al., 2004), d'autres insistent sur le fait qu'il existe une très forte variabilité de faciès au Campanien – Maastrichtien dans le secteur Tremp-Àger suggérant une disparité géographique et temporelle de la continentalisation à cette époque (Villalba-Breva et Martín-Closas, 2013 ; Fig. 47).

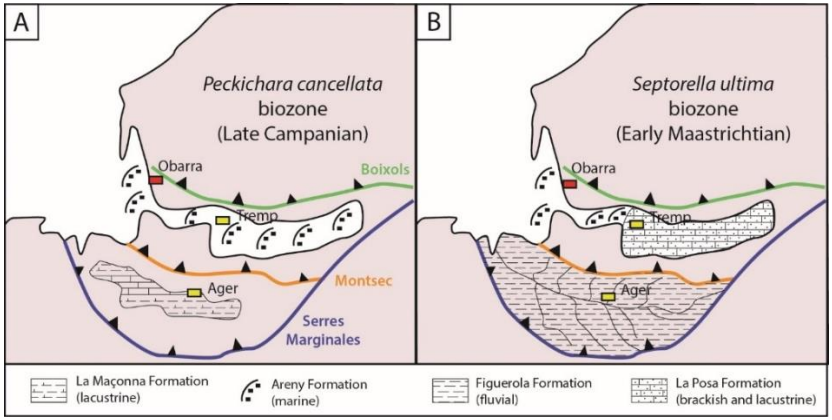


Figure 47 : Evolution paléogéographique des bassins des Pyrénées centrales sud, les bassins de Tremp et d'Àger pendant (A) le Campanien supérieur, *Peckichara cancellata* biozone et (B) le Maastrichtien inférieur, *Septorella ultima* biozone montrant une continentalisation progressive de l'environnement (modifiée de Villalba-Breva et Martín-Closas, 2013). L'encadré rouge resitue la coupe d'Obarra.

4.3.2 Description sédimentologique de la coupe d'Obarra

Les dépôts sédimentaires du Crétacé supérieur de la coupe d'Obarra n'ont jamais été décrits en détails. La succession de plus de 1 000 m d'épaisseur est observable en bordure de route (A-1605, dans la vallée *Isabena*) et affleure également dans le lit de la rivière *Isabena* de manière plus ou moins continue. Les logs détaillés de terrain sont fournis dans les annexes numériques.

Les grandes unités sédimentologiques décrites ci-dessous se trouvent dans la colonne « Formation Unit » de la figure 55, notées de 1 à 6.

La première partie de la coupe a été levée le long de la route A-1605, allant du monastère d'Obarra au village de Beranùy ; les nombreuses lacunes d'observation présentes, pouvant parfois atteindre plusieurs centaines de mètres, ont rendus les raccords entre chaque portion extrêmement complexes. Le premier ensemble, correspondant à la formation « des Turbidites de Mascarell », s'organise en trois faciès caractéristiques (Figs. 48, 49, 50).

(1) A partir du monastère d'Obarra jusqu'à las Herreias, la succession d'alternances de marnes et de turbidites (pluri)décimétriques carbonatées caractérise des dépôts d'éventail inférieur et moyen de bas de pente (Fig. 48).

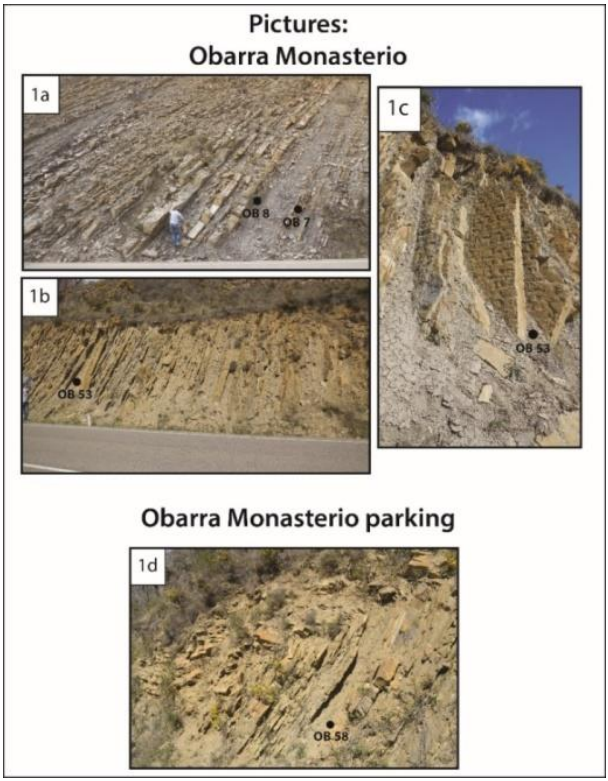


Figure 48 : Photos de terrain illustrant (*1a*-*1b*) les alternances marnes-turbidites de la base de la coupe (de 0 à 200 m), (*1c*) la surface bioturbée d'une turbidite (photo J.-F. Deconinck ; 196 m), (*1d*) le pli charnière qui induit peut être une répétition de série (~220 m).

(2) A las Herreias, les dépôts carbonatés enregistrent de plus en plus des géométries (sigmoïdales à lenticulaires), des figures sédimentaires (bases érosives, sigmoïdes…) ainsi que des granulométries grossières (sableuses à conglomératiques) assimilables à des chenaux. Associés aux diverses structures liées à des glissements gravitaires (slump, debris flow), ces flyshs semblent caractéristiques d'un bassin d'avant-chaine. Ces environnements d'éventail supérieur traduisent une progradation du système (Fig. 49).

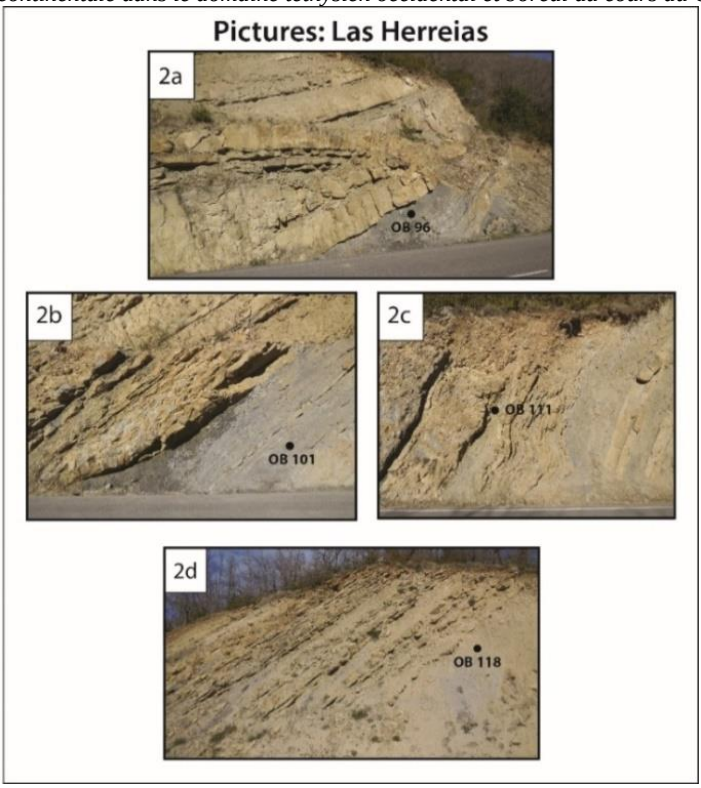


Figure 49 : Photos de terrain illustrant (*2a*) une sigmoïde (~425 – 435 m), (*2b*) un chenal à base érosive (~450m), (*2c*) un chenal probablement « slumpé » surmonté à gauche de la photo par une figure de charge (debris flow ; 500m) et (*2d*) le retour vers une sédimentation moins perturbée, constituée d'alternances marnes-turbidites conglomératiques (~550 m).

(3) A partir de Beranùy, un retour des faciès d'alternances de marnes et de turbidites, quelques peu perturbés par des slumps et très bioturbés, reflètent un environnement plus calme, peut-être plus profond, ou bien soumis à une moins forte érosion de la chaîne de montagne en formation. Nous avons poursuivit le levé de la coupe en nous raccordant à la série stratigraphique affleurant dans la rivière en contrebas, et nous y avons directement prélevé les échantillons pour plus de simplicité (Fig. 50).

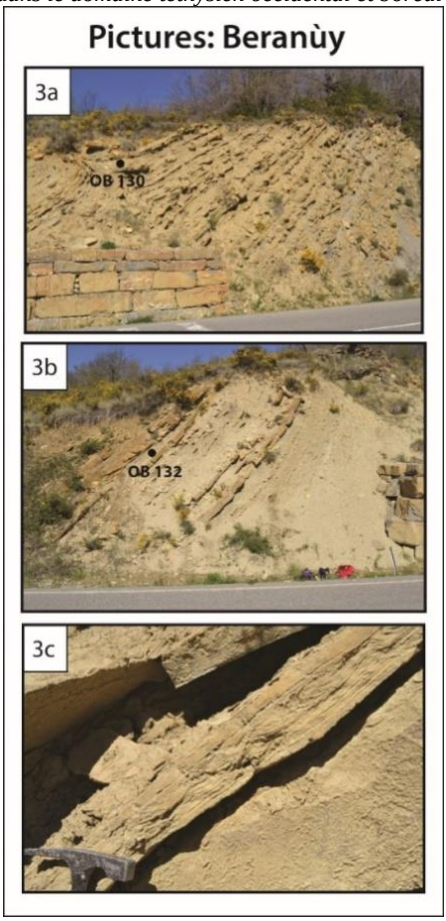


Figure 50 : Photo illustrant (*3a-3b*) les plis/slumps qui affectent la série stratigraphique d'alternances marnes-calcaires et (*3c*) turbidite.

La seconde partie de la coupe a été levée principalement dans la rivière, permettant ainsi d'observer une succession beaucoup plus continue de la série. Ce second ensemble peut se diviser en trois parties également (Figs. 51, 52, 53).

(4) Dans la première partie de la rivière, les faciès marneux interrompus par quelques turbidites carbonatées pluricentimétriques souvent bioturbées (probablement de type *Diplocraterion*), sont caractéristiques d'environnement

d'offshore. L'échantillonnage de cet intervalle est le plus continu de toute la coupe et ne présente aucune lacune d'observation de 617 à 752,5 m (Fig. 51).

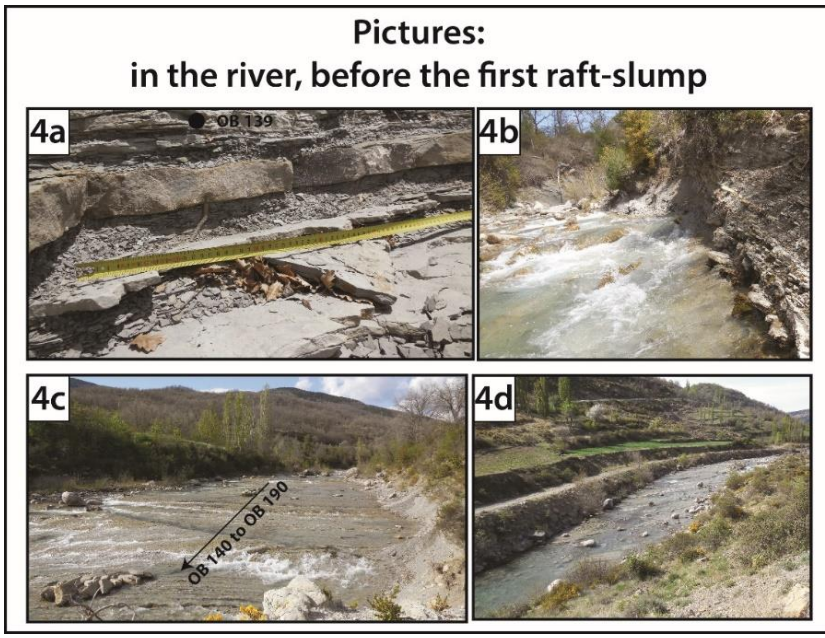


Figure 51 : Photo de terrain illustrant (*4a*) les marnes turbidites bioturbées par des terriers probablement de type Diplocraterion (photo J-F. Deconinck), (*4b-4c-4d*) les alternances marnes-turbidites prélevées régulièrement dans la rivière Isabena.

(5) Cet ensemble est surmonté par deux premiers slumps carbonatés successifs d'une vingtaine de mètres (associées à des failles inverses), eux-mêmes surmontées par un slump d'une épaisseur difficilement estimable mais dépassant largement les trente mètres ; à son sommet, des chenaux inversés ont été très bien préservés. Ce mégaslump pourrait correspondre au slump « Pardinella » (Puigdefàbregas et Souquet, 1986). Cet ensemble de structures sédimentaires marque un épisode de déstabilisation de pente majeur des premières poussées des Pyrénées méridionales. Il est important de noter que cet intervalle a été difficile à lever en raison de la perturbation de la série et de l'affleurement dans la rivière, qui prenait des directions variées. Nous sommes donc très incertains de la succession de chaque intervalle et échantillonnage (Fig.52).

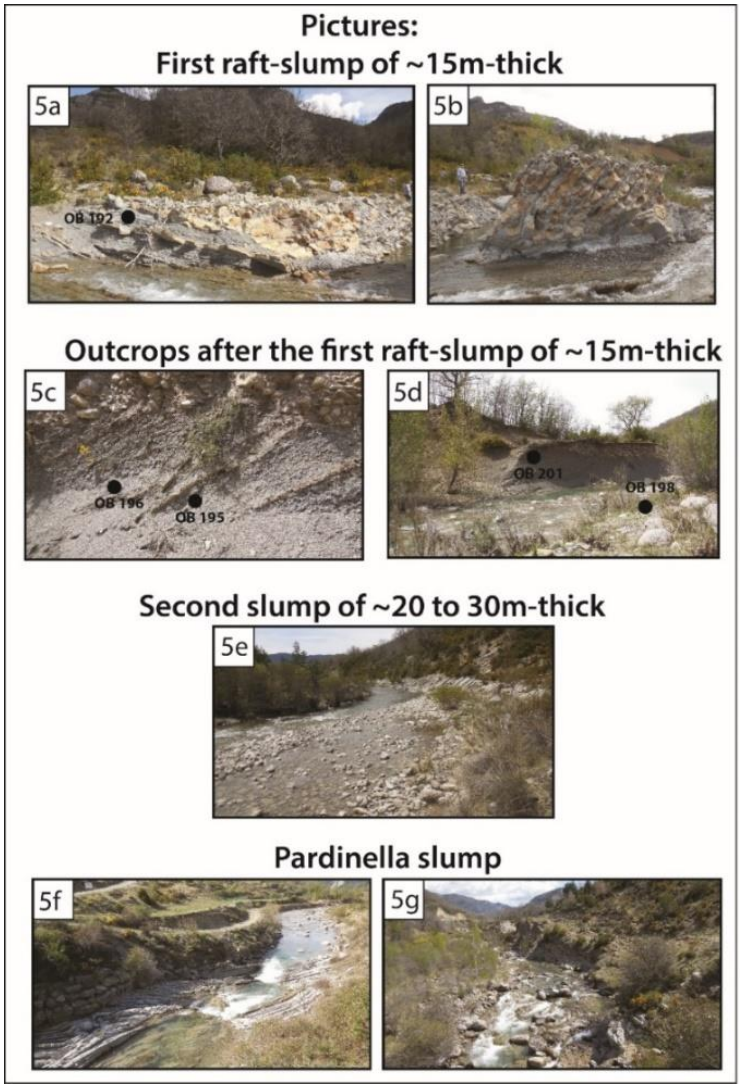


Figure 52 : Photos de terrain illustrant (*5a-5b*) le radeau à la base du premier slump (~760 m), (*5c-5d*) les premiers affleurements qui affleurent après le premier slump, (*5e*) le second slump qui affleure dans la rivière (qui soit qui correspond à un slump à part entière, soit correspond à une « redite » du slump « Pardinella ») et (*5f-5g*) le slump « Pardinella » qui affleure de part et d'autre au nord (g) et au sud (f) du pont.

(6) Au nord du pont de Pardinella, après le slump, les faciès redeviennent quasiment exclusivement marneux, avec de rares interruptions de lits gréseux et de turbidites chenalisantes ; cet ensemble correspond à la formation « des Marnes de Salas » (Fig. 53).

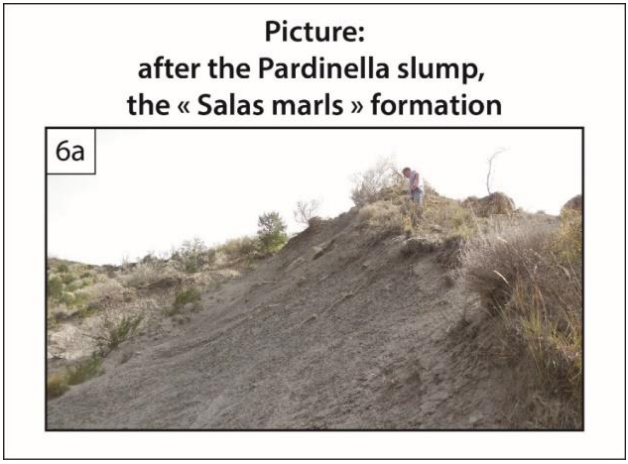


Figure 53 : Photos de terrain illustrant la partie terminale de la coupe qui appartient à la formation des « Marnes de Salas ».

4.3.3 Méthodes analytiques et échantillonnage de la coupe d'Obarra

4.3.3.1 Minéralogie des argiles, isotopie du carbone de la roche totale

L'étude minéralogique par DRX ainsi que la détermination de la composition isotopique du carbone $\delta^{13}C$ à haute résolution temporelle sur la roche totale des sédiments de la coupe d'Obarra ont été réalisés au laboratoire Biogéosciences, à l'UBFC (Dijon, France). Les protocoles sont détaillés dans la partie méthodologie de la thèse.

239 échantillons ont été prélevés avec un pas d'échantillonnage de 2 à 3 m sur l'ensemble de la coupe. Pour la minéralogie des argiles, l'intégralité de ces échantillons a été analysée. Les 136 échantillons issus de la partie supérieure de la coupe (à partir de 437 m) ont été analysés pour l'étude géochimique. Cette portion recouvre un ensemble peu affecté par la diagenèse, soit la partie supérieure du Campanien supérieur (cf. *§ 4.3.5.1.1.*). Entre 300 et 400 µg de poudre ont été nécessaire pour obtenir les valeurs de $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$.

4.3.3.2 Caractérisation de la matière organique

L'étude de la matière organique par pyrolyse Rock-Eval a été réalisée par François Baudin à l'UPMC (Paris, France), sur 7 échantillons, repartis le long de la coupe, dans le but d'estimer l'intensité de la diagenèse d'enfouissement. Le protocole est détaillé dans la partie méthodologie de la thèse.

4.3.3.3 Assemblages des nannofossiles

Un total de 34 échantillons sélectionnés tout au long de la coupe d'Obarra ont été analysés par Nicolas Thibault à l'UC (Copenhague, Danemark) et par Mohammad Razmjooei à l'USB (Téhéran, Iran). Le protocole est détaillé dans la partie méthodologie de la thèse.

4.3.4 Résultats de la coupe d'Obarra

4.3.4.1 Biostratigraphie

Dans la première moitié inférieure de la coupe, appartenant à la formation des « Turbidites de Mascarell », la sous-zone UC14 a été bien identifiée de 0 à 214,1 m ; elle indique la partie supérieure du Campanien inférieur (Fig. 54). Au sein de cette biozone, la transition entre UC14b et UC14c est marquée à 65,3 m par la première apparition de *B. hayi*, et la base de la sous-zone UC14d est marquée à 136 m par la dernière apparition de *B. hayi* ainsi que la première apparition de *C. verbbekii*.

Le marqueur du passage de la biozone UC14 à UC15 correspond à la première apparition de *C. aculeus* identifiée à 230 m. La première apparition de *U. trifidus* à 525 m caractérise très bien la base de la zone à UC15d (Fig. 54). Par ailleurs, le sommet de la biozone est défini par la dernière occurrence d'*U. trifidus*, qui est de surcroît un excellent marqueur de la transition Campanien – Maastrichtien (Voigt et al., 2012 ; Thibault et al., 2012 ; Thibault et al., 2016). Cependant, sur la coupe d'Obarra, la dernière occurrence d'*U.trifidus* n'est pas cohérente et donc peu fiable pour identifier la biozone UC15e.

L'identification des biozones dans la partie supérieure de la coupe s'est grandement compliquée en raison d'une très mauvaise préservation des échantillons au sein des slumps, de 836,7 à 880,2 m.

Enfin, entre 920 et 947,5 m, il existe probablement une lacune importante, avec la dernière apparition de *B. parca constricta* et *T. orionatus* (Maastrichtien inférieur) immédiatement suivie de la première apparition de *L. quadratus* (Maastrichtien supérieur ; Fig. 54).

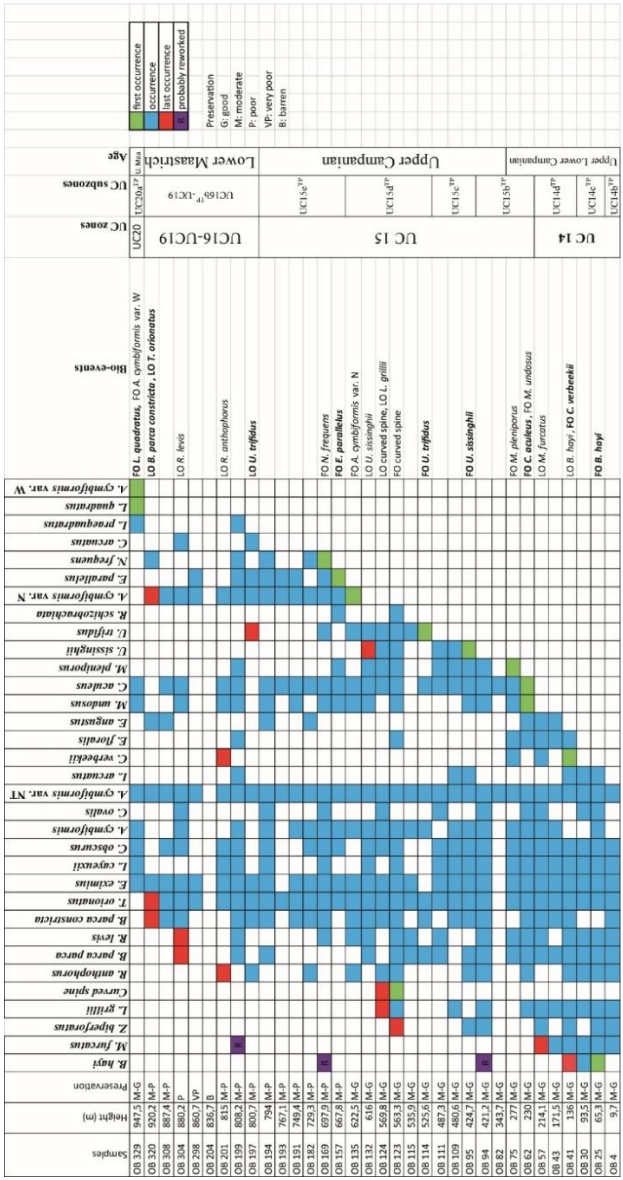


Figure 54 : Nannofossiles calcaires de la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne, figure réalisée par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei).

4.3.4.2 Minéralogie des argiles

L'assemblage argileux qui constitue les sédiments de la coupe d'Obarra est composé 1) d'interstratifiés illite/smectite irréguliers IS R0 (assimilable à des smectites), 2) d'un mélange d'interstratifiés, majoritairement illite/smectite irréguliers (IS R1), chlorite/smectite (C/S) et chlorite/vermiculite (C/V), 3) d'illite, 4) de chlorite et 5) de kaolinite.

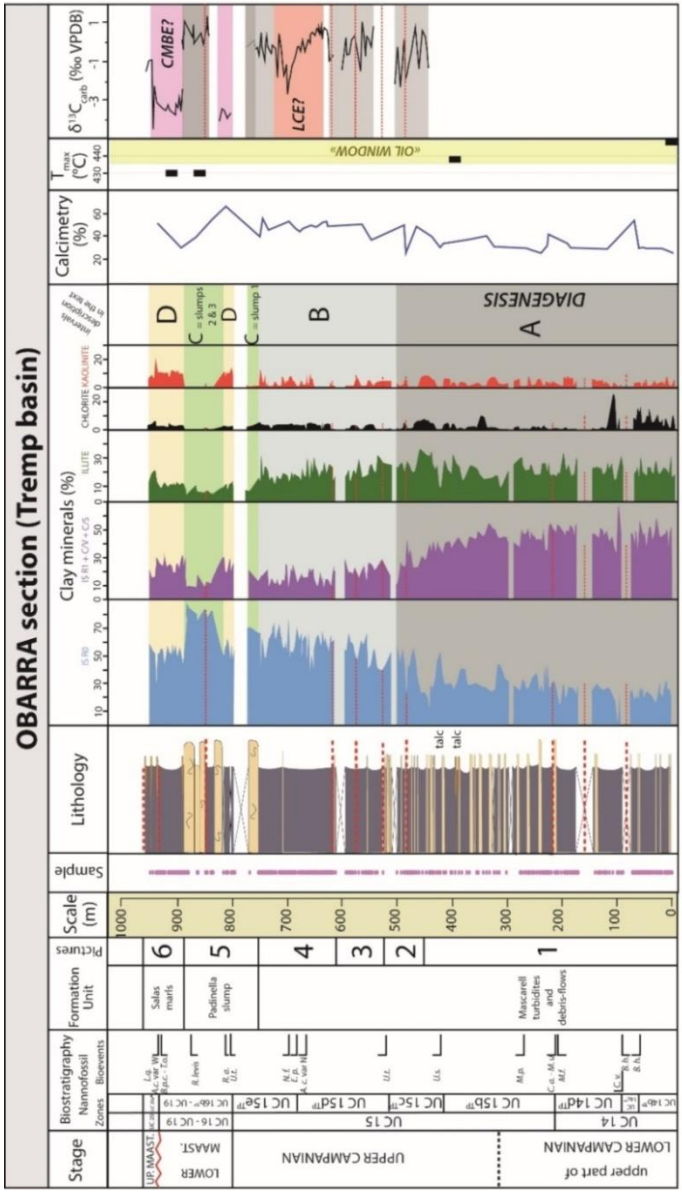


Figure 55 : Synthèse des résultats de minéralogie des argiles comparées aux données géochimiques de l'isotopie du carbone de la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne). Les lignes en pointillées rouges illustrent tous les raccords incertains entre les différentes parties de la coupe. Abréviations : *A.c. var N = Arkhangelskiella cymbiformis var. N ; A.c. var W =*

Arkhangelskiella cymbiformis var. W ; B.h. = Bukryaster hayi ; B.p.c. = Broinsonia parca constricta ; C.a. = Ceratolithoides aculeus ; C.v. = Ceratolithoides verbeekii ; E.p. = Eiffellithus parallelus ; L.q.= Lithraphidites quadratus ; M.f. = Marthasterites furcatus ; M.p. = Misceomarginatus pleniporus ; M.u. = Microrhabdulus undosus ; N.f.= Nephrolithus frequens ; R.a. = Reinhardtites anthophorus ; R. levis = Reinhardtites levis ; T.o. = Tranolithus orionatus ; U.s. = Uniplanarius sissinghii ; U.t. = Uniplanarius trifidus.

L'évolution de ces assemblages argileux peut être divisée en quatre grands intervalles (notés de A à D dans la Fig. 55) :

- L'intervalle A s'étend de 0 à 500 m ; l'assemblage argileux est majoritairement composé du mélange d'interstratifiés IS R1, C/V, et C/S (~40 %), d'IS R0 (~25 %) et d'illite (~25 %), associés à des traces de kaolinite (~2 %) et de la chlorite présente en proportions variables. En effet, la chlorite est enregistrée en forte proportions, de la base de la coupe à 105 m (~10 %), mais n'apparait plus qu'à l'état de traces de 105 à 325 m (~ 1 %) et augmente à nouveau de 325 à 500 m (~3 %). De plus, le mélange d'interstratifiés IS R1, C/V, et C/S montre une tendance à la décroissance qui s'initie vers 350 m jusque 500 m (de 40 à 30 %), au profit d'illite et d'IS R0 (Figs. 55, 56). Par ailleurs, quelques diffractogrammes (entre 258 et 420 m) présentent occasionnellement un pic à 9,22 – 9,25 Å qui pourrait correspondre à du talc, dont la raie de diffraction principale est voisine de 9,3 Å. Ceci n'a cependant pas été confirmé par des observations au microscope électronique à transmission ; ce minéral n'a pas donc pas été pris en compte dans les pourcentages mais est présent probablement sous forme de trace (Fig. 62).

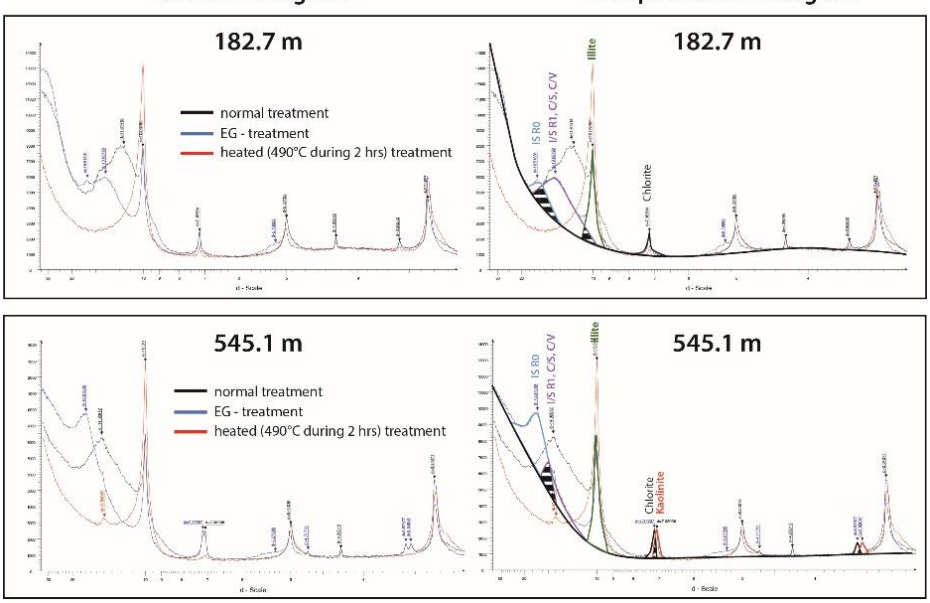


Figure 56 : (*à gauche*) Diffractogrammes types de l'intervalle 1, bruts et (*à droite*) interprétés et quantifiés selon la méthode de Macdiff 4.2.5.

- L'intervalle B s'étend de 500 à 750 m : la fraction argileuse est composée principalement d'IS R0 (~ 55 %) associée à des illites (~ 20 %), des IS R1 (~ 15 %) et des traces de kaolinite (~2 %) et chlorite (~2 %). Dans cet intervalle, les IS R0 montrent une croissance régulière et continue, aux dépens des illites et du mélange d'interstratifiés IS R1, C/V, et C/S. Dans la partie supérieure l'intervalle 2, entre 620 m et 645 m, la kaolinite est absente, tandis que l'illite et la chlorite augmentent en parallèle. A partir de 645 m, la kaolinite augmente soudainement (6% en moyenne), tandis que l'illite montre la tendance inverse (Figs. 55, 57).

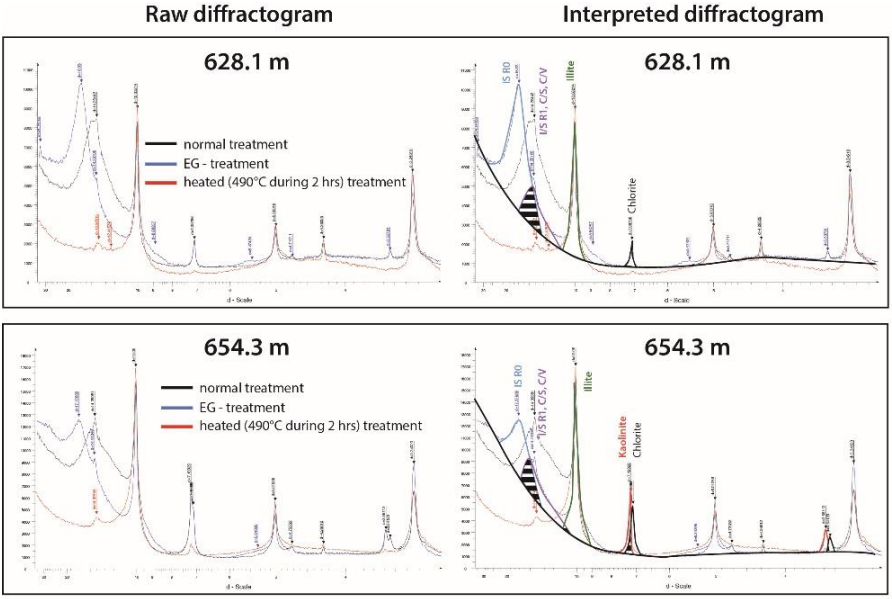


Figure 57 : (*à gauche*) Diffractogrammes types de l'intervalle 2, bruts et (*à droite*) interprétés et quantifiés selon la méthode de Macdiff 4.2.5.

- L'intervalle C comprend les échantillons prélevés dans les trois slumps (1 - 752,5 à 768 m ; 2 - 823 m à 849 m ; 3 - 850 m à 884 m) : la fraction argileuse est largement dominée par des IS R0 (~75 %), le mélange d'interstratifiés IS R1, C/V, et C/S (15%), quelques illites (5%) et des traces de chlorite (< 1 %). Aucune trace de kaolinite n'a été détectée dans ces échantillons (Figs. 55, 58).

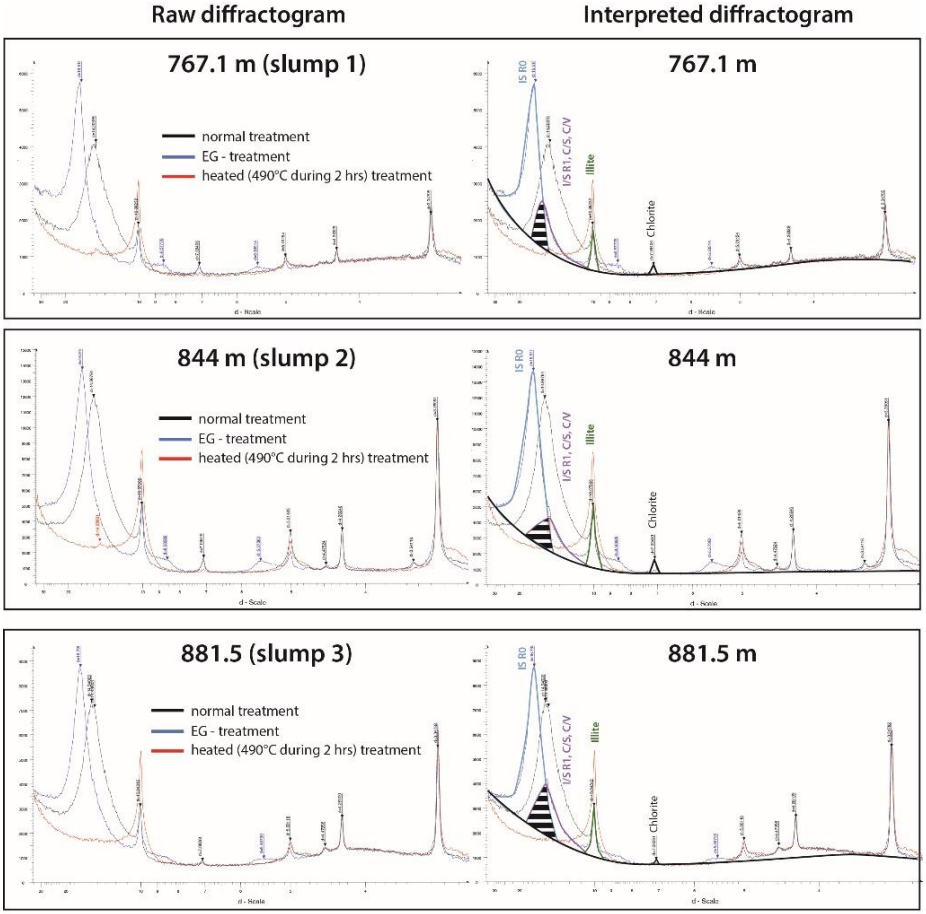


Figure 58 : (*à gauche*) Diffractogrammes types de l'intervalle 3, bruts et (*à droite*) interprétés et quantifiés selon la méthode de Macdiff 4.2.5.

- L'intervalle D correspond aux sédiments compris entre 794 à 815 m, qui séparent le premier slump (avec le radeau) et le second, et ceux entre 885 à 947 m qui surmontent le plus grand slump « Pardinella ». Cet intervalle présente une dominance des IS R0 (~50 %) associés au mélange d'interstratifiés IS R1, C/V, et C/S (~20 %) et des illites (~13 %), ainsi qu'un pourcentage élevé de kaolinite (~8 %) et des traces de chlorites (< 2% ; Figs. 55, 59).

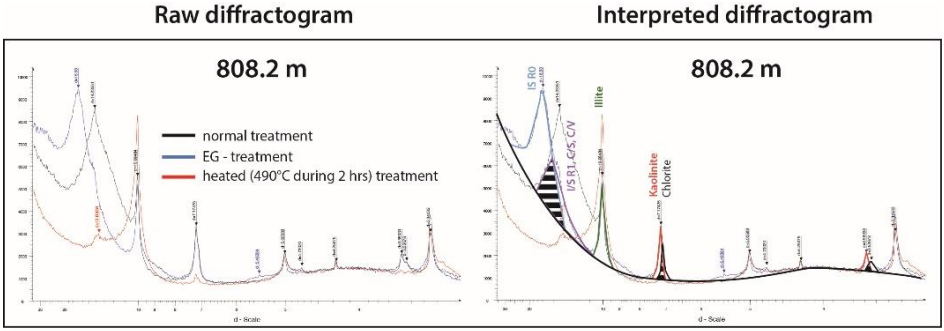


Figure 59 : (*à gauche*) Diffractogrammes types de l'intervalle 4, bruts et (*à droite*) interprétés et quantifiés selon la méthode de Macdiff 4.2.5.

4.3.4.3 Pyrolyse de la matière organique

Trois de ces échantillons (210,8 m – 593 m – 496,8 m) présentent des pics S2 inférieurs à 0,25 mg/g, soit trop plats pour indiquer le maximum de production d'hydrocarbures, ne permettant pas de les interpréter en terme de T_{max}. En revanche, les valeurs de T_{max} obtenues pour les quatre autres échantillons (4,9 m – 402,5 m – 861,4 m – 902,5 m) montrent une augmentation des valeurs avec la profondeur, évoluant de 430 °C (équivalent à 50-60°C de température d'enfouissement) dans la partie supérieure de la coupe, jusqu'à des valeurs atteignant 450 °C (équivalent à 100-200°C de température d'enfouissement) à la base de la coupe (Disnar, 1994).

Les 7 échantillons enregistrent des valeurs faibles comprises entre 0,1 et 0,8 % de COT, des IH et IO présentés dans le tableau 5 ci-après :

▼*Tableau 5 :* Données issues de la pyrolyse de la matière organique sur la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne)

Cote de l'échantillon (m)	T_{max} (°C)	S2 (mg/g)	IO	IH	COT (%)
4,9	449	0,38	13	81	0,47
210,8		0,20	81	65	0,31
402,5	438	0,71	16	89	0,8
593,0		0,16	240	160	0,1
796,7		0,25	64	89	0,28

861,4	430	0,56	76	170	0,33
902,5	430	0,37	72	103	0,36

4.3.4.4 Isotopie de carbone

Les isotopes du carbone enregistrent une large gamme de valeurs, comprises entre - 4,5 et 1,8 ‰, au sein desquelles sont identifiés quatre grands ensembles de 436 à 616 m, de 617 à 767 m, de 794 à 932 m et au-delà de 932 m.

Entre 436 et 616 m, les valeurs des isotopes du carbone présentent un signal bruité compris entre 1,0 ‰ et -2,3 ‰, correspondant à une amplitude maximum 3,3 ‰ ne permettant pas d'identifier une tendance.

Entre 617 et 767 m, le signal enregistre une légère tendance décroissante allant de 0,8 ‰ à -0,3 ‰ cependant interrompue, entre 630 et 719 m, par une excursion négative très nette d'amplitude 3,3 ‰, enregistrée dans la partie marneuse 4, appartenant à l'intervalle le plus continu prélevé dans l'unité des « Turbidites de Mascarell », dans la rivière.

Entre 794 et 932 m, après le premier slump, les sédiments enregistrent une tendance croissante du $\delta^{13}C$, évoluant de -3,7 ‰ à 794 m jusqu'à -2,2 ‰ à 932 m. Ces valeurs sont beaucoup plus négatives que celles du premier intervalle. Cet intervalle est interrompu de 833 à 881 m par des valeurs positives autour de 0 à 1,0 ‰, qui coïncident avec les niveaux carbonatés intercalés dans la série sédimentaire du grand slump « Pardinella ». Etant donné que le slump représente un événement instantané de remaniement des sédiments issus d'un lieu topographiquement plus haut dans le bassin sédimentaire, nous ne pouvons interpréter ce signal comme une excursion positive de la courbe de $\delta^{13}C$, mais plutôt comme la signature isotopique d'un autre endroit dans le même bassin.

Après 932 m, au sommet de la coupe, les isotopes du carbone enregistrent des valeurs autour de -1,0 ‰.

4.3.5 Discussion de la coupe d'Obarra

4.3.5.1 Influence diagénétique

4.3.5.1.1 Minéralogie des argiles et maturation de la matière organique

Du haut vers le bas de la coupe, l'évolution des assemblages argileux est marquée par un relais des interstratifiés I/S de type R0, par des I/S R1 associés à des C/S et C/V (40 % ; Fig. 55). Cette évolution est caractéristique d'une influence de l'enfouissement par illitisation progressive des I/S R0 et transformation progressive des I/S en chlorite par l'intermédiaire des C/S et C/V (Środoń et al., 2009). Ces évolutions minérales s'accompagnent d'un accroissement des valeurs de T_{max} qui passent de 430°C à près de 450°C, du haut en bas de la succession sédimentaire. Au sommet de la coupe, la matière organique est donc immature, mais plus profondément, les valeurs de T_{max} indiquent le passage dans la fenêtre à huile, voire au-delà à la base de la série. Les données minérales et organiques sont donc convergentes et traduisent une influence significative de l'enfouissement (Dellisanti et al., 2010).

L'interprétation paléoclimatique à partir des données minéralogiques ne peut donc se faire que sur la partie supérieure de la coupe, de 500 à 950 m (Fig. 55). En effet, entre 0 et 500 m, la transformation des argiles des sédiments de la coupe d'Obarra ne reflètent plus les environnements de dépôts au moment où ils se sont formés en surface, mais plutôt leur transformation par diagenèse d'enfouissement jusqu'à aujourd'hui.

4.3.5.1.2 Isotopie du carbone

Le graphique représentant le $\delta^{13}C$ en fonction du $\delta^{18}O$ (évolution du $\delta^{18}O$ le long de la coupe présenté en annexe 3) est couramment utilisé pour tester une éventuelle influence diagénétique (Jarvis et al., 2002). Pour tester la corrélation entre nos deux paramètres, nous avons choisi d'utiliser le coefficient de Spearman r_s en raison de la nature non-linéaire des données. Une valeur de r_s proche de 1 indique une parfaite corrélation, proche de -1 une parfaite anti-corrélation, tandis que le 0 reflète une absence de corrélation. Seules les valeurs de coefficient de Spearman sont reportées et illustrent les signes et l'intensité des corrélations. Nous avons choisi de ne pas reporter les *p values* associées au coefficient de Spearman, car celles-ci supposent que les observations sont

indépendantes. Ce n'est pas le cas de nos variables ici ($\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$) qui sont dépendantes du temps.

Un graphique établi entre les données isotopiques de l'oxygène et du carbone (Fig. 60) de la roche totale d'Obarra montre qu'il existe une faible corrélation entre les données isotopiques du carbone et de l'oxygène (r_s = 0,47). Par ailleurs, en comparant ces données à celles du domaine téthysien, on peut remarquer que les valeurs des isotopes du carbone et de l'oxygène d'Obarra n'enregistrent pas les mêmes gammes de valeurs que celles reconnues dans le domaine téthysien (Fig. 60). Les données isotopiques du carbone n'ont sans doute pas préservé leur signal primaire ; cependant, les tendances observées ont pu être préservées.

Par ailleurs, cette différence de gamme de valeurs peut s'expliquer par le contexte proximal de la coupe d'Obarra. En effet, des arrivées d'eau fluviatiles potentielles peuvent modifier à la fois le $\delta^{18}O$ de l'eau locale et le $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous (CID) et donc celui des carbonates.

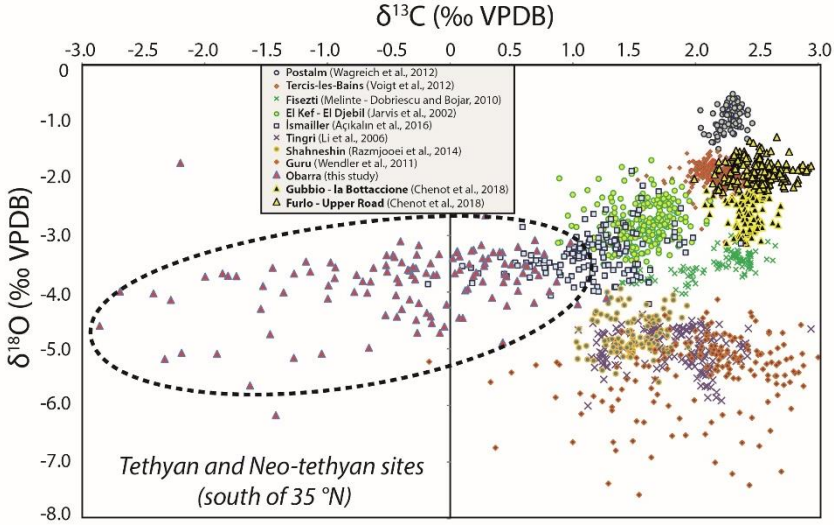


Figure 60 : Graphique représentant les valeurs isotopiques du carbone $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction des données isotopiques de l'oxygène $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ de la partie supérieure (500 – 950 m) de la coupe d'Obarra (▲) comparées aux données isotopiques de plusieurs sites d'étude dans le domaine téthysien au sud de 35°N.

4.3.5.2 Stratigraphie : bio-stratigraphie des nannofossiles calcaires couplée à la chimiostratigraphie des isotopes du carbone

A l'échelle régionale du secteur Aquitain-Provence-Pyrénées, la corrélation entre les sites s'avère très complexe d'un point de vue biostratigraphique et lithostratigraphique du fait de la continentalisation plus précoce à l'est à partir du Santonien (Laurent et al., 2001). L'identification des événements des isotopes du carbone, reconnus à l'échelle globale, permettront donc ici, en plus des données de nannofossiles, de fournir un outil de corrélation pour comparer la coupe d'Obarra avec celle de Tercis-les-Bains.

4.3.5.2.1 LCE sur la coupe d'Obarra

Une excursion isotopique négative continue de 3,3 ‰ d'amplitude, identifiée entre 617 et 719 m, dans l'unité 4, coïncide avec la zone UC 15d et la UC 15e, elle-même cependant assez mal contrainte en raison de la mauvaise identification de la dernière apparition de *U. trifidus*. Sur la courbe isotopique de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitaine, France), l'excursion isotopique négative du LCE, identifiée au sommet du chron C33n et dans la sous-zone à nannofossiles UC 15d-e, a été défini en deux étapes : un pré-LCE d'une amplitude de 0,3 ‰ dont la base coïncide avec une augmentation de kaolinite et le maximum coïncide avec la première apparition d'*U. trifidus* et un main-LCE d'une amplitude de 1,3 ‰ coïncidant avec la dernière apparition de *R. magnus* et une diminution de kaolinite, de chlorite et d'illite (Voigt et al., 2012 ; Thibault et al., 2012 ; Chenot et al., 2016).

Sur la coupe d'Obarra, il est difficile d'identifier une double excursion dans l'événement isotopique enregistré (Figs. 55, 61). Les données biostratigraphiques, notamment la première apparition du nannofossile calcaire *U. trifidus* qui s'opère beaucoup plus bas dans la série sédimentaire, vers 525 m suggèrent cependant que cette excursion négative pourrait correspondre au main-LCE à Obarra mais pas au pré-LCE, qui devrait se retrouver beaucoup plus bas dans la série.

Il est important de noter que le LCE d'Obarra présente une grande amplitude (minimum 3,3 ‰), dépassant celles enregistrées ailleurs, à toutes les latitudes, l'amplitude variable de cet événement isotopique étant comprises entre 1,0 ‰ et 0,3 ‰ (Jarvis et al., 2002 ; Voigt et al., 2010, 2012 ; Jung et al., 2012 ; Thibault et al., 2012 ;

Perdiou et al., 2016 ; Chenot et al., 2016 ; Sabatino et al., 2018 ; Fig. 4). La signification de cette amplitude est discutée plus loin.

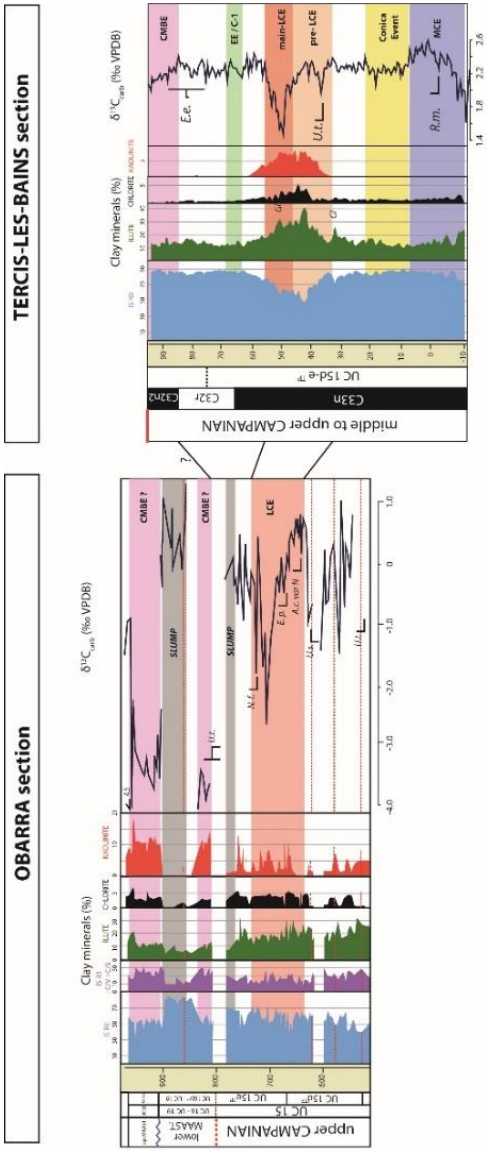


Figure 61 : Comparaison des données de minéralogie des argiles et d'isotopie du carbone des coupes d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne, Pyrénées méridionales) et de Tercis-les-Bains (bassin d'Aquitaine, France, Pyrénées septentrionales).

4.3.5.2.2 CMBE sur la coupe d'Obarra ?

La tendance décroissante des valeurs enregistrées entre 794 et 932 m, avec une amplitude environ 1,4 ‰ sur la courbe d'Obarra, s'initie avec les dernières apparitions d'*U. trifidus* et pourrait donc coïncider avec la limite Campanien – Maastrichtien, placée sur la figure 61 vers 800 m, entre le premier et le second slump (Figs. 55). Notons que l'absence de covariation du signal de le $\delta^{13}C$ et de $\delta^{18}O$ exclue l'hypothèse diagénétique (annexe 3).

La dernière apparition d'*U. trifidus* est un des critères majeurs qui caractérise la limite Campanien – Maastrichtien. A l'échelle mondiale, il existe une excursion négative appelée CMBE, reconnue dans la biozone à *U. trifidus*. Le CMBE pourrait éventuellement correspondre à cette excursion sur la coupe d'Obarra, et dans ce cas, présenter une amplitude forte puisque sur des coupes situées à des paléolatitudes comparables, le CMBE est de l'ordre de 0,3 à 0,4 ‰. La valeur enregistrée à Obarra serait en revanche plus proche de celles identifiées dans les craies de mer du Nord, voisines de 1 ‰ (Voigt et al., 2012).

Notons que d'autres éléments bio- et magnétostratigraphiques contemporains de ces deux excursions négatives du carbone pourraient permettre de mieux les contraindre temporellement dans des travaux futurs. Le LCE fait notamment partiellement partie de la biozone de foraminifère planctonique *R. calcarata*, mais se produit également au milieu du chron C33n, tandis que le CMBE est défini dans le chron restreint C32n2n et appartient à la biozone à *G. gansseri*.

4.3.5.3 Origine des minéraux argileux du bassin de Tremp

Les séries sédimentaires d'âge Campanien – Maastrichtien du bassin de Tremp sont caractérisées par des figures de glissement, des alternances marnes-turbidites, ou structures chenalisantes marines. Ces figures sédimentaires, retrouvées le long de la coupe d'Obarra traduisent une érosion intense de la chaine pyrénéenne. Le bassin de Tremp constitue donc un réceptacle de ces produits d'érosion au Campanien – Maastrichtien. La majorité des minéraux argileux retrouvés dans les sédiments d'Obarra sont donc pour la plupart des produits de la dégradation des roches mères qui constituent la chaine pyrénéenne et des sols formés en surface.

4.3.5.4 Apports de la minéralogie des argiles pour la reconstruction paléoenvironnementale du secteur Pyrénéen au Campanien supérieur – Maastrichtien inférieur

Pour rappel, seule la partie comprise entre 500 et 950 m semble avoir subi une influence diagénétique négligeable, permettant ainsi d'interpréter le signal isotopique du carbone et la minéralogie des argiles en termes de modifications paléoenvironnementales.

4.3.5.4.1 Mise en place d'un climat plus hydrolysant au Campanien supérieur – Maastrichtien dans le secteur est-pyrénéen ?

Sur la coupe d'Obarra, de 617 à 648 m (dans la biozone UC15d), l'évolution des minéraux argileux enregistrent une augmentation des minéraux primaires (illite et chlorite), sans kaolinite. En revanche, à partir de 648 m, celle-ci augmente fortement jusqu'à 9 % alors que la chlorite stagne et l'illite présente une diminution. Cette transition minéralogique suppose qu'un épisode d'érosion physique est relayé par un épisode d'altération chimique dans le bassin de Tremp pendant le LCE. Les proportions de kaolinite ne cessent ensuite d'augmenter jusqu'au Maastrichtien, excepté dans le slump ou elle est totalement absente (cf. *§ 4.3.5.6.*). Sur la coupe d'Obarra, l'évolution contraire de la kaolinite par rapport aux minéraux primaires en fait d'elle principalement un marqueur climatique reflétant une intensification de l'altération chimique au Campanien supérieur – Maastrichtien. Cette kaolinite semble donc issue du remaniement de sols pédogénétiques sous un climat plus hydrolysant.

Dans l'Hérault (sud de la France), une étude minéralogique menée récemment sur des sédiments continentaux, d'âge Campanien a permis d'identifier un climat aux saisons contrastées humide à semi-humide (présence partielle de palygorskite ; Smektala et al., 2014). Ces dépôts continentaux contenants de forts pourcentages de kaolinite (30 à 40%), associés aux gisements de bauxites du Haut-Var et de l'Hérault (sud de la France, au nord du bassin de Tremp Bárdossy et Dercourt, 1990), d'âge Campanien – Maastrichtien, pourraient donc constituer une source d'apport de cette kaolinite dans le bassin de Tremp (Fig. 42). Par ailleurs, dans quelques échantillons, nous avons pu noter la présence d'un minéral diffractant autour de 9,25 Å que nous avons précédemment associé à du talc autour de 400 m (Figs. 55, 62). En dépit de n'avoir pu confirmer la présence de ce minéral au MET, il est intéressant de constater que la présence d'importants gisements de talc en Ariège (carrière de Trimouns, France) d'âge

Paléozoïque, pourraient correspondre à des sources d'apports détritiques de ce minéral magnésien. Ces apports pourraient éventuellement provenir donc du nord du bassin de Tremp.

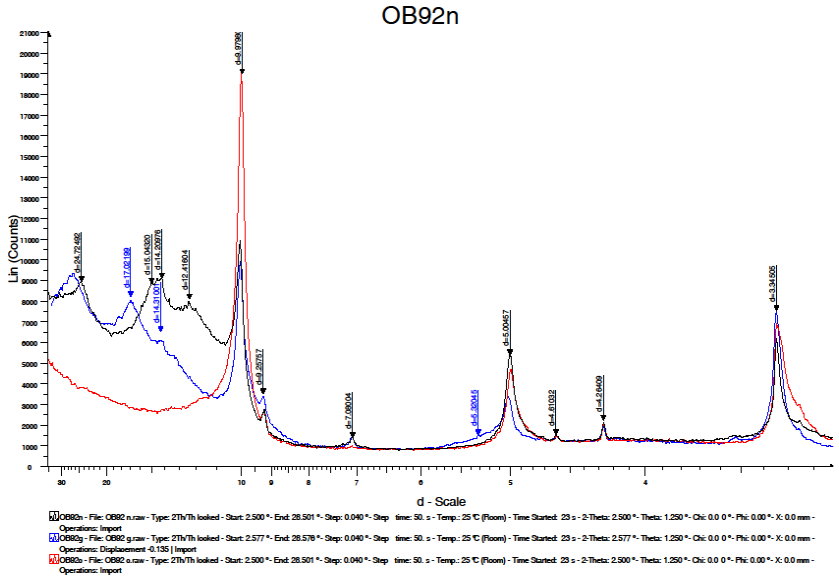


Figure 62 : Diffractogramme enregistrant l'éventuelle présence de talc à 9,25 Å (411,6 m). La courbe noire représente le traitement normal, la courbe bleue représente le traitement l'EG et la courbe rouge représente le traitement chauffé.

4.3.5.4.2 Influence continentale dans la sédimentation d'Obarra

En plus des géométries des structures sédimentaires, l'influence continentale à Tremp est également mise en évidence par la matière organique majoritairement de type III (continentale) retrouvée dans les sédiments d'Obarra (Fig. 63). Quelques niveaux de matière organique retrouvés dans les sédiments de Tercis-les-Bains au Campanien supérieur ont été interprétés comme des niveaux de bois flottés. Ceux-ci auraient été transportés à la suite d'incendies causés par des orages ayant eu lieu sur les secteurs continentaux avoisinants (Baudin et al., 2001) et suggérant à nouveau des saisons contrastées.

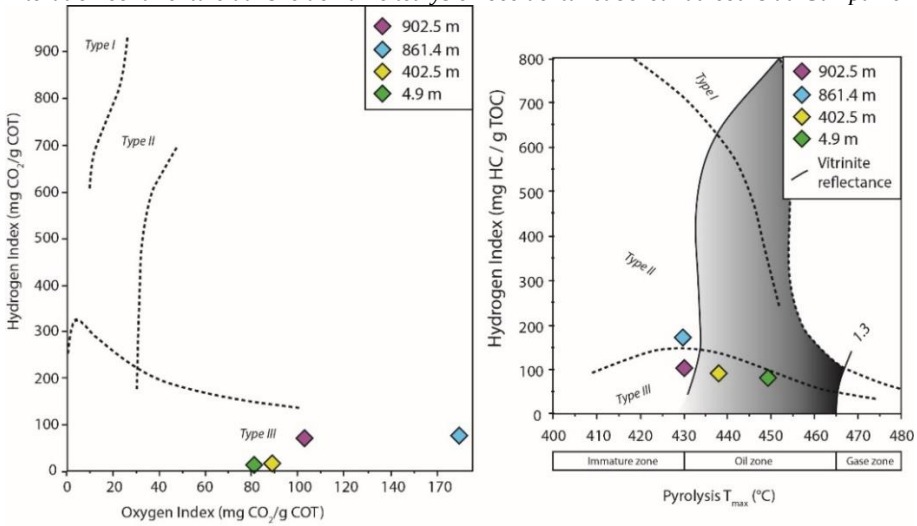


Figure 63 : Quelques compositions de kérogène d'Obarra comparés à la classification des kérogènes de type I, II et III dans un diagramme IH/IO et dans un diagramme IH/T_{max}. Les kérogènes d'Obarra sont majoritairement de type III, c'est-à-dire composés d'une matière organique majoritairement d'origine continentale.

4.3.5.5 Sédimentation argileuse différentielle entre Obarra et Tercis-les-Bains

Nous avons évoqué précedemment qu'il existe une continentalisation plus précoce du domaine est des Pyrénées pendant le Campanien – Maastrichtien par rapport au domaine ouest (Laurent et al., 2001 ; Bárdossy et Dercourt, 1990 ; Fig. 42). Dans notre étude, le site d'Obarra constitue le domaine le plus proximal de la partie continentalisée à l'est, par rapport à Tercis-les-Bains qui se situe à l'ouest.

Au Campanien supérieur, la coupe de Tercis-les-Bains est caractérisée par une sédimentation calcaro-marneuse en milieu profond et calme. A l'opposé, la coupe d'Obarra, localisée dans le bassin flexural d'avant-pays de Tremp, traduit un environnement de dépôt continuellement soumis aux apports continentaux ; les environnements de dépôts évoluent de la pente (« Turbidites de Mascarell »), au chenal sous-marin proximal (las Herreias), au bassin profond (« Marnes de Salas »). Cependant, dans la sédimentation argileuse d'Obarra, nous avons retrouvé la kaolinite identifiée dans la partie nord des Pyrénées, sur la coupe de Tercis-les-Bains (Chenot et al., 2016). L'évolution de cette kaolinite diffère néanmoins au Campanien supérieur.

Au Campanien supérieur, la sédimentation argileuse de Tercis-les-Bains, caractérisée par d'importante proportions de smectites et quelques illites, est interrompue par un épisode détritique contemporain du LCE (estimé à 1,4 Ma). Cet événement se manifeste par l'augmentation d'illite, de chlorite et de kaolinite. En revanche, à Obarra, la kaolinite est présente tout le temps pendant le Campanien supérieur, en proportion variable, mais augmente aussi à partir du LCE. La différence de l'évolution de la kaolinite entre Tercis-les-Bains et Obarra pourrait s'expliquer par des processus de sédimentation argileuse différentielle. En s'éloignant des côtes et des sources d'apports, les espèces argileuses ne sont pas distribués uniformément (Gibbs, 1977 ; Mignard, 2017). Le transport des minéraux argileux détritiques est contraint par 1) la distance à parcourir entre la source et le milieu de dépôts, 2) l'intensité du phénomène d'altération continentale, 3) la taille et la densité des particules et 4) l'intensité des courants marins qui véhiculent les particules argileuses. Ceci se traduit à Obarra par un flux constant de kaolinite remaniée des couvertures pédogénétiques proximales, et à Tercis-les-Bains par l'apport bref de kaolinite (Fig. 61).

En résumé, l'intensification d'un climat hydrolysant dans le domaine ibérique, couplée à la formation de reliefs dans le secteur est-pyrénéen au Campanien supérieur – Maastrichtien constitue un contexte idéal pour la mise en place de bauxites sur les zones émergentes. La présence de kaolinite semble donc être majoritairement liée au contexte climatique.

4.3.5.6 Signal minéralogique et géochimique du slump de « Pardinella »

4.3.5.6.1 Signature locale : un haut-fond dans le bassin de Tremp ?

Le slump « Pardinella » (qui comprend les 3 slumps observés sur le terrain ; 1 – 752,5 à 768 m ; 2 – 823 à 849 m ; 3 – 850 à 884 m) présente des sédiments beaucoup plus carbonatés ainsi qu'une signature très positive (entre 0 et 1,0 ‰) qui se rapproche davantage des valeurs isotopiques de la partie supérieure du Campanien supérieur (719 à 769 m, entre 0,3 et 0,8 ‰ ; Fig. 55). D'une part, sur la base de la signature isotopique très positive, cette épaisse série pourrait donc provenir d'une série non lithifiée d'âge plus ancien (partie supérieure du Campanien supérieur) qui aurait glissé le long d'une pente sous-marine. D'autre part, la signature minéralogique des sédiments de ce slump est complètement différente du reste de la série, composée majoritairement par des

smectites (IS R0), associées à quelques illites et de la chlorite, mais aucune trace de kaolinite. Ces sédiments n'ont donc pas ou très peu été soumis à des flux terrigènes, ce qui pourrait s'expliquer par un environnement sédimentaire topographiquement plus élevé, un haut-fond par exemple. Un haut-fond est un environnement isolé des apports détritiques et présente des conditions favorables à la formation de smectites authigènes (Fig. 64).

Cependant, la mauvaise préservation des nannofossiles dans cet intervalle ne permet pas de confirmer son âge.

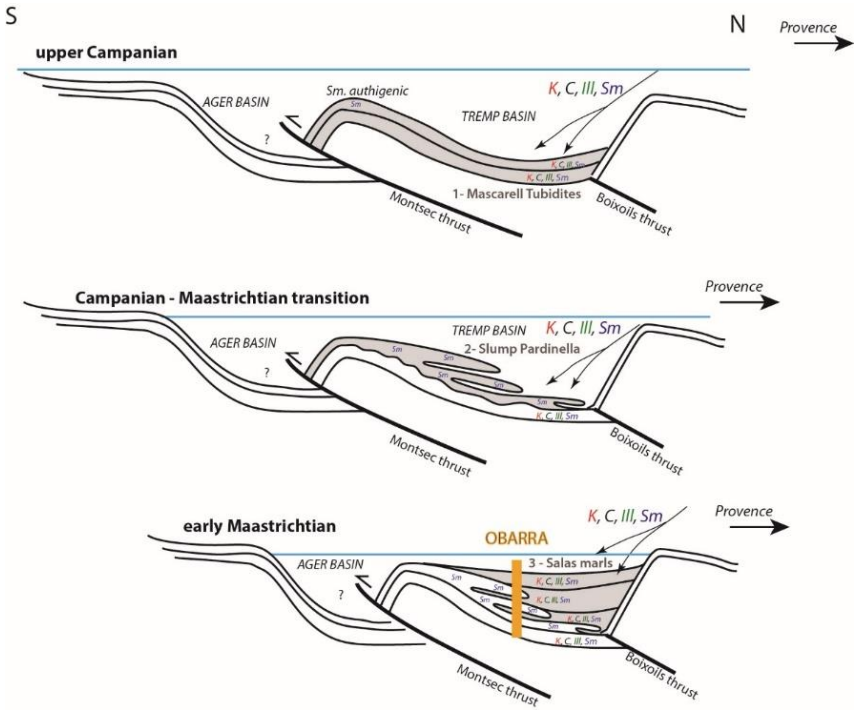


Figure 64 : Proposition de modèle de formation du slump « Pardinella ». Les échelles ne sont pas respectées. Abréviations : K = kaolinite ; Sm = smectite ; Ill = illite ; C = chlorite.

4.3.5.6.2 Signature globale : activité tectonique majeure dans les Pyrénées méridionales pendant le Campanien supérieur – Maastrichtien inférieur en relation avec une instabilité globale sur la marge nord téthysienne

L'effondrement gravitaire que caractérise le slump « Pardinella » s'inscrit dans une phase de fermeture de la Téthys induisant une déstabilisation de la marge nord de la Téthys, au niveau des zones tectoniquement actives. En effet, plusieurs effondrements gravitaires ont été enregistrés dans les sédiments du Campanien supérieur de la Téthys, notamment à l'est de la Sicile (Randazzo et al., 2017) ou encore sur la marge Apulienne (Charvet, 1978 ; Le Goff et al., 2015). Un (ou plusieurs) événement tectonique local dans le secteur ibérique aurait pu provoquer une réactivation des failles adjacentes au bassin de Tremp et produire le slump « Pardinella ». Par ailleurs, l'intensification du régime hydrologique et de l'altération chimique dans ce secteur aurait également pu participer à une surcharge lithostatique.

4.3.5.7 Amplitude élevée du « Late Campanien Event » à Obarra

Les données géochimiques ont pu mettre en évidence un LCE d'une amplitude de 3,3 ‰, bien plus importante que sur toutes les autres coupes précédemment étudiées (*cf* Fig. 4). L'amplitude maximum du LCE, mise en évidence dans la littérature est dans la mer du Nord, au niveau du forage Adda-3, était de 1,0 ‰ (Perdiou et al., 2016).

Les excursions négatives du carbone au Campanien ont été associées à des variations eustatiques (Jarvis et al., 2002) ; les excursions négatives des isotopes du carbone ont été expliquées par une oxydation de la matière organique (érosion ou remobilisation) marine ou terrestre par des épisodes de régression. En considérant ce scénario pendant le LCE, la différence d'amplitude de l'excursion entre Obarra et les autres sites énoncés dans la littérature pourrait s'expliquer par la proximité du site par rapport à la côte et par l'importance des apports détritiques reçus. Un bassin d'avant-chaine reçoit relativement plus de produits d'érosion de la chaine en formation qu'un bassin situé loin des côtes et/ou hors d'un contexte orogénique. Ces apports détritiques comprennent potentiellement de la matière organique formée sur les continents, dont la dégradation en milieu marin relâche préférenciellement du ^{12}C, diminuant ainsi le $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissout et donc celui des carbonates formés dans ce milieu.

4.3.5.8 Implications paléoenvironnementales d'une intensification de l'altération continentale au Campanien – Maastrichtien

La région Aquitaine-Pyrénéen-Provence est une région riche en sites continentaux du Crétacé supérieur. Les fouilles ont permis de recueillir de nombreux fossiles de crocodiliens, tortues, des reptiles, des poissons et des dinosaures variés (Laurent et al., 2001). Grâce à ce registre fossile, plusieurs auteurs ont pu documenter la paléobiodiversité des dinosaures dans la région (Buffetaut et Le Loeuff, 1991, 1998 ; Buffetaut et al., 1996, 1997, 1999 ; López-Martínez, 2003 ; Prieto-Márquez et al., 2006a, 2006b ; Barroso-Barcenilla et al., 2009 ; Torices et al., 2013 ; Pereda-Suberbiola, 2009 ; Riera et al., 2009 ; Cruzado-Caballero et al., 2010). Le changement majeur des assemblages des faunes continentales correspondrait à une augmentation de la diversité des sauropodes du sud de la France et du nord Est de l'Espagne qui semble s'initier au Crétacé supérieur. Ceci se manifeste tout d'abord avec l'apparition des Nodosauridae et des Rhabdodontidae au Campanien supérieur, et ensuite par un relais important des grands herbivores au Maastrichtien moyen, par la famille des Hadrosauridae et de nouveaux taxons de Titanosauridae au Maastrichtien moyen (Laurent et al., 2001 ; Vila et al., 2012 ; 2016 ; Fig. 65).

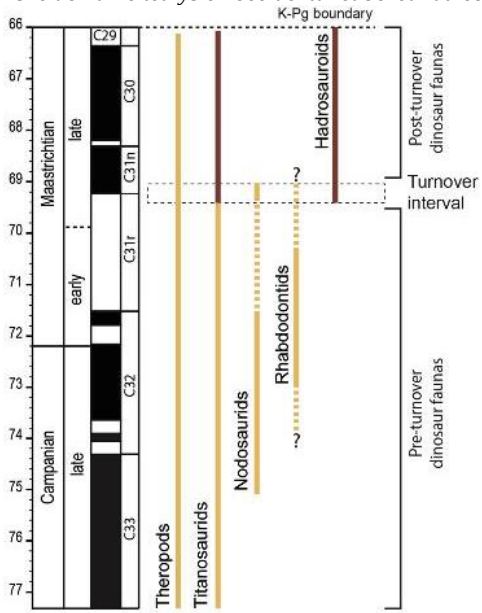


Figure 65 : Charte biostratigraphique des dinosaures du domaine Ibéro-Armoricain montrant l'intervalle du turnover fauniques au Maastrichtien. Les colonnes rouges montrent les nouveaux taxons qui n'étaient pas présents avant l'intervalle du turnover (d'après Vila et al., 2016). L'échelle magnétostratigraphique est issue de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012).

Il est donc possible de distinguer deux grands événements au niveau de l'évolution des assemblages de faunes de dinosaures : au Campanien supérieur et au Maastrichtien moyen.

En plus de l'augmentation des surfaces terrestres connues pour la période du Campanien supérieur – Maastrichtien, notre étude sur la coupe d'Obarra permet de dévoiler des indices de modifications paléoenvironnementales qui pourraient coïncider avec l'évolution des sauropodes pendant l'intervalle Campanien supérieur – Maastrichtien. En effet, l'augmentation de la kaolinite sur la coupe d'Obarra (partie supérieure du chron C33n et zone à nannofossiles UC 15d), interprétée comme une augmentation du cycle hydrologique, aurait pu favoriser le développement d'une végétation adaptée à un climat plus contrasté humide/sec et plus chaud et par conséquent une modification des faunes de sauropodes herbivores (Fig. 66). Par ailleurs, le slump « Pardinella », approximativement daté du Maastrichtien inférieur, dans le bassin de Tremp conforte l'importante activité tectonique dans le secteur aquitanien-pyrénéen qui

pourrait être relié à d'importantes modifications paléogéographiques à cette époque (Fig. 66).

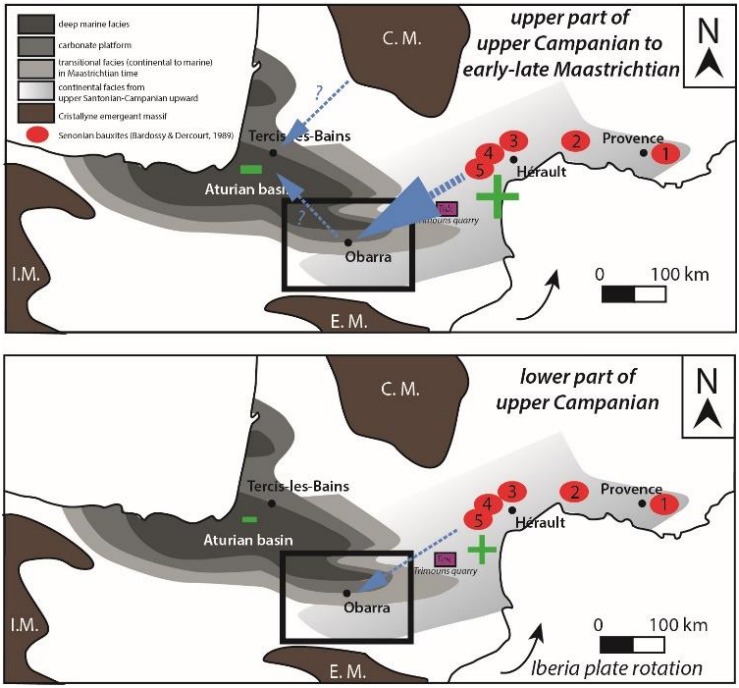


Figure 66 : Modifications paléoenvironnementales induites par le climat et la tectonique comme facteurs responsables de l'évolution des faunes continentales dans le domaine Aquitaine-Provence au Campanien supérieur-Maastrichtien. La taille des + et des – est représentative de l'intensité du soulèvement à l'est et de la subsidence à l'ouest pendant l'intervalle d'étude. Les flèches bleues représentent quant à elle l'intensité de l'altération continentale du domaine est pyrénéen.

4.3.6 Conclusions

Dans cette étude, nous présentons pour la première fois une description sédimentologique et une datation de la série Crétacé supérieur de la coupe d'Obarra, dans le bassin de Tremp (Espagne, Pyrénées méridionales). Parmi les événements isotopiques du carbone identifiés dans les sédiments d'Obarra, nous retrouvons le « Late Campanian Event » avec une amplitude très élevée de 3,3‰ et peut-être l'enregistrement du CMBE, interrompu par le slump régional « Pardinella ».

La comparaison des données d'Obarra avec les données de Tercis-les-Bains (Pyrénées septentrionales), rendue possible grâce à l'outil de corrélation des isotopes du

carbone $\delta^{13}C$, met en évidence une augmentation de la kaolinite, indicateur d'une intensification de l'altération chimique dans le secteur pyrénéen au Campanien supérieur. Surimposé à cette altération chimique, de multiples épisodes tectoniques affectent le bassin de Tremp à partir du Campanien supérieur, dont un événement majeur à la transition Campanien – Maastrichtien, reflété par la succession de slump (slump « Pardinella »). A partir de ces éléments, il est donc possible d'imaginer une continentalisation éparse au niveau du secteur sud-est pyrénéen, assimilable à un archipel, expliquant les nombreux désaccords sur l'initiation exacte de la continentalisation à cette époque dans le domaine de Tremp-Ager.

Les données d'Obarra ont mis en évidence une augmentation de l'altération continentale pendant le Campanien supérieur, en accord avec ce que nous avons observé sur la marge nord de l'ouest-Téthys (Chenot et al., 2018). Le remplissage de ce bassin d'avant-chaine par les produits de dégradation de la chaine Pyrénéenne conserve donc une signature globale.

Résumé du chapitre 4

- **Résultats majeurs :**

- **L'intensification de l'altération continentale sur le pourtour téthysien au Campanien pourrait être l'un des processus impliqués dans le grand refroidissement du Crétacé supérieur, via un pompage de CO_2 atmosphérique.**
- **Les apports détritiques dans le domaine téthysien s'initient plutôt sur la marge sud et progresse vers le nord ; cette évolution a été reliée au contexte géodynamique de la fermeture de la Téthys et au mouvement rotatoire de l'Afrique.**
- **Au Campanien, dans le domaine ouest-téthysien, on note la mise en place d'une ceinture climatique semi-humide entre 45° et 35°N, d'une ceinture hydrolysante entre 35 et 15°N et d'une ceinture aride au sud de 15°N.**

- **Résultats secondaires :**

- **Les excursions négatives des isotopes du carbone (SCBE, LCE, CMBE) ne sont pas directement reliées à des épisodes d'altération continentale plus intense dans la Téthys. Notons tout de même qu'à Obarra, la forte amplitude du LCE semble refléter une intensification des apports détritiques comprenant de la matière organique.**
- **La durée estimée du LCE sur la coupe de Tercis-les-Bains est d'environ 1.4 Ma.**
- **Le bassin d'avant-chaine de Tremp, dans les Pyrénées orientales, préserve en partie un signal minéralogique global.**

Chapitre 5

Evolution de l'ε_{Nd} dans le corridor équatorial téthysien

5 Chapitre 5
Evolution de l'ε_{Nd} dans le corridor équatorial téthysien

5.1 Introduction

Dans le chapitre 4, relatif à l'évolution de l'altération continentale au cours du Campanien, nous avons pu mettre en évidence une intensification de l'altération continentale dans le domaine téthysien. Celle-ci est proposée comme pouvant en partie être responsable du refroidissement global enregistré au Crétacé supérieur, par consommation de $CO_{2atm,}$ via l'altération des silicates (Chenot et al., 2016, 2018).

L'objectif de cette seconde partie est de déterminer si des modifications courantologiques dans le secteur téthysien pourraient avoir également joué un rôle dans le refroidissement global (Hotinski et Toggweiler, 2003). Pour rappel, il a été suggéré, qu'au Crétacé supérieur, un courant océanique latitudinal, le TCC, parcourait le tour du globe en passant par l'océan téthysien d'est en ouest (Föllmi et al., 1992 ; Pucéat et al., 2005 ; Soudry et al., 2006 ; Figs. 16, 67). Ce courant semblerait s'intensifier au Campanien – Maastrichtien (Pucéat et al., 2005 ; Soudry et al., 2006).

Pour explorer plus avant l'évolution de ce courant océanique, nous avons reconstruit l'évolution de l'ε_{Nd} des eaux de fonds locales au niveau de trois régions clefs sur le trajet potentiel de ce courant (Fig. 67) : 1) à l'entrée du passage téthysien (bassin du Zagros, coupe de Shahneshin, Iran), 2) au centre-ouest du bassin téthysien (bassin des Marches-Ombrie, coupe de Gubbio, Italie) et 3) au niveau du passage des Caraïbes (bassin du Venezuela, forage du Site DSDP 146, mer des Caraïbes).

Figure 67 : Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant le tracé approximatif du « Tethyan Circumglobal Current » (TCC) ainsi que l'emplacement des sites d'études modifiée de (Barrier et Vrielynck, 2007). Abréviations : Sh = coupe de Shaheneshin (Iran) ; G = coupe de Gubbio – la Bottaccione (bassin des Marches Ombrie) ; 146 = forage DSDP 146 (bassin du Venezuela).

Pour chaque site, l'ε_{Nd} des eaux de fond locales a été approché par l'analyse de l'ε_{Nd} de la fraction carbonatée des sédiments (selon le protocole décrit dans le *chapitre 3*). La concentration en terres rares de chaque fraction carbonatée a également été systématiquement analysée afin de vérifier l'enregistrement d'un signal isotopique de l'eau de mer par la fraction ciblée. Dans les environnements situés sur les marges continentales à moins de 1 000 km des côtes et à moins de 2 500 m de profondeur (comme cela est le cas ici) il a été montré que l'ε_{Nd} de l'eau de mer locale pouvait être affectée par des apports de Nd d'origine détritique (Lacan et Jeandel, 2001, 2005 ; Tachikawa et al., 2014). Afin

d'être à même de discuter plus avant de l'origine de l'évolution de l'ε_{Nd} des eaux locales, l'ε_{Nd} de la fraction résiduelle des sédiments (fraction restante après décarbonatation, soustraction des oxydes de fer et de manganèse, et soustraction de la matière organique, selon le protocole décrit dans le *chapitre 3*) a également été analysée pour chaque site. Enfin, l'évolution des cortèges argileux a été déterminée en parallèle afin de discuter des liens possibles entre l'évolution de l'eau locale et celui de la fraction résiduelle avec l'évolution de l'altération des continents à proximité.

Ce chapitre comprend trois parties, chacune dédiée à la description et à l'interprétation des résultats des trois sites (Shahneshin, Gubbio, Site DSDP 146). Pour comparer les coupes entre elles, il a été nécessaire d'établir un modèle d'âge propre à chacune des coupes. Il est basé sur la GTS 2012, qui fournit les âges numériques des événements biostratigraphiques et magnétostratigraphiques (Gradstein et al., 2012).

5.2 Bassin du Zagros : coupe de Shahneshin

5.2.1 Contexte géodynamique et paléogéographique du bassin du Zagros

La reconstitution paléogéographique du secteur sud-est téthysien (Moyen-Orient actuel ; Barrier et Vrielynck, 2007 ; Fig. 68) montre d'importantes déformations des séries sédimentaires au niveau des zones de montagnes (le Zagros, le Caucase, …) ainsi que le métamorphisme d'arc qui se met en place au niveau des zones obductées (Chypre, Nord de Turquie, Syrie, sud de l'Iran, Oman). La coupe de Shahneshin, localisée dans le bassin du Zagros, a été choisie pour sa localisation à l'entrée orientale du corridor téthysien. De plus, elle recouvre une importante série du Crétacé supérieur.

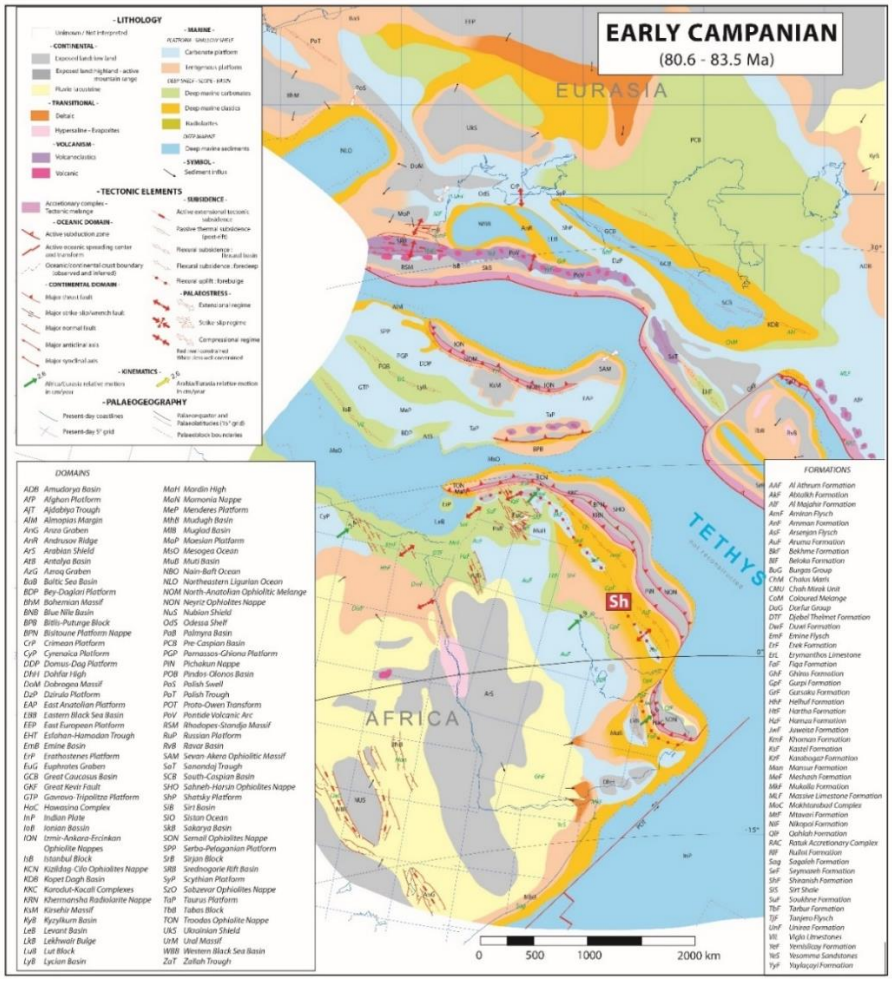


Figure 68 : Carte paléotectonique de la Téthys orientale au Campanien inférieur avec l'emplacement du site d'étude de la coupe de Shahneshin (bassin du Zagros, modifiée de Barrier et Vrielynck, 2007). Abréviation : Sh = coupe de Shahneshin.

La ceinture orogénique actuelle du Zagros résulte de trois événements tectoniques majeurs : 1) la subduction de l'Océan Néo-téthysien sous l'Iran central pendant le Crétacé, 2) la mise en place d'ophiolites du côté de la marge continentale passive afro-arabique

pendant la période du Turonien au Campanien et 3) la collision de la plaque arabe avec l'Iran qui semblerait s'être initiée au milieu du Cénozoïque (Agard et al., 2005 ; Homke et al., 2009 ; Moghadam Shafaii et Stern, 2011). Cette zone fut très étudiée, notamment pour ses ressources en hydrocarbures dans les dépôts Méso-Cénozoïques (Sherkati et al., 2006 ; Jahani et al., 2009).

Le bassin du Zagros était situé à une paléolatitude d'environ 5°N au Crétacé supérieur (Philip et Floquet, 2000 ; Barrier et Vrielynck, 2007 ; Fig. 68). La formation « Gurpi » caractérise le Crétacé supérieur (Santonien-Campanien-Maastrichtien) ; il s'agit d'une succession de dépôts de marnes et de calcaires qui constitue la roche-mère des hydrocarbures du Sud de l'Iran (Ala et al., 1980). Elle affleure largement dans les quatre grandes provinces des montagnes du Zagros : Lorestan, Khuzestan, Internal Fars and Coastal Fars (Fig. 69).

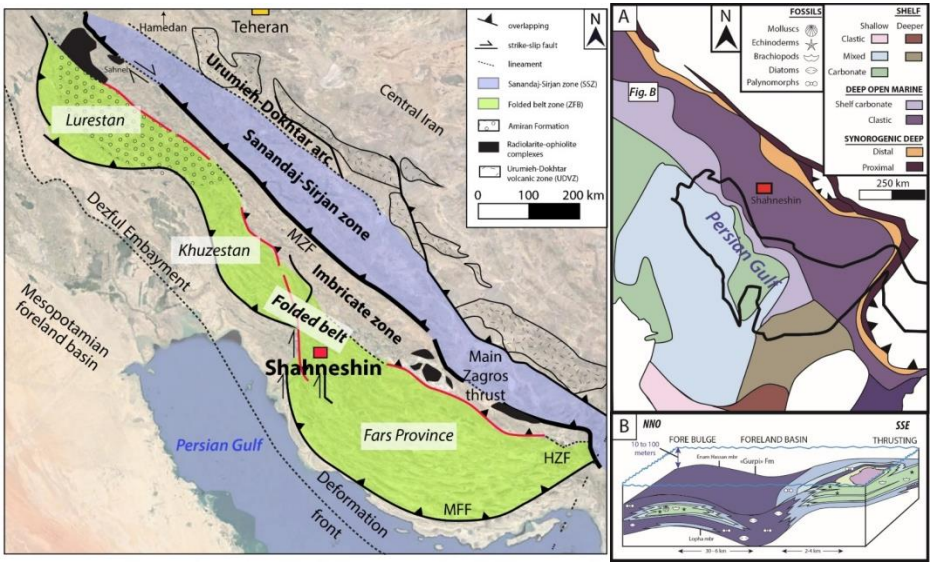


Figure 69 : (à gauche) Carte structurale du domaine iranien de Homke et al. (2009) replacée sur une image satellite Google Earth. La coupe de Shahneshin se situe dans la partie nord de la province de Fars. Abréviations : MZF = Main Zagros Fault ; MFF = Montain Front Fault ; HZF :

High Zagros Fault. *(à droite)* (A) Carte des environnements de dépôts du bassin du Zagros au Campanien supérieur (Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015, modifiée de Ziegler , 2001) ; (B) modèle de dépôts Campanien-Maastrichtien des membres calcaires bioturbés et fossilifères Lopha (Campanien supérieur) et Emam Hassan (Maastrichtien inférieur), au sein de la formation « Gurpi » enregistrés dans le Lurestan et Khuzestan (modifiée de Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015).

La formation « Gurpi » est constituée des roches riches en hydrocarbures du bassin pétrolifère du sud de l'Iran. 85% du kérogène retrouvé dans ces roches sont composés d'assemblages riches de kystes de dinoflagellés (Ala et al., 1980). La formation « Gurpi » est interrompue par trois hiatus. Ils ont été partiellement reliés aux surfaces d'ennoiement maximum de la courbe eustatique de Haq (« Maximum Flooding Surface », MFS), dans le Campanien moyen (~-70 Ma), dans le Maastrichtien inférieur (~-68Ma) et dans le Maastrichtien supérieur (~-58 Ma ; Razmjooei et al., 2014 ; Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015). La diversité élevée de dinoflagellés associée aux assemblages de microfossiles (foraminifères planctoniques et benthiques) a permis de définir une variabilité latérale de faciès importante au sein de cette formation « Gurpi ». Celle-ci se manifeste par des environnements marins relativement profonds de rampe externe vers la province de Fars (Ghasemi-Nejad et al., 2006), à des environnements moins profonds dans le Lorestan et le Khuzestan, caractérisés par deux unités calcaires bioturbées et fossilifères, appelées membre Lopha (Campanien supérieur, *G. aegyptica*) et membre Emam Hassan (Maastrichtien inférieur, *G. gansseri* ; Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015, Fig. 69). Cette variation latérale de faciès au sein de la formation « Gurpi », associée aux hiatus régionaux, ont aussi été interprétés comme le résultat de mouvements tectoniques compressifs faisant varier la subsidence. En effet, Saura et al. (2011) mettent en évidence une migration progressive du dépôt-centre du bassin et du front de déformation à partir du Campanien jusqu'à l'Eocène.

Les dépôts crétacés du bassin du Zagros les mieux exposés, se situent aujourd'hui dans la partie sud-ouest de l'Iran. Ils présentent des

taux de sédimentation élevés liés au remplissage de ce bassin distal d'avant-chaine, alimenté par de nombreux massifs émergés (aujourd'hui mal identifiés) suite à la fermeture progressive du domaine Téthysien pendant le Crétacé supérieur (Koop et Stoneley et al., 1982 ; Agard et al., 2005 ; Homke et al., 2009 ; Fig. 69). Parmi ces massifs émergés, il a été évoqué l'éventuelle mise à l'affleurement d'ophiolites pendant le Crétacé supérieur le long d'une zone de subduction mise en place sur la marge sud de l'Eurasie (Agard et al., 2005 ; Moghadam Shafaii et Stern, 2011 ; Fig. 70). L'âge exact de leurs mises en place (pré-collision Eocène/Miocène supérieur) est très discuté ; cependant, une datation U/Pb aurait permis d'estimer la formation des ophiolites de Kermanshah (Lurestan), à -79,3 Ma (soit Campanien moyen) pour les parties les plus anciennes (Harsin) et -35.7+/-0.5 Ma (soit Eocène terminal) pour les parties les plus récentes (Sahneh-Kamyaran ; Ao et al., 2016).

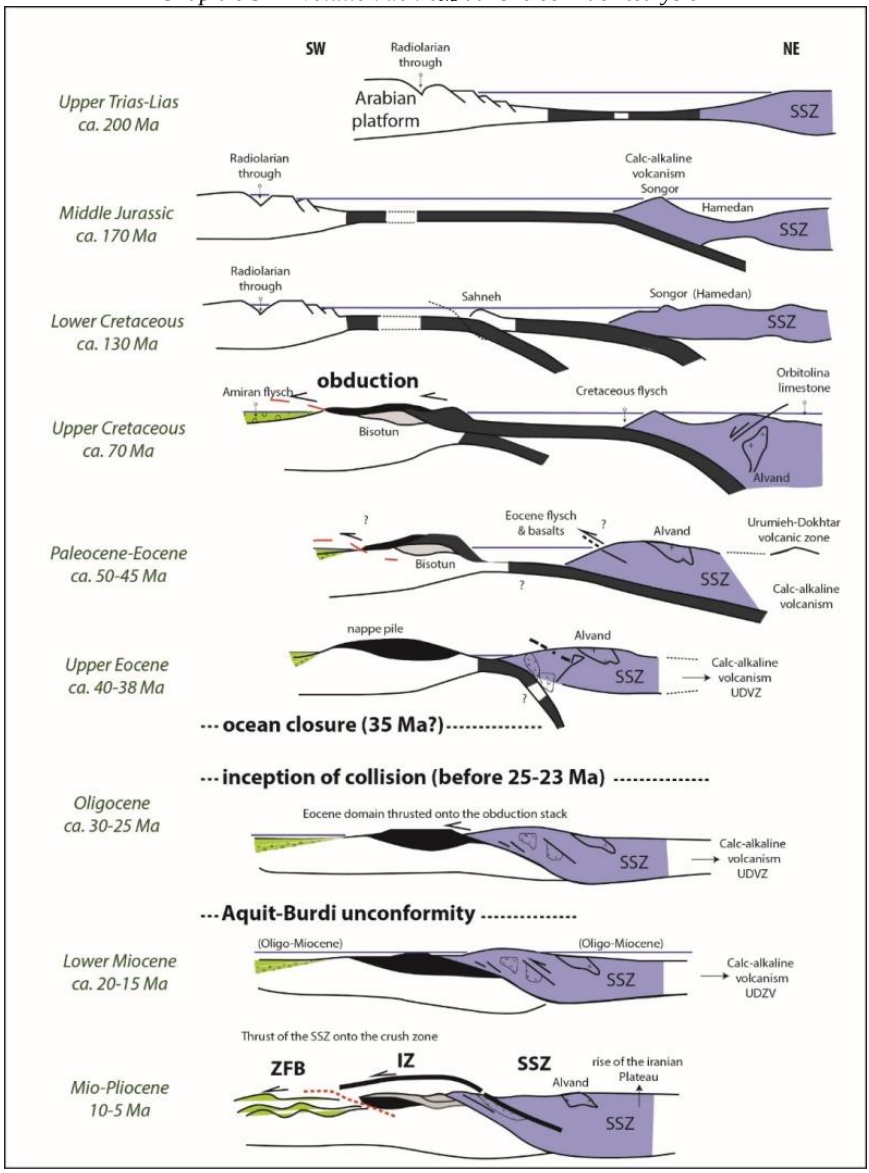


Figure 70 : Scénario de l'évolution géodynamique lors de la collision entre les plaques eurasienne et arabe dans la partie Nord (modifié de Agard et al., 2005). Abréviations : IZ = Imbricate zone ; SSZ = Sananjad-Sirjan zone ; UDVZ = Urumieh Dokhtar Volcanic Zone ; ZFB = Zagros Folded

Belt Se référer à la figure 69 (carte structurale du bassin du Zagros du secteur) pour la légende de couleur.

5.2.2 Description de la coupe de Shahneshin

La formation « Gurpi » de la coupe de Shahneshin (Internal Fars province ; 29° 44' 47'' N, 51° 46' 31'' E), qui s'étend du Coniacien au Maastrichtien, présente une succession de dépôts de marnes et de calcaires d'environnement de rampe externe, interrompue par trois hiatus. Excepté le hiatus du Maastrichtien inférieur, les deux autres situés dans le Campanien supérieur, ne semblent pas être reliés aux hiatus reconnus régionalement au sein de la formation « Gurpi » (Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015).

Les palynofaciès indiquent un milieu marin profond ouvert de rampe externe (Ghasemi-Nejad et al., 2006) ; une estimation moyenne de la paléoprofondeur a été proposée entre 800 et 1200 m sur la base de ratio foraminifères planctoniques/benthiques (Hemmati-Nasab et al., 2008).

Razmjooei et al. (2014) ont publié une biostratigraphie détaillée fondée sur les nannofossiles calcaires et les données chimiostratigraphiques ($\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O$ et $CaCO_3$) de la coupe de Shahneshin (Razmjooei et al., 2014). De nouvelles données établies à plus haute résolution sont présentées dans ce manuscrit (nouveau log, communication personnelle Razmjooei et al., soumis, Fig. 71), permettant de préciser la stratigraphie de la coupe.

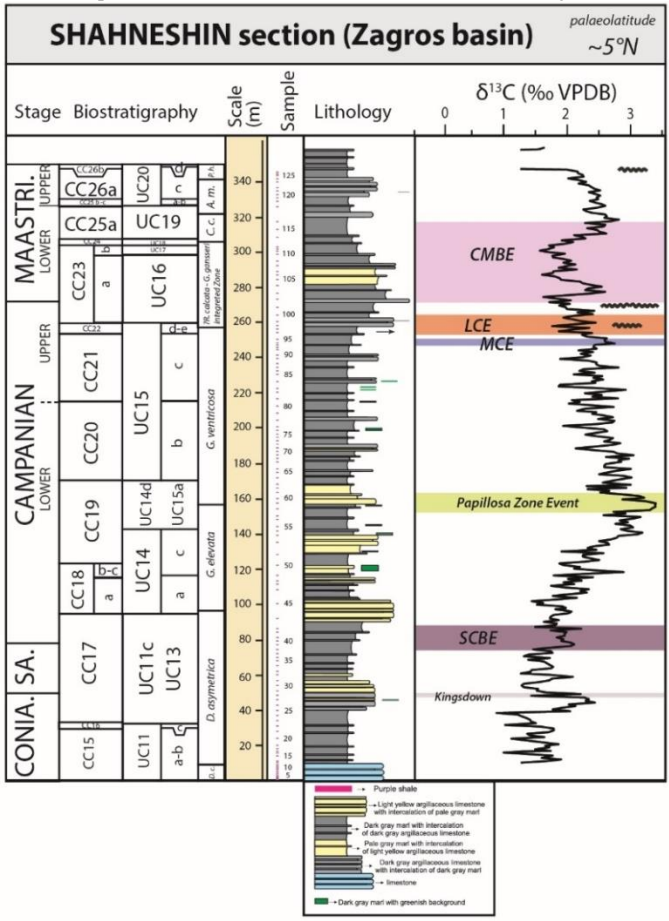


Figure 71 : Synthèse des données actuelles sur la coupe de Shahneshin (communication personnelle de Razmjooei et al., soumis). Abréviations : *A.m. = Abathomphalus mayaroensis ; C.c. = Contusotruncana contusa ; D. asymetrica = Dicarinella asymetrica ; D.c. = Dicarinella concavata ; G. elevata = Globotruncana elevata ; G. gansseri = Gansserina gansseri ; G. ventricosa = Globotruncana ventricosa ; P.h. = Pseudoguembelina hariaensis ; R. calcarata = Radotruncana calcarata*.

Les échantillons ont été prélevés par Mohammad Razmjooei et replacés sur le log sédimentologique soumis à la revue *Cretaceous Research* (Razmjooei et al., soumis).

5.2.3 Modèles d'âge de la coupe de Shahneshin

Pour la coupe de Shahneshin, il existe deux modèles d'âge possible, qui diffèrent au niveau de la partie inférieure la coupe.

- **Modèle d'âge intégrant uniquement les données biostratigraphiques**

Le premier modèle d'âge est basé sur les foraminifères planctoniques (FP) et sur les zones de nannofossiles calcaires (UC et CC ; Fig. 72). 23 points d'ancrage ont été utilisés pour établir ce modèle d'âge (ronds bleus). Parmi ceux-ci, 2 points d'ancrage ont été extraits du modèle d'âge (ronds rouges). Le premier point d'ancrage exclu, correspond à la base à UC 15 qui semble assez incertaine puisqu'elle englobe les zones UC 14d et UC 15a. Par ailleurs, la base de la zone à *G. elevata* semble en désaccord avec les données des nannofossiles calcaires UC et CC. Les échantillons utilisés pour mesurer les isotopes du Nd ont été replacés sur le graphique (carrés orange).

Depth (m)	Age (Ma)	Proxy	Bio-event
340	-67,3	FP	base of *P. hariaensis*
330	-67,84	CC	base of CC 26
329	-69	UC	base of UC 20
321	-69,18	FP	base of *A. mayaroensis*
309	-70,14	UC	base of UC 19
309	-70,14	CC	base of CC 25
308	-70,14	FP	base of *C. contusa*
305	-71,01	UC	base of UC 18
304	-72,32	CC	base of CC 24
298	-74,59	UC	base of UC 17
260	-75,93	UC	base of UC 16
260	-75,93	CC	base of CC 23
258	-76,18	FP	base of *R. calcarata*
256	-76,82	CC	base of CC 22
217	-77,61	CC	base CC 21
170	-79	CC	base of CC 20
158	-79,2	FP	base of *G. ventricosa*
150	*-80,97*	*UC*	*base of UC 15*
122	-80,97	CC	base of CC 19
97	*-83,64*	*FP*	*base of G. elevata*
95	-81,38	CC	base of CC 18
95	-81,43	UC	base of UC 14
37	-84,08	CC	base of CC 17
30	-86,38	CC	base of CC 16
9	-86,66	FP	base of *D. asymetrica*

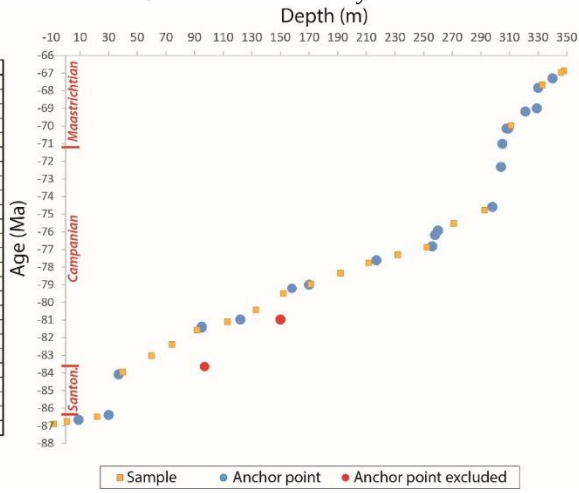


Figure 72 : (*à gauche*) Inventaire des points d'ancrages utilisés pour tracer (*à droite*) le modèle d'âge -1 de la coupe de Shahneshin, bassin du Zagros, Iran. Les points d'ancrage exclus pour ce modèle d'âge sont représentés surlignés en gris dans le tableau.

Ce modèle d'âge (1) met en évidence deux ruptures de pente majeures dans l'évolution du taux de sédimentation, à environ 30 et 300 m. Le taux de sédimentation le plus élevé, d'environ 25 m/Ma est enregistré entre -84 et -75 Ma, tandis que les taux de sédimentation, de la base de la coupe à 30 m, et à partir de 300 m jusqu'au sommet, sont voisins de 10 m/Ma.

- **Modèle d'âge intégrant la biostratigraphie et la chimiostratigraphie**

Le second modèle est également basé sur les bio-événements à foraminifères planctoniques (FP), les zones à nannofossiles calcaires (UC et CC ; Fig. 73), mais aussi, à la base de la coupe, les limites stratigraphiques du Santonien – Campanien et du Coniacien – Santonien telles qu'elles ont été définies dans Razmjooei et al. (soumis). Ces limites stratigraphiques sont fondées en premier lieu sur les excursions

isotopiques du $\delta^{13}C$ (considérées comme globales et synchrones), puis à partir de la biostratigraphie. 22 points d'ancrage permettent d'établir ce modèle d'âge (ronds bleus) et 5 points biostratigraphiques ont été exclus (rond rouges). Ce modèle d'âge met en évidence un diachronisme entre les limites stratigraphiques proposées par Razmjooei et al. (soumis) et les bio-événements. En effet, la limite Coniacien – Santonien a été définie à la base de la zone CC16 dans la GTS 2016. Or sur le log sédimentologique de Razmjooei et al. (soumis), cette limite se trouve dans la zone à CC17 à 40 m (Fig. 71). Par ailleurs, la limite Santonien – Campanien est définie dans la GTS 2016 à la transition des chrons C34n/C33r, au-dessus de la biozone à *D. asymetrica* et juste au sommet de la CC16. Dans les travaux de Razmojooei et al. (soumis), cette limite a cependant été définie dans la biozone CC17 sur la coupe de Shahneshin à 70 m (Fig. 71).

Ces observations suggèrent deux choses. D'une part, nous pouvons imaginer une réponse locale des faunes dans ce bassin, non synchrone aux biozones proposées par la GTS 2016. D'autre part, nous pouvons aussi discuter l'emplacement des excursions isotopiques choisies pour définir les limites stratigraphiques (événement Kingdown pour la limite Coniacien-Santonien et événement SCBE pour la limite Santonien-Campanien). Celles-ci sont en effet de très faible amplitude (< 0.25‰) et peuvent parfois être confondues avec le bruit de fond. Les échantillons utilisés pour mesurer les isotopes du Nd ont été replacés sur le graphique (carrés oranges).

Depth (m)	Age (Ma)	Proxy	Bio-event
340	-67,3	FP	base of *P. hariaensis*
330	-67,84	CC	base of CC 26
329	-69	UC	base of UC 20
321	-69,18	FP	base of A. mayaroensis
309	-70,14	UC	base of UC 19
309	-70,14	CC	base of CC 25
308	-70,14	FP	base of *C. contusa*
305	-71,01	UC	base of UC 18
304	-72,32	CC	base of CC 24
298	-74,59	UC	base of UC 17
260	-75,93	UC	base of UC 16
260	-75,93	CC	base of CC 23
258	-76,18	FP	base of *R. calcarata*
256	-76,82	CC	base of CC 22
217	-77,61	CC	base CC 21
170	-79	CC	base of CC 20
158	-79,2	FP	base of *G. ventricosa*
150	*-80,97*	*UC*	*base of UC 15*
122	-80,97	CC	base of CC 19
97	*-83,64*	*FP*	*base of G. elevata*
95	-81,38	CC	base of CC 18
95	-81,43	UC	base of UC 14
70	-83,64	boundary	Sant-Camp boundary
40	-86,26	boundary	Coni-Sant boundary
37	*-84,08*	*CC*	*base of CC 17*
30	*-86,38*	*CC*	*base of CC 16*
9	*-86,66*	*FP*	*base of D. asymetrica*

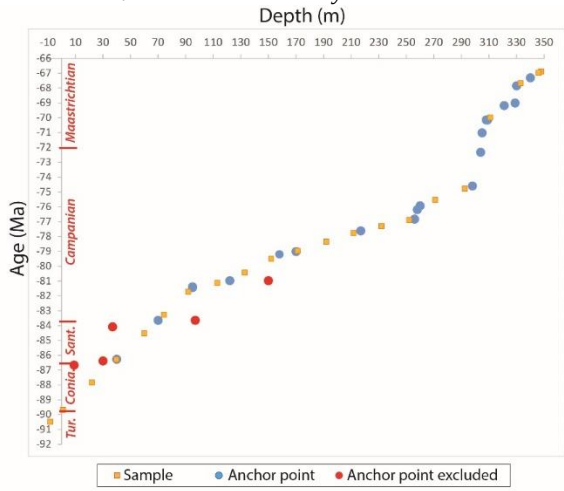


Figure 73 : (à gauche) Inventaire des points d'ancrages utilisés pour tracer *(à droite)* le modèle d'âge 2 de la coupe de Shahneshin, bassin du Zagros, Iran. Les points d'ancrage exclus pour ce modèle d'âge sont représentés surlignés en gris dans le tableau.

Ce modèle d'âge (2) met en évidence deux ruptures de pente majeures dans la courbe du taux de sédimentation, à environ 90 et 300 m. Le taux de sédimentation le plus fort, d'environ 25 m/Ma est enregistré entre -81 et -75 Ma, tandis que les taux de sédimentation, de la base de la coupe à 90 m est voisin de 15m/Ma et celui à partir de 300 m jusqu'au sommet, est voisin de 10 m/Ma. Nous pouvons noter qu'avec les points d'ancrage disponibles et le taux de sédimentation de l'intervalle (environ 15 m/Ma) allant de la base de la coupe à 90 m, l'âge calculé des échantillons de la base de la coupe atteint -90,5 Ma (Turonien). Ceci est en désaccord avec la stratigraphie de Razmjooei et al. (soumis).

Pour cette étude, nous avons choisis d'utiliser le modèle d'âge (1) présenté ci-dessus qui dispose de plus de points d'ancrage. Cependant, il est important de souligner les incohérences de celui-ci avec le modèle d'âge chimio-bio-stratigraphique de Razmjooei et al (soumis), notamment de la base à 90 m.

5.2.4 Résultats

5.2.4.1 Minéralogie des argiles

L'assemblage argileux de la coupe de Shahneshin est composé d'interstratifiés illite/smectite R1 (IS R1), d'illite, d'un mélange composé d'interstratifiés chlorite/smectite (C/S), chlorite/vermiculite (C/V) et de vermiculite, ainsi que de kaolinite et de chlorite (Figs. 74, 75). Le minéral dominant la fraction argileuse correspond aux IS R1. Leur proportion voisine de 35-40 % de la base de la coupe à 260 m, décroit légèrement à partir de 260 m jusqu'au sommet de la coupe où les IS R1 constituent 20 % en moyenne de la fraction argileuse. L'évolution de l'assemblage argileux permet de distinguer quatre grands ensembles.

1) De la base de la coupe à 80 m, le pourcentage d'illite est de l'ordre de 20 %, associé à un mélange d'interstratifiés C/S, C/V (et de vermiculite ?) de l'ordre de 10 %. Le fait le plus caractéristique de cet intervalle est l'enregistrement d'un pourcentage décroissant de kaolinite de 50 à 20 %, associé à des traces de chlorite (< 10 %).

2) De 80 à 130 m, les proportions du mélange C/S, C/V (+vermiculite) reste le même (~10 %). Cependant, la kaolinite disparait complétement au profit d'une augmentation des minéraux primaires, jusqu'à 30 % de chlorite associée à une augmentation d'illite allant jusqu'à 40 %.

3) De 130 m à 260 m, l'illite diminue de 40 à 15 % et la chlorite diminue jusqu'à moins de 10 % en moyenne, mais disparait aussi complètement entre 135 et 148 m. Celle-ci est relayée par la kaolinite qui augmente progressivement en parallèle de 0 à 40 % jusqu'à 245 m, et diminue considérablement de 245 à 250 m (< 5 %), jusqu'à disparaitre à 260 m.

4) De 260 m au sommet de la coupe, la chlorite et l'illite augmentent à nouveau, avec un fort pourcentage de chlorite pouvant atteindre les 35

%, tandis que l'illite ne constitue que 20 % de la fraction argileuse. En parallèle, le mélange d'interstratifiés C/S, C/V et vermiculite augmente en moyenne à 30 % au sein de cet intervalle. Les diffractogrammes présentent des pics à 14 Å d'intensités beaucoup plus élevées et relativement aigus, qui indiquent que la vermiculite est bien mieux cristallisée dans cet intervalle que dans le reste de la coupe (Fig. 74).

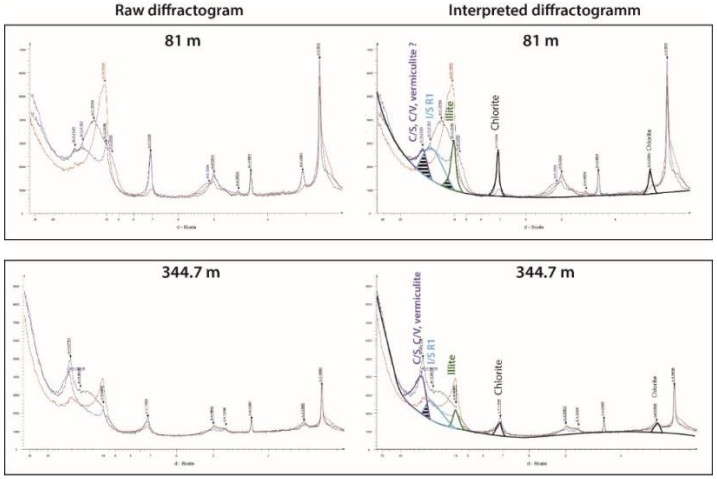


Figure 74 : Diffractogrammes de la coupe de Shahneshin montrant la différence du pic à 14 Å, entre la partie inférieure (81 m) et supérieure (344,7 m) de la coupe. Cette différence traduit l'éventuelle présence de vermiculite dans la partie supérieure de la coupe.

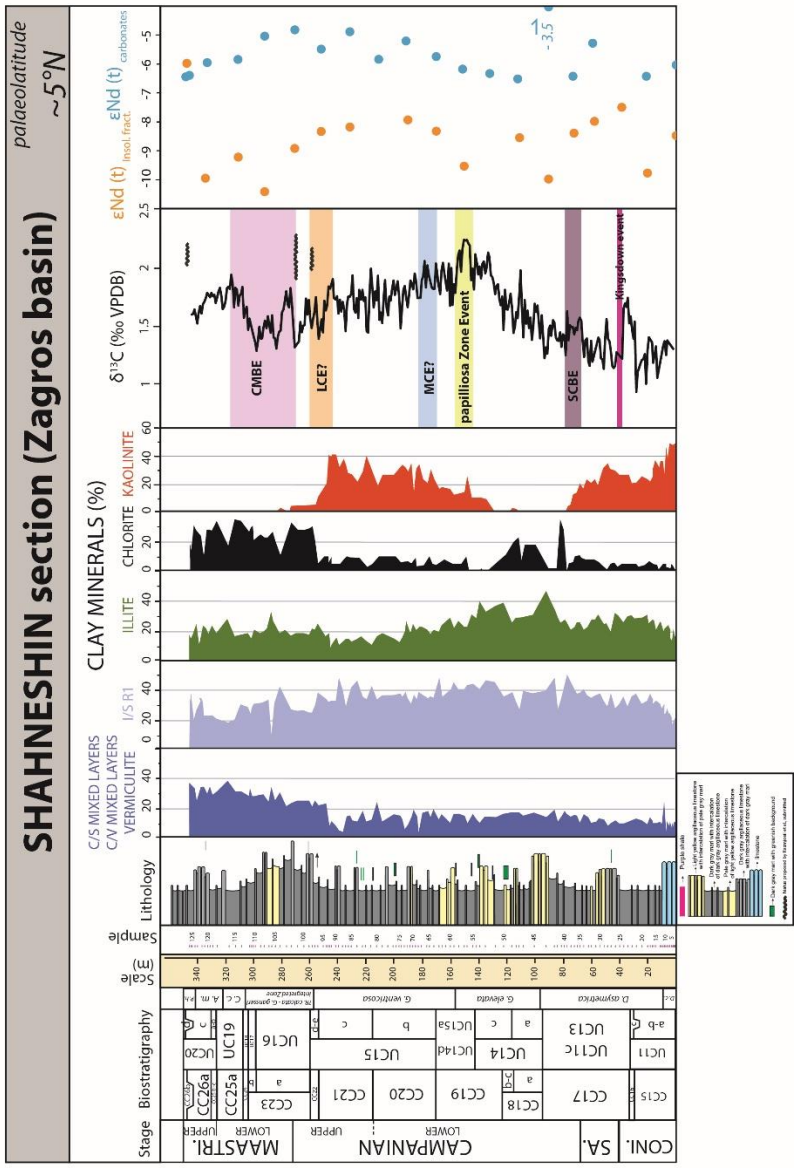


Figure 75 : Résultats de la coupe de Shahneshin. La minéralogie des argiles est comparée aux isotopes du néodyme (cette étude) ainsi qu'aux isotopes du carbone (Razmjooei et al., soumis). Les données ont été replacées le long du log sédimentologique et de la biostratigraphie des

nannofossiles calcaires et des foraminifères planctoniques (Razmjooei et al., soumis). Abréviations : *A.m. = Abathomphalus mayaroensis ; C.c. = Contusotruncana contusa ; D. asymetrica = Dicarinella asymetrica ; D.c. = Dicarinella concavata ; G. elevata = Globotruncana elevata ; G. gansseri = Gansserina gansseri ; G. ventricosa = Globotruncana ventricosa ; P.h. = Pseudoguembelina hariaensis ; R. calcarata = Radotruncana calcarata*

5.2.4.2 Profils de concentration de terres rares

Les concentrations en terres rares issues de la fraction carbonatée des échantillons de la coupe de Shahneshin sont de l'ordre du ppm à la dizaine de ppm (Tableau 6). Les fractions insolubles enregistrent en revanche des concentrations en terres rares beaucoup plus élevées pouvant aller de la dizaine à la centaine de ppm (Tableau 7), comme typiquement observé dans les argiles (Gromet et al., 1984 ; Taylor et Mclennan, 1985).

▼*Tableau 6 :* Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons de la coupe de Shahneshin

NAME SAMPLE	SAMPLE ID FOR CHEMISTRY	DEPTH (M)	AGE (MA)	CONCENTRATIONS (PPM)															
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
SHP E1	CA 52	348	-66,87	14,94	13,54	2,23	8,11		1,45	0,38	1,65	0,26	1,75		0,41	1,31	0,37	1,33	0,21
SHG E19	CA 50	346	-66,98	15,36	12,17	2,02	7,46		1,31	0,35	1,54	0,23	1,54		0,38	1,28	0,36	1,49	0,25
SHG E18	CA 307	333	-67,68	5,09	7,20	1,02	3,89		0,75	0,19	0,78	0,12	0,71		0,15	0,42	0,06	0,38	0,06
SHG E17	CA 49	311	-69,98	4,97	6,61	0,90	3,50		0,71	0,18	0,77	0,12	0,71		0,15	0,43	0,21	0,41	0,06
SHG E16	CA 306	292,5	-74,77	3,63	4,91	0,68	2,68		0,54	0,13	0,58	0,09	0,56		0,12	0,35	0,05	0,32	0,05
SHG E15	CA 305	271	-75,53	4,76	6,31	0,86	3,41		0,69	0,17	0,78	0,12	0,75		0,16	0,49	0,07	0,45	0,07
SHG E14	CA 357	252,2	-76,89	5	5,6	0,9	3,59		0,74	0,19	0,82	0,13	0,85		0,19	0,56	0,08	0,52	0,08
SHG E13	CA 304	232	-77,30	4,14	6,56	0,87	3,41		0,68	0,16	0,68	0,10	0,65		0,14	0,41	0,06	0,37	0,06
SHG E12	CA 47	211,7	-77,76	6,14	7,88	1,04	3,88		0,74	0,18	0,84	0,13	0,83		0,19	0,57	0,24	0,55	0,08
SHG E11	CA 303	192	-78,34	4,89	8,00	1,06	4,12		0,80	0,19	0,79	0,12	0,75		0,16	0,46	0,06	0,43	0,07
SHG E10	CA 46	171,1	-78,96	5,88	8,61	1,14	4,49		0,91	0,22	0,98	0,14	0,88		0,19	0,56	0,23	0,53	0,08
SHG E9	CA 302	152	-79,49	4,22	4,62	0,70	2,73		0,53	0,13	0,60	0,09	0,58		0,13	0,40	0,05	0,35	0,05
SHG E8	CA 301	132,9	-80,43	4,75	4,86	0,78	3,07		0,59	0,15	0,70	0,10	0,69		0,16	0,47	0,06	0,43	0,07
SHG E7	CA 45	113	-81,11	7,93	7,94	1,21	4,83		0,92	0,23	1,12	0,16	1,04		0,24	0,71	0,26	0,63	0,10
SHG E6	CA 300	91,8	-81,58	12,38	17,11	2,08	7,42		1,30	0,24	1,31	0,20	1,20		0,26	0,79	0,11	0,77	0,12
SHG E5	CA 44	74,2	-82,38	10,02	14,54	1,82	7,05		1,36	0,34	1,47	0,22	1,36		0,29	0,88	0,28	0,83	0,13
SHG E4	CA 43	60	-83,03	8,83	13,98	1,73	6,77		1,30	0,32	1,32	0,20	1,19		0,25	0,72	0,27	0,65	0,10
SHG E2	CA 42	22	-86,49	5,21	7,05	1,03	4,07		0,80	0,19	0,88	0,13	0,81		0,17	0,50	0,22	0,42	0,06
SHG E1	CA 41	1	-86,77	6,19	8,24	1,23	4,90		0,97	0,23	1,01	0,15	0,93		0,20	0,59	0,24	0,52	0,08
SHI E1	CA 51	-8,2	-86,89	1,31	1,43	0,20	0,79		0,15	0,04	0,18	0,02	0,15		0,03	0,09	0,15	0,07	0,01

▼*Tableau 7* : Concentrations en terres rares (ppm) des fractions insolubles des échantillons de la coupe de Shahneshin.

NAME SAMPLE	SAMPLE ID FOR CHEMISTRY	DEPTH (M)	AGE (MA)	CONCENTRATIONS (PPM)														
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
SHG E19	FA 88	346	66,98	96,247	118,3	23,2	98,9		21,6	5,3	22,8	3,5	22,7		4,8	13,4	2,2	10,0	1,4
SHG E18	FA 140	333	-67,68	17,50	27,10	2,90	9,77		1,67	0,37	1,54	0,29	2,30		0,59	2,12	0,33	2,51	0,38
SHG E17	FA 87	311	-69,98	11,93	19,30	2,10	7,32		1,34	0,26	1,21	0,23	1,79		0,43	1,54	0,70	1,85	0,28
SHG E16	FA 138	292,5	-74,77	14,10	20,60	2,10	6,98		1,12	0,25	1,04	0,19	1,44		0,37	1,37	0,21	1,61	0,25
SHG E15	FA 86	271	-75,53	12,10	17,92	1,83	6,33		1,13	0,15	1,06	0,19	1,53		0,40	1,45	0,69	1,79	0,27
SHG E13	FA 85	232	-77,30	16,83	24,10	2,49	8,21		1,53	0,33	1,18	0,22	1,68		0,42	1,49	0,70	1,82	0,27
SHG E12	FA 131	211,7	-77,76	16,40	21,30	2,10	6,71		1,05	0,23	0,89	0,16	1,23		0,32	1,15	0,18	1,39	0,22
SHG E11	FA 84	192	-78,34	17,82	25,24	2,56	8,50		1,55	0,34	1,27	0,24	1,76		0,43	1,52	0,71	1,87	0,29
SHG E10	FA 83	171,1	-78,96	17,14	25,02	2,59	8,69		1,55	0,35	1,35	0,24	1,78		0,42	1,48	0,69	1,70	0,27
SHG E9	FA 82	152	-79,49	15,39	21,71	2,29	7,77		1,32	0,28	1,06	0,19	1,46		0,37	1,27	0,65	1,48	0,24
SHG E8	FA 135	132,9	-80,43	20,60	27,00	2,80	9,19		1,46	0,32	1,18	0,21	1,61		0,41	1,42	0,22	1,72	0,27
SHG E7	FA 81	113	-81,11	19,71	26,45	3,05	10,85		2,01	0,46	1,99	0,33	2,36		0,56	1,86	0,76	2,02	0,32
SHG E6	FA 147	91,8	-81,58	8,90	12,30	1,20	3,96		0,71	0,16	0,73	0,16	1,29		0,33	1,15	0,17	1,23	0,19
SHG E5	FA 134	74,2	-82,38	17,40	22,20	2,20	7,20		1,19	0,27	1,01	0,18	1,34		0,33	1,17	0,18	1,38	0,22
SHG E4	FA 146	60	-83,03	13,60	18,00	1,80	5,96		1,00	0,23	0,85	0,15	1,06		0,26	0,91	0,14	1,08	0,17
SHG E3	FA 80	39,8	-83,95	21,77	30,27	3,24	11,13		2,04	0,45	1,78	0,30	2,18		0,51	1,76	0,75	2,05	0,32
SHG E2	FA 150	22	-86,49	22,80	29,10	3,00	9,95		1,57	0,32	1,25	0,19	1,38		0,33	1,17	0,18	1,36	0,21
SHG E1	FA 144	1	-86,77	24,80	31,80	3,50	11,62		1,96	0,43	1,61	0,25	1,73		0,40	1,33	0,21	1,54	0,24

Les concentrations en terres rares de toutes les fractions carbonatées et insolubles des échantillons issus de la coupe de Shahneshin ont été normalisées par rapport aux argiles de la croûte terrestre (PAAS ; Taylor et Mclennan, 1985) pour représenter leur profil de terres rares (Fig. 76). Les profils de concentrations de terres rares des fractions carbonatées sont caractérisés par une anomalie négative en Cérium (Ce) et un enrichissement plus ou moins marqué en terres rares intermédiaires et lourdes, exceptés pour les échantillons ShG E19, ShP E1 (sommet de la coupe) et ShI E1 (base de la coupe ; Fig. 76). Ces trois échantillons diffèrent par leurs concentrations en terres rares lourdes plus élevées pour ShG E19 ainsi que ShP E1, en revanche moins élevées pour ShI E1. Les profils de concentrations de terres rares des fractions insolubles présentent quant à eux un spectre concave, marqué par un appauvrissement en terres rares intermédiaires (Fig. 76). Néanmoins, ShG E19 présente un spectre très différent, enregistrant une forte anomalie négative en Ce, un enrichissement en terres rares intermédiaires et un appauvrissement en terres rares lourdes ; ce spectre ressemble à celui attendu d'un mélange carbonate/oxyde.

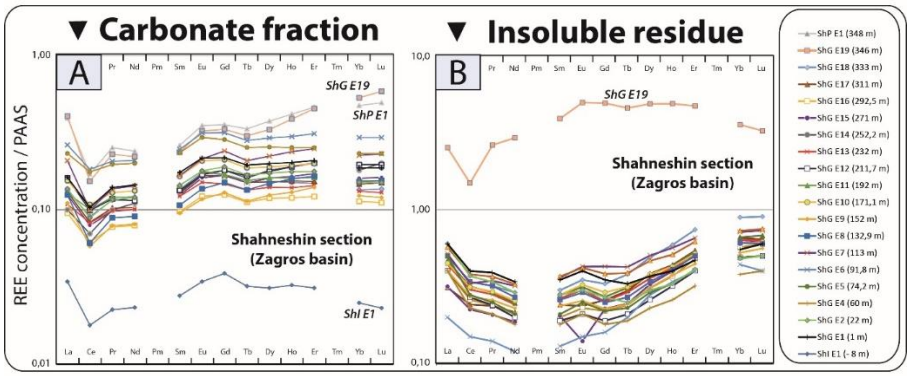


Figure 76 : Profils de concentrations de terres rares de terres rares de A - la fraction carbonatée et B - du résidu insoluble de la coupe de Shahneshin.

5.2.4.3 Isotopes du néodyme

Sur l'intervalle d'étude, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ oscillent entre -7,7 et -4,9 unités-ε (Fig. 75). Une valeur plus radiogénique se détache cependant de cette gamme de valeurs à 91,8 m, atteignant -3,5 unités-ε. En revanche, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ enregistrent des valeurs moins radiogéniques (de 2 à 5 unités-ε d'écart par rapport à l'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$) comprises entre -10,4 et -8,1 unités-ε. Il existe néanmoins, au sommet de la coupe, à 346 m, une valeur d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ qui se rapproche de la valeur d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ autour de -6 unités-ε. Il est intéressant de noter que cette valeur correspond à l'échantillon ShG E19, pour lequel le spectre de terre rare de la fraction insoluble ressemble à un spectre de terre rare de mélange carbonate/oxyde.

5.2.5 Discussion des résultats

5.2.5.1 Diagenèse des argiles

L'association d'IS R1 et des mélanges d'interstratifiés C/S, C/V et vermiculite dans l'intervalle 4 suggère l'initiation des processus de

diagenèse d'enfouissement, à l'origine de la transformation des IS R0 dans ce bassin orogénique d'avant-chaîne (Fig. 75).

Les 30 % de chlorite, minéral instable dans des conditions hydrolysantes, retrouvés dans la partie sommitale de la coupe de Shahneshin semblent incompatibles avec la localisation de la coupe dans la ceinture climatique tropicale équatoriale (5°N) au Crétacé supérieur (Scotese et Glonka, 1997). Cependant, la préservation de grandes quantités de kaolinite dans les sédiments sous-jacents (intervalles 1 et 3), semble plus en accord avec ces reconstitutions paléoclimatiques pour le secteur d'étude. Ce minéral sensible à la diagenèse d'enfouissement, suggère que les argiles n'ont pas subi une température suffisamment élevée pour perdre totalement leur signal primaire.

Entre les intervalles 3 et 4, le relais de la kaolinite par des mélanges de minéraux magnésiens (comprenant des chlorites, des C/V et C/S et de vermiculite) suggère un changement majeur de composition chimique du substrat érodé qui explique une transformation plus avancée des cortèges argileux au sein de l'intervalle 4.

L'évolution des cortèges argileux de la coupe de Shahneshin doit donc être utilisée avec précaution pour la reconstitution paléoenvironnementale et paléoclimatique du secteur d'étude.

5.2.5.2 Contrôle climatique versus tectonique des assemblages argileux du bassin du Zagros

D'après la succession des assemblages argileux, les trois premiers intervalles sont marqués par l'abondance ou l'absence de kaolinite. Dans le secteur d'étude, la provenance de cette kaolinite est, tout comme à l'ouest de la Téthys, encore très probablement reliée à des affleurements de régions émergées, siège de la formation de bauxites formées au cours du Crétacé supérieur (Bárdossy et Dercourt, 1990). La formation de ces bauxites est favorisée par l'émersion de terrains carbonatés, sous une

ceinture climatique hydrolysante. Ces roches carbonatées, exposées à l'air libre à la suite de déformations du bassin (flexuration, failles, …) sont alors lessivées par les pluies et se concentrent en alumine (Al_2O_3) et en oxyde de fer (Fe_2O_3). Ces niveaux riches en minéraux alumineux sont ensuite altérés chimiquement en kaolinite, qui sera finalement érodée, transportée, et déposée dans les bassins sédimentaires. Dans le secteur du Zagros, ce phénomène a particulièrement été bien étudié au niveau de la discontinuité majeure formée au Cénomanien supérieur, au sommet de la formation « Sarvak » (Liaghat et al., 2003 ; Zarasvandi et al., 2008).

D'après les données minéralogiques des intervalles 1 et 3, riches en kaolinite (jusqu'à 50%), ce phénomène d'altération de niveaux de bauxites semble s'être produit à de multiples reprises dans le secteur de Shahneshin. Les faits remarquables de ces deux intervalles (1 et 3) sont les évolutions croissantes progressives de cette kaolinite, complétement découplées du signal des minéraux primaires (illite et chlorite). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces motifs. En premier lieu, un ennoiement des sources de kaolinite pendant le Campanien basal (lors d'une transgression par exemple ou lors d'un épisode tectonique) pourrait stopper l'apport temporaire de kaolinite. Alternativement, un contrôle paléoclimatique pourrait expliquer les assemblages argileux, par le passage d'un climat humide au Coniacien – Campanien basal à un climat plus sec au Campanien inférieur (intervalle 1). Inversement, au Campanien moyen (intervalle 3), ceci se traduirait par une hydrolyse croissante sous un climat de plus en plus hydrolysant.

Par ailleurs, au Crétacé supérieur, le domaine néo-téthysien oriental est caractérisé par des processus d'obduction mais aussi d'exhumation de schistes bleus (Agard et al., 2011). De part et d'autre de la zone de subduction intra-océanique du secteur du Zagros se mettent en place deux ceintures d'ophiolites parallèles au sud-ouest de l'Iran (Moghadam Shafaii et Stern, 2011). Elles se composent majoritairement de roches

mantelliques (harzburgite) et crustales (gabbro et basalte ; Moghadam Shafaii et Stern, 2011). Le caractère contemporain des ophiolites du Zagros avec les ophiolites d'Oman et de Chypre, ainsi que leurs minéralogies et géochimies communes supposent qu'elles représentent toutes les vestiges d'une zone d'avant arc océanique du Crétacé supérieur formé le long de la marge eurasienne (Moghadam Shafaii et Stern, 2011). De par leurs compositions minéralogiques, les roches de la croûte océanique sont particulièrement sensibles à l'altération. L'aluminium des kaolinites retrouvé à Shahneshin aurait pu donc également provenir en partie de la dégradation des feldspaths plagioclases (constituants majeurs des gabbros et basaltes). En revanche, la covariation d'illite et de chlorite dans l'intervalle 2 en grandes proportions, contemporaine d'une disparition de la kaolinite, suggère davantage l'érosion de sources magnésiennes (i.e. massifs cristallins) en contexte climatique semi-humide/semi-aride. Dans le secteur du Zagros, au Crétacé supérieur, il existe plusieurs sources d'apports d'illite et de chlorite. Il semblerait qu'une activité plutonique importante, reliée à la subduction entre la Néo-Téthys et l'Eurasie, ait induit la remontée du massif calco-alcalin « Alvand » au nord-est du secteur d'étude (Berberian et al., 1982 ; Agard et al., 2005). En parallèle, Agard et al. (2006) ont décrit dans le secteur du Zagros, un épisode avant 80 Ma d'exhumation de schistes bleus. Ces roches sont issues de la transformation de gabbros et basaltes caractérisées par la présence de glaucophane et de micas blancs. L'altération de ces deux minéraux peut être également à l'origine de ces grandes quantités de chlorite et pourrait aussi expliquer les intervalles minéralogiques 2 et 4.

L'évolution des cortèges argileux de Shahneshin semblent donc être contrôlée avant tout par la nature lithologique/chimique des substrats érodés, eux-mêmes contrôlés par des processus géodynamiques. Par

ailleurs, le climat hydrolysant semble aussi jouer un rôle important copmte tenu des importantes proportions de kaolinite.

5.2.5.3 Altération continentale relativement plus importante au Campanien sur la coupe de Shahneshin

Il existe de part et d'autre de la limite Campanien – Maastrichtien, une importante différence de taux de sédimentation. Celui-ci est estimé à 25 m/Ma pendant le Campanien, contre 10 m/Ma après -72 Ma (Figs. 72, 73). Cette différence peut être le reflet d'un apport détritique plus important pendant le Campanien. L'apport de nutriments à l'eau de mer potentiellement associés à ces apports détritiques accrus pourrait avoir contribué à stimuler la productivité primaire, importante attestée par les pourcentages de kérogène élevés qui caractérisent la formation « Gurpi » (Ala et al., 1980).

Nous avons choisi de ne pas comparer les données de taux de sédimentation du Campanien – Maastrichtien à la période Coniacien – Santonien, en raison du nombre insuffisant de point d'ancrage de notre modèle d'âge sur cette période.

5.2.5.4 Hiatus dans la série sédimentaire de Shahneshin au Campanien moyen-supérieur

Les transitions minéralogiques à 77-79 m, 128-135 m et 254-256 m sont nettement marquées par une forte diminution des proportions puis la disparition de la kaolinite (Fig. 75). Ces ruptures minéralogiques brutales traduisent soit des changements de sources, soit des surfaces d'ennoiement maximum, soit des hiatus sédimentaires.

Dans le *§ 5.2.5.2.*, nous avons déjà détaillé les changements de sources éventuelles qui auraient pu exister à cette période dans le secteur de Shahneshin. Un ennoiement des zones d'apport de kaolinite adjacentes

au bassin flexural du Zagros, pourrait expliquer les intervalles entièrement dépourvus de kaolinite. En parallèle, plusieurs hiatus ont aussi été identifiés dans la formation « Gurpi », notamment un au Campanien moyen – supérieur (Razmjooei et al., 2014, soumis), identifié à 255 m sur la coupe de Shahneshin, dans la zone à nannofossiles calcaires condensée CC22. Les auteurs l'expliquent par une surface d'inondation maximale (Razmjooei et al., 2014 ; Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015). La rupture minéralogique identifiée à 254-256 m, marquée par une diminution de la kaolinite de 40 à 5 % et relayée par d'importantes quantités de minéraux diagénétiques (chlorite, illite, C/S, C/V et vermiculite ; Fig. 75), pourrait donc s'expliquer par la présence de ce hiatus. Par ailleurs, comme nous l'avons évoqué précédemment, la différence des assemblages des cortèges argileux enregistrés de part et d'autre de ce hiatus, prouve qu'il existe un changement de la nature (et de la chimie) du substrat érodé, qui réagit différemment à la diagenèse d'enfouissement. Le gap temporel dans la série sédimentaire que représente le hiatus pourrait être relatif à une surface d'ennoiement maximum ou encore à un haut-fond. Certains auteurs avaient déjà évoqué la présence de haut-fond dans le bassin du Zagros (membres Lophra et Enam Hassam, Fig. 69) suite une flexure du bassin pendant le Campanien (Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015). Une étude spatiale plus étendue du bassin permettrait de préciser l'origine de ces événements.

5.2.5.5 Signification de la signature isotopique du néodyme de la fraction carbonatée lixiviée

Les profils de concentrations de terres rares de la fraction carbonatée lixiviée des sédiments de Shahneshin montrent une anomalie négative en cérium et un enrichissement en terres rares lourdes. Cette forme est proche de celle des profils de concentrations de terres rares de l'eau de mer (James et al., 1995 ; Bau et al., 1997 dans Fig. 77 ; Gourlan

et al., 2008 ; Martin et al., 2010 ; Roberts et al., 2012 ; Tostevin et al., 2016). Par ailleurs, on note un aplatissement au niveau des terres rares lourdes assimilables (mais moins prononcé) à celui du profil de concentrations de terre rares de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016 ; Fig. 77). De plus, les concentrations en terres rares ainsi que les variations isotopiques du Nd de carbonates anciens semblent conserver leur signature initiale et résister à la diagenèse (Banner et al., 1988 ; Gourlan et al., 2008 ; Voigt et al., 2013 ; Zheng et al., 2013, 2016). La fraction carbonatée extraite ici sera donc considérée dans la suite du travail comme ayant bien enregistré un signal d'eau de fond locale.

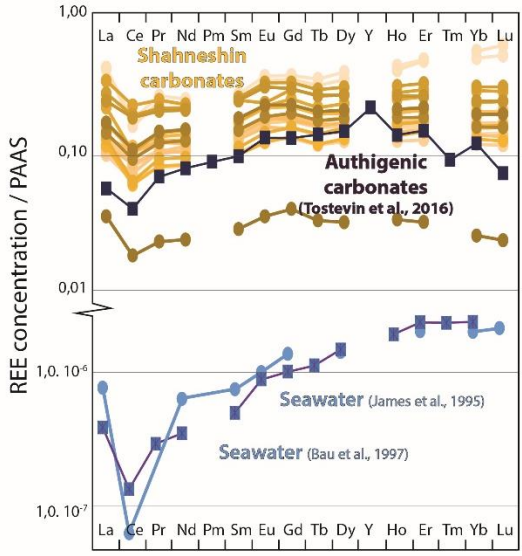


Figure 77 : Profils de concentrations de terres rares des carbonates de Shahneshin (en jaune orangé) comparés au profils de concentrations de terres rares d'eau de mer actuelle (James et al., 1995 en bleu clair ; Bau et al., 1997 en violet) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).

A l'exception de l'échantillon ShP E19 (sommet de la coupe), les profils de concentrations de terres rares de formes concaves, qui représentent la fraction insoluble, présentent des formes ressemblant à

des profils de concentrations de terres rares issus de la fraction ferrique de bauxites « Doplolan » d'âge Campanien (Fig. 78 ; Ellahi et al., 2016).

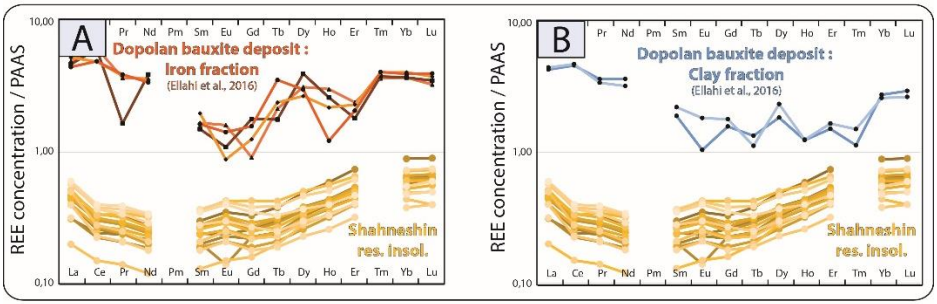


Figure 78 : Profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble de Shahneshin (en jaune orangé) sauf l'échantillon ShP E19, comparés A - aux profils de concentrations de terres rares de la fraction ferreuse en rouge et B - aux profils de concentrations de terres rares de la fraction argileuse en bleu de la formation de bauxite Dopolan, d'âge Campanien en Iran (Ellahi et al., 2016).

L'échantillon ShP E19 montre une anomalie en cérium et un enrichissement en terres rares lourdes. Ce profil de concentrations en terres rares présente une forme typique de ceux d'eau de mer (Fig. 77). Sa signature en $\varepsilon_{Nd,}$ identique à celle de l'eau de mer associée à la forme de son profil de concentration en terres rares pourrait provenir d'un mélange entre des oxydes et des carbonates. Ceci suggère fortement ici un enregistrement de la signature de l'eau de mer par la fraction détritique, peut-être par des argiles (Moiroud et al., 2016).

5.2.5.6 Signification des variations de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale

Les carbonates enregistrent l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale mais l'évolution de cette signature peut être gouvernée par des changements de courantologie et/ou par des modifications dans les apports continentaux de Nd des continents adjacents au bassin (Lacan et Jeandel, 2001 ; Abbott et al., 2015). La différence de 2 à 5 unités-ε entre l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau avec l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ du résidu montre qu'il y a au moins en partie un signal

océanographique conservé. Cependant, la covariation entre l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale et de la fraction résiduelle pourrait traduire un contrôle de l'évolution de l'ε_{Nd} de l'eau locale par l'évolution de la signature en Nd des apports continentaux locaux.

5.2.5.6.1 Contrôle local des apports continentaux sur l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau de fond ?

L'évolution des cortèges argileux semble suivre l'évolution des isotopes du Nd de l'eau de mer et du résidu insoluble (traités ensemble pour la suite du raisonnement de ce paragraphe ; Fig 75). Du Coniacien au Campanien basal, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}$ augmentent de 2 unités-ε en moyenne, de manière contemporaine à l'augmentation de kaolinite. A partir du Campanien basal jusqu'à la partie supérieure du Campanien inférieur, cette tendance s'inverse et la composition en Nd est de moins en moins radiogénique (à l'exception d'un point à 91,8 m qui sera discuté plus loin). Cette diminution de l'ε_{Nd} coïncide avec la transition entre les sédiments riches en kaolinite et les sédiments dépourvus de ce minéral. Les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}$ les moins radiogéniques sont enregistrées dans l'intervalle minéralogique 2. A partir de la partie inférieure du Campanien moyen (-81 Ma) jusqu'au hiatus du Campanien moyen – supérieur identifié à 255 m, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}$ augmentent à nouveau de 2 unités-ε, en parallèle d'un retour vers un intervalle riche en kaolinite. Du Campanien supérieur au Maastrichtien, les valeurs d'ε_{Nd} tendent à nouveau à diminuer 1,5 unités-ε vers des valeurs plus négatives jusqu'au hiatus qui sépare le Maastrichtien et des dépôts d'âge Tertiaire. En parallèle, la kaolinite disparait et les minéraux diagénétiques augmentent. Il semble donc exister une coïncidence entre les valeurs les plus négatives de l'ε_{Nd} de l'eau de fond et du résidu avec l'absence de kaolinite (intervalle 2) ainsi qu'entre les valeurs d'ε_{Nd} les plus positives et l'augmentation de kaolinite (intervalles 1 et 3). L'apport de données

isotopiques du Nd combinées au signal argileux pourrait donc en partie ici renseigner sur la nature du substrat érodé.

- **Absence de kaolinite et ε_{Nd} de moins en moins radiogénique**

Nous avons précédemment évoqué le complexe plutonique « Alvand » et l'exhumation des schistes bleus comme potentielles sources d'apports d'illite et de chlorite pendant le Campanien inférieur. La signature moyenne de la croûte continentale est d'environ -12 unités-ε (Jeandel et al., 2007), tandis que l'altération des schistes bleus correspond à une altération de croûte océanique jeune et radiogénique. La décroissance de l'ε_{Nd} en parallèle de l'augmentation de chlorite et d'illite pendant le Santonien et pendant l'intervalle Campanien supérieur – Maastrichtien suggère donc davantage une érosion prédominante d'une source granitique du type du pluton de « Alvand » accompagnée de l'ennoiement des sources de kaolinite (et radiogéniques).

- **Augmentation de la kaolinite et ε_{Nd} de plus en plus radiogénique**

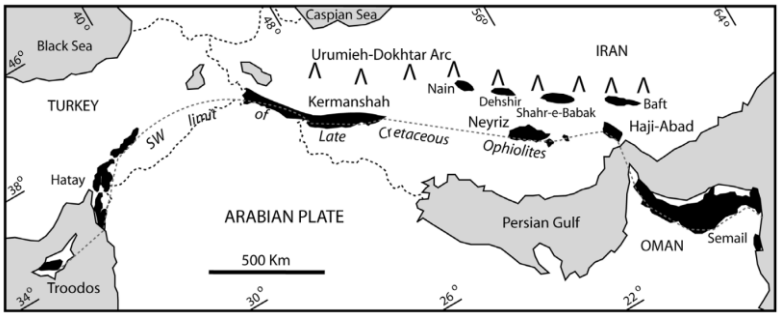


Figure 79 : Localisation des ceintures d'ophiolites du Zagros, appartenant à la ceinture d'ophiolite du Crétacé supérieur de 3000 km de long, dans le sud-ouest de l'Asie entre Chypre et l'Oman (d'après Moghadam Shafaii et Stern, 2011).

L'initiation exacte de la mise en place de nappes ophiolitiques au Crétacé supérieur, le long de la zone de subduction de l'océan Néo-

téthysien est encore très controversée (Koop et Stoneley et al., 1982 ; Lanphere et Pamić, 1983 ; Agard et al., 2005 ; Barrier et Vrielynck, 2007 ; Homke et al., 2009 ; Fig. 79). La crôute océanique issue du volcanisme d'arc enregistre des valeurs moyennes typiquement autour de 5 unités-ε (Jeandel et al., 2007). Ainsi, on peut suggérer que l'augmentation des valeurs d'ε_{Nd}, allant de -10 à -8 unités-ε, observée à Shahneshin, pourrait correspondre à une contribution partielle de Nd radiogénique provenant de l'érosion de ce matériel mantellique (nappes d'ophiolites) qui se mettrait en place au Crétacé supérieur (Fig. 75). Ainsi, à partir de notre modèle d'âge, l'exposition à l'air libre de roches basiques et ultrabasiques pourrait s'initier entre -81 et -79 Ma, en accord avec les datations de l'initiation de l'obduction dans le Lurestan proposé récemment par Ao et al. (2016) à -79,3 Ma.

Toutefois, les profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble des sédiments de Shahneshin sont très différents de ceux observés dans les roches ophiolitiques de Kermanshah et Haji-Abad (Shafaii Moghadam Shafaii et Stern, 2011 ; Fig. 80). Les profils de concentrations de terres rares des roches ophiolitiques de Neyriz (plus proche de Shahneshin au Campanien, Fig. 79) ne sont hélas pas disponibles dans la littérature et n'ont pas pu être comparés aux autres profils de concentrations de terres rares normalisés au PAAS.

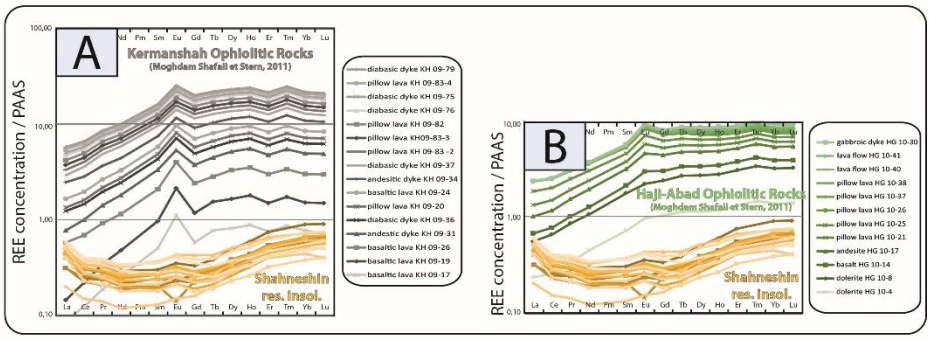


Figure 80 : Profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble de Shahneshin (en jaune orangé) comparés aux profils de concentrations de terres rares A - des ophiolitiques de Kermanshah en gris et B - des ophiolites de Haji-Abad en *vert* (Moghadam Shafaii et Stern, 2011).

En parallèle, nous avons également recherché dans la minéralogie (totale, fraction insoluble, fraction inférieure à 2 µm) des sédiments de Shahneshin, des traces de la dégradation des minéraux caractéristiques de la croûte océanique. Hélas, la serpentine, qui est le minéral caractéristique de l'altération de la croûte océanique n'a pu être identifié sur nos diffractogrammes.

Les ophiolites de la ceinture du Zagros (Chypre, Oman et Iran), mises en place au Crétacé supérieur, sont connues pour être grandement constituées de péridotites (harzburgite ; Ghazi et Hassanipak, 1999 ; Agard et al., 2005 ; Moghadam Shafaii et Stern, 2011). Exposés à l'air libre, ces péridotites (roche du manteau) composées principalement de pyroxènes et d'olivine réagissent rapidement avec le CO_2 atmosphérique et l'eau de surface, donnant lieu à la formation de silicates hydratés (serpentine), des oxydes ferreux (magnétite) et des roches carbonatées (calcite, magnésite ou dolomite, Kelemen et Matter, 2008). Sous un climat plus hydrolysant, les roches carbonatées nouvellement formées à partir de ces péridotites obductées associé à la remobilisation de l'aluminium issu de l'altération de feldspaths plagioclases des basaltes, auraient-elles pu constituer le siège de formation des bauxites au Crétacé ?

L'augmentation des valeurs d'ε_{Nd} observés à partir de deux valeurs au sein de l'intervalle Coniacien – Santonien nécessiterait un échantillonnage à plus haute résolution pour pouvoir l'interpréter comme un phénomène d'obduction.

La signature isotopique du Nd de l'échantillon ShG E6 (91,8 m) sort complètement de la tendance globale et présente un comportement très différent des autres échantillons. La signature de l'eau de mer de cet échantillon est beaucoup plus radiogénique (-3,5 unités-ε) que celle des autres échantillons. Cependant, ce profil de concentration de terres rares ressemble à celui de l'eau de mer. Réaliser l'analyse isotopique de cet échantillon une seconde fois pourrait nous permettre de discriminer une signature isotopique réelle, d'une erreur analytique.

5.2.5.6.2 Un signal océanique partiellement conservé ?

L'ε_{Nd} des eaux de fond à Shahneshin ne montre pas la diminution de 2 unités-ε enregistrée au Campanien dans les eaux profondes de l'Océan Atlantique Nord, Sud, et dans l'Océan Indien. Au contraire, à Shaneshin l'ε_{Nd} des eaux profondes augmente de la base du Campanien jusque dans le Campanien supérieur. La covariation de l'ε_{Nd} de la fraction insoluble et de l'eau de fond locale, associée à la relation entre l'ε_{Nd} de la fraction insoluble et l'évolution des cortèges argileux, suggère fortement que l'évolution de l'ε_{Nd} de l'eau locale à Shahneshin est gouvernée par des changements dans la nature des roches altérées autour du bassin au cours du Campanien. Toutefois, la différence entre l'ε_{Nd} de l'eau locale et l'ε_{Nd} de la fraction insoluble tend à augmenter au cours du temps (Fig. 81). Cette évolution pourrait traduire un apport plus important d'eaux radiogéniques du Pacifique (comprises entre -6 et -3 unités-ε pendant le Crétacé supérieur ; Fig. 82 ; Thomas, 2004 ; Macleod et al., 2008 ; Hague

et al., 2012 ; Murphy et Thomas, 2012 ; Thomas et al., 2014 ; Moiroud et al., 2016) dans l'est de la Téthys au cours du Campanien inférieur et jusque dans le Campanien supérieur. Des modifications dans les apports d'eaux du Pacifique entrant dans l'est de la Téthys auraient en effet pu avoir un impact sur l'ε_{Nd} des eaux locales à Shaneshin mais pas sur celui du résidu insoluble. Les phénomènes tectoniques compressifs (subduction, obduction ou exhumation de roches métamorphiques) dans le contexte fermeture de la Téthys peuvent être responsable de modifications des barrières géographiques et affecter les connexions océaniques profondes et/ou de surfaces entre le domaine téthysien et le domaine proto-indien (influence pacifique).

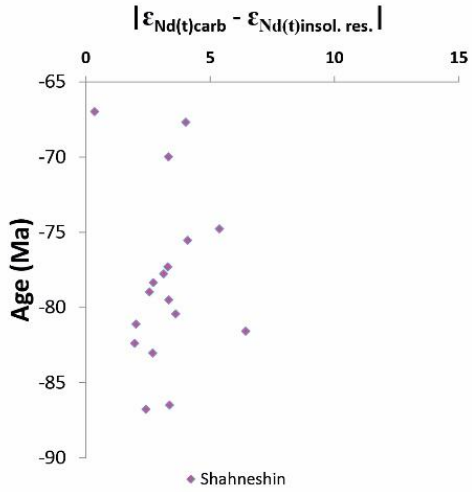


Figure 81 : Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps de Shahneshin.

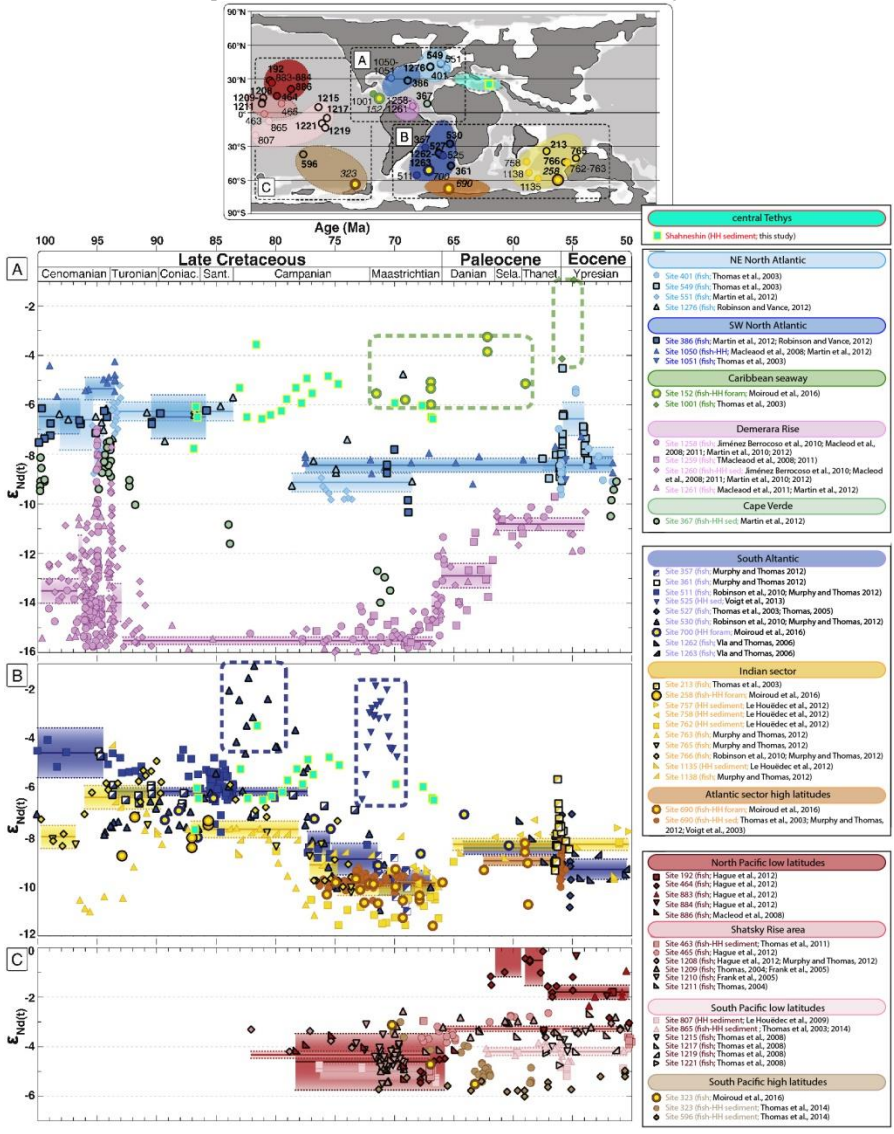


Figure 82 : Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin (centre de la Téthys) replacée sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016). Le modèle d'âge utilisé est celui de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) et les valeurs du CHUR proviennent de Bouvier et al. (2008).

5.2.6 Synthèse sur les résultats de Shahneshin

La sédimentation argileuse de la coupe de Shahneshin est le résultat d'une combinaison de modifications tectono-climatiques importantes dans le bassin du Zagros. L'apport conséquent de kaolinite et la signature peu radiogénique du résidu insoluble suggère une mise en place d'ophiolites durant le Campanien moyen, et peut-être aussi durant l'intervalle allant du Coniacien au Campanien basal. L'évolution de l'ε_{Nd} des eaux profondes locales au niveau de ce site semble être en grande partie contrôlée par celle des apports détritiques, bien qu'une partie du signal océanique puisse être préservée, se traduisant par un accroissement de l'écart entre l'ε_{Nd} de l'eau locale et celui de la fraction insoluble. Cette évolution pourrait signer un apport accru d'eaux radiogéniques du Pacifique sur le site de Shahneshin au cours du Campanin inférieur et au début du Campanien supérieur.

Pour rappel, le modèle d'âge utilisé propose de nouvelles limites stratigraphiques pour le Coniacien – Santonien et le Santonien – Campanien, respectivement 30 m et 37 m. Il met également en évidence un étage Santonien très réduit en épaisseur sur la coupe de Shahneshin nous amenant à nous interroger sur l'emplacement de l'excursion positive du SCBE. Elle a préalablement été définie entre 68 et 79 m par Razmjooei et al. (soumis), c'est-à-dire au-dessus de notre nouvelle limite Santonien – Campanien. Pour notre étude, nous proposons ici de replacer cette excursion entre 29 et 40 m (Fig. 83).

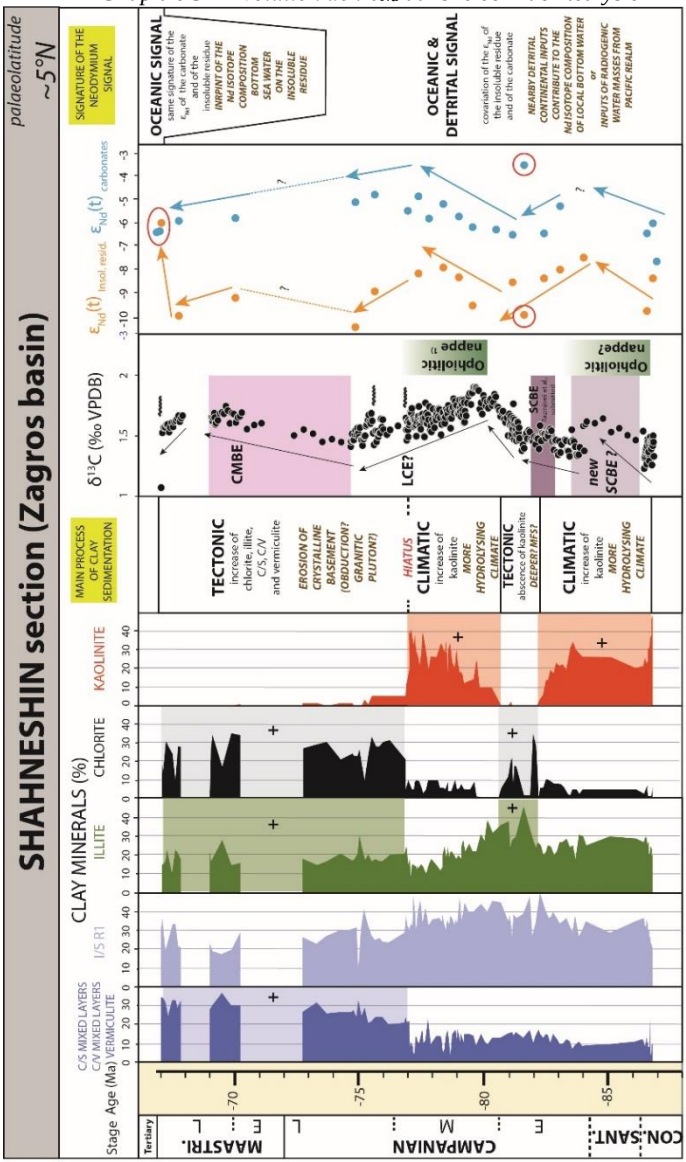


Figure 83 : Données de la minéralogie des argiles comparées aux isotopes du néodyme (cette étude) ainsi qu'aux isotopes carbone (Razmjooei et al., soumis) de la coupe de Shahneshin, replacées sur le modèle d'âge-1 établi à partir des âges absolus de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012). Abréviations : MFS = Maximum Flooding Surface. Références : 1) Ao et al., 2016

5.3 Bassin des Marches-Ombrie : coupe de Gubbio – la Bottaccione

Au Crétacé, le bassin des Marche-Ombrie se situe sur la marge sud-ouest de la Téthys. Nos précédentes études, évoquées dans le *chapitre 4*, ont mis en évidence que durant le Campanien moyen-supérieur, les cortèges argileux du bassin des Marche-Ombrie enregistraient une augmentation d'illite, de chlorite et de kaolinite détritiques, interprétées comme une intensification de l'altération continentale (Chenot et al., 2016, 2018). Celle-ci est mise en relation avec des soulèvements résultants du contexte compressif de fermeture du domaine téthysien (Frizon de Lamotte et al., 2011 ; Jolivet et al., 2016), associé à un contexte climatique plus hydrolysant.

5.3.1 Modèle d'âge de la coupe de Gubbio – la Bottaccione

Le modèle d'âge de la coupe de Gubbio – la Bottaccione se base sur la magnétostratigraphie, les foraminifères planctoniques (FP), ainsi que sur les zones à nannofossiles calcaires (UC et CC ; Fig. 84). 14 points d'ancrage ont été utilisés pour ce modèle d'âge (ronds bleus). En revanche, 6 points d'ancrage établis sur les zones à FP et UC incertaines ont été exclus (ronds rouges). Nous avons choisi de privilégier les points d'ancrage issus de la magnétostratigraphie du fait de leur caractère plus robustes d'un point de vue stratigraphique. Les échantillons utilisés pour l'isotopie du Nd ont été replacés sur le graphique (carrés orange). En appliquant à la base de la coupe à 4,2 m, le même taux de sédimentation que celui calculé sur l'intervalle 4,2 à 6,2 m, l'âge du dernier échantillon est évalué au Coniacien, en désaccord avec les données stratigraphiques (Coccioni et Premoli Silva, 2015). Pour pallier à ce problème et mieux contraindre la base de la coupe, nous avons dû insérer un point fictif de

la fin du Santonien supérieur, appelé « end of late Santonian » dans la Fig. 84.

Depth (m)	Age (Ma)	Proxy	bio & magneto events
110	-71,64	Magneto	base of C32n1n
108	*-74,59*	*UC*	*base of UC 17*
106	-71,72	Magneto	base of C32n1r
95	-73,6	Magneto	base of C32n2n
91,3	*-72,97*	*FP*	*base of G. gansseri*
91,1	-73,9	Magneto	base of C32r1r
88,2	-74,1	Magneto	base of C32r2r
87,8	*-74*	*FP*	*base of G. aegyptica*
82,3	-75,94	FP	base of *G. havanensis*
69,5	-76,18	FP	base of *R. calcarata*
68	*-75,93*	*CC*	*base of CC 23*
68	*-75,93*	*UC*	*base of UC 16*
36,5	-79	CC	base of CC 20
36	-79,2	FP	base of *C. plummerae*
27	-80,46	Magneto	base of C33n
7	-81,38	UC	base of UC 14
6,7	-81,43	CC	base of CC 18
4,2	-84,2	Magneto	base of C33r
2,5	*-83,64*	*FP*	*base of G. elevata*
0	-85	end late Santonian	

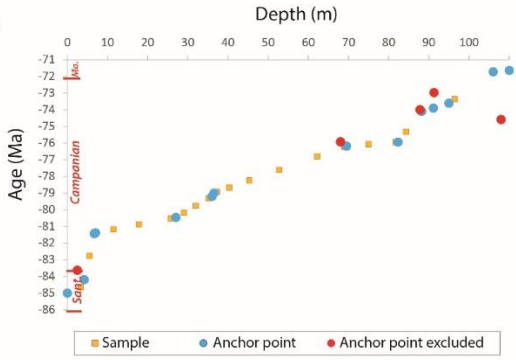


Figure 84 : (à gauche) Inventaire des points d'ancrage qui ont été utilisés pour tracer *(à droite)* le modèle d'âge de la coupe de Gubbio – la Bottaccione, bassin des Marches - Ombrie, Italie. Les points d'ancrage qui ont été exclus du modèle d'âge sont surlignés en gris dans le tableau.

Le taux de sédimentation à la base de la coupe (entre -86 et -81 Ma) ne peut pas être interprété puisque nous avons inséré un point fictif qui n'est pas fiable (Fig. 84). En revanche, de -81 à -71 Ma, on note un fort taux de sédiemntation relativement constant de l'ordre de 10 m/Ma en moyenne.

5.3.2 Résultats de la coupe de Gubbio – la Bottaccione

Pour rappel, les résultats minéralogiques de la coupe de Gubbio ont déjà été décrits et interprétés dans la *chapite 4* de la thèse (Chenot et al., 2018).

5.3.2.1 Profils de concentrations de terres rares

Les concentrations des terres rares issues de la fraction carbonatée des échantillons de la coupe de Gubbio – la Bottaccione sont de l'ordre du ppm à la dizaine de ppm (Tableau 8).

▼*Tableau 8 :* Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons de la coupe de Gubbio – la Bottaccione.

NAME SAMPLE	SAMPLE ID FOR CHEMISTRY	DEPTH (M)	AGE (MA)	CONCENTRATIONS (PPM)														
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
GUB 150	CA 32	96,4	-73,36	4,56	2,94	0,57	2,52		0,52	0,12	0,74	0,10	0,64		0,14	0,43	0,14	0,37	0,06
GUB 148	CA 356	91,3	-73,89	6,70	5,80	1,00	3,90		0,73	0,18	0,86	0,13	0,87		0,19	0,58	0,08	0,55	0,08
GUB 142	CA 312	84,3	-75,32	5,83	5,24	0,92	3,59		0,67	0,16	0,79	0,12	0,79		0,18	0,53	0,07	0,49	0,07
GUB 72	CA 59	81,7	-75,95	7,16	6,35	1,08	4,21		0,80	0,20	0,97	0,15	0,97		0,22	0,68	0,24	0,66	0,10
GUB 60	CA 58	69	-76,22	5,54	4,24	0,80	3,22		0,63	0,16	0,80	0,12	0,75		0,17	0,51	0,21	0,46	0,07
GUB 53	CA 311	62,2	-76,80	4,90	5,09	0,83	3,33		0,64	0,15	0,74	0,11	0,70		0,15	0,46	0,06	0,40	0,06
GUB 44	CA 57	52,7	-77,61	4,86	4,30	0,72	2,89		0,56	0,14	0,70	0,10	0,66		0,15	0,43	0,20	0,39	0,06
GUB 41	CA 310	45,3	-78,25	4,16	4,73	0,68	2,70		0,51	0,12	0,59	0,09	0,60		0,13	0,40	0,06	0,37	0,06
GUB 40	CA 56	40,3	-78,67	6,53	6,64	0,97	3,82		0,73	0,18	0,91	0,14	0,90		0,20	0,61	0,23	0,56	0,08
GUB 35	CA 55	35,2	-79,31	6,90	7,47	1,00	3,83		0,74	0,18	0,89	0,13	0,86		0,20	0,60	0,24	0,56	0,08
GUB 32	CA 309	32	-79,76	7,25	4,96	0,95	3,76		0,69	0,17	0,86	0,13	0,88		0,20	0,62	0,09	0,59	0,09
GUB 26	CA 33	25,7	-80,52	20,73	12,30	2,43	9,85		1,67	0,42	2,44	0,39	2,56		0,57	1,87	0,54	1,83	0,24
GUB 18	CA 54	17,8	-80,88	9,15	4,46	1,03	4,05		0,70	0,19	1,00	0,14	0,98		0,23	0,70	0,23	0,66	0,10
GUB 4	CA 53	3,3	-84,64	6,84	3,89	0,75	2,98		0,53	0,14	0,76	0,11	0,75		0,18	0,57	0,22	0,54	0,08
GUB 1	CA 308	0,1	-84,99	5,88	3,22	0,64	2,56		0,43	0,11	0,60	0,09	0,61		0,15	0,45	0,06	0,41	0,06

Les concentrations de toutes les fractions carbonatées des échantillons ont également été normalisées par rapport aux argiles de la croûte terrestre (PAAS ; Taylor et Mclennan, 1985). Les profils de concentrations de terres rares des fractions carbonatées sont caractérisés par une anomalie négative prononcée en Ce et un enrichissement en terres rares lourdes (Fig. 85).

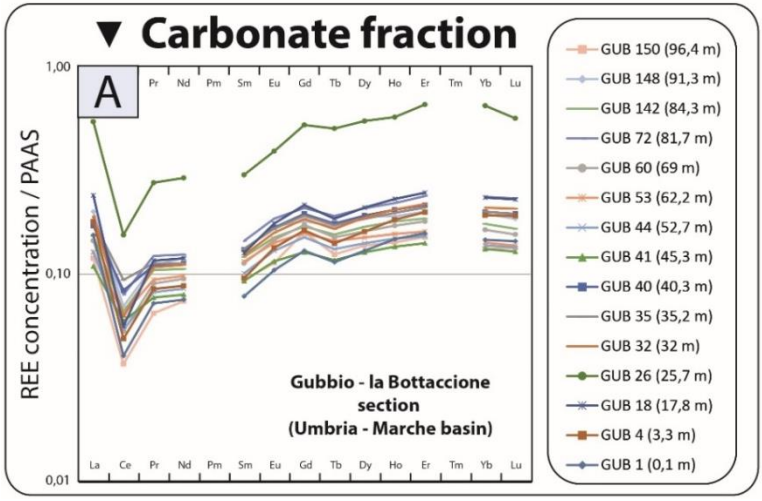


Figure 85 : Profils de concentrations de terres rares de la fraction carbonatée de la coupe de Gubbio – la Bottaccione.

5.3.2.2 Isotopes du néodyme

Les données de la fraction détritique d'ε_{Nd} ont été aquises par Anne-Charlotte Guillet dans le cadre de son mémoire de master 2 (Guillet, 2015).

Les valeurs isotopiques du Nd issues des échantillons de la coupe de Gubbio – la Bottaccione sont les moins radiogéniques des trois sites étudiés (Fig. 86). De 0 à 32 m, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ évoluent dans un intervalle restreint compris entre -7,0 et -7,5 unités-ε. A partir 32 m, elles tendent à diminuer de 2 unités-ε jusqu'à environ 80 m de la base de la coupe. En revanche, les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ enregistrent des valeurs relativement dispersées à la base de la coupe, comprises entre -8,7 et -11 unités-ε. Une donnée d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ très peu radiogénique ressort à 5,5 m, à une valeur de -12 unités-ε. A partir de 40 m, les valeurs se stabilisent autour de -10,6 et -11 unités-ε.

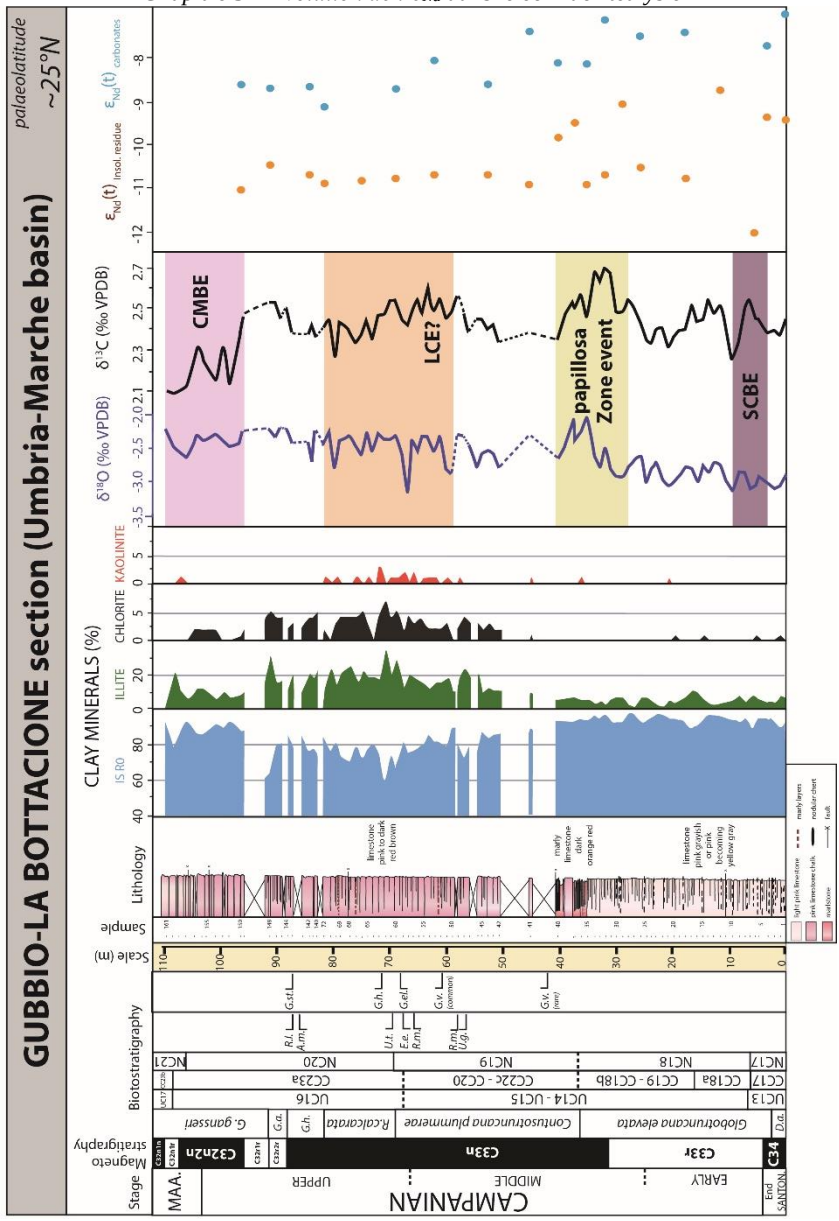


Figure 86 : Résultats de la coupe de Gubbio – la Bottaccione. La minéralogie des argiles des sédiments de la coupe de Gubbio – la Bottaccione comparée aux isotopes du carbone et de

l'oxygène, ainsi qu'aux isotopes du néodyme (cette étude) ont été replacés le long de notre log sédimentologique et des données magnétostratigraphiques (Lowrie et Alvarez, 1977) et biostratigraphiques (Coccioni et Premoli Silva, 2015). Abréviations : *A. m. = Archaeglobigerina minimus; D. a. = Dicarinella asymetrica; E. e. = Eiffellithus eximius; G. a. = Globotruncana aegyptica; G. e. = Globotruncanita elevata; G. h. = Globotruncanella havanensis; G. gansseri = Gansserina gansseri; G. st. = Globotruncanita stuarti; G. v. = Globotruncana ventricosa; R. l. = Reinhardites levis; R. m. = Rucinolithus magnus ; U. g. = Uniplanarius gothicus ; U. t. = Uniplanarius trifidus.*

5.3.3 Discussion des résultats

5.3.3.1 Signification de la signature isotopique du néodyme de la fraction carbonatée lixiviée

La fraction carbonatée dissoute des sédiments de Gubbio – la Bottacionne présente des profils de concentrations de terres rares proche de ceux de l'eau de mer (Elderfield et Greaves, 1982 ; James et al., 1995 ; Bau et al., 1997 ; Tostevin et al., 2016 ; Fig. 87), avec cependant un enrichissement en terre rares lourdes un peu plus modéré, comme enregistré dans les carbonates authigènes (Tostevin et al., 2016). Comme pour la coupe de Shahneshin, cette similarité avec les profils de concentrations de terres rares d'eau de mer et des carbonates authigènes formés à l'interface eau-sédiment suggère que la fraction carbonatée extraite dans cette coupe enregistre bien l'ε_{Nd} de l'eau de mer locale. Hélas, pour cette étude, les concentrations des terres rares sur la fraction du résidu insoluble n'ont pas été mesurées.

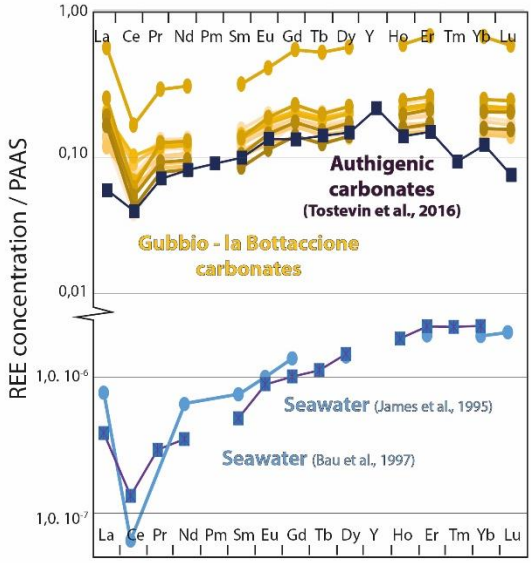


Figure 87 : Profils de concentrations de terres rares des carbonates de Gubbio (en jaune orangé) comparés aux profils de concentration de terres rares d'eau de mer actuelle en bleu (James et al., 1995 en bleu clair ; Bau et al., 1997 en violet) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).

5.3.3.2 Signification des variations de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau locale : un signal océanique conservé

A la différence de Shahneshin, l'absence de co-variation de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ des carbonates et du résidu insoluble, ainsi que l'écart de 1,5 à 3,5 unités-ε, suggèrent que le signal de l'eau de fond locale n'est pas gouverné par des fluctuations dans la composition des apports de sédiments provenant des continents adjacents au bassin (Fig. 86).

La diminution de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau de fond locale, qui s'initie au Campanien moyen, est comparable à la diminution globale de 2 unités-ε des eaux de fonds retrouvée dans les océans atlantique et proto-indien (Fig. 88 ; Thomas, 2005 ; Robinson et al., 2010 ; Le Houëdec et al., 2012 ; Robinson et Vance, 2012 ; Murphy et Thomas, 2012, 2013 ; Moiroud et al., 2016). Les valeurs absolues d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$, similaires à

celles du domaine Atlantique, suggèrent fortement l'existence de communications entre les eaux profondes à Gubbio et celles du reste de l'Atlantique. Ceci n'est pas du tout le cas à Shahneshin qui se trouve beaucoup plus à l'est de la Téthys. Cette communication pourrait peut-être se faire par des eaux qui circulent en profondeur vers l'est dans la Téthys occidentale. La présence du Haut-Karst à l'est de Gubbio pourrait partiellement barrer les circulations d'eaux profondes venant de l'est, alors qu'à l'ouest de Gubbio, il n'existe apparemment pas de relief au Campanien qui pourrait empêcher l'incursion d'eaux atlantiques.

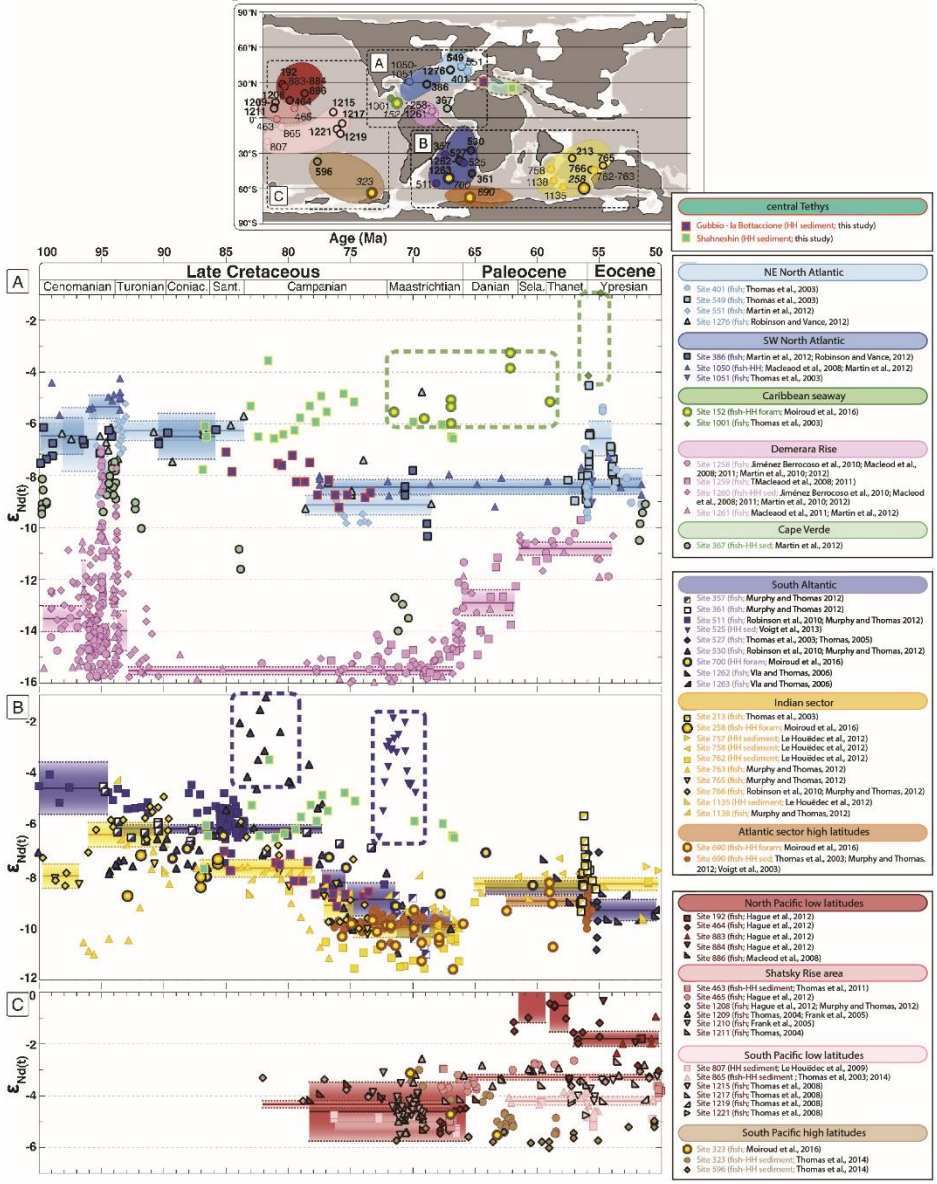


Figure 88 : Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin et de Gubbio – la Bottaccione (centre de la Téthys) replacées sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et (C) dans le

Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016). Le modèle d'âge utilisé est celui de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) et les valeurs du CHUR proviennent de Bouvier et al. (2008).

La différence entre l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble tend à diminuer au cours du Campanien. Ceci ne marque pas une diminution de l'influence du signal océanique mais sans doute un changement de la composition des eaux atlantiques (diminution de 2 unités-ε des eaux profondes de l'Océan Atlantique et de l'Océan Indien), qui se répercute sur les eaux de Gubbio (Fig. 89).

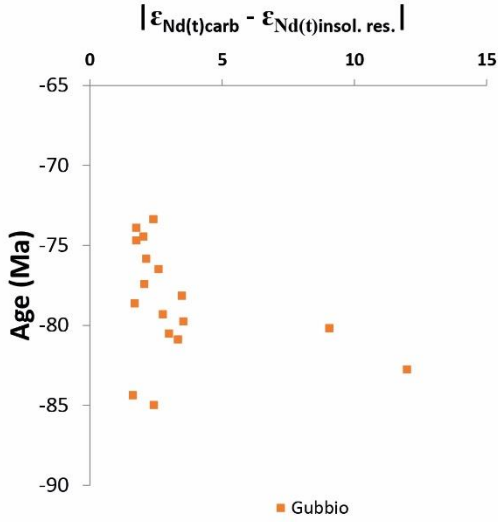


Figure 89 : Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps de Gubbio.

5.3.3.3 Intensification de l'altération continentale et des apports peu radiogéniques dans le bassin des Marches-Ombrie à partir du Campanien moyen

Pour la suite de l'étude, nous supposons que l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ du résidu insoluble reflète majoritairement la signature des apports détritiques à Gubbio ; ceci resterait cependant à vérifier avec une mesure des concentrations en terres rares de cette fraction.

Les valeurs homogènes (-10,5 à -11,0 unités-ε) de l'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ enregistrées à partir du Campanien moyen suggèrent que la nature de ces flux détritiques proviendrait majoritairement de l'érosion d'un même substrat, crustal peu radiogénique. Il est très probable que cette signature peu radiogénique de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de la fraction insoluble provienne des croûtes continentales constituant la marge sud téthysienne soulevée lors des mouvements tectoniques. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la diminution de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau s'effectue en parallèle de l'augmentation des apports détritiques dans le bassin de Marches-Ombrie (Chenot et al., 2018). Un second scénario pourrait donc expliquer la signature de moins en moins radiogénique de l'eau à Gubbio : un apport de plus en plus important de matériel peu radiogénique provenant des massifs émergeants alentours, impactant l'ε_{Nd} des eaux locales. Ce processus aurait donc également pu contribuer à la diminution observée de l'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$. Les quelques points plus radiogéniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(res.\ insol.)}$ (compris entre -9,8 et -8,7 unités-ε) listés dans les résultats pourraient être associés à des épisodes volcaniques, déjà évoqués dans le secteur d'étude pendant le Campanien moyen (Bernoulli et al., 2008 ; Schmid et al., 2008).

5.3.4 Synthèse des résultats de la coupe de Gubbio

A partir du Campanien inférieur-moyen, les isotopes du Nd de l'eau de mer de Gubbio enregistrent des valeurs similaires à celles des eaux profondes dans l'Atlantique Nord et la diminution de 2 unités-ε enregistrée dans l'Atlantique et l'Océan Indien en profondeur. Ceci pourrait traduire une provenance atlantique des eaux profondes baignant le site de Gubbio au Campanien. L'augmentation des apports détritiques enregistrés dans les cortèges argileux pourrait également avoir en partie contribuée à diminuer l'ε_{Nd} des eaux profondes à Gubbio au cours du Campanien.

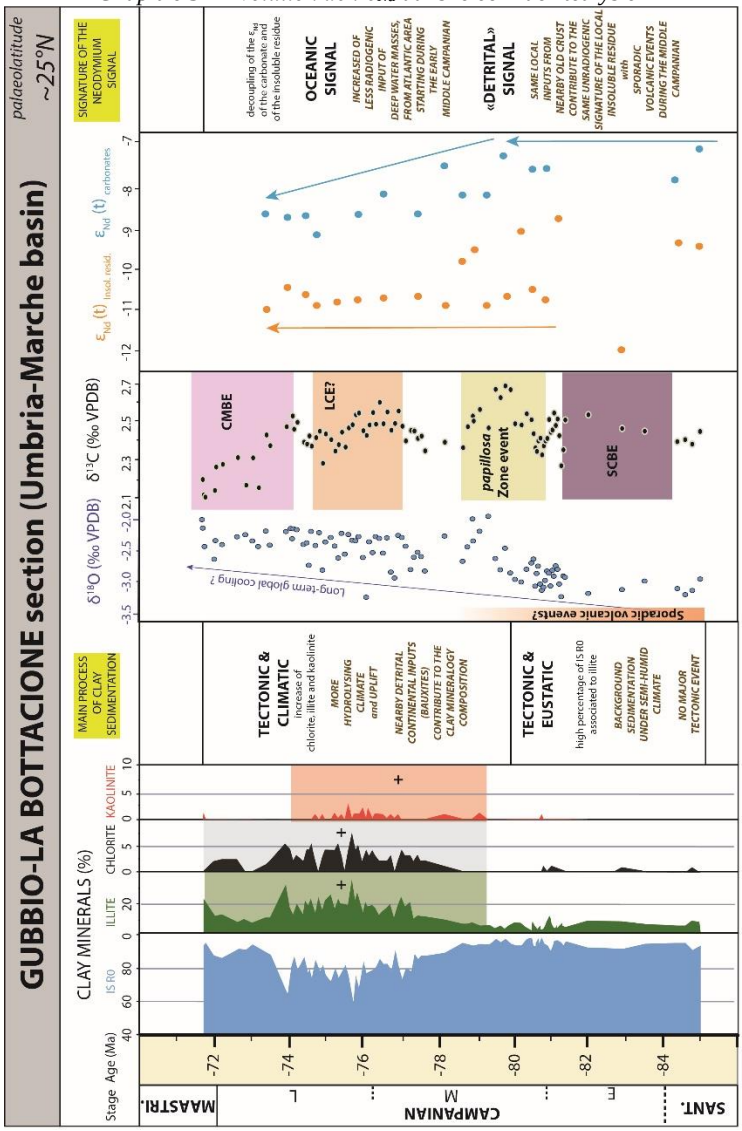


Figure 90 : Données de la minéralogie des argiles des sédiments de la coupe de Gubbio – la Bottaccione comparée aux isotopes du carbone, ainsi qu'aux isotopes du néodyme (cette étude), replacées sur le modèle d'âge établi à partir des âges absolus de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012).

5.4 Bassin du Venezuela : Leg 15 DSDP Site 146

5.4.1 Contexte géodynamique et description du bassin du Venezuela

Le bassin du Venezuela fait partie de la grande zone de collision entre l'arc des Caraïbes et la plaque sud-américaine. Cette région de 1500 km de long et 500 km de large a été très étudiée pour ses nombreux champs de pétrole s'alignant le long de la marge passive du nord de l'Amérique du Sud (Escalona et Mann, 2011). La roche mère de ces dépôts est d'âge Crétacé supérieur ; dans le bassin du Venezuela et des Caraïbes, les marnes riches en matière organique ont été localement préservées (Erlich et al., 2003).

Le bassin du Venezuela repose sur la plaque des Caraïbes qui est soumise à de nombreuses contraintes, du fait de sa position à la jonction entre les plaques pacifique, atlantique nord et sud-américaine (Fig. 10). Durant l'intervalle Santonien – Campanien, se mettent en place les CLIP (cf. *chapitre 2*) dans le secteur des Caraïbes – Colombie, suite à un vaste événement volcanique (Sinton et al., 1998 ; Kerr et al., 1997 ; Escuder-Virente et al., 2011, 2016). Parmi ces CLIP, un épisode volcanique important semble affecter le secteur d'étude au Campanien moyen/supérieur ; celui-ci a été interprété comme l'activité d'un panache mantellique (Escuder-Virente et al., 2016).

5.4.2 Description du forage DSDP Leg 15 Site 146 (au large du Mexique)

La mission DSDP Leg 15, lancée en décembre 1970, avait pour objectif d'étudier l'âge et l'histoire de la mer des Caraïbes, mais aussi d'établir une biostratigraphie standard de la région. Le forage que nous avons choisi d'étudier est celui du site 146 (15°06.99'N, 69°22.67'O)

situé dans le bassin du Venezuela, actuellement dans la mer des Caraïbes. Ce forage pénètre une série sédimentaire allant du Coniacien-Turonien au Pléistocène. La profondeur du forage est de 762 m et son taux de récupération relativement faible, s'élève à 19 %. A la base du forage, les carottes 146-43, 146-42 et 146-41 enregistrent de nombreux niveaux de roches basaltiques. Une datation par la méthode $^{39}Ar/^{40}Ar$ de la carotte 146-42-3 donc un âge absolu de 85,9+/-4,5 Ma, soit Santonien (Sinton et al., 1998).

La section sédimentaire sélectionnée pour cette étude comprend un intervalle situé entre 740 et 510 mbsf (meter below sea floor), datée du Turonien-Coniacien au Maastrichtien grâce aux foraminifères planctoniques (Premoli Silva et Bolli, 1973 ; Fig. 91 ; Annexe 4). Cette succession sédimentaire qui repose sur un niveau de basaltes peu épais (146-41), est constituée de boues à nannofossiles calcaires (146-26 à 146-16), de boues à radiolaires (146-39 à 146-28), de calcaires (146-40 ; 146-27) ainsi que de très nombreux niveaux de cendres volcaniques altérées (146-16 ; 146-17 ; 146-18 ; 146-19 ; 146-23 ; 146-24 ; 146-26 ; 146-27 ; 146-29 ; 146-30). Aucune datation radiochronologique n'a été réalisée sur les zircons (U/Pb) ou sur les sanidines ($^{39}Ar/^{40}Ar$) de ces niveaux, ce qui aurait permis de mieux contraindre temporellement cette série sédimentaire.

Keller et al. (1993) suggèrent que l'ensemble de la zone à *G. ventricosa* ne serait pas préservée dans le forage 146 en raison d'un hiatus sédimentaire (entre les carottes 146-23 et 146-22). Cet événement enregistré régionalement est attribué à des modifications courantologiques et/ou tectoniques.

Des données minéralogiques préliminaires sur l'intervalle d'étude indiquent la présence de clinoptilolite et de feldspath de manière éparse, de gypse et de barite dans la carotte 146-34 (Donnelly et Nalli, 1973). Les données préliminaires de minéralogie argileuse acquises montrent un fort

taux d'interstratifiés illite/smectite R0 (plus de 80 %) associé à quelques traces d'illite, de kaolinite et de chlorite (Fan et al., 1973 ; Roberson, 1973).

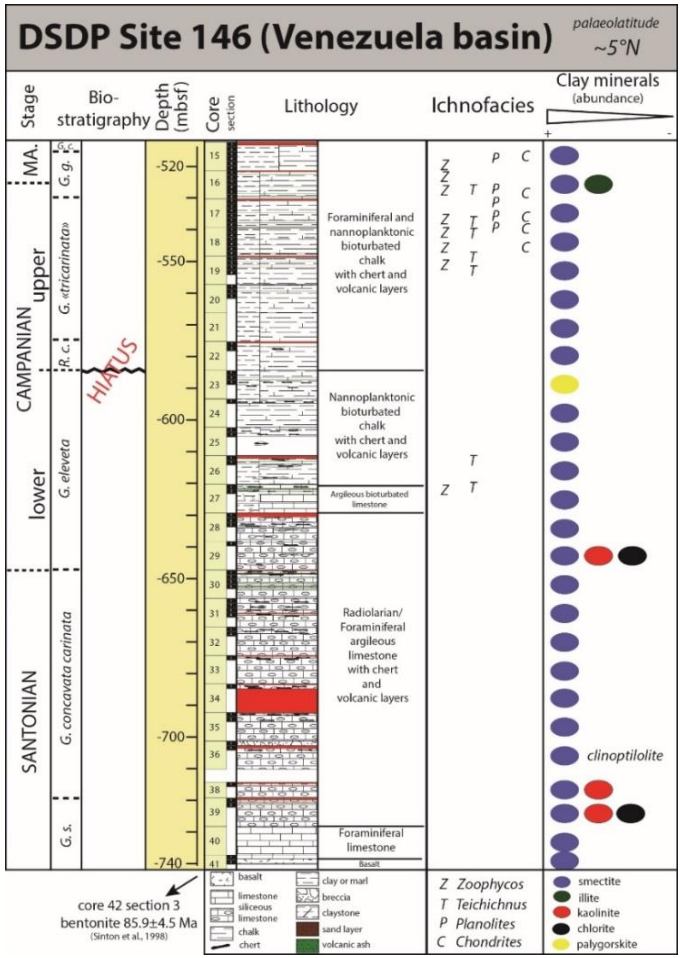


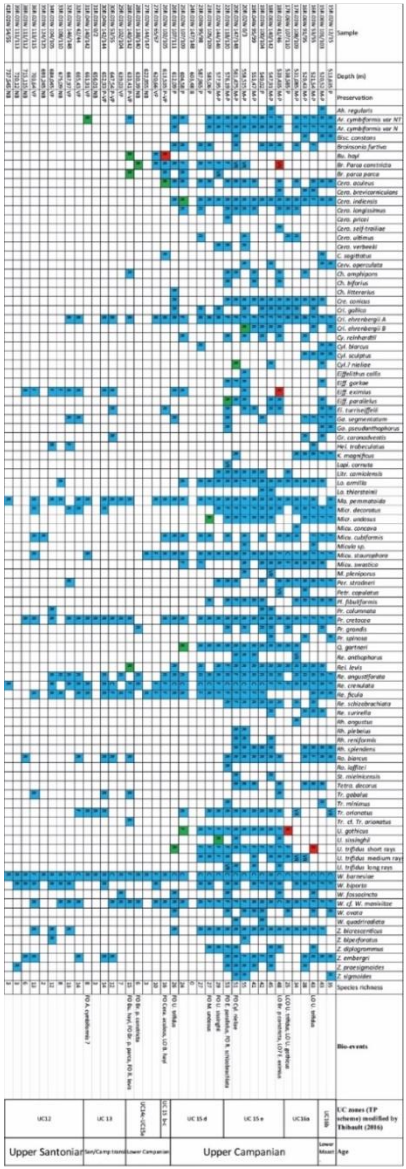
Figure 91 : Synthèse des données existantes du site DSDP 146 (Leg 15). Les données biostratigraphiques des foraminifères planctoniques proviennent de Premoli Silva et Bolli (1973), les données minéralogiques proviennent de Fan et al. (1973) et les données d'ichnofaciès proviennent de Warme et al. (1973). Abréviations : *G. c. = Globotruncana contusa ; G. concavata carinata = Globotruncana concavata carinata ; G. elevata = Globotruncana elevata ; G. g. = Gansserina gansseri ; G. s. = Globotruncana schneegansi ; G. « tricarinata » = Globotruncana*

tricarinata ; R. c. = Radotruncana calcarata.
La descritption détaillée du forage et l'échantillonnage sont disponibles en annexe 4.

5.4.3 Biostratigraphie des nannofossiles calcaires du forage DSDP Site 146

La stratigraphie du site DSDP 146, établie lors du Leg 15, est fondée uniquement sur les foraminifères planctoniques (Premoli Silva et Bolli, 1973). Afin de mieux contraindre temporellement ce forage, nous avons jugé nécessaire de préciser le cadre biostratigraphique à l'aide de la répartition des nannofossiles calcaires (UC), sur 38 échantillons à l'Université de Copenhague (Danemark) réalisé par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei. Les résultats de comptage ont été répertoriés dans le tableau 9. Les bio-événements ont permis de préciser plusieurs biozones de nannofossiles.

Tableau 9 : Inventaire des comptages de nannofossiles calcaires du site DSDP 146 permettant de définir des biozones à nannofossiles calcaires (bassin du Venezuela, figure réalisée par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei).



5.4.4 Modèle d'âge du forage DSDP Site 146

Le modèle d'âge du forage DSDP Site 146 est basé sur la biostratigraphie des nannofossiles calcaires (UC), des foraminifères planctoniques (FP, Premoli Silva et Bolli, 1973 ; Fig. 92) ainsi que sur la datation absolue $^{39}Ar/^{40}Ar$ d'une bentonite dans la carotte 146-42-3 (Sinton et al., 1998). 7 points d'ancrage ont été sélectionnés pour ce modèle d'âge (ronds bleus) et 2 points d'ancrage, établis sur les zones à foraminifères planctoniques (FP) ont été exclus du modèle, de par leurs valeurs aberrantes sur le tracé graphique (ronds rouges). Celles-ci pourraient s'expliquer par la mauvaise préservation des microfossiles sur ce forage (Premoli Silva et Bolli, 1973). Les échantillons utilisés pour les analyses isotopiques du Nd ont été replacés sur le graphique (carrés orange).

Depth (m)	Age (Ma)	Proxy	bioevent and ash layer
-515	-71,75	FP	base of *G. contusa*
-530	-72,97	FP	base of *G. gansseri*
-539	-75,93	UC	base of UC 16
-576	-75,94	FP	base of *G. tricarinata*
-628	-80,97	UC	base of UC 15
-639	-81,38	UC	base of UC 14
-648	-83,64	FP	base of *G. elevata*
-665	-83,2	UC	base of UC 13
-746	-85,9	bentonite	ash layer

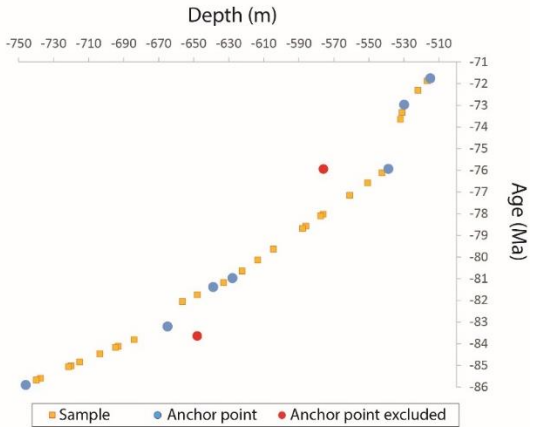


Figure 92 : (à gauche) Inventaire des points d'ancrage qui ont permis de tracer *(à droite)* le modèle d'âge du forage DSDP Site 146, bassin du Venezuela, mer des Caraïbes. Les points qui ont été exclus du modèle d'âge sont surlignés en gris dans le tableau.

D'après ce modèle d'âge, le taux de sédimentation moyen entre -86 et -76 Ma est estimé à 20 m/M. A partir de -76 Ma jusque -73 Ma, le taux de sédimentation diminue à ~10 m/Ma.

5.4.5 Résultats

5.4.5.1 Minéralogie des argiles

Les fractions argileuses des 163 échantillons issus des sédiments du forage DSDP site 146 sont majoritairement composés d'IS R0, 70 % en moyenne sur l'intégralité de l'intervalle d'étude ; nombreux sont ceux qui atteignent plus de 90 % d'IS R0, en accord avec la préservation de nombreux niveaux de cendres volcaniques et les pics de rapport smectite/illite (Fig. 93). Les minéraux argileux qui composent le reste de la fraction argileuse sont l'illite, la chlorite et la palygorskite. L'évolution de cet assemblage argileux s'organise en trois intervalles.

1) De 740 à 670 mbsf, les proportions moyennes d'illite estimées à 10 % sont associées à de très rares traces de chlorite et de palygorskite.

2) De 670 à 550 mbsf, la palygorskite augmente et peut atteindre 30 % dans certains échantillons. L'illite augmente également dans les intervalles allant de 670 à 650 mbsf, de 630 à 620 mbsf et au niveau du supposé hiatus à ~590 à 580 mbsf. Ces minéraux sont associés à quelques traces de chlorite. La mauvaise qualité des diffractogrammes de certains échantillons dans cet intervalle, expliquée par les fortes proportions de silice (opale-CT), a rendu la lecture et la quantification des minéraux argileux plus délicate. Certains diffractogrammes ont dû être supprimé des quantifications. De plus, la diffraction de la palygorskite étant mauvaise, sa présence a dû être confirmée par une série d'observations au MET, permettant d'identifier sa morphologie caractéristique en fibres (Fig. 94).

3) A partir de 550 jusque 510 mbsf (sommet de l'intervalle d'étude), la palygorskite disparait quasiment, et le pourcentage d'illite diminue jusqu'à 5 % tandis que la chlorite présente une tendance à l'augmentation, jusqu'à 5 % (attention, malgré tout en dessous de la marge d'erreur de

<5%). Cet intervalle (carottes 146-18 à 146-15) a l'avantage de présenter un taux de récupération complet, contrairement au reste du forage, dont le taux de récupération est inférieur à 19 %.

La description des assemblages argileux ci-avant diffère de celle publiée par Fan et al. (1973) et Roberson (1973) notamment dans l'identification des minéraux tels que la kaolinite identifié à 720 mbsf et 640 mbsf. Ceci pourrait s'expliquer par une confusion entre la chlorite et la kaolinite sur les diffractogrammes.

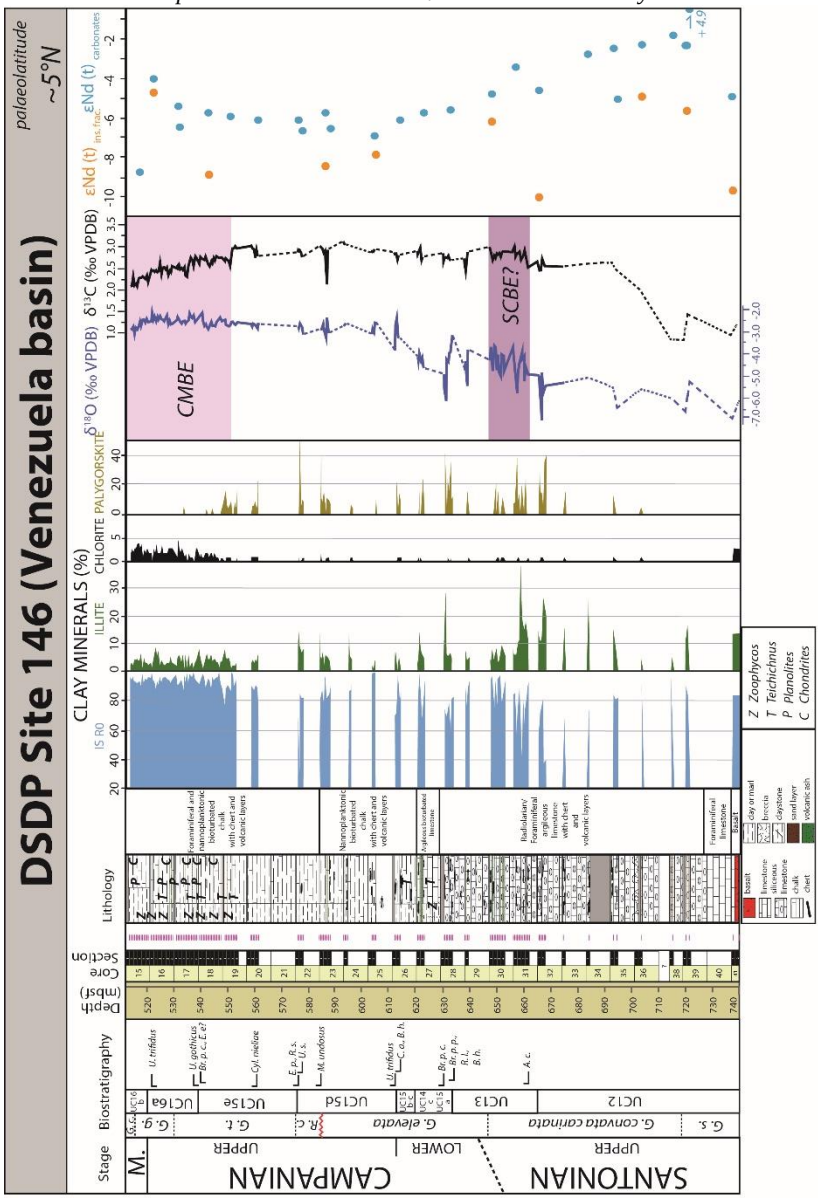


Figure 93 : Résultats du forage DSDP 146. La minéralogie des argiles des sédiments du forage comparée aux isotopes du carbone et de l'oxygène, ainsi qu'aux isotopes du néodyme (cette étude) ont été replacés le long du log sédimentologique (Terence Edgar et al., 1973) et des données

biostratigraphiques des foraminifères planctoniques (Premoli Silva et Bolli, 1973) et de nannofossiles calcaires (travaux de Thibault et Razmjooei pour cette étude). Abréviations : *A.c. = Arkhangelskiella cymbiformis ? ; Br. p. p. = Broinsonia parca parca ; Br. p. c. = Broinsonia parca constricta ; B. h.= Bukryaster hayi ; C. a. = Ceratolithoides aculeus ; Cyl. nieliae = Cylindralithus ? nieliae ; E. e. = Eiffellithus eximius ; E. p. = Eiffellithus parallelus ; G. c. = Globotruncana contusa ; G. concavata carinata = Globotruncana concavata carinata ; G. elevata = Globotruncana elevata ; G. g. = Gansserina gansseri ; G. s. = Globotruncana schneegansi ; G. « tricarinata » = Globotruncana tricarinata ; M. undosus = Microrhabdulus undosus ; R. c. = Radotruncana calcarata ; R. l. = Rheinhardites levis ; R. s. = Retecapsa schizobrachiata ; U. gothicus = Uniplanarius gothicus ; U. trifidus = Uniplanarius trifidus ; U.s. = Uniplanarius sissinghii*.

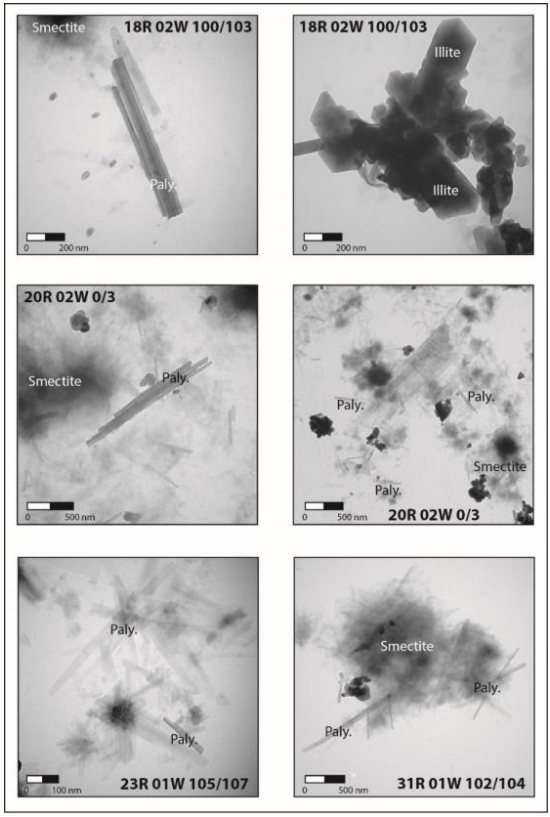


Figure 94 : Photos prises au microscope électronique à transmission des minéraux composant la fraction argileuse du forage DSDP 146. Abréviations : Paly = Palygorskite.

5.4.5.2 Isotope du carbone et de l'oxygène de la roche totale

Au sein de l'intervalle d'étude du forage DSDP 146, les valeurs isotopiques du carbone $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ présentent de fortes variations. Les dix échantillons prélevés à faible résolution entre 740 et 675 mbsf enregistrent une augmentation des valeurs allant de +0,8 à +2,6 ‰. A partir de 668 mbsf jusqu'au sommet de l'intervalle d'étude (514 mbsf) l'échantillonnage a été réalisé environ tous les 50 cm, soit sur un total de 150 échantillons. Sur la première partie, allant de 668 à 593 mbsf, les valeurs isotopiques du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ enregistrent une augmentation des valeurs allant de +2,5 à +3,0 ‰ avec une excursion isotopique positive d'amplitude 0,5 ‰ sur l'intervalle allant de 662 à 648 mbsf. De 593 à 514 mbsf, les valeurs diminuent de +3,1 à +2,1 ‰ ; sur cet intervalle, le taux de récupération du sédiment est de 100 % (carottes 146-18 à 146-15).

Les valeurs isotopiques de l'oxygène $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ enregistrent une tendance croissante de 5 ‰ de la base de l'intervalle d'étude, à 740 mbsf, avec des valeurs voisines de -6,0 ‰, jusque 524 mbsf à des valeurs de -2,0 ‰. Cette tendance croissante est interrompue de 668 à 631 mbsf par une double excursion positive d'amplitude 2,6 ‰ (668 à 639 mbsf) puis de 2,94 ‰ (639 à 631 mbsf). Le sommet de l'intervalle d'étude enregistre finalement une décroissance des valeurs du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ de 524 à 513 mbsf de 0,8 ‰.

5.4.5.3 Profils de concentrations de terres rares

Les concentrations en terres rares issues des fractions carbonatées et insolubles des échantillons du forage DSDP 146 sont de l'ordre du ppm à la dizaine de ppm (Tableaux 10, 11).

Tableau 10 : Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons du forage DSDP 146.

NAME SAMPLE	SAMPLE ID FOR CHEMISTRY	DEPTH (M)	AGE (MA)	CONCENTRATIONS (PPM)														
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
15R-04W-17/20	CA 359	-516,685	-71,87	11,70	5,90	1,60	6,72		1,34	0,38	1,66	0,26	1,88		0,45	1,5	0,25	1,99	0,33
16R-01W-99/101	CA 313	-522	-72,30	12,61	6,52	1,86	7,10		1,29	0,31	1,49	0,25	1,76		0,41	1,34	0,21	1,61	0,24
17R-01W-108/109	CA 314	-531,09	-73,34	12,56	5,32	1,69	6,29		1,12	0,28	1,28	0,21	1,50		0,35	1,17	0,20	1,57	0,24
17R-02W-52/54	CA 322 bis	-532,03	-73,64	12,51	4,86	1,75	6,62		1,18	0,29	1,35	0,22	1,56		0,36	1,16	0,18	1,37	0,20
18R-03W-40/42	CA 61	-542,55	-76,12	15,76	6,16	2,15	8,05		1,48	0,37	1,76	0,28	1,90		0,44	1,42	0,39	1,68	0,25
19R-02W-116/119	CA 327 bis	-550,675	-76,58	10,00	4,02	1,41	5,69		1,05	0,27	1,33	0,21	1,50		0,35	1,13	0,16	1,17	0,18
20R-03W-96/98	CA 330 bis	-560,97	-77,16	13,56	4,22	1,69	6,79		1,22	0,32	1,63	0,25	1,80		0,44	1,42	0,21	1,57	0,25
22R-01W-118/120	CA 316	-576,19	-78,02	7,64	2,95	0,92	3,71		0,66	0,18	0,89	0,14	1,01		0,25	0,77	0,11	0,78	0,12
22R-02W-103/105	CA 326 bis	-577,54	-78,10	9,07	3,21	1,17	4,61		0,81	0,21	1,00	0,16	1,11		0,26	0,81	0,12	0,85	0,13
23R-02W-48/51	CA 62	-586	-78,57	10,79	4,59	1,40	5,31		0,98	0,25	1,25	0,20	1,36		0,32	1,05	0,31	1,23	0,19
23R-03W-95/98	CA 360	-587,965	-78,69	9,30	3,50	1,10	4,00		0,7	0,19	0,87	0,14	1,07		0,26	0,89	0,14	1,05	0,16
25R-02W-107/109	CA 329 bis	-604,58	-79,63	6,54	2,63	0,73	2,78		0,51	0,14	0,62	0,10	0,78		0,19	0,67	0,11	0,89	0,15
26R-02W-102/105	CA 328 bis	-613,535	-80,13	7,10	2,70	0,65	2,47		0,42	0,12	0,61	0,10	0,81		0,22	0,77	0,13	1,03	0,17
27R-02W-102/104	CA 325 bis	-622,53	-80,64	11,35	5,11	1,55	6,96		1,34	0,36	1,86	0,28	2,00		0,49	1,60	0,26	2,00	0,34
28R-03W-98/101	CA 323 bis	-632,995	-81,17	10,96	3,74	1,10	3,95		0,64	0,17	0,83	0,14	1,06		0,26	0,92	0,15	1,19	0,18
30R-01W-100/102	CA 63	-648,01	-81,73	9,71	3,81	0,94	3,55		0,61	0,18	0,87	0,14	1,02		0,26	0,90	0,31	1,17	0,19
31R-01W-52/54	CA 64	-656,53	-82,05	9,49	5,10	1,02	3,80		0,67	0,19	0,91	0,15	1,08		0,27	0,93	0,32	1,17	0,19
32R-01W-42/44	CA 321 bis	-665,43	-83,19	10,43	3,45	0,95	3,46		0,55	0,15	0,79	0,13	1,03		0,27	0,94	0,15	1,14	0,18
34R-01W-104/105	CA 319 bis	-684,045	-83,81	11,25	4,89	1,06	4,11		0,74	0,20	1,07	0,18	1,38		0,36	1,29	0,22	1,84	0,31
35R-01W-124/125	CA 355	-693,245	-84,12	7,60	3,40	0,70	3,01		0,54	0,16	0,85	0,13	0,97		0,27	0,94	0,15	1,19	0,22
35R-02W-112/114	CA 353	-694,63	-84,16	8,50	2,60	0,80	3,30		0,52	0,16	0,74	0,11	0,80		0,20	0,62	0,09	0,64	0,10
36R-02W-113/115	CA 317	-703,64	-84,46	7,29	2,56	0,56	2,08		0,34	0,10	0,51	0,08	0,69		0,19	0,73	0,13	1,15	0,21
38R-01W-111/112	CA 318 bis	-715,115	-84,85	7,99	3,67	0,64	2,36		0,39	0,11	0,58	0,09	0,75		0,20	0,77	0,14	1,19	0,21
39R-01W-111/113	CA 324 bis	-720,12	-85,01	7,01	3,71	0,65	2,32		0,38	0,11	0,50	0,09	0,66		0,17	0,62	0,10	0,85	0,14
39R-02W-97/100	CA 358	-721,495	-85,06	8,70	7,10	1,70	9,52		3,07	1,07	5,24	0,76	5,20		1,24	3,65	0,51	3,50	0,65
41R-01W-54/55	CA 320 bis	-737,545	-85,59	7,95	2,68	0,74	2,69		0,41	0,11	0,55	0,08	0,59		0,15	0,48	0,07	0,55	0,09
41R-02W-147/148	CA 354	-739,975	-85,67	8,50	2,60	0,80	3,30		0,52	0,16	0,74	0,11	0,80		0,20	0,62	0,09	0,64	0,10

Tableau 11 : Concentrations en terres rares (ppm) des résidus insolubles des échantillons du forage DSDP 146.

NAME SAMPLE	SAMPLE ID FOR CHEMISTRY	DEPTH (M)	AGE (MA)	CONCENTRATIONS (PPM)															
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
16R-01W-99/101	FA 143	-522	-72,30	3,80	4,50	0,90	3,53		0,77	0,26	0,97	0,16	1,32		0,34	1,24	0,20	1,50	0,23
18R-03W-40/42	FA 148	-542,55	-76,12	6,70	9,80	1,40	5,23		1,01	0,35	1,02	0,16	1,15		0,26	0,89	0,14	1,03	0,16
23R-02W-48/51	FA 139	-586	-78,57	5,50	7,70	1,20	4,57		0,83	0,21	0,85	0,14	0,97		0,22	0,74	0,12	0,88	0,13
25R-02W-107/109	FA 133	-604,58	-79,63	1,50	1,80	0,30	1,14		0,22	0,07	0,24	0,04	0,27		0,06	0,22	0,04	0,28	0,04
30R-01W-100/102	FA 142	-648,01	-81,73	2,30	2,30	0,40	1,47		0,28	0,12	0,34	0,05	0,37		0,09	0,31	0,05	0,37	0,06
32R-01W-42/44	FA 132	-665,43	-83,19	2,40	3,10	0,40	1,65		0,29	0,13	0,31	0,05	0,37		0,09	0,31	0,05	0,40	0,06
36R-02W-113/115	FA 145	-703,64	-84,46	6,20	4,20	0,90	3,40		0,73	0,29	0,93	0,11	0,82		0,20	0,70	0,12	0,97	0,19
39R-01W-111/113	FA 149	-720,12	-85,01	1,90	2,10	0,30	1,00		0,21	0,10	0,25	0,03	0,27		0,07	0,25	0,04	0,34	0,06
41R-01W-54/55	FA 137	-737,545	-85,59	1,90	1,90	0,30	0,98		0,23	0,20	0,30	0,04	0,35		0,09	0,33	0,06	0,45	0,08

Les concentrations en terres rares de toutes les fractions carbonatées et insolubles des échantillons issus du forage DSDP 146 ont été normalisées par rapport aux argiles de la croûte terrestre (PAAS ; Taylor et Mclennan, 1985). Les profils de concentrations de terres rares des fractions carbonatées et insolubles sont caractérisés par une anomalie négative prononcée en Ce et un enrichissement en terres rares lourdes (Fig. 95).

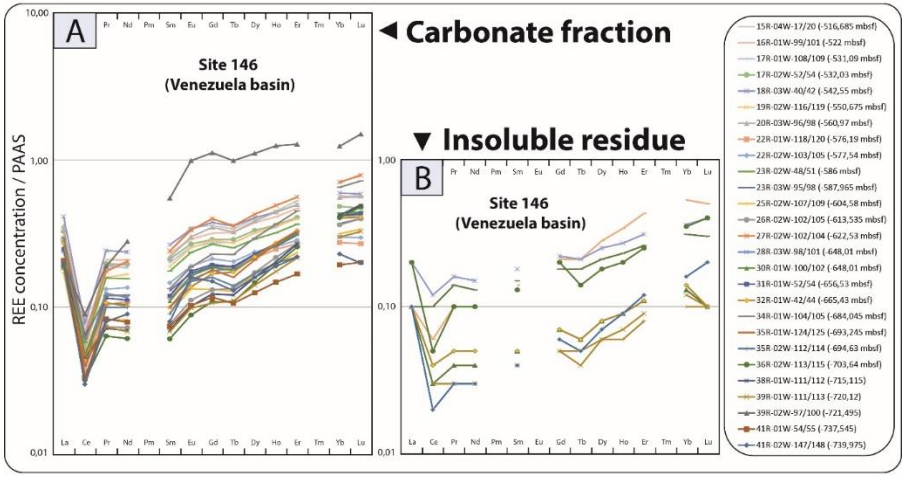


Figure 95 : Profils de concentrations de terres rares de la fraction carbonatée (A) et du résidu insoluble (B) du forage DSDP Site 146.

5.4.5.4 Isotopes du néodyme

Les valeurs isotopiques du Nd issues des échantillons du forage DSDP 146 sont les plus radiogéniques des trois sites (Fig. 93). Les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ oscillent sur l'intervalle d'étude entre des valeurs de -1,8 et -6,8 unités-ε. Deux données sortent cependant de cette gamme, avec un échantillon livrant une valeur peu radiogénique d'environ -8,7 unités-ε à 516,69 mbsf et un autre livrant une valeur très radiogénique de +4,9 unités-ε à 721,5 mbsf. Les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ enregistrent tout d'abord une augmentation de 3 unités-ε de 740 à 715 mbsf, suivie d'une diminution de 5 unités-ε de 715 à 590 mbsf, et finalement une augmentation de 3 unités-ε de 590 à 522 mbsf.

5.4.6 Discussion des résultats

5.4.6.1 Diagenèse des argiles et des isotopes du carbone et de l'oxygène

La préservation des IS R0 (supérieure à 90% dans la majorité du forage) suggère une absence de diagenèse d'enfouissement permettant d'utiliser le signal des assemblages argileux pour des reconstructions paléoenvironnementales.

Pour tester l'effet de la diagenèse sur les données isotopiques du carbone et de l'oxygène, un graphique du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ est classiquement utilisé. Sur le même principe que les données isotopiques du Nd expliqué précédemment, le coefficient de Spearman r_s indique si ces deux paramètres ($\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$; $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$) dépendant du temps, sont corrélés ou non. Le graphique nous révèle ici trois nuages de points bien distincts, que nous avons séparés en trois jeux de données intermédiaires pour l'analyse statistique du coefficient de Spearman (Fig. 96): de la carotte 146-41 à 146-36, de la carotte 146-35 à 146-20 et de la carotte 146-19 à 146-15. Les coefficients de Spearman respectifs sont de $r_s = 0{,}1361$, $r_s = 1{,}39*10^{-9}$ et $r_s = 0{,}3199$; ils montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre ces deux paramètres.

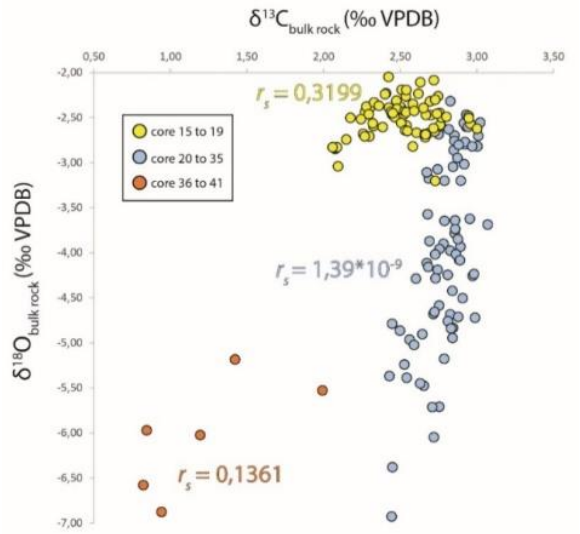


Figure 96 : Graphique représentant les valeurs du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction de celles du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ du forage DSDP 146 sur l'intervalle 740 à 514 mbsf.

Cependant, les valeurs très négatives du $\delta^{18}O$ entre les carottes 146-41 et 146-26 et les valeurs basses du $\delta^{13}C$ entre les carottes 146-41 et 146-36, ne correspondent pas aux valeurs reconnues dans la craie du Crétacé supérieur (Fig. 97). Ces valeurs absolues « aberrantes » suggèrent que des processus de diagenèse secondaire auraient pu affecter les carbonates tant sur le signal isotopique que sur la préservation des microfossiles. Le signal isotopique primaire de l'oxygène semble donc mal (voire pas du tout) préservé et ne sera donc pas interprété en terme paléoenvironnemental et paléoclimatique. En revanche, le signal isotopique du carbone, moins sensible à la diagenèse, pourrait avoir été préservé jusqu'à la carotte 146-35.

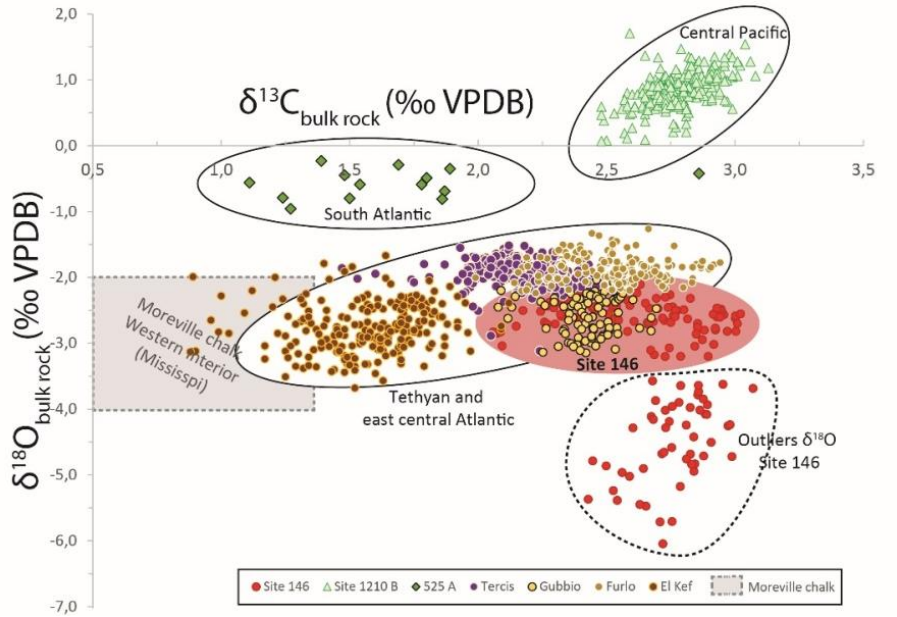


Figure 97 : Graphique représentant les valeurs du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction de celles du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ du site 146 comparées à quelques données de l'Atlantique Sud (Site 1210 B - Jung et al., 2012 ; Site 525 A - Shakelton et Hall, 1984), de l'Atlantique Nord (Tercis-les-Bains – Voigt et al., 2012 ainsi qu'une communication personnelle de S. Voigt pour les données d'oxygène non publiées) ; ainsi que quelques sites de l'ouest de la Téthys (Gubbio – la Bottaccione – cette étude ; Furlo - Upper Road – cette étude ; El Kef – Jarvis et al., 2002) pour le Campanien. Par ailleurs, les données de la craie d'âge Campanien de Mooreville (au sud du bassin du Western interior, Mississipi, Liu, 2009) enregistrent des valeurs isotopiques de l'oxygène entre -4,0 et -2,0‰, et du carbone entre 0,45 et 1,45‰, représentés dans le cadre en pointillés. Ce graphique met en évidence que les données isotopiques du site 146 sont plus proches des valeurs du domaine atlantique central nord-est et téthysien que du domaine sud atlantique.

5.4.6.2 Bio- et chimio- stratigraphie

D'après la biostratigraphie des nannofossiles établie par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei pour cette étude, la partie Santonien supérieur à Campanien inférieur est sans doute légèrement biaisée du fait d'une mauvaise préservation des microfossiles (Fig. 96). Néanmoins, le modèle d'âge semble à peu près en accord avec celui établi par la biostratigraphie des foraminifères planctoniques (Premoli Silva et Bolli,

1973 ; Fig. 93). Le meilleur marqueur pour la limite Campanien – Maastrichtien est la dernière occurrence d'*U. trifidus* (nannofossiles) qui apparait très bien ici pendant la diminution des valeurs de 1,0 ‰, de 593 à 514 mbsf, assimilable au CMBE. Pour la limite Santonien – Campanien, il a été montré que la première occurrence de *B. parca parca* se situe généralement au-dessus de la limite du SCBE (Thibault et al., 2016). Ceci pourrait éventuellement nous permettre d'attribuer l'excursion négative de 0,5 ‰, entre 662 et 647 mbsf, au SCBE sur le forage DSDP du site 146. Il faut cependant rappeler la mauvaise préservation des fossiles et la diagenèse croissante vers la base du forage, ce qui laisse cette interprétation très discutable.

En revanche, le hiatus suggéré dans la partie supérieure de la biozone à *C. plummerae* par Keller et al. (1993), se situe au sein de la UC15d et n'est pas identifiable avec la zonation des nannofossiles calcaires.

5.4.6.3 Ceinture climatique aride et intense volcanisme dans le bassin du Venezuela au Campanien

Les assemblages argileux d'âge Crétacé supérieur du forage DSDP 146 sont largement dominée par des smectites issues de la dégradation de verres volcaniques présents dans les nombreux niveaux de cendres, retrouvés dans les carottes 146-30 et 146-26 mais aussi 146-19 et 146-15 (Terence Edgar et al., 1973).

Du Santonien au Campanien moyen, plusieurs épisodes tectoniques semblent se marquer par des apports d'illite détritiques mis en évidence par la diminution du rapport smectite/illite (Fig. 93). Cette observation est confortée par une augmentation des feuillets d'illites dans les IS R0 calculée par les processus de quantification de Moore et Reynolds (2009) et d'Inoué et al. (1989).

La palygorskite est un minéral fibreux dont la formation est souvent inféodée aux milieux arides, fortement concentrés (type sebkra), est souvent transporté notamment par voie aérienne (Pletsch, 2001). Les reconstitutions paléoclimatiques du Crétacé supérieur indiquent qu'une ceinture climatique aride était située vers 25°N au Crétacé supérieur (Scotese et Golonka, 1997). Or à 5°N de latitude, la fraction argileuse du site 146 contient des fibres plurimicrométriques en grandes proportions dans la fraction argileuse sur l'intervalle Santonien supérieur – Campanien supérieur, ce qui suggère que la palygorskite a dû parcourir une grande distance. L'absence de kaolinite, généralement minéral indicateur d'un climat hydrolysant, corrobore un climat aride dans le secteur d'étude, ce qui diffère avec les deux autres coupes étudiées (Gubbio, Shahneshin). Son absence peut également s'expliquer par une distance importante par rapport à la source.

Dans l'intervalle qui s'étend du Campanien supérieur au Maastrichtien basal, la disparition de la palygorskite suggère une transition vers un climat semi-humide ou encore un arrêt du transport de palygorskite par un changement des vents.

5.4.6.4 Signification de l'ε_{Nd} des carbonates et de la fraction résiduelle

Les fractions carbonatées et insolubles lixiviées des sédiments du forage DSDP 146 présentent des profils de concentrations de terres rares typiques d'eau de mer (James et al., 1995 ; Bau e al., 1997 ; Elderfield et al., 1990 ; Tostevin et al., 2016 ; Fig. 98). Ceci suggère fortement que les valeurs d'$\varepsilon_{Nd(t)}^{(carbonates)}$ enregistrent bien la signature isotopique des eaux de fond locales.

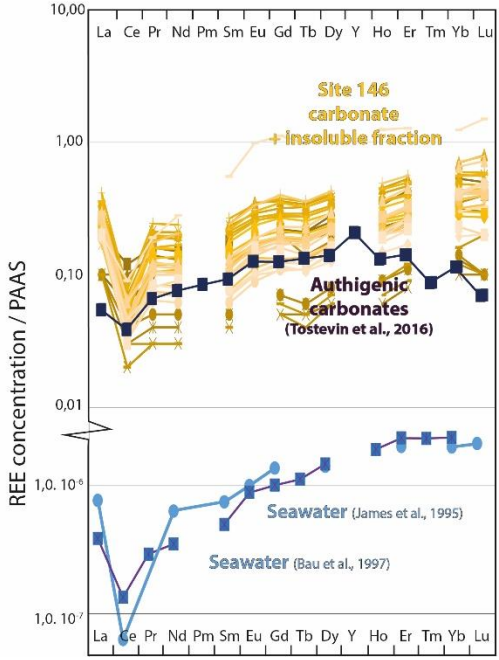


Figure 98 : Profils de concentrations de terres rares des carbonates et du résidu insoluble du site 146 (en jaune orangé) comparés aux profils de concentration de terres rares d'eau de mer actuelle en bleu (James et al., 1995 en bleu clair ; Bau et al., 1997 en violet) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).

Les profils de concentrations de terres rares des résidus (normalisés au PAAS) ne présentent pas une allure de spectre plat attendue pour des argiles détritiques mais au contraire, un spectre très semblable à celui de l'eau de mer, avec une anomalie négative en Ce et un enrichissement marqué en terres rares lourdes (Fig. 98). Cette anomalie pourrait s'expliquer par la très forte abondance de smectites authigènes issues de l'altération sous-marine de cendres volcaniques. Elles sont susceptibles d'incorporer les terres rares issues de l'eau environnante lors de leur formation. Cette observation d'un profil de concentration de terres rares semblable à l'eau de mer dans des argiles majoritairement authigènes vient appuyer les interprétations de Moiroud

et al. (2016) sur l'incorporation partielle d'un signal océanique par les argiles authigènes dans les sédiments carbonatés de certains sites ODP/DSDP. Ce signal d'eau de mer dans la fraction résiduelle peut donc avoir une incidence sur l'interprétation de l'ε_{Nd} des résidus insolubles qui pourrait refléter un mélange entre un signal d'eau de fond et un signal détritique. Au niveau du site 146, la covariation observée entre l'ε_{Nd} de l'eau de fond locale et l'ε_{Nd} des résidus insolubles pourrait donc s'expliquer par un enregistrement au moins partiel d'un signal océanique dans les résidus insolubles.

5.4.6.5 Signification des variations de l'ε_{Nd} des eaux locales : implication du volcanisme local dans la signature radiogénique du site 146

Les carbonates enregistrent bien l'ε_{Nd} de l'eau locale, mais les valeurs enregistrées sont très radiogéniques et sortent complétement de la gamme des valeurs Atlantique et de la tendance globale enregistrée dans l'Atlantique nord, sud et l'océan proto-indien au Crétacé supérieur (Fig. 99).

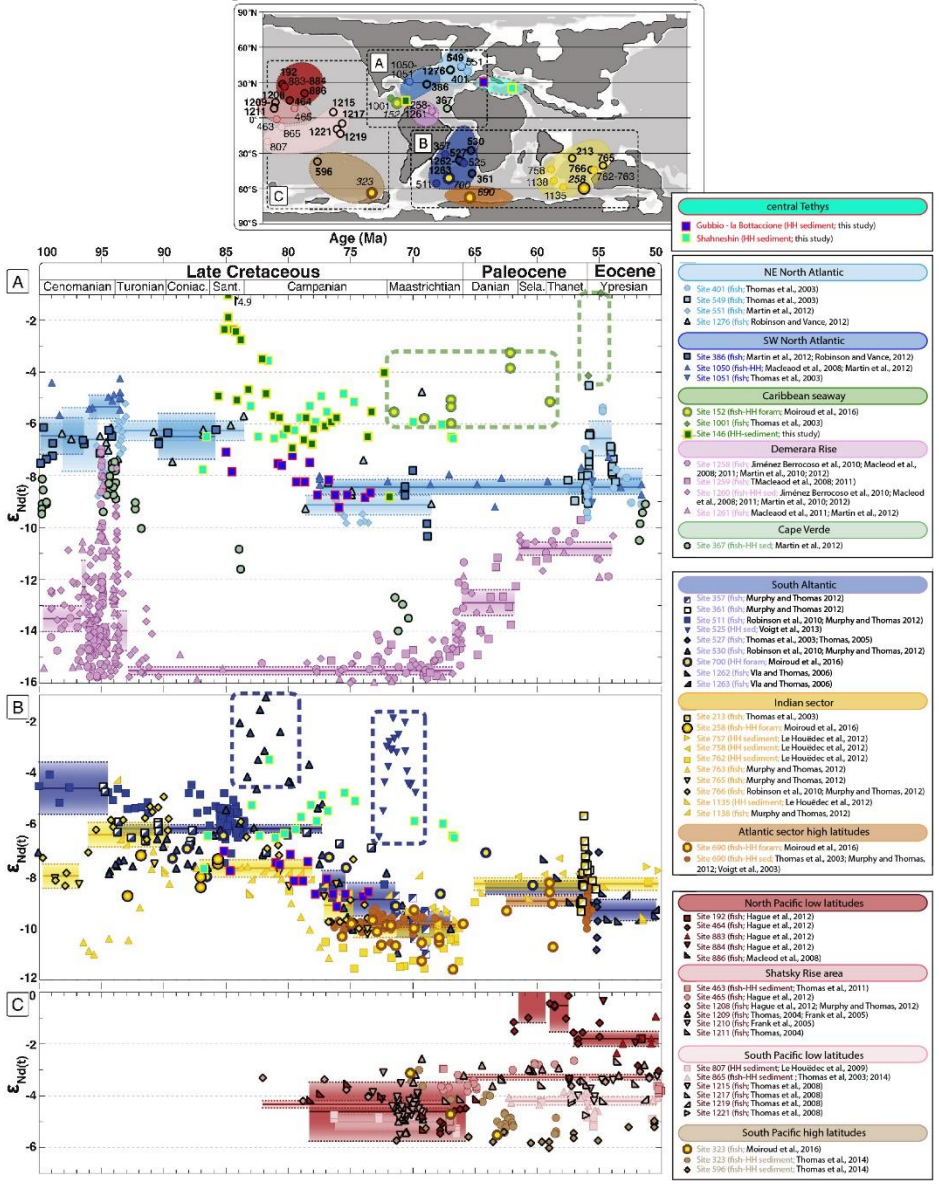


Figure 99 : Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin, de Gubbio – la Bottaccione (centre de la Téthys) et du site 146 (passage des Caraïbes) replacée sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord,

(B) en Atlantique Sud et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016). Le modèle d'âge utilisé est celui de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) et les valeurs du CHUR proviennent de Bouvier et al. (2008).

Au Santonien inférieur, une augmentation de 4 unités-ε est enregistrée dans les sédiments du site 146 ; ceci est probablement relié à un apport de Nd radiogénique provenant d'un intense volcanisme. La décroissance qui s'en suit pendant le Campanien inférieur est très probablement reliée à une diminution temporaire du volcanisme qui reprend au Campanien moyen, au vu de l'augmentation de 5 unités-ε qui semble contemporaine de l'épisode volcanique important daté entre -78 et -72 Ma, dans le secteur des Caraïbes (Escuder-Viruete et al., 2016; Fig. 11). Cette intensification du volcanisme s'enregistre dans les sédiments du forage 146 à travers de nombreux niveaux de cendres, des pourcentages élevés d'IS R0 et des rapports smectite/illite élevés dans la partie supérieure du forage. Par ailleurs, la carotte 146-38-2 avait été décrite comme une alternance de calcaires argileux à microfossiles (radiolaires et foraminifères) et de niveaux de cendres basaltiques granoclassés bioturbés (Terence Edgar et al., 1973). Cette interprétation visuelle a été confirmée, d'une part par les valeurs très radiogéniques $\varepsilon_{Nd(carbonates)}$ d'un échantillon calcaire situé juste en dessous d'un de ces niveaux de cendres à 721,49 mbsf (autour de + 4,9 unités-ε ; Fig. 100b), et d'autre part par la présence de clinoptilolite et d'un fort pourcentage de smectite (Fig. 100a).

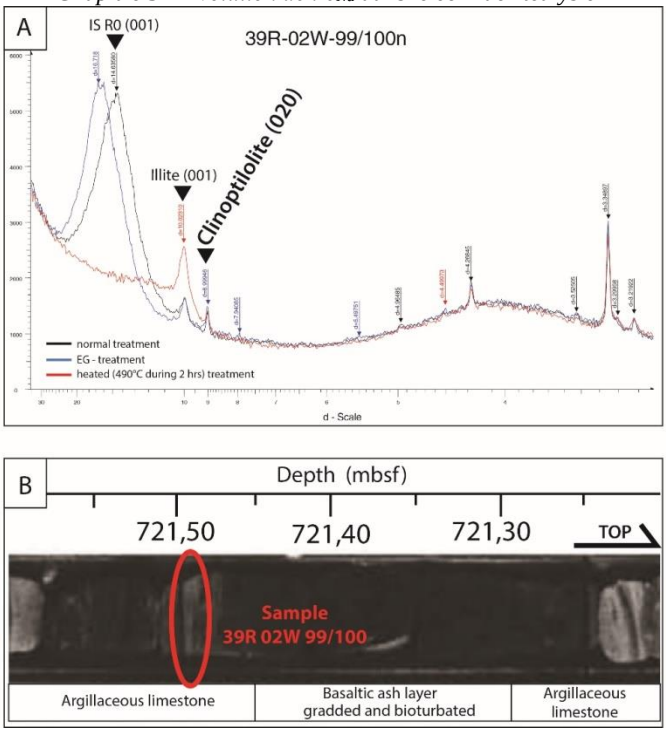


Figure 100 : A - Diffractogramme de l'échantillon 39R 02W 99/100, prélevé dans un niveau de calcaire situé sous un des niveaux de cendres basaltiques mettant en évidence un pourcentage élevé de smectites et de la clinoptilolite. B - Photo de l'intervalle de la carotte 146-39-2 (intervalle 70-110 cm) où a été prélevé ce niveau de calcaire à 721,49 mbsf (Terence Edgar et al., 1973). Ce niveau enregistre une signature $\varepsilon_{Nd(carbonates)}$ très radiogénique, autour de +4,9 unités-ε suggérant une dissolution partielle de matériel volcanique sus-jacent.

Compte tenu des signes de l'intense activité volcanique mis en évidence dans le secteur des Caraïbes au Campanien (Escuder-Viruete et al., 2016), il semble très probable que l'ε_{Nd} très radiogénique des eaux de fond locales au niveau du site 146 et son évolution soit majoritairement gouverné par des apports de Nd très radiogénique en provenance du volcanisme proche. Un éventuel signal océanographique, lié à des modifications de courants profonds, serait alors ici complètement masqué.

La différence entre l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau de fond locale et du résidu insoluble tend à diminuer au cours du Campanien (Fig. 101). Cette tendance suggère que les résidus intègrent davantage un signal d'eau de mer locale, soit que l'ε_{Nd} des eaux de fond diminue (diminution du volcanisme ou une arrivée d'eaux moins radiogéniques).

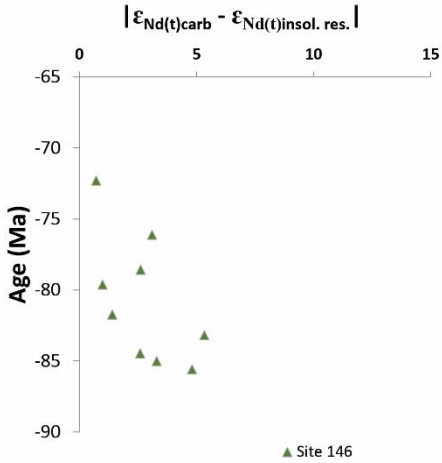


Figure 101 : Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps du site 146.

5.4.6.6 Implications de phénomènes tectoniques, volcaniques dans secteur de Caraïbes

Comme décrit précédemment, les valeurs radiogéniques semblent complétement gouvernées par l'activité volcanique régionale. Les tendances de l'évolution du $\varepsilon_{Nd(t)}$ montrent néanmoins une augmentation des valeurs qui s'initie au niveau du hiatus suggéré au sommet de la zone à *C. plummerae* (Keller et al., 1993). Pour expliquer ce hiatus régional dans le golfe du Mexique, les auteurs avaient évoqué l'éventualité de fluctuations eustatiques ou de modifications de circulation océanique. Etant donné la tendance croissante des isotopes du Nd, il est également fortement possible qu'il existe une relation entre ce hiatus et le volcanisme local, lui-même souvent associé à des phénomènes

tectoniques responsables de modifications paléogéographiques. En parallèle, la disparition de la palygorskite au Campanien moyen-supérieur peut traduire un éloignement et/ou un changement de source résultant de modifications paléogéographiques ou la mise en place d'un climat de plus en plus contrasté semi-humide.

5.4.7 Synthèse des résultats du forage DSDP 146

La sédimentation argileuse du site 146 semble être le résultat d'un volcanisme très intense, du Santonien au Campanien supérieur dans le bassin du Venezuela (Fig. 102). La signature très radiogénique de l'eau de fond locale au niveau du site 146 sort complètement de la signature océanique globale, et semble par conséquent principalement gouvernée par le volcanisme local du secteur des Caraïbes (panache mantellique, zones de subduction,…). Deux épisodes majeurs de volcanisme sont identifiés : au Santonien et au Campanien moyen-supérieur.

L'apport de matériel volcanique dans le bassin du Venezuela joue un rôle très important tant sur la sédimentation argileuse (plus de 90% d'IS R0) que sur la sédimentation carbonatée du site 146 (compositions très radiogéniques des fractions insolubles et carbonatées).

En parallèle, la palygorskite enregistrée en fortes proportions indique des apports provenant d'une source semi-aride dans le secteur des Caraïbes sur l'intervalle du Campanien inférieur-moyen.

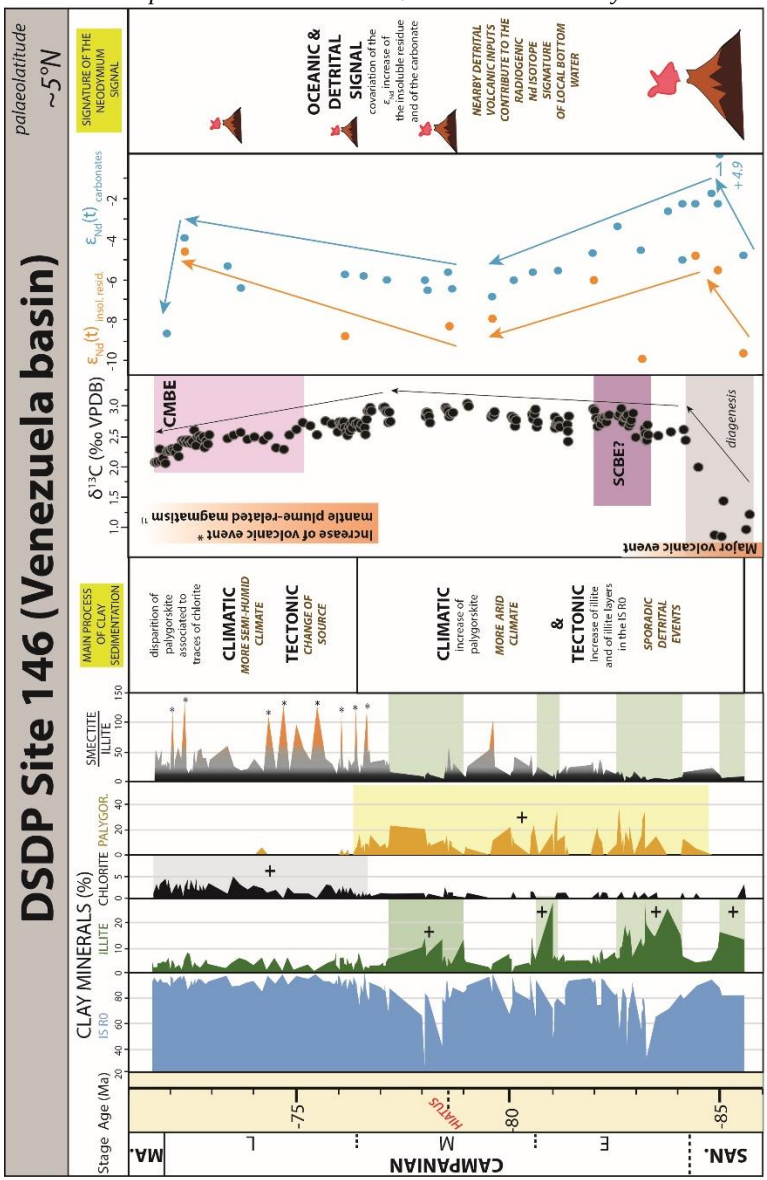


Figure 102 : Données de la minéralogie des argiles des sédiments du forage DSDP 146 comparées aux isotopes du carbone, ainsi qu'aux isotopes du néodyme (cette étude), replacées sur le modèle d'âge établi à partir des âges de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012). Référence 1) Escuder-Viruete et al., 2016.

Résumé du chapitre 5

- **La sédimentation argileuse et l'évolution de l'ε_{Nd} des eaux locales et des fractions insolubles du site de Shahneshin semblent être le résultat d'une combinaison de modifications tectono-climatiques importantes dans le bassin du Zagros. Par ailleurs, les données minéralogiques et géochimiques du Nd suggèrent la mise en place d'une nappe ophiolitique adjacente au bassin du Zagros durant le Campanien moyen, et peut-être aussi durant l'intervalle allant du Coniacien au Campanien basal. Le site de Shahneshin est situé dans une ceinture climatique hydrolysante au Crétacé supérieur.**
- **A partir du Campanien inférieur-moyen, les isotopes du Nd de l'eau de mer de Gubbio enregistrent la diminution de 2 unités-ε identique à celle retrouvée dans l'Atlantique et l'Océan Indien en profondeur. Le site de Gubbio semble recevoir des apports d'eau atlantique à partir du Campanien moyen-inférieur. L'érosion de croûte continentale adjacente au bassin des Marches-Ombrie au Campanien supérieur pourrait également avoir en partie contribuée à diminuer l'ε_{Nd} des eaux profondes à Gubbio au cours du Campanien.**
- **La sédimentation argileuse du site 146 couplée à la signature radiogénique du Nd ont permis d'identifier deux épisodes majeurs de volcanismes au Santonien et au Campanien moyen-supérieur dans le bassin du Venezuela. Le signal océanique du site 146 est donc complétement masqué par la signature volcanique.**

Chapitre 6

Synthèse des principaux résultats et perspectives

6 Chapitre 6
Synthèse des principaux résultats et perspectives

Le Campanien est un étage long de 12,1 Ma et largement sous étudié, qui s'inscrit dans le refroidissement à long terme du Crétacé supérieur. La courbe d'évolution des températures montre une accélération du refroidissement au cours de la transition Santonien – Campanien. En revanche, pendant le Campanien supérieur, un (ou plusieurs) réchauffements interrompent ce refroidissement dans quelques régions du globe (Linnert et al., 2014 ; Falzoni et al., 2016), mais celui-ci reprend en s'intensifiant au Campanien terminal – Maastrichtien. Afin de mieux comprendre cette évolution climatique au Campanien, nous avons choisi d'aborder des processus qui pourraient être impliqués dans le refroidissement global et qui n'ont pas encore (ou peu) été étudiés pour le Campanien. Ces processus sont 1) le mécanisme de l'altération continentale et 2) la mise en place d'un courant circum-équatorial ; le TCC.

6.1 Synthèse des principaux résultats

6.1.1 Intensification de l'altération continentale

6.1.1.1 Formation d'une ceinture orogénique sous un climat hydrolysant aux latitudes téthysiennes et péri-téthysiennes

L'étude à haute résolution des cortèges argileux, montre que l'altération continentale, marquée par l'augmentation de minéraux détritiques (illite, chlorite et/ou kaolinite), augmente dès le passage Santonien – Campanien sur la marge sud de la Téthys. En revanche, sur la marge nord, les processus d'altération s'intensifient plus tardivement au Campanien moyen-supérieur. Ces événements détritiques sont donc

diachrones dans la Téthys occidentale et semblent se propager du Sud au Nord au Campanien (Chenot et al., 2018 ; Fig. 103).

Nous avons relié cette répartition de l'intensification de l'altération continentale au contexte de fermeture de la Téthys. Vers -84 Ma, le changement majeur de direction des vecteurs représentatifs du trajet de l'Afrique par rapport à l'Eurasie, modifie le régime tectonique téthysien. Il induit le rejeu de failles préexistantes au sein de la lithosphère eurasienne, responsable de l'émersion de reliefs. La plupart des zones nouvellement émergées s'alignent le long des grands accidents, notamment le long de la zone de subduction intra-océanique téthysienne donnant naissance à « une ceinture orogénique ». La répartition latitudinale des apports détritiques au cours du Campanien semble refléter l'onde de déformation progressive de la lithosphère eurasienne, relative au mouvement antihoraire de l'Afrique.

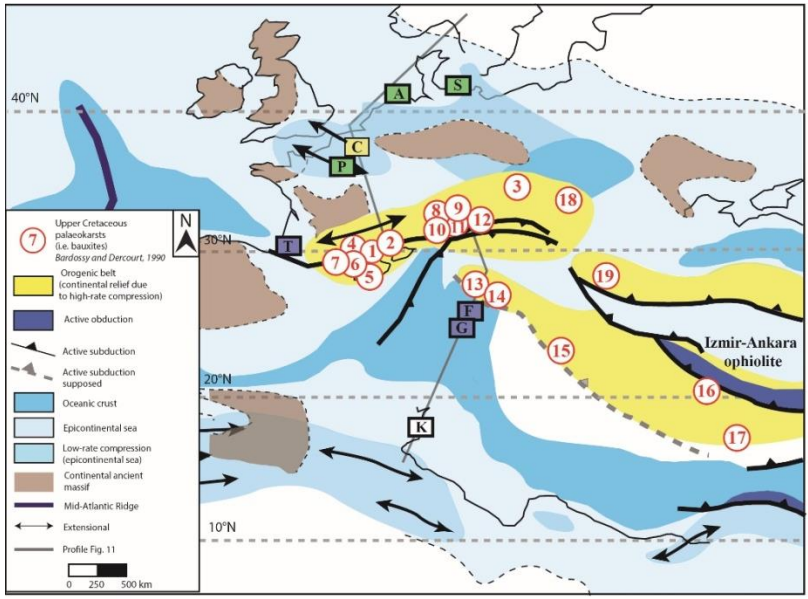


Figure 103 : Géodynamique de la Téthys occidentale au Campanien : mise en place d'une ceinture orogénique en zone humide favorisant la formation de bauxites (modifié de Bárdossy et Dercourt,

1990 ; Jolivet et al. 2016). Localisation des sites d'études : [A] forage Adda-3 ; [C] forage Cbr-7 ; [F] coupe de Furlo – Upper Road ; [G] coupe de Gubbio – la Bottaccione ; [K] coupe d'El Kef – El Djebil ; [P] forage de Poigny ; [S] forage Stevns-2 ; [T] coupe de Tercis-les-Bains. Noms des localités où affleurent les bauxites d'âge Campanien: (1) Alpilles (France), (2) Haut-Var (France), (3) Markusovce (Slovakia), (4) La Boissière (France), (5) Nurra (Sardinia), (6) Villeveyrac basin (France), (7) Bédarieux (France), (8) Tyrol Brandenberg and Salzburg (Autriche), (9) Unterlaussa (Autriche), (10) Sümeg (Hongrie), (11) Halimba (Hongrie), (12) Ihakut-Németbanya (Hongrie), (13) Grméc Hill (Bosnie-Herzégovine), (14) Jajce (Bosnie-Herzégovine), (15) Grebnik (Kossovo), (16) Kücük Koras, Sebimlkoy (Turquie), (17) Payas, Islaye (Turquie), (18) Sohodol, Cimpeni (Romanie), (19) Euboea Island (Grèce).

Le terme « altération continentale » implique deux processus bien distincts : **une altération physique** et **une altération chimique**.

L'altération physique s'exprime naturellement dans les bassins flexuraux d'avant-chaine de Tremp (Pyrénées) et du Zagros (Iran), par des apports d'illite, de chlorite et de kaolinite. Ce dernier minéral est en partie remanié de roches anciennes mais aussi des couvertures pédologiques. L'indépendance de ces variations par rapport à l'illite et à la chlorite sur la coupe irannienne de Shahneshin suggère qu'elle est en partie d'origine pédogénique.

A côté des bauxites, la kaolinite, identifiée entre des paléolatitudes de 35°N et 15°N dans le domaine téthysien occidental, est donc utilisée ici comme indicateur climatique. Sa présence a permis de mettre en évidence l'existence d'une ceinture climatique favorisant l'hydrolyse, où l'altération chimique se surimpose à l'érosion physique (Fig. 103).

Ainsi, aux moyennes latitudes de la Téthys occidentale, la formation d'une « ceinture orogénique » au sein de l'existence d'une « ceinture climatique hydrolysante », constitue des conditions favorables à une intensification de l'altération des silicates au Campanien ; celle-ci est apparemment maximale au Campanien supérieur. De plus, les importants pourcentages de kaolinite enregistrés dans les sédiments de la coupe de Shahneshin (bassin du Zagros) ainsi que la préservation de

nombreux terrains bauxitiques d'âge Crétacé supérieur suggèrent que la ceinture climatique hydrolysante s'étend dans le domaine oriental à des latitudes plus basses (environ 5°N; coupe de Shahneshin). **L'intensification de l'altération continentale du domaine téthysien, est présentée ici comme faisant partie des facteurs participant au refroidissement du Campanien, via le pompage du CO_2 atmosphérique (**Fig. 104**).**

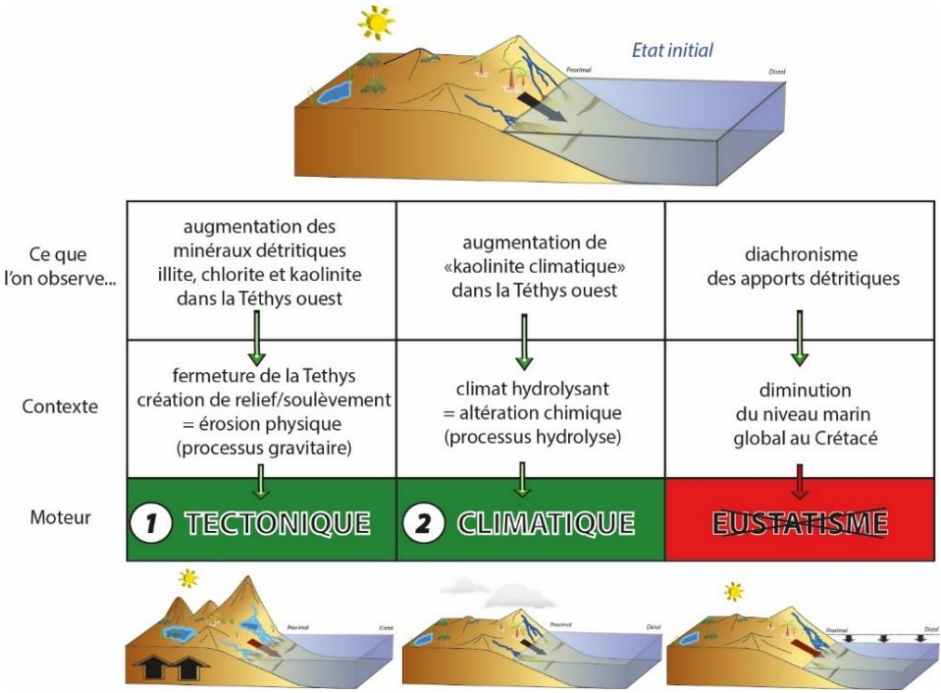


Figure 104 : Dans le domaine téthysien ouest, les moteurs de l'altération des silicates au Campanien semblent être davantage la tectonique et le climat entre 35°N et 15°N que les influences eustatiques. Les illustrations ci-dessus ne représentent pas la paléogéographie du secteur téthysien mais expliquent le principe des différents moteurs de l'altération continentale.

6.1.1.2 Mise en place des ceintures d'ophiolites au Santonien et Campanien moyen dans le bassin du Zagros

La covariation de l'ε_{Nd} du résidu insoluble et des carbonates de la coupe de Shahneshin indique que la signature de l'eau de mer locale semble beaucoup influencée par les apports continentaux adjacents au Crétacé supérieur.

Les nouvelles données minéralogiques et géochimiques de la coupe de Shahneshin ont montré qu'il existe sans doute une relation entre l'augmentation des valeurs de l'ε_{Nd} et l'augmentation des proportions en kaolinite. La mise en place de terrains ophiolitiques adjacents au bassin du Zagros au Campanien moyen, pourrait constituer une source d'apports de particules radiogéniques à l'eau de mer. La production de grandes quantités de kaolinite peut quant à elle provenir en partie de la dégradation des minéraux qui constitue la croute océanique et/ou de roches mantelliques. Cette interprétation est cependant en contradiction avec la forme concave atypique des profils de concentrations de terres rares rares de la fraction insoluble retrouvée dans les sédiments de Shahneshin. Ces profils de concentrations de terres rares, appauvris en terres rares intermédiaires, semblent davantage refléter une composante de différentes fractions de bauxites avoisinantes, plutôt que des terrains ophiolitiques enrichis en terres rares lourdes. Il semble donc y avoir une contradiction de l'origine de ces apports continentaux : d'une part, la minéralogie des argiles associées aux profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble suggèrent des épisodes d'altération de bauxites, et d'autre part les données d'isotopie du Nd suggèrent l'altération d'ophiolite lors d'épisodes d'obduction.

Ces éléments soulèvent la question du siège de formation des bauxites. Nous pouvons envisager qu'à la suite de l'émersion d'ophiolites sous un climat hydrolysant, l'altération des roches mantelliques qui forment des roches carbonatées puisse être le siège de formation des

bauxites ; l'aluminium serait quant à lui remobilisé de la roche mantellique des ophiolites. Ce phénomène pourrait expliquer d'une part l'augmentation des valeurs d'ε_{Nd} de -10 à -8 unités-ε et d'autre part les profils de concentrations de terres rares de bauxites et les fortes proportions de kaolinite formées à partir de l'hydrolyse de terrains riches en minéraux ferromagnésiens et apportés aux bassins sédimentaires.

Par ailleurs, d'après les études de Kelemen et al. (2011) réalisées sur les ophiolites d'Oman, l'altération des péridotites utiliserait 10 fois plus de CO_2 que dans les roches de surface. Ainsi, près de 10 000 à 100 000 tonnes de carbone par an seraient soustraite à l'atmosphère terrestre. **L'émersion de péridotites, principalement localisées dans le domaine ouest-téthysien, pourraient donc participer activement au refroidissement par piégeage de CO_2 atmosphérique comme l'ont déjà démontré** Jagoutz et al. (2016)**.** En plus du contexte tectonique et du climat, la nature et la chimie du substrat érodé s'avèrent donc être aussi des paramètres primordiaux pour étudier l'impact du processus d'altération sur le refroidissement du Crétacé supérieur (Fig. 105).

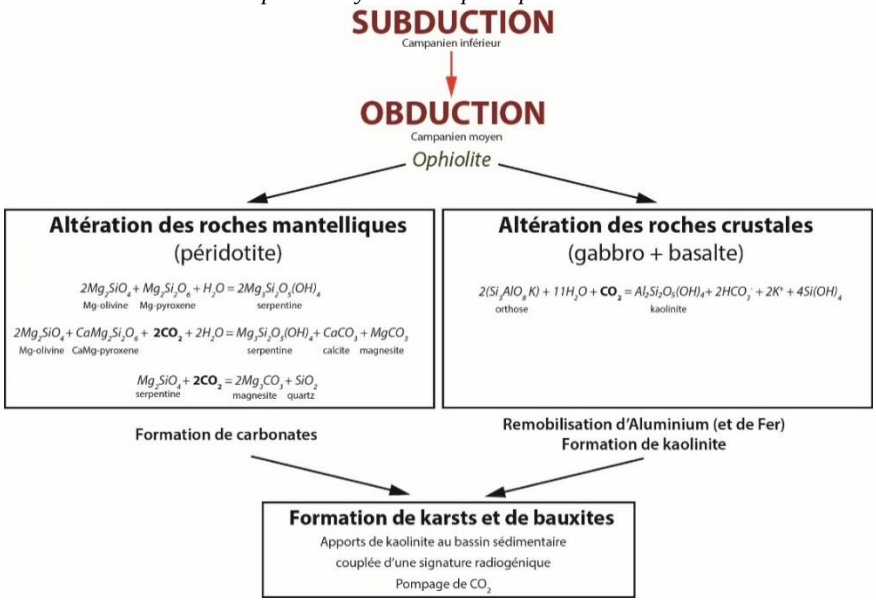


Figure 105 : Scénario paléoenvironnemental d'obduction au Campanien moyen dans le secteur du Zagros expliquant les résultats minéralogiques et géochimiques de la coupe de Shahneshin.

6.1.1.3 Intensification du volcanisme dans le domaine des Caraïbes

Dans le domaine des Caraïbes, plusieurs auteurs ont mis en évidence une intensification du volcanisme au Campanien supérieur, relatif au contexte tectonique de subduction et à la mise en place d'un panache mantellique sous la plaque Caraïbes.

Les nouvelles données du site 146 (bassin du Venezuela) ont pu confirmer et préciser l'initiation de l'intensification de ce volcanisme. Les sédiments du forage DSDP 146, largement dominés par des smectites d'origine volcanique, enregistrent les valeurs les plus radiogéniques de la fraction carbonatée des trois sites d'études, comprises entre -2 et -7 unités-ε. L'ε_{Nd} de l'eau de mer enregistre un premier pic de volcanisme au Santonien – Campanien inférieur, et un second à partir du Campanien moyen. La signature de l'ε_{Nd} des eaux locales est donc gouvernée par le volcanisme, via des processus de « boundary exchange » et de

« reversible scavenging » qui s'opèrent dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment. En parallèle, on note la préservation des nombreux niveaux de cendres préservés dans les sédiments.

6.1.2 Une intensification du TCC au cours du Campanien ?

6.1.2.1 Signature océanique d'affinité Atlantique enregistrée en profondeur à Gubbio – la Bottaccione

A Gubbio les eaux de fond sont caractérisées par une signature très peu radiogénique, comprise entre -7 et -9 unités-ε. L'évolution des isotopes du Nd enregistre une diminution importante de l'ε_{Nd} des eaux de fond au Santonien – Campanien inférieur, qui s'inscrit dans la diminution globale de 2 unités-ε observée dans le domaine atlantique et proto-indien. La naissance de masses d'eau profondes peu radiogéniques dans les domaines atlantiques nord (« NCW » ; Macleod et al., 2011) et/ou sud (« SCW » ; Robinson et al., 2010 ; Murphy et Thomas, 2013) auraient pu influencer le secteur téthysien occidental (bassin des Marches-Ombrie) par des phénomènes d'incursion de masses d'eaux profondes atlantique au niveau du « passage de Gibraltar actuel », beaucoup plus ouvert sur l'Atlantique Nord au Crétacé supérieur.

Si une intensification du TCC s'est produite au cours du Campanien, elle n'est pas enregistrée dans les eaux profondes à Gubbio, dont les valeurs isotopiques et leur évolution suggèrent une origine Atlantique. Si le TCC s'intensifie à cette période, seule une tranche d'eau plus superficielle est alors concernée.

6.1.2.2 Signature océanique locale enregistrée à Shahneshin et sur le site 146

A Shahneshin, la signature de l'eau locale enregistre une gamme de valeurs comprises entre -5 et -7 unités-ε. L'évolution des isotopes du Nd de l'eau locale semble clairement influencée par la géodynamique locale de collision entre les plaques arabe et eurasienne, et sans doute des phénomènes d'obduction. Cependant, il existe un découplage progressif entre la signature de l'ε_{Nd} de l'eau et du résidu insoluble au cours du Campanien (Fig. 106). Ce découplage pourrait refléter des apports plus importants d'eaux du Pacifique en provenance de l'est, affectant l'ε_{Nd} des eaux locales mais pas l'ε_{Nd} des résidus insolubles, et pouvant correspondre à une intensification du TCC au Campanien supérieur.

Le site 146 ne préserve pas de signal océanique global puisque la composition isotopique du Nd reçoit des apports de Nd radiogénique pendant les épisodes volcaniques.

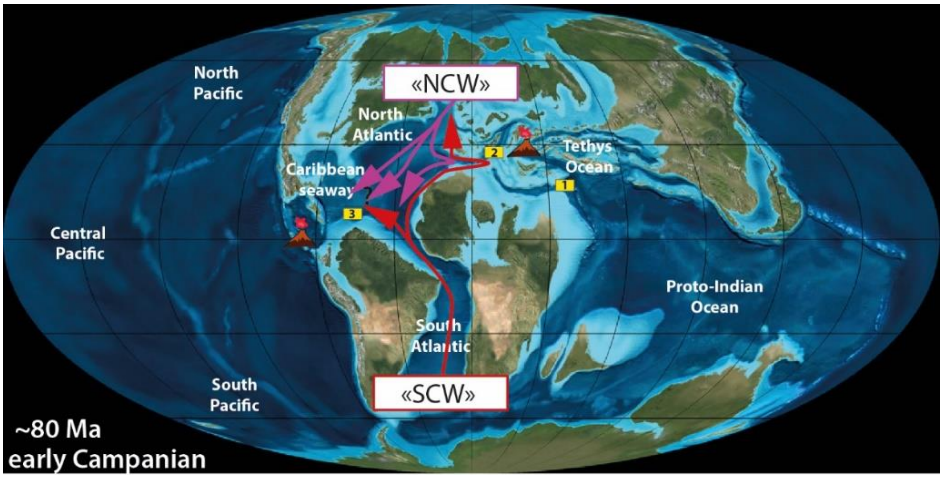


Figure 106 : Scénarii courantologiques des masses d'eaux profondes du Campanien inférieur expliquant la signature de l'ε_{Nd} de l'eau de Gubbio (carré jaune 2), par l'apport de masses d'eau profonde peu radiogénique de l'Atlantique en provenance du Nord (« NCW » ; Macleod et al., 2011) ou du Sud (« SCW » ; Robinson et al., 2010 ; Robinson et Vance, 2012 ; Murphy et

Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013) au niveau du détroit de Gibraltar. L'ε_{Nd} de l'eau du site de Shahneshin (carré jaune 1) et du site 146 (carré jaune 3) ne sont pas interprétés en termes de courantologie globale ; tous deux semblent refléter une signature des eaux locales apparemment contrôlée respectivement par des processus d'obduction et de volcanisme.

Ainsi, les données d'ε_{Nd} générées au niveau de ces trois sites ne permettent pas de donner une réponse claire quand à une possible intensification du TCC au cours du Campanien. Le volcanisme intense présent au niveau des Caraibes masque tout signal océanique potentiel dans les isotopes du Nd au niveau de ce site, et à Gubbio, il n'y a pas d'évidence en profondeur d'un courant provenant de l'est, quin s'il existe doit affecter une tranche d'eau plus superficielle au niveau de ce site. Seul au niveau de Shahneshin à l'entrée de la Téthys l'augmentation de l'écart entre l'ε_{Nd} de l'eau de fond locale et l'ε_{Nd} des résidus pourrait suggérer l'existence d'apports accrus d'eaux du Pacifique dans la Téthys au cours du Campanien, liés à une intensification du TCC. L'interprétation du signal isotopique au niveau de ce site est cependant compliquée par l'évolution de la composition isotopique des apports détritiques locaux, qui gouverne en partie le signal isotopique des eaux de fond locales. Ainsi, des analyses isotopiques au niveau d'autres sites au sein de la Téthys sont requises pour explorer plus avant l'évolution potentielle du TCC.

Au cours de cette étude, nous avons donc mis en évidence une multitude de nouveaux processus peu explorés voire inexplorés, qui pourraient partiellement être impliqué dans le refroidissement accéléré observé au Santonien – Campanien.

En parallèle, nous avons relevé quelques événements pendant le Campanien qui auraient pu en revanche participer au(x) petit(s) réchauffement(s) enregistrés localement pendant le Campanien supérieur (Fig. 107).

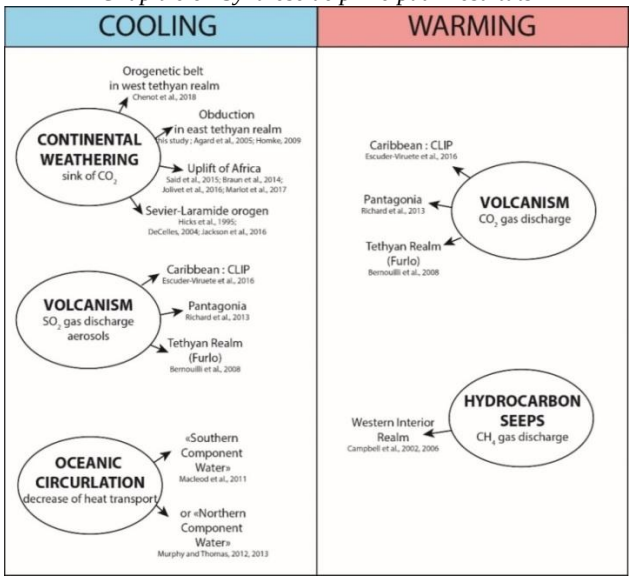


Figure 107 : Synthèse des processus mis en évidence dans ce manuscrit impliqués dans la régulation de la température Campanien.

6.2 Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence une intensification de l'altération continentale pendant le Campanien dans la Téthys. Mais comment évolue l'altération continentale au Campanien dans les autres grands domaines ? Pour répondre à cette question, il conviendrait d'étendre les analyses à d'autres bassins sédimentaires situés dans l'hémisphère Sud. Celles-ci ont été amorcées grâce en particulier à une étude minéralogique et géochimique des sédiments du forage DSDP 364 sur la marge sud-est de l'Atlantique Sud, dans le bassin d'Angola, à laquelle j'ai participé, ainsi qu'à travers des données que j'ai commencé à acquérir sur la marge sud-ouest de l'Atlantique Sud, dans le bassin des Falkland.

Les résultats présentés sont relatifs à des coupes situées le long d'un transect latitudinal au niveau de l'hémisphère Nord, mais le changement climatique à long terme du Crétacé supérieur correspond à une évolution globale du climat.

6.2.1 Forage DSDP 364, bassin Angola

Les travaux de Said et al. (2015) et Braun et al. (2014) avaient déjà démontré d'importants flux sédimentaires dans les bassins sédimentaires d'Afrique du sud et de l'ouest, reliés à un soulèvement de l'Afrique au Campanien. En raison des volumes de sédiments érodés (de l'ordre de 10^3 km^3/Ma), il semble évident que l'altération continentale qui affecte l'Afrique du sud et de l'ouest est beaucoup plus importante que dans le domaine téthysien, en termes de processus de pompage de CO_2 atmosphérique.

Afin de mieux contraindre les changements dans l'évolution de l'altération continentale, en relation avec le soulèvement de l'Afrique, une étude complémentaire a été menée dans le cadre d'un master 2 au laboratoire Biogéosciences, par Loïc Marlot en 2015. Ces résultats ont fait l'objet d'un rapport de stage et d'un poster (ci-dessous) présenté lors de la conférence internationale Goldschmidt, en 2016. Cette étude a été réalisée sur les sédiments du forage DSDP 364, situé dans le bassin d'Angola, sur la marge ouest du continent africain au Crétacé supérieur, à l'est de l'Atlantique sud (Fig. 108).

Figure 108 : Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant l'emplacement des sites d'étude dans le domaine atlantique-sud, des sites DSDP 364 (bassin d'Angola) et 511 (bassin des Falkland).

Les principaux résultats, présentés dans le poster en annexe 5 sont : 1) la diminution des valeurs d'ε_{Nd} pendant le Santonien-Campanien qui traduisent un changement de source ; 2) le relais entre des processus d'altération physique par des processus d'altération chimique ; 3) l'implication éventuelle des processus d'altération continentale dans le grand refroidissement du Crétacé supérieur.

Quelle est la part du soulèvement de l'Afrique dans les processus d'altération continentale au Campanien ?

6.2.2 Forage DSDP 511, bassin des Falkland

Pour expliquer la forte diminution des valeurs d'ε_{Nd} au cours de la transition Santonien – Campanien, certains auteurs ont suggéré la mise en place de zones de plongées des eaux peu radiogéniques en Atlantique Sud (Robinson et al., 2010 ; Robinson et Vance, 2012 ; Murphy et Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). Si ces modifications de circulation océanique existent, elles pourraient résulter d'événements tectoniques affectant le domaine sud-atlantique, telle que l'ouverture partielle ou totale du passage de Drake (Barker et Burrell, 1977). Au Crétacé, le passage de Drake et la Ride de Walvis-Rio Grande Rise constituent des barrières géographiques qui isolent le bassin sud-atlantique, des bassins nord-atlantique et sud-pacifique (Frank et al., 1999 ; Murphy et Thomas, 2013). L'ouverture de l'un ou l'autre de ces passages au Santonien – Campanien, aurait-il pu contribuer à des modifications de courantologie et la ventilation des eaux de fonds de l'Atlantique ? L'initiation de la subsidence de la ride de Walvis et Rio Grande reste encore assez controversée, mais semble se produire pendant le Campanien ou Maastrichtien (Frank et al., 1999 ; Murphy et Thomas, 2013). En revanche, l'ouverture complète du passage de Drake est daté beaucoup plus tardivement à -30 Ma mais aurait pu s'initier bien avant, dès le Crétacé supérieur (Fig. 109).

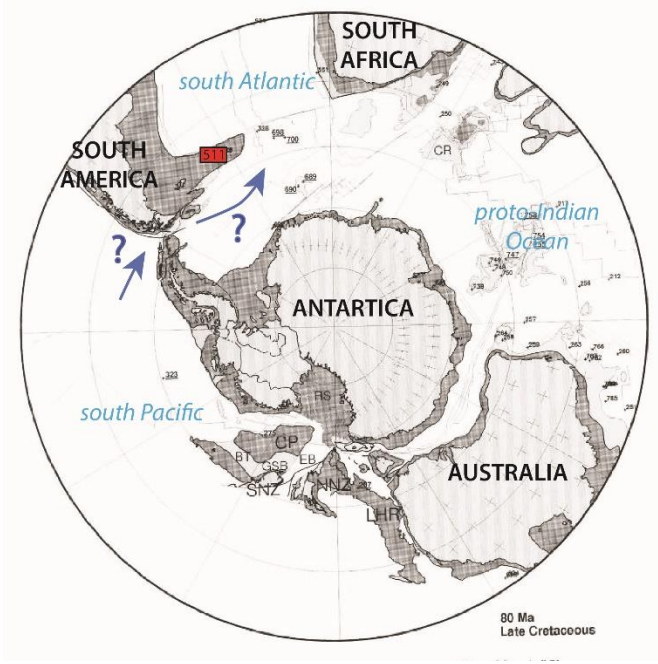


Figure 109 : Reconstruction paléogéographique datée de -80 Ma du pôle sud (modifiée de Lawver et al., 1992). CP, Campbell plateau ; CR, Conrad Rise ; EB, Emerald Basin ; GSB, Great South Basin ; LHR, Lord Howe Rise ; NNZ, north New Zealand ; RS, Ross Sea Embrayment ; SNZ, South New Zeland.

Afin d'essayer de mieux contraindre cet événement nous avons prospecté dans le secteur du bassin des Falkland, actuellement situé au sud-est des îles Malouines, dans l'Atlantique Sud, à la recherche d'indices pouvant conduire à l'établissement d'un (ou plusieurs) événement(s) tectonique(s). Nous avons sélectionné le site DSDP 511 (Fig. 108).

Les résultats préliminaires de minéralogies des argiles indiquent l'enregistrement d'un épisode détritique, marqué par l'augmentation d'illite, de kaolinite, de chlorite, à la transition Santonien – Campanien.

En comparant les données minéralogiques aux données d'ε_{Nd} du site DSDP 511 (Robinson et al., 2010) et compilées sur la période du

Crétacé supérieur de Moiroud et al. (2016), il est intéressant de noter que cet épisode d'altération continentale est contemporain de la diminution des valeurs d'ε_{Nd} de l'eau au Santonien – Campanien inférieur dans le domaine Atlantique.

L'événement tectonique local enregistré au site 511 reflète-il un événement global ? Pourrait-il refléter l'initiation d'une tectonique active reliée au premier stade d'ouverture du passage de Drake ? Si oui, est-il relié à la diminution globale de l'ε_{Nd} des eaux atlantiques qui pourrait refléter un changement majeur de la circulation océanique au Santonien – Campanien ?

Cette observation nécessite grandement d'être confirmé par une étude spatialement étendue de l'altération continentale dans ce domaine géographique. C'est sans compter que le site 511 enregistre beaucoup d'incohérence au niveau des estimations de paléotempératures (Huber et al., 2002 ; Price et Sellwood, 1997) ou encore des données du strontium (Huber et al., 2002). Ces éléments suggèrent que le site 511 est sans doute influencé par des phénomènes diagénétiques, et reste cependant à considérer avec précaution par rapport à un contexte plus global.

6.2.3 Orogenèse Sevier-Laramide et soulèvements d'avant-pays dans le Western Interior Basin au Campanien

Au Crétacé, une vaste mer épicontinentale, appelée le bassin du Western Interior, recouvre le centre de l'Amérique du Nord. Dans le secteur nord-Américain, l'orogenèse Sevier-Laramide, aujourd'hui à l'origine de la chaine de montagne ouest-américaine, résulte de la subduction entre la plaque Farallon et la plaque nord-américaine. L'orogenèse Sevier s'est initiée dès le Jurassique et a persisté jusqu'au Paléogène ; elle se caractérise par une ceinture de déformation d'une croûte peu épaisse (Jordan, 1981 ; Dickinson, 2004). En revanche,

l'orogenèse Laramide initiée au Santonien-Campanien jusqu'à l'Eocène, se manifeste par une déformation de croûte épaisse induisant des soulèvements importants (Erslev 1993 ; Neely et Erslev 2009 ; Dickinson et al., 1988 ; Crowley et al., 2002 ; DeCelles, 2004).

Le sous-bassin Elk (nord-est du Wyoming, USA) enregistre les premiers dépôts indicateurs de cette orogenèse Sevier-Laramide dans le secteur nord au Campanien inférieur (Rocky Mountains ; Jackson et al., 2016). D'importantes paléosismites, associées à des intrusions de dykes ont permis d'estimer des paléomagnitudes de ces événements sismiques d'au moins 5.5. Ceci suggère aussi d'importants soulèvements dans ce secteur au Campanien inférieur, entre -83,1 et -80,1 Ma (Hicks et al., 1995) qui auraient permis l'exhumation du socle de la partie intérieure de la ceinture des Cordillères (DeCelles, 2004). Plusieurs soulèvements d'avant-pays sont enregistrés dès le Campanien inférieur (soulèvements de la Wind River-WR, des montagnes d'Uinta-UM, de San Rafeil Swell-SRS et de la Blacktail-swocrest-BSU) et sont sans doute érodés de manière active étant donné le développement étendu du réseau fluviatile à cette époque qui se met en place le long de la ceinture orogénique (DeCelles, 2004 ; Jackson et al., 2016).

6.2.4 Dégazage de méthane dans le Western Interior : réchauffements locaux sur le continent nord-américain ?

Dans la courbe d'évolution des températures, nous avons noté l'enregistrement de réchauffements pendant le Campanien supérieur (Fig. 1). A travers les processus que nous avons développés dans ce manuscrit, nous avons recherché des indicateurs de refroidissement. Or, il est intéressant de noter que plusieurs événements de suintements de méthane, datés du Campanien moyen/supérieur, ont été retrouvés dans les enregistrements sédimentaires à l'Ouest du bassin du Western Interior (Montana, sud du Dakota, nord-est du Wyoming, est du Colorado et ouest

du Kansas) mais aussi du côté de l'orogenèse Sevier, le long de la marge californienne (Guenoc Ranch et Romero Creek ; Campbell et al., 2002 ; Campbell, 2006 ; Fig. 110). Les dépôts du domaine du Western Interior sont alignés le long de la zone de fractures du socle Laramide (orogenèse Laramide ; Kauffman et al., 1996) et semblent synchrones à des changements tectoniques du bassin du Western Interior (Metz, 2010). Ces événements n'ont jamais été reliés aux courbes de températures du Campanien. Ils pourraient pourtant expliquer l'épisode de réchauffement du Campanien supérieur enregistré dans les valeurs du TEX_{86} des sédiments du forage Shuqualak–Evans situé dans le Golfe du Mississipi (Linnert et al., 2014).

Quelles sont les amplitudes de ces événements de dégazage de méthane ? A quelle époque se produisent-ils ? Sont-ils en relation avec les courts épisodes de réchauffements locaux enregistrés au Campanien supérieur et/ou avec les excursions négatives globales du Campanien supérieur (LCE et CMBE) ?

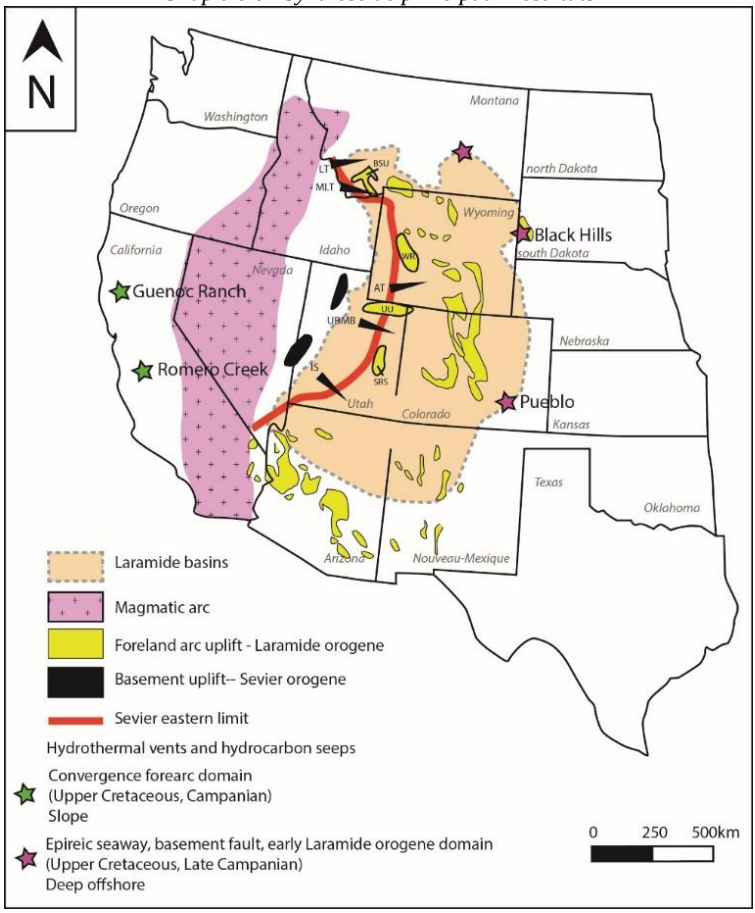


Figure 110 : Carte structurale schématique de l'ouest d'Amérique du Nord actuel (modifiée de Jackson et al., 2016), mettant en évidence les zones tectoniquement actives au Campanien (DeCelles, 2004). Les flèches noires représentent les déplacements actifs au niveau LT (Lombard thrust) et MLT (Medicine Lodge thrust) qui forment l'ouest du Montana ; des IS (Iron Spring) qui forment le sud de l'Utah ; des UBMB (Uinta Basin Mountain Boundary) qui forment l'Utah central ; de l'AT (Absaroka thrust) qui forme l'Idaho-Wyomiong-Utah saillant. Sur cette carte sont également replacés les affleurements actuels qui manifestent des suintements de méthane fossiles au Campanien (Campbell et al., 2002, 2006).

Le schéma de synthèse ci-après (Fig. 111) résume l'évolution de l'altération continentale dans les grands domaines sédimentaires évoqués dans ce manuscrit.

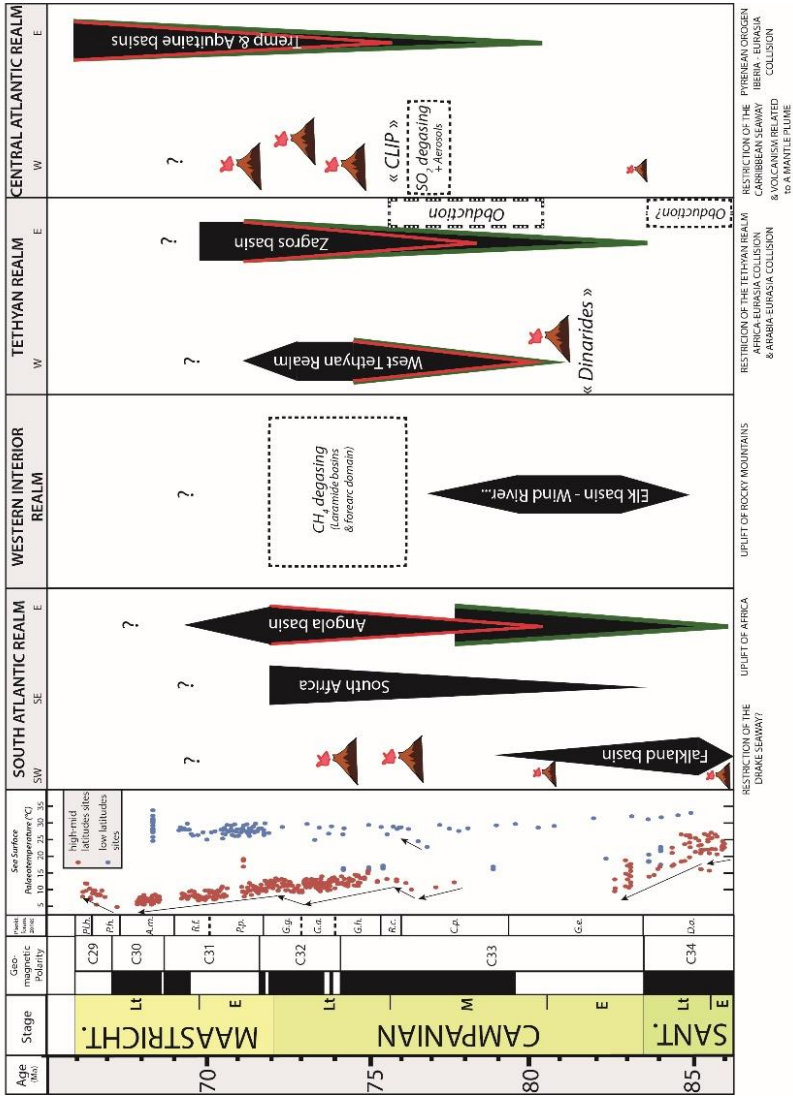


Figure 111 : Synthèse sur l'évolution de l'altération continentale de plusieurs grands domaines sédimentaires, puits de CO_2 au Campanien.

Références

Abbott, A.N., Haley, B.A., McManus, J., 2015. Bottoms up: sedimentary control of the deep North Pacific Ocean's ε_{Nd} signature. *Geology 43*, 1035–1035.

Açıkalın, S., Ocakoğlu, F., Yılmaz, İ.Ö., Vonhof, H., Hakyemez, A., Smit, J., 2016. Stable isotopes and geochemistry of a Campanian–Maastrichtian pelagic succession, Mudurnu–Göynük Basin, NW Turkey: Implications for palaeoceanography, palaeoclimate and sea-level fluctuations. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 441*, 453–466.

Acton, G.D., Galbrun, B., King, J.W., 2000. Paleolatitude of the Caribbean plate since the Late Cretaceous. *Proc. Ocean Drill. Progr. Sci. Results 165*, 149–173.

Agard, P., Omrani, J., Jolivet, L., Mouthereau, F., 2005. Convergence history across Zagros (Iran): constraints from collisional and earlier deformation. *Int. J. Earth Sci. 94*, 401–419.

Agard, P., Monié, P., Gerber, W., Omrani, J., Molinaro, M., Meyer, B., Labrousse, L., Vrielynck, B., Jolivet, L., Yamato, P., 2006. Transient, synobduction exhumation of Zagros blueschists inferred from P-T, deformation, time, and kinematic constraints: Implications for Neotethyan wedge dynamics. *J. Geophys. Res.: Solid Earth 111*, 1–28.

Agard, P., Jolivet, L., Vrielynck, B., Burov, E., Monié, P., 2007. Plate acceleration: The obduction trigger? *Earth Planet. Sci. Lett. 258*, 428–441.

Agard, P., Omrani, J., Jolivet, L., Whitechurch, H., Vrielynck, B., Spakman, W., Monié, P., Meyer, B., Wortel, R., 2011. Zagros orogeny: a subduction-dominated process. *Geol. Mag. 148*, 692–725.

Albrich, S., Boix, C., Caus, E., 2015. Selected agglutinated larger foraminifera from the Font de les Bagasses unit (Lower Campanian, southern Pyrenees). *Carnets Géol. 15*, 245.

Albright, L.B., Titus, A.L., 2016. Magnetostratigraphy of Upper Cretaceous strata in Grand Staircase-Escalante National Monument, southern Utah: The Santonian–Campanian Stage boundary, reassessment of the C33n/C33r magnetochron boundary, and implications for regional sedimentation patterns within the Sevier Foreland Basin. *Cretac. Res. 63*, 77–94.

Antonescu, E., Foucher, J.-C., Odin, G.S., 2001. Chapitre C2c Les kystes de dinoflagellés de la carrière 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, 235–252.

Ala, M.A., Kinghorn, R.R.F., Rahman, M. t, 1980. Organic geochemistry and source rock characteristics of the Zagros petroleum province, southwest Iran. *J. Pet. Geol. 3*, 61–89.

Almogi-Labin, A., Bein, A., Sass, E., 1993. Late Cretaceous upwelling system along the Southern Tethys Margin (Israel): interrelationship between productivity, bottom water environments, and organic matter preservation. *Paleoceanography 8*, 671–690.

Alvarez, W., Lowrie, W., 1984. Magnetic stratigraphy applied to synsedimentary slumps, turbidites, and basin analysis: The Scaglia Limestone at Furlo (Italy). *Geol. Soc. Am. Bull. 95*, 324–336.

Amakawa, H., Alibo, D.S., Nozaki, Y., 2004. Nd concentration and isotopic composition distributions in surface waters of Northwest Pacific Ocean and its adjacent seas. *Geochem. J. 38*, 493–504.

Amakawa, H., Sasaki, K., Ebihara, M., 2009. Nd isotopic composition in the central North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta 73*, 4705–4719.

Amiot, R., Lécuyer, C., Buffetaut, E., Fluteau, F., Legendre, S., Martineau, F., 2004. Latitudinal temperature gradient during the Cretaceous Upper Campanian–Middle Maastrichtian: $\delta^{18}O$ record of continental vertebrates. *Earth Planet. Sci. Lett. 226*, 255–272.

Amorosi, A., 1997. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sediment. Geol. 109*, 135–153.

Ando, A., Woodard, S.C., Evans, H.F., Littler, K., Herrmann, S., Macleod, K.G., Kim, S., Khim, B.-K., Robinson, S.A., Huber, B.T., 2013. An emerging palaeoceanographic 'missing link': multidisciplinary study of rarely recovered parts of deep-sea Santonian–Campanian transition from Shatsky Rise. *J. Geol. Soc. 170*, 381–384.

Ao, S., Xiao, W., Khalatbari Jafari, M., Talebian, M., Chen, L., Wan, B., Ji, W., Zhang, Z., 2016. U–Pb zircon ages, field geology and geochemistry of the Kermanshah ophiolite (Iran): From continental rifting at 79 Ma to oceanic core complex at ca. 36 Ma in the southern Neo-Tethys. *Gondw. Res. 31*, 305–318.

Ardèvol, L., Klimowitz, J., Malagón, J., Nagtegaal, P.J., 2000. Depositional sequence response to foreland deformation in the Upper Cretaceous of the Southern Pyrenees, Spain. *AAPG Bull. 84*, 566–587.

Aris, Y., Coiffait, P.E., Guiraud, M., 1998. Characterisation of Mesozoic–Cenozoic deformations and palaeostress fields in the Central Constantinois, northeast Algeria. *Tectonophysics* 290, 59–85.

Arostegi, J., Baceta, J.I., Pujalte, V., Carracedo, M., 2011. Late Cretaceous – Palaeocene mid-latitude climates: inferences from clay mineralogy of continental-coastal sequences (TrempGraus area, southern Pyrenees, N Spain). *Clay Miner. 46*, 105–126.

Arsouze, T., Dutay, J.C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical-biogeochemical model. *Biogeosciences 6*, 2829–2846.

Arthur, M.A., Fischer, A.G., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy I. Lithostratigraphy and sedimentology. *Geol. Soc. Am. Bull. 88*, 367–371.

Aumond, G., Kochhann, K., Florisbal, L., Fauth, S., Bergue, C., Fauth, G., 2009. Maastrichtian-Early Danian radiolarians and ostracodes from ODP Site 1001B, Caribbean Sea. *Revista Brasileira de Paleontologia 12*, 195–210.

Axelsson, M., Rodushkin, I., Ingri, J., Öhlander, B., 2002. Multielemental analysis of Mn–Fe nodules by ICP-MS : optimisation of analytical method. *Analyst 127*, 76–82.

Banner, J.L., Hanson, G.N., Meyers, W.J., 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *J. Sediment. Res. 58*, 415–432.

Barchi, P., Bonnemaison, M., Galbrun, B., Renard, M., 1997. Tercis (Landes, Sud-Ouest France) ; point stratotype global de la limite Campanien-Maastrichtien ; résultats

magnétostratigraphiques et premières données sur la nannoflore calcaire. *Bull. Soc. Géol. Fr. 168*, 133–142.

Bárdossy, G., Dercourt, J., 1990. Les gisements de bauxites téthysiens (Méditérranee, Proche et Moyen-Orient); cadre paléogéographique et contrôles génétiques. *Bull. Soc. Géol. Fr. 1*, 869–888.

Barker, P.F., Burrell, J., 1977. The opening of Drake Passage. *Mar. Geol., Circum-Antartic Marine Geology 25*, 15–34.

Barker, P.F., Thomas, E., 2004. Origin, signature and palaeoclimatic influence of the Antarctic Circumpolar Current. *Earth Sci. Rev. 66*, 143–162.

Barroso-Barcenilla, F., Cambra-Moo, O., Escaso, F., Ortega, F., Pascual, A., Pérez-García, A., Rodríguez-Lázaro, J., Sanz, J.L., Segura, M., Torices, A., 2009. New and exceptional discovery in the Upper Cretaceous of the Iberian Peninsula: the palaeontological site of "Lo Hueco", Cuenca, Spain. *Cretac. Res. 30*, 1268–1278.

Barrat, J. A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R. N., Nesbitt, R. W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards News. 20*, 133–139.

Barrera, E., Savin, S.M., 1999. Evolution of late Campanian-Maastrichtian marine climates and oceans. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 332*, 245–282.

Barrier, 2000. Etude microfaciologique de deux forages profonds dans la craie de Provins (701 Poigny et 702 Sainte-Colombe): Empilement des faciès, biodiversité et découpage séquentiel. *Bull. Inf. Géol. Bassin Paris 37*, 33–43.

Barrier, E., Vrielynck, B., 2007. Early Campanian (83 – 80.5 Ma). *In*: Palaeotectonic maps of the Middle East, Atlas of maps; Tectono-Sedimentar-Palinspastic maps from Late Norian to Pliocene. *Commission for the Geological Map of the World*, Paris.

Barton, P., Wood, R., 1984. Tectonic evolution of the North Sea basin: crustal stretching and subsidence. *Geophy. J. Int. 79*, 987–1022.

Bau, M., Möller, P., Dulski, P., 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chem. 56*, 123–131.

Baudin, F., Odin, G.S., Dupéron, J., Dupéron, M., 2001. Chapitre B2c Restes végétaux macroscopiques des sédiments du Campanien-Maastrichtien de Tercis-les-Bains. *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, 172–174.

Baudin, F., Tribovillard, N., Trichet, J., 2017. Géologie de la matière organique, 2ème édition. Société Géologique de France, p. 326.

Baumgartner, P.O., 2013. Mesozoic radiolarites - accumulation as a function of sea surface fertility on Tethyan margins and in ocean basins. *Sedimentology 60*, 292–318.

Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemi. Geol. 187*, 179–199.

Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostand. Geoanalyt. Res. 33*, 51–62.

Begemann, F., Kenneth, R.L., Lugmair, G.W., Walker, R.J., 2001. Call for improved set of decay consants for geochronological use. *Geochim. Cosmochim. Acta 65*, 111–121.

Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.D.B., 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil Gas Sci. Tech. 56*, 111–134.

Ben Ferjani, A., Burollet, P.F., Mejri, F., 1990. Petroleum geology of Tunisia: Entreprise Tunisienne des Activités Pétrolières. Tunis, Tunisia.

Berberian, F., Muir, I.D., Pankhurst, R.J., Berberian, M., 1982. Late Cretaceous and early Miocene Andean-type plutonic activity in northern Makran and Central Iran. *J. Geol. Soc. 139*, 605–614.

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*, 384–399.

Bey, S., Kuss, J., Premoli Silva, I., Hedi Negra, M., Gardin, S., 2012. Fault-controlled stratigraphy of the Late Cretaceous Abiod Formation at Ain Medheker (Northeast Tunisia). *Cretac. Res. 34*, 10–25.

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, 47–59.

Blakey, 2008. Gondwana paleogeography from assembly to breakup – A 500 m.y. odyssey. *Geol. Soc. Spec. Pap. 444*, 1–28.

Bosworth, W., Guiraud, R., Kessler, L.G., 1999. Late Cretaceous (ca. 84 Ma) compressive deformation of the stable platform of northeast Africa (Egypt): Far-field stress effects of the "Santonian event" and origin of the Syrian arc deformation belt. *Geology 27*, 633–636.

Bouaziz, S., Barrier, E., Soussi, M., Turki, M.M., Zouari, H., 2002. Tectonic evolution of the northern African margin in Tunisia from paleostress data and sedimentary record. *Tectonophysics, Paleostresses and Tectonics in the Peri-Tethyan Margins 357*, 227–253.

Bou Daher, S., Nader, F.H., Strauss, H., Littke, R., 2014. Depositional environment and source-rock characterisation of organic-matter rich Upper Santonian–Upper Campanian carbonates, northern Lebanon. *J. Petrol. Geol. 37*, 5–24.

Bou Daher, S.B., Nader, F.H., Müller, C., Littke, R., 2015. Geochemical and petrographic characterization of Campanian–Lower Maastrichtian calcareous petroleum source rocks of Hasbayya, South Lebanon. *Mar. Petrol. Geol. 64*, 304–323.

Boussaha, M., Thibault, N., Stemmerik, L., 2016. Integrated stratigraphy of the late Campanian–Maastrichtian in the Danish Basin: revision of the Boreal calcareous nannofossil zonation. *News. Stratigr. 49*, 337–360.

Boutib, L., Melki, F., Zargouni, F., 2000. Tectonique synsédimentaire d'âge Crétace supérieur en Tunisie nord orientale; blocs basculés et réorganisation des aires de subsidence. *Bull. Soc. Géol. Fr. 171*, 431–440.

Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett. 273*, 48–57.

Brady, E.C., DeConto, R.M., Thompson, S.L., 1998. Deep water formation and poleward ocean heat transport in the warm climate extreme of the Cretaceous (80 Ma). *Geophys. Res. Lett. 25*, 4205–4208.

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. Geophys. Res. Solid Earth 119*, 6093–6112.

Briart, A., Cornet, F.L., 1880. Note sur la carte géologique de la partie centrale de la province du Hainaut, exposée à Bruxelles. *Ann. Soc. Géol. Belg. 7*, 145–146.

Brigaud, B., Vincent, B., Durlet, C., Deconinck, J.-F., Blanc, P., Trouiller, A., 2010. Acoustic properties of ancient shallow-marine carbonates: effects of depositional environments and diagenetic processes (Middle Jurassic, Paris Basin, France). *J. of Sedim. Res. 80*, 791–807.

Brown, A., Birkhead, S., McLean, D., Towle, P., White, H., Wu, Y., 2017. The Campanian quartz 'claystone' conundrum of the African Transform Margin. *Geol. Soc. London Spec. Publ. 438*, 27–48.

Buffetaut, E., Le Loeuff, J., 1991. Late Cretaceous dinosaur faunas of Europe: some correlation problems. *Cretac. Res. 12*, 159–176.

Buffetaut, E., Le Loeuff, J., 1998. A new giant ground bird from the Upper Cretaceous of southern France. *J. Geol. Soc. 155*, 1–4.

Buffetaut, E., Costa, G., Le Loeuff, J., Martin, M., Rage, J.-C., Valentin, X., Tong, H., 1996. An early campanian vertebrate fauna from the Villeveyrac Basin (Hérault, southern France). *Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaontologie Monatshefte*, 1–16.

Buffetaut, E., Le Loeuff, J., Cavin, L., Duffaud, S., Gheerbrant, E., Laurent, Y., Martin, M., Rage, J.-C., Tong, H., Vasse, D., 1997. Late Cretaceous non-marine vertebrates from southern France: a review of recent finds. *Geobios 30*, 101–108.

Buffetaut, É., Le Løeuff, J., Tong, H., Duffaud, S., Cavin, L., Garcia, G., Ward, D., 1999. Un nouveau gisement de vertébrés du Crétacé supérieur à Cruzy (Hérault, Sud de la France). C.R. *Acad. Sci., Ser. IIa: Sci. Terre Planets 328*, 203–208.

Burnett, J.A., Gallagher, L.T., Hampton, M.J., 1998. Upper Cretaceous. Calcareous nannofossil biostratigraphy, Springer, 132–199.

Burollet, P.F., 1956. Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. *Ann. Mines Géol. 18*, pp. 350.

Carré, F., 1974. Les hydrocarbures en mer du Nord. *Norois 81*, 15–37.

Carpentier, C., Brigaud, B., Blaise, T., Vincent, B., Durlet, C., Boulvais, P., Pagel, M., Hibsch, C., Yven, B., Lach, P., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Landerein, P., Buschaert, S., 2014. Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France). *Mar. Pet. Geol. 53*, 44–70.

Campbell, K.A., Farmer, J.D., Des Marais, D., 2002. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments. *Geofluids 2*, 63–94.

Campbell, K.A., 2006. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 232*, 362–407.

Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta 79*, 41–59.

Chaboureau, A.-C., Sepulchre, P., Donnadieu, Y., Franc, A., 2014. Tectonic-driven climate change and the diversification of angiosperms. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 111*, 14066-14070.

Chamley, H., Maillot, H., Duée, G., Robert, C., 1984. Paleoenvironmental evolution of the Walvis Ridge at the Cretaceous – Tertiary transition, from mineralogical and geochemical investigations. *In:* Proceeding of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 74, 685 – 695.

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer. Berlin, 623 pp.

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. Paris, Ser. II 311*, 1529–1536.

Channell, J.E.T., Freeman, R., Heller, F., Lowrie, W., 1982. Timing of diagenetic haematite growth in red pelagic limestones from Gubbio (Italy). *Earth. Planet. Sci. Lett. 58*, 189–201.

Charvet, J., 1978. Etude géologique des Dinnarides de la côte dalmate au Bassin pannonique : le profil Mostar-Sarajevo-Tuzla (Yougoslavie). Thèse, Université des Sciences et Techniques de Lille, 554 pp.

Chauvel., C. Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett. 190*, 137–151.

Chenot, E., Pellenard, P., Martinez, M., Deconinck, J.-F., Amiotte-Suchet, P., Thibault, N., Bruneau, L., Cocquerez, T., Laffont, R., Pucéat, E., others, 2016. Clay mineralogical and geochemical expressions of the "Late Campanian Event" in the Aquitaine and Paris basins (France): Palaeoenvironmental implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 447*, 42–52.

Chenot, E., Deconinck, J-F., Pucéat, E., Pellenard, P., Guiraud, M., Jaubert, M., Jarvis, I., Thibault, N., Cocquerez, T., Bruneau, L., Razmjooei, M.J., 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, *Global Planet. Change 162*, 292–312.

Christidis, G.E., 1995. Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island Greece: Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology. *Clays Clay Miner. 43*, 569–585.

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.

Coccioni, R., Silva, I.P., 2015. Revised Upper Albian – Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). *News. Stratigr. 48,* 47–90.

Coffin, M.F., Duncan, R.A., Eldholm, O., Fitton, J.G., Frey, F.A., Larsen, H.C., Mahoney, J.J., Saunders, A.D., Schlich, R., Wallace, P.J., 2006. Large igneous provinces and scientific ocean drilling: Status quo and a look ahead. *Oceanography 19*, 150–160.

Cogné, J.-P., Humler, E., 2006. Trends and rhythms in global seafloor generation rate. *Geochem. Geophys. Geosys. 7*, 1–17.

Cornet, F.L., Briart, A. 1870. Sur la division de la Craie blanche du Hainaut en quatre assises. *Mém. cour. mém. sav. étr. Acad. roy. Sc., Lettres Beaux-Arts, Belgique 35*, pp. 26.

Crowley, P.D., Reiners, P.W., Reuter, J.M., Kaye, G.D., 2002. Laramide exhumation of the Bighorn Mountains, Wyoming: an apatite (U-Th)/He thermochronology study. *Geology 30*, 27–30.

Cruzado-Caballero, P., Pereda-Suberbiola, X., Ruiz-Omeñaca, J.I., 2010. *Blasisaurus canudoi* gen. et sp. nov., a new lambeosaurine dinosaur (Hadrosauridae) from the Latest Cretaceous of Arén (Huesca, Spain). *Can. J. Earth Sci. 47*, 1507–1517.

Daoudi, L., Charroud, M., Deconinck, J.-F., Bouabdelli, M., 1995. Distribution et origine des minéraux argileux des formations Crétacé-Eocène du Moyen Atlas sud-occidental (Maroc) : signification paléogéographique. *Ann. Soc. Géol. Nord 4*, 31–40.

Dauphin, L., 2002. Litho-, bio-et chronostratigraphie comparées dans le bassin Vocontien, à l'Aptien. Thèse, Université des Sciences et Techniques de Lille, pp. 451.

DeCelles, P.G., 2004. Late Jurassic to Eocene evolution of the Cordilleran thrust belt and foreland basin system, western USA. *Am. J. Sci. 304*, 105–168.

Deconinck, J.-F., 1992. Sédimentologie des argiles dans le Jurassique-Crétacé d'Europe occidentale et du Maroc. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches en Sciences Naturelles, 248 pp.

Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1995. Diversity of smectite origins in the Late Cretaceous sediments: example of chalks from northern France. *Clay Miner. 30*, 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*, 171-79.

Deconinck, J.-F., Brigaud, B., Pellenard, P., 2016. Pétrographie et environnements sédimentaires: Cours et exercices corrigés. Dunod, 345 pp.

DeConto, R.M., Brady, E.C., Bergengren, J., Hay, W.W., 2000. Late Cretaceous climate, vegetation, and ocean interation. *In*: Huber, B.T., et al. (Eds.), Warm Climates in Eatrh History. Cambridge University Press, Cambridge, 275-296.

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.

Denyer, P., Baumgartner, P.O., Gazel, E., 2006. Characterization and tectonic implications of Mesozoic-Cenozoic oceanic assemblages of Costa Rica and Western Panama. *Geol. Acta 4*, 219–235.

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. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 271*, 39–51.

Desmares, D., Grosheny, D., Beaudoin, B., Gardin, S., Gauthier-Lafaye, F., 2007. High resolution stratigraphic record constrained by volcanic ash beds at the Cenomanian–Turonian boundary in the Western Interior Basin, USA. *Cretac. Res. 28*, 561–582.

Dickinson, W.R., Klute, M.A., Hayes, M.J., Janecke, S.U., Lundin, E.R., McKittrick, M.A., Olivares, M.D., 1988. Paleogeographic and paleotectonic setting of Laramide sedimentary basins in the central Rocky Mountain region. *Geol. Soc. Am. Bull. 100*, 1023–1039.

Dickinson, W.R., 2004. Evolution of the North American cordillera. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 32*, 13–45.

DiMarco, G., Baumgartner, P. O., Channell, J.E.T., 1995. Late Cretaceous-early Tertiary paleomagnetic data and a revised tectonostratigraphic subdivision of Costa Rica and western Panama. *In*: Mann, P. (Ed.). Geological and tectonic development of the Caribbean Plate Boundary in Southern Central America. *Geol. Soc. Am. Bull. Spec. Pap. 295*, 1–27.

Disnar, J.R., 1994. Determination of maximum paleotemperatures of burial (MPTB) of sedimentary rocks from pyrolysis data on the associated organic matter: basic principles and practical application. *Chem. Geol. 118*, 289–299.

Dlala, M., 2002. Les manifestations tectono-sédimentaires d'âge Campanien–Maastrichtien en Tunisie : implications sur l'évolution géodynamique de la marge Nord-Africaine. *C.R. Geosci. 334*, 135–140.

Do Monte Guerra, R., Concheyro, A., Wise, S.W., Kender, S., Fauth, G., 2016. New latitude-based nannofossil zonations for the Campanian–Maastrichtian of the South Atlantic Ocean and their paleoceanographic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 452*, 55–67.

Donnadieu, Y., Pucéat, E., Moiroud, M., Guillocheau, F., Deconinck, J.-F., 2016. A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration. *Nat. Comm. 7*, 1–2.

Donnelly, T.W., Nalli., G., 1973. Mineralogy and chemistry of Caribbean sediments *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 15, 929-961.

DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}Nd/^{144}Nd$. *Geophys. Res. Lett. 3*, 743–746.

Ehrenberg, S.N., Aagaard, P., Wilson, M.J., Fraser, A.R., Duthie, D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Miner. 28*, 325–352.

El Ayyat, A.M., Obaidalla, N.A., 2013. Stratigraphy, sedimentology and tectonic evolution of the Upper Cretaceous/Paleogene succession in north Eastern Desert, Egypt. *J. Afr. Earth Sci. 81*, 35–59.

Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J.D., Bacon, M.P., Liss, P.S., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philo. Trans. Royal Soc. London A: Math. Phys. Engin. Sci. 325*, 105–126.

Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature 296*, 214–219.

Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta 54*, 971–991.

Ellahi, S.S., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Bird, M.I., Somarin, A.K., 2016. Mineralogy, Geochemistry and Stable Isotope Studies of the Dopolan Bauxite Deposit, Zagros Mountain, Iran. *Minerals 6*, 11.

Emery, K.O., Uchupi, E., 2012. The geology of the Atlantic Ocean. Springer Science & Business Media.

Erlich, R.N., Villamil, T., Keens-Dumas, J., 2003. Controls on the deposition of Upper Cretaceous organic carbon–rich rocks from Costa Rica to Suriname. The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics: *AAPG Mem. 79*, 1–45.

El-Shafeiy, M., Birgel, D., El-Kammar, A., El-Barkooky, A., Wagreich, M., Mohamed, O., Peckmann, J., 2014. Palaeoecological and post-depositional changes recorded in Campanian–Maastrichtian black shales, Abu Tartur plateau, Egypt. *Cretac. Res. 50*, 38–51.

Erslev, E.A., 1993. Thrusts, back-thrusts, and detachment of Rocky Mountain foreland arches. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 280*, 339–358.

Escalona, A., Mann, P., 2011. Tectonics, basin subsidence mechanisms, and paleogeography of the Caribbean-South American plate boundary zone. *Mar. Pet. Geol. 28*, 8–39.

Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaún, A., Joubert, M., Weis, D., 2011. The Pelona-Pico Duarte basalts Formation, Central Hispaniola: an on-land section of Late Cretaceous volcanism related to the Caribbean large igneous province. *Geologica Acta 9*, 307–328.

Escuder-Viruete, J., Joubert, M., Abad, M., Pérez-Valera, F., Gabites, J., 2016. The basaltic volcanism of the Dumisseau Formation in the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic: A record of the mantle plume-related magmatism of the Caribbean Large Igneous Province. *Lithos 254–255*, 67–83.

Esmerode, E.V., Lykke-Andersen, H., Surlyk, F., 2008. Interaction between bottom currents and slope failure in the Late Cretaceous of the southern Danish Central Graben, North Sea. *J. Geol. Soc. 165*, 55–72.

Fan, P-F., Rex, R.W., Cook, H.E., Zemmels, I., 1973. X-Ray mineralogy of the Carribean Sea, Leg 15, *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 15, 847-921.

Falzoni, F., Petrizzo, M.R., Clarke, L.J., MacLeod, K.G., Jenkyns, H.C., 2016. Long-term Late Cretaceous oxygen- and carbon-isotope trends and planktonic foraminiferal turnover: A new record from the southern midlatitudes. *Geol. Soc. Am. Bull. 128*, 1725–1735.

Föllmi, K.B., Garrison, R.E., Ramirez, P.C., Zambrano-Ortiz, F., Kennedy, W.J., Lehner, B.L., 1992. Cyclic phosphate-rich successions in the upper Cretaceous of Colombia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 93*, 151–182.

Frank, M., O'Nions, R.K., Hein, J.R., Banakar, V.K., 1999. 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta 63*, 1689–1708.

Frank, T.D., Arthur, M.A., 1999. Tectonic forcings of Maastrichtian ocean-climate evolution. *Paleoceanography 14*, 103–117.

Frank, M., 2002. Radiogenic Isotopes: Tracers of Past Ocean Circulation and Erosional Input. *Rev. Geophys. 40*, 1–38.

Frank, M., Whiteley, N., Kasten, S., Hein, J.R., O'Nions, K., 2002. North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts. *Paleoceanography 17*, 12-1–12-9.

Frank, M., Van de Flierdt, T., Halliday, A.N., Kubik, P.W., Hattendorf, B., Günther, D., 2003. Evolution of deepwater mixing and weathering inputs in the central Atlantic Ocean over the past 33 Myr. *Paleoceanography 18*, 15-1–15-17.

Frank, T.D., Thomas, D.J., Leckie, R.M., Arthur, M.A., Bown, P.R., Jones, K., Lees, J.A., 2005. The Maastrichtian record from Shatsky Rise (northwest Pacific): A tropical perspective on global ecological and oceanographic changes. *Paleoceanography 20*, 1 – 14.

Franks, P.J., Royer, D.L., Beerling, D.J., Van de Water, P.K., Cantrill, D.J., Barbour, M.M., Berry, J.A., 2014. New constraints on atmospheric CO_2 concentration for the Phanerozoic. *Geophys. Res. Lett. 41*, 4685–4694.

Friedrich, O., Herrle, J.O., Wilson, P.A., Cooper, M.J., Erbacher, J., Hemleben, C., 2009. Early Maastrichtian carbon cycle perturbation and cooling event: Implications from the South Atlantic Ocean. *Paleoceanography 24*, 1–14.

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*, 107–110.

Frizon de Lamotte, D., Leturmy, P., Missenard, Y., Khomsi, S., Ruiz, G., Saddiqi, O., Guillocheau, F., Michard, A., 2009. Mesozoic and Cenozoic vertical movements in the Atlas system (Algeria, Morocco, Tunisia): an overview. *Tectonophysics 475*, 9–28.

Frizon de Lamotte, D., Raulin, C., Mouchot, N., Wrobel-Daveau, J.-C., Blanpied, C., Ringenbach, J.-C., 2011. The southernmost margin of the Tethys realm during the Mesozoic and Cenozoic: Initial geometry and timing of the inversion processes. *Tectonics 30*, 1–22.

Gale, A.S., Montgomery, P., Kennedy, W.J., Hancock, J.M., Burnett, J.A., McArthur, J.M., 1995. Definition and global correlation of the Santonian – Campanian boundary. *Terra Nova 7*, 611–622.

Gardin, S., Odin, G.S., Bonnemaison, M., Melinte, M., Monechi, S., von Salis, K., 2001a. Chapter C3e Results of the cooperative study on the calcereous 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, 293–309.

Gély, J.-P., Blanc, P., 2004. Evolution diagénétique dans la craie pélagique dolomitisée du Crétacé supérieur du bassin de Paris (région de Provins, France). *Eclogae Geol. Helv. 97*, 393–409.

German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mura, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean. *Nature 345*, 516–518.

Ghasemi-Nejad, E., Hobbi, M.H., Schiøler, P., 2006. Dinoflagellate and foraminiferal biostratigraphy of the Gurpi Formation (upper Santonian–upper Maastrichtian), Zagros Mountains, Iran. *Cretac. Res. 27*, 828–835.

Ghazi, A.M., Hassanipak, A.A., 1999. Geochemistry of subalkaline and alkaline extrusives from the Kermanshah ophiolite, Zagros Suture Zone, Western Iran: implications for Tethyan plate tectonics. *J. Asian Earth Sci. 17*, 319–332.

Gibbs, R.J., 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. *J. Sediment. Res. 47*, 237–243

Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2003. Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics. *Treatise on geochemistry 6*, 453–489.

Gourlan, A.T., Meynadier, L., Allègre, C.J., 2008. Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma: neodymium isotope evidence. *Earth Planet. Sci. Lett. 267*, 353–364.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, pp. 1176.

Grandjean, P., Cappetta, H., Albarède, F., 1988. The REE and ε_{Nd} of 40–70 Ma old fish debris from the west-African platform. *Geophy. Res. Lett. 15*, 389–392.

Grandjean, P., Albarède, F., 1989. Ion probe measurement of rare earth elements in biogenic phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta 53*, 3179–3183.

Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F., 1984. The "North American shale composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta 48*, 2469–2482.

Guillet, A.-C., 2015. Continental weathering in the Tethys during Campanian : a mixed methods study based on mineralogy and geochemistry. Rapport de stage de master 2, Géobiosphère. Université de Bourgogne, Dijon, France.

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*, 189–245.

Guillocheau, F., Rouby, D., Robin, C., Helm, C., Rolland, N., Le Carlier de Veslud, C., Braun, J., 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*, 3–30.

Guiraud, R., Bosworth, W., 1999. Phanerozoic geodynamic evolution of northeastern Africa and the northwestern Arabian platform. *Tectonophysics 315*, 73–104.

Guiraud, R., Bosworth, W., Thierry, J., Delplanque, A., 2005. Phanerozoic geological evolution of Northern and Central Africa: an overview. *J. Afr. Earth Sci. 43*, 83–143.

Hague, A.M., Thomas, D.J., Huber, M., Korty, R., Woodard, S.C., Jones, L.B., 2012. Convection of North Pacific deep water during the early Cenozoic. *Geology 40*, 527–530.

Hancock, J.M., Peake, N.B., Burnett, J., Dhondt, A.V., Kennedy, W.J., Stokes, R.B., 1993. High Cretaceous biostratigraphy at Tercis, south-west France. *Bull. Inst. Royal Sci. Nat. Belg. Sci. Ter. 63*, 133–148.

Hancock, J.M., Gale, A.S., Gardin, S., Kennedy, W.J., Lamolda, M.A., Matsumoto, T., Naidin, D.P., 1996. The Campanian Stage. *Bull. Inst. Royal Sci. Natl. Belg. Sci. Ter.* 66, 103–109.

Hardenbol, J.A.N., 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*: Graciansky, P.C., et al. (Eds.) Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, *SEPM Spe. Pub. 60*, Tulsa, Charts 1–8, 3–13.

Heki, K., Hamano, Y., Kinoshita, H., Taira, A., Kono, M., 1984. Paleomagnetic study of Cretaceous rocks of Peru, South America: evidence for rotation of the Andes. *Tectonophysics 108*, 267–281.

Hemmati-Nasab, M., Ghasemi-Nejad, E., Darvishzad, B., 2008. Paleobathymetry of the Gurpi Formation based on benthic and planktonic foraminifera in Southwestern Iran. *J. Sci., Islamic Rep. Iran 34*, 157–173.

Hennebert, M., Robaszynski, F., Goolaerts, S., 2009. Cyclostratigraphy and chronometric scale in the Campanian – Lower Maastrichtian: the Abiod Formation at Ellès, central Tunisia. *Cretac. Res. 30*, 325–338.

Hicks, J.F., Obradovich, J.D., Tauxe, L., 1995. A New Calibration Point for the Late Cretaceous Time Scale: The $^{40}Ar/^{39}Ar$ Isotopic Age of the C33r/C33n Geomagnetic Reversal from the Judith River Formation (Upper Creataceous), Elk Basin, Wyoming, USA. *J. Geol. 103*, 243–256.

Hoernle, K., van den Bogaard, P., Werner, R., Lissinna, B., Hauff, F., Alvarado, G., Garbe-Schönberg, D., 2002. Missing history (16–71 Ma) of the Galápagos hotspot: implications for the tectonic and biological evolution of the Americas. *Geology 30*, 795–798.

Hoernle, K., Hauff, F., van den Bogaard, P., 2004. 70 My history (139–69 Ma) for the Caribbean large igneous province. *Geology 32*, 697–700.

Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *Publi. Soc. Géol. Nord 12*, pp. 136.

Homke, S., Verges, J., Serra-Kiel, J., Bernaola, G., Sharp, I., Garces, M., Montero-Verdu, I., Karpuz, R., Goodarzi, M.H., 2009. Late Cretaceous-Paleocene formation of the proto-Zagros foreland basin, Lurestan Province, SW Iran. *Geol. Soc. Am. Bull. 121*, 963–978.

Hong, S.K., Lee, Y.I., 2012. Evaluation of atmospheric carbon dioxide concentrations during the Cretaceous. *Earth Planet. Sci. Lett. 327*, 23–28.

Hotinski, R.M., Toggweiler, J.R., 2003. Impact of a Tethyan circumglobal passage on ocean heat transport and "equable" climates. *Paleoceanography 18*, 7-1–7-15.

Huber, B.T., 1992, Upper Cretaceous planktonic foraminiferal biozonation for the Austral Realm. *Mar. Micropaleontol.* 20, 107–128.

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.

Huber, B.T., Norris, R.D., MacLeod, K.G., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology 30*, 123–126.

Huber, B.T., MacLeod, K.G., Tur, N.A., 2008. Chronostratigraphic framework for upper Campanian–Maastrichtian sediments on the Blake Nose (subtropical North Atlantic). *J. Foram. Res. 38*, 162–182.

Husson, D., 2010. Vers une calibration astronomique du Crétacé: le cas du Maastrichtien (Crétacé supérieur) et de la limite Crétacé–Paléogène. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, pp. 258.

Husson, D., Galbrun, B., Laskar, J., Hinnov, L.A., Thibault, N., Gardin, S., Locklair, R.E., 2011. Astronomical calibration of the Maastrichtian (late Cretaceous). *Earth Planet. Sci. Lett. 305*, 328–340.

Inoue, A., Bouchet, A., Velde, B., Meunier, A., 1989. Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays Clay Miner. 37*, 227–234.

Jackson, W.T., Bartholomew, M.J., Dupré, W.R., Armstrong, T.F., Stewart, K.G., 2016. Campanian Paleoseismites of the Elk Basin Anticline, Northern Bighorn Basin, U.S.A.: A Record of Initial Laramide Deformation. *J. Sediment. Res. 86*, 394–407.

Jahani, S., Callot, J.-P., Letouzey, J., Frizon de Lamotte, D., 2009. The eastern termination of the Zagros Fold-and-Thrust Belt, Iran: Structures, evolution, and relationships between salt plugs, folding, and faulting. *Tectonics 28*, 1–22.

James, R.H., Elderfield, H., Palmer, M.R., 1995. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta 59*, 651–659.

Jamoussi, F., Bédir, M., Boukadi, N., Kharbachi, S., Zargouni, F., López-Galindo, A., Paquet, H., 2003. Répartition des minéraux argileux et contrôle tectono-eustatique dans les bassins de la marge tunisienne. *C.R. Geoscience 335*, 175–183.

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. 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.

Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: a compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol. 239*, 156–164.

Jeandel, C., Delattre, H., Grenier, M., Pradoux, C., Lacan, F., 2013. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst. 14*, 328–341.

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.

Jenkyns, H.C., Mutterlose, J., Sliter, W.V., 1995. Upper Cretaceous carbon-and oxygen-isotope stratigraphy of deep-water sediments from the north-central Pacific (Site 869, flank of Pikinni Wodejebato, Marshall Islands) *In*: Proceedings of the Ocean Drilling Programm, Scientific Results 143, 105–108.

Johnsson, M.J., Reynolds, R.C., 1986. Clay mineralogy of shale-limestone rhythmites in the Scaglia Rossa (Turonian-Eocene), Italian Apennines. *J. Sediment. Res. 56*, 501–509.

Jolivet, L., Faccenna, C., Agard, P., Lamotte, D.F. de, 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*, 1190–1204.

Jordan, T.E., 1981. Thrust loads and foreland basin evolution, Cretaceous, western United States. *AAPG Bull. 65*, 2506–2520.

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.

Kadri, A., Essid, E.M., Merzeraud, G., 2015. "Kasserine Island" boundaries variations during the Upper Cretaceous–Eocene (central Tunisia). *J. Afr. Earth Sci. 111*, 244–257.

Kauffman, E.G., Arthur, M.A., Howe, B., Scholle, P.A., 1996. Widespread venting of methane-rich fluids in Late Cretaceous (Campanian) submarine springs (Tepee Buttes), Western Interior seaway, USA. *Geology 24*, 799–802.

Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO_2 storage. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 105*, 17295–17300.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 39*, 545–576.

Keller, G., MacLeod, N., Lyons, J.B., Officer, C.B., 1993. Is there evidence for Cretaceous–Tertiary boundary-age deep-water deposits in the Caribbean and Gulf of Mexico? *Geology 21*, 776.

Kerr, A.C., Tarney, J., Marriner, G.F., Nivia, A., Saunders, A.D., 1997. The Caribbean-Colombian Cretaceous igneous province: the internal anatomy of an oceanic plateau. *In*: Mahoney, J. & Coffin, M.-F., (Eds.) Large igneous provinces: Continental, oceanic, and planetary flood volcanism, 123–144.

Kerr, A.C., Tarney, J., Kempton, P.D., Spadea, P., Nivia, A., Marriner, G.F., Duncan, R.A., 2002. Pervasive mantle plume head heterogeneity: Evidence from the late Cretaceous Caribbean-Colombian oceanic plateau. *J. Geophys. Res. Solid Earth 107*, 2-1–2-13.

Kerr, A.C., Tarney, J., 2005. Tectonic evolution of the Caribbean and northwestern South America: The case for accretion of two Late Cretaceous oceanic plateaus. *Geology 33*, 269–272.

Khila, A., Ouaja, M., Zargouni, F., 2016. Upper Cretaceous (Coniacian–Campanian) lithostratigraphy on the Saharan platform, Dahar Plateau, southern Tunisia. *J. Afr. Earth Sci. 115*, 71–84.

Khomsi, S., Echihi, O., Slimani, N., 2012. Structural control on the deep hydrogeological and geothermal aquifers related to the fractured Campanian–Miocene reservoirs of north-eastern Tunisia foreland constrained by subsurface data. *C.R. Geoscience 344*, 247–265.

Kley, J., Voigt, T., 2008. Late Cretaceous intraplate thrusting in central Europe: Effect of Africa-Iberia-Europe convergence, not Alpine collision. *Geology 36*, 839–842.

Khozyem, H., Adatte, T., Spangenberg, J.-E., Tantawy, A.A., Keller, G., 2013. Palaeoenvironmental and climatic changes during the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum (PETM) at the Wadi Nukhul Section, Sinai, Egypt. *J. Geol. Soc. 170*, 341–352.

Koch, C., Young, J.R., 2007. A simple weighing and dilution technique for determining absolute abundances of coccoliths from sediment samples. *J. Nannoplankton Res. 29*, 67–69.

Kochhann, K.G.D., Baecker-Fauth, S., Fauth, G., 2013. Late Maastrichtian radiolaria from ODP Leg 165 — Site 999B, Colombian Basin. *Geodiversitas 35*, 5–20.

Kopaevich, L., Vishnevskaya, V., 2016. Cenomanian–Campanian (Late Cretaceous) planktonic assemblages of the Crimea–Caucasus area: Palaeoceanography, palaeoclimate and sea level changes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 441, 493–515.

Koop. W.J., Stoneley, R., 1982. Subsidence history of the Middle East Zagros Basin. *Phil. Trans. Royal Soc. London 305*, 149–168.

Krasheninnikov, V.A., Basov, I.A., 1983. Stratigraphy of Cretaceous sediments of the Falkland Plateau based on planktonic foraminifers *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 71, 821–850.

Kristoffersen, Y., LaBrecque, J., 1991. On the tectonic History and origin of the Northeast Georgia Rise (synthsis) *In*: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 114, 23–38.

LaBrecque, J.L., Ghidella, M.E., 1997. Bathymetry, depth to magnetic basement, and sediment thickness estimates from aerogeophysical data over the western Weddell Basin. *J. Geophys. Res. 102*, 7929–7945.

Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett. 186*, 497–512.

Lacan, F., Jeandel, C., 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett. 232*, 245–257.

Larson, R.L., 1991. Geological consequences of superplumes. *Geology 19*, 963–966.

Lasseur, E., 2007. La craie du bassin de Paris (Cénomanien-Campanien, Crétacé supérieur). Sédimentologie de faciès, stratigraphie séquentielle et géométrie 3D. Thèse, Université de Rennes, pp. 409.

Laurent, Y., Le Loeuff, J., Bilotte, M., Buffetaut, E., Odin, G.S., 2001. Chapter D10 Campanian-Maastrichtian continental-marine connection at the Aquitaine-Pyrenees-Provence area (S 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, 657–674.

Lawver, L.A., Gahagan, L.M., Coffin, M.F., 1992. The development of paleoseaways around Antarctica. *In*: Kennett, J.-P., & Warkne, D.-A., (Eds.), The Antarctic paleoenvironment: a perspective on global change: part one, *Antarctic Res. Series 56*, 7–30.

Le Goff, J., Cerepi, A., Swennen, R., Loisy, C., Caron, M., Muska, K., El Desouky, H., 2015. Contribution to the understanding of the Ionian Basin sedimentary evolution along the eastern edge of Apulia during the Late Cretaceous in Albania. *Sediment. Geol. 317*, 87–101.

Le Houëdec, S., Meynadier, L., Allègre, C.J., 2012. Nd isotope systematics on ODP Sites 756 and 762 sediments reveal major volcanic, oceanic and climatic changes in South Indian Ocean over the last 35 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett. 327*, 29–38.

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, 175–183.

Leymerie, A., 1862. Aperçu géognostique des Petites Pyrénées et particulièrement de la montagne d'Ausseing. *Bull. Soc. Géol. Fr. 19*, 1091–1096.

Liaghat S., Hossini M., Zarasvandi A., 2003. Determination of the origin and mass change geochemistry during bauxitization process at the Hangam Deposit, SE Iran. *Geochem. J. 37*, 627–637.

Li, L., Keller, G., 1998. Maastrichtian climate, productivity and faunal turnovers in planktic foraminifera in South Atlantic DSDP site 525A et 21. *Mar. Micropaleontol. 33*, 55–86.

Li, L., Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., 2000. Late Cretaceous sea-level changes in Tunisia: a multi-disciplinary approach. *J. Geol. Soc. London 157*, 447–458.

Li, X., Jenkyns, H.C., Wang, C., Hu, X., Chen, X., Wei, Y., Huang, Y., Cui, J., 2006. Upper Cretaceous carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of hemipelagic carbonate facies from southern Tibet, China. *J. Geol. Soc. 163*, 375–382.

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. *Nature Communication*, 1–7.

Linnert, C., Robinson, S.A., Lees, J.A., Pérez-Rodríguez, I., Jenkyns, H.C., Petrizzo, M.R., Arz, J.A., Bown, P.R., Falzoni, F., 2017. Did Late Cretaceous cooling trigger the Campanian-Maastrichtian Boundary Event? *News. Stratigr. 44*, 1–22.

Liu, K., 2009. Oxygen and carbon isotope analysis of the Mooreville Chalk and late Santonian-early Campanian sea-level and sea surface temperature changes, northeastern Gulf of Mexico, U.S.A. *Cretac. Res. 30*, 980–990.

López-Martínez, N., 2003. Dating dinosaur oodiversity: chronostratigraphic control of Late Cretaceous oospecies succession. *Palaeovertebrata 32*, 2–4.

Lowrie, W., Alvarez, W., 1977. Late Cretaceous geomagnetic polarity sequence: detailed rock and palaeomagnetic studies of the Scaglia Rossa limestone at Gubbio, Italy. *Geophys. J. Int. 51*, 561–581.

Lowrie, W., Heller, F., 1982. Magnetic properties of marine limestones. *Rev. Geophys. 20*, 171–192.

Lugmair, G.W., Marti, K., 1977. Sm Nd Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett. 35*, 273–284.

Lüning, S., Marzouk, A.M., Morsi, A.M., Kuss, J., 1998. Sequence stratigraphy of the Upper Cretaceous of central-east Sinai, Egypt. *Cretac. Res. 19*, 153–195.

Mabrouk, A., 2015. Geochemical, $\delta^{13}C$ and eustatic curves as means for reconstructing and characteristing deep marine carbonate stratigraphic sequences (Upper Cretaceous, Tunisia). *Arab. J. Geosci. 8*, 1195–1222.

Macellari, C.E., De Vries, T.J., 1987. Late Cretaceous upwelling and anoxic sedimentation in northwestern South America. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 59*, 279–292.

MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology 36*, 811–814.

MacLeod, K.G., Londoño, C.I., Martin, E.E., Berrocoso, Á.J., Basak, C., 2011. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse interval. *Nature Geoscience 4*, 779–782.

Madsen, H.B., Stemmerik, L., 2010. Diagenesis of flint and porcellanite in the Maastrichtian chalk at Stevns Klint, Denmark. *J. Sediment. Res. 80*, 578–588.

Maillot, G. 1970. Geology of Clays. Springer, Berlin

Makhloufi, Y., 2013. Impact de la sédimentologie et de la diagenèse sur les propriétés pétrophysiques d'un réservoir carbonaté oolithique. Thèse, Université Pierre et Marie Curie – Paris, pp. 197.

Mann, P., Escalona, A., Castillo, M.V., 2006. Regional geologic and tectonic setting of the Maracaibo supergiant basin, western Venezuela. *AAPG Bull. 90*, 445–477.

Marlot, L., Freslon, N., Pucéat, E., P. Pellenard, Guiraud, M., Thibault, N., Razmjooei, M.J., Bayon, G., Chenot, E., Deconinck, J.-F., Gourlan, A., Bougeault, C., 2017. Evolution of weathering and erosion in the South Atlantic during the Late Cretaceous. *Goldschmidt Conference Abstract 213*, Yokohama.

Marshall, J.E.A., 1994. The Falkland Islands: a key element in Gondwana paleogeography. *Tectonics 13*, 499–514.

Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chem. Geol. 269*, 414–431.

Martin, E.E., MacLeod, K.G., Berrocoso, A.J., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett. 327*, 111–120.

Mattias, P., Montanari, A., Ristori, G.C., Paris, E., 1988. Segnalazione di un livello bentonitico nella Scaglia Rossa Campaniana Cretacica presso la Gola del Furlo nell'Appennino Marchigiano (Acqualagna, Pesaro). *Mineral Petrogr. Acta 3*, 243–258.

Mauffret, A., Leroy, S., 1997. Seismic stratigraphy and structure of the Caribbean igneous province. *Tectonophysics 283*, 61–104.

Mauffret, A., Leroy, S., d'Acremont, É., Maillard, A., de Lépinay, B.M., Dos Reis, A.T., Miller, N., Nercessian, A., Pérez-Vega, R., Perez, D., 2001. Une coupe de la province volcanique Caraïbe: premiers résultats de la campagne sismique Casis 2. *C.R. Acad. Sci. Ser. IIA, Sci. Terre Planets 333*, 659–667.

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*, 859–873.

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.

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*, 3–7.

Meilijson, A., Ashckenazi-Polivoda, S., Ron-Yankovich, L., Illner, P., Alsenz, H., Speijer, R.P., Almogi-Labin, A., Feinstein, S., Berner, Z., Püttmann, W., Abramovich, S., 2014. Chronostratigraphy of the Upper Cretaceous high productivity sequence of the southern Tethys, Israel. *Cretac. Res. 50*, 187–213.

Melinte-Dobrinescu, M.C., Bojar, A.-V., 2010. Late Cretaceous carbon- and oxygen isotope stratigraphy, nannofossil events and paleoclimate fluctuations in the Haţeg area (SW Romania). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 293*, 295–305.

Meschede, M., Frisch, W., 1998. A plate-tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics 296*, 269–291.

Mettraux, M., 1999. Sedimentology and accommodation cycles of Paris basin Campanian chalk: the key to high-resolution stratigraphy and seismic signature. *AAPG Bull. Spe. Pub. 63*, 317–334.

Metz, C.L., 2010. Tectonic controls on the genesis and distribution of Late Cretaceous, Western Interior Basin hydrocarbon-seep mounds (Tepee Buttes) of North America. *J. Geol. 118*, 201–213.

Mey, P.H.W., 1968. The geology of the upper Ribagorzana and Tor Valleys, Central Pyrenees, Spain sheet 8, 1: 50000. *Leidse Geologische Mededelingen 41*, 229–292.

Mignard, S., 2017. Transport et accumulation de matière organique dans le système turbiditique de l'Ogooué (Gabon). Thèse, Université de Bordeaux, pp. 235.

Moghadam Shafaii, H., Stern, R., 2011. Geodynamical evolution of Upper Cretaceous Zagros phiolites: formations of oceanic lithosphere above a nascent subduction zone. *Geol. Mag. 148*, 762–801.

Monechi, S., Thierstein, H.R., 1985. Lower Cretaceous-Eocene nannofossil and magnetostratigraphc correlations near Gubbio, Italy. *Mar. Micropaleontol. 9*, 419–440.

Montgomery, H., Pessagno, E.A., Lewis, J.F., Schellekens, J., 1994. Paleogeography of Jurassic fragments in the Caribbean. *Tectonics 13*, 725–732.

Montgomery, H., Kerr, A.C., 2009. Rethinking the origins of the red chert at La Désirade, French West Indies. *Geol. Soc. London Spe. Pub. 328*, 457–467.

Moiroud, M., Pucéat, E., Donnadieu, Y., Bayon, G., Moriya, K., Deconinck, J.-F., Boyet, M., 2013. Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constrains on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean. *Chemical Geology 356*, 160–170.

Moiroud, M., 2014. Evolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé: apport des isotopes du néodyme. Thèse, Université de Bourgogne, pp. 255.

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. *Gondw. Res. 36*, 503–522.

Moore, D.M., Reynolds, R.C., 2009. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition. (Eds.) Oxford University Press, Oxford, New York, pp. 378.

Muñoz, J.A., 1992. Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section, *In*: McClay, K.R. (Ed.), Thrust Tectonics. Springer, pp. 235–246.

Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2012. Cretaceous deep-water formation in the Indian sector of the Southern Ocean: Cretaceous Deep-Water Circulation. *Paleoceanography 27*, 1–12.

Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2013. The evolution of Late Cretaceous deep-ocean circulation in the Atlantic basins: Neodymium isotope evidence from South Atlantic drill sites for tectonic controls: Cretaceous Atlantic Deep Circulation. *Geochem. Geophys. Geosyst. 14*, 5323–5340.

Negra, M.H., Skelton, P.W., Gili, E., Valldeperas, F.X., Argles, T., 2016. Recognition of massive Upper Cretaceous carbonate bodies as olistoliths using rudist bivalves as internal bedding indicators (Campanian Merfeg Formation, Central Tunisia). *Cretac. Res. 66*, 177–193.

Neely, T.G., Erslev, E.A., 2009. The interplay of fold mechanisms and basement weaknesses at the transition between Laramide basement-involved arches, north-central Wyoming, USA. *J. Struct. Geol. 31*, 1012–1027.

Neuhuber, S., Gier, S., Hohenegger, J., Wolfgring, E., Spötl, C., Strauss, P., Wagreich, M., 2016. Palaeoenvironmental changes in the northwestern Tethys during the Late Campanian *Radotruncana calcarata* Zone: Implications from stable isotopes and geochemistry. *Chem. Geol. 420*, 280–296.

Ni, S., Tan, E., Gurnis, M., and Helmberger, D., 2002. Sharp sides to the African Superplum. *Science 296*, 1850–1852.

Nordt, L., Atchley, S., Dworkin, S., 2003. Terrestrial evidence for two greenhouse events in the latest Cretaceous. *Geol. Soc. Am. Today 13*, 4–9.

O'Brien, C.L., Robinson, S.A., Pancost, R.D., Damsté, J.S.S., Schouten, S., Lunt, D.J., Alsenz, H., Bornemann, A., Bottini, C., Brassell, S.C., 2017. Cretaceous sea-surface temperature evolution: Constraints from TEX_{86} and planktonic foraminiferal oxygen isotopes. *Earth Sci. Rev. 172*, 224–247.

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, 85–112.

Odin, G.S., Lamaurelle, M.A., 2001. The global Campanian-Maastrichtian stage boundary. *Episodes 24*, 229–238.

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, 120–133.

Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2016. A concise Geologic Time Scale 2016. Elsevier, pp. 234.

Oms, O., Fondevilla, V., Riera, V., Marmi, J., Vicens, E., Estrada, R., Anadón, P., Vila, B., Galobart, À., 2016. Transitional environments of the lower Maastrichtian South-Pyrenean Basin (Catalonia, Spain): The Fumanya Member tidal flat. *Cretac. Res. 57*, 428–442.

Otto-Bliesner, B.L., Upchurch Jr, G.R., 1997. Vegetation-induced warming of high-latitude regions during the Late Cretaceous period. *Nature 385*, 804–807.

Otto-Bliesner, B.L., Brady, E.C., Shields, C., 2002. Late Cretaceous ocean: Coupled simulations with the National Center for Atmospheric Research Climate System Model. *J. Geophys. Res. 107*, 11-1–11-14.

Palmer, M.R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.73*, 285–298.

Perdiou, A., Thibault, N., Anderskouv, K., Buchem, F. van, Buijs, G.J.A., Bjerrum, C.J., 2016. Orbital calibration of the late Campanian carbon isotope event in the North Sea. *Geol. Soc. J.*, 504–517.

Pereda-Suberbiola, X., 2009. Biogeographical affinities of Late Cretaceous continental tetrapods of Europe: a review. *Bull. Soc. Géol. Fr. 180*, 57–71.

Petschick, R., 2010. MacDiff Ver. 4.2.6. Manual Geologisch-Palaontologisches Institute Johann Wolfgang Goethe Universitat Frankfurt Main senckenberganlage, 32–34.

Petrizzo, M.R., Falzoni, F., Silva, I.P., 2011. Identification of the base of the lower-to-middle Campanian *Globotruncana ventricosa* Zone: Comments on reliability and global correlations. *Cretac. Res. 32*, 387–405.

Philip, J., Floquet, M., 2000. Early Campanian (83 – 80.5 Ma). *In:* Crasquin, S. (Coord.), Atlas Peri-Tethys, Palaeogeographic maps. Explanatory notes. *Commission for the Geological Map of the World*, Paris, 145–152.

Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2005. Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries. *Science 307*, 1933–1938.

Pletsch, T., 2001. Palaeoenvironmental implications of palygorskite clays in Eocene deep-water sediments from the western central Atlantic. *Geol. Soc. London Spe. Pub. 183*, 307–316.

Pomerol, B., Aubry, M.P., 1977. Relation between Western European chalks and opening of the North Atlantic. *J. Sediment. Res. 47*, 1027–1035.

Premoli Silva, I, Bolli, H.M., 1973. Late Cretaceous to Eocene planktonic foramnifera and stratigraphy of the Leg 15 sites in the Carribbean Sea. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Prject, Scientific Results 5, 499–547.

Premoli Silva, I., 1977. Upper Cretaceous–Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy II. Biostratigraphy. *Geol. Soc. Am. Bull. 88*, 371–374.

Price, G.D., Sellwood, B.W., 1997. "Warm" palaeotemperatures from high Late Jurassic palaeolatitudes (Falkland Plateau): Ecological, environmental or diagenetic controls? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 129*, 315–327.

Prieto-Marquez, A., Gaete, R., Rivas, G., Galobart, Á., Boada, M., 2006a. Hadrosauroid dinosaurs from the Late Cretaceous of Spain: *Pararhabdodon isonensis* revisited and *Koutalisaurus kohlerorum*, gen. et sp. nov. *J. Vertebrate Paleontology 26*, 929–943.

Prieto-Márquez, A., Weishampel, D.B., Horner, J.R., 2006b. The dinosaur *Hadrosaurus foulkii*, from the Campanian of the East Coast of North America, with a re-evaluation of the genus. *Acta Palaeontol. Pol.* 51, 77–98.

Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., 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*, 1–12.

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.

Pucéat, E., Lécuyer, C., Donnadieu, Y., Naveau, P., Cappetta, H., Ramstein, G., Huber, B.T., Kriwet, J., 2007. Fish tooth $\delta^{18}O$ revising Late Cretaceous meridional upper ocean water temperature gradients. *Geology 35*, 107–110.

Pufahl, P.K., Grimm, K.A., Abed, A.M., Sadaqah, R.M.Y., 2003. Upper Cretaceous (Campanian) phosphorites in Jordan: implications for the formation of a south Tethyan phosphorite giant. *Sediment. Geol. 161*, 175–205.

Puigdefàbregas, C., Souquet, P., 1986. Tecto-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary from the Pyrenees. *Tectonophysics 129*, 173–203.

Puigdefàbregas, C., Muñoz, J.A., Vergés, J., 1992. Thrusting and foreland basin evolution in the southern Pyrenees, *In*: McClay, K.R. (Ed.), Thrust Tectonics. Springer, 247–254.

Randazzo, V., Cacciatore, M.S., Todaro, S., Zarcone, G., Di Stefano, P., 2017. A Km-scale Cretaceous slope in western Sicily (Italy). *10th Symposium Cretaceous (Wien), Berichte der Geologischen Bundesanstalt*, 222.

Ravaut, P., Bayer, R., Hassani, R., Rousset, D., Al Yahya'ey, A., 1997. Structure and evolution of the northern Oman margin: gravity and seismic constraints over the Zagros-Makran-Oman collision zone. *Tectonophysics 279*, 253–280.

Razmjooei, M.J., Thibault, N., Kani, A., Mahanipour, A., Boussaha, M., Korte, C., 2014. Coniacian-Maastrichtian calcareous nannofossil biostratigraphy and carbon-isotope stratigraphy in the Zagros Basin (Iran): consequances for the correlation of the Late Cretaceous Stage Boundaries between the Tethyan and Borel realms. *News. Stratigr. 47*, 183–209.

Razmjooei, M., Thibault, N., Kani, A., Dinarès-Turell, J., Pucéat, E., Shahriari, S., Radmacher, W., Jamali, A.M., Ullmann, C.V., Voigt, S., Cocquerez, T., soumis. Integrated stratigraphy of the Late Cretaceous Gurpi Formation (Iran): a new reference for the eastern Tethys and implications for large-scale correlation of stage boundaries. *Cretac. Research.*

Rempfer, J., Stocker, T.F., Joos, F., Dutay, J.-C., Siddall, M., 2011. Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta 75*, 5927–5950.

Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol. 155*, 233–241.

Richard, J., Sizun, J.-P., Machhour, L., 2005. Environmental and diagenetic records from a new reference section for the Boreal realm: The Campanian chalk of the Mons basin (Belgium). *Sediment. Geol. 178*, 99–111.

Richards, P.C., Stone, P., Kimbell, G.S., McIntosh, W.C., Phillips, E.R., 2013. Mesozoic magmatism in the Falkland Islands (South Atlantic) and their offshore sedimentary basins. *J. Petrol. Geol. 36*, 61–73.

Riera, V., Oms, O., Gaete, R., Galobart, À., 2009. The end-Cretaceous dinosaur succession in Europe: The Tremp Basin record (Spain). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 283*, 160–171.

Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett. 312*, 267–279.

Robaszynski, F., Anciaux, L., 1996. Les réserves de la craie pour ciment blanc sur les propriétés CBR à Harmignies. *Report of the Ciments Belges Réunis Company*.

Robaszynski, F., Christensen, W.K., 1989. The Upper Campanian Lower Maastrichtian chalks of the Mons basin, Belgium-a preliminary-study of belemnites and foraminifera in the harmignies and ciply areas. *Géol. Mijnbouw 68*, 391–408.

Robaszynski, F., Gonzáles Donoso, J.M., Linares, D., Amédro, F., Caron M., Dupuis, C., Dhondt, A.V., Gartner, S., 2000a. 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. *Bull. Centr. Rech. Elf-Aquitaine Explo.-Prod. 22*, 359–490.

Robaszynski, F., Pomerol, B., Masure, E., Janin, Marie-Christine, Bellier, J.-P., Damotte, R., 2000b. Corrélations litho-biostratigraphiques et position des limites d'étages dans le Crétacé des sondages de Poigny et de Sainte-Colombe : une synthèse des premiers résultats. *Bull. Inf. Bass. Paris 37*, 74–85.

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.

Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., Elderfield, H., Eglinton, T.I., Lomas, M.W., 2012. Rare earth element association with foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta 94*, 57–71.

Roberson, H.E., 1973. Mixed-layers Illite/Montmorillonite clays from holes 146 and 149. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 15, 923–927.

Robert, H., Maillot, H., 1983. Paleoenvironmental Significance if clay mineralogical and geochemical southwest Atlantic, Deep Sea Drilling Project Legs 36 and 71. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 71, 317–343.

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*, 871–874.

Robinson, S.A., Vance, D., 2012. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous: Currents. *Paleoceanography 27*, 1–8.

Rocher, M., 2001. Chapter A6 The site at Tercis-les-Bains (Landes), stratotype of the Campanian-Maastrichtian limit: insights from tectonic studies. *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, 68–81.

Royer, D.L., Pagani, M., Beerling, D.J., 2012. Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO_2 during the Cretaceous and Cenozoic: Climate sensitivity during Cretaceous and Cenozoic. *Geobiology 10*, 298–310.

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. *Philo. Trans. Royal Soc. London A: Math. Phys. Engin. Sci. 360*, 675–693.

Rutberg, R.L., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature 405*, 935–938.

Sabatino, N., Meyers, S.R., Voigt, S., Coccioni, R., Sprovieri, M., 2018. A new high-resolution carbon-isotope stratigraphy for the Campanian (Bottaccione section): its implications for global correlation, ocean circulation, and astrochronology. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 489*, 29–39.

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 40Ar/39Ar, U-Pb, and astronomical clocks in the Cretaceous Niobrara Formation, Western Interior Basin, USA. *Geol. Soc. Am. Bull.126*, 956–973.

Said, A., Moder, C., Clark, S., Ghorbal, B., 2015. Cretaceous–Cenozoic sedimentary budgets of the Southern Mozambique Basin: Implications for uplift history of the South African Plateau. *J. Afr. Earth Sci. 109*, 1–10.

Salaj, J., Nairn, A.E.M., 1987. Age and depositional environment of the Lower Tár "Member" of the Zimám Formation (Upper Senonian) in the Northern Hamada Al Hamra, Libya. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 61*, 121–143.

Sandoval, M.I., Baumgartner, P.O., Escuder-Viruete, J., Gabites, J., Mercier de Lépinay, B., 2015. Late Cretaceous radiolarian biochronology of the Pedro Brand section, Tireo Group, eastern Central Cordillera, Dominican Republic: a contribution to the stratigraphy of the Caribbean Large Igneous Province. *Rev. Micropal. 58*, 85–106.

Savostin, L.A., Sibuet, J.-C., Zonenshain, L.P., Le Pichon, X., Roulet, M.-J., 1986. Kinematic evolution of the Tethys belt from the Atlantic Ocean to the Pamirs since the Triassic. *Tectonophysics 123*, 1–35.

Saura, E., Verges, J., Homke, S., Blanc, E., Serra-Kiel, J., Bernaola, G., Casciello, E., Fernandez, N., Romaire, I., Casini, G., Embry, J.C., Sharp, I.R., Hunt, D.W., 2011. Basin architecture and growth folding of the NW Zagros early foreland basin during the Late Cretaceous and early Tertiary. *J. Geol. Soc. 168*, 235–250.

Schiøler, P., Wilson, G.J., 2001. Chapter 2b Dinoflagellate biostratigraphy around the Campanian-Maastrichtian boundary at its type section (Tercis Quarry, southwest 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, 233–246.

Scotese, C.R., Golonka, J., 1997. Paleogeographic atlas. PALEOMAP Project, University of Texas at Arlington.

Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss J. Geosci. 101*, 139–183

Schönfeld, J., Sirocko, F., Jorgensen, N.O., 1991. Oxygen isotope composition of Upper Cretaceous chalk at Lägerdorf (NW Germany): its original environmental signal and palaeotemperature interpretation. *Cretac. Res. 12*, 27–46.

Sengör, A.C., Stock, J., 2014. The Ayyubid Orogen: an ophiolite obduction-driven orogen in the late Cretaceous of the Neo-Tethyan south margin. *Geosci. Canada 41*, 225–254.

Shakelton, N.J., Hall, M.A., 1984. Carbon isotope data from Leg 74 sediments. *In:* Proceeding of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 74, 613–619.

Sherkati, S., Letouzey, J., Frizon de Lamotte, D., 2006. Central Zagros fold-thrust belt (Iran): New insights from seismic data, field observation, and sandbox modeling. *Tectonics 25*, 1–27.

Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S.L., Hemming, S., Anderson, R.F., 2008. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett. 274*, 448–461.

Simo, A., 1989. Upper Cretaceous platform to basin depositional sequence development, Tremp basin, south-central Pyrenees, Spain. *Controls on Carbonate Platform and Basin development SEPM Spe. Pub. 44*, 365–377.

Sinton, C.W., Duncan, R.A., Storey, M., Lewis, J., Estrada, J.J., 1998. An oceanic flood basalt province within the Caribbean plate. *Earth Planet. Sci. Lett. 155*, 221–235.

Smektala, F., Buffetaut, E., Deconinck, J.-F., 2014. Rivers as repositories for fossil vertebrates: a case study from the Upper Cretaceous of southern France. *Proc. Geologists'Association 125*, 567–577.

Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I., VonderHaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian–African shield during the Cretaceous–Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth Sci. Rev. 78*, 27–57.

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.

Srivastava, S.P., 1978. Evolution of the Labrador Sea and its bearing on the early evolution of the North Atlantic. *Geophy. J. Int. 52*, 313–357.

Środoń, J., 1980. Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-Ray powder diffraction. *Clays Clay Miner. 28*, 401–411.

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.

Staudigel, H., Doyle, P., Zindler, A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth Planet. Sci. Lett. 76*, 45–56.

Stone, P., 2016. Geology reviewed for the Falkland Islands and their offshore sedimentary basins, South Atlantic Ocean. *Earth Envir. Sci. Trans. Royal Soc. Edinburgh 106*, 115–143.

Surlyk, F., Dons, T., Clausen, C.K., Higham, J., 2003. Upper Cretaceous *In:* Millennium Atlas: Petroleum Geology of the Central and Northern North Sea. *Geol. Soc. London*, 213–233.

Surlyk, F., Rasmussen, S.L., Boussaha, M., Schiøler, P., Schovsbo, N.H., Sheldon, E., Stemmerik, L., Thibault, N., 2013. Upper Campanian–Maastrichtian holostratigraphy of the eastern Danish Basin. *Cretac. Res. 46*, 232–256.

Tachikawa, K., Athias, V., Jeandel, C., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res. 108*, 10-1–10-13.

Tachikawa, K., Piotrowski, A.M., Bayon, G., 2014. Neodymium associated with foraminiferal carbonate as a recorder of seawater isotopic signatures. *Quat. Sci. Rev.* 88, 1–13.

Tachikawa, K., Arsouze, T., Bayon, G., Bory, A., Colin, C., Dutay, J.-C., Frank, N., Giraud, X., Gourlan, A., Jeandel, C., Lacan, F., Meynadier, L., Montagna, P., Piotrowski, A.M., Plancherel, Y., Pucéat, E., Roy-Barman, M., Waelbroeck, C., 2017. The large-scale evolution of neodymium isotopic composition in the global modern and Holocene ocean revealed from seawater and archive dat. *Chem. Geol. 247*, 131 – 148.

Takashima, R., Nishi, H., Yamanaka, T., Hayashi, K., Waseda, A., Obuse, A., Tomosugi, T., Deguchi, N., Mochizuki, S., 2010. High-resolution terrestrial carbon isotope and planktic foraminiferal records of the Upper Cenomanian to the Lower Campanian in the Northwest Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett. 289*, 570–582.

Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., et al., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol. 168*, 279–281.

Tallobre, C., 2017. Mise en évidence d'un système de dépôt contouritique et des processus sédimentaires associés sur le plateau de Demerara (marge guyanaise). Thèse, Université de Perpignan, pp. 381.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford, pp. 312.

Terence Edgar, N., Saunders, J.-B., Bolli, H.-M., Donnelly, T.-W., Hay, W.-W., Maurrasse, F., Premoli Silva, I., Riedel, W.-R., Schneidermann, N., 1973. Site 146/149, the Shipboard Scientific Party. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 15, 17–168.

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., Anderskouv, K., Bjerager, M., Boldreel, L.O., Jelby, M.E., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2015. Upper Campanian–Maastrichtian chronostratigraphy of the Skaelskør-1 core, Denmark: correlation at the basinal and global scale and implications for changes in sea-surface temperatures. *Lethaia 48*, 549–560.

Thibault, N., Jarvis, I., Voigt, S., Gale, A. S., Attree, K., Jenkyns, H. C., 2016. Astronomical calibration and global correlation of the Santonian (Cretaceous) based on the marine carbon isotope record. *Paleoceanography 31*, 847–865.

Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth Sci. Rev. 49*, 201–221.

Thomas, D.J., 2004. Evidence for deep-water production in the North Pacific Ocean during the early Cenozoic warm interval. *Nature 430*, 65–68.

Thomas, D.J., 2005. Reconstructing ancient deep-sea circulation patterns using the Nd isotopic composition of fossil fish debris. *Isotop. Elem. Trac. Cenozoic Clim. Change 395*, 1–11.

Thomas, D.J., Korty, R., Huber, M., Schubert, J.A., Haines, B., 2014. Nd isotopic structure of the Pacific Ocean 70–30 Ma and numerical evidence for vigorous ocean circulation and ocean heat transport in a greenhouse world. *Paleoceanography 29*, 454–469.

Thomson, M.R.A., 2004. Geological and palaeoenvironmental history of the Scotia Sea region as a basis for biological interpretation. *In*: Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography *51*, 1467–1487.

Tinker, J., de Wit, M., Brown, R., 2008. Mesozoic exhumation of the southern Cape, South Africa, quantified using apatite fission track thermochronology. *Tectonophysics 455*, 77–93.

Torices, A., Currie, P.J., Canudo, J.I., Pereda-Suberbiola, X., 2013. Theropod dinosaurs from the upper cretaceous of the south pyrenees basin of Spain. *Acta Palaeontol. Pol. 60*, 611–626.

Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of Cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol. 438*, 146–162.

Upchurch, G.R., Kiehl, J., Shields, C., Scherer, J., Scotese, C., 2015. Latitudinal temperature gradients and high-latitude temperatures during the latest Cretaceous: congruence of geologic data and climate models. *Geology 43*, 683–686.

Vanderaveroet, P., Deconinck, J-F., 1997. Clay mineralogy of Cenozoic sediments of the Atlantic City borehole, New Jersey. *In:* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 150, 49–57.

Van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.-C., Halliday, A.N., Reynolds, B.C., Hein, J.R., 2004. New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts. *Geochim. Cosmochim. Acta 68*, 3827–3843.

Varenstsov, I.M., Sakharov, B.A., Eliseeva, T.G., 1983. Clay components of post-middle Jurassic sediments of the southwest Atlantic Deep Sea Drilling Project, Leg 71. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 71, 351–359.

Vicens, E., Ardèvol, L., López-Martínez, N., Arribas, M.E., 2004. Rudist biostratigraphy in the Campanian-Maastrichtian of the south-central Pyrenees, Spain. *Cour. Forsch. – Inst. Senckenberg 247*, 113–128.

Vila, B., Galobart, À., Canudo, J.I., Le Loeuff, J., Dinarès-Turell, J., Riera, V., Oms, O., Tortosa, T., Gaete, R., 2012. The diversity of sauropod dinosaurs and their first taxonomic succession from the latest Cretaceous of southwestern Europe: Clues to demise and extinction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 350–352*, 19–38.

Vila, B., Sellés, A.G., Brusatte, S.L., 2016. Diversity and faunal changes in the latest Cretaceous dinosaur communities of southwestern Europe. *Cretac. Res. 57*, 552–564.

Villalba-Breva, S., Martín-Closas, C., 2013. Upper Cretaceous paleogeography of the Central Southern Pyrenean Basins (Catalonia, Spain) from microfacies analysis and charophyte biostratigraphy. *Facies 59*, 319–345.

Voigt, S., Wagreich, M., Surlyk, F., Walaszczyk, I., Uličný, D., Čech, S., Voigt, T., Wiese, F., Wilmsen, M., Niebuhr, B., Reich, M., Funk, H., Michalík, J., Jagt, J.W.M., Felder, P.J., Schulp, A., 2008. Cretaceous. *In:* McCann, T., (Eds.) Geology of Central Europe, Vol 2, Geological Society, London, 923–997.

Voigt, S., Friedrich, O., Norris, R.D., Schönfeld, J., 2010. Campanian–Maastrichtian carbon isotope stratigraphy: shelf-ocean correlation between the European shelf sea and the tropical Pacific Ocean. *News. Stratigr. 44*, 57–72.

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. *News. Stratigr. 45*, 25–53.

Voigt, S., Jung, C., Friedrich, O., Frank, M., Teschner, C., Hoffmann, J., 2013. Tectonically restricted deep-ocean circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Earth Planet. Sci. Lett. 369–370*, 169–177.

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.

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.

Walford, H.L., White, N.J., Sydow, J.C., 2005. Solid sediment load history of the Zambezi Delta. *Earth Planet. Sci. Lett. 238*, 49–63.

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.

Warme, E.W., Kennedy, W.J., Schneidermann, N., 1973. Biogenic sedimentary structures (trace fossils) in Leg 15 cores, X-Ray mineralogy of the Carribean Sea, Leg 15. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 15, 813–831.

Wendler, I., 2013. A critical evaluation of carbon isotope stratigraphy and biostratigraphic implications for Late Cretaceous global correlation. *Earth Sci. Rev. 126*, 116–146.

Wendler, I., Willems, H., Gräfe, K.-U., Ding, L., Luo, H., 2011. Upper Cretaceous inter-hemispheric correlation between the Southern Tethys and the Boreal: chemo- and biostratigraphy and paleoclimatic reconstructions from a new section in the Tethys Himalaya, S-Tibet. *News. Stratigr. 44*, 137–171.

Wegner, W., Wörner, G., Harmon, R.S., Jicha, B.R., 2011. Magmatic history and evolution of the Central American Land Bridge in Panama since Cretaceous times. *Bull. Geol. Soc. Am. 123*, 703–724.

Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J., de Jong, J., Williams, G.A., Hanano, D., Pretorius, W., Mattielli, N., Scoates, J.S., 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochem. Geophy. Geosys. 7*, 1–30.

Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., Clegg, J.A., 2013. Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta 109*, 197–221.

Wind, F.H., Wise, S.W. Jr., 1983. Correlation of upper Campanian-lower Maastrichtian calcareous nannofssil assemblages in drill and lower piston cores from the Falkland Palteau, southwest Atlantic Ocean. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 71, 551–563.

Wise, S.W. Jr., 1983. Mesozoic and Cenozoic nannoffosils recovered by Leg 71 in the Falkland Plateau region, Southern Atlntic Ocean. *In*: Proceedings of the Deep Sea Drilling Project, Scientific Results 71, 481–550.

Wright, J., Schrader, H., Holser, W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta 51*, 631–644.

Yans, J., Dejax, J., Pons, D., Dupuis, C., Taquet, P., 2005. Implications paléontologiques et géodynamiques de la datation palynologique des sédiments à faciès wealdien de Bernissart (bassin de Mons, Belgique). *C.R. Palevol 4*, 135–150.

Zakharov, Y.D., Haggart, J.W., Beard, G., Safronov, P.P., 2013. Late Cretaceous climatic trends and a positive carbon isotope excursion at the Santonian–Campanian boundary in British Columbia, northeastern Pacific. *Sediment. Geol. 295*, 77–92.

Zarasvandi, A., Charchi, A., Carranza, E.J.M., Alizadeh, B., 2008. Karst bauxite deposits in the Zagros Mountain Belt, Iran. *Ore Geol. Rev. 34*, 521–532.

Zarei, E., Ghasemi-Nejad, E., 2015. Sequence stratigraphy of the Gurpi Formation (Campanian–Paleocene) in southwest of Zagros, Iran, based on palynomorphs and foraminifera. *Arab. J. Geosci. 8*, 4011–4023.

Zheng, X.-Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2013. Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian–Turonian): Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea. *Earth Planet. Sci. Lett. 375*, 338–348.

Zheng, X.-Y., Plancherel, Y., Saito, M.A., Scott, P.M., Henderson, G.M., 2016. Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta 177*, 217–237.

Ziegler, M.A., 2001. Late Permian to Holocene Paleofacies Evolution of the Arabian Plate and its Hydrocarbon Occurrences. *GeoArabia 6*, 445–504.

Tables des figures

Figure 1 : *Evolution des données latitudinales de températures de surface des océans (données de TEX_{86} ; données $\delta^{18}O_{foram.\ plan.}$) pendant le Crétacé supérieur (d'après O'Brien et al., 2017).* 24
Figure 2 : *Cadre stratigraphique du Santonien-Campanien-Maastrichtien, d'après la GTS 2012 et 2016 (Gradstein et al, 2012 ; Ogg et al., 2016)* 30
Figure 3 : *Photo du GSSP de la coupe de Tercis-les-Bains (France).* 32
Figure 4 : *Synthèse des excursions isotopiques du carbone $\delta^{13}C$ de la roche totale au Campanien.* 35
Figure 5 : *Vue d'ensemble du Crétacé supérieur autour de 80 Ma (Surlyk et al., 2003)* 38
Figure 6 : *Reconstruction géodynamique de l'Afrique et de l'Océan téthysien au Campanien, il y environ 80 Ma (Jolivet et al., 2016)* 39
Figure 7 : *Diagramme synthétique de la cinématique des plaques tectoniques dans le centre de l'Europe, les Pyrénées et les Alpes, du Jurassique au Cénozoïque (Kley et Voigt, 2008), et reconstruction paléotectonique autour de la Téthys ouest et centrale, à la fin du Santonien, il y environ 84 Ma (Kley et Voigt, 2008).* 40
Figure 8 : *Carte paléotectonique de la marge sud de la Téthys pendant le Santonien-Campanien (Frizon de Lamotte et al., 2011).* 41
Figure 9 : *Reconstruction des plaques tectoniques montrant la localisation des plateaux océaniques des Caraïbes et de Gorgona à 90, 70, 50 et 30 Ma.* 42
Figure 10 : *Carte paléogéographique du secteur des Caraïbes au Campanien (modifiée de Meschede et Frisch, 1998).* ... 43
Figure 11 : *Modèle tectonique et magmatique de la marge nord du plateau des Caraïbes sur l'intervalle Campanien – Paléocène (Escuder-Virente et al., 2016).* 44
Figure 12 : *Comparaison des flux sédimentaires autour de la marge du plateau d'Afrique du Sud (d'après Said et al., 2015).* 45
Figure 13 : *Modélisation des biomes avec le modèle FOAM-LPJ pendant le Maastrichtien (-70 Ma) et diversification des Angiospermes (Chaboureau et al., 2014).* 47
Figure 14 : *Modélisation des températures de surface au Maastrichtien supérieur, simulant des pôles chauds ($CO_{2\ atmosphérique}$ = 560 ppm, soit 2x PAL) et montrant la distribution terrestre et marine des localités qui fournissent les données de températures (d'après Upchurch et al., 2015).* 48
Figure 15 : *Compilation des données d'$\varepsilon_{Nd}(t)$ issues de la littérature étendue sur la période du Crétacé supérieur au Paléogène (d'après Moiroud et al., 2016).* 50
Figure 16 : *Tracé du « Tethyan Circumglobal Current » sur un fond de carte paléogéographique Crétacé supérieur, Maastrichtien -70 Ma (Blakey, 2008).* 51
Figure 17 : *Evolution d'ensemble des argiles au cours de la diagenèse d'enfouissement (d'après Deconinck et al., 2016).* 65
Figure 18 : *Transports de différents métaux traces, de leur source jusqu'aux puits de stockage (Frank, 2002).* 69
Figure 19 : *Profils typiques de terres rares, normalisés par rapport au PAAS (modifié de Tostevin et al., 2016)* 72
Figure 20 : *Principe de défloculation des particules argileuses par neutralisation du milieu aqueux.* 78
Figure 21 : *Principe de diffraction des minéraux* 79
Figure 22 : *Application du procédé de calcul du rapport smectite/illite, du pourcentage de feuillets d'illite au sein des I/S R0, du pourcentage de feuillets d'illite au sein des interstratifiés I/S R0* 82
Figure 23: *Microscope électonique à transmission de l'INRA de Dijon et grille en cuivre recouverte d'un film de carbone placé sur le support d'échantillon du MET.* 83
Figure 24 : *Schéma de synthèse du protocole de chimie du Nd* 85
Figure 25 : *Profils de concentrations des terres rares issus de différents tests d'attaque à l'acide acétique des carbonates des sédiments de Shahneshin, Gubbio – la Bottaccione, Site 146.* 86
Figure 26 : *Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant le tracé approximatif du courant Téthysien équatorial circulaire ainsi que l'emplacement des sites d'études (modifiée de Barrier et Vrielynck, 2007)* 97
Figure 27 : *Carte paléogéographique du domaine ouest-téthysien au Campanien inférieur (modifiée d'après Philip et Floquet, 2000) avec l'emplacement des sites d'études* 99
Figure 28 : *Lithostratigraphie du Crétacé supérieur en Tunisie (Kadri et al., 2015) et carte structurale du nord-est tunisien de Boutib et al. (2000)* 101
Figure 29 : *Synthèse des données actuelles sur la coupe d'El Kef – El Djebil* 103
Figure 30 : *Géologie de la structure de l'anticlinal du secteur de Gubbio (Lowrie et Alvarez, 1977) replacée sur une image satellite Google Earth* 105
Figure 31 : *Photos de terrain de Gubbio – la Bottaccione.* 106
Figure 32 : *Synthèse des données actuelles sur la coupe de Gubbio – la Bottaccione* 108
Figure 33 : *Géologie de la structure de l'anticlinal du secteur de Furlo replacée sur une image satellite Google Earth* .. 109
Figure 34 : *Photos de terrain de la coupe de Furlo – Upper Road* 110
Figure 35 : *Synthèse des données actuelles sur la coupe de Furlo – Upper Road* 111

Figure 36 : *Carte paléogéographique de la surface d'ennoiement maximum au Campanien inférieur dans le bassin de Paris (modifiée de Lasseur, 2007).* *113*
Figure 37 : *Synthèse actuelle des données lithologiques, biostratigraphiques (Robaszynski et al., 2000b) et minéralogiques (Deconinck et al., 2005) du forage de Poigny (701).* *115*
Figure 38 *: Coupe schématique Nord-Sud du bassin de Mons, présentant les sédiments mésozoïques et cénozoïques sur le socle paléozoïque(Yans et al., 2005).* *116*
Figure 39 : *Synthèse des données actuelles sur le forage Cbr-7 (Richard et al., 2005)* *117*
Figure 40 : *Synthèse des données actuelles sur le forage Stevns-2.* *119*
Figure 41 : *Synthèse des données actuelles sur le forage Adda-3* *120*
Figure 42 : *Environnement de dépôt simplifié du domaine Aquitain-Pyrénéen au Crétacé supérieur (modifiée de Laurent et al., 2001).* *121*
Figure 43 : *Schéma paléogéographique du bassin aquitain au passage Campanien-Maastrichtien (modifiée de Bilotte et al., 2001), carte géologique du secteur de Tercis-les-Bains replacée sur une photo Google Earth et coupe N-S de la structure diapirique de Tercis-les-Bains (modifiée de Rocher, 2001).* *122*
Figure 44 : *Synthèse des données actuelles de la coupe de Tercis-les-Bains.* *124*
Figure 45 : *Carte structurale simplifiée du secteur des Pyrénées, replacée sur un fond Google Earth.etprofil ECORD interprété par Puigdefabregas, 1982* *125*
Figure 46 : *Lithostratigraphie du bassin de Tremp (modifié de Simo, 1989) et scénario de l'évolution syn-sédimentaire du bassin de Tremp et des unités adjacentes au Campanien – Maastrichtien (d'après Oms et al., 2016).* *127*
Figure 47 : *Evolution paléogéographique des bassins des Pyrénées centrales sud, les bassins de Tremp et d'Àger pendant le Campanien supérieur et le Maastrichtien inférieur (modifiée de Villalba-Breva et Martín-Closas, 2013).* *164*
Figure 48 : *Photos de terrain de la coupe d'Obarra* *166*
Figure 49 : *Photos de terrain de la coupe d'Obarra* *167*
Figure 50 : *Photo de terrain de la coupe d'Obarra.* *168*
Figure 51 *: Photo de terrain de la coupe d'Obarra..* *169*
Figure 52 : *Photo de terrain de la coupe d'Obarra (slump « Pardinella »).* *170*
Figure 53 : *Photo de terrain de la coupe d'Obarra (formation « Marnes de Salas »).* *171*
Figure 54 : *Nannofossiles calcaires de la coupe d'Obarra (figure réalisée par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei).* *174*
Figure 55 : *Synthèse des résultats de minéralogie des argiles comparées aux données géochimiques de l'isotopie du carbone de la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne)* *176*
Figure 56 : *Diffractogrammes types de l'intervalle 1 de la coupe d'Obarra.* *178*
Figure 57 : *Diffractogrammes types de l'intervalle 2 de la coupe d'Obarra.* *179*
Figure 58 : *Diffractogrammes types de l'intervalle 3 de la coupe d'Obarra* *180*
Figure 59 : *Diffractogrammes types de l'intervalle 4 de la coupe d'Obarra.* *181*
Figure 60 : *Graphique représentant les valeurs isotopiques du carbone $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction des données isotopiques de l'oxygène $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ de la partie supérieure (500 – 950 m) de la coupe d'Obarra (▲) comparées aux données isotopiques de plusieurs sites d'étude dans le domaine téthysien au sud de 35°N.* *184*
Figure 61 : *Comparaison des données de minéralogie des argiles et d'isotopie du carbone des coupes d'Obarra et de Tercis-les-Bains* *186*
Figure 62 : *Diffractogramme enregistrant l'éventuelle présence de talc à 9,25 Å (411,6 m)* *189*
Figure 63 : *Quelques compositions de kérogène d'Obarra comparés à la classification des kérogènes de type I, II et III dans un diagramme IH/IO et dans un diagramme IH/T_{max}.* *190*
Figure 64 : *Proposition de modèle de formation du slump « Pardinella ».* *192*
Figure 65 : *Charte biostratigraphique des dinosaures du domaine Ibéro-Armoricain montrant l'intervalle du turnover fauniques au Maastrichtien (d'après Vila et al., 2016).* *195*
Figure 66 *: Modifications paléoenvironnementales induites par le climat et la tectonique comme facteurs responsables de l'évolution des faunes continentales dans le domaine Aquitaine-Provence au Campanien supérieur-Maastrichtien* *196*
Figure 67 : *Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant le tracé approximatif du « Tethyan Circumglobal Current » (TCC) ainsi que l'emplacement des sites d'études modifiée de (Barrier et Vrielynck, 2007).* *204*
Figure 68 : *Carte paléotectonique de la Téthys orientale au Campanien inférieur avec l'emplacement du site d'étude de la coupe de Shahneshin (bassin du Zagros, modifiée de Barrier et Vrielynck, 2007).* *206*
Figure 69 : *Carte structurale du domaine iranien de Homke et al. (2009) replacée sur une image satellite Google Earth, carte des environnements de dépôts du bassin du Zagros au Campanien supérieur (Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015, modifiée de Ziegler , 2001) et modèle de dépôts Campanien-Maastrichtien des membres calcaires bioturbés et fossilifères Lopha et Emam Hassan (modifiée de Zarei et Ghasemi-Nejad, 2015).* *207*
Figure 70 : *Scénario de l'évolution géodynamique lors de la collision entre les plaques eurasienne et arabe dans la partie Nord (modifié de Agard et al., 2005)* *210*

Figure 71 *: Synthèse des données actuelles sur la coupe de Shahneshin (communication personnelle de Razmjooei et al., soumis)* *212*
Figure 72 : *Inventaire des points d'ancrages utilisés pour tracer le modèle d'âge -1 de la coupe de Shahneshin* *214*
Figure 73 : *Inventaire des points d'ancrages utilisés pour tracer le modèle d'âge 2 de la coupe de Shahneshin* *216*
Figure 74 : *Diffractogrammes de la coupe de Shahneshin montrant la différence du pic à 14 Å, entre la partie inférieure (81 m) et supérieure (344,7 m) de la coupe.* *218*
Figure 75 : *Résultats mineralogiques et géochimiques de la coupe de Shahneshin.* *219*
Figure 76 : *Profils de concentrations de terres rares de terres rares de la fraction carbonatée et du résidu insoluble de la coupe de Shahneshin.* *222*
Figure 77 : *Profils de concentrations de terres rares des carbonates de Shahneshin comparés au profils de concentrations de terres rares d'eau de mer actuelle (James et al., 1995 ; Bau et al., 1997) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).* *228*
Figure 78 : *Profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble de Shahneshin sauf l'échantillon ShP E19, comparés aux profils de concentrations de terres rares de la fraction ferreuse et aux profils de concentrations de terres rares de la fraction argileuse de la formation de bauxite Dopolan, d'âge Campanien en Iran (Ellahi et al., 2016).* *229*
Figure 79 : *Localisation des ceintures d'ophiolites du Zagros, appartenant à la ceinture d'ophiolite du Crétacé supérieur de 3000 km de long, dans le sud-ouest de l'Asie entre Chypre et l'Oman (d'après Moghadam Shafaii et Stern, 2011).* *231*
Figure 80 : *Profils de concentrations de terres rares de la fraction insoluble de Shahneshin comparés aux profils de concentrations de terres rares des ophiolitiques de Kermanshah et des ophiolites de Haji-Abad (Moghadam Shafaii et Stern, 2011).* *233*
Figure 81 : *Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps de Shahneshin.* *235*
Figure 82 : *Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin replacée sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016)* *236*
Figure 83 : *Données de la minéralogie des argiles comparées aux isotopes du néodyme ainsi qu'aux isotopes carbone (Razmjooei et al., soumis) de la coupe de Shahneshin, replacées sur le modèle d'âge-1 établi à partir des âges absolus de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012)* *238*
Figure 84 : *Inventaire des points d'ancrage qui ont été utilisés pour tracer le modèle d'âge de la coupe de Gubbio – la Bottaccione* *240*
Figure 85 : *Profils de concentrations de terres rares de la fraction carbonatée de la coupe de Gubbio – la Bottaccione.* *241*
Figure 86 : *Résultats minéralogiques et géochimiques de la coupe de Gubbio – la Bottaccione.* *243*
Figure 87 : *Profils de concentrations de terres rares des carbonates de Gubbio comparés aux profils de concentration de terres rares d'eau de mer actuelle (James et al., 1995 ; Bau et al., 1997) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).* *245*
Figure 88 : *Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin et de Gubbio – la Bottaccione replacées sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016).* *247*
Figure 89 : *Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps de Gubbio.* *248*
Figure 90 : *Données de la minéralogie des argiles des sédiments de la coupe de Gubbio – la Bottaccione comparée aux isotopes du carbone, ainsi qu'aux isotopes du néodyme (cette étude), replacées sur le modèle d'âge établi à partir des âges absolus de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012).* *250*
Figure 91 : *Synthèse des données existantes du site DSDP 146 (Leg 15).* *253*
Figure 92 : *Inventaire des points d'ancrage qui ont permis de tracer le modèle d'âge du forage DSDP Site 146, bassin du Venezuela, mer des Caraïbes* *256*
Figure 93 : *Résultats minéralogiques et géochimiques du forage DSDP 146.* *259*
Figure 94 : *Photos prises au microscope électronique à transmission des minéraux composant la fraction argileuse du forage DSDP 146* *260*
Figure 95 : *Profils de concentrations de terres rares de la fraction carbonatée et du résidu insoluble du forage DSDP Site 146* *263*
Figure 96 : *Graphique représentant les valeurs du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction de celles du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ du forage DSDP 146 sur l'intervalle 740 à 514 mbsf.* *265*
Figure 97 : *Graphique représentant les valeurs du $\delta^{13}C_{(roche\ totale)}$ en fonction de celles du $\delta^{18}O_{(roche\ totale)}$ du site 146 comparées à quelques données de l'Atlantique Sud, de l'Atlantique Nord, ainsi que quelques sites de l'ouest de la Téthys pour le Campanien* *266*
Figure 98 : *Profils de concentrations de terres rares des carbonates et du résidu insoluble du site 146 comparés aux profils de concentration de terres rares d'eau de mer actuelle (James et al., 1995 ; Bau et al., 1997) et de carbonates authigéniques se formant à l'interface eau-sédiment (Tostevin et al., 2016).* *269*
Figure 99 : *Données d'isotopie du néodyme de Shahneshin, de Gubbio – la Bottaccione et du site 146 replacées sur la compilation des données océaniques de l'$\varepsilon_{Nd(t)}$ pour la période du Crétacé supérieur et du Paléogène (A) en Atlantique Nord, (B) en Atlantique Sud et (C) dans le Pacifique (d'après Moiroud et al., 2016)* *271*

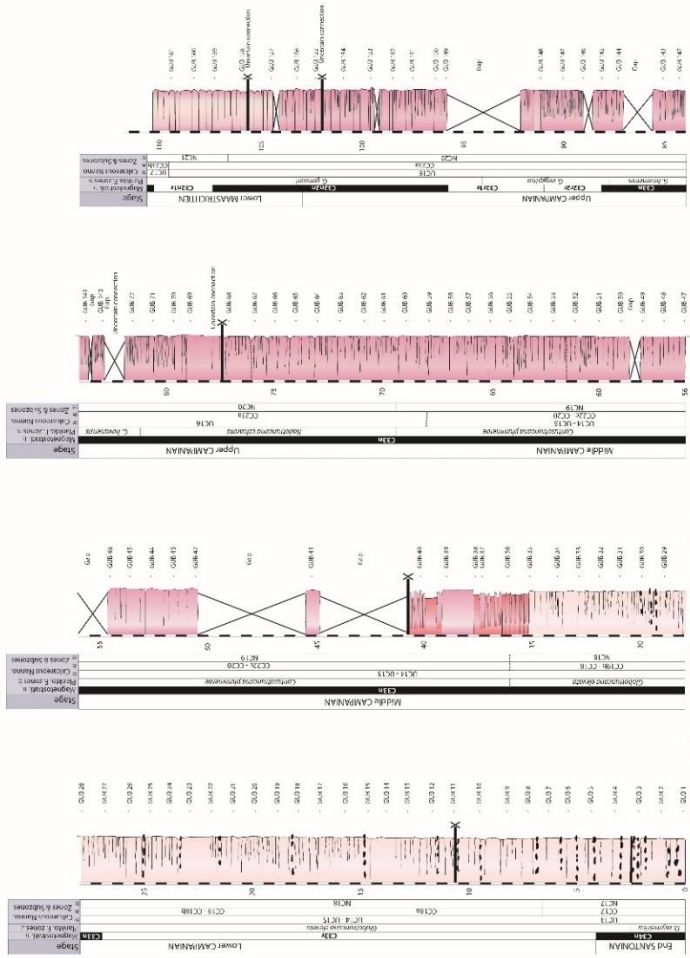
Figure 100 : *Diffractogramme de l'échantillon 39R 02W 99/100 et photo de l'intervalle de la carotte 146-39-2 (intervalle 70-110 cm)*..... *273*
Figure 101 : *Différence entre $\varepsilon_{Nd(t)}$ de l'eau et du résidu insoluble au cours du temps du site 146.*..... *274*
Figure 102 : *Données de la minéralogie des argiles des sédiments du forage DSDP 146 comparées aux isotopes du carbone, ainsi qu'aux isotopes du néodyme, replacées sur le modèle d'âge établi à partir des âges de la GTS 2012 (Gradstein et al., 2012).* *276*
Figure 103 : *Géodynamique de la Téthys occidentale au Campanien : mise en place d'une ceinture orogénique en zone humide favorisant la formation de bauxites (modifié de Bárdossy et Dercourt, 1990 ; Jolivet et al. 2016)* *282*
Figure 104 : *Dans le domaine téthysien ouest, les moteurs de l'altération des silicates au Campanien semblent être davantage la tectonique et le climat entre 35°N et 15°N que les influences eustatiques* *284*
Figure 105 : *Scénario paléoenvironnemental d'obduction au Campanien moyen dans le secteur du Zagros expliquant les résultats minéralogiques et géochimiques de la coupe de Shahneshin.* *287*
Figure 106 : *Scénarii courantologiques des masses d'eaux profondes du Campanien inférieur*..... *289*
Figure 107 : *Synthèse des processus mis en évidence dans ce manuscrit impliqués dans la régulation de la température Campanien.*..... *291*
Figure 108 : *Carte paléotectonique du Campanien inférieur montrant l'emplacement des sites d'étude dans le domaine atlantique-sud, des sites DSDP 364 (bassin d'Angola) et 511 (bassin des Falkland).* *293*
Figure 109 : *Reconstruction paléogéographique datée de -80 Ma du pôle sud (modifiée de Lawver et al., 1992)*..... *295*
Figure 110 : *Carte structurale schématique de l'ouest d'Amérique du Nord actuel (modifiée de Jackson et al., 2016), mettant en évidence les zones tectoniquement actives au Campanien (DeCelles, 2004).*..... *299*
Figure 111 : *Synthèse sur l'évolution de l'altération continentale de plusieurs grands domaines sédimentaires, puits de CO_2 au Campanien.*..... *300*

Table des tableaux

Tableau 1 : *Estimation des durées des magnétochrons issues de la littérature réalisées à partir de différents proxies.*..... *33*
Tableau 2 : *Temps de sédimentation nécessaire au prélèvement des différentes fractions* *78*
Tableau 3 : *Inventaire des principales espèces minérales identifiées sur les diffractogrammes de notre étude, et leur comportement au glycol et au chauffage.*..... *80*
Tableau 4 : *Comparaison des valeurs d'isotopies obtenues à Lyon et à Brest pour le $^{143}Nd/^{144}Nd$ et pour l'ε_{Nd} (0) des standards par rapport aux valeurs certifiées.* *90*
Tableau 5 : *Données issues de la pyrolyse de la matière organique sur la coupe d'Obarra (bassin de Tremp, Espagne)*.... *181*
Tableau 6 : *Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons de la coupe de Shahneshin* *220*
Tableau 7 : *Concentrations en terres rares (ppm) des fractions insolubles des échantillons de la coupe de Shahneshin.*... *221*
Tableau 8 : *Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons de la coupe de Gubbio – la Bottaccione.*..... *241*
Tableau 9 : *Inventaire des comptages de nannofossiles calcaires du site DSDP 146 permettant de définir des biozones à nannofossiles calcaires (bassin du Venezuela, figure réalisée par Nicolas Thibault et Mohammad Razmjooei).* *255*
Tableau 10 : *Concentrations en terres rares (ppm) des fractions carbonatées des échantillons du forage DSDP 146.* *262*
Tableau 11 : *Concentrations en terres rares (ppm) des résidus insolubles des échantillons du forage DSDP 146.* *262*

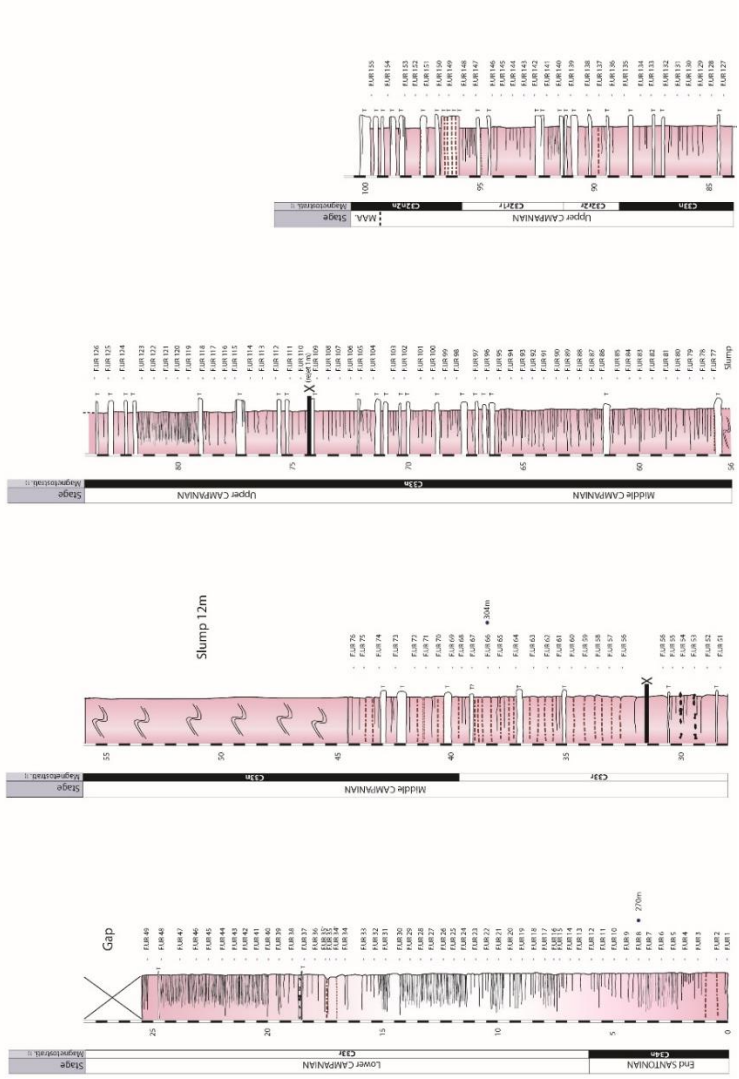
Annexes

Annexe 1



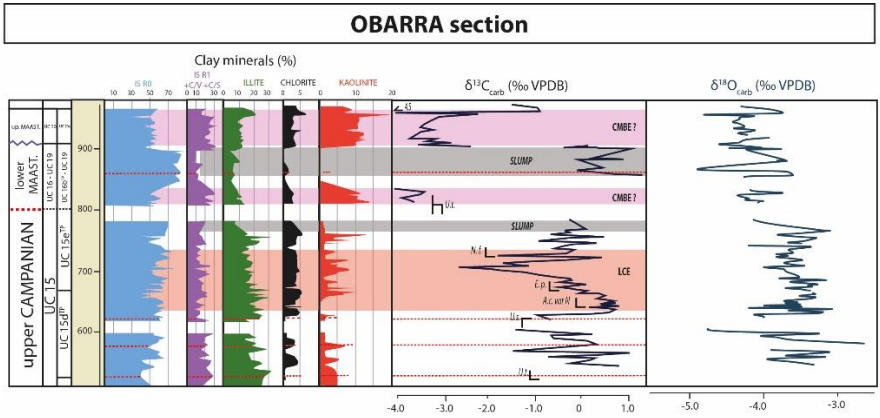
Lithostratigraphie et échantillonnage de la coupe de Gubbio – la Bottaccione pour l'étage du Campanien (bassin de Marches-Ombrie, Italie). Abréviations : *D. asymetrica = Dicarinella asymetrica ; G. havanensis = Globotruncanella havanensis ; G. aegyptica = Globotruncana aegyptica ; G. gansseri = Gansserina gansseri.* Références : 1) Alvarez et Lowrie (1984) ; 2) Coccioni et Premoli Silva, 2015 ; 3) Burnett, 1998 (codifié en BC et CC), 4) Sissingh, 1977 (codifié comme CC) ; 5) Roth (1978 (codifié en NP).

Annexe 2



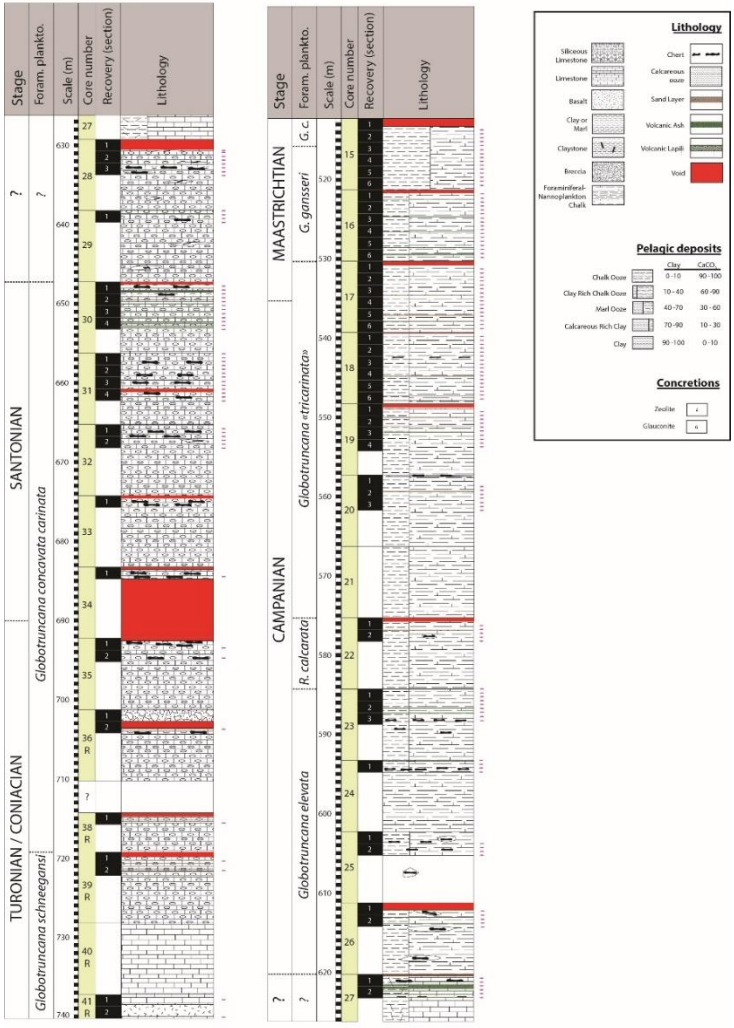
Lithostratigraphie et échantillonnage de la coupe de Furlo – Upper pour l'étage du Campanien (bassin de Marches-Ombrie, Italie).

Annexe 3



Evolution du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{18}O$ de la roche totale de la coupe d'Obarra.

Annexe 4



Lithostratigraphie et échantillonnage de l'intervalle d'étude du forage DSDP site 146 (Terence Edgar et al., 1973).

Annexe 5

Evolution of weathering and erosion in the South Atlantic during the Late Cretaceous

L. MARLOT[1], N. FRESLON[1], E. PUCÉAT[1,*], P. PELLENARD[1], M. GUIRAUD[1], N.R. THIBAULT[2], M. J. RAZMJOOEI[3], G. BAYON[3], E. CHENOT[1], J.F. DECONINCK[1], A.T. GOURLAN[4], C. BOUGEAULT

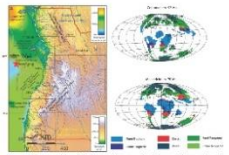
[1]UMR Biogéosciences, UBFC, 21000 Dijon, France (*correspondence: emmanuelle.puceat@u-bourgogne.fr); [2]Univ. Copenhagen, Øster Voldgade 10, DK-1350 København K, Denmark; [3]IFREMER, Unité de Recherche Geosciences Marines, F-29280 Plouzané, France; [4]ISTerre, Grenoble, France.

INTRODUCTION

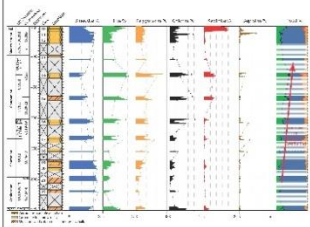
The Late Cretaceous period is marked by a long-term climatic cooling and by major geodynamic changes, with modifications of the pole of rotation for the opening of the Atlantic. The African continent underwent a major uplift event, that is most pronounced in its southern part. These geodynamic changes may have led to modifications in weathering and erosion rates, that may have initiated or enhanced the recorded long-term cooling through CO_2 drawdown linked to silicate weathering. In this study we aim to better constrain the changes in continental weathering and erosion linked to the uplift of South Africa, in order to clarify its possible link with the long-term climate evolution. We focused on DSDP site 364 in the Angola Basin, this site was located near an area of Africa that should have encountered a significant uplift.

GEOLOGICAL SETTING

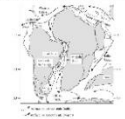
- DSDP 40 site 364 located in the Angola Basin
- African continent nearby characterized by elevated plateau (>1000m)
- surface of the plateau composed of Neoproterozoic quartzites (0.9Ga)
- plain below composed of Archean granitoids and gneiss (2.75Ga)
- climate models suggest a location at the limit between tropical and arid belts



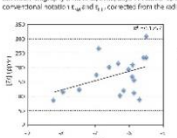
CLAY MINERAL ANALYSES



- increase in illite, chlorite, palygorskite and kaolinite proportions during the Santonian-Campanian interval.
- this concomitent increase in primary minerals (illite and chlorite) suggests an increase in mechanical weathering of crustal material.
- high proportions of palygorskite and rare kaolinite point to an arid climate during the formation of the analysed clays.
- broken palygorskite (see TEM picture) indicates a detrital origin of this mineral.
- clays deposited at site 364 may have been transported by northward longshore currents along the african coast from an arid area located south of Angola.

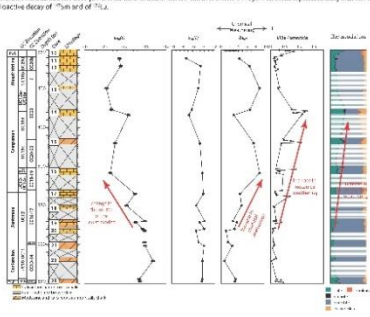


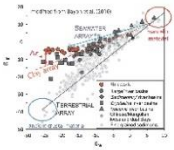
Nd AND Hf ISOTOPIC ANALYSES OF CLAY FRACTIONS



- no correlation between ε_{Hf} and concentrations in zirconium

=> suggests that the zircons have been effectively removed from the analyzed clay fraction, and do not impact the measured ε_{Hf} signal.



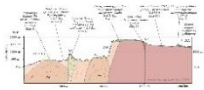


- departure from the Clay array is quantified as $\Delta\varepsilon_{Hf}$
- Lu-Hf and Sm-Nd isotope systems behave similary during magmatic processes but Lu and Hf are partitioned differently into each mineral phase forming rocks –> leads to minerals having similar ε_{Nd} but different ε_{Hf} signatures.
- easily weathered minerals have higher ε_{Hf} than minerals more resistant to weathering (Bayon et al., 2006)

–> $\Delta\varepsilon_{Hf}$ may thus be used to approach the intensity of silicate weathering (Bayon et al., 2006, 2009, 2016).

CHANGE IN THE SOURCE OF ERODED MATERIAL

- decrease in $\varepsilon_{Nd}(t)$ values during the Santonian-Campanian.
- could reflect a change in the source of the crustal material eroded, toward a more ancient, more unradiogenic crust.
- in agreement with the geological setting nearby : erosion of Neoproterozoic quartzites prior to erosion of Archean granitoids and gneiss laying below.



INCREASE IN MECHANICAL AND CHEMICAL WEATHERING

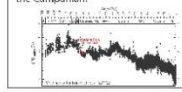
- evolution of clay mineral associations suggests an increase in mechanical weathering during the Santonian-Campanian
- no indice of concomittent increase in humidity (no increase in kaolinite proportions)
- concomitent increase in $\Delta\varepsilon_{Hf}$ suggests an increase of chemical weathering

–> mechanical break down of rocks may have favoured chemical weathering during this interval.

- concomittent change in the source of eroded material and increase in mechanical and chemical weathering points to a Santonian-Campanian age for the Late Cretaceous episode of south Africa surrection.

A LINK TO LATE CRETACEOUS COOLING?

If confirmed on other sites around Africa, this increase in silicate chemical weathering suggested by $\Delta\varepsilon_{Hf}$ may point to a role of the surrection of south Africa in the global cooling recorded during the Late Cretaceous, that accelerated during the Campanian.



Bayon et al. (2009). Tracing the weathering signature of organic-rich sedimentary inputs in river systems: An example from the Congo River. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(9), 2764–2780. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.009

Bayon et al. (2016). Hafnium and neodymium isotopes in seawater and sediments: The long and winding route from the continents to the ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 173, 384–396. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.033

Bayon et al. (2006). Tracing the weathering signature of organic-rich sedimentary inputs in river systems: An example from the Congo River. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(9), 2764–2780. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.009

Bayon et al. (2016). Hafnium and neodymium isotopes in seawater and sediments: The long and winding route from the continents to the ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 173, 384–396. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.033

Bayon et al. (2009). Tracing the weathering signature of organic-rich sedimentary inputs in river systems: An example from the Congo River. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(9), 2764–2780. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.009

Bayon et al. (2016). Hafnium and neodymium isotopes in seawater and sediments: The long and winding route from the continents to the ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 173, 384–396. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.033

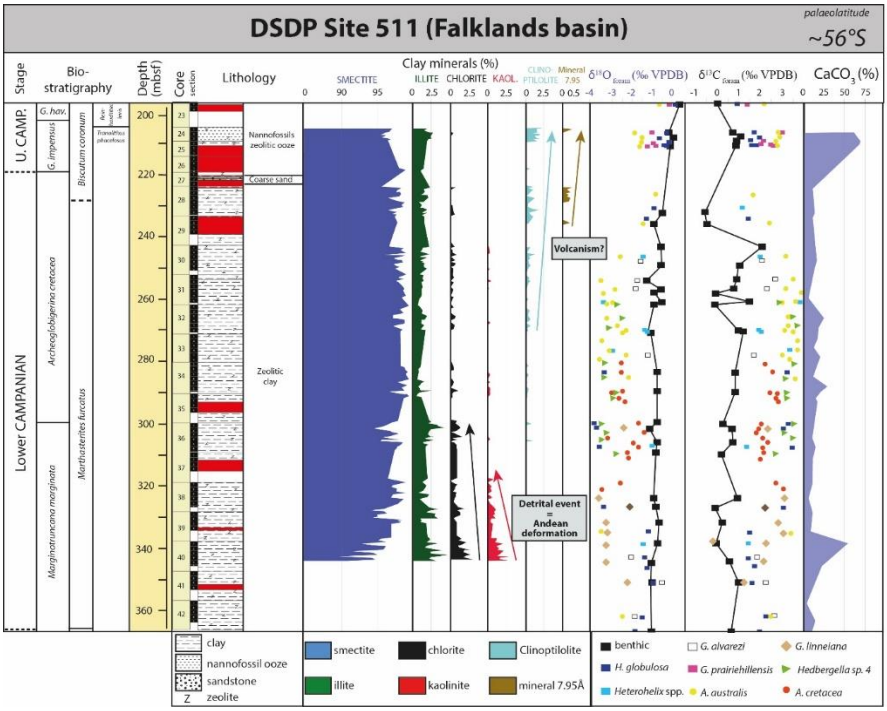
Annexe 6

Le bassin du plateau des Falkland se situe actuellement au sud-est des îles Malouines, dans l'Atlantique Sud. Jusqu'à l'ouverture de l'Atlantique Sud au Jurassique inférieur, le plateau des Falkland était connecté au continent africain (Marshall, 1994 ; Richards et al., 2013 ; Stone et al., 2016). Au Crétacé, le bassin du plateau des Falkland est complétement séparé de l'Afrique ; les sources d'apports potentielles qui alimentent ce bassin sont davantage l'Amérique du Sud et éventuellement quelques massifs émergeants mis en place le long de la marge convergente entre la plaque Malouine et l'Amérique du Sud (Kristoffersen et LaBrecque 1991 ; LaBrecque et Ghidella, 1997 ; Fig. a).

La mission DSDP Leg 71 s'est déroulée en 1980 et avait pour objectif d'étudier les séries Mésozoïque et Cénozoïque de l'Atlantique Sud. Plusieurs sites ont été forés (511-512-513-514) et celui que nous avons sélectionné pour cette étude est le forage du site 511 (51°00' S 47°58'W), dans le bassin du plateau des Falkland, en raison du large intervalle qu'il recouvre (Jurassique supérieur à l'Oligocène) et de son taux de récupération élevé (61 % d'enregistrement sur une profondeur totale de 632 m). L'intervalle sélectionné pour cette étude s'étend de 366 à 195 mbsf (511-42 à 511-23), soit d'âge Campanien d'après les données biostratigraphiques (Huber, 1992). Cet intervalle est exclusivement constitué d'argiles zéolitiques, excepté pour les boues calcaires à nannofossiles des carottes 551-24 et 511-23 ainsi qu'un niveau hautement perturbé sableux à la base de la carotte 511-27. Au Campanien supérieur, la paléolatitude du site 511 a été estimée à 56°S (Huber et al., 1995).

La séquence très argileuse de l'intervalle Albien – Campanien supérieur met en évidence de faibles profondeurs, favorable à la préservation de microfossiles. Une première biostratigraphie des nannofossiles calcaires et des foraminifères planctoniques établie pendant

la mission offshore (Wise, 1983 ; Wind et Wise, 1983 ; Krasheninnikov et Basov, 1983) a été révisée par Huber (1992) pour la partie Campanien.



Synthèse des données actuelles du site DSDP 511 sur l'intervalle d'étude : les nouvelles données de la minéralogie des argiles comparées aux données isotopiques de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques et planctoniques ainsi que la biostratigraphie proviennent de Huber et al. (1995). La transition Campanien-Maastrichtien était auparavant basée sur la transition entre les deux zones à nannofossiles R levis et T phacelosus (Wind et Wise, 1983) mais nous l'avons remise à jour à partir des données de la GTS 2016. Résultats minéralogiques du site 511 comparés aux données isotopiques des foraminifères.

Les données de minéralogie des argiles du site 511 sont largement dominées par des interstratifiés smectite/illite (plus de 90%). Ceux-ci sont associés à des traces d'illite, de chlorite et de kaolinite tout au long de l'intervalle d'étude, ainsi que de la clinoptilolite dans les carottes 511-30 à 511-23, traduisant un volcanisme intense (Robert et Maillot, 1983 ; Varenstsov et al., 1983 ; Richards et al., 2013). La diminution parallèle

d’illite, de chlorite et de la kaolinite des carottes 511-40 à 511-36 est en accord avec les observations basses résolution de Robert et Maillot (1983). Ces auteurs avaient identifié deux intervalles détritiques, de 511-57 à 511-50 (Albien-Turonien) et de 511-44 à 511-40 (Santonien-Campanien inférieur) qu’ils avaient interprétés comme la première phase de la déformation des Andes.

Title: Climatic and oceanographic changes during the Campanian – mineralogical and oceanographical approachs

Key words: Campanian, Late Cretaceous cooling, continental weathering, clay minerals, Tethyan Circumglobal Current, Nd isotopes

Abstract: The origin of the Late Cretaceous (~100 – 65 Ma) global cooling is not yet well understood. The evolution of sea surface and bottom temperatures shows an acceleration of the cooling during the Campanian stage (~84 Ma). The main goal of this study was to explore the processes driving this cooling, focusing on Campanian sediments from the Tethyan, Boreal and Atlantic realms.

The clay mineralogical assemblages of several (hemi)pelagic sites, selected along a S-N transect, from 5° to 45°N, reveal an increase in continental weathering during the Campanian, expressed by enhanced kaolinite inputs. The detrital input related to the uplift of new continental areas seems to evolve from south to north. This propagation is likely linked to the anticlockwise rotation of the African plate and the progressive closure to the Tethys Ocean. Enhanced continental weathering seems also linked to more hydrolysing conditions in the studied regions, resulting in bauxite development.

The Campanian stage was characterised by major palaeogeographic changes, such as the widening of south and north Atlantic oceans and the closure of the Tethyan realm. The motion of continental plates is likely responsible for a major reorganization of the oceanic currents. During the Late Cretaceous, the so called "Tethyan Circumglobal Current" (TCC) current flows latitudinally through the Tethyan Ocean to the Caribbean gateway, from east to west, and seems to intensify during the Campanian stage. Thus, we tried to reconstruct the evolution of the deep oceanic circulation within the TCC pathway during the Late Cretaceous, based on a geochemical approach using the neodymium (Nd) isotopes. The evolution of ε_{Nd} of local bottom water of three (hemi)pelagic sites located on the possible pathway of this current has been analysed on the carbonate fraction of the sediments : the Shahneshin section located at the main entrance of the Tethyan passage (Zagros basin, Iran), the Gubbio – la Bottaccione section located at the centre of the Tethys (Umbria – Marche basin, Italy) ocean and the DSDP site 146 located in the Caribbean gateway (Venezuela basin, Caribbean sea). The ε_{Nd} of the insoluble fraction of the sediments was analysed, in order to discuss of the role of local exchanges between water and sediments. The evolution of the deep water ε_{Nd} along with that of residue ε_{Nd} and clay mineralogical assemblages shows that geochemical and mineralogical signatures of Shahneshin and 146 sites are largely controlled by local processes (tectonic and volcanism), although an increased input of radiogenic Pacific waters may be detected at Shahneshin during the Campanian. The Gubbio site seems to be influenced by atlantic waters entering western Tethys, suggesting that the TCC did not reach the base of the water column at this site.

Titre : Changements climatiques et océanographiques au cours du Campanien – approche couplée minéralogique et géochimique

Mots clefs : Campanien, Refroidissement du Crétacé supérieur, altération continentale, minéraux argileux, courant circulaire téthysien, isotopes du néodyme

Résumé : Les causes du refroidissement climatique global qui caractérisent le Crétacé supérieur (~100 – 65 Ma) ne sont pas encore bien établies. L'évolution de la courbe des températures des eaux de fond et de surface des océans montre une accélération de ce refroidissement au cours du Campanien (~84 Ma), aussi l'objectif de ce travail était-il d'explorer les causes possibles de ce refroidissement en se focalisant sur l'étude des sédiments d'âge Campanien de divers bassins sédimentaires téthysiens, boréaux et atlantiques.

Le premier objectif fut de déterminer l'extension spatiale des changements de cortèges argileux dans la Téthys et le domaine boréal. La minéralogie des argiles de plusieurs sites (hémi)pélagiques, sélectionnés selon un transect N-S de 5 à 45° N, a révélé une intensification de l'altération continentale au Campanien, marquée notamment par des apports accrus de kaolinite. Au cours du temps, ces apports liés au soulèvement de nouveaux domaines continentaux semblent se propager du Sud au Nord. Cette propagation est très certainement gouvernée par le mouvement antihoraire de la plaque africaine et de son rapprochement progressif de la plaque européenne. L'intensification de l'altération continentale semble aussi s'accompagner de la mise en place d'une ceinture climatique plus humide à l'origine du développement des bauxites.

Le Campanien est également marqué par d'importantes modifications paléogéographiques, telles que l'élargissement de l'Atlantique Sud et Nord ainsi que la restriction du domaine téthysien. Le déplacement des masses continentales est probablement à l'origine d'une réorganisation majeure des courants océaniques. Dans le domaine téthysien, au Crétacé supérieur la courantologie est dominée par le « Tethyan Circumglobal Current » (TCC), courant latitudinal traversant l'océan téthysien et le passage des Caraïbes, d'est en ouest, qui semblerait s'intensifier au Campanien. Nous avons donc tenté de reconstituer l'évolution de la circulation profonde du TCC au cours du Crétacé supérieur, grâce une approche fondée sur les isotopes du néodyme (Nd). L'évolution de l'ε_{Nd} des eaux de fond locales de trois sites (hémi)pélagiques situés sur le trajet potentiel de ce courant a été analysé à partir de la fraction carbonatée des sédiments : la coupe de Shahneshin à l'entrée du corridor téthysien (bassin du Zagros, Iran), la coupe de Gubbio – la Bottaccione dans la Téthys centrale (bassin des Marches – Ombrie, Italie) et le forage DSDP Site 146 dans le passage des Caraïbes (bassin du Venezuela, mer des Caraïbes). L'ε_{Nd} de la fraction résiduelle des sédiments a également été déterminée, afin de discuter l'impact potentiel des échanges locaux eau-sédiments. L'évolution de l'ε_{Nd} des eaux de fond locales, couplée à la minéralogie des argiles et à celle de l'ε_{Nd} des résidus a révélé que les signatures minéralogiques et géochimiques des sites de Shahneshin et 146 semblent être affectées de façon significative par des processus locaux (tectonique, volcanisme). Une augmentation de l'écart entre l'ε_{Nd} de l'eau de fond locale et des résidus est cependant compatible avec des apports accrus d'eaux du Pacifique dans l'est de la Téthys au cours du Campanien. Le site de Gubbio semble quant à lui recevoir des apports d'eaux atlantiques en profondeur, suggérant que si le TCC est présent dans cette région, il n'atteint pas la base de la colonne d'eau au niveau de ce site.