



Mémoire présenté en vue de l'obtention de

l'Habilitation à Diriger des Recherches  
- Spécialité : Géosciences -

par

Armelle RIBOULLEAU  
Maitre de conférences, Université Lille1  
UMR 8217 Géosystèmes

---

# **LES RELATIONS ENTRE MATIÈRE ORGANIQUE SÉDIMENTAIRE ET PALÉOENVIRONNEMENT**

**De la sédimentologie à la géochimie organique moléculaire**

---

Soutenue le 5 décembre 2013

Devant le jury composé de :

François BAUDIN (Professeur, Université Paris VI).....Garant HDR  
Sylvie DERENNE (Directeur de Recherche, CNRS, Paris).....Rapporteur  
Philippe MARTINEZ (Mcf, Université Bordeaux 1).....Rapporteur  
Philippe SCHAEFFER (Directeur de Recherche, CNRS, Strasbourg).....Rapporteur  
Nicolas TRIBOVILLARD (Professeur, Université Lille1).....Examinateur

*À Nicolas et Claire, qui me supportent au quotidien.*

*À Olivier, sans qui je n'aurais probablement jamais  
trouvé le temps de me poser pour rédiger.*

---

## Sommaire

<b>Parcours scientifique.....</b>	<b>5</b>
<b>CV synthétique.....</b>	<b>11</b>
<b>I. Bilan des activités.....</b>	<b>15</b>
I.1. Publications et communications.....	17
I.1.a Articles.....	17
I.1.b Communications dans des colloques, congrès ou séminaires nationaux et internationaux.....	17
I.2. Coordination de projets de recherche et participation à des programmes scientifiques .....	18
I.3. Encadrement de la recherche.....	18
I.3.a Post-doctorant.....	18
I.3.b Doctorants .....	19
I.3.c Encadrements de DEA/Master2.....	19
I.3.d Encadrements de stage de laboratoire de maitrise/ Master 1 et licence.....	20
I.4. Activités d'enseignements.....	21
I.4.a Charge d'enseignement.....	21
I.4.b Responsabilités et implications pédagogiques : .....	22
I.5. Animation et management de la recherche.....	23
I.5.a Au sein du laboratoire.....	23
I.5.b Travaux d'expertise.....	23
I.5.c Autres activités collectives.....	24
I.6. Vulgarisation et diffusion de la culture scientifique.....	24
<b>II. Synthèse des travaux de recherche.....</b>	<b>25</b>
Introduction.....	27
II.1. Étude intégrée des sédiments du bassin de Cariaco au cours du dernier cycle climatique : facteurs influençant la diagenèse de la matière organique. ....	28
II.1.a Cadre général de l'étude.....	28
II.1.b Contexte scientifique et objectifs de l'étude.....	28
II.1.c Caractéristiques du bassin de Cariaco.....	29
II.1.d Matériel étudié.....	33
II.1.e Résultats obtenus.....	35
Synthèse Cariaco.....	51
II.2. La signature géochimique des végétaux terrestres au cours du Paléozoïque.....	52
II.2.a Cadre général de l'étude.....	52
II.2.b Contexte scientifique et objectifs de l'étude.....	52
II.2.c Matériel étudié.....	54
II.2.d Résultats obtenus.....	54
Synthèse biomarqueurs de plantes terrestres.....	58

---

<b>III. Programme de recherche.....</b>	<b>59</b>
III.1. Sulfuration de la matière organique.....	61
III.1.a Bassin de Cariaco.....	62
III.1.b Upwelling du Pérou.....	63
III.2. Signature géochimique des végétaux terrestres au cours du Paléozoïque.....	66
III.2.a Géochimie des microfossiles.....	66
III.2.b Géochimie des macrofossiles.....	69
III.2.c Modélisation de la diagenèse de plantes primitives actuelles.....	70
III.3. Francevillien du Gabon.....	72
<b>Références citées.....</b>	<b>77</b>
<b>ANNEXE A - Liste bibliographique complète.....</b>	<b>95</b>
<b>ANNEXE B – Corrélation lithostratigraphique des carottes ODP 1002.....</b>	<b>107</b>
<b>ANNEXE C - Publications.....</b>	<b>111</b>

## **Parcours scientifique**

## Hasard et soufre

Quand je considère mon parcours scientifique, celui-ci me semble d'une linéarité presque affligeante. De fait, il m'apparaît que m'être spécialisée en géochimie organique est la plus naturelle des choses étant donné mes goûts d'étudiante. Du plus loin que je me rappelle, j'ai toujours aimé ramasser des roches. Pourtant, ce n'est pas vers la géologie que je me suis tournée une fois mon bac en poche. Il faut dire que je redoutais les dissections de biologie qu'il m'aurait fallu effectuer si j'avais fait un DEUG B. C'est pourquoi forte d'un goût pour les mathématiques, mais surtout pour la chimie, j'ai effectué un DEUG A mention Physique-Chimie. En seconde année, j'ai obtenu 49/50 à l'examen de chimie organique ; ce fut un élément important dans mon choix de thèse. Une fois le DEUG acquis, je me voyais peu d'avenir en laborantine ou en professeur de physique-chimie. Me rappelant mes collectes de cailloux, je pris le « risque » de m'inscrire en Licence de géologie.

J'ai probablement eu une révélation pour la géochimie organique le jour où, en maîtrise, François Baudin nous a expliqué que la chimie de la matière organique de type III trouvée dans les sédiments continentaux résultait directement de la chimie de la molécule de lignine. Cela m'avait semblé formidable. Pourtant, ce n'est pas en géochimie organique que j'effectuai ma maîtrise et mon DEA, mais en géochimie isotopique, pour faire de la paléothermométrie sur des rostres de bélemnites provenant de la plate-forme russe.

Je dois mon sujet de thèse au hasard : sans financement mais désireuse de faire une thèse et de rester sur Paris, François Baudin m'a proposé de rester dans le Jurassique supérieur de la plate-forme russe et d'en étudier des niveaux de black-shales. L'approche méthodologique choisie, basée en particulier sur la pyrolyse de kérogènes était aussi l'occasion pour mon géologue de directeur de thèse de débiter une collaboration scientifique avec les chimistes du laboratoire de Claude Largeau, collaboration qui se poursuit encore aujourd'hui.

De 1997 à 2000, j'ai effectué ma thèse à l'université P. et M. Curie sous la direction de François Baudin et de Claude Largeau. Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'étude des mécanismes de sédimentation et de préservation de la matière organique dans les black shales du Jurassique de Russie. L'approche combinait l'observation de la matière organique en microfaciès et en palynofaciès et l'étude géochimique basée à la fois sur les caractéristiques géochimiques globales, l'analyse spectroscopique, et l'analyse moléculaire de détail par pyrolyse de kérogène. Mon travail de thèse fut l'occasion de me rendre compte de l'importance des approches multiples lorsqu'on aborde un objet d'étude. C'est au cours de ma thèse que je fis ma première rencontre avec la sulfuration naturelle. Ce processus qui est de longue date utilisé dans l'industrie pour fabriquer les pneumatiques et connu sous le nom de vulcanisation, se produit de façon naturelle dans certains sédiments et conduit à la formation de kérogènes aux propriétés particulières. Le « labo Largeau » a commencé à étudier des kérogènes soufrés en collaboration avec Nicolas Tribovillard (tiens !) dans le cadre de la thèse de Thierry Mongenot, puis a continué avec ma propre thèse et le travail de Mylène Aycard. L'intérêt pour ce processus de sulfuration éveillé au cours de ma thèse ne m'a jamais totalement quittée depuis.

La chance permit que je sois recrutée à Lille peu de temps après avoir débuté un contrat d'ATER à l'UPMC. Pendant la période entre ma soutenance et mon recrutement à

Lille, je fis des essais d'application de la pyrolyse TMAH off line à mes échantillons de thèse, essais qui furent peu concluants.

Dans les années qui ont suivi mon recrutement à l'université Lille1 en 2002, j'ai élargi mon champ de compétences. Au contact de Nicolas Tribovillard, j'ai pu m'initier aux subtilités de la géochimie inorganique et des éléments traces comme marqueurs des conditions de sédimentation et en particulier de l'état rédox du sédiment et de la colonne d'eau. Cette approche qui est complémentaire à l'approche organique m'a ainsi permis d'acquérir une batterie d'outils géochimiques afin de mieux caractériser les roches riches en matière organique. J'ai également élargi mon champ de compétence en géochimie organique moléculaire, en me tournant vers l'étude des biomarqueurs. Le matériel pour la géochimie moléculaire n'existait pas au sein du laboratoire, mais tout le nécessaire, dont un GC-MS quadrupole, était disponible dans l'équipe de Chimie Marine (C8, équipe qui a par la suite été rattachée à notre laboratoire), en collaboration avec Laurent Bodineau et Guy Thoumelin. Les appareils étaient cependant vieillissants, de plus, il m'est rapidement apparu que les exigences des chimistes diffèrent de celles des géologues, et pour divers raisons, mon accès aux machines du C8 s'est petit à petit restreint. Au fil du temps, plusieurs collaborations ont été lancées avec les membres du laboratoire pour analyser les biomarqueurs de différents sédiments et roches sédimentaires, plus ou moins couronnées de succès. J'ai ainsi été impliquée dans le projet Eclipse « Frasnien-Famennien » piloté par Olivier Averbuch. Les roches étudiées étaient hélas trop matures et aucun résultat géochimique moléculaire concluant n'a pu être obtenu sur les échantillons de la thèse de Laurent Riquier, comme l'a démontré le DEA de Vincent Lefebvre. Dans ce projet, bien que co-auteur de plusieurs articles, il me semble que mon mérite fut principalement pour la partie terrain de « conduire la voiture ».

En 2003, j'ai eu la chance de me voir confier un encadrement de thèse sur l'étude de la matière organique dans des phosphorites du Negev. Cette thématique permettait de développer l'utilisation des biomarqueurs en complément de l'étude du kérogène. De nombreuses données ont été acquises lors des trois années de thèse, cependant Isabelle Franquin a trouvé un travail avant la fin de sa thèse et n'a jamais rien rédigé sur ses résultats.

Des résultats satisfaisants en géochimie moléculaire ont néanmoins commencé à être acquis en 2003 dans le cadre d'une collaboration avec Johann Schnyder (UPMC).

2003 fut aussi l'année où j'ai participé à une mission à bord du *Marion Dufresne* (campagne PICASSO). Bien qu'arrivée tardivement sur cette campagne, ma motivation pour embarquer fut forte. Outre l'expérience formidable que constitue une mission de carottage océanique, mon intérêt pour cette mission fut la perspective de pouvoir revenir à l'étude du processus de sulfuration naturelle en récupérant du sédiment du bassin de Cariaco. En effet, ce bassin situé au large du Venezuela est le second bassin anoxique au monde après la Mer Noire, et il réunit *a priori* toutes les conditions pour que se déroule dans ses sédiments le processus de sulfuration naturelle. Après avoir étudié des roches Jurassiques où l'on ne pouvait observer que le résultat de la sulfuration, il me semblait qu'une meilleure compréhension du processus de sulfuration devait passer par une étude de sédiments récents où le processus est en train de se dérouler. Je revins de cette campagne avec « ma » carotte (MD03-2625E), ce qui marqua le début de mes travaux dans ce bassin. Dans le cadre de ces travaux à Cariaco, j'ai dû mettre au point un protocole de préparation de la matière organique insoluble (kérogène) permettant d'éviter la formation d'artefacts. Ces travaux ont

été financés de 2006 à 2008 dans le cadre d'un projet INSU LEFE et se sont poursuivis avec la thèse de Melesio Quijada.

Au cours de ces années, le bon vieux quadrupole du bâtiment C8 a rendu l'âme et a été remplacé par une trappe ionique, inadaptée pour l'étude des biomarqueurs. J'ai donc traversé une longue période sans appareil de géochimie moléculaire à disposition, au cours de laquelle j'ai pu développer d'autres aspects : granulométrie, analyse des minéraux argileux, géochimie « détritique »... L'aspect organique n'était pas pour autant négligé : l'acquisition d'un analyseur élémentaire CHNSO m'a permis de travailler avec la géochimie globale de la matière organique, ce qui a donné des résultats intéressants dans le cadre de collaborations avec Eric Armynot du Châtelet. J'ai aussi tenté d'employer des méthodes colorimétriques pour l'analyse des sucres et acides aminés, ce qui a demandé un long temps de mise au point pour donner des résultats peu fiables...

La collaboration avec Marco Vecoli a été l'occasion d'obtenir à nouveaux des résultats en géochimie organique. Ceux-ci ont été obtenus dans le cadre de la thèse de Maria-Fernanda Romero Sarmiento qui portait sur l'étude de biomarqueurs de végétaux terrestres au Silurien-Carbonifère. A vrai dire, ces résultats n'auraient jamais pu exister si nous n'avions pas bénéficié de l'aide salutaire de Gerard Versteegh (Bremen) qui nous a donné accès à son GC-MS. La collaboration ne fut cependant pas purement analytique, et bien que plus familier des sédiments tertiaires à quaternaires, la contribution de Gerard et de sa culture de biologiste/botaniste nous a beaucoup apporté.

En 2008 a débuté une collaboration avec Abderrazak el Albani (Université de Poitiers) sur l'étude de la MO paléoprotérozoïque du Gabon. Bien qu'ayant subi un assez faible enfouissement, la MO âgée de 2,1 milliards d'années s'est révélée trop altérée pour permettre une étude moléculaire par les méthodes simples. Dans le cadre de cette thématique, je me suis intéressée à l'apport potentiel du TOF-SIMS, appareil dont l'utilisation en géosciences et en géochimie organique est actuellement en plein développement (collaboration Nicolas Nuns, UCCS, Lille1). Après de très nombreuses analyses et beaucoup de temps passé à comprendre les spectres obtenus, les résultats se sont montrés décevants. Malgré ces échecs, la collaboration sur le Paléoprotérozoïque du Gabon s'est poursuivie, entre autres pour l'étude de la pyrite constituant les fossiles découverts dans ces sédiments. Je reste ainsi toujours à étudier du soufre...

Après un peu plus de 11 ans, si je devais me qualifier, je dirais que je suis une spécialiste en géochimie sédimentaire avec une forte coloration organique et moléculaire. Au cours des années, mes compétences en géochimie inorganique se sont développées au dépend de ma spécialisation en géochimie moléculaire, de sorte qu'actuellement ma coloration « organique » et surtout « moléculaire » me semble un peu trop pâle à mon goût. Je ne regrette pas de m'être investie dans l'application de nouvelles techniques pour élargir mon spectre analytique, même si ça a été avec des succès mitigés. Bien souvent, néanmoins, je formule le souhait de me « recentrer sur la molécule ». Outre le fait de revenir à ma discipline de base et me permettre de me sentir à nouveau spécialiste de quelque chose, de manière plus terre à terre et comptable, cette focalisation me permettrait de gagner en « efficacité » auprès des évaluateurs : élargir ses compétences en apprenant de nouvelles techniques ou en abordant de nouveaux domaines est fascinant mais la phase d'apprentissage permet rarement d'être mise en valeur sous forme de publications...

Le CRCT qui vient de m'être accordé et un nouvel accès à un GC-MS quadrupôle au sein du laboratoire PC2A (C11) devrait permettre ce « retour à la molécule ».

Ce mémoire s'articule en trois parties :

Dans la première partie, un bilan de l'ensemble de mes activités est présenté. Celui-ci se décline en (1) production scientifique, (2) participation à des projets de recherche, (3) encadrement d'étudiants, (4) enseignement, (5) animation de la recherche et tâches collectives, et (6) actions pour la vulgarisation scientifique.

La seconde partie présente les résultats obtenus dans le cadre des deux principaux thèmes de recherche qui m'ont occupée ces dernières années. L'un est l'étude intégrée des sédiments du bassin de Cariaco. Le second est la recherche de biomarqueurs et plus généralement l'étude de la signature géochimique des végétaux supérieurs dans les roches du Paléozoïque.

La troisième partie présente quelques voies de recherches que je souhaite explorer pour les années à venir.

En annexe A figure la liste complète de ma production scientifique : publications, chapitres d'ouvrages, articles de vulgarisation et présentations dans des congrès et séminaires.

En annexe B est présentée une corrélation lithostratigraphique des carottes ODP 1002C, D et E.

L'annexe C donne un fac-similé de la première page d'une sélection de publications.

Le CD en fin de mémoire rassemble l'ensemble de mes publications.

*Pour conclure cet avant-propos, je souhaite ici remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin dans mes activités de recherche ou d'enseignement.*

*Je salue les membres du SN5 que je côtoie au quotidien pour leur sourire, bonne humeur, disponibilité...*

*Enfin je salue les étudiants, sans qui la recherche progresserait bien plus lentement et sans qui les labos seraient parfois bien moroses.*

## **CV synthétique**

**Armelle Riboulleau,**

Née le 4 janvier 1975 à Courbevoie (Hauts de Seine),  
Mariée, 2 enfants

**Fonction :** Maître de Conférences de classe normale.

**Établissement d'affectation :** Université Lille1, UFR des sciences de la Terre, Bâtiment SN5,  
59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX

**Section de rattachement :** 36 depuis le 01/09/2012 (avant en section 35)

---

**Diplômes**

---

**2000 :** Thèse de doctorat, université Paris 6.

Titre de la thèse : *Géochimie des black shales du Jurassique supérieur de la plate-forme russe. Processus de sédimentation et de préservation de la matière organique.*  
Dir : François BAUDIN (Paris 6) et Claude LARGEAU (ENSCP).

**1997 :** DEA méthodes quantitatives et modélisation des bassins sédimentaires, université Paris 6. *Mention B.*

Titre du mémoire : *Variations climatiques au cours du Jurassique supérieur sur la plate-forme russe. Analyses isotopiques de rostrés de bélemnites*

**1996 :** Maîtrise de géologie fondamentale et appliquée. Université Paris 6.  
*Mention AB.*

Titre du mémoire : *Variations climatiques au cours du Jurassique supérieur sur la plate-forme russe. Analyses isotopiques de rostrés de bélemnites*

**1995 :** Licence de géologie fondamentale et appliquée. Université Paris 6.  
*Mention AB.*

**1994 :** DEUG A spécialité chimie. Université Paris 6.  
*Mention TB.*

---

**Parcours professionnel**

---

**Depuis Février 2002 :** Maître de conférences, Université Lille1

**Septembre 2001 – Janvier 2002 :** ATER, Université Paris 6

**Octobre 1999 – Juin 2001 :** préparateur des TP de géologie, Université Paris 6

**Octobre 1997 – Mai 1998** : Vacataire à l'inventaire des collections de géologie, Muséum national d'histoire naturelle, Paris

### **Domaines d'expertise**

---

- Géochimie organique globale : analyse élémentaire, pyrolyse Rock Eval, isotopie du carbone ( $^{13}\text{C}$ ).
- Spectroscopie de la matière organique : IRTF, RMN  $^{13}\text{C}$ , XANES
- Géochimie organique moléculaire : pyrolyses de kérogène, extraction organique, fractionnement des extraits, GC-MS.
- Observation microscopique de la MO : palynofaciès, microscopie électronique à transmission sur section ultrafine
- Géochimie inorganique : métaux traces et isotopie  $^{34}\text{S}$ .

## **I. Bilan des activités**

## ***1.1. Publications et communications***

### *1.1.a Articles*

Un bilan synthétique est donné ci-dessous. La liste complète des publications est donnée en fin de mémoire en annexe A.

H index (ISI) : 15 (20/09/2013)

Nombre de citations (ISI) : 741 (20/09/2013)

	1er auteur*	2ème auteur ou plus	Total Bibliométrie
A+	10 (+ 1 soumis)	26	36
A		2	2
B		1	1
C			
D	3		3
E		1	1
Total	13	29	42

*Publications de rang A+ : Articles à Comité de lecture référencé dans ISI Web of Knowledge*

*Publications de rang A : Articles à Comité de lecture non référencé dans ISI Web of Knowledge*

*Publications de rang B : Proceedings à Comité de Lecture*

*Publications de rang C : Articles dans des revues sans Comité de Lecture*

*Publications de rang D : Article de Vulgarisation Scientifique*

*Publications de rang E : Ouvrage collectif de Vulgarisation Scientifique*

*\* : ou deuxième auteur derrière doctorant ou post-doctorant encadré*

### *1.1.b Communications dans des colloques, congrès ou séminaires nationaux et internationaux*

Un bilan synthétique est donné ci-dessous. La liste complète des communications est donnée en fin de mémoire en annexe A.

	1er auteur* - Oral	1er auteur* - Poster	2ème auteur ou plus	Total
Congrès & symposiums	6	23	20	49
Séminaires & ateliers	2	0	7	9

*\* ou deuxième auteur derrière doctorant ou post-doctorant encadré*

## ***1.2. Coordination de projets de recherche et participation à des programmes scientifiques***

**2001-2003: Programme ECLIPSE** « Impact d'une orogénèse sur le climat et la biosphère : la chaîne acado-ligérienne (380-360 Ma) et les événements globaux de la limite Frasnien -Famennien ». Coord. Olivier Averbuch.

Rôle : **participante**

**2004-2006 : Programme LEFE**, « Enfouissement organique dans le bassin de Cariaco : contrôles climatique et diagénétique ».

Rôle : **coordinatrice du projet**

**2006-2007 : Programme ECLIPSE II** « Le processus de terrestrialisation: modélisation des interactions complexes à l'interface biosphère – géosphère ». Coord. Marco Vecoli.

Rôle : **participante**

**2009 : Programme Intervie** « The terrestrialization process: modelling complex interactions at the biosphere-geosphere interface ». Coord. Marco Vecoli.

Rôle : **participante**

**2011 - 2014 : ANR** « Perspectives globales sur le processus de Terrestrialisation ».Coord. Marco Vecoli.

Rôle : **coordinatrice de la tâche 4** « Geochemical and biomarker analyses of marine microfossils and organic matter and land plant micro- and macro- fossils. »

**2013 : Programme Intervie** « Signature moléculaire des premières plantes terrestres ». Coord. Marco Vecoli.

Rôle : **coordinatrice**

**2013 : Programme Intervie** « Signification et origine (indigène ?) des marqueurs moléculaires dans les roches anciennes : développement de la microanalyse ToF-SIMS ».

Coord. Kevin Lepot.

Rôle : **participante**

**2013 : BQR Lille1** « Les plus anciennes formes du vivant : étude moléculaire à micro/nano-échelle des microorganismes fossiles ». Coord. Kevin Lepot.

Rôle : **participante**

## ***1.3. Encadrement de la recherche***

### ***1.3.a Post-doctorant***

**Depuis juin 2012** : encadrement du travail de post-doctorat de Melesio Quijada (Financement ANR Terres). Projet : étude de la signature géochimique des palynomorphes de végétaux terrestres du début du Paléozoïque.

### I.3.b Doctorants

#### Encadrements à 50% ou plus

**2008-2012 : Melesio Quijada (80%)** (Financement Fundayacucho, directeur N. Tribovillard). Titre de la thèse : *Diagenèse organique dans un bassin euxinique, le bassin de Cariaco depuis 130 ka*. Octobre 2008 - Mai 2012.

**2007-2010 : Maria Fernanda Romero-Sarmiento (60%)** (Financement Alβan, directeur M. Vecoli). Titre de la thèse : *Apports des biomarqueurs moléculaires à la connaissance du développement des plantes terrestres au cours du Paléozoïque*. Octobre 2007 – Juillet 2010.

**2002-2005 : Isabelle Franquin (70%)** (Allocataire ministère, directeur N. Tribovillard). Titre de la thèse : *Diagenèse organique et phosphogénèse en milieu marin. Impact sur le cycle du carbone*. Octobre 2002 – Mai 2005. Thèse non soutenue.

#### Encadrement partiel de thèses (15% maximum)

**2006-2009 : Jean-Carlos Montero-Serrano (10%)** (Financement Alβan, directeur N. Tribovillard). Titre de la thèse : *Sedimentary and paleoclimate dynamics of the Gulf of Mexico during the last glacial cycle, Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin)*. Soutenue le 20-11-2009

**2005-2009 : Vincent Lefebvre (10%)** (Allocataire ministère, directeur T. Servais). Titre de la thèse : *Modélisation numérique du cycle du carbone et des cycles biogéochimiques : application aux perturbations climatiques de l'Ordovicien terminal, du Dévonien terminal et du Miocène moyen*. Soutenue le 03-07-2009.

### I.3.c Encadrements de DEA/Master2

**2007-2008 : Melesio Quijada (M2 univ. Lille1)**. Étude de la diagenèse de la matière organique dans le bassin de Cariaco par une méthode d'analyse libre d'artefacts.

**2006-2007 : Sutieng Ho (M2 univ. Lille1)**. Évolution de l'upwelling du Vietnam en Mer de Chine depuis 85 ka. Étude sédimentologique en relation avec la mousson du Sud-Est asiatique. (Co-encadrement avec Viviane Bout)

**2005-2006 : Jean-Carlos Montero-Serrano (Master UCV, Caracas, Venezuela)**. Geoquímica orgánica de la formación Pedregoso (Mioceno temprano), cuenca central de Falcón, noroeste de Venezuela. (co-encadrement Manuel Martinez (UCV) et

Nicolas Tribovillard)

**2005-2006** : **Kevin Hornez** (M2 univ. Lille1). Variations paléoclimatiques Holocènes dans le bassin de Cariaco (Venezuela) par une étude sédimentologique et spectrocolorimétrique.

**2004-2005** : **Vincent Lefebvre** (M2 univ. Lille1). Étude des biomarqueurs de la limite Frasnien-Famennien à La Serre (Montagne Noire, France).

**2002-2003** : **Isabelle Franquin** (DEA Dynamique des environnements sédimentaires, univ. Lille1) Étude géochimique de la matière organique d'un échantillon de phosphorite d'Israël (Crétacé supérieur). Organismes sources et modes de préservation.

### *1.3.d Encadrements de stage de laboratoire de maîtrise/ Master 1 et licence*

**2011-2012** : **Édouard Coupé** (L3 univ. Lille1) Étude du stade isotopique 5 dans les sédiments du bassin de Cariaco.

**2010-2011** : **Soufiane Ben Soussan** (L3 univ. Lille1) Étude de la fraction détritique dans les sédiments interglaciaires du bassin de Cariaco.

**2010-2011** : **Jiani Wang** (L3 univ. Lille1) Analyse des molécules organiques dans divers sédiments.

**2006-2007** : **Fakhri Jendli** (M1 univ. Lille1) Étude des biomarqueurs dans les argiles noires du Silurien d'un sondage en Tunisie (SEREPT).

**2006-2007** : **Guillaume Villemagne** (L3 univ. Lille1) Étude granulométrique de prélèvements superficiels de l'estuaire de la Canche et essais de protocoles de préparation d'échantillons pour la granulométrie laser. (Co-encadrement avec Alain Trentesaux)

**2005-2006** : **Brice Tonda** (M1 univ. Lille1) Étude de la matière organique au cours de la diagenèse dans les sédiments du bassin de Cariaco (Venezuela). Cas des échantillons de la carotte 1002D.

**2004-2005** : **Ludovic Bones** (M1 univ. Lille1) Étude sédimentologique de la carotte MD03-2625 du bassin de Cariaco au Venezuela.

**2004-2005** : **Kévin Hornez** (M1 univ. Lille1) Variations paléoclimatiques dans le bassin de Cariaco : étude des argiles.

**2003-2004** : **Amar Saidj** (M1 univ. Lille1) Étude sédimentologique de la carotte MD03-2625 - Granulométrie et observation de frottis de sédiment

**2003-2004 : Vincent Lefebvre (M1 univ. Lille1) Étude des biomarqueurs dans des sédiments d'âge Crétacé de la coupe de Durlston Bay, Grande Bretagne.**

#### ***1.4. Activités d'enseignements***

##### *1.4.a Charge d'enseignement*

Depuis mon recrutement, ma charge annuelle d'enseignement a oscillé entre 190 et 240 heures équivalent TD, correspondant principalement à de l'enseignement au sens strict sous forme de cours, TD, TP et enseignement sur le terrain, mais également à des tâches d'accompagnement des étudiants (tutorat, encadrement en laboratoire).

Tableau bilan (en eq TD avec C = 1,5TD, TD=TP) :

	1er Cycle	2ème cycle	Autres taches *	<b>Total</b>
2001-2002	183	47		<b>230</b>
2002-2003	118,5	72,5		<b>191</b>
2003-2004	66	115,5	8	<b>189,5</b>
2004-2005	114	64	9	<b>187</b>
2005-2006	142	81,5	6	<b>229,5</b>
2006-2007	176	38,5	11	<b>225,5</b>
2007-2008	173	56,5	2,5	<b>232</b>
2008-2009**	101	16.5		<b>117,5</b>
2009-2010	129	44.5	7	<b>180,5</b>
2010-2011	160	64	15.5	<b>239,5</b>
2011-2012	164	58.5	10	<b>232,5</b>
2012-2013	Arrêt de travail - congé maternité			

\* tutorat, encadrement d'étudiants et autres activités pédagogiques hors enseignement

\*\* décharge d'un ½ service pour congé maternité

#### ***Enseignements disciplinaires***

Première année : géologie générale (DEUG de géographie), sédimentologie, reconnaissance et nomenclature des roches sédimentaires (Cours, TP/TD - module « Sédiments et évolution de la Vie »)

Deuxième année : pétrographie des roches sédimentaires, diagenèse minérale et organique (Cours, TP/TD - module « Pétrologie : de la diagenèse au métamorphisme »)

Troisième année licence générale : Cartographie en terrain sédimentaire. Camp de terrain de 10 jours dans le Jura.

Licence Professionnelle GEOSSOL : Origine des différents types de roches, reconnaissance des roches magmatiques, sédimentaires et métamorphiques les plus courantes (Cours-TP, module « introduction à la géologie »)

Master 1 :

- Méthodes d'études de la matière organique : géochimie globale, pyrolyse Rock-Eval, palynologie et intérêts de chacune de ces méthodes (Cours, TD, TP - Module « Sédimentologie et Stratigraphie Séquentielle »).

- Introduction à la stratigraphie séquentielle : notions de séquence et de découpage séquentiel, d'espace disponible et de « stacking pattern », modèle d'EXXON (Cours TD-Module « Sédimentologie et Stratigraphie Séquentielle »)

- Climatologie et paléoclimatologie : mécanismes de variation naturelle du climat à différentes échelles de temps, outils paléoclimatiques : minéraux argileux, palynologie, isotopie (module « Océanologie et climatologie » de master Géologie et master « formation des enseignants »)

Master 2 : géochimie organique moléculaire, isotopie du  $^{13}\text{C}$

### ***Enseignements non disciplinaires***

Depuis 3 ans, je me suis également investie dans des enseignements non disciplinaires obligatoires pour les étudiants de licence. Ces enseignements (module « Projet personnel et professionnel de l'étudiant » ou 3PE) visent à accompagner les étudiants dans le but d'améliorer leur réussite tant au cours de leurs études que lors de leurs recherches de stage, job étudiant, emploi, etc.

Première année (3PE2) : analyse de documents statistiques sur le devenir des étudiants (taux de réussite, taux d'emploi, taux de poursuite d'études, premiers salaires, etc.), travail personnel de réflexion et d'investigation sur le choix d'études.

Deuxième année (3PE3) : travail sur le CV, la lettre de motivation et l'adéquation entre les deux.

### ***1.4.b Responsabilités et implications pédagogiques :***

**Depuis 2004**, responsable des modules « Pétrologie : diagenèse et métamorphisme » de deuxième année de Licence et « Océanologie et climatologie » de master « Géosciences et environnement » : distribution des groupes de TP/TD, gestion du planning des différents intervenants, centralisation des notes, participation aux jurys de fin de semestre.

**Depuis 2011**, responsable du module de « Climatologie et paléoclimatologie » du master « métiers de l'enseignement ».

**Depuis mon recrutement**, participation régulière aux jurys de soutenance : licence générale et licence professionnelle GEOSSOL, master 1 et master 2.

**Depuis 2010** : Correspondante RLU (relations-Lycée-Université) pour l'UFR des sciences de la Terre. Coordination de journées d'accueil de lycéens de 1<sup>ère</sup> et T<sup>ale</sup> venant vivre une « journée type » à l'université (Journée d'immersion. 1 en 2010-2011, 2 en 2011-2012).

**Depuis 2006** : membre de la commission pédagogique de l'UFR des Sciences de la Terre.

## ***1.5. Animation et management de la recherche***

### ***1.5.a Au sein du laboratoire***

Depuis mon recrutement, j'ai œuvré pour que le laboratoire s'équipe des moyens de base pour la géochimie organique et l'étude de la matière organique.

**2003** : Mise en place d'un mécanisme de Pyrolyse *off-line* de la MO sédimentaire, permettant d'analyser la structure du kérogène (Crédits PBDS).

**2004** : Acquisition d'un évaporateur rotatif (Crédits PBDS).

**2008** : Responsable du dossier technique d'acquisition d'un analyseur élémentaire CHNSO (Crédits Géosystèmes).

### ***1.5.b Travaux d'expertise***

**Depuis 2013** : Rapporteur de la thèse de Azdine Ravin (UPMC)

**Depuis 2011** : Participation à deux comités de mi-thèse de l'UPMC (Azdine Ravin et Sylvain Garel)

**2010** : expertise pour l'attribution du prix Van Straelen (SGF)

**Depuis 2006** : Expertise de projets de recherche auprès de différents organismes (Israelian Science foundation, INSU, l'université P&M Curie).

**Depuis 2002** : Review de 20 articles pour des revues scientifiques internationales : *Organic Geochemistry*, *Palaeo*<sup>3</sup>, *Basin Research*, *Fuel*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Gondwana Research*...

### *1.5.c Autres activités collectives*

**2010-2012** : gestionnaire du planning des conférences du laboratoire.

**2009-2011** : Animatrice du vivier des collèves B section 35-36 de l'USTL.

**2004 - 2009** : Membre de la CSE section 35-36 de l'USTL puis

**Depuis 2009** : membre du vivier collève B section 35-36 de l'USTL

**Depuis 2004** j'ai participé à 3 CSE/comités de sélection pour l'USTL, 2 pour l'UPMC (Slah Boulila, Frank Lartaud) et 1 pour l'université Lyon 1 (Matthew Makou)

### *1.6. Vulgarisation et diffusion de la culture scientifique*

**Depuis 2013** : Secrétaire de l' « Association des chercheurs francophones en géochimie organique - FROGs »

**2011** : Membre du Comité scientifique du congrès de l'ASF

**Janvier 2008** : Conférence grand public « Les mécanismes de régulation du climat - Les facteurs de variabilité climatique naturelle » (Université catholique de Lille)

**Depuis 2004** : Organisation de courtes visites du laboratoire (1h) pour des petits groupes de lycéens venant prendre contact avec l'université (Journée d'intégration ; 2 à 3 fois/an).

**2003 et 2005** : Participation au stand de la science en fête à Lille.

## **II. Synthèse des travaux de recherche**

## ***Introduction***

Cette partie se base sur une synthèse des résultats obtenus dans le cadre des deux principaux projets de recherche qui ont motivé mes activités depuis mon recrutement à Lille. Bien que mon activité ne se soit pas restreinte exclusivement à ces deux projets, mes autres travaux représentent des contributions ponctuelles ou des participations à des projets pour lesquels mon rôle n'était pas moteur. J'ai donc choisi de ne pas les mettre en avant dans ce mémoire. Brièvement, en dehors des deux projets détaillés ci-après, mes contributions ont globalement été de trois types : 1) des travaux où l'analyse de la matière organique (MO) contenue dans des sédiments ou roches sédimentaires permet d'obtenir des informations sur les conditions paléoenvironnementales de dépôt - l'analyse de la MO pouvant être globale ou moléculaire - (par exemple : Riquier *et al.*, 2006 ; Riboulleau *et al.*, 2007 ; Montero-Serrano *et al.*, 2009 ; Schnyder *et al.*, 2009) ; plus ponctuellement, ces analyses ont été utilisées pour déterminer les conditions d'enfouissement de la série sédimentaire (Montero-Serrano *et al.*, 2010 ; Shekarifard *et al.*, 2012). 2) Des travaux visant à comprendre les paramètres environnementaux conditionnant la distribution des foraminifères benthiques (Armynot du Châtelet *et al.*, 2009, 2013). 3) Des travaux basés sur l'étude des éléments traces métalliques, en particulier des marqueurs de conditions rédox que sont le molybdène, l'uranium et le vanadium ; ces travaux permettent de mieux comprendre les facteurs qui conditionnent l'enrichissement de ces métaux dans les sédiments et donc d'affiner leur utilisation comme marqueurs paléoenvironnementaux (par exemple Tribouvillard *et al.*, 2004, 2006, 2008, 2011, 2012 ; Canfield *et al.*, 2013). La liste de l'ensemble de mes publications est fournie en annexe A. Les articles sont donnés dans le CD joint.

Des deux projets que j'ai choisi de mettre en avant dans ce mémoire, le plus ancien, centré sur le bassin de Cariaco me « poursuit » depuis bien avant mon recrutement à Lille puisque j'ai eu l'occasion de suivre les travaux de DEA de Mylène Aycard pendant la fin de ma thèse. Le second projet, basé sur la signature géochimique des plantes terrestres du Paléozoïque est plus récent et fait partie des thématiques que je compte encore développer au cours des prochaines années.

## **II.1. Étude intégrée des sédiments du bassin de Cariaco au cours du dernier cycle climatique : facteurs influençant la diagenèse de la matière organique.**

### *II.1.a Cadre général de l'étude*

Ces travaux débutés en 2003 après ma participation à la campagne à la mer PICASSO sont, pour certains aspects, en voie d'achèvement. L'essentiel des résultats a été acquis et il reste à valoriser la majeure partie sous forme de publications. Entre 2004 et 2006, ces travaux ont fait l'objet d'un financement par l'INSU dans le cadre du programme LEFE-CYBER « CARIACO ».

Ces travaux pluridisciplinaires ont été réalisés en collaboration au sein du laboratoire avec Nicolas Tribovillard et Viviane Bout et avec le support de Timothy Lyons (University of California Riverside). Pour la partie organique, qui a fait en grande partie l'objet de la thèse de Melesio Quijada, nous avons bénéficié de la collaboration de François Baudin (UPMC), Yann Guérardel (CNRS-Université Lille1), Pierre Faure (CNRS, Université de Nancy) et Philippe Schaeffer et Pierre Adam (CNRS, Université de Strasbourg).

### *II.1.b Contexte scientifique et objectifs de l'étude*

Au cours de ma thèse, j'ai étudié une formation sédimentaire d'âge jurassique riche en matière organique. Dans cette formation, la sulfuration de la matière organique a joué un rôle prépondérant, permettant de conduire par endroits à des enrichissement en MO particulièrement élevés (teneur en carbone organique de 10 à 44 %; Riboulleau *et al.*, 2000, 2001, 2003). Ce processus a également permis la préservation de matériel protéiné, pourtant peu apte à la préservation dans les sédiments marins (Mongenot *et al.* 2001 ; Riboulleau *et al.*, 2002).

Après mes travaux de thèse, il m'est apparu indispensable d'étudier les modalités du processus de sulfuration en travaillant sur des sédiments d'âge quaternaire où la sulfuration est en train de se produire. En effet, si de nombreuses études sur des sédiments de surface indiquent que la sulfuration de la matière organique, et de certaines molécules en particulier, débute très tôt dans l'histoire diagénétique (Mossman *et al.*, 1990 ; Fukushima *et al.*, 1992 ; Eglinton *et al.*, 1994 ; Wakeham *et al.*, 1995 ; Putschew *et al.*, 1996 ; Adam *et al.*, 2000 ; Kok *et al.*, 2000), très peu de travaux tentent de faire le lien entre les sédiments âgés de quelques milliers d'années tout au plus et ceux âgés de plusieurs dizaines de millions d'années en explorant des échelles de temps relativement longues (Mossman *et al.*, 1990 ; Eglinton *et al.*, 1994). Il est pourtant notable que si les sédiments marins actuels sont généralement peu riches en matière organique (Romankevich *et al.*, 2009), les roches sédimentaires où la MO a été soufrée peuvent montrer de teneurs en matière organique très élevées (Boussafir et Lallier-Vergès, 1997 ; Riboulleau *et al.* 2000 ; Kolonic *et al.*, 2002).

Le choix du site d'étude a porté sur le bassin de Cariaco, situé au large du Vénézuéla

pour plusieurs raisons. 1) Le bassin de Cariaco est le second plus grand bassin anoxique au monde après le Mer Noire, cependant il est le plus grand bassin anoxique dont les eaux sont pleinement marines. 2) De par sa forte productivité biologique de surface (Muller-Karger *et al.*, 2004) et l'anoxie de sa masse d'eau (et donc du sédiment), il correspond *a priori* à un environnement propice à la sulfuration de la MO. 3) Des études des biomarqueurs moléculaires (Wakeham et Ertel, 1988 ; Werne *et al.*, 2000a) ont attesté que la sulfuration y est effective. 4) Des études sur la cinétique de la sulfuration y ont également été réalisées (Werne *et al.*, 2000a ; Aycard *et al.*, 2003), mais donnent des résultats *pro parte* contradictoires. Si des molécules soufrées sont rencontrées dès le sédiment de surface (Wakeham et Ertel, 1988 ; Werne *et al.*, 2000a) une étude centrée sur un terpénoïde, le malabaricatriène, indique que la sulfuration se produit également dans le sédiment (Werne *et al.*, 2000a). La sulfuration du malabaricatriène apparaît complète au bout de ~10 ka d'enfouissement (Werne *et al.*, 2000a). Dans les sédiments couvrant approximativement les derniers 15 ka, les kérogènes étudiés par Aycard apparaissent peu riches en soufre et présentent une chimie de type « mélanoïdine », indiquant que la sulfuration n'est pas un processus prédominant la formation du kérogène (Aycard *et al.*, 2003 ; Aycard, 2004). Cependant, les kérogènes les plus anciens sont les plus enrichis en soufre, ce qui concorde avec les observations de Werne *et al.* (2000a, 2003) et confirme qu'une sulfuration progressive de la MO se produit avec le temps au sein du sédiment. L'ensemble de ces données tend à indiquer que le processus de sulfuration, loin d'être instantané à l'échelle géologique, se produit sur des échelles de temps de plusieurs dizaines de milliers d'années.

Mes travaux sur les sédiments du bassin de Cariaco avaient pour objectif de poursuivre les travaux précédemment cités et de continuer le suivi de la sulfuration sur une échelle de temps plus longue que les 10 à 15 ka étudiés par Werne *et al.* (2000a) et Aycard (Aycard *et al.*, 2003 ; Aycard, 2004). Un intervalle de temps de 130 ka, correspondant à la totalité du dernier cycle climatique a été choisi. Cette durée relativement inédite pour un suivi de la sulfuration permet en particulier d'étudier les sédiments déposés au cours du précédent interglaciaire, l'Eémien, pendant lequel les conditions dans le bassin de Cariaco étaient *a priori* proches des conditions actuelles (Peterson *et al.*, 2000a).

### II.1.c Caractéristiques du bassin de Cariaco

Le bassin de Cariaco est un bassin en pull appart situé dans une zone complexe de failles à la limite entre la plaque Caraïbe et la plaque Sud Américaine (Figure 1 ; Audemard *et al.*, 2000). Le bassin correspond globalement à une zone de relais entre deux grandes failles dextres qui sont la faille de San Sebastián à l'Ouest et la faille El Pilár à l'Est (Figure 1). D'une longueur de près de 200 km pour une largeur maximale de 70 km, sa surface est de 17760 km<sup>2</sup> au niveau de la mer (Richards, 1975). Il est constitué de deux sous-bassins chacun profond d'approximativement 1400 m, séparés par un sillon à 900 m (Figure 1). Le bassin de Cariaco est bordé au sud et à l'est par la marge vénézuélienne. Au nord et à l'ouest, il est séparé de la mer des Caraïbes par un haut fond, le banc de la Tortue qui émerge au niveau de l'île de Tortuga, dont la profondeur moyenne est de l'ordre de 80 m. Le banc de la Tortue est traversé par deux passes (Figure 1) dont la profondeur maximale est de 135 m à l'est (Canal de la Tortuga) et de 146 m à l'ouest (canal de Centinela ; Richards, 1975).

Le banc de la Tortue représente une importante barrière qui restreint fortement les échanges horizontaux d'eau et de sédiment entre le bassin de Cariaco et l'océan ouvert. Le bassin de Cariaco constitue donc un important piège pour les sédiments en provenance de la marge nord vénézuélienne. Le bassin de Cariaco a fait l'objet d'une longue étude océanographique au cours de laquelle la productivité de surface a été mesurée ainsi que le flux de sédiment dans la colonne d'eau (Muller-Karger *et al.*, 2001, 2010). La productivité biologique de surface moyenne calculée sur une période de près de 10 ans présente une valeur élevée de  $516 \text{ g C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (Muller-Karger *et al.*, 2010). La dégradation de cette matière organique entraîne une très forte consommation d'oxygène, cependant la morphologie du bassin ne permettant pas le renouvellement des eaux de fond, les eaux du bassin sont constamment dépourvues d'oxygène et contiennent du  $\text{H}_2\text{S}$  en dessous d'une profondeur moyenne de 300 m (Richards, 1975 ; Astor *et al.*, 2003).

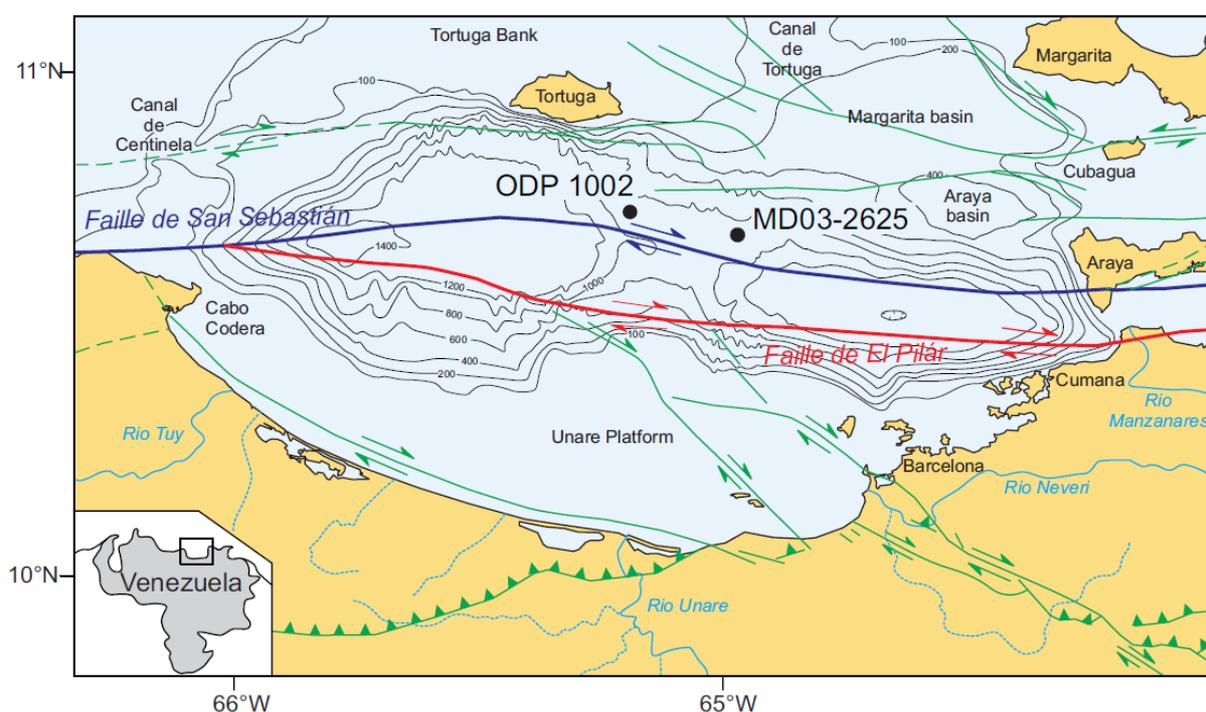


Figure 1 : Localisation et bathymétrie du bassin de Cariaco. Structures tectoniques (en rouge, bleu et vert) d'après Audemard *et al.* (2000). Les deux carottes étudiées au cours de mes travaux sont également indiquées.

### Variations saisonnières

Les conditions océanographiques dans le bassin de Cariaco fluctuent au cours de l'année, principalement du fait du balancement latitudinal de la position de la zone de convergence intertropicale (ZCIT). Pendant l'hiver de l'hémisphère nord, la ZCIT est positionnée sur l'Amérique du sud (Figure 2A). Entre les mois de Janvier et Juin, la direction des alizés favorise le développement de conditions arides sur les cotes du Vénézuéla et d'un upwelling dans la partie orientale du bassin de Cariaco. Cette remontée d'eau riche en

nutriments en provenance de la mer des Caraïbes favorise le développement planctonique. Au niveau de la cellule d'upwelling, la productivité peut atteindre des valeurs supérieures à  $730 \text{ g C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pendant plusieurs mois (Muller-Karger *et al.*, 2004). La biomasse phytoplanctonique est alors largement dominée par les diatomées dans la zone d'upwelling et sur les zones côtières (Ferraz-Reyes, 1983). Une certaine proportion de flagellés est cependant également présente dans le bassin occidental (Ferraz-Reyes, 1983). Les sédiments déposés au cours de cette saison montrent une forte proportion de matériel autochtone et sont particulièrement enrichis en matière organique et en opale biogène liée aux diatomées (Hughen *et al.*, 1996a ; Muller-Karger *et al.*, 2001). Au cours de l'été de l'hémisphère nord, la ZCIT se positionne globalement au dessus du nord Vénézuéla (Figure 2B), accompagnée par d'abondantes pluies. L'upwelling dans le bassin cesse et une pycnocline se met en place à faible profondeur. La productivité diminue fortement pour atteindre des valeurs inférieures à  $300 \text{ g C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (Muller-Karger *et al.*, 2004). La production phytoplanctonique est alors dominée par les dinoflagellés suivis des coccolithophoridés et des cyanobactéries (Ferraz-Reyes, 1983). Les sédiments déposés au cours de cette saison humide sont dominés par des particules détritiques, en particulier des particules fines, issues de l'érosion des terres émergées autour du bassin, mais contiennent également une certaine proportion de carbonate (Hughen *et al.*, 1996a ; Muller-Karger *et al.*, 2001 ; Martinez *et al.*, 2010).

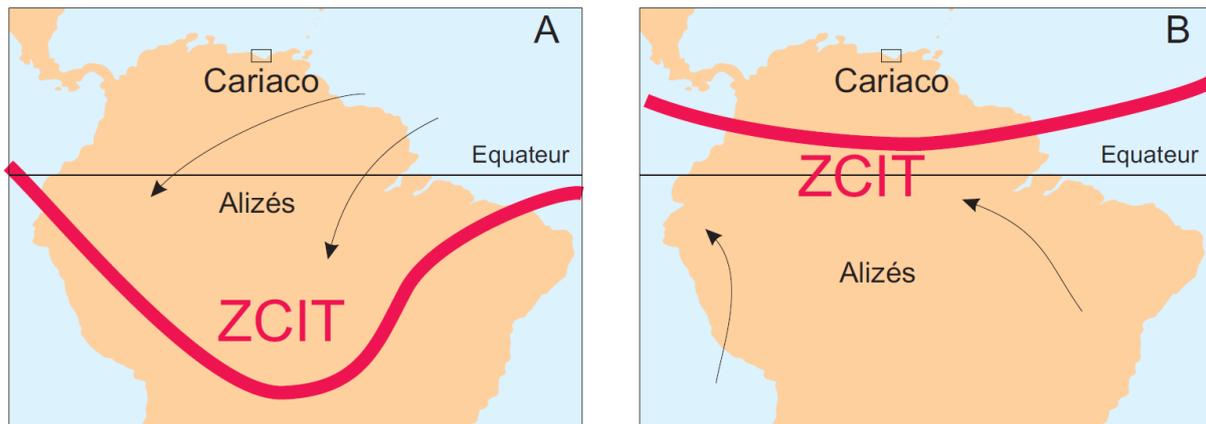


Figure 2 : variations saisonnières de la localisation de la zone de convergence intertropicale (ZCIT).  
A : Décembre-Mars ; B : Juillet-Septembre.

### ***Évolution au cours d'un cycle glaciaire-interglaciaire.***

Les conditions et fluctuations saisonnières décrites ci-dessus existent dans le bassin depuis 14,6 ka (Peterson *et al.*, 1991). Elles sont restées globalement similaires sur cet intervalle de temps mais l'intensité de l'upwelling, la nature des producteurs organiques dominants et le flux de particules détritiques ont été globalement modulés par la position moyenne de la ZCIT (Peterson *et al.*, 1991, 1995, 2000a,b ; Hughen *et al.*, 1996a ; Werne *et al.*, 2000b ; Haug *et al.*, 2001 ; Dahl *et al.*, 2004 ; Mertens *et al.*, 2009b).

Sur une échelle de temps plus longue, les conditions dans le bassin de Cariaco ont

également fluctué au gré des cycles glaciaire-interglaciaire du fait des variations globales du niveau marin. Au cours des périodes de bas niveau marin les connexions avec la mer des Caraïbes se restreignent fortement du fait de la quasi émergence du banc de la tortue (Peterson *et al.*, 1991). Les eaux intermédiaires Caraïbes riches en nutriments ne peuvent plus pénétrer dans le bassin. La productivité biologique de surface est donc fortement diminuée, malgré une probable persistance d'un upwelling (Lin *et al.*, 1997 ; Lane-Serff et Pearce, 2009). Le refroidissement des eaux de surface allié à une augmentation de la salinité dans des conditions globalement plus sèches aurait également permis la formation de masses d'eau denses dont le plongement aurait conduit à une oxygénation du fond du bassin (Peterson *et al.*, 1991). Les sédiments déposés au cours des périodes les plus froides sont caractérisés par une couleur claire, une texture bioturbée et une faible teneur en MO (Peterson *et al.*, 1991 ; Hughen *et al.*, 1996a).

Les interstadias, périodes plus chaudes au cours de l'ère glaciaire se distinguent par des sédiments laminés et relativement riches en matière organique, attestant de conditions de forte productivité biologique et d'anoxie dans le bassin. Au cours de ces périodes, le niveau marin relativement bas ne permet pas l'entrée des eaux intermédiaires Caraïbes dans le bassin de Cariaco. Il a été proposé par Peterson et Haug (2006) que ces périodes de forte productivité ne résultent pas de l'activité de l'upwelling, mais de forts apports de nutriments en provenance du continent associés à une augmentation des apports détritiques. Ces forts apports détritiques résultent d'une forte pluviosité sur les alentours du bassin de Cariaco au cours des interstadias, elle-même liée à une remontée vers le nord de la ZCIT pendant ces périodes globalement chaudes (Peterson *et al.*, 2000b ; Peterson et Haug, 2006).

### ***Conséquences pour le suivi de la diagenèse organique***

Afin d'étudier le seul effet du temps et de la diagenèse, il faut analyser des sédiments déposés dans des conditions analogues : 1) la MO doit être issue des mêmes organismes sources dans des proportions proches, ce qui implique des niveaux de productivité biologique similaires ; 2) les conditions rédox du sédiment et de la colonne d'eau lors du dépôt doivent être proches. En conséquence afin d'effectuer un suivi diagénétique, il faut analyser des sédiments qui présentent des textures et des compositions globales, si ce n'est identiques, du moins très similaires.

Les sédiments laminés du bassin de Cariaco témoignent d'une récurrence de conditions anoxiques et de forte productivité de surface au cours des cycles glaciaire-interglaciaire. L'ensemble de ces sédiments laminés semble donc se prêter au suivi diagénétique. En pratique, néanmoins, les sédiments laminés des interglaciaires et des interstadias présentent des compositions globales différentes, attestant de conditions de dépôt potentiellement très différentes (Peterson *et al.*, 2000a,b ; Yarincik *et al.*, 2000a ; Peterson et Haug, 2006). De même, si l'on peut supposer que les interglaciaires présentent des conditions plus comparables entre elles, du fait par exemple du niveau marin élevé et de la connexion avec la mer des Caraïbes, il n'est pas certain que les conditions aient été strictement identiques à l'Holocène et à l'Eémien. De plus, les différentes études détaillées des derniers 14,6 ka attestent de la très forte variabilité des conditions (flux détritique, intensité de l'upwelling, nature des producteurs biologiques, etc.) qui existent au cours d'un « interglaciaire » (Peterson *et al.*, 1991 ; Werne *et al.*, 2000b ; Haug *et al.*, 2001 ; Mertens *et*

*al.*, 2009a). En parallèle du suivi de la diagenèse organique il a donc été indispensable de mener une étude sédimentologique et géochimique afin d'estimer le rôle des conditions ambiantes sur le dépôt de la matière organique. Les principaux paramètres analysés sont :

1) le flux détritique. D'après les études existantes, celui-ci est fonction d'une part du niveau marin (Clayton *et al.*, 1999 ; Yarincik *et al.*, 2000b), d'autre part de la localisation de la ZCIT (Haug *et al.*, 2001 ; Peterson *et al.*, 2000b ; Peterson et Haug, 2006). La force du vent, contrôlant les apports éoliens, mais également l'intensité de l'upwelling, joue également un rôle sur le flux détritique apporté par des rivières (Yarincik *et al.*, 2000b ; Martinez *et al.*, 2007, 2010). Le flux détritique est fortement dépendant des conditions climatiques, elles mêmes conditionnant la productivité de surface et l'oxygénation des eaux du bassin. L'étude du flux détritique permet donc d'estimer l'intensité des fluctuations environnementales et donc leur influence sur le dépôt de MO. En particulier, elle permet d'estimer les connexions entre le bassin de Cariaco et la mer des Caraïbes ainsi que la force du vent.

2) le degré d'oxygénation de la colonne d'eau. Celui-ci est un paramètre essentiel conditionnant l'enfouissement de MO dans les sédiments ainsi que la diagenèse après enfouissement.

3) la nature des producteurs biologiques. Ce paramètre qui résulte des conditions environnementales (apports de nutriments, intensité de l'upwelling) conditionne la nature de la MO qui atteint le sédiment et donc son évolution au cours de la diagenèse.

#### II.1.d Matériel étudié

##### ***Échantillons analysés.***

Les échantillons étudiés proviennent d'une part de la carotte MD03-2625E récoltée en 2003 au cours de la campagne PICASSO du *Marion Dufresne* (Laj *et al.*, 2004). Cette carotte longue de 5,28 m correspond à un carottage par piston de type CASQ (Calypso Squared) et couvre tout l'intervalle Holocène et le Préboréal. Pour des raisons de disponibilité du matériel, le second jeu d'échantillons provient des carottes ODP 1002D et 1002E récolées au cours du leg ODP 165 (Shipboard Scientific Party, 1997). Chacune de ces carottes est longue de plus d'une centaine de mètres. Les échantillons demandés au programme ODP couvrent approximativement l'intervalle 6 m à 45 m (profondeur ODP ) et couvrent l'intervalle allant du Dryas récent à la toute fin du stade isotopique 6 (aussi appelée Terminaison II ou TII). La localisation des deux sites de carottage est indiquée sur la Figure 1. La demande d'échantillons auprès de ODP a nécessité au préalable un travail de corrélation des carottes 1002C, 1002D et 1002E. En effet, comme précédemment observé par Hughen *et al.* (2006) une comparaison des paramètres colorimétriques ou magnétiques sur les trois carottes indique que l'échelle de profondeur proposée par ODP ne permet pas une bonne corrélation de ces trois carottes (Figure 3A et C, page suivante). Une nouvelle échelle de profondeur composite a donc été établie en se basant d'une part sur une corrélation visuelle des photographies des carottes fournies par ODP (voir annexe B pour la corrélation lithostratigraphique), et d'autre part sur les paramètres magnétiques et colorimétriques (Figure 3B et D).

### Modèle d'âge.

Le modèle d'âge de la carotte MD03-2625 a été établi par corrélation du paramètre colorimétrique  $a^*$ , décrivant la couleur du sédiment du vert au rouge, acquis à bord du bateau (Laj *et al.*, 2004) avec les niveaux de gris de la carotte PL07-56PC (Hughen *et al.*, 1996b), en utilisant le modèle d'âge de Hughen *et al.* (2000). Pour cette corrélation, la carotte PL07-56PC a été préférée au site ODP 1002 car elle est située plus proche du site de prélèvement de la carotte MD03-2625 et est particulièrement bien datée (Hughen *et al.*, 1996b, 1998, 2000). Le logiciel utilisé pour la corrélation est Analyséries (Paillard *et al.*, 1996). Les âges ainsi obtenus sont en années calibrées BP (a cal. BP).

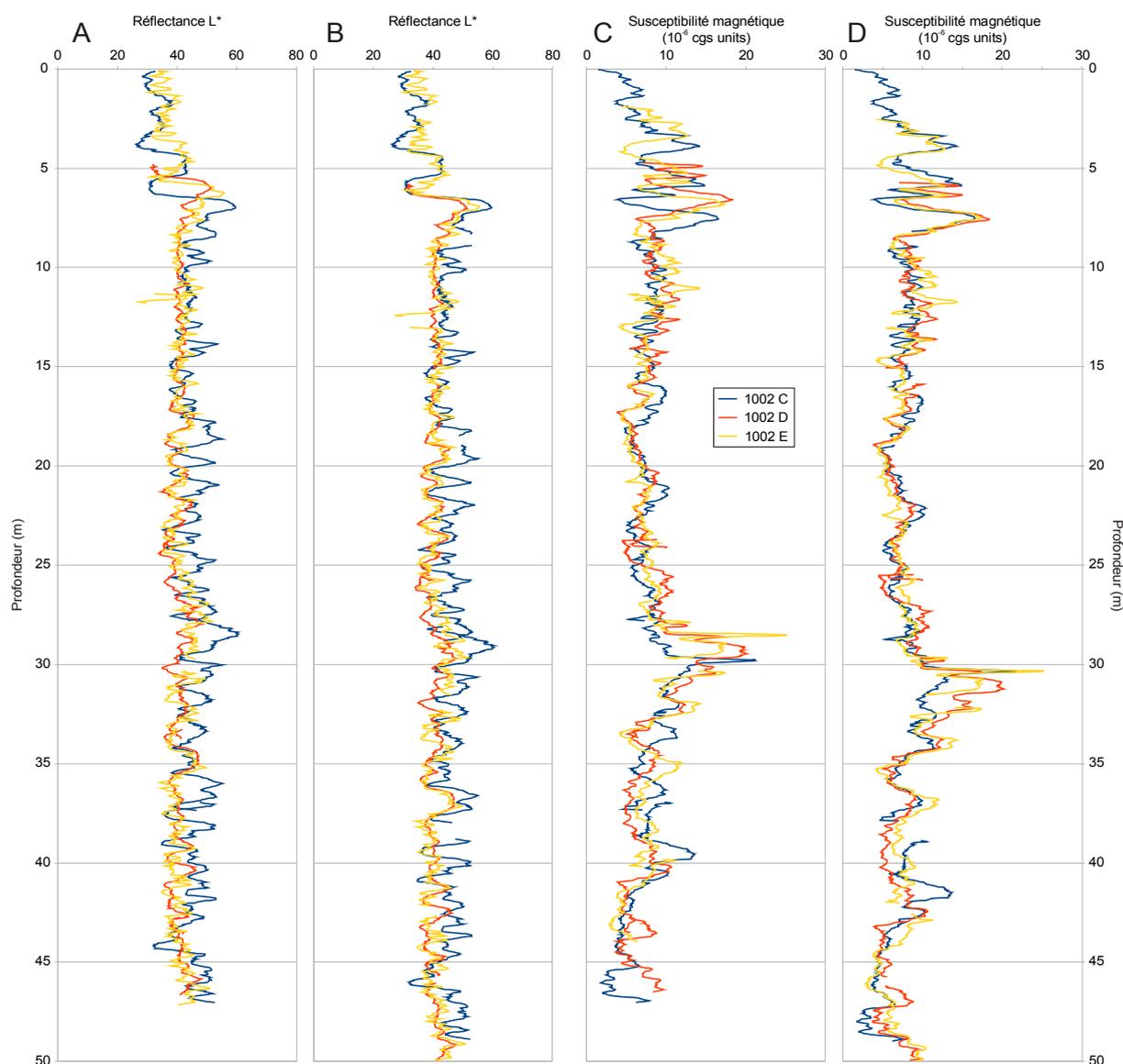


Figure 3: Variations de la réflectance  $L^*$  (A, B) et de la susceptibilité magnétique (C, D) du sédiment des carottes ODP 1002 en fonction de la profondeur. (A, C) Échelle de profondeur ODP, (B, D) nouvelle échelle composite.

Le modèle d'âge utilisé pour le site ODP 1002 est dérivé des modèles d'âge établis par Hughen *et al.* (2006) et Drenzek (2007) en me basant sur l'échelle de profondeur composite précédemment obtenue. Le modèle d'âge de Hughen *et al.* (2006) est basé sur la corrélation de la réflectance du sédiment de la carotte 1002D avec des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  obtenues sur des stalagmites de la grotte de Hulu (Chine) datées au  $^{230}\text{Th}$  (Wang *et al.*, 2001). Ce modèle d'âge s'applique aux sédiments déposés avant 75 ka. Pour les sédiments déposés après 75 ka, le modèle d'âge est basé sur la corrélation des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  de coquilles du foraminifère planctonique *Globigerinoides ruber* provenant de la carotte 1002D (Drenzek, 2007) avec la courbe composite globale de  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur des coquilles de foraminifères benthiques (Lisiecki et Raymo, 2005). Les âges ainsi obtenus sont en années calibrées BP (a cal. BP).

### II.1.e Résultats obtenus

#### *Étude du flux détritique*

L'étude du flux détritique se base sur l'analyse de plusieurs paramètres : la granulométrie après décarbonatation, le cortège des minéraux argileux et les éléments chimiques (majeurs, mineurs, traces et terres rares) particulièrement associés aux minéraux détritiques. Ces données ont fait l'objet de un article publié (Bout-Roumazeilles *et al.*, 2013), un manuscrit qui sera prochainement soumis (Riboulleau *et al.*, A) et de deux projets de publications (Riboulleau *et al.*, B, C).

#### *Minéraux argileux*

Les travaux antérieurs sur le flux détritique dans le bassin de Cariaco, basés sur la minéralogie des argiles (Clayton *et al.*, 1999) et sur la géochimie des éléments majeurs (Yarincik *et al.*, 2000b) concluaient à trois sources détritiques dans le bassin de Cariaco : 1) les rivières se jetant directement dans le bassin (Tuy, Unare, Neveri, Manzanares), 2) le panache des particules provenant de l'Amazone et de l'Orénoque dont l'influence se ressent particulièrement pendant les périodes de haut niveau marin, 3) des apports éoliens en provenance du Sahara, qui se font principalement sentir pendant les périodes glaciaires. Des travaux plus récents basés sur la géochimie (Martinez *et al.*, 2010) ont cependant indiqué que les apports détritiques en provenance de la mer des Caraïbes, potentiellement issus des panaches de l'Amazone et de l'Orénoque, sont en fait très faibles à inexistantes.

La distribution des minéraux argileux dans les sédiments de surface situés autour du bassin de Cariaco a été analysée afin de déterminer de manière précise leur provenance (Bout-Roumazeilles *et al.*, 2013). L'étude qualitative et quantitative des minéraux argileux permet de confirmer que les apports argileux au bassin de Cariaco proviennent principalement des rivières Tuy, Unare et Neveri (Figure 4). La rivière Manzanares a une influence locale dans la partie nord-est du bassin (Figure 4). Les apports détritiques en provenance de la mer des Caraïbes apparaissent très faibles. En particulier, les minéraux argileux confirment que l'Orénoque n'est pas une source détritique pour le bassin de Cariaco, ce qui est en accord avec les conclusions de Martinez *et al.* (2010). Les différentes rivières peuvent être caractérisées par une signature minéralogique spécifique, héritée des

terrains traversés (Bout-Roumazeilles *et al.*, 2013). Ainsi, les rivières situées les plus au nord, Tuy et Manzanares, sont caractérisées par l'abondance d'illite accompagnée de chlorite (Figure 4). Ces minéraux sont issus de l'altération des terrains métamorphiques de la cordillère côtière présentes dans la partie nord du Venezuela (Hackley *et al.*, 2006). Les rivières venant du sud du bassin, Unare et Neveri, sont dominées par la kaolinite (Figure 4). Ce minéral est issu de l'altération des roches sédimentaires d'âge mésozoïque à tertiaire affleurant dans la partie sud du bassin de Cariaco (Hackley *et al.*, 2006). La rivière Manzanares se distingue par l'abondance de minéraux interstratifiés illite-smectite (Figure 4), que l'on peut relier à la présence de roches faiblement métamorphisées.

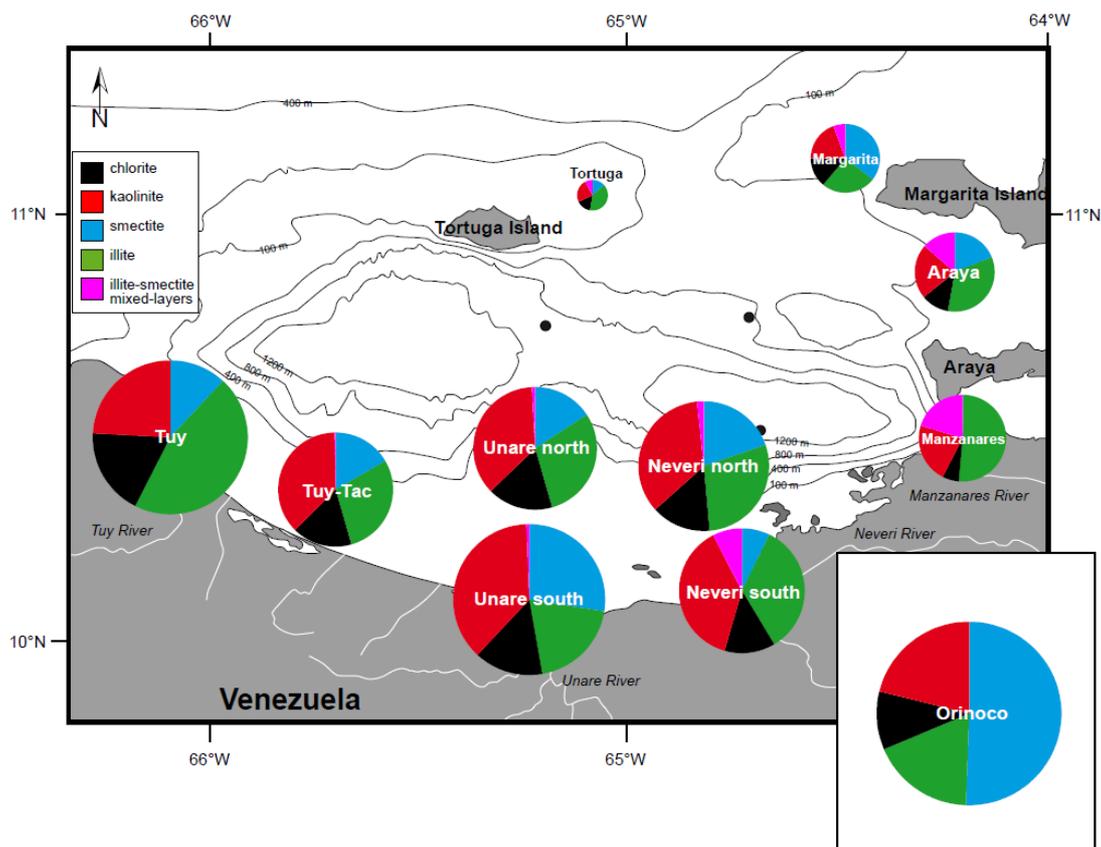


Figure 4: Composition minéralogique moyenne des différents secteurs étudiés. La taille des camemberts est proportionnelle à l'abondance de la fraction argileuse dans le sédiment. (Bout-Roumazeilles *et al.*, 2013).

Les variations temporelles des minéraux argileux au cours du dernier cycle climatique ont été étudiées par Riboulleau *et al.* (A). A l'échelle du cycle glaciaire-interglaciaire, les teneurs en illite et en smectite sont anticorrélées et montrent respectivement une anticorrélation et une corrélation avec les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan (Lisiecki et Raymo, 2005), les teneurs en illite augmentant au cours des interglaciaires. Grace aux informations de surface (Bout-Roumazeilles *et al.*, 2013), il apparaît que ces fluctuations temporelles résultent uniquement de variations de contribution des différentes rivières se jetant dans le bassin de Cariaco. En période glaciaire (stades isotopiques 2, 3 et 4), le cortège argileux

reflète majoritairement celui de la rivière Unare (Figure 5). En revanche, au cours des périodes moins froides (Stades 1 et 5), la composition du cortège argileux reflète une contribution des rivières Tuy et Neveri (Figure 5). S'il est possible que ce changement de source détritique résulte en partie d'un effet eustatique jouant sur la distance du débouché des rivières par rapport au bassin, la principale cause de ces fluctuations nous semble climatique. Actuellement, du fait de la position de la ZCIT d'été vers 10°N, la pluviosité est maximale sur les bassins versants des rivières Tuy et Neveri (Figure 6A), favorisant l'apport de sédiments issus de ces sources septentrionales. Pendant les périodes glaciaires, la ZCIT d'été était en position plus méridionale qu'actuellement (Figure 6B). La pluviosité était donc principalement distribuée sur le bassin versant de la rivière Unare, ce qui explique que les apports détritiques étaient principalement issus de cette source (Figure 6B). L'Eémien est marqué par une plus forte contribution des rivières Tuy et Neveri que l'Holocène (Figure 5). Cette observation est cohérente avec le fait que le climat y était plus chaud que celui de l'Holocène (Kukla et al., 2002) impliquant une position plus septentrionale de la ZCIT d'été (Figure 6A). Cette interprétation climatique des fluctuations du cortège argileux diffère de l'interprétation eustatique proposée par Clayton *et al.* (1999) mais est plus cohérente avec les données récentes (Martinez *et al.*, 2010).

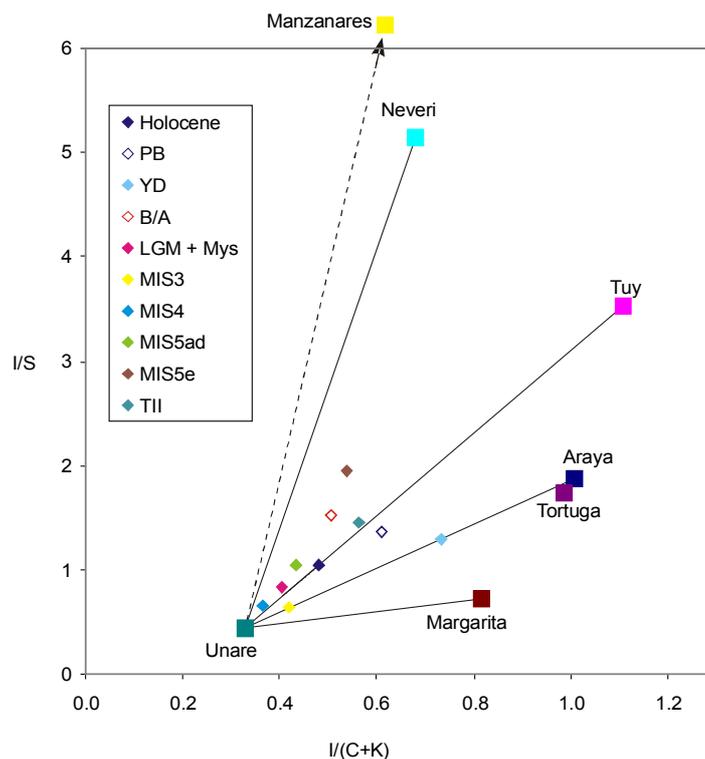


Figure 5: Diagramme binaire des rapports illite/smectite (I/S) versus illite/(chlorite+kaolinite) [I/(C+K)] montrant les valeurs moyennes des sédiments du bassin de Cariaco pour différentes périodes de temps comparées aux différentes sources détritiques autour du bassin (d'après Bout-Roumazelles et al., 2013). B/A: Bølling-Allerød; YD: Dryas récent; LGM + Mys: dernier maximum glaciaire et "Mystery interval" (26,5-14,6 ka); TII : terminaison II. MIS: marine isotopic stage. (Riboulleau et al., A).

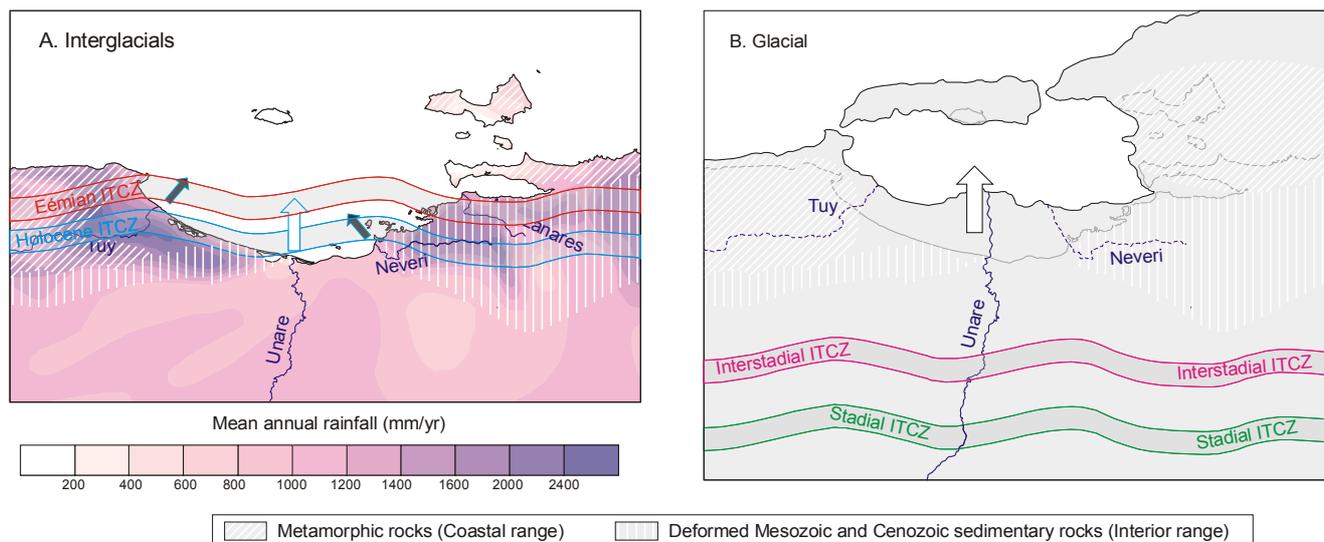


Figure 6 : Carte géologique simplifiée du nord du Venezuela et localisation des sources du flux détritifique dans le bassin de Cariaco au cours des périodes interglaciaires et glaciaires. (A) Carte de distribution actuelle de la pluviosité d'après Goldbrunner (1984) et position de la ZCIT d'été lors des interglaciaires. (B) Géographie du dernier maximum glaciaire et position approximative de la ZCIT d'été pendant les stadias et interstadias. Les flèches blanches représentent les sédiments riches en smectite ; les flèches gris foncé, les sédiments riches en illite. La taille des flèches est globalement proportionnelle à la contribution relative du flux détritifique. (Riboulleau et al., A).

Des variations temporelles du cortège argileux sont également observées à l'échelle millénaire. La plus notable est celle du Dryas récent-Préboréal où le cortège argileux est assez différent de celui du reste du cycle climatique (Figure 5), ce qui atteste de la contribution d'une source détritifique additionnelle. Celle-ci pourrait correspondre à la zone Araya-Margarita (Figure 5), mais une origine éolienne ne peut être exclue (voir aussi plus loin). L'existence d'une source détritifique additionnelle au cours du Dryas récent-Préboréal souligne nettement la singularité des conditions climatiques de cette période comparées à celles de l'ensemble du cycle climatique. On note que le cortège argileux de la terminaison II présente également une contribution de cette source détritifique additionnelle (Figure 5), indiquant que des conditions climatiques proches de celles du Dryas récent-Préboréal ont affecté le bassin de Cariaco lors de la terminaison II. Les fluctuations climatiques associées aux cycles de Dansgaard/Oeschger (D/O) sont marquées par des changements subtils dans l'assemblage des minéraux argileux affectant uniquement la smectite et la kaolinite. Cette observation implique que la localisation de la source d'argiles arrivant dans le bassin de Cariaco n'a pas été significativement modifiée au cours des cycles D/O. Peterson *et al.* (2000b) et Peterson et Haug (2006) ont proposé que la forte pluviosité des interstadias était liée à une importante remontée vers le nord de la ZCIT. Nos données indiquent que les remontées vers le nord de la ZCIT n'ont été que modérées, la pluviosité restant centrée sur le bassin versant de la rivière Unare (Figure 6B). De manière générale, l'analyse des minéraux argileux a permis d'obtenir des informations paléoclimatiques plus précises que celles obtenues lors des précédentes études du signal détritifique (Clayton et al., 1999 ; Haug et al., 2001 ; Peterson *et al.*, 2000b ; Yarincik et al., 2000b ; Peterson et Haug (2006).

Dans les sédiments déposés au cours des interglaciaires, le cortège minéralogique présente une proportion importante de smectites et/ou d'interstratifiés illite-smectite qui est corrélée à un enrichissement en potassium du sédiment (Figure 7). Ces argiles riches en potassium s'observent dans les niveaux enrichis en opale et dans les sédiments subjacents ainsi que dans les sédiments les plus superficiels (Figure 7). De telles argiles potassiques ont été fréquemment observées dans des sédiments enrichis en opale (Chamley et Millot, 1972 ; Michalopoulos et Aller, 1995, 2004 ; Michalopoulos *et al.*, 2000). Nous proposons que ces argiles potassiques résultent d'une authigenèse dans le sédiment liée à la présence de silice dissoute dans les eaux interstitielles des sédiments riches en opales, mais également dans les sédiments subjacents, du fait d'une diffusion *per ascensum* (Riboulleau *et al.*, B). Les squelettes siliceux sont beaucoup moins abondants dans les sédiments déposés pendant les périodes glaciaires, ce qui explique que cette authigenèse n'affecte que les sédiments des interglaciaires. Il en résulte que si les minéraux argileux des sédiments du bassin de Cariaco enregistrent principalement les variations climatiques, une partie ce de signal est affectée par des transformations diagénétiques (Riboulleau *et al.*, B).

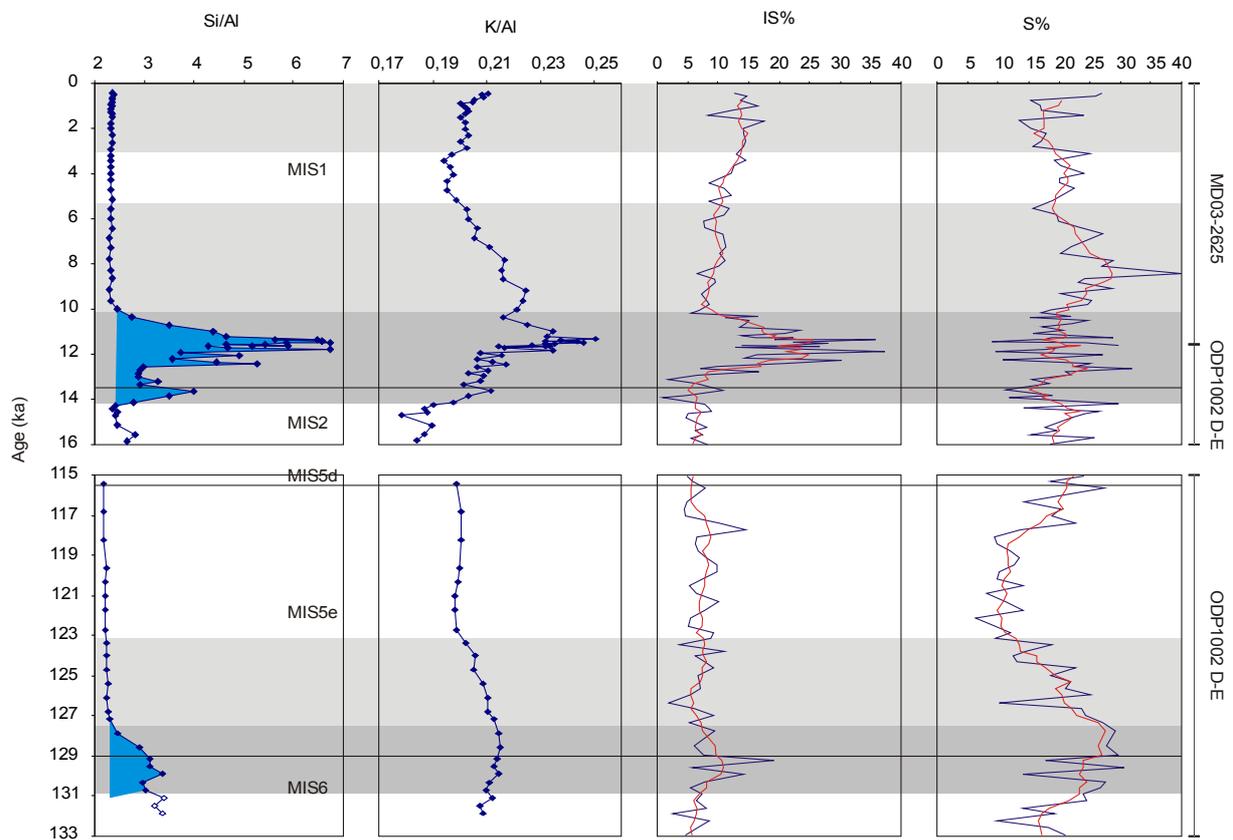


Figure 7 : Variations temporelles des rapports Si/Al et K/Al et de la proportion relative d'interstratifiés illite-smectite (IS) et de smectite (S) dans les sédiments du bassin de Cariaco des deux derniers interglaciaires. Les surfaces bleues sous la courbe Si/Al indiquent un excès de Si lié à la présence d'opale. Les barres gris sombres correspondent à ces intervalles riches en opale. Les barres gris clair correspondent aux intervalles riches en potassium mais appauvris en opale. (Riboulleau *et al.*, B).

## Géochimie minérale

L'évolution temporelle de la signature géochimique du sédiment complète les données issues de la minéralogie des argiles. Ces données géochimiques globales permettent en particulier de s'intéresser à des fractions du sédiment telles que les fractions grossières qui ne sont pas représentées dans l'analyse du cortège argileux (Riboulleau *et al.*, C). Les éléments chimiques peuvent ainsi être globalement associés à certains minéraux détritiques. Parmi les majeurs et mineurs, Si est principalement associé au quartz, Al aux aluminosilicates, en particulier les argiles, K aux feldspaths et/ou aux argiles de type illite, Ti au minéraux lourds de type rutile. Pour les éléments en trace, si Hf et Zr sont contrôlés par le zircon, Th est contrôlé par les argiles. Les terres rares lourdes apparaissent globalement associées aux minéraux lourds, alors que les terres rares légères sont plus contrôlées par les argiles (Riboulleau *et al.*, C).

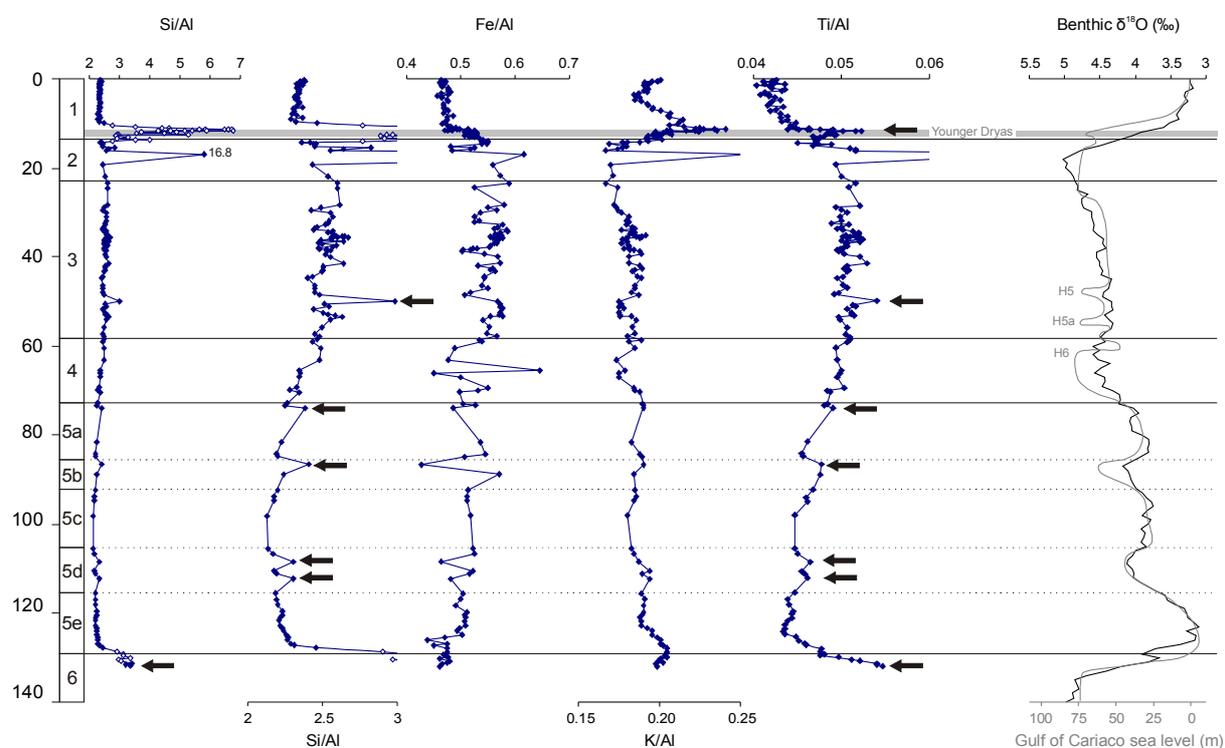


Figure 8 : Variations temporelles du contenu en éléments détritiques majeurs normalisé à l'aluminium, comparé aux variations globales du rapport  $\delta^{18}\text{O}$  dans les coquilles de foraminifères benthiques (Lisiecki et Raymo, 2005 ; courbe en noir) et les variations du niveau de la mer dans le golfe de Cariaco (modifié d'après Van Daele et al., 2011 ; courbe en gris). A et B: silicium ; C: fer ; D: potassium ; E: titane. Les points en blanc dans la courbe de Si/Al indiquent les niveaux riches en diatomées. Les flèches noires indiquent des niveaux turbiditiques. (Riboulleau et al., C).

Quels que soient les éléments considérés, l'influence des variations du niveau marin sur le signal géochimique détritique est nettement visible (Figure 8 ; Riboulleau *et al.*, C), ce qui est en accord avec les données de Yarincik *et al.* (2000b) et les minéraux argileux (Riboulleau *et al.*, A). Une approche similaire à celle utilisée avec les argiles peut être

entreprise avec la géochimie, puisque Martinez *et al.* (2010) ont caractérisé la signature géochimique des différentes sources détritiques arrivant dans le bassin de Cariaco. Par cette approche, les interprétations obtenues diffèrent de celles de Yarincik *et al.* (2000b), mais sont parfaitement concordantes avec les interprétations issues de l'analyse des minéraux argileux (Riboulleau *et al.*, A). Ainsi les fortes valeurs de K/Al et Ti/Al (ainsi que de nombreux autres éléments normalisés à Al) observées pendant les interglaciaires reflètent des apports détritiques plus riches en minéraux lourds et en éléments immatures provenant de la cordillère côtière. Les plus faibles valeurs de ces rapports pendant les périodes glaciaires reflètent un flux détritique où les argiles sont plus importantes, issues de l'érosion des roches sédimentaires situées au sud du bassin de Cariaco. Le léger décalage temporel observé dans les valeurs de K/Al et Ti/Al rapporté par Yarincik *et al.* (2000b) est également visible dans nos données (Figure 8) et apparaît, au moins pour partie, lié à l'authigénèse de smectites potassiques issues de la dissolution des coquilles en opale (Riboulleau *et al.*, B).

Au forçage eustatique qui est le principal, s'ajoutent d'autres contrôles plus ponctuels. Des passées de type turbiditique, marquées par la présence d'abondants grains de quartz et de minéraux lourds dans le sédiment sont observées à la fin des stades isotopiques 6 et 2 (Figure 8). Ces passées correspondent également à une augmentation de la proportion d'argile dans le sédiment et semblent accompagner les phases de remontée brutale du niveau marin. De petites passées turbiditiques sont également visibles aux stades isotopiques 5b, 5d et 5a (Figure 8). Elles correspondent à des périodes de variation rapide du niveau marin entre -40 et -70m. Dans cette gamme de profondeur se situe une grande partie de la plate-forme de Unare au sud du bassin, mais également à l'est, la connexion entre le bassin de Cariaco et le Golfe de Cariaco (-55 m). Les différentes passées turbiditiques observées sont attribuées à des bouffées sédimentaires issues de l'érosion de la bordure de la plate-forme de Unare, et/ou en provenance du golfe de Cariaco au moment où s'établit, ou bien se coupe, la connexion avec le bassin (Riboulleau *et al.*, C).

Une dernière source de grains détritiques correspond aux apports éoliens (Yarincik *et al.*, 2000b ; Martinez *et al.*, 2007, 2010). Les apports éoliens sont souvent considérés comme une source détritique probable car le bassin de Cariaco se situe dans le panache des poussières Sahariennes (Glaccum et Prospero, 1980 ; Ginoux *et al.*, 2001). Ces apports sont néanmoins difficiles à quantifier ; les travaux récents estiment la proportion actuelle d'apports éoliens de l'ordre de 6 à 10% du flux détritique (Martinez *et al.*, 2007 ; Elmore *et al.*, 2009). Plus récemment Martinez *et al.* (2010) a proposé un maximum de 1% des apports détritiques. Quelle que soit la proportion actuelle de particules éoliennes dans le flux détritique, les données géochimiques mettent en évidence un flux éolien nettement plus élevé au cours du Dryas récent, contribution qui n'était que suggérée par le contenu en minéraux argileux. Cette observation est conforme avec les données qui indiquent un upwelling plus efficace pendant le Dryas récent (Lin *et al.*, 1997 ; Werne et Hollander, 2004). Elle est également compatible avec les données de Jullien *et al.* (2007) qui montrent en Atlantique subtropical une très importante augmentation du flux éolien au cours du Dryas récent. La source exacte de ce flux éolien n'est pas vraiment connue. Si la source saharienne est principalement évoquée, une source plus locale ne peut être exclue, la zone Araya Margarita étant caractérisée par un climat aride (Martinez *et al.*, 2010). La comparaison des données du bassin de Cariaco et d'analyses faites sur des poussières sahariennes récoltées à la Barbade (Muhs *et al.*, 2007) est néanmoins compatible avec une source Saharienne (Figure 9 ; Riboulleau *et al.*, C).

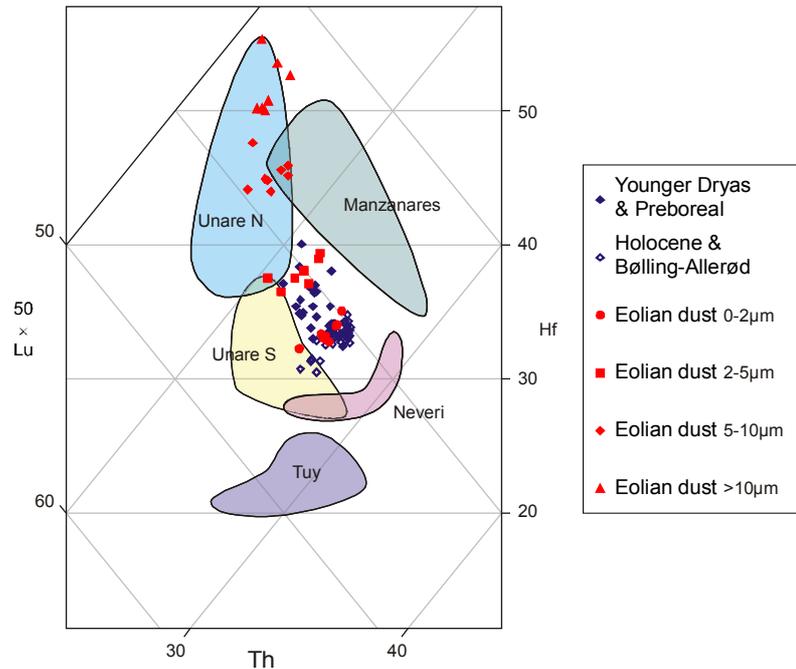


Figure 9 : Détail du diagramme ternaire  $Lu \times 50$ -Hf-Th montrant les caractéristiques géochimiques des sédiments du bassin de Cariaco déposés depuis 14,7 ka comparées aux différentes sources détritiques identifiées par Martinez et al. (2010) et aux poussières éoliennes sahariennes récoltées à la Barbade (Muhs et al., 2007). (Riboulleau et al., C).

Dans le contexte très bien connu et contraint que constitue le bassin de Cariaco, nos données permettent une réflexion sur l'utilisation de la géochimie globale du sédiment comme outil de traçage des sources détritiques (Riboulleau *et al.*, C). S'il apparaît que les approches minéralogiques et géochimiques sont complémentaires, l'approche géochimique souffre d'un important biais lié au tri granulométrique qui modifie les caractéristiques géochimiques au cours du transport. Une importante conséquence est une quantification erronée de la contribution des sources, voire, comme dans le cas des travaux de Martinez *et al.* (2010) l'obligation de faire appel à des sources détritiques inexistantes.

### ***Oxygénation du bassin***

Ces travaux se basent sur les données géochimiques globales du sédiment, en se concentrant sur les éléments les plus sensibles aux conditions rédox, ainsi que de résultats d'analyse par pyrolyse Rock-Eval. Un article consacré au Dryas récent a été publié (Riboulleau *et al.*, 2011). Un second manuscrit est en cours de travail.

Les analyses d'éléments en trace effectuées par Yarincik *et al.* (2000a) ont confirmé que l'oxygénation du bassin de Cariaco a fluctué au cours des cycles glaciaire/interglaciaire. Cependant les travaux de Peterson *et al.* (1991), Piper et Dean (2002) et Lyons *et al.* (2003) portant sur les sédiments des derniers 20 à 25 ka ont donné de l'oxygénation du bassin une image simpliste : en effet sur cet intervalle de temps ne se rencontrent que des sédiments

sombres et laminés ou des sédiments de couleur très claire et bioturbés. Il en a été conclu que le bassin ne pouvait qu'osciller entre une anoxie permanente, comme actuellement ou une bonne oxygénation permanente, comme ce fut le cas au cours du dernier maximum glaciaire (Peterson *et al.*, 1991 ; Piper et Dean, 2002 ; Lyons *et al.*, 2003). La modélisation océanographique indique cependant qu'au dernier maximum glaciaire, période où *a priori*, le fond du bassin était le mieux oxygéné, les conditions n'étaient pas beaucoup plus favorables qu'actuellement à une ventilation des eaux de fond du bassin (Lane-Serff et Pearce, 2009). Seule une très forte augmentation de l'aridité aurait pu provoquer le plongement d'eaux denses et oxygénées (Lane-Serff et Pearce, 2009). En accord avec la modélisation, une grande partie des sédiments déposés au cours des stades isotopiques 2 à 5 présente des textures et/ou couleurs attestant d'une dysoxie ou d'une anoxie au cours de la dernière période glaciaire (Shipboard Scientific Party, 1997).

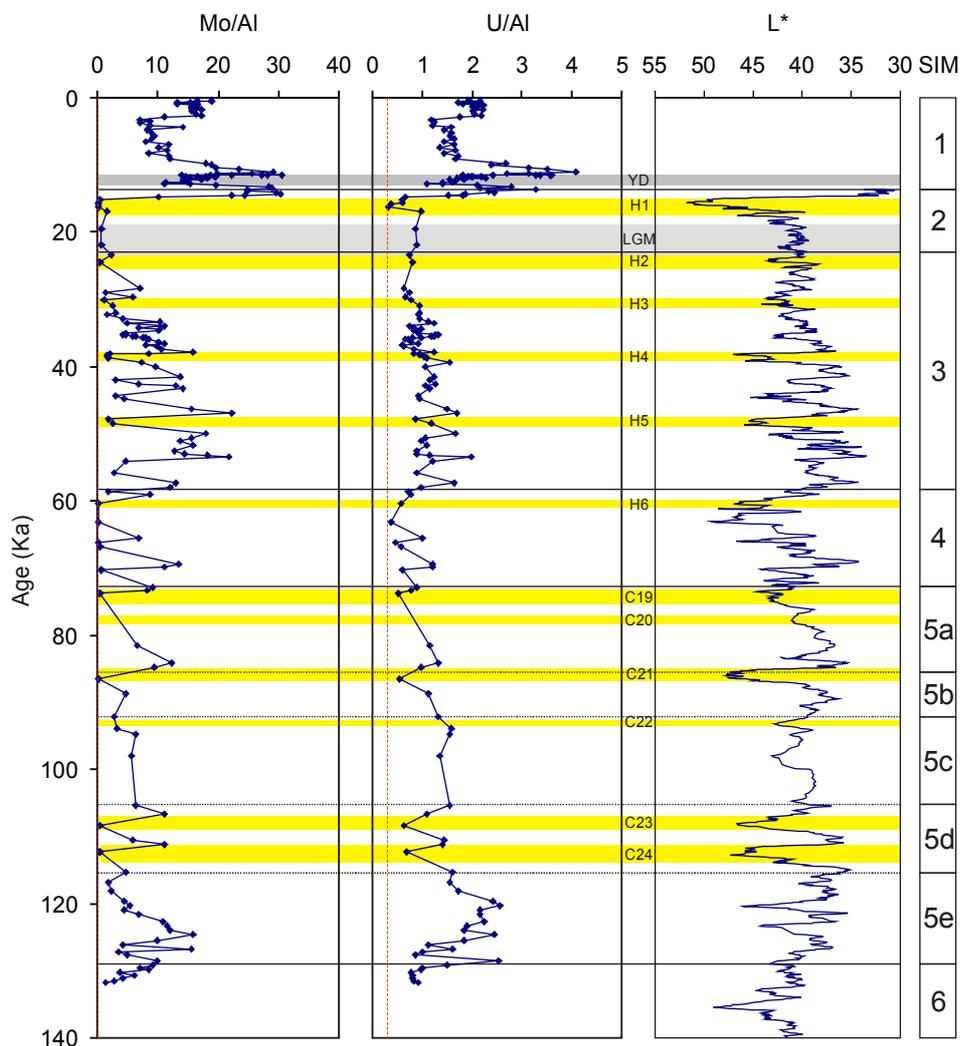


Figure 10 : Évolution temporelle du rapport Mo/Al et U/Al dans les sédiments du bassin de Cariaco comparées à la clarté du sédiment ( $L^*$ ) dans la carotte ODP 1002D. La barre verticale en pointillés rouges indique la valeur moyenne dans les shales déposés en conditions oxygénées (Wedepohl, 1971). Les niveaux soulignés de jaune correspondent à des périodes froides : événement de Heinrich (H1 à H6) et événements C19 à C24. YD : Dryas récent. LGM : dernier maximum glaciaire.

Afin de mieux caractériser les conditions rédox dans le sédiment et la colonne d'eau, une analyse de différents indicateurs géochimiques (Mo, U, V, Ni, Cu, etc.) dans le sédiment a été entreprise. Les résultats indiquent que les conditions dysoxiques à anoxiques ont prévalu au cours du dernier cycle climatique (Figure 10 et 11), ce qui est cohérent avec la modélisation océanographique (Lane-Serff et Pearce, 2009). Des périodes de bonne oxygénation du sédiment sont néanmoins observées au dernier maximum glaciaire, lors des événements de Heinrich et des événements froids C19 à C24 (Figure 10). Selon la modélisation de Lane-Serff et Pearce (2009), ces périodes pourraient correspondre à des

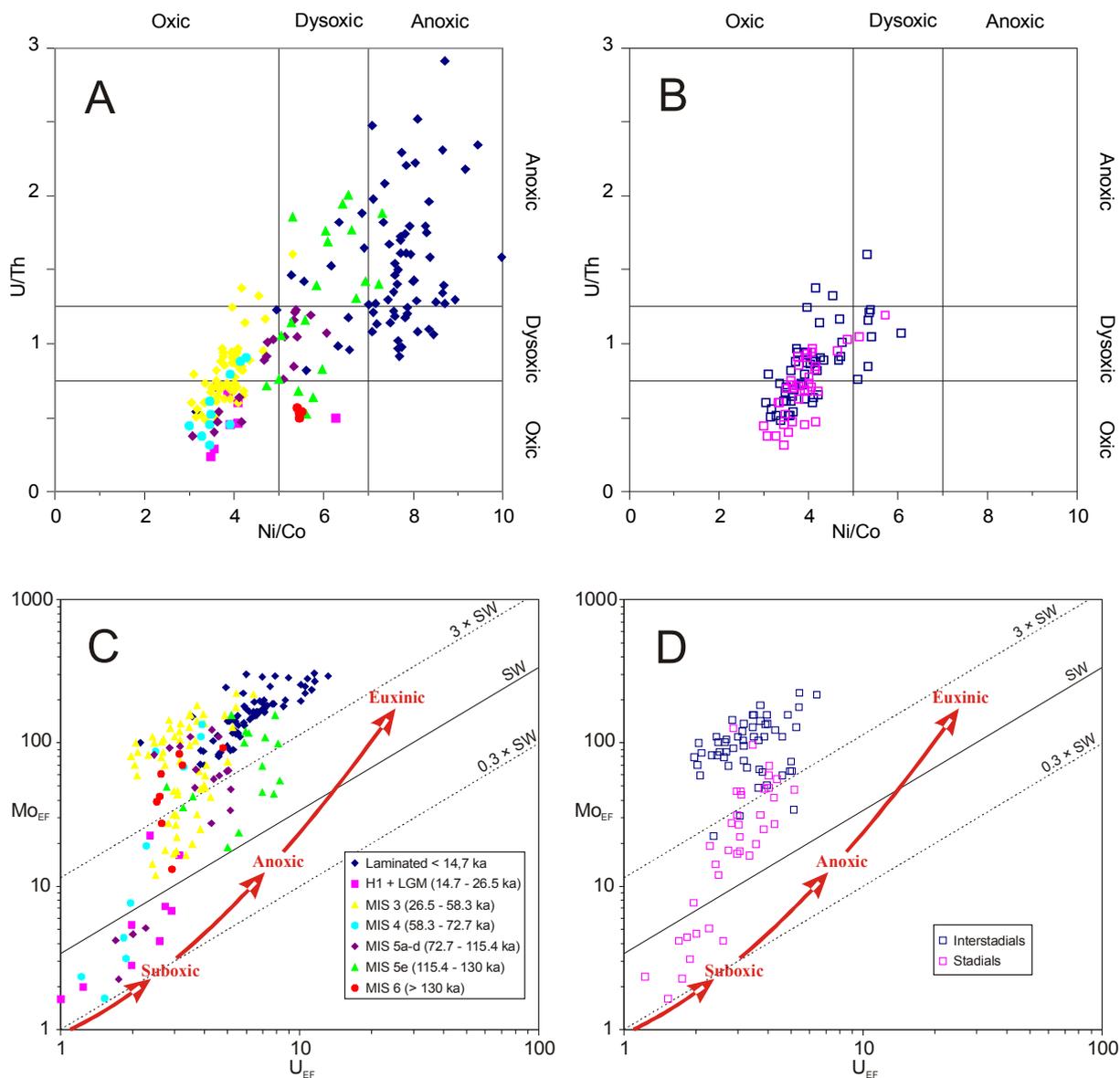


Figure 11 : Indicateurs rédox pour les sédiments du bassin de Cariaco au cours du dernier cycle climatique. A, B) Rapports Ni/Co et U/Th (d'après Jones et Manning, 1994). C, D) Facteurs d'enrichissement de l'uranium et du molybdène (d'après Algeo et Tribovillard, 2009). A, C) Toute la série temporelle (voire légende en C). B, D) Stadiaires et interstadiaires des stades isotopiques 3 à 5d (voire légende en D).

moments d'aridité importante permettant la formation de masses d'eau dense dans le bassin de Cariaco. L'abondance des particules éoliennes dans les sédiments de l'Atlantique ouest atteste d'un climat plus venteux et/ou aride lors des événements de Heinrichs et des événements froids C19 à C25 (Jullien *et al.*, 2007 ; Tjallingii *et al.*, 2008), ce qui est en accord avec des conditions froides et arides au niveau du bassin de Cariaco. Au cours des interstadias, la colonne d'eau du bassin de Cariaco apparaît franchement anoxique à euxinique (Figure 11). Les sédiments qui ne sont ni de couleur claire, ni franchement laminés, correspondant aux stadias du stade isotopique 3 et aux stades isotopiques 5a à 5d, sont moyennement enrichis en éléments traces (Figures 10 et 11). Ce caractère « dysoxique » donne peu de précisions sur les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau lors du dépôt. Le diamètre moyen des framboïdes de pyrite dans les sédiments du stade isotopique 5 est compris entre 5 et 6  $\mu\text{m}$ , ce qui indique des pyrites formées préférentiellement dans une tranche d'eau euxinique (Wignall et Newton, 1998). Les plus gros framboïdes présentent cependant un diamètre de plus de 10  $\mu\text{m}$ , ce qui implique une formation sous des conditions plus oxygénées (Wignall et Newton, 1998). L'ensemble de ces données permet de proposer pour les périodes « dysoxiques » un dépôt sous une tranche d'eau majoritairement anoxique à euxinique, mais qui connaît des périodes de ventilation, possiblement saisonnières.

### ***Dépôt de la matière organique***

Sur la base des paramètres Rock-Eval, la matière organique présente dans les sédiments du bassin de Cariaco est de Type II à III-IV (Figure 12B). Une corrélation positive est observée entre le carbone organique total (COT) et l'index d'hydrogène (IH ; Figure 12A). Ce type de corrélation est fréquemment observé dans les sédiments marins et traduit un continuum de dépôt entre des sédiments appauvris dont la MO fortement dégradée est d'origine marine et/ou continentale et des sédiments enrichis en une MO planctonique bien préservée. De manière générale, les sédiments bien oxygénés du dernier maximum glaciaire et des épisodes froids présentent des COT inférieurs ou égaux à 1%, des IH inférieurs à 100 mg HC/g COT et de fortes valeurs d'index d'oxygène (IO). Ces valeurs sont compatibles avec un fort taux de dégradation de la MO. Les sédiments laminés montrent des COT généralement supérieurs à 2% et des IH supérieurs à 200 mg HC/g COT, traduisant une MO principalement phytoplanctonique relativement bien préservée. Néanmoins, des différences entre les derniers 14,7 ka, l'Eémien et les interstadias sont observées (Figure 12A). Les derniers 14,7 ka présentent les plus fortes valeurs de COT et d'IH, les sédiments de l'Eémien présentent des valeurs légèrement plus faibles. Les sédiments laminés des interstadias montrent des COT qui dépassent rarement 3% et des IH qui, de même, dépassent rarement les 250 mg HC/g COT (Figure 12A). Ces valeurs modestes de TOC dans les sédiments des interstadias peuvent traduire la dilution de la MO par le flux minéral détritique élevé au cours de ces épisodes (Peterson et Haug, 2006) alors que les IH moyens peuvent refléter une certaine contribution de MO issue de végétaux terrestres. Les sédiments ni clairs ni laminés montrent des teneurs en COT ainsi que des valeurs d'IH intermédiaires entre les sédiments laminés et les sédiments bioturbés, compatible avec une partielle oxydation de la MO dans le sédiment lors des périodes d'oxygénation des eaux de fond du bassin.

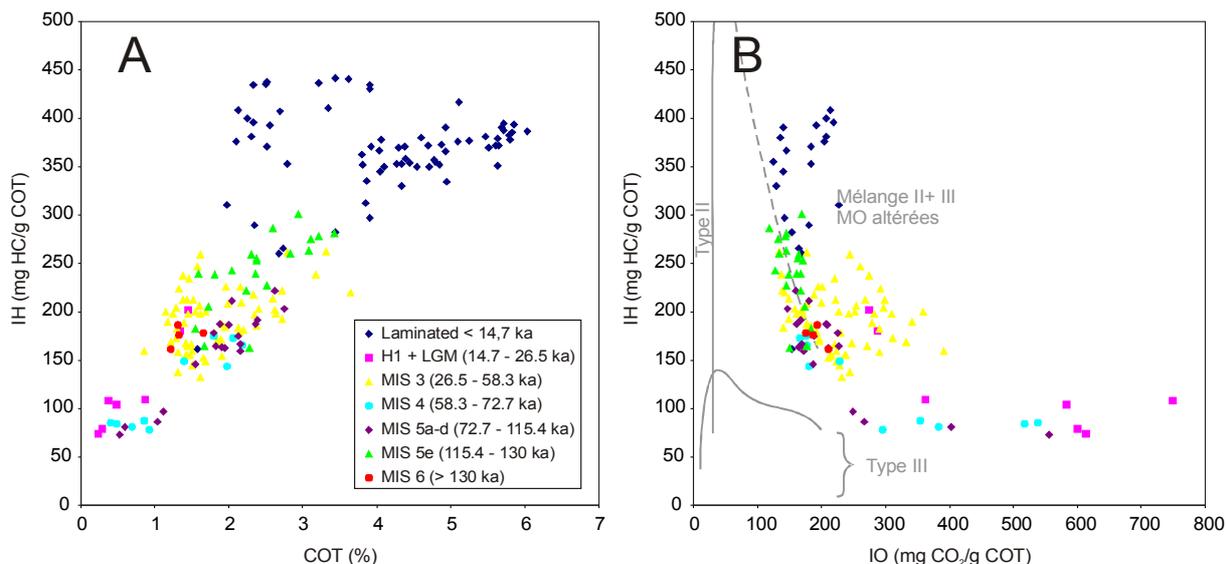


Figure 12 : Caractéristiques de la matière organique dans les sédiments du bassin de Cariaco au cours du dernier cycle climatique. A) Index d'hydrogène (IH) en fonction de la teneur en carbone organique total (COT). B) Pseudo diagramme de van Krevelen IH-IO.

Des sédiments sombres et riches en MO déposés depuis 14,7 ka dans le bassin de Cariaco, ceux déposés au cours du Dryas récent se distinguent par une couleur plus claire et des teneurs en matière organique plus faibles (Peterson *et al.*, 2000 ; Lyons *et al.*, 2003). De fait, les sédiments du Dryas récent ne s'alignent pas sur la corrélation générale entre TOC et IH (Figure 12A). Les faibles teneurs en carbone organique dans les sédiments du Dryas récent apparaissent relativement paradoxales, puisqu'il a été démontré que c'est au cours de cette période que l'upwelling a connu son maximum d'intensité et que la productivité biologique a été la plus élevée (Peterson *et al.*, 1995 ; Hughen *et al.*, 1996a ; Piper et Dean, 2002). Riboulleau *et al.* (2011) montrent que les faibles teneurs en carbone organique ne résultent pas d'une altération préférentielle de la MO mais d'un faible rapport Corg/minéraux du flux de sédiments. Ce faible rapport Corg/minéraux est lié au fait que la productivité biologique au cours du Dryas récent a été très largement dominée par les diatomées. Au Bølling-Allerød et au Préboréal, en revanche, les diatomées coexistaient avec les dinoflagellés. Les faibles teneurs en carbone organique du Dryas récent apparaissent donc comme le résultat d'une dilution de la MO par les coquilles de diatomées, alors que les autres apports organiques étaient considérablement réduits.

### Origine et devenir de la matière organique

Les travaux consacrés à l'étude de la matière organique dans le bassin de Cariaco et de sa diagenèse ont été principalement l'objet du master puis de la thèse de Melesio Quijada, soutenue le 15 Mai 2012. Un premier objectif de ce travail était de discuter la validité des résultats de la thèse de Aycard (2004) sur le rôle général de la sulfuration naturelle dans ces sédiments. Le second objectif était d'explorer le rôle du temps dans la

sulfuration de la MO, en tenant compte des différents facteurs pouvant influencer le processus : source de la matière organique, conditions rédox, etc.

La première partie du travail a été de mettre au point un protocole inédit permettant d'analyser différentes fractions de la matière organique à partir d'une même aliquote de sédiment, tout en évitant la formation d'artefacts. En effet, il apparaît que les attaques acides utilisées par Aycard *et al.* (2003) pour préparer les kérogènes ont généré des substances insolubles appelées mélanoidines (Allard *et al.*, 1997), qui ont donc faussé les analyses de kérogène (Riboulleau *et al.*, 2005). Melesio a repris mes travaux préliminaires (Riboulleau *et al.*, 2005) et finalisé ce protocole. Dans un second temps, les travaux ont consisté en la caractérisation de trois fractions de la matière organique du sédiment : les sucres, les extraits lipidiques et le kérogène. Ces travaux font l'objet de un manuscrit soumis (Quijada *et al.*, A) et de deux autres encore en cours de travail (Quijada *et al.*, B, C).

### *Origine de la MO*

Les informations les plus précises concernant la source de la MO sont fournies par l'analyse des extraits lipidiques (Quijada *et al.*, B). Plusieurs biomarqueurs de diatomées (HBI cycliques et acycliques), de coccolithophoridés (alcénones) et de bactéries (hopanoides, diploptène, lycopane, ferenes) sont observés dans ces extraits et confirment une origine phytoplanctonique de la MO. L'absence de biomarqueurs de la famille de l'isoréniératane confirme que l'anoxie de la colonne d'eau n'a jamais atteint la zone photique dans le bassin de Cariaco. La contribution de plantes terrestres est principalement indiquée par la présence de *n*-alcanes longs à prédominance impaire, de *n*-acides gras et *n*-alcools à chaîne longue et prédominance paire, ainsi que par une série de *des-A*-triterpénoïdes (*des-A*-oléanènes, *des-A*-ursène, *des-A*-lupène).

La distribution des sucres est cohérente avec une source principalement algobactérienne (Quijada *et al.*, A). De manière intéressante les sucres indiquent qu'une partie de la MO sédimentaire est transformée en MO bactérienne au sein du sédiment. Cette production *in situ* est surtout notable dans les échantillons les plus anciens.

Les biomarqueurs permettent d'estimer la variation de source de la MO en fonction du temps. Le changement le plus notable est l'augmentation de la contribution de végétaux terrestres dans les échantillons des périodes glaciaires. Cette observation est concordante avec l'augmentation globale de la contribution détritique dans le bassin en période de bas niveau marin (Riboulleau *et al.*, A, C) mais aussi avec la forte pluviosité accompagnée d'un fort apport détritique au bassin au cours des stadias (Peterson et Haug, 2006).

### *Diagenèse de la MO*

Les transformations diagénétiques de la MO au sein du sédiment sont perceptibles dans les différentes fractions organiques étudiées. En profondeur, on observe ainsi une baisse de la proportion de sucres facilement hydrolysables (labiles et semi-labiles) et une augmentation des sucres réfractaires (Figure 13). L'augmentation de la fraction réfractaire résulte d'une concentration au sein de la MO par préservation sélective. La baisse des

fractions labiles quant-à elle résulte à la fois de la biodégradation des sucres les plus labiles par les bactéries présentes au sein du sédiment, mais également de leur incorporation progressive au sein d'un matériau non hydrolysable de type kérogène (Quijada *et al.*, A).

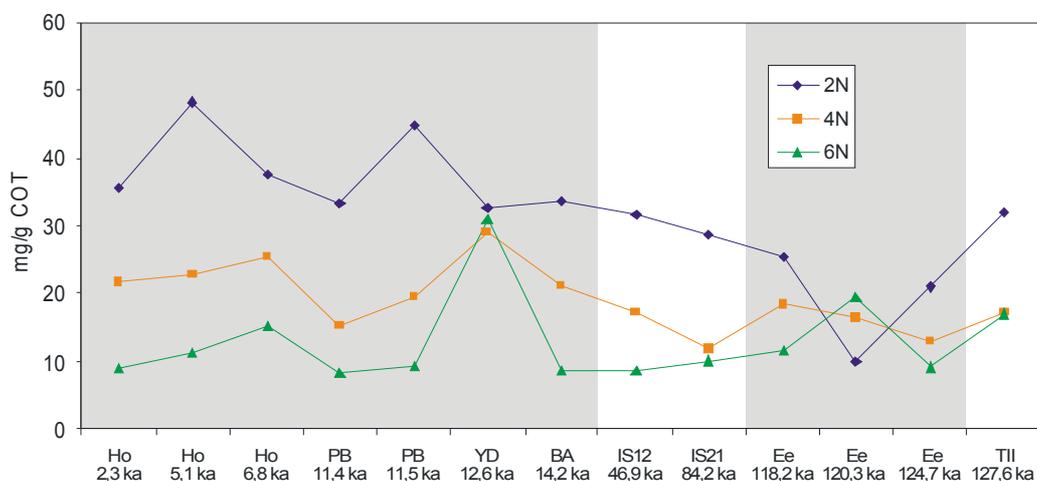


Figure 13 : évolution en profondeur de la proportion de sucres hydrolysés du sédiment du bassin de Cariaco. 2N : sucres labiles ; 4N: sucres semi-labiles ; 6N: sucres réfractaires. (D'après Quijada *et al.*, A). Les zones grisées marquent les échantillons déposés pendant les interglaciaires.

L'analyse de l'évolution temporelle des extraits lipidiques permet de mettre en évidence des processus diagénétiques de transformation des molécules, parmi lesquelles la sulfuration (Quijada *et al.*, B). Conformément aux résultats de Werne *et al.* (2000a), le malabaricatriène et son équivalent soufrés ont été observés dans les extraits. L'évolution temporelle observée (Figure 14A) est cependant moins facile à analyser que celle obtenue par Werne *et al.* (2000a). Ainsi, au lieu de diminuer fortement dans les échantillons de plus de 10 ka au profit de son équivalent soufré, le malabaricatriène semble soufré dans des proportions similaires (~30%) dans les trois échantillons les plus superficiels (Figure 14B). Sa proportion est ensuite plus forte (~50%) dans l'échantillon du Bølling-Allerød indiquant un plus faible degré de sulfuration de la molécule. En regardant de plus près les données de Werne *et al.* (2000a), il apparaît que la base de la carotte étudiée se situe dans l'Allerød et que dans les sédiments de la toute base de cette carotte, la proportion relative de malabaricatriène tend à augmenter. Ceci est cohérent avec nos observations. Les échantillons plus anciens montrent une plus faible concentration du malabaricatriène et du terpénoïde thiane. Le malabaricatriène est encore présent dans une certaine proportion par rapport au terpénoïde thiane dans ces échantillons (Figure 14B). Si seul le temps était responsable de la sulfuration du malabaricatriène, avec la cinétique déterminée par Werne *et al.* (2000a), la sulfuration du malabaricatriène serait totale dans les échantillons du Bølling-Allerød et en dessous. Si on ne peut exclure qu'une part des différences observées résulte d'une possible oxydation des molécules au cours des ~15 ans de stockage des échantillons, en particulier le terpénoïde soufré, nos observations tendent néanmoins à indiquer que le temps n'est pas le seul facteur responsable de l'intensité de la sulfuration. En particulier, on peut se demander si la sulfuration maximale du malabaricatriène dans les

échantillons du préboréal/Dryas récent observée par Werne *et al.* (2000a) pourrait résulter de conditions particulièrement favorables à cette période et non à un effet cinétique.

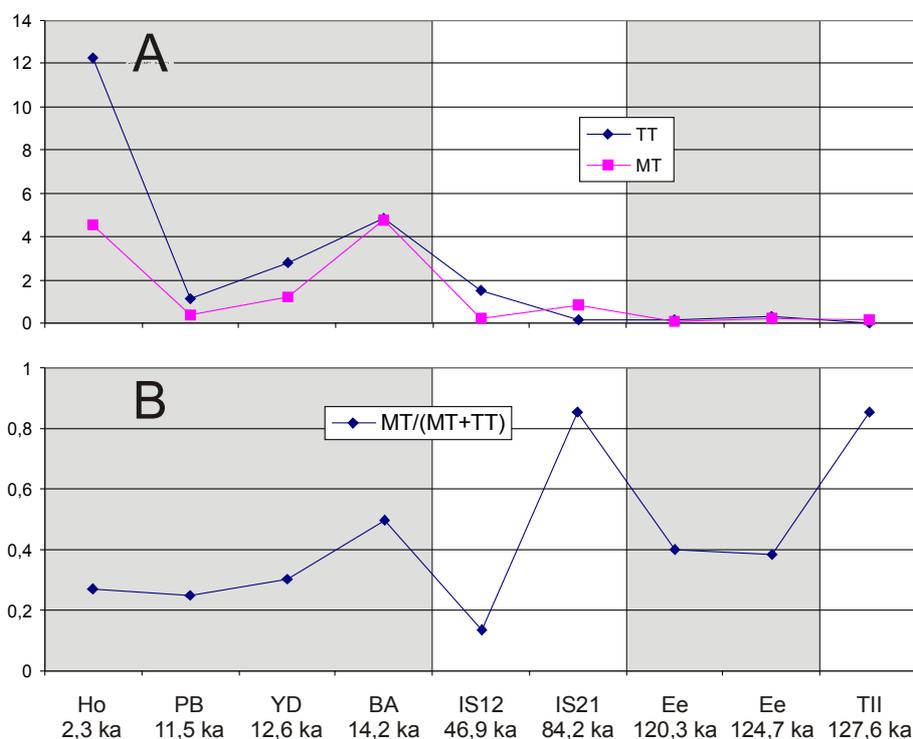


Figure 14 : A) Evolution de la concentration de malabaricatriène (MT) et de son équivalent soufré, le terpénoïde thiane (TT) dans les extraits des sédiments de Cariaco. Proportion déterminée sur le fragmentogramme de masse  $m/z$  69+143+191 de la fraction apolaire des extraits et rapportée au  $C_{30}$   $\alpha\beta$  hopane. B) Abondance relative du composé non soufré en fonction de la profondeur. (D'après Quijada *et al.*, B).

En dehors du terpénoïde thiane, les molécules soufrées libres correspondent principalement à des isoprénoides (phytane, HBI cyclique) et sont observées dès l'échantillon le plus récent analysé. Aucun hopanoïde ou stéroïde soufré libre n'est observé, cependant des hopanoïdes et stéroïdes, ainsi que des HBI monocycliques en  $C_{25}$  sont observés dans les produits de désulfuration de la fraction polaire des extraits. Ceci permet de mettre en évidence une variabilité de comportement des molécules vis à vis de la sulfuration.

Les kérogènes préparés par le protocole sans artefact sont riches en soufre et appartiennent au type II-S (Figure 15 ; Quijada *et al.*, C). Ces résultats contrastent fortement avec ceux obtenus par Aycard *et al.* (2003) et confirment le rôle important joué par le soufre pour insolubiliser la matière organique dans les sédiments du bassin de Cariaco. En accord avec les précédents travaux (Aycard *et al.*, 2003 ; Werne *et al.*, 2003 ; Aycard, 2004), les différents marqueurs de sulfuration (analyse élémentaire, pyrolyse) indiquent que les kérogènes sont de plus en plus soufrés en profondeur dans la partie correspondant aux sédiments déposés pendant les derniers 12 ka (Figure 15). Les kérogènes du Dryas récent et du Bølling-Allerød sortent néanmoins de cette tendance et présentent un degré de

sulfuration plus faible que l'échantillon du Préboréal. Les kérogènes datant des deux interstadias montrent un degré de sulfuration fortement variable. Ceux de l'Eémien montrent, comme ceux de l'Holocène, une tendance à l'augmentation du degré de sulfuration en profondeur (Figure 15).

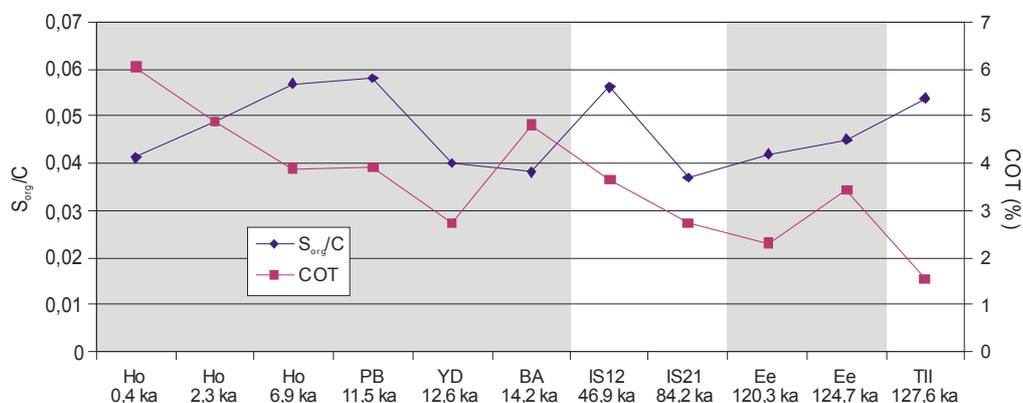


Figure 15 : Rapport atomique  $S_{org}/C$  des kérogènes comparé au COT des sédiments du bassin de Cariaco. (Quijada et al., C)

De ces observations il ressort une première conclusion importante : le temps n'est pas le seul responsable du degré de sulfuration de la MO des sédiments déposés sous des conditions anoxiques. Cette conclusion contraste fortement avec celle que l'on peut atteindre en regardant les travaux de Eglinton *et al.* (1994). Le degré de sulfuration apparaît indépendant de la teneur en carbone organique du sédiment (Figure 15) et de ce fait, ne peut pas être relié à une quantité de sulfures produits *in situ*, elle-même dépendant de la richesse en MO du sédiment. La tendance à l'augmentation en profondeur montrée par les échantillons des interglaciaires (Figure 15) suggère que la sulfuration du kérogène résulte d'une diffusion de sulfures vers le bas. Elle dépendrait donc de la durée pendant laquelle après son enfouissement, les eaux du bassin restent anoxiques, permettant une diffusion vers le bas du soufre nécessaire à cette sulfuration. La diffusion vers le bas des sulfures produits dans le sédiment anoxique a été attestée par les travaux de Lyons *et al.* (2003) pour la transition oxygène-anoxique, mais elle est également indiquée au sein même de la zone de sédiment anoxique par les analyses isotopiques du soufre (Werne *et al.*, 2003). Cette diffusion de sulfures vers le bas de la colonne de sédiment permet ainsi une sulfuration progressive de la MO tant que des sulfures sont produits dans les sédiments de surface. Le passage à des conditions oxygénées conduit à l'arrêt de la production de sulfures dans le sédiment de surface et stoppe ainsi la diffusion vers le bas. La sulfuration se trouve ainsi arrêtée dans l'ensemble de la colonne de sédiment.

Le degré de sulfuration très variable des échantillons du Dryas récent (YD), du Bølling-Allerød (BA) et des interstadias (IS12 et IS21) indique cependant que des facteurs autres que cinétiques interviennent (Figure 15). Le moindre degré de sulfuration tant du malabaricatriène que du kérogène observé pour le Bølling-Allerød indique que la sulfuration n'a pas été favorisée dans ces sédiments, malgré la teneur en COT assez forte. La raison

exacte reste à déterminer. Pour les interstadias, l'échantillon de l'IS12 présente des laminations bien nettes et un rapport Mo/Al élevé alors que ces laminations sont moins nettes pour le niveau de l'IS21 où le rapport Mo/Al est également plus faible. Les conditions ambiantes au moment du dépôt et/ou la nature de la MO pourraient donc jouer un rôle sur le degré de sulfuration. Étant donné que ces deux niveaux n'ont pas été suivis de longues périodes d'anoxie totale de la colonne d'eau, il faut supposer que la majeure partie de la sulfuration s'est faite peu de temps après le dépôt.

### *Synthèse Cariaco*

En débutant ces travaux sur le bassin de Cariaco, notre *a priori* était que la sulfuration de la MO est un phénomène qui débute au cours de la diagenèse précoce puis se poursuit progressivement au cours de l'enfouissement du fait que les sédiments sont globalement anoxiques. S'il en était besoin, nos travaux ont démontré la complexité du processus de sulfuration. Sur la base des résultats obtenus, il apparaît que l'intensité de la sulfuration de la MO dans le sédiment est fonction :

1) des conditions rédox du sédiment au moment du dépôt. Les conditions euxiniques favorisent la sulfuration.

2) De la nature de la MO de départ et donc de ses organismes sources.

3) Du temps pendant lequel la MO est en contact avec du H<sub>2</sub>S dans le sédiment. Ce temps est lui-même fonction d'un certain nombre de facteurs dont le premier est la diffusion de H<sub>2</sub>S depuis le sédiment de surface. Cette diffusion est elle-même fonction de la richesse en MO du sédiment de surface, de la porosité du sédiment, du taux de sédimentation...

## ***II.2. La signature géochimique des végétaux terrestres au cours du Paléozoïque***

### ***II.2.a Cadre général de l'étude***

Ces travaux ont été initiés dans le cadre d'une collaboration avec Marco Vecoli et Gerard Versteegh (Marum, Bremen) et ont été l'objet de la thèse de Maria-Fernanda Romero-Sarmiento. Ils font partie intégrante de deux projets portés par Marco Vecoli financés par Eclipse puis par l'ANR portant sur l'étude de la terrestrialisation. Ils se poursuivent actuellement, toujours dans le cadre du projet ANR, par le travail de post doc de Melesio Quijada. Ils ont fait l'objet de 5 articles publiés à ce jour.

### ***II.2.b Contexte scientifique et objectifs de l'étude***

La période Ordovicien-Dévonien correspond à une époque d'importants bouleversements car c'est au cours de cette période que les continents ont progressivement été colonisés. Les plantes terrestres, de plus en plus complexes, mais également les animaux terrestres, entre autres les tétrapodes et les insectes, sont apparus au cours de cette période. Cette sortie des eaux et la colonisation des terres émergées est connue sous le terme global de « terrestrialisation ». Cette terrestrialisation n'a pas uniquement affecté les terres émergées : en parallèle du développement de nouveaux écosystèmes sur les continents, d'importants bouleversements géochimiques se sont produits. En effet, le développement des systèmes racinaires a conduit à une modification notable de l'érosion des roches ainsi que du transfert de particules et de nutriments à l'océan. L'apparition puis le développement de la biomasse continentale et le développement des sols ont conduit à fortement modifier le cycle du carbone (Algeo et Scheckler, 1998).

Pour ce qui est des plantes, l'adaptation au milieu terrestre s'est accompagnée de l'apparition d'un certain nombre d'innovations. Entre autres, production de spores puis de pollen permettant d'assurer la reproduction, apparition de canaux conducteurs d'eau et des cires pour hydrater les tissus et empêcher leur dessiccation, apparition des tissus ligneux donnant de la rigidité à la plante, apparition de tanins et autres flavonoïdes permettant de lutter contre l'effet des UV (Kenrick et Crane, 1997). Notre connaissance de l'évolution des plantes terrestres est principalement basée sur les macro et microfossiles de plantes (Figure 16 ; Kenrick et Crane, 1997 ; Gensel, 2008 ; Taylor *et al.*, 2009). Cependant les outils géochimiques peuvent également apporter des éléments d'information sur l'évolution des plantes et l'apparition de leurs innovations adaptatives. Une première approche géochimique est l'étude des biomarqueurs contenus dans les roches. Ces molécules issues de celles synthétisées par les plantes et fossilisées dans les roches, enregistrent les évolutions de la biosphère. Les biomarqueurs sont ainsi bien connus pour aider à documenter les évolutions de la vie au cours du Précambrien (Brocks *et al.*, 1999, 2003b ; Summons *et al.*, 1999 ; Waldbauer *et al.*, 2009, 2011), bien que pour cette période, le problème de la contamination soit très important (Brocks *et al.*, 2003a ; Brocks, 2011). Ces dernières années, l'étude des biomarqueurs de végétaux terrestres a par exemple permis de mettre en

évidence l'existence de mécanismes de biosynthèse de résine bien avant leur apparition supposée (Bray et Anderson, 2009). Une seconde approche est d'étudier la chimie des palynomorphes en particulier via des techniques micro-spectroscopiques (micro-RAMAN, micro-IRTF). Après les molécules organiques, les palynomorphes constituent les plus petits fossiles disponibles et ce sont eux qui actuellement documentent le mieux l'apparition des premières plantes terrestres (Figure 16). Dans ce contexte, il est très important d'identifier les premières spores, traduisant le début de la colonisation des terres émergées. Les plus anciennes spores ou cryptospores proposées au Cambrien (Strother *et al.*, 2004), sont encore discutées et leur origine terrestre reste à pleinement démontrer. L'étude géochimique des palynomorphes apparaît comme une alternative qui permettrait de déterminer l'affinité de ces palynomorphes (voir aussi section III.2.a.). Les techniques microspectroscopiques en particulier ont l'intérêt de nécessiter très peu de matériel et de n'être pas destructives.

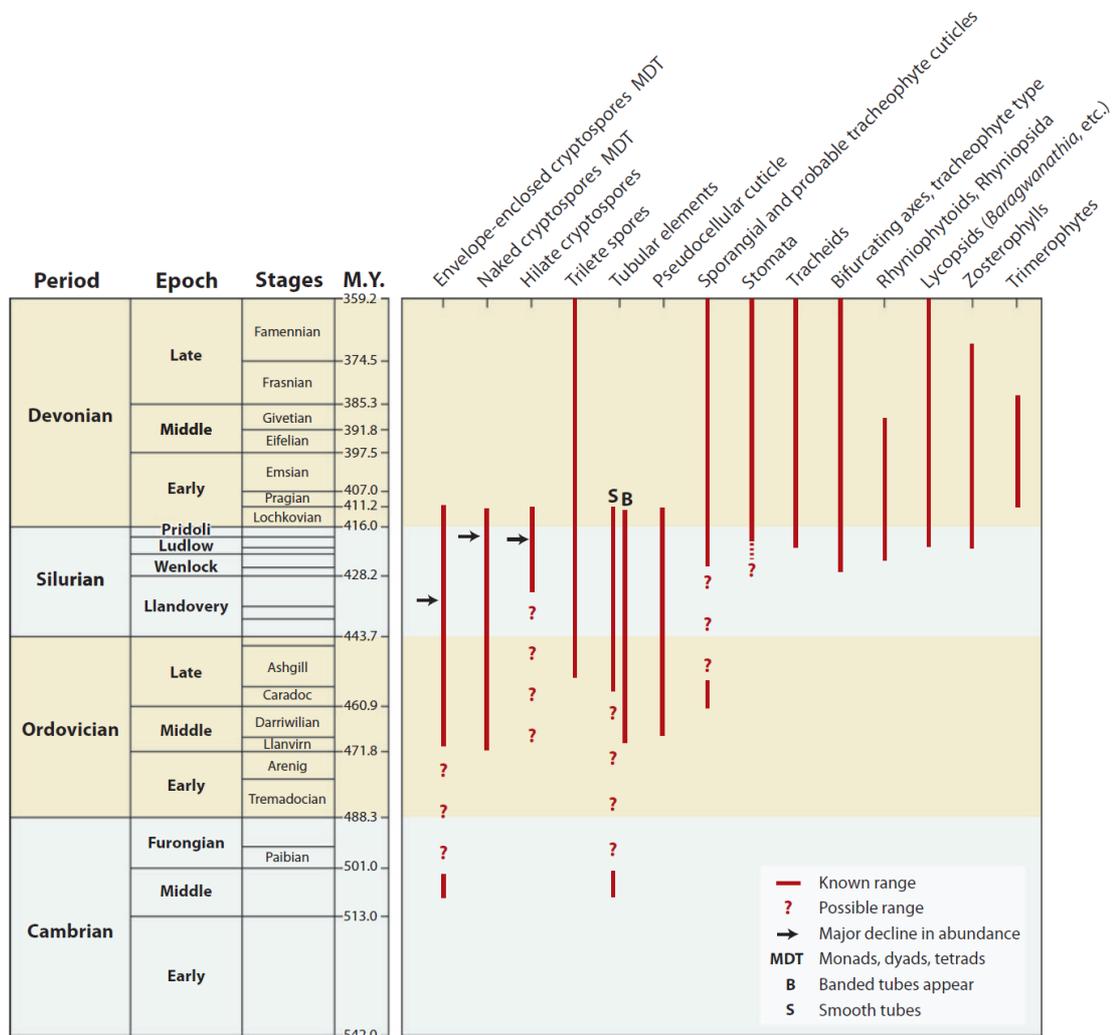


Figure 16 : Extension stratigraphique des macro et microfossiles utilisés pour déterminer l'évolution des plantes (Gensel, 2008).

### *II.2.c Matériel étudié*

Les échantillons analysés sont de deux types : des roches sédimentaires déposées en milieu marin d'âge Ordovicien à Dévonien moyen provenant du bassin de Ghadames, en Tunisie et des charbons d'âge carbonifère inférieur (Viséen), provenant d'Écosse. Le milieu marin peut ne pas sembler le contexte idéal pour étudier l'évolution des plantes terrestres. Cependant, les études moléculaires de paléosols peuvent se révéler peu précises du fait de la forte dégradation de la MO (Matthewman *et al.*, 2012). Comparé au milieu terrestre, le milieu marin représente un contexte où les sédiments, et en particulier la matière organique, ont une plus grande chance d'échapper à la dégradation. Les sédiments marins apparaissent donc comme un des meilleurs supports disponibles pour étudier l'évolution des plantes terrestres, en particulier pour ce qui concerne des époques où le couvert végétal était très faible et ne permettait pas la formation de dépôts charbonneux.

### *II.2.d Résultats obtenus*

A ce jour, mes travaux ont surtout été basés sur l'utilisation des biomarqueurs. L'approche microspectroscopique, très prometteuse, est encore en développement mais a été l'objet d'une publication où on étudie des algues provenant du Bassin de Ghadames en Lybie et du bassin de Volta au Ghana (Dhamelin-court *et al.*, 2010).

Concernant les biomarqueurs, un état des lieux des biomarqueurs de végétaux terrestres a tout d'abord été dressé (Versteegh et Riboulleau, 2010). Celui-ci nous a permis de mettre en évidence la multitude de molécules actuellement disponibles aux géochimistes, qui proviennent des cires, des résines ou encore des parois cellulaires des plantes. Ce travail bibliographique a mis en évidence une importante lacune dans l'enregistrement moléculaire des végétaux terrestres : alors que les plus anciens microfossiles de plantes terrestres reconnus sont datés de l'Ordovicien moyen (Strother *et al.*, 1996), les plus anciens biomarqueurs terpéniques de végétaux terrestres ont été extraits de charbons humiques datés du Dévonien moyen (Sheng *et al.*, 1992 ; Figure 17). Par ailleurs, si beaucoup de biomolécules caractéristiques sont connues dans les plantes actuelles, les fossiles moléculaires spécifiques sont relativement peu nombreux, en particulier pour les plantes du Paléozoïque (Versteegh et Riboulleau, 2010). De cette compilation, il ressort que notre connaissance moléculaire de l'évolution des plantes terrestres est extrêmement parcellaire.

### *Bassin de Ghadames*

Les travaux dans le bassin de Ghadames ont permis de commencer à remplir la lacune dans l'enregistrement moléculaire identifiée précédemment (Versteegh et Riboulleau, 2010). Plusieurs molécules considérées comme des biomarqueurs typiques de végétaux terrestres ont été identifiées. Le rétène a particulièrement retenu l'attention : celui-ci est généralement considéré comme un biomarqueur typique des conifères (van Aarssen *et al.*, 2000 ; Hautevelle *et al.*, 2006b), cependant les échantillons étudiés prédatent l'apparition

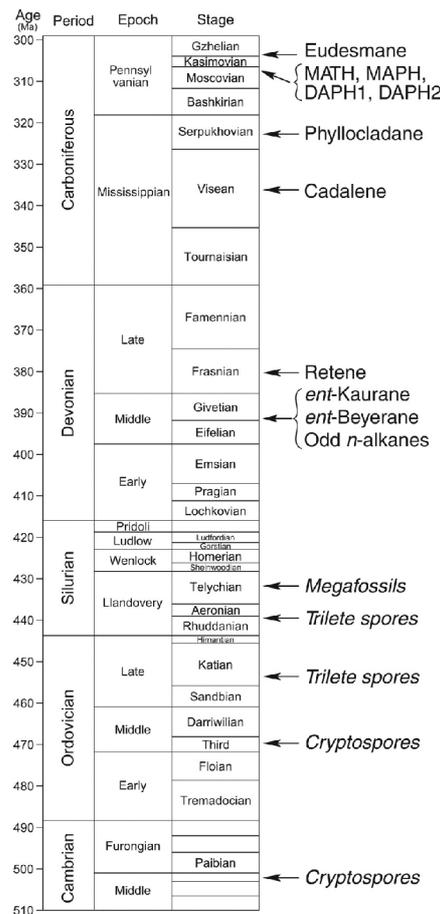


Figure 17 : Plus ancienne occurrence de micro- et macrofossiles de plantes terrestres comparée à celle de différents biomarqueurs de plantes (Versteegh et Riboulleau, 2010).

des conifères qui a eu lieu au Carbonifère supérieur (Scott, 1974). Le rétène a également été observé dans des roches du Précambrien (Zhang *et al.*, 1999) ainsi que dans des pyrolysats d'algues (Wen *et al.*, 2000) son origine est donc discutable. L'abondance du rétène dans les échantillons du bassin de Ghadames montre un parallèle avec celle des cryptospores et spores observées dans le palynofaciès, ce qui confirme que cette molécule est bien issue de plantes terrestres. Parmi les plantes terrestres les plus primitives, les hépatiques (bryophytes) sont connues pour synthétiser des molécules à squelette de type *ent-kaurane* (Chopra et Kumra, 1988 ; Asakawa, 2004). Il a donc d'abord été proposé que le rétène dérive de la maturation thermique de molécules de structure *ent-kaurane* (Romero-Sarmiento *et al.*, 2010). Par la suite, il a été distingué que les périodes où seules ses cryptospores sont observées dans le palynofaciès (Ordovicien) ne montrent comme signature « terrestre » que la présence d'alcane à longue chaîne. Les biomarqueurs plus complexes issus de terpènes (cadalène, rétène, simonellite, isohexylnaphtalènes et norabiétane) apparaissent à partir du moment où les spores trilètes deviennent importantes dans le palynofaciès. (Silurien moyen à Dévonien inférieur ; Figure 18). Ce dernier type de spores est produit par des trachéophytes, dont *Cooksonia*, plantes plus évoluées que les bryophytes. Bien que les

bryophytes synthétisent des terpènes (Chopra et Kumra, 1988), il a été proposé que les différents biomarqueurs terpéniques identifiés dans les échantillons du bassin de Ghadames dérivent préférentiellement des trachéophytes (Romero-Sarmiento *et al.*, 2011a).

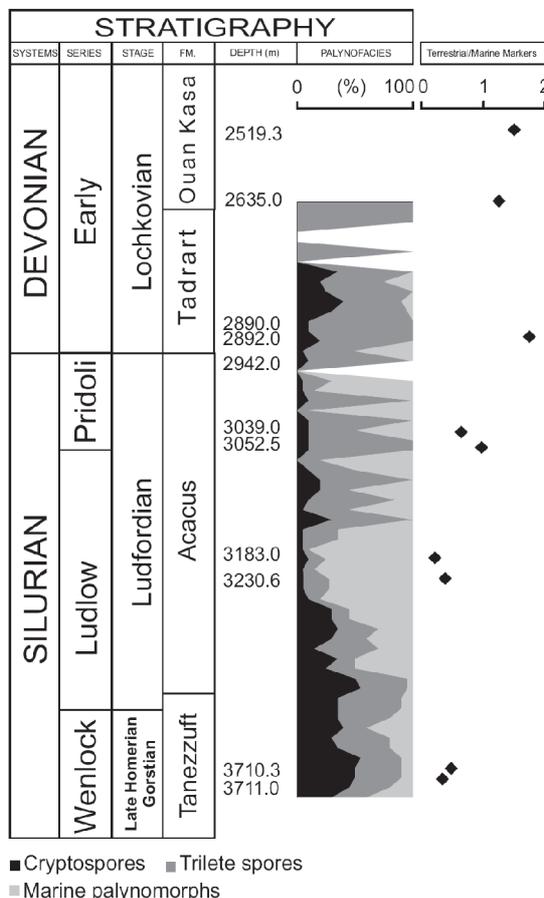


Figure 18 : Évolution du rapport biomarqueurs terrestres/biomarqueurs marins dans le forage MG1 (Bassin de Ghadames) comparée au contenu palynologique (Romero-Sarmiento *et al.*, 2010).

### Charbons écossais

L'étude de charbons datés du Viséen permet une approche différente de celle utilisée dans la bassin de Ghadames. Au Viséen la végétation est déjà fortement diversifiée et une grande majorité des groupes de plantes est déjà présente (Kenrick et Crane, 1997 ; Figure 19). L'objectif n'est pas ici d'aller chercher des biomarqueurs de végétaux terrestres dans les roches les plus anciennes possibles, mais d'essayer de déterminer plus précisément l'origine « botanique » des molécules rencontrées. La comparaison de données paléobotaniques ou palynologiques et de données moléculaires a ainsi permis de proposer des sources pour un certain nombre de molécules (Disnar et Harouna, 1994 ; Vliex *et al.*, 1994 ; Paull *et al.*, 1998 ; Auras *et al.*, 2006a,b).

Les charbons étudiés ont précédemment fait l'objet d'études palynologiques (Spinner, 1969 ; Spinner et Clayton, 1973) qui ont permis d'estimer la végétation à l'origine de ces

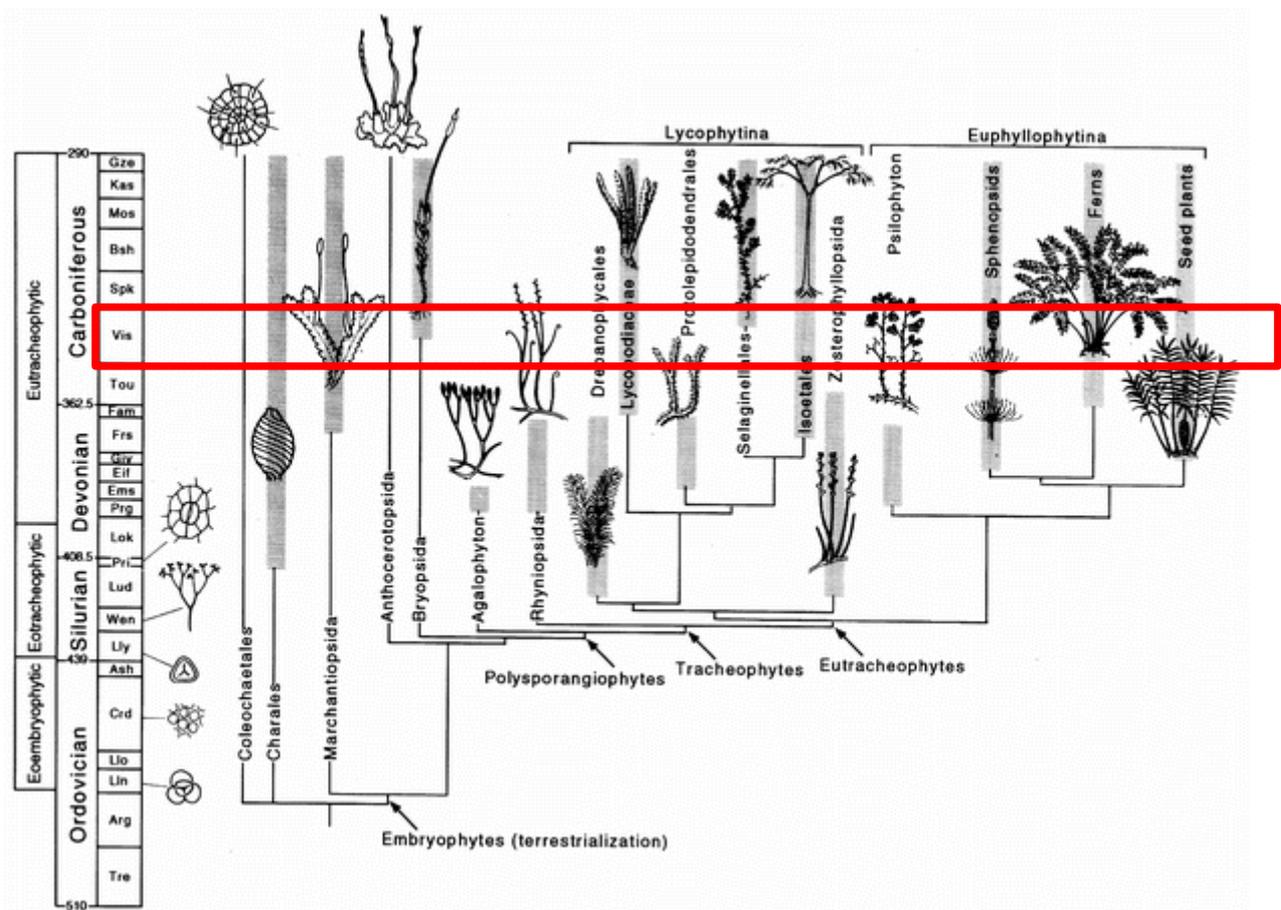


Figure 19 : Arbre phylogénétique simplifié montrant l'extension stratigraphique minimum (barres fines) de certains groupes. L'occurrence de mégafossiles est indiquée par les barres larges. (Kenrick et Crane, 1997). Le rectangle rouge souligne le Viséen, période de dépôt des charbons étudiés.

charbons. Celle-ci était dominée par les lycopsides arborescents, mais une contribution de fougères, de sphenopsides (*Calamites*) et de ptéridospermes est également notable. Une grande variété de biomarqueurs de végétaux terrestres est observée dans les extraits des charbons écossais (Romero-Sarmiento *et al.*, 2011b). Certaines de ces molécules sont non spécifiques, comme le 4 $\beta$ (H)-eudesmane, le *ent*-kaurane ou le cadalène. D'autres molécules telles que le *ent*-beyerane, le phyllocladane, l'abiétane et le rétène sont souvent considérées comme des biomarqueurs typiques de conifères (Noble *et al.*, 1986 ; van Aarsen *et al.*, 2000 ; Otto et Wilde, 2001). Les conifères sont apparus au début du Carbonifère supérieur (Scott, 1974), et il est à noter que ces molécules considérées comme typiques ont été précédemment observées dans plusieurs charbons ou roches déposés avant l'apparition des conifères (Sheng *et al.*, 1992 ; Disnar et Harouna, 1994 ; Kashirtsev *et al.*, 2010 ; Romero-Sarmiento *et al.*, 2010). A partir de ces données, plusieurs hypothèses ont été proposées :

- 1) Les biomarqueurs moléculaires permettent de documenter l'existence des conifères dès le Viséen.
- 2) Ces biomarqueurs sont issus de plantes ayant un lien de parenté avec les conifères,

ce qui explique que certains mécanismes biosynthétiques des conifères existaient déjà au Viséen.

3) Ces molécules sont issues de plantes n'ayant pas de parenté avec les conifères, ce qui implique que différents chemins métaboliques, dont certains se sont éteints par la suite, se sont développés en parallèle.

Si la première hypothèse semble peu crédible, les deux dernières hypothèses permettent de proposer les ptéridospermes, plantes apparentés aux conifères, et/ou les lycopsides arborescents, plantes non apparentés aux conifères et n'ayant pas donné de descendants actuels, comme sources probables de ces biomarqueurs dans les charbons écossais (Romero-Sarmiento *et al.*, 2011b).

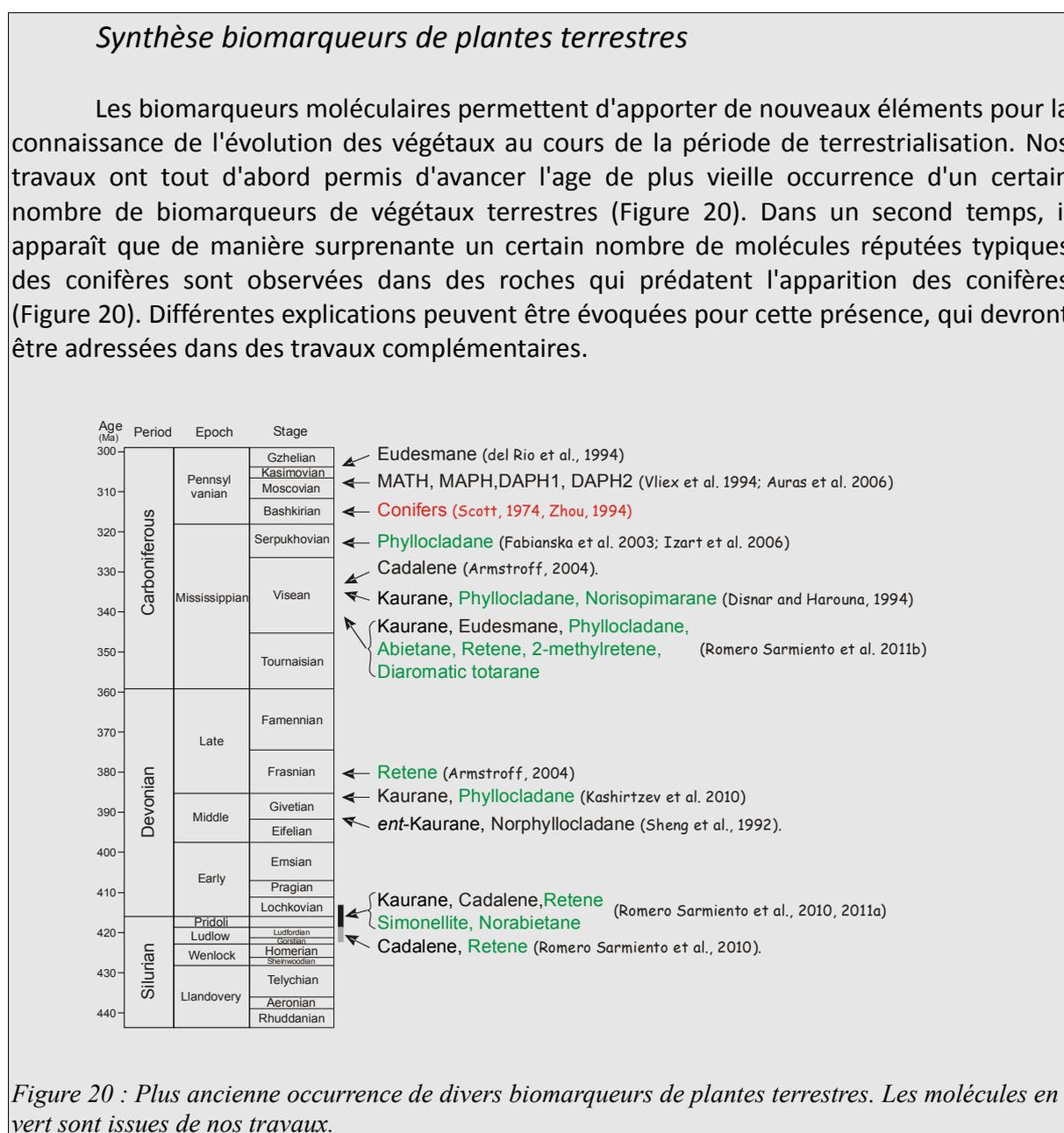


Figure 20 : Plus ancienne occurrence de divers biomarqueurs de plantes terrestres. Les molécules en vert sont issues de nos travaux.

### **III. Programme de recherche**

Comme indiqué en préambule, mon souhait pour les prochaines années est de recentrer mon activité sur la géochimie organique, tout en conservant mes deux spécialités : le kérogène et les processus de préservation de la MO d'une part et l'utilisation des biomarqueurs moléculaires d'autre part. En l'état actuel d'avancement des deux projets développés dans la partie précédente, il apparaît que le nombre de questions soulevées par les résultats obtenus surpasse le nombre de réponses qui ont été apportées. Je souhaite donc pour les années à venir poursuivre des travaux dans ces deux thématiques de recherche que sont la sulfuration de la MO et la signature chimique des premières plantes terrestres.

Il me serait posé bien des questions, cependant, si je ne mentionnais pas ici un troisième projet, à savoir l'étude de la MO dans les formations du Francevillien du Gabon. J'en dirai donc quelques mots à la fin de ce mémoire.

### **III.1. Sulfuration de la matière organique**

Nos résultats dans le bassin de Cariaco indiquent que la sulfuration de la MO y est avant tout fortement dépendante des conditions ambiantes. A conditions ambiantes similaires, il semble que le degré de sulfuration de la MO soit conditionné par la diffusion de sulfures depuis le sédiment de surface. Aucune réaction de type cinétique n'a pu être clairement identifiée. Ces observations diffèrent fortement de ce que nous nous attendions à observer sur la base des données de Werne et al. (2000a, 2003) et de Aycard (2004) et il est intéressant de voir si des observations similaires ont été faites dans d'autres sites où la sulfuration de la MO a lieu. Actuellement, seuls les sédiments de la marge du Pérou ont fait l'objet d'études de la sulfuration sur des échelles de temps similaires à notre intervalle d'étude. Les observations effectuées dans les sédiments de la marge du Pérou sont très différentes de celles à Cariaco.

1) Dans les sédiments du Pérou, une nette tendance à l'augmentation du rapport S/C de la MO est observée depuis le sédiment de surface jusqu'à ~100 m de profondeur (Mossman *et al.*, 1990 ; Eglinton *et al.*, 1994).

2) Le rapport atomique S/C des kérogènes est beaucoup plus élevé qu'à Cariaco et atteint des valeurs supérieures à 0,10 au delà de approximativement 10 m de profondeur dans le sédiment (Mossman *et al.*, 1990 ; Eglinton *et al.*, 1994).

Si on ne peut totalement exclure que l'augmentation du rapport S/C en profondeur dans les sédiments du Pérou résulte de la relativement faible résolution d'échantillonnage utilisée dans les études (Mossman *et al.*, 1990 ; Eglinton *et al.*, 1994), il n'en demeure pas moins, d'après les valeurs du rapport S/C, que l'upwelling du Pérou semble un contexte plus favorable à la sulfuration que le bassin de Cariaco. Pourtant ces deux sites présentent des caractéristiques proches : tant les sédiments de l'upwelling du Pérou que ceux du bassin de Cariaco sont anoxiques ; si l'upwelling de Cariaco est saisonnier alors que celui du Pérou est permanent, les productivités biologiques annuelles mesurées par satellite sont proches (Muller-Karger *et al.*, 2004 ; Albert *et al.*, 2010) ; enfin, la source de la matière organique semble également proche, la production primaire de l'upwelling du Pérou étant dominée par

les diatomées et dans une moindre mesure les dinoflagellés, celle du bassin de Cariaco étant également dominée par les diatomées et dinoflagellés, mais présentant une certaine contribution de coccolithophoridés et de cyanobactéries pendant les périodes de relaxation de l'upwelling.

A la comparaison du bassin de Cariaco et de la marge du Pérou, il apparaît clairement que les facteurs influençant le degré de sulfuration de la matière organique restent encore à comprendre. Je souhaite donc à l'avenir pouvoir effectuer une comparaison de ces deux sites. Par ailleurs, nos travaux contredisant partiellement ceux de Werne *et al.* (2000a, 2003), il apparaît que le rôle du temps dans le sulfuration n'a pas été totalement élucidé. Une comparaison plus poussée des sédiments des deux sites permettrait de proposer des réponses sur ces différents points.

### III.1.a Bassin de Cariaco

Nous avons déjà acquis de nombreuses données sur le bassin de Cariaco, néanmoins, comparés aux travaux de Werne *et al.* (2000a, 2003), il est possible que le nombre de kérogènes analysés dans nos travaux apparaisse trop limité. Une prochaine étape dans

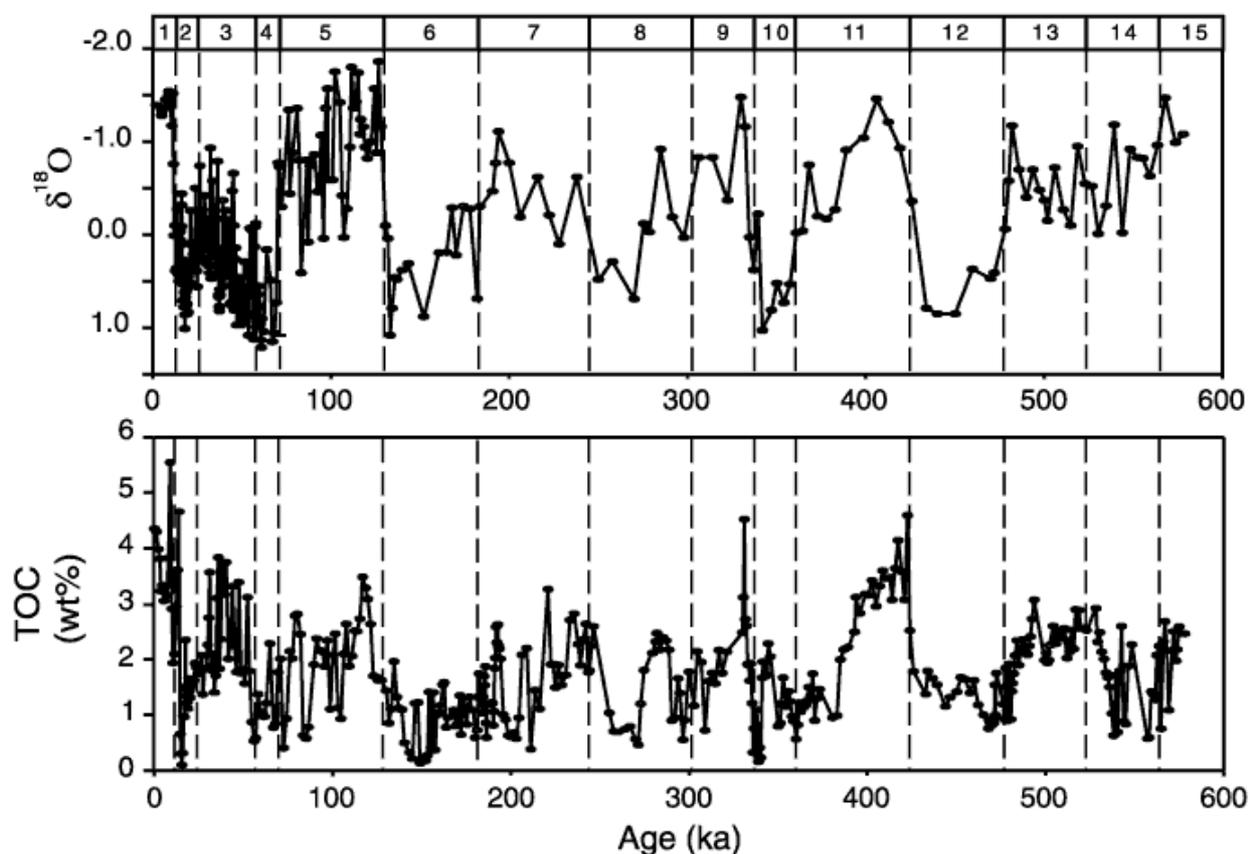


Figure 21 : Stratigraphie isotopique (haut) et teneur en carbone organique (TOC) du sédiment (bas) dans la carotte ODP 1002 (modifié d'après Peterson *et al.*, 2000).

l'étude des sédiments de Cariaco est une étude à plus haute résolution des sédiments déposés au cours de l'Eémien ou d'interglaciaires plus anciens. Parmi les interglaciaires précédents à étudier, le meilleur candidat semble être le MIS 11 (Figure 21). Cet interglaciaire qui a présenté des conditions astronomiques similaires à celles de l'Holocène (Loutre et Berger, 2003), est représenté par une épaisseur de sédiments de 6m proche de celle de l'Holocène. Le sédiment y présente également des teneurs en carbone organiques proches de celles de l'Holocène (Figure 21 ; Peterson *et al.*, 2000). Il est donc intéressant d'observer si ces sédiments présentent, comme ceux de l'Holocène et de l'Eémien, une augmentation du rapport S/C de la MO en profondeur. Dans l'éventualité où une telle tendance est effectivement observée, ceci confirmerait définitivement le rôle de la diffusion des sulfures depuis le sédiment de surface. Il sera également intéressant de comparer les valeurs absolues du rapport S/C des kérogènes du MIS11 à ceux de l'Holocène. En effet si un effet lent d'incorporation du soufre à la MO existe, celui-ci devrait être notable sur une échelle de ~400 ka.

Ces travaux qui pourront faire l'objet d'un travail de master 2 seront basés sur l'étude globale et moléculaire (pyrolyse) du kérogène. Il serait également intéressant de pouvoir les compléter par l'analyse isotopique du soufre ainsi que par une spéciation du soufre par spectroscopie (XPS et/ou XANES). L'analyse des extraits du MIS11 pourrait également s'avérer intéressante, en particulier la recherche du malabaricatriène ou de son équivalent soufré.

### III.1.b Upwelling du Pérou

Les sédiments de l'upwelling du Pérou ont fait l'objet de deux campagnes ODP : le leg 112 dans les années 80 et plus récemment le leg 201 en 2003 où les mêmes sites ont été à nouveau forés (Figure 22). Suite au leg 112, les études principalement basées sur l'analyse de kérogènes et la spectroscopie du soufre ont indiqué que la matière organique présente un haut degré de sulfuration (Mossman *et al.*, 1990 ; Patience *et al.*, 1990 ; ten Haven *et al.*, 1990 ; Mossmann *et al.*, 1991 ; Eglinton *et al.*, 1994). Ces travaux, cependant, présentaient une résolution assez faible avec un pas d'échantillonnage allant de plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètres (Mossman *et al.*, 1990 ; Patience *et al.*, 1990 ; ten Haven *et al.*, 1990 ; Mossmann *et al.*, 1991 ; Eglinton *et al.*, 1994). Par ailleurs les modèles d'ages des carottes étudiées ne permettent pas de déterminer précisément une cinétique d'incorporation du soufre. Les données disponibles constituent cependant une bonne base pour une comparaison avec le bassin de Cariaco ainsi que pour préparer des études plus détaillées en utilisant les sédiments du leg 201.

Comme souligné précédemment, la comparaison avec les sédiments du bassin de Cariaco montre un plus fort degré de sulfuration au Pérou. Cependant, on observe également que d'une part, les teneurs en COT du sédiment sont généralement plus élevées dans les sédiments de la marge du Pérou avec des TOC fréquemment supérieurs à 5% dans les sites 680/1228 et 684/1227 (Meister *et al.*, 2005). D'autre part, que le taux de sédimentation est beaucoup plus faible sur la marge du Pérou : 0,022 m/ka (site 680/1228 ; Meister *et al.*, 2005) contre 0,290 m/ka à Cariaco (site 1002 ; Peterson *et al.*, 2000). Enfin, la densité du sédiment en dessous de 7 m de profondeur apparaît moins élevée dans les

sédiments du Pérou (1,3 à 1,4 g.cm<sup>-3</sup>, site 1228 ; Shipboard Scientific Party, 2003) que dans le bassin de Cariaco (1,6 à 1,7 g.cm<sup>-3</sup>; Shipboard Scientific Party, 1997). Ces données constituent des arguments supportant l'idée que l'intensité de la sulfuration est conditionnée par la diffusion de sulfures depuis le sédiment de surface. En effet, les TOC plus élevés d'une part, les porosités et taux de sédimentation plus faibles d'autre part doivent permettre à la fois une plus forte production de sulfures et une meilleure diffusion de ces sulfures dans les sédiments de l'upwelling du Pérou.

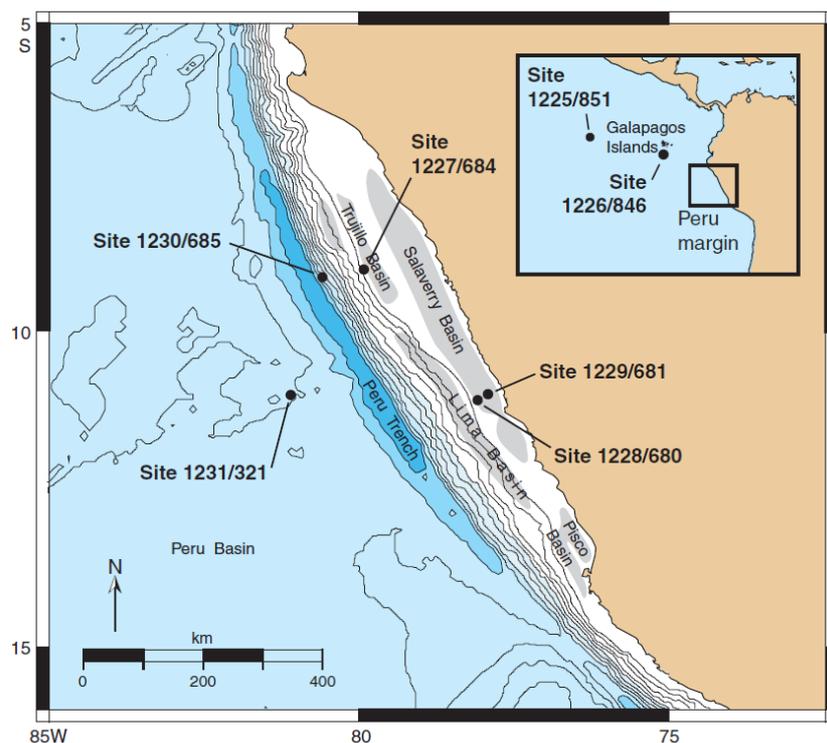


Figure 22 : Carte de localisation des carottes ODP sur la marge du Pérou (Meister et al., 2005).

Afin de tester nos différentes hypothèses et de comparer plus en détail les sédiments de l'upwelling du Pérou avec ceux du bassin de Cariaco, il sera tout d'abord nécessaire de déterminer si les sédiments du Pérou ont connu des conditions globalement stables ou fortement variables. Les sédiments du Pérou n'ont en effet fait l'objet que de peu d'études paléoclimatiques (Rein *et al.*, 2004, 2005 ; Agnihotri *et al.*, 2008 ; Makou *et al.*, 2010), cependant les données de Wefer *et al.* (1990) montrent clairement que comme dans le bassin de Cariaco, la teneur en carbone organique du sédiment est fonction des variations climatiques. Sans faire appel à une batterie analytique aussi large que celle utilisée à Cariaco, des analyses géochimiques globales (calcimétrie, éléments majeurs et traces) permettront d'estimer la permanence des conditions ambiantes et en particulier de l'anoxie.

Concernant l'étude de la matière organique, un pas d'échantillonnage plus petit que celui des études précédentes sera nécessaire. D'après les données de Mossman *et al.* (1990),

dans la carotte 680/1228, la sulfuration pourrait être « achevée » vers 22 m de profondeur de sédiment, ce qui d'après le modèle d'âge établi par Wefer *et al.* (1990) correspond au stade isotopique 9 (Figure 23) soit un âge de l'ordre de 330 ka (Lisiecki et Raymo, 2005). A partir de ces données, il semble qu'un pas d'échantillonnage de l'ordre de 0,5 à 2 m dans les premiers 25 m (voir Figure 23) permettrait d'étudier les différentes cinétiques d'incorporation du soufre à la MO.

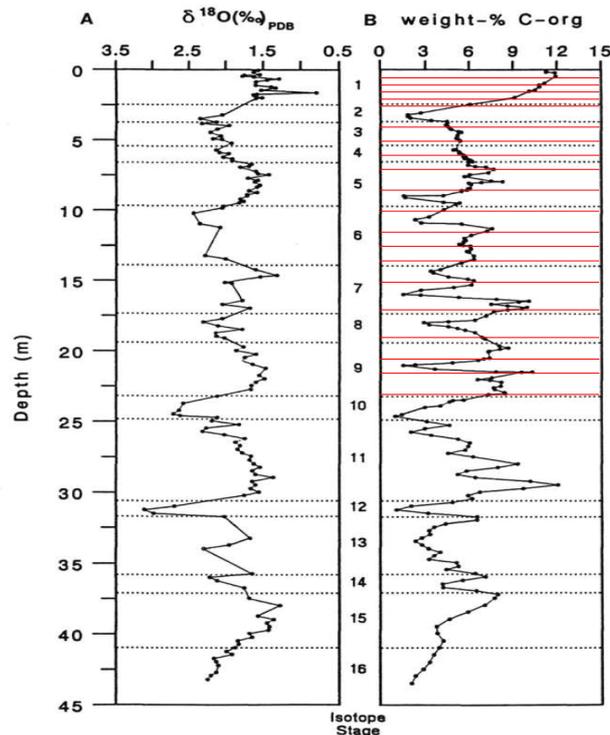


Figure 23 : Isotopie de l'oxygène mesurée sur des coquilles de foraminifères et teneur en carbone organique des sédiments de la carotte ODP 680 (Wefer *et al.*, 1990). Les lignes rouges représentent une proposition d'échantillonnage.

Si l'étude des paramètres globaux du sédiment peut faire l'objet d'un travail de master, l'étude de la matière organique se prête plus à un travail de doctorat. Par analogie avec les études précédentes, une approche globale sera basée sur l'analyse du kérogène (analyse élémentaire, pyrolyse) et la spectroscopie du soufre (XPS), néanmoins, des données moléculaires sur les extraits pourraient également apporter des informations sur les transformations des lipides.

### ***III.2. Signature géochimique des végétaux terrestres au cours du Paléozoïque***

Les travaux développés dans le cadre de la thèse de Maria-Fernanda Romero-Sarmiento ont démontré l'intérêt de l'approche géochimique pour l'étude du développement des végétaux terrestres. Néanmoins, ces travaux ont aussi soulevé des questions dont la plus frappante est l'origine des biomarqueurs soi-disant typiques des conifères dans les roches étudiées qui toutes, sont antérieures à l'apparition acceptée des conifères (Scott, 1974 ; Zhou, 1994).

Pour répondre à ces questions, mais également élargir le type d'étude effectué, plusieurs approches complémentaires sont proposées pour les années à venir. Une partie de ces travaux s'inscrit dans le cadre de l'ANR « Perspectives globales sur le processus de Terrestrialisation » et fait l'objet du post-doc de Melesio Quijada. Ils font également l'objet d'un projet INTERRVIE financé par l'INSU.

Collaborations : Melesio Quijada, Marco Vecoli (CNRS, Lille1), Paul Strother (Boston College), Gerard Versteegh (Marum, Bremen), Yann Hautevelle (ENSG, Nancy), Jessie Cuvellier (Lille1), M.-H. Bouchet (GEPV, Lille1), N. Visez (PC2A, Lille1), Alberto Mezzetti (LASIR, Lille1).

#### ***III.2.a Géochimie des microfossiles***

##### ***Question scientifique***

Les plus anciens fossiles de plantes sont appelés cryptospores (Figure 24). Ces palynomorphes sont alètes (sans ouverture bien définie), à paroi épaisses, présents sous formes de monades, dyades ou tétrades et peuvent éventuellement être recouverts d'une enveloppe (Figure 24 ; Wellman et Gray, 2000 ; Gensel, 2008). Si peu de doutes existent sur l'affinité des dyades et des tétrades, les monades pourraient également provenir d'algues ou de protistes. Leur affinité reste donc à confirmer, d'autant que des cryptospores sont potentiellement décrites dans le Cambrien (Strother *et al.*, 2004).

De même parmi les restes attribués aux plantes primitives figurent des structures tubulaires. Celles-ci ont des morphologies variables : lisses ou ornementés, à paroi fine ou épaisse, à diamètre constant ou variable (Figure 24 ; Wellman et Gray, 2000 ; Gensel, 2008). La nature et l'origine de ces tubes est débattue, certains tubes présentant de fortes ressemblances avec de hyphes de champignons.

Une approche qui a été développée pour déterminer l'origine de ces fossiles est d'observer leur ultrastructure en microscopie électronique à transmission (par exemple Taylor et Strother, 2008 ; Taylor, 2009). L'approche que nous comptons développer se base sur leur caractérisation géochimique et est complémentaire des approches microscopiques.

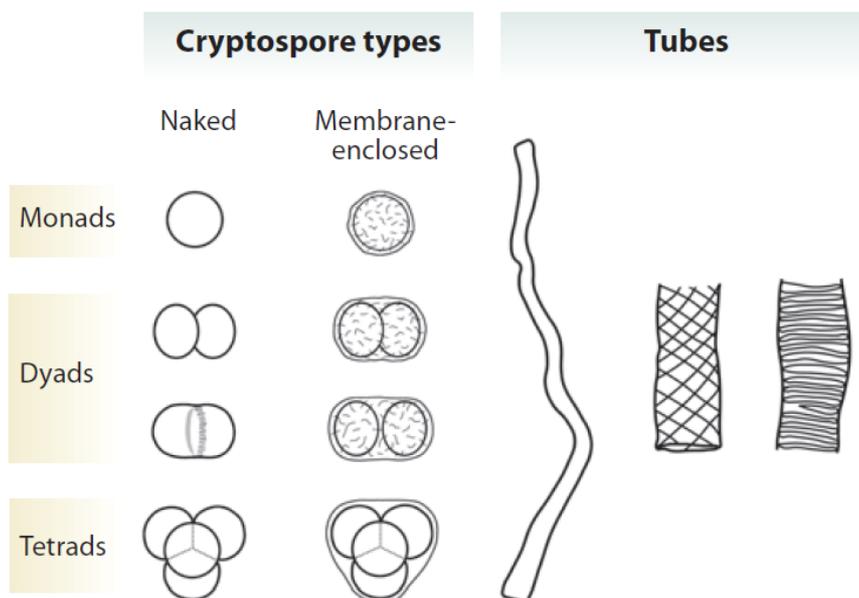


Figure 24 : Exemples de microfossiles attribués aux premières plantes terrestres (Gensel, 2008).

## Méthodes d'étude

### Spectroscopie

Une première méthode envisagée est la caractérisation par microspectroscopie des microfossiles. Les parois des microfossiles sont en effet constituées de macromolécules résistantes (Tableau 2) dont la technique d'étude la plus appropriée semble être la spectroscopie. Ces dernières années, la microspectroscopie RAMAN a ainsi été couramment utilisée pour caractériser les microfossiles, en particulier ceux du Précambrien (Marshall *et al.*, 2005, 2009, 2009 ; Schopf *et al.*, 2007 ; Sugitani *et al.*, 2007 ; Schopf et Kudryavtsev, 2009). La spectroscopie IRTF est également couramment utilisée et est appliquée aussi bien à des microfossiles très anciens qu'à des microfossiles récents (Arouri *et al.*, 1999 ; Blokker *et al.*, 2001 ; Marshall *et al.*, 2005, 2006 ; Dutta *et al.*, 2007 ; Sharma *et al.*, 2009 ; Steemans *et al.*, 2010 ; Versteegh *et al.*, 2012). Il est attendu de ces techniques spectroscopiques qu'elles permettent d'identifier les macromolécules qui constituent les parois des microfossiles. Si la structure exacte de certaines de ces macromolécules est encore assez mal connue (Tableau 2), la structure de la sporopollénine et en particulier sa signature en IRTF est assez bien connue (Bubert *et al.*, 2002). La sporopollénine étant unique aux spores et pollens, son identification dans les parois des cryptospores grâce aux méthodes spectroscopiques permettrait d'affirmer de manière certaine l'origine terrestre de ces microfossiles.

A ce jour, seul le microRAMAN a été testé par notre équipe (Dhamelincourt *et al.*, 2010), en application à des acritarches. Si cette technique a permis de mettre en évidence des différences dans les spectres des différents microfossiles analysés, il me semble que la technique RAMAN telle qu'appliquée dans les conditions « habituelles » est beaucoup moins

porteuse d'information que la spectroscopie infrarouge. Je propose donc de principalement baser les analyses de microfossiles sur les infrarouges. Néanmoins, des longueurs d'ondes moins couramment utilisées en spectroscopie RAMAN (Collaboration A. Mezzetti) pourront également être testées. Ces travaux pourront faire l'objet de recherches pour un étudiant de master 2.

Tableau 2: Macromolécules résistantes constitutives des microfossiles organiques

Kystes de dinoflagellés	Dinosporine* (Fensome <i>et al.</i> , 1993 ; Bogus <i>et al.</i> , 2012) Cellulose (Bogus <i>et al.</i> , 2012 ; Versteegh <i>et al.</i> , 2012)
Pollens/spores	Sporopollénine (Bubert <i>et al.</i> , 2002)
Hyphes de champignons	Chitine (Gow et Gooday, 1983)
Algues hors dinoflagellés	Algaenane ou dinosporine* (de Leeuw <i>et al.</i> , 2006)
Basales de foraminifères	Chitine ou tectine* (pseudochitine) (Lipps, 1973)

\* Nom générique. La structure exacte de la molécule est inconnue.

### Analyse isotopique

La seconde méthode est l'analyse isotopique du carbone des palynomorphes. Les études de ce type sont relativement rares car elles nécessitent de trier et isoler une certaine quantité de palynomorphes avant de les détruire pour l'analyse isotopique (Lécuyer et Paris, 1997). Les méthodes modernes par SIMS permettent cependant de faire des analyses sur un spécimen (Kaufman et Xiao, 2003) ce qui rend cette étude plus abordable en diminuant la quantité de matériel à analyser. L'intérêt de cette approche se fonde sur *a priori* que dès l'apparition des plantes terrestres, la signature isotopique du carbone de ces plantes a différé de celle des algues.

La signature isotopique des algues et des plantes résulte d'un certain nombre de facteurs : le premier est la signature isotopique du CO<sub>2</sub> utilisé lors de la photosynthèse, le second est le fractionnement isotopique propre aux réactions métaboliques (Farquhar *et al.*, 1989 ; Hayes, 1993). La réaction métabolique la plus importante est la photosynthèse et actuellement chez les plantes terrestres, deux principaux types de photosynthèses sont connus, chacun caractérisé par un fractionnement isotopique propre : la photosynthèse en C<sub>3</sub> qui présente un fractionnement de l'ordre de 20‰ et celle en C<sub>4</sub> dont le fractionnement est de l'ordre de 7‰ (Hayes, 1993). Un troisième mécanisme photosynthétique appelé CAM (Crassulacean Acid Metabolism) utilise alternativement les photosynthèses en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> et présente un fractionnement intermédiaire (Hayes, 1993). Les plantes en C<sub>4</sub> et CAM sont exclusivement des angiospermes ; leur apparition sur Terre est récente et date probablement de la première partie du Miocène (Tippie et Pagani, 2007). Les premières plantes terrestres utilisaient donc, tout comme les algues, une photosynthèse en C<sub>3</sub>.

Malgré ceci, il semble probable que la signature isotopique des premières plantes terrestres ait différé de celles des algues, en particulier des algues marines, du fait de sources de CO<sub>2</sub> différentes : alors que les algues utilisent du carbone inorganique dissous (CID) dans l'eau, les plantes puisent leur CO<sub>2</sub> directement dans l'atmosphère. Actuellement, le CO<sub>2</sub>

atmosphérique présente une valeur de -7,5‰ alors que le CID de l'océan de surface a une valeur de +1,6‰ (Heimann et Maier-Reimer, 1996). La compilation de Veizer *et al.* (1999) montre que sur la période Cambrien-Carbonifère, les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates marins, sensée représenter la valeur du CID, a fluctué entre -2 et +6‰, alors que la signature isotopique de l'atmosphère aurait fluctué entre -7 et -4‰ (Strauss et Peters-Kottig, 2003).

En plus de la signature isotopique de la source de carbone et du fractionnement lié aux réactions métaboliques, des facteurs de type « environnemental » interviennent sur le fractionnement isotopique (Farquhar *et al.*, 1989 ; Hayes, 1993 ; Hayes *et al.*, 1999). L'un d'eux est la teneur en  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Celle-ci influence modérément le fractionnement par les plantes terrestres mais joue fortement sur le fractionnement par les algues (Farquhar *et al.*, 1989), la concentration en CID étant en équilibre avec celle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ainsi la baisse de la teneur en  $\text{CO}_2$  atmosphérique au cours du Cénozoïque est accompagnée d'une augmentation de la valeur moyenne de  $\delta^{13}\text{C}$  de la matière organique marine, montrant que le fractionnement isotopique des algues s'est globalement réduit au cours de cette période (Hayes *et al.*, 1999). Du fait des fortes teneurs en  $\text{CO}_2$  atmosphérique (Berner et Kothavala, 2001 ; Berner, 2003) il apparaît possible que, au début du Paléozoïque tout comme au cours du Mésozoïque, la biomasse marine ait été isotopiquement plus légère que celle de la biomasse terrestre. Bien que les données précises soient peu nombreuses, une comparaison de valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de la MO marine (-26 à -30‰ ; Lécuyer et Paris, 1997 ; Hayes *et al.*, 1999 ; Fan *et al.*, 2009 ; Gouldey *et al.*, 2010) et de la MO continentale (-23,5 à -27‰ ; Lécuyer et Paris, 1997 ; Strauss et Peters-Kottig, 2003 ; Peters-Kottig *et al.*, 2006) couvrant la période Silurien supérieur-Dévonien semble aller dans ce sens.

L'ensemble de ces données permet de supposer que les toutes premières plantes terrestres présentaient des signatures isotopiques différentes de celles des algues. En se basant sur ce principe, l'analyse isotopique de palynomorphes et en particulier de cryptospores et d'acritarches permettrait de discriminer les palynomorphes d'origine terrestre. Les enjeux sont importants car si les plus anciennes cryptospores issues de plantes terrestres acceptées datent de l'Ordovicien moyen (Wellman et Gray, 2000), des cryptospores d'origine disputée sont décrites au Cambrien moyen (Strother *et al.*, 2004).

### III.2.b Géochimie des macrofossiles

#### *Question scientifique*

Si de nombreuses études moléculaires sur des charbons du Paléozoïque existent (Schulze et Michaelis, 1990 ; Sheng *et al.*, 1992 ; Disnar et Harouna, 1994 ; Vliex *et al.*, 1994 ; Fleck *et al.*, 2001 ; Armstroff *et al.*, 2006 ; Izart *et al.*, 2006 ; Kashirtsev *et al.*, 2010 ; Romero-Sarmiento *et al.*, 2011b), peu ont permis d'identifier des molécules spécifiques de plantes données. Une des raisons en est que les charbons résultent d'un mélange de plantes. La signature moléculaire des charbons reflète donc ce mélange. Une autre raison est que du fait de leur maturité et/ou de conditions diagénétiques oxygénées particulièrement favorables à la défonctionnalisation et l'aromatization des molécules (Chaffee et Johns, 1983 ; Trendel *et al.*, 1989), beaucoup des biomarqueurs identifiés dans les charbons paléozoïques sont des aromatiques à faible spécificité (cadalène, isohexylnaphtalènes...).

Afin de s'assurer du caractère spécifique des biomarqueurs identifiés, un bon contrôle paléobotanique est indispensable. Pour ce faire, il faut analyser des molécules extraites de macrofossiles clairement identifiés. La pertinence de cette approche a été démontrée sur des fossiles de plantes du Mésozoïque et du Cénozoïque (Otto *et al.*, 2001, 2005 ; Nguyen Tu *et al.*, 2003 ; Zanetti *et al.*, 2007) mais également sur quelques fossiles du Paléozoïque (Auras *et al.*, 2006a,b ; Taylor *et al.*, 2006).

#### ***Matériel et méthodes d'étude***

Cette approche a commencé à être développée dans le cadre du post-doc de Melesio Quijada en analysant des roches riches en *Spongiophyton* et en *Protosalvinia* fournies par Paul Strother. Des macrofossiles issus de la collection de paléobotanique du laboratoire Géosystèmes seront également étudiés. Bien que correspondant principalement à des charbons, cette collection a l'avantage de présenter une grande diversité de plantes identifiées et immédiatement disponibles. A terme cette approche devra être étendue à d'autres collections paléobotaniques et si possibles à des échantillons de lithologie plus variée afin d'éviter le problème de l'aromatization fréquente dans les charbons.

Le matériel à analyser sera récupéré par microprélèvement des fossiles à la surface des roches. Les techniques classiques d'analyse des biomarqueurs (extraction puis analyse en GC-MS) seront ensuite utilisées. Des techniques alternatives d'extraction des biomarqueurs pourront également être testées, telles que la désorption thermique (Li et Johns, 1990) en collaboration avec N. Visez (PC2A). Des analyses *in situ* par TOF-SIMS pourront également être testées en collaboration avec N. Nuns (LCL). L'utilisation de cette technique pour l'analyse des biomarqueurs lipidiques est en plein développement (Steele *et al.*, 2001 ; Toporski et Steele, 2004 ; Siljeström *et al.*, 2009). Elle pourrait s'avérer particulièrement utile pour l'analyse d'échantillons précieux car elle est presque non destructive.

L'étude de la collection de paléobotanique débutera à partir de septembre 2013 dans le cadre d'un CRCT de 6 mois qui m'a été accordé par le CNU.

#### ***III.2.c Modélisation de la diagenèse de plantes primitives actuelles***

##### ***Question scientifique***

Au cours des travaux de thèse de Maria-Fernanda Romero-Sarmiento, du rétène a été observé dans des roches du Silurien (Romero-Sarmiento *et al.*, 2010, 2011a). Il a été proposé que dans ces roches déposées à une période où les plantes terrestres étaient dominées par les bryophytes, le rétène résulte d'un réarrangement diagénétique de lipides à squelette de kaurane qui sont en particulier synthétisés par différentes hépatiques (Chopra et Kumra, 1988 ; Asakawa, 2004). Cette proposition reste cependant à vérifier car les bryophytes n'ont reçu que très peu de considération de la part de la communauté des géochimistes organiciens (Baas *et al.*, 2000).

Les lipides des bryophytes, en particulier des hépatiques et des mousses, ont cependant fait l'objet de nombreuses études par les biologistes (phytochimistes) du fait de

leurs potentielles propriétés pharmaceutiques, mais également dans un but chimiotaxonomique (Zinsmeister *et al.*, 1991 ; Baas *et al.*, 2000 ; Veljić *et al.*, 2009 ; Kļaviņa *et al.*, 2012 ; Asakawa *et al.*, 2013). Ces lipides sont très nombreux du fait de la grande variété des squelettes hydrocarbonés (mono-, sesqui-, di- et tri-terpénoides ; chez les hépatiques, composés aromatiques de type bibenzyls et bis-bibenzyls) et des fonctions chimiques (alcool, cétone, aldehyde, acide, doubles liaisons) présentes. Cependant, cette variété doit être fortement réduite après avoir subi les nombreuses transformations liées à la diagenèse (défonctionnalisation, saturation des doubles liaisons, épimérisation, aromatisation, ...). De plus une partie de ces lipides est volatile et doit simplement disparaître par volatilisation. Ainsi, les nombreux lipides à squelette de labdane observés chez les hépatiques (Asakawa *et al.*, 2013) se réduisent probablement après diagenèse à une combinaison assez simple de composés bicycliques de type triméthyl- et tétraméthyl-naphtalenes (Bray et Anderson, 2009). Chercher à connaître tous les lipides synthétisés par les plantes actuelles est une énorme tâche – Y. Asakawa de l'Université Tokushima Bunri au Japon, a consacré l'ensemble de sa carrière à l'identification de lipides d'hépatiques – mais qui du fait de l'existence des modifications diagénétiques, ne permet pas de fortement avancer sur la connaissance des hydrocarbures identifiés dans les roches sédimentaires paléozoïques.

### ***Matériel et méthodes d'étude***

Afin d'identifier les hydrocarbures issus des plantes primitives après diagenèse, la meilleure approche est de directement faire subir une diagenèse à ces plantes. Cette approche se justifie d'autant plus pour l'étude des biomarqueurs issus des plantes primitives que celles-ci étant de petite taille et ne présentant pas de tissus ligneux, ont un potentiel de fossilisation plus faible que les autres plantes et ne sont pas bien représentées dans l'enregistrement sédimentaire (Taylor et al., 2009).

Dans le but de réaliser une diagenèse des plantes primitives dans des périodes de temps acceptables, la technique la plus adaptée est la pyrolyse en milieu confiné (Stankiewicz *et al.*, 2000 ; Gupta *et al.*, 2006, 2007). Cette technique de modélisation de la diagenèse a été en particulier développée par les géochimistes de Nancy (Monthioux *et al.*, 1985 ; Landais et Monthioux, 1988 ; Michels *et al.*, 1995) et ces dernières années a été appliquée avec succès dans un but de « paléo-chimiotaxonomie », pour l'étude des molécules générées à partir de plusieurs familles de plantes (Hautevelle *et al.*, 2006a ; Taylor *et al.*, 2006 ; Gupta *et al.*, 2009 ; Lu *et al.*, 2012). Son application aux plantes primitives reste inédite. Je souhaiterais donc réaliser des pyrolyses en milieu confiné de plantes primitives en collaboration avec Yann Hautevelle (UMR 7359, GéoRessources), qui a développé l'application de la méthode aux plantes.

Dans un premier temps, les analyses se feront sur des échantillons de plante récoltés dans les milieux naturels. La récolte et la détermination seront effectuées en collaboration avec des botanistes ainsi que Marie-Hélène Bouchet, enseignante en biologie (UMR 8198 GEPV), ayant une très bonne connaissance des bryophytes. Si besoin, il pourra être ensuite utilisé des échantillons issus de collections botaniques. L'objectif est de tester l'intérêt de l'approche en effectuant un « balayage » de quelques espèces des plantes actuelles présentant des caractères les plus primitifs. En priorité seront analysées des Marchantiophytes (hépatiques) et des Bryophytes (mousses), qui correspondent aux plantes

les plus primitives actuellement présentes sur Terre. Les anthocerotes représentent un cas à part et ne seront pas analysées car bien que faisant partie des bryophytes, leurs plus anciennes traces fossiles datent du Crétacé inférieur (Taylor *et al.*, 2009). Des plantes vasculaires primitives : Lycophytes, Sphénophytes (prèles) et fougères, seront également analysées. Ce projet a reçu un financement par l'INSU dans le cadre du programme INTERRVIE et sera également au centre de mes activités au cours du CRCT à venir.

### III.3. Francevillien du Gabon

Je me souviens qu'en 2007, lors de l'ASF de Caen, Alain Prétat (université de Bruxelles) m'a indiqué qu'il y avait sur le craton africain des dépôts précambriens riches en matière organique, peu affectés par les transformations diagénétiques malgré leur âge. Je ne me rappelle pas s'il avait précisé où ces dépôts se situaient, mais il est bien possible qu'il me parlait alors du Francevillien au Gabon.

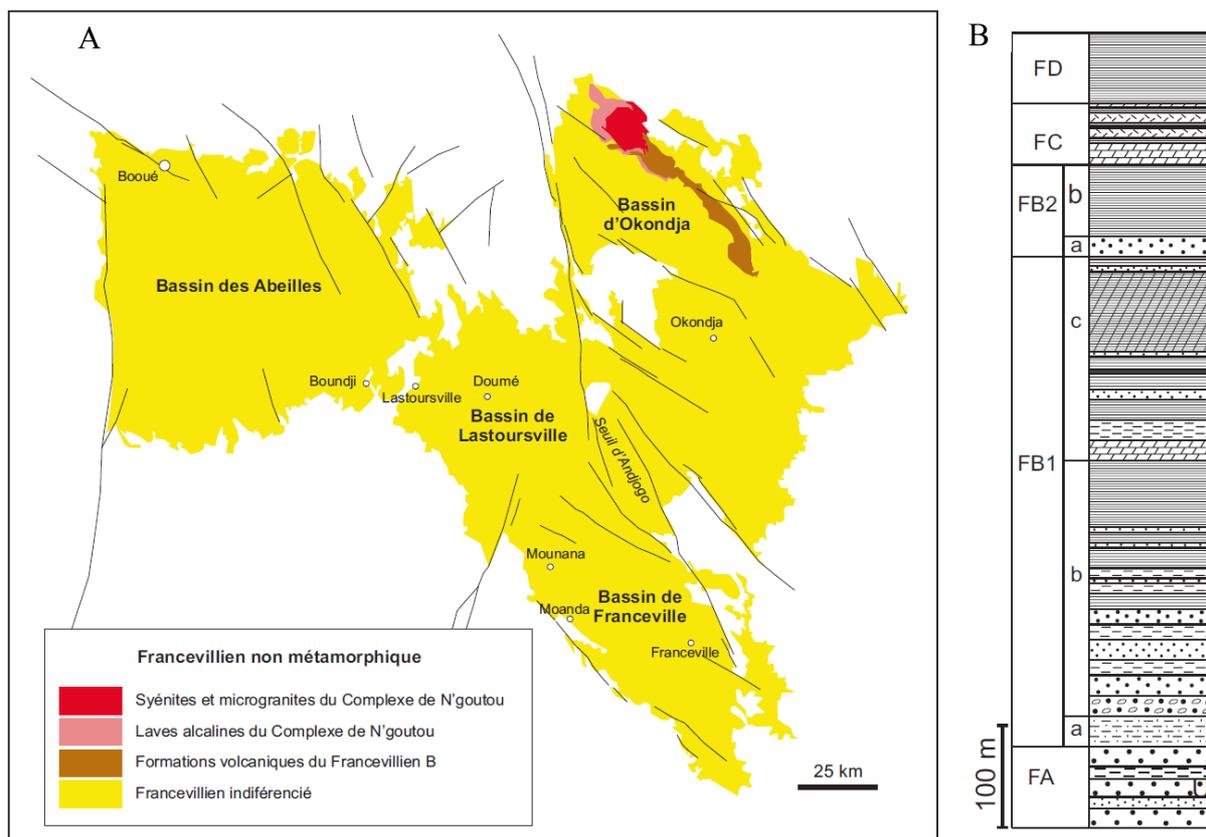


Figure 25 : A) Carte géologique simplifiée du Francevillien du Gabon ; B) Colonne lithologique synthétique des dépôts francevilliens. Ceux-ci sont subdivisés en différentes formations nommées de FA à la base jusqu'à FD au sommet.

En 2008, j'ai été contactée par Abderrazzak El Albani, pour l'étude de la MO contenue dans les dépôts du Francevillien au Gabon (Figure 25), sur lesquels un de ses étudiants effectuait une thèse. Ces formations francevilliennes du Gabon présentent plusieurs singularités : 1) elles sont effectivement non métamorphosées malgré leur âge de 2,1 milliards d'années (Bonhomme *et al.*, 1982 ; Ossa Ossa *et al.*, 2013) ; 2) elles abritent d'importants gisements de manganèse et d'uranium mais sont également riches en matière organique (Weber, 1968 ; Gauthier-Lafaye et Weber, 1989) ; 3) elles contiennent les seuls exemples connus de réacteurs nucléaires naturels (Neuilly *et al.*, 1972). 4) Plus récemment, Abderrazzak El Albani y a découvert un ensemble de fossiles pyritisés correspondant à la plus ancienne macrofaune connue à ce jour (El Albani *et al.*, 2010).

Collaboration : Abderrazzak El Albani (Université de Poitiers), Kevin Lepot, Claude Rodier (Université de Poitiers), Gerard Versteegh (Marum, Bremen), Nicolas Nuns (UCCS, Université Lille1).

### Contexte scientifique

Les formations du Francevillien se sont déposées à une époque importante dans l'histoire du taux d'oxygène atmosphérique : elles suivent la première période d'augmentation de la teneur en oxygène atmosphérique (GOE) datée 2,45 à 2,32 Ga et précèdent une longue période (Boring Billion) de teneurs moyennes à basses à partir de 1,85 Ga (Figure 26 ; Canfield, 2005 ; Holland, 2006 ; Bekker et Holland, 2012). Le dépôt des formations francevilliennes coïncide donc avec une période de pic des teneurs en O<sub>2</sub> atmosphérique (Figure 26). L'apparition de l'oxygène a été un facteur important dans l'évolution de la biosphère puisque les métabolismes utilisant l'oxygène sont plus complexes mais aussi plus efficaces (Raymond et Segrè, 2006 ; Wang *et al.*, 2011). Il est donc

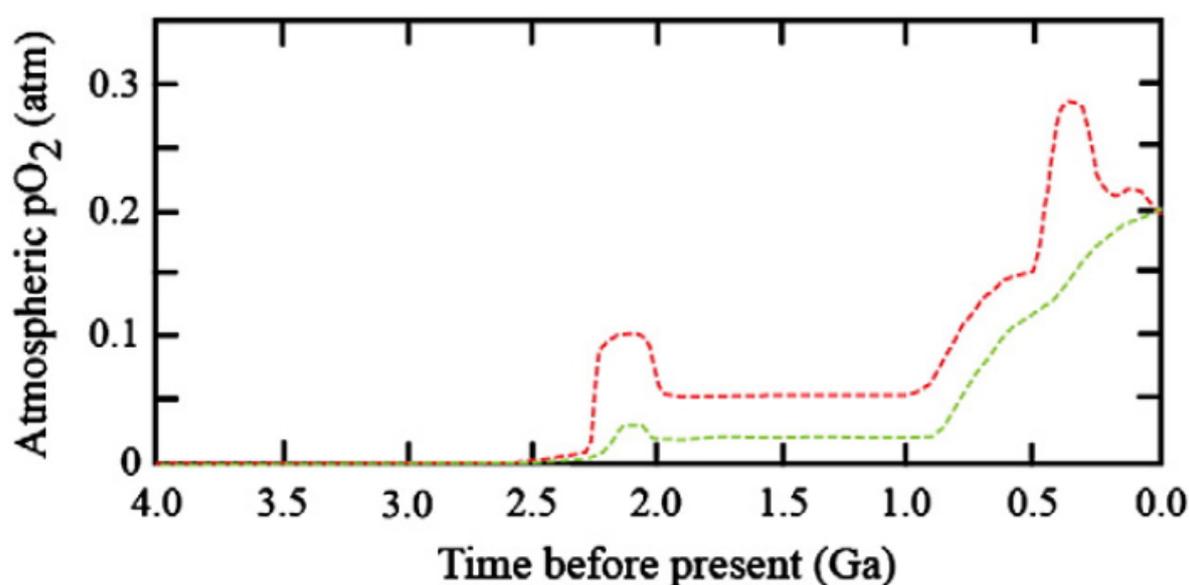


Figure 26 : Teneurs minimum (vert) et maximum (rouge) de la concentration d'oxygène dans l'atmosphère au cours de 4 derniers milliards d'années (Bekker et Holland, 2012).

généralement considéré que l'oxygène libre a permis l'apparition des eucaryotes, de la vie multicellulaire complexe, et l'augmentation de sa teneur atmosphérique apparaît comme un facteur déterminant le développement d'organismes de grande taille (Hedges *et al.*, 2004 ; Raymond et Segrè, 2006 ; Payne *et al.*, 2011 ; Wang *et al.*, 2011). Les macrofossiles d'organismes pluricellulaires découverts dans les formations du Gabon sont à relier directement aux fortes teneurs en oxygène atmosphérique au cours de cette période (El Albani *et al.*, 2010 ; Canfield *et al.*, 2013 ; Figure 26). Tout comme les dépôts du Francevillien, plusieurs formations riches en matière organique ont été déposées autour de 2 Ga (Craig *et al.*, 2013). Ce dépôt important de matière organique pendant une période de forte oxygénation de l'atmosphère semble assez paradoxal et reste encore à expliquer. Cette période semble correspondre à une étape de diversification de la faune bactérienne, comme l'indiquent les assemblages variés de microfossiles observés au Gabon, ainsi que dans les formations de Gunflint et de Belcher (Barghoorn et Tyler, 1965 ; Hofmann, 1976 ; Amard et Bertrand-Sarfati, 1997 ; Sergeev, 2009), ce qui est également indiqué par certaines datations moléculaires (Tomitani *et al.*, 2006 ; Wang *et al.*, 2011). L'important dépôt de matière organique vers 2 Ga pourrait donc résulter de cette augmentation de la diversité microbienne. Alternativement, ces dépôts pourraient résulter d'un important développement des eucaryotes. Les plus anciens fossiles d'eucaryotes acceptés datent de 1,8 Ga (Lamb *et al.*, 2009), cependant, la présence de stéroïdes dans plusieurs roches datées de plus de 2 Ga (Brocks *et al.*, 1999 ; Dutkiewicz *et al.*, 2006 ; Waldbauer *et al.*, 2009) et plusieurs datations moléculaires (Feng *et al.*, 1997 ; Hedges *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2011) indiquent que les eucaryotes sont apparus entre 2,7 et 2,3 Ga. En accord avec cette possible apparition précoce des eucaryotes, il a été montré que leur biosynthèse était possible, quoi qu'à taux réduit, à de faibles teneurs en oxygène ambiant (Waldbauer *et al.*, 2011). Il semble donc possible qu'après une période de faible développement sous de faibles teneurs en oxygène atmosphérique, les fortes teneurs en oxygène de la période 2,3 à 1,85 Ga aient favorisé un important développement de la biomasse eucaryote et donc le dépôt important de MO dans les roches de cette période. L'abondance de stéranes observée dans les inclusions fluides du FA (Dutkiewicz *et al.*, 2007) constitue un argument en faveur de cette seconde hypothèse.

#### ***La MO du Francevillien - État des lieux***

À partir des années 70 et de la découverte des réacteurs nucléaires naturels à Oklo, la matière organique des formations du Francevillien a été l'objet de très nombreuses études (Cassou *et al.*, 1975 ; Alpern, 1978 ; Vandenbroucke *et al.*, 1978 ; Gauthier-Lafaye et Weber, 1981 ; Cortial, 1985 ; Nagy *et al.*, 1991, 1993 ; Mossman *et al.*, 1993, 2001, 2005 ; Rigali et Nagy, 1997). La MO a en effet suscité un intérêt particulier puisqu'il s'avère que sa présence est en grande partie responsable de la formation des gisements uranifères. De ces nombreuses études (*op. cit.*), il ressort que :

- la MO présente dans les formations du Francevillien présente actuellement un stade poussé de maturité thermique équivalent à celui du méta-anthracite, mais n'a pas connu de métamorphisme vrai.
- La MO présente dans les formations du Francevillien consiste en du kérogène résiduel, d'une part, et des bitumes solidifiés correspondant à du pétrole généré par maturation

des kérogènes, d'autre part.

- Plusieurs générations de pétrole/bitume sont identifiées dans les zones où les concentrations uranifères ont conduit à l'entrée en réaction de fission nucléaire.

Concernant l'origine de la matière organique, il a longtemps été considéré que celle-ci était d'origine microbienne, des morphologies observées dans les black shales évoquant des bactéries ou des cyanobactéries (Weber, 1968). Des microfossiles organiques interprétés comme des bactéries, cyanobactéries et akinètes de cyanobactéries ont également été décrits dans des niveaux de cherts stromatolithiques du FB et du FC (Amard et Bertrand-Sarfati, 1997 ; Mossman *et al.*, 2005). Plus récemment, des analyses organiques moléculaires ont été effectuées sur des inclusions fluides contenues dans les grès du niveau FA (Dutkiewicz *et al.*, 2007). Ces inclusions fluides sont considérées comme correspondant à du pétrole issu de la maturation de la MO des black shales du niveau FB1 et ayant migré dans les grès du FA. Ce pétrole piégé dans des précipitations diagénétiques de quartz aurait été protégé des étapes suivantes de maturation, de sorte que les hydrocarbures de ces inclusions fluides devraient représenter la composition chimique de la MO originellement présente dans les black shales du FB (Dutkiewicz *et al.*, 2007). Seule une inclusion fluide contenait des quantités d'hydrocarbures analysables en GC-MS. Parmi les biomarqueurs identifiés figurent des hopanes (bactéries), 2 $\alpha$ -métylhopanes (cyanobactéries) et stéranes (eucaryotes) dont des traces de C<sub>30</sub> *n*-propylcholestane (algue marine). L'abondance de stéranes suggère une contribution importante d'eucaryotes à la MO (Dutkiewicz *et al.*, 2007).

### ***Objectifs de l'étude.***

L'état des lieux ci-dessus fait apparaître que beaucoup est déjà connu à propos de la MO présente dans les formations du Francevillien. Cependant, s'il est un point qui n'est pas entièrement résolu, c'est celui de l'origine de cette MO. Or ce point est d'importance car il a des conséquences pour notre connaissance tant de l'évolution de la vie et de ses relations avec la teneur en oxygène atmosphérique que pour la compréhension des mécanismes qui ont conduit aux importantes accumulations de MO autour de 2 Ga malgré les fortes teneurs en oxygène ambiant.

La détermination de l'origine de la MO du Francevillien est une tâche relativement ardue. Si l'on peut espérer avoir des informations de type paléontologiques grâce à l'étude des microfossiles (cf. Amard et Bertrand-Sarfati, 1997), les approches géochimiques les plus simples se révèlent peu concluantes du fait de la grande maturité thermique.

Ces dernières années cependant, de nouvelles approches ont permis des avancées dans la caractérisation des MO très matures du fait de leur âge ou d'un métamorphisme (Bernard *et al.*, 2007, 2012 ; Lepot *et al.*, 2011 ; Schopf et Kudryavtsev, 2012). Ces approches sont basées sur des analyses élémentaires, isotopiques et/ou spectroscopiques (RAMAN, IRTF, XANES) couplées à une étude pétrographique très fine à l'échelle microscopique. Au cours de ces prochaines années, ce type d'approche sera appliqué aux roches du Francevillien en étroite collaboration avec Kevin Lepot, spécialiste de ces techniques, afin de mieux contraindre l'origine de la MO. Nous espérons obtenir un financement pour lancer une thèse de doctorat sur le sujet.



## **Références citées**

---

**Cette liste ne présente que les références dont je ne suis pas co-auteur. Voir également l'annexe A.**

- Adam, P., Schneckenger, P., Schaeffer, P., Albrecht, P. (2000) Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 20, 3485–3503.
- Agnihotri, R., Altabet, M.A., Herbert, T.D., Tierney, J.E. (2008) Subdecadally resolved paleoceanography of the Peru margin during the last two millennia. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **9**, 5, Q05013.
- Albert, A., Echevin, V., Lévy, M., Aumont, O. (2010) Impact of nearshore wind stress curl on coastal circulation and primary productivity in the Peru upwelling system. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **115**, C12, C12033.
- Algeo, T.J., Scheckler, S.E. (1998) Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, **353**, 1365, 113–130.
- Algeo, T.J., Tribovillard, N. (2009) Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, **268**, 3–4, 211–225.
- Allard, B., Templier, J., Largeau, C. (1997) Artifactual origin of mycobacterial bacteran. Formation of melanoidin-like artifact macromolecular material during the usual isolation process. *Organic Geochemistry*, **26**, 11-12, 691–703.
- Alpern, B. (1978) Etude pétrographique de la matière organique d'Oklo. *The Natural Fission Reactors*, IAEA, Vienna, pp. 333–350.
- Amard, B., Bertrand-Sarfati, J. (1997) Microfossils in 2000 Ma old cherty stromatolites of the Franceville Group, Gabon. *Precambrian Research*, **81**, 3–4, 197–221.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B. (2006) Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**, 1-2, 253–274.
- Aroui, K., Greenwood, P.F., Walter, M.R. (1999) A possible chlorophycean affinity of some Neoproterozoic acritarchs. *Organic Geochemistry*, **30**, 10, 1323–1337.
- Asakawa, Y. (2004) Chemosystematics of the Hepaticae. *Phytochemistry*, **65**, 6, 623–669.
- Asakawa, Y., Ludwiczuk, A., Nagashima, F. (2013) Phytochemical and biological studies of bryophytes. *Phytochemistry*, **91**, 52-80.
- Astor, Y., Muller-Karger, F., Scranton, M.I. (2003) Seasonal and interannual variation in the hydrography of the Cariaco Basin: implications for basin ventilation. *Continental Shelf Research*, **23**, 1, 125–144.
- Audemard, F.A., Machette, M.N., Cox, J.W., Dart, R.L., Haller, K.M. (2000) *Map and Database of Quaternary Faults in Venezuela and its Offshore Regions*.
- Auras, S., Wilde, V., Hoernes, S., Scheffler, K., Püttmann, W. (2006a) Biomarker composition of higher plant macrofossils from Late Palaeozoic sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**, 1-2, 305–317.
- Auras, S., Wilde, V., Scheffler, K., Hoernes, S., Kerp, H., Püttmann, W. (2006b) Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as biomarkers for cordaites. *Naturwissenschaften*, **93**, 12, 616–621.
- Aycard, M. (2004) Géochimie des sédiments du bassin de Cariaco (Venezuela) dans le contexte de la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Processus de sédimentation et préservation de la matière organique. USTL, 192p.
- Aycard, M., Derenne, S., Largeau, C., Mongenot, T., Tribovillard, N., Baudin, F. (2003) Formation pathways

- of proto-kerogens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela. *Organic Geochemistry*, **34**, 6, 701–718.
- Baas, M., Pancost, R., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S. (2000) A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry*, **31**, 6, 535–541.
- Barghoorn, E.S., Tyler, S.A. (1965) Microorganisms from the Gunflint Chert: These structurally preserved Precambrian fossils from Ontario are the most ancient organisms known. *Science*, **147**, 3658, 563–575.
- Bekker, A., Holland, H.D. (2012) Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, **317–318**, 0, 295–304.
- Bernard, S., Benzerara, K., Beyssac, O., Menguy, N., Guyot, F., Brown, G.E., Goffe, B. (2007) Exceptional preservation of fossil plant spores in high-pressure metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 257–272.
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H.-M., Wirth, R., Schreiber, A., Sherwood, N. (2012) Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, **31**, 70–89.
- Berner, R.A. (2003) The rise of trees and their effects on Paleozoic atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 16, 1173–1177.
- Berner, R.A., Kothavala, Z. (2001) Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic Time. *American Journal of Science*, **301**, 2, 182–204.
- Blokker, P., van Bergen, P., Pancost, R., Collinson, M.E., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S. (2001) The chemical structure of *Gloeocapsomorpha prisca* microfossils: implications for their origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 6, 885–900.
- Bogus, K., Harding, I.C., King, A., Charles, A.J., Zonneveld, K.A.F., Versteegh, G.J.M. (2012) The composition and diversity of dinosporin in species of the *Apectodinium* complex (Dinoflagellata). *Review of Palaeobotany and Palynology*, **183**, 21–31.
- Bonhomme, M.G., Gauthier-Lafaye, F., Weber, F. (1982) An example of lower proterozoic sediments: The Francevillian in Gabon. *Precambrian Research*, **18**, 1–2, 87–102.
- Boussafir, M., Lallier-Vergès, E. (1997) Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay formation (KCF): an update fossilisation model for marine petroleum source-rocks. *Marine and Petroleum Geology*, **14**, 1, 75–83.
- Bray, P.S., Anderson, K.B. (2009) Identification of Carboniferous (320 Million Years Old) Class Ic Amber. *Science*, **326**, 5949, 132–134.
- Brocks, J.J. (2011) Millimeter-scale concentration gradients of hydrocarbons in Archean shales: Live-oil escape or fingerprint of contamination? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 11, 3196–3213.
- Brocks, J.J., Buick, R., Logan, G.A., Summons, R.E. (2003a) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 22, 4289–4319.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A. (2003b) A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 22, 4321–4335.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., Summons, R.E. (1999) Archean molecular fossils and the early rise of Eukaryotes. *Science*, **285**, 1033–1036.
- Bubert, H., Lambert, J., Steuernagel, S., Ahlers, F., Wiermann, R. (2002) Continuous decomposition of sporopollenin from pollen of *Typha angustifolia* L. by acidic methanolysis. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, **57**, 1035–1041.
- Canfield, D.E. (2005) The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual*

- 
- Review of Earth and Planetary Sciences*, **33**, 1, 1–36.
- Cassou, A.M., Connan, J., Correia, M., Orgeval, J.J. (1975) Étude chimique de quelques minéralisations uranifères. *The Oklo Phenomenon*, IAEA, Vienna, pp. 195–205.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B. (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 12, 2141–2155.
- Chamley, H., Millot, G. (1972) Néof ormation de montmorillonite à partir de diatomées et de cendres dans les sédiments marins de Santorin (Méditerranée orientale). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris - Series D*, **274**, 1132–1134.
- Chopra, R.N., Kumra, P.K. (1988) *Biology of Bryophytes*. John Wiley & Sons, New York, 350p.
- Clayton, T., Pearce, R.B., Peterson, L.C. (1999) Indirect climatic control of the clay mineral composition of Quaternary sediments from the Cariaco basin, northern Venezuela (ODP Site 1002). *Marine Geology*, **161**, 2-4, 191–206.
- Cortial, F. (1985) Les bitumes du francevillien (protérozoïque inférieur du Gabon, (2000 Ma.)) et leurs kérogènes : relations avec les minéralisations uranifères. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur.
- Craig, J., Biffi, U., Galimberti, R.F., Ghori, K.A.R., Gorter, J., Hakho, N., Le Heron, D.P., Thurow, J., Vecoli, M. (2013) The Palaeobiology and Geochemistry of Precambrian Hydrocarbon Source Rocks. *Marine and Petroleum Geology*, **40**, 1-47.
- Van Daele, M., van Welden, A., Moernaut, J., Beck, C., Audemard, F., Sanchez, J., Jouanne, F., Carrillo, E., Malavé, G., Lemus, A., et al. (2011) Reconstruction of Late-Quaternary sea- and lake-level changes in a tectonically active marginal basin using seismic stratigraphy: The Gulf of Cariaco, NE Venezuela. *Marine Geology*, **279**, 1-4, 37–51.
- Dahl, K.A., Repeta, D.J., Goericke, R. (2004) Reconstructing the phytoplankton community of the Cariaco Basin during the Younger Dryas cold event using chlorin sterol esters. *Paleoceanography*, **19**, 1, PA1006, doi:10.1029/2003PA000907.
- Disnar, J.R., Harouna, M. (1994) Biological origin of tetracyclic diterpanes, *n*-alkanes and other biomarkers found in lower carboniferous Gondwana coals (Niger). *Organic Geochemistry*, **21**, 2, 143–152.
- Drenzek, N.J. (2007) The temporal dynamics of terrestrial organic matter transfer to the oceans: initial assessment and application. MIT/WHOI, 224p.
- Dutkiewicz, A., George, S.C., Mossman, D.J., Ridley, J., Volk, H. (2007) Oil and its biomarkers associated with the Palaeoproterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon. *Chemical Geology*, **244**, 1-2, 130–154.
- Dutkiewicz, A., Volk, H., George, S.C., Ridley, J., Buick, R. (2006) Biomarkers from Huronian oil-bearing fluid inclusions: An uncontaminated record of life before the Great Oxidation Event. *Geology*, **34**, 6, 437–440.
- Dutta, S., Brocke, R., Hartkopf-Fröder, C., Littke, R., Wilkes, H., Mann, U. (2007) Highly aromatic character of biogeomacromolecules in Chitinozoa: A spectroscopic and pyrolytic study. *Organic Geochemistry*, **38**, 10, 1625–1642.
- Eglinton, T.I., Irvine, J.E., Vairavamurthy, A., Zhou, W., Manowitz, B. (1994) Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Organic Geochemistry*, **22**, 3–5, 781–799.
- Fan, J., Peng, P., Melchin, M.J. (2009) Carbon isotopes and event stratigraphy near the Ordovician–Silurian boundary, Yichang, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **276**, 1–4, 160–169.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T. (1989) Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **40**, 1, 503–537.
- Feng, D.-F., Cho, G., Doolittle, R.F. (1997) Determining divergence times with a protein clock: Update and
-

- reevaluation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **94**, 24, 13028–13033.
- Fensome, R.A., Taylor, F.J.R., Norris, G., Sarjeant, W.A.S., Wharton, D.I., Williams, G.L. (1993) *A classification of fossil and living dinoflagellates*. Micropaleontology Press, New York, 351p.
- Ferraz-Reyes, E. (1983) Estudio del fitoplancton en la cuenca Tuy-Cariaco, Venezuela. *Boletín Del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, **22**, 1-2, 111–124.
- Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P. (2001) Palaeoenvironmental assessment of Westphalian fluvio-lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. *International Journal of Coal Geology*, **48**, 1-2, 65–88.
- Fukushima, K., Yasukawa, M., Muto, N., Uemura, H., Ishiwatari, R. (1992) Formation of C<sub>20</sub> isoprenoid thiophenes in modern sediments. *Organic Geochemistry*, **18**, 1, 83–91.
- Gauthier-Lafaye, F., Weber, F. (1981) Les concentrations uranifères du Francevillien du Gabon : leur association avec des gîtes à hydrocarbures fossiles du Protérozoïque inférieur. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences, Paris, Serie II*, **292**, 1, 69–74.
- Gauthier-Lafaye, F., Weber, F. (1989) The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. *Economic Geology*, **84**, 8, 2267–2285.
- Gensel, P.G. (2008) The earliest land plants. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, **39**, 1, 459–477.
- Ginoux, P., Chin, M., Itegen, I., Prospero, J.M., Holben, B., Dubovik, O., Lin, S.-J. (2001) Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of Geophysical Research*, **106**, D17, 20255–20273.
- Glaccum, R.A., Prospero, J.M. (1980) Saharan aerosols over the tropical North Atlantic -- Mineralogy. *Marine Geology*, **37**, 3-4, 295–321.
- Goldbrunner, A.W. (1984) *Atlas climatológico de Venezuela 1951-1970*. Servicio de Meteorología de la Fuerza Aérea Venezolana, Maracay, Venezuela.
- Gouldey, J.C., Saltzman, M.R., Young, S.A., Kaljo, D. (2010) Strontium and carbon isotope stratigraphy of the Llandovery (Early Silurian): Implications for tectonics and weathering. *Early Palaeozoic Sea Level and Climate Selected Papers Presented at the IGCP 503 Closing Meeting in Lille (France), 23-31 August 2008*, **296**, 3–4, 264–275.
- Gow, N.A.R., Gooday, G.W. (1983) Ultrastructure of chitin in hyphae of *Candida albicans* and other dimorphic and mycelial fungi. *Protoplasma*, **115**, 1, 52–58.
- Gupta, N.S., Michels, R., Briggs, D.E.G., Collinson, M.E., Evershed, R.P., Pancost, R.D. (2007) Experimental evidence for the formation of geomacromolecules from plant leaf lipids. *Organic Geochemistry*, **38**, 1, 28–36.
- Gupta, N.S., Michels, R., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., Pancost, R.D. (2006) The organic preservation of fossil arthropods: an experimental study. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **273**, 1602, 2777–2783.
- Gupta, N.S., Yang, H., Leng, Q., Briggs, D.E.G., Cody, G.D., Summons, R.E. (2009) Diagenesis of plant biopolymers: Decay and macromolecular preservation of *Metasequoia*. *Organic Geochemistry*, **40**, 7, 802–809.
- Hackley, P.C., Urbani, F., Karlsen, A.W., Garrity, C.P. (2006) *Mapa Geológico de Venezuela a Escala 1:750,000*.
- Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Rohl, U. (2001) Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, **293**, 5533, 1304–1308.
- Hautevelle, Y., Michels, R., Lannuzel, F., Malartre, F., Trouiller, A. (2006a) Confined pyrolysis of extant land plants: A contribution to palaeochemotaxonomy. *Organic Geochemistry*, **37**, 11, 1546–1561.

- Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A. (2006b) Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Org. Geochem.*, **37**, 5, 610–625.
- Ten Haven, H.L., Littke, R., Rullkötter, J., Stein, R., Welte, D.H. (1990) Accumulation rates and composition of organic matter in Late Cenozoic sediments underlying the active upwelling area off Peru. In : Suess, E., von Huene, R., et al., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, pp. 591–606.
- Hayes, J.M. (1993) Factors controlling  $^{13}\text{C}$  content of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology*, **113**, 111–125.
- Hayes, J.M., Strauss, H., Kaufman, A.J. (1999) The abundance of  $^{13}\text{C}$  in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, **161**, 103–125.
- Hedges, S.B., Blair, J., Venturi, M., Shoe, J. (2004) A molecular timescale of eukaryote evolution and the rise of complex multicellular life. *BMC Evolutionary Biology*, **4**, 1, 2.
- Heimann, M., Maier-Reimer, E. (1996) On the relations between the oceanic uptake of  $\text{CO}_2$  and its carbon isotopes. *Global Biogeochem. Cycles*, **10**, 1, 89–110.
- Hofmann, H.J. (1976) Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada: significance and systematics. *Journal of Paleontology*, **50**, 6, 1040–1073.
- Holland, H.D. (2006) The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **361**, 1470, 903–915.
- Hughen, K., Southon, J., Lehman, S., Bertrand, C., Turnbull, J. (2006) Marine-derived  $^{14}\text{C}$  calibration and activity record for the past 50,000 years updated from the Cariaco Basin. *Quaternary Science Reviews*, **25**, 23-24, 3216–3227.
- Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Lehman, S.J., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L.C., Alley, R., Sigman, D.M. (1998) Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature*, **391**, 6662, 65–68.
- Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Peterson, L.C., Anderson, R.F. (1996a) The nature of varved sedimentation in the Cariaco Basin, Venezuela, and its paleoclimatic significance. In : Kemp, A.E.S., (ed.). *Palaeoclimatology and Palaeoceanography from Laminated Sediments*, Geological Society, London, pp. 171–183.
- Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Peterson, L.C., Trumbore, S. (1996b) Rapid climate changes in the tropical Atlantic region during the last deglaciation. *Nature*, **380**, 6569, 51–54.
- Hughen, K.A., Southon, J.R., Lehman, S.J., Overpeck, J.T. (2000) Synchronous radiocarbon and climate shifts during the last deglaciation. *Science*, **290**, 5498, 1951–1954.
- Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., et al. (2006) Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy. *International Journal of Coal Geology*, **66**, 1-2, 69–107.
- Jones, B., Manning, D.A.C. (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, **111**, 1–4, 111–129.
- Jullien, E., Grousset, F., Malaizé, B., Duprat, J., Sanchez-Goni, M.F., Eynaud, F., Charlier, K., Schneider, R., Bory, A., Bout, V., et al. (2007) Low-latitude “dusty events” vs. high-latitude “icy Heinrich events.” *Quaternary Research*, **68**, 3, 379–386.
- Kashirtsev, V.A., Moskvina, V.I., Fomin, A.N., Chalaya, O.N. (2010) Terpanes and steranes in coals of different genetic types in Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, **51**, 4, 404–411.
- Kaufman, A.J., Xiao, S. (2003) High  $\text{CO}_2$  levels in the Proterozoic atmosphere estimated from analyses of individual microfossils. *Nature*, **425**, 6955, 279–282.

- Kenrick, P., Crane, P.R. (1997) The origin and early evolution of plants on land. *Nature*, **389**, 6646, 33–39.
- Kļaviņa, L., Bikovens, O., Šteinberga, I., Maksimova, V., Eglīte, L. (2012) Characterization of chemical composition of some bryophytes common in Latvia. *Environmental and Experimental Biology*, **10**, 1, 27–34.
- Kok, M.D., Rijpstra, W.I.C., Robertson, L., Volkman, J.K., Sinninghe Damsté, J.S. (2000) Early steroid sulfuration in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 8, 1425–1436.
- Kolonic, S., Sinninghe Damsté, J.S., Böttcher, M.E., Kuypers, M.M.M., Kuhnt, W., Beckmann, B., Scheeder, G., Wagner, T. (2002) Geochemical characterization of Cenomanian/Turonian black shales from the Tarfaya Basin (SW Morocco). *Journal of Petroleum Geology*, **25**, 3, 325–350.
- Kukla, G.J., Bender, M.L., de Beaulieu, J.-L., Bond, G., Broecker, W.S., Cleveringa, P., Gavin, J.E., Herbert, T.D., Imbrie, J., Jouzel, J., et al. (2002) Last Interglacial Climates. *Quaternary Research*, **58**, 1, 2–13.
- Laj, C., Shipboard Scientific Party (2004) *MD132/IMAGES XI, PICASSO cruise report*.
- Lamb, D.M., Awramik, S.M., Chapman, D.J., Zhu, S. (2009) Evidence for eukaryotic diversification in the ~1800 million-year-old Changzhongou Formation, North China. *World Summit on Ancient Microscopic Fossils World Summit on Ancient Microscopic Fossils*, **173**, 1–4, 93–104.
- Landais, P., Monthieux, M. (1988) Closed system pyrolysis : an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Processing Technology*, **20**, 0, 123–132.
- Lane-Serff, G.F., Pearce, R.B. (2009) Modeling hydrography and marine sedimentation in the Cariaco Basin since the Last Glacial Maximum. *Journal of Geophysical Research*, **114**, C04003, doi:10.1029/2008JC005076.
- Lécuyer, C., Paris, F. (1997) Variability in the  $\delta^{13}\text{C}$  of lower Palaeozoic palynomorphs: implications for the interpretation of ancient marine sediments. *Chemical Geology*, **138**, 3–4, 161–170.
- De Leeuw, J.W., Versteegh, G.J.M., van Bergen, P.F. (2006) Biomacromolecules of algae and plants and their fossil analogues. *Plant Ecology*, **182**, 1, 209–233.
- Lepot, K., Benzerara, K., Philippot, P. (2011) Biogenic versus metamorphic origins of diverse microtubes in 2.7 Gyr old volcanic ashes: Multi-scale investigations. *Earth and Planetary Science Letters*, **312**, 37–47.
- Li, M., Johns, R.B. (1990) Thermal desorption as an analytical technique in biomarker analysis of immature coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **18**, 1, 41–58.
- Lin, H.L., Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Trumbore, S.E., Murray, D.W. (1997) Late Quaternary climate change from delta O-18 records of multiple species of planktonic foraminifera: High-resolution records from the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography*, **12**, 3, 415–427.
- Lipps, J.H. (1973) Test structure in foraminifera. *Annual Review of Microbiology*, **27**, 1, 471–486.
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E. (2005) A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. *Paleoceanography*, **20**, 1, PA1003.
- Loutre, M.F., Berger, A. (2003) Marine Isotope Stage 11 as an analogue for the present interglacial. *Global and Planetary Change*, **36**, 3, 209–217.
- Lu, Y., Hautevelle, Y., Michels, R. (2012) Determination of the molecular signature of fossil conifers by experimental palaeochemotaxonomy – Part 1: The Araucariaceae family. *Biogeosciences Discussions*, **9**, 8, 10513–10550.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W. (2003b) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, **195**, 1–4, 131–157.
- Makou, M.C., Eglinton, T.I., Oppo, D.W., Hughen, K.A. (2010) Postglacial changes in El Niño and La Niña behavior. *Geology*, **38**, 1, 43–46.

- Marshall, A.O., Corsetti, F.A., Sessions, A.L., Marshall, C.P. (2009) Raman spectroscopy and biomarker analysis reveal multiple carbon inputs to a Precambrian glacial sediment. *Organic Geochemistry*, **40**, 11, 1115–1123.
- Marshall, C.P., Carter, E.A., Leuko, S., Javaux, E.J. (2006) Vibrational spectroscopy of extant and fossil microbes: Relevance for the astrobiological exploration of Mars. *Vibrational Spectroscopy*, **41**, 2, 182–189.
- Marshall, C.P., Javaux, E.J., Knoll, A.H., Walter, M.R. (2005) Combined micro-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and micro-Raman spectroscopy of Proterozoic acritarchs: A new approach to Palaeobiology. *Precambrian Research*, **138**, 3–4, 208–224.
- Martinez, N.C., Murray, R.W., Thunell, R.C., Peterson, L.C., Muller-Karger, F., Astor, Y., Varela, R. (2007) Modern climate forcing of terrigenous deposition in the tropics (Cariaco Basin, Venezuela). *Earth and Planetary Science Letters*, **264**, 3–4, 438–451.
- Martinez, N.C., Murray, R.W., Thunell, R.C., Peterson, L.C., Muller-Karger, F., Lorenzoni, L., Astor, Y., Varela, R. (2010) Local and regional geochemical signatures of surface sediments from the Cariaco Basin and Orinoco Delta, Venezuela. *Geology*, **38**, 2, 159–162.
- Matthewman, R., Cotton, L.J., Martins, Z., Sephton, M.A. (2012) Organic geochemistry of late Jurassic paleosols (Dirt Beds) of Dorset, UK. *Marine and Petroleum Geology*, **37**, 1, 41–52.
- Meister, P., Prokopenko, M., Skilbeck, C.G., Watson, M., McKenzie, J.A. (2005) Data report: compilation of total organic and inorganic carbon data from Peru margin and eastern equatorial Pacific drill sites (ODP Legs 112, 138, and 201). In : Jørgensen, B.B., D'Hondt, S.L., Miller, D.J., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, Leg 201*, College Station, Texas, pp. 1–20.
- Mertens, K.N.J.M., González, C., Delusina, I., Louwye, S. (2009a) 30 000 years of productivity and salinity variations in the late Quaternary Cariaco Basin revealed by dinoflagellate cysts. *Boreas*, **38**, 4, 647–662.
- Mertens, K.N.J.M., Lynn, M., Aycard, M., Lin, H.-L., Louwye, S. (2009b) Coccolithophores as palaeoecological indicators for shifts of the ITCZ in the Cariaco Basin during the late Quaternary. *Journal of Quaternary Science*, **24**, 2, 159–174.
- Michalopoulos, P., Aller, R.C. (1995) Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. *Science*, **270**, 5236, 614–617.
- Michalopoulos, P., Aller, R.C. (2004) Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 5, 1061–1085.
- Michalopoulos, P., Aller, R.C., Reeder, R.J. (2000) Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. *Geology*, **28**, 12, 1095–1098.
- Michels, R., Landais, P., Torkelson, B.E., Philp, R.P. (1995) Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 8, 1589–1604.
- Monthieux, M., Landais, P., Monin, J.-C. (1985) Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **8**, 4, 275–292.
- Mossman, D.J., Gauthier-Lafaye, F., Jackson, S.E. (2001) Carbonaceous substances associated with the Paleoproterozoic natural nuclear fission reactors of Oklo, Gabon: paragenesis, thermal maturation and carbon isotopic and trace element compositions. *Precambrian Research*, **106**, 1–2, 135–148.
- Mossman, D.J., Gauthier-Lafaye, F., Jackson, S.E. (2005) Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Research*, **137**, 3–4, 253–272.
- Mossman, D.J., Nagy, B., Rigali, M.J., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P. (1993) Petrography and paragenesis of organic matter associated with the natural fission reactors at Oklo, Republic of Gabon: a preliminary

- report. *International Journal of Coal Geology*, **24**, 1–4, 179–194.
- Mossman, J.-R., Aplin, A.C., Curtis, C.D., Coleman, M.L. (1990) Sulfur Geochemistry at Sites 680 and 686 on the Peru Margin. In : Suess, E., von Huene, R., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Leg 112*, pp. 455–464.
- Mossman, J.-R., Aplin, A.C., Curtis, C.D., Coleman, M.L. (1991) Geochemistry of inorganic and organic sulphur in organic-rich sediments from the Peru Margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 12, 3581–3595.
- Muhs, D.R., Budahn, J.R., Prospero, J.M., Carey, S.N. (2007) Geochemical evidence for African dust inputs to soils of western Atlantic islands: Barbados, the Bahamas, and Florida. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, **112**, F2, F02009.
- Muller-Karger, F., Varela, R., Thunell, R., Astor, Y., Zhang, H., Luerssen, R., Hu, C. (2004) Processes of coastal upwelling and carbon flux in the Cariaco Basin. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **51**, 10-11, 927–943.
- Muller-Karger, F., Varela, R., Thunell, R., Scranton, M., Bohrer, R., Taylor, G., Capelo, J., Astor, Y., Tappa, E., Ho, T.Y., et al. (2001) Annual cycle of primary production in the Cariaco Basin: Response to upwelling and implications for vertical export. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **106**, C3, 4527–4542.
- Muller-Karger, F., Varela, R., Thunell, R.C., Scranton, M.I., Taylor, G.T., Astor, Y., Benitez-Nelson, C.R., Lorenzoni, L., Tappa, E., Goñi, M.A., et al. (2010) CARIACO: a Time Series of primary production and vertical export in the Cariaco Basin. In : Liu, K.K., Atkinson, L., (eds.). *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synthesis JGOFS Continental Margins Task Team*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 454–463.
- Nagy, B., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., Davis, D.W., Mossman, D.J., Leventhal, J.S., Rigali, M.J., Parnell, J. (1991) Organic matter and containment of uranium and fissionogenic isotopes at the Oklo natural reactors. *Nature*, **354**, 6353, 472–475.
- Nagy, B., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., Mossman, D.J., Leventhal, J.S., Rigali, M.J. (1993) Role of organic matter in the Proterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon, Africa. *Geology*, **21**, 7, 655–658.
- Neuilly, M., Bussac, J., Frèjacques, C., Nief, G., Vendryes, G., Yvon, J. (1972) Sur l'existence dans un passé reculé d'une réaction en chaîne naturelle de fissions, dans le gisement d'uranium d'Oklo (Gabon). *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Serie D : Sciences naturelles*, **275**, 17, 1847–1849.
- Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Mariotti, A., Bocherens, H. (2003) Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradation stages: diagenetic and chemotaxonomic implications. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **124**, 1-2, 63–78.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Nox, J.K. (1986) Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Organic Geochemistry*, **10**, 4-6, 825–829.
- Ossa Ossa, F., El Albani, A., Hofmann, A., Bekker, A., Gauthier-Lafaye, F., Pambo, F., Meunier, A., Fontaine, C., Boulvais, P., Pierson-Wickmann, A.-C., Cavalazzi, B., Macchiarelli, R. (2013) Exceptional preservation of expandable clay minerals in the ca. 2.1 Ga black shales of the Francevillian basin, Gabon and its implication for atmospheric oxygen accumulation. *Chemical Geology*, **in press**.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Lesiak, M., Wilde, V., Worobiec, G. (2001) Resin and wax biomarkers preserved in Miocene Cupressaceae s.l. from Bełchatów and Lipnica Wielka, Poland. *Acta Paleobotanica*, **41**, 2, 195–206.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C. (2005) Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry*, **36**, 6, 907–922.
- Otto, A., Wilde, V. (2001) Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review. *The Botanical Review*, **67**, 2, 141–238.

- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P. (1996) Macintosh Program Performs Time-Series Analysis. *Eos*, **77**, 379.
- Patience, R.L., Clayton, C.J., Kearsley, A.T., Rowland, S.J., Bishop, A.N., Rees, A.W.G., Bibby, K.G., Hopper, A.C. (1990) An integrated biochemical, geochemical and sedimentological study of organic diagenesis in sediments from leg 112. In : Suess, E., von Huene, R., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, pp. 135–153.
- Paull, R., Michaelsen, B.H., McKirdy, D.M. (1998) Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in *Dicroidium*-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. *Organic Geochemistry*, **29**, 5-7, 1331–1343.
- Payne, J.L., McClain, C.R., Boyer, A.G., Brown, J.H., Finnegan, S., Kowalewski, M., Krause, R.A., Lyons, S.K., McShea, D.W., Novack-Gottshall, P.M., Smith, F.A., Spaeth, P., Stempien, J.A., Wang, S.C. (2011) The evolutionary consequences of oxygenic photosynthesis: a body size perspective. *Photosynthesis Research*, **107**, 1, 37–57.
- Peters-Kottig, W., Strauss, H., Kerp, H. (2006) The land plant  $\delta^{13}\text{C}$  record and plant evolution in the Late Palaeozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**, 1–2, 237–252.
- Peterson, L.C., Haug, G.H. (2006) Variability in the mean latitude of the Atlantic Intertropical Convergence Zone as recorded by riverine input of sediments to the Cariaco Basin (Venezuela). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **234**, 1, 97–113.
- Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Kipp, N.G., Imbrie, J. (1991) A high-resolution late Quaternary upwelling record from the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography*, **6**, 99–119.
- Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Murray, D.W. (1995) Anoxic basin records detailed climate history. *JOI/USSAC Newsletter*, **8**, 10–13.
- Peterson, L.C., Haug, G.H., Murray, R.W., Yarincik, K.M., King, J.W., Bralower, T.J., Kameo, K., Rutherford, S.D., Pearce, R.B. (2000a) Late Quaternary stratigraphy and sedimentation at ODP Site 1002, Cariaco Basin (Venezuela). In : Leckie, R.M., Sigurdsson, H., Acton, G.D., Draper, G., (eds.). *Proceedings of the ODP, Scientific Results*, College Station, Texas, pp. 85–99.
- Peterson, L.C., Haug, G.H., Hughen, K.A., Rohl, U. (2000b) Rapid changes in the hydrologic cycle of the tropical Atlantic during the last glacial. *Science*, **290**, 5498, 1947–1951.
- Piper, D.Z., Dean, W.E. (2002) *Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela shelf, under sulfate-reducing conditions. A history of the local hydrography and global climate, 20 Ka to the Present*. USGS professional paper, **1670**, 41p.
- Putschew, A., Scholz-Böttcher, B.M., Rullkötter, J. (1996) Early diagenesis of organic matter and related sulphur incorporation in surface sediments of meromictic Lake Cadagno in the Swiss Alps. *Organic Geochemistry*, **25**, 5–7, 379–390.
- Raymond, J., Segrè, D. (2006) The Effect of Oxygen on Biochemical Networks and the Evolution of Complex Life. *Science*, **311**, 5768, 1764–1767.
- Rein, B., Lückge, A., Sirocko, F. (2004) A major Holocene ENSO anomaly during the Medieval period. *Geophysical Research Letters*, **31**, 17, L17211.
- Rein, B., Lückge, A., Reinhardt, L., Sirocko, F., Wolf, A., Dullo, W.-C. (2005) El Niño variability off Peru during the last 20,000 years. *Paleoceanography*, **20**, 4, PA4003.
- Richards, F.A. (1975) The cariaco basin (trench). *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, **13**, 11–67.
- Rigali, M.J., Nagy, B. (1997) Organic free radicals and micropores in solid graphitic carbonaceous matter at the Oklo natural fission reactors, Gabon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2, 357–368.
- Romankevich, E.A., Vetrov, A.A., Peresypkin, V.I. (2009) Organic matter of the World Ocean. *Russian Geology and Geophysics*, **50**, 4, 299–307.

- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B. (2009) Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Research*, **173**, 1–4, 39–49.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B. (2012) Biogenicity of Earth's earliest fossils: A resolution of the controversy. *Gondwana Research*, **22**, 3–4, 761–771.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Czaja, A.D., Tripathi, A.B. (2007) Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Research*, **158**, 3–4, 141–155.
- Schulze, T., Michaelis, W. (1990) Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals. *Organic Geochemistry*, **16**, 4–6, 1051–1058.
- Scott, A.C. (1974) The earliest conifer. *Nature*, **251**, 5477, 707–708.
- Sergeev, V.N. (2009) The distribution of microfossil assemblages in Proterozoic rocks. *Precambrian Research*, **173**, 1–4, 212–222.
- Sharma, M., Mishra, S., Dutta, S., Banerjee, S., Shukla, Y. (2009) On the affinity of *Chuarina–Tawuia* complex: A multidisciplinary study. *Precambrian Research*, **173**, 1–4, 123–136.
- Sheng, G., Simoneit, B.R.T., Leif, R.N., Chen, X., Fu, J. (1992) Tetracyclic terpanes enriched in Devonian cuticle humic coals. *Fuel*, **71**, 5, 523–532.
- Shipboard Scientific Party (1997) Site 1002. In : Sigurdsson, H., Leckie, R.M., Acton, G.D., et al., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, pp. 359–373.
- Shipboard Scientific Party (2003) Site 1228. In : D'Hondt, S.L., Jørgensen, B.B., Miller, D.J., et al., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Leg 201*, College Station, Texas, pp. 1–72.
- Siljeström, S., Hode, T., Lausmaa, J., Sjövall, P., Toporski, J., Thiel, V. (2009) Detection of organic biomarkers in crude oils using ToF-SIMS. *Organic Geochemistry*, **40**, 1, 135–143.
- Spinner, E. (1969) Megaspore assemblages from Viséan deposits at Dunbar, East Lothian, Scotland. *Paleontology*, **12**, 441–458.
- Spinner, E., Clayton, G. (1973) Viséan spore assemblages from Skateraw, East Lothian. *Pollen et Spores*, **15**, 139–165.
- Stankiewicz, B.A., Briggs, D.E.G., Michels, R., Collinson, A.C., Flannery, M.B., Evershed, R.P. (2000) Alternative origin of aliphatic polymer in kerogen. *Geology*, **28**, 6, 559–562.
- Steele, A., Toporski, J.K.W., Avci, R., Guidry, S., McKay, D.S. (2001) Time of flight secondary ion mass spectrometry (ToFSIMS) of a number of hopanoids. *Organic Geochemistry*, **32**, 7, 905–911.
- Stemans, P., Lepot, K., Marshall, C.P., Le Hérisse, A., Javaux, E.J. (2010) FTIR characterisation of the chemical composition of Silurian miospores (cryptospores and trilete spores) from Gotland, Sweden. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **162**, 4, 577–590.
- Strauss, H., Peters-Kottig, W. (2003) The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: The carbon isotopic composition of terrestrial organic matter. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**, 10, 1083.
- Strother, P.K., Al-Hajri, S., Traverse, A. (1996) New evidence for land plants from the lower Middle Ordovician of Saudi Arabia. *Geology*, **24**, 1, 55–58.
- Strother, P.K., Wood, G.D., Taylor, W.A., Beck, J.H. (2004) Middle Cambrian cryptospores and the origin of land plants. *Memoirs of the Association of Australasian Palaeontologists*, **29**, 99–113.
- Sugitani, K., Grey, K., Allwood, A., Nagaoka, T., Mimura, K., Minami, M., Marshall, C.P., Van Kranendonk, M.J., Walter, M.R. (2007) Diverse microstructures from Archaean chert from the Mount Goldsworthy–Mount Grant area, Pilbara Craton, Western Australia: Microfossils, dubiofossils, or pseudofossils? *Precambrian Research*, **158**, 3–4, 228–262.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A. (1999) 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, **400**, 554–557.

- Taylor, D.W., Li, H., Dahl, J., Fago, F.J., Zinniker, D., Moldowan, J.M. (2006) Biogeochemical evidence for the presence of the angiosperm molecular fossil oleanane in Paleozoic and Mesozoic non-angiospermous fossils. *Paleobiology*, **32**, 2, 179–190.
- Taylor, W.A. (2009) Laminae in palynomorph walls from the Middle Cambrian–Early Devonian. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **156**, 1–2, 7–13.
- Taylor, W.A., Strother, P.K. (2008) Ultrastructure of some Cambrian palynomorphs from the Bright Angel Shale, Arizona, USA. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **151**, 1-2, 41–50.
- Taylor, T.N., Taylor, E.L., Krings, M. (2009) *Paleobotany: The Biology and Evolution of Fossil Plants*. Academic Press, 1230 p.
- Tipple, B.J., Pagani, M. (2007) The Early Origins of Terrestrial C<sub>4</sub> Photosynthesis. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **35**, 1, 435–461.
- Tjallingii, R., Claussen, M., Stuut, J.-B.W., Fohlmeister, J., Jahn, A., Bickert, T., Lamy, F., Rohl, U. (2008) Coherent high- and low-latitude control of the northwest African hydrological balance. *Nature Geoscience*, **1**, 10, 670–675.
- Tomitani, A., Knoll, A.H., Cavanaugh, C.M., Ohno, T. (2006) The evolutionary diversification of cyanobacteria: Molecular-phylogenetic and paleontological perspectives. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 14, 5442–5447.
- Toporski, J., Steele, A. (2004) Characterization of purified biomarker compounds using time of flight-secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). *Organic Geochemistry*, **35**, 7, 793–811.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C. (1989) Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron*, **45**, 14, 4457–4470.
- van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R.I. (2000) Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Organic Geochemistry*, **64**, 8, 1417–1424.
- Vandenbroucke, M., Rouzaud, J.-N., Oberlin, A. (1978) Étude géochimique de la matière organique insoluble (kérogène) du minerai uranifère d'Oklo et des schistes apparentés du Francevillien. *The Natural Fission Reactors*, IAEA, Vienna, pp. 307–332.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H. (1999) <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 59–88.
- Veljić, M., Đurić, A., Soković, M., Ćirić, A., Glamočlija, J., Marin, P.D. (2009) Antimicrobial activity of methanol extracts of *Fontinalis antipyretica*, *Hypnum cupressiforme*, and *Ctenidium molluscum*. *Archives of Biological Sciences, Belgrade*, **61**, 2, 225–229.
- Versteegh, G.J.M., Blokker, P., Bogus, K.A., Harding, I.C., Lewis, J., Oltmanns, S., Rochon, A., Zonneveld, K.A.F. (2012) Infra red spectroscopy, flash pyrolysis, thermally assisted hydrolysis and methylation (THM) in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) of cultured and sediment-derived *Lingulodinium polyedrum* (Dinoflagellata) cyst walls. *Organic Geochemistry*, **43**, 92–102.
- Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W. (1994) Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 21, 4689–4702.
- Wakeham, S.G., Ertel, J.R. (1988) Diagenesis of organic matter in suspended particles and sediments in the Cariaco Trench. *Organic Geochemistry*, **13**, 4-6, 815–822.
- Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., De Leeuw, J.W. (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3, 521–533.
- Waldbauer, J.R., Newman, D.K., Summons, R.E. (2011) Microaerobic steroid biosynthesis and the

- molecular fossil record of Archean life. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**, 33, 13409–13414.
- Waldbauer, J.R., Sherman, L.S., Sumner, D.Y., Summons, R.E. (2009) Late Archean molecular fossils from the Transvaal Supergroup record the antiquity of microbial diversity and aerobiosis. *Precambrian Research*, **169**, 1–4, 28–47.
- Wang, M., Jiang, Y.-Y., Kim, K.M., Qu, G., Ji, H.-F., Mittenthal, J.E., Zhang, H.-Y., Caetano-Anollés, G. (2011) A universal molecular clock of protein folds and its power in tracing the early history of aerobic metabolism and planet oxygenation. *Molecular Biology and Evolution*, **28**, 1, 567–582.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A. (2001) A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, **294**, 5550, 2345–2348.
- Weber, F. (1968) Une série précambrienne du Gabon : le Francevillien - sédimentologie, géochimie, relations avec les gites minéraux associés. Université Strasbourg. 329p.
- Wedepohl, K.H. (1971) Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In : Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C., (eds.). *Physics and Chemistry of the Earth*, Pergamon, Oxford, pp. 305–333.
- Wefer, G., Heinze, P., Suess, E. (1990) Stratigraphy and sedimentation rates from oxygen isotope composition, organic carbon content, and grain-size distribution at the Peru upwelling region: Holes 680B and 686B. In : Suess, E., von Huene, R., et al., (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, College Station, Texas, pp. 355–367.
- Wellman, C.H., Gray, J. (2000) The microfossil record of early land plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Biological Sciences*, **355**, 1398, 717–732.
- Wen, Z., Ruiyong, W., Radke, M., Qingyu, W., Guoying, S., Zhili, L. (2000) Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry*, **31**, 7-8, 757–762.
- Werne, J.P., Hollander, D.J., Behrens, A., Schaeffer, P., Albrecht, P., Sinninghe Damsté, J.S. (2000a) Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 10, 1741–1751.
- Werne, J.P., Hollander, D.J., Lyons, T.W., Peterson, L.C. (2000b) Climate-induced variations in productivity and planktonic ecosystem structure from the Younger Dryas to Holocene in the Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography*, **15**, 1, 19–29.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J., Sinninghe Damsté, J.S. (2003) Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology*, **195**, 1-4, 159–179.
- Werne, J.P., Hollander, D.J. (2004) Balancing supply and demand: controls on carbon isotope fractionation in the Cariaco Basin (Venezuela) Younger Dryas to present. *Marine Chemistry*, **92**, 1-4, 275–293.
- Wignall, P.B., Newton, R. (1998) Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *American Journal of Science*, **298**, 7, 537–552.
- Yarincik, K.M., Murray, R.W., Lyons, T.W., Peterson, L.C., Haug, G.H. (2000a) Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography*, **15**, 6, 593–604.
- Yarincik, K.M., Murray, R.W., Peterson, L.C. (2000b) Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from Al/Ti and K/Al. *Paleoceanography*, **15**, 2, 210–228.
- Zanetti, F., Nguyen Tu, T.T., Bertini, A., Egasse, C., Derenne, S., Broutin, J. (2007) Chemotaxonomical investigations of fossil and extant beeches. II. Leaf lipids of Pliocene *Fagus* from the Upper Valdarno

- Basin, central Italy. *Comptes Rendus Palevol*, **6**, 6-7, 515–525.
- Zhang, L., Huang, D., Liao, Z. (1999) High concentration retene and methylretene in Silurian carbonate of Michigan Basin. *Chinese Science Bulletin*, **44**, 22, 2083–2086.
- Zhou, Y.-X. (1994) Earliest pollen-dominated microfloras from the early Late Carboniferous of the Tian Shan Mountains, NW China: their significance for the origin of conifers and palaeophytogeography. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **81**, 2-4, 193–211.
- Zinsmeister, H.D., Becker, H., Eicher, T. (1991) Bryophytes, a source of biologically active, naturally occurring material? *Angewandte Chemie International Edition in English*, **30**, 2, 130–147.

## **ANNEXE A - Liste bibliographique complète**

## Publications dans des revues de rang A

1. Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M. & Zakharov V. (1998) Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Sciences de la Terre et des Planètes*, **326**, 239-246.
2. Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F. & Connan J. (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian Platform). *Organic Geochemistry*, **31/12**, 1641-1661.
3. Mongenot T., Riboulleau A., Garcette-Lepecq A., Baudin F., Derenne S., Pouet Y. & Largeau C. (2001) Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). *Organic Geochemistry*, **32/1**, 199-203.
4. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C. & Baudin F. (2001). Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). *Organic Geochemistry*, **32/5**, 647-665.
5. Riboulleau A., Mongenot T., Baudin F., Derenne S. & Largeau C. (2002) Factors controlling the survival of proteinaceous material in Late Tithonian kerogens (Kashpir Oil Shales, Russia). *Organic Geochemistry*, **33/9**, 1127-1130.
6. Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F., Derenne S., Largeau C. & Tribovillard N. (2003) Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga basin, Russia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **197/3-4**, 171-197.
7. Tribovillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X., Racki G. & Riboulleau A. (2004) Deep water anoxia over the Frasnian-Famennian boundary (La Serre, France): a tectonically induced oceanic anoxic event? *Terra Nova* **16/5**, 288-295.
8. Tribovillard N., Trentesaux A., Ramdani A., Baudin F. & Riboulleau A. (2004) Contrôles de l'accumulation de la matière organique dans la Kimmeridge Clay Formation (Jurassique supérieur, Yorkshire, G.B.) et son équivalent latéral du Boulonnais : l'apport des éléments traces métalliques. *Bulletin de la Société géologique de France*, **175/5**, 491-506.
9. Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T. & Baudin F. (2004) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, **213/4**, 385-401.
10. Bednarczyk A., Carrillo Hernandez T., Schaeffer P., Adam P., Talbot H. M., Farrimond P., Riboulleau A., Largeau C., Derenne S., Rohmer M. & Albrecht P. (2005) 32,35-Anhydrobacteriohopanetetrol: an unusual bacteriohopanepolyol widespread in recent and past environments. *Organic Geochemistry* **36/4**, 673-677.
11. Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T. & Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, **232/1-2**, 12-32.
12. Riquier L., Tribovillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X. & Riboulleau A. (2006) The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology*, **233/1-2**, 137-

155.

13. Riboulleau A., Schnyder J., Riquier L., Lefebvre L., Baudin F. & Deconinck J.-F. (2007) Environmental change during the Early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, Southern England): A biomarker approach. *Organic Geochemistry*, **38/10**, 1804–1823.
14. Tribovillard N., Lyons T.W., Riboulleau A. & Bout-Roumazielles, V. (2008) A possible capture of molybdenum during early diagenesis of dysoxic sediments. *Bulletin de la Société géologique de France*, **179/1**, 3-12.
15. Tribovillard N., Bout-Roumazielles V., Algeo T., Lyons T.W., Sionneau T., Montero-Serrano J.C., Riboulleau A. & Baudin F. (2008) Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology*, **254/1-2**, 62-72.
16. Vecoli M., Riboulleau A. & Versteegh G. (2009) Palynology, organic geochemistry and carbon isotope analysis of a latest Ordovician through Silurian clastic succession from borehole Tt1, Ghadamis Basin, southern Tunisia, North Africa: palaeoenvironmental interpretation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **273/3-4**, 378-394.
17. Tribovillard N., Bout-Roumazielles V., Sionneau T., Montero Serrano J. C., Riboulleau A. & Baudin F. (2009) Does a strong pycnocline impact organic-matter preservation and accumulation in an anoxic setting? The case of the Orca Basin, Gulf of Mexico. *Comptes Rendus Geosciences*, **341/1**, 1-9.
18. Armynot du Châtelet E., Bout-Roumazielles V., Riboulleau A. & Trentesaux A. (2009) Sediment (grain size and clay mineralogy) and organic matter quality control on living benthic foraminifera. *Revue de micropaléontologie*, **52/1**, 75-84.
19. Schnyder J., Dejax J., Keppens E., Nguyen Tu T.T., Spagna P., Boulila S., Galbrun B., Riboulleau A., Tshibangu J.-P. & Yans J. (2009) An Early Cretaceous lacustrine record: Organic matter and organic carbon-isotopes at Bernissart (Mons Basin, Belgium) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **281/1-2**, 79-91.
20. Montero-Serrano J.C., Martínez-Santana M., Tribovillard N., Riboulleau A. & Garbán G. (2009) Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isótopos en el ambiente sedimentario – Un resumen bibliográfico. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, **44/2**, 263-275.
21. Montero-Serrano J.C., Bout-Roumazielles V., Tribovillard N., Sionneau T., Riboulleau A., Bory A. & Flower B. (2009) Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin). *Quaternary Science Reviews*, **28/27-28**, 3333-3347.
22. Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M. & Versteegh G.J.M. (2010) Occurrence of retene in upper Silurian – Lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications. *Organic Geochemistry*, **41/3**, 302-306
23. Montero-Serrano J.C., Martínez M., Riboulleau A., Tribovillard N., Márquez G. & Gutiérrez-Martín J.V. (2010) Assessment of the oil source-rock potential of the Pedregoso Formation (Early Miocene) in the Falcón Basin of northwestern Venezuela. *Marine and Petroleum Geology*, **27/5**, 1107-1118
24. El Albani A., Bengtson S., Canfield D.E., Bekker A., Macchiarelli R., Mazurier A., Hammarlund E.U., Boulvais P., Dupuy J.J., Fontaine C., Fürsich F.T., Gauthier-Lafaye F.,

- Janvier P., Javaux E., Ossa Ossa F., Pierson-Wickmann A.C., Riboulleau A., Sardini P., Vachard D., Whitehouse M. & Meunier A. (2010) Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature*, **466/7302**, 100–104.
25. Versteegh G.J.M. & Riboulleau A. (2010) An organic geochemical perspective on terrestrialization. In : Clément G. and Vecoli M. (Eds) *Terrestrialisation*. Geological Society of London special publications 339, 11-36.
26. Dhamelincourt M.C., Vecoli M., Mezzetti A., Cesari C., Versteegh G. & Riboulleau A. (2010) Laser Raman micro-spectroscopy of Proterozoic and Palaeozoic organic-walled microfossils (acritarchs and prasinophytes) from the Ghadamis Basin, Libya and Volta Basin, Ghana. *Spectroscopy*, **24/3-4**, 207-212.
27. Montero-Serrano J.C., Bout-Roumazielles V., Sionneau T., Tribovillard N., Bory A., Flower B., Riboulleau A. & Meckler A.N. (2010) Changes in precipitation regimes over North America during the Holocene as recorded by mineralogy and geochemistry of Gulf of Mexico sediments. *Global and Planetary Change*, **74/3-4**, 132-143.
28. Tribovillard N., Bout-Roumazielles V., Riboulleau A., Baudin F., Danelian T. & Riquier L. (2011) Transfer of germanium to marine sediments: insights from its accumulation in radiolarites and authigenic capture under reducing conditions. Some examples through geological ages. *Chemical Geology*, **282/3-4**, 120-130.
29. Montero-Serrano J.C., Bout-Roumazielles V., Carlson A.E., Tribovillard N., Bory A., Meunier G., Sionneau T., Flower B.P., Martinez P., Billy I. & Riboulleau A. (2011) Contrasting rainfall patterns over North America during the Holocene and Last Interglacial as recorded by sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters*, **38**, L14709.
30. Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M. & Versteegh G.J.M. (2011a) Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. *Organic Geochemistry*, **42/6**, 605-617.
31. Riboulleau A., Tribovillard N., Baudin F., Bout-Roumazielles V. & Lyons T.W. (2011) Unexpectedly low organic matter content in Cariaco Basin sediments during the Younger Dryas. Origin and implications. *Comptes Rendus Geosciences*, **343/5**, 351–359.
32. Romero-Sarmiento M.F., Riboulleau A., Vecoli M., Laggoun-Défarge F. & Versteegh G.J.M. (2011b) Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **309/3-4**, 309-326.
33. Shekarifard A., Baudin F., Seyed-Emami K., Schnyder J., Laggoun-Défarge F., Riboulleau A., Brunet M.-F. & Shahidi A. (2012) Thermal maturity of the Upper Triassic-Middle Jurassic Shemshak Group (Alborz Range, Northern Iran) based on organic petrography, geochemistry and basin modelling: implications for source rock evaluation and petroleum exploration. *Geological Magazine*, **149/1**, 19-38.
34. Tribovillard N., Algeo T.J., Baudin F. & Riboulleau A. (2012) Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*, **324–325**, 46-58.

35. Armynot du Chatelet E., Bout-Roumazeilles V., Coccioni R., Frontalini F., Guillot F., Kaminski M.A., Recourt P., Riboulleau A., Trentesaux A., Tribovillard N. & Ventalon S. (2013) Environmental control on shell structure and composition of agglutinated foraminifera along a proximal-distal transect in the Marmara Sea. *Marine Geology*, **335**, 114-128.
36. Bout-Roumazeilles V., Riboulleau A., Armynot du Châtelet E., Tribovillard N., Lorenzoni L., Murray R.W., Muller-Karger F. & Astor Y.M. (2013) Clay mineralogy of surface sediments as a tool for deciphering river contributions to the Cariaco Basin (Venezuela). *Journal of Geophysical Research – Oceans*, **118/2**, 750–761
37. Canfield D.E, Ngombi Pemba L., Hammarlund E., Bengtson S., Chaussidon M., Gauthier-Lafaye F., Meunier A., Riboulleau A., Rollion Bard C, Rouxel O., Asael D., Pierson-Wickmann A.-C. & El Albani A. (2013) Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of the Earth's atmosphere. *PNAS*. Doi : [10.1073/pnas.1315570110](https://doi.org/10.1073/pnas.1315570110).

#### Manuscrits soumis ou en préparation.

1. Riboulleau A., Bout-Roumazeilles V., Tribovillard N. (A) Climate control on clay minerals in the sediments of the Cariaco Basin.
2. Riboulleau A., Bout-Roumazeilles V., Tribovillard N. (B) Testing provenance diagrams: lessons from the well-constrained Cariaco Basin.
3. Riboulleau A., Bout-Roumazeilles V., (C) Opal diagenesis and authigenic clay mineral formation in the sediments of the Cariaco Basin.
4. Quijada M., Riboulleau A., Guerardel Y., Tribovillard N. (A) Characterization of pore-waters and stepwise hydrolyzed carbohydrates in the sediment of the Cariaco Basin. Soumis à *Organic Geochemistry*.
5. Quijada M., Riboulleau A., Schaeffer, P., Adam, P., Tribovillard N. (B) Biomarkers in the sediments of the Cariaco Basin.
6. Quijada M., Riboulleau A., Faure P., Tribovillard N. (C) Following the sulfurisation of organic matter in the Cariaco Basin for the last 130ky. A pyrolytic and spectroscopic study of kerogens.

#### Chapitre de livre.

Riquier L., Tribovillard N., Averbuch O., Joachimski M.M., Rački G., Devleeschouwer X., El Albani A. & Riboulleau A. (2005) Chapter 8. Productivity and bottom water redox conditions at the Frasnian-Famennian boundary on both sides of the Eovariscan Belt: constraints from trace-element geochemistry. In: D.J. Over, J.R. Morrow and P.B. Wignall (Eds) *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climatic Events: Towards an Integrated Approach*. Elsevier, p199-224.

## Publications dans des revues de rang B

1. Tribouvillard N., Averbuch O. & Riboulleau A. (2004) Influence of marine organic matter diagenesis on magnetic susceptibility of sedimentary rocks : the sulphide pathway. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **11**, 57-67.

## Vulgarisation scientifique

1. Tribouvillard N., Riboulleau A., "Les couches jurassiques du Cap de la Crèche, un système pétrolier sous nos yeux" dans l'ouvrage collectif *Des roches aux paysages dans le Nord-Pas-de-Calais - Richesse de notre patrimoine géologique*, coordonné par Francis Robaszynski & Gaëlle Guyétant (2009 ; ISBN : 978-2-9532584-1-7).
2. Riboulleau A. (2007) Biomarqueurs et origine de la matière organique. *Géochronique*, 104, 32-33.
3. Riboulleau A. (2007) Les kérogènes. *Géochronique*, **104**, 33-34.
4. Riboulleau A. (2002) La mémoire des roches sédimentaires. *Cosinus*, **25**, 6-11.

## Congrès et séminaires

1. Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M. & Zakharov V. (1998) Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. *17<sup>e</sup> Réunion des Sciences de la Terre*, Brest, 31 Mars-3Avril 1998, p.183-184. (Oral)
2. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C. & Baudin F. (1998) Geochemical study of Upper Jurassic black shales from the Russian Platform. *8<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference*, Toulouse, 30 Août-3 Septembre 1998. *Mineralogical Magazine*, 62A, p.1261-1262. (Poster)
3. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C. & Baudin F. (1999) Source organisms and depositional conditions in two black shales with contrasted sulphur contents from the Gorodische section (Upper Jurassic, Russian Platform). *19<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Istanbul, 6-10 Septembre 1999, p.697-698. (Poster)
4. Sarret G., Mongenot T., Riboulleau A., Connan J., Kasrai M., Bankroft G.M., Derenne S., Largeau C. & Baudin F. (1999) Study of sulfur-rich kerogens by sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy. *19<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Istanbul, 6-10 Septembre 1999, p.739-740.
5. Riboulleau A., Baudin F., Derenne S., Largeau C., Samson Y. & Rocher M. (1999) Sédimentologie de la matière organique des black shales de Gorodische (bassin de la Volga, Volgien moyen) : étude géologique et géochimique. *7<sup>ème</sup> Congrès français de sédimentologie*, Nancy, 15-17 Novembre 1999. Publication ASF, 33, p.19-20. (Oral)
6. Riboulleau A., Derenne S., Baudin F., Largeau C., Bocherens H. & Mariotti A. (2000)

- Préservation de la matière organique dans les black shales du Jurassique Supérieur de la plate-forme russe: apports de l'analyse isotopique. *RST 2000, 18<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre*, Paris, 17-20 Avril 2000, p. 220. (Oral)
7. Mongenot T., Riboulleau A., Derenne S., Baudin F. & Largeau C. (2000) Apports des résines dans la reconstitution des processus diagénétiques affectant la formation d'un kérogène des Kashpir oil shales (Russie, Volgien). *RST 2000, 18<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre*, Paris, 17-20 Avril 2000, p.198.
  8. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C. & Baudin F. (2000) Origin of the contrasted features in organic matter—abundance and composition—in the Kashpir oil shales (Russian platform, 140Ma). *10<sup>th</sup> International meeting of the International Humic Substances Society*, Toulouse, 24-28 Juillet 2000, p.1161-1664. (Poster)
  9. Largeau C., Derenne S., Metzger P., Mongenot T. & Riboulleau A. (2001) Occurrence and origin of non lignin aromatic moieties in kerogens. *221<sup>st</sup> ACS National Meeting*, San Diego, 1- 5 Avril 2001, ACS division of Geochemistry, Spring 2001 Newsletter, p 5.
  10. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. & Mariotti A. (2001) Organic cyclicity of the Upper Jurassic Kashpir oil shales (Russian platform): depositional and early diagenetic origin of contrasted OM features. *11<sup>th</sup> Meeting of the European Union of Geoscience*, Strasbourg, 8-12 Avril 2001, p. 57. (Oral)
  11. Mongenot T., Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Garcette-Lepecq A. & Baudin F. (2001) Survival of proteinaceous material in an ancient (140 My old) kerogen : role of the encapsulation process. *11<sup>th</sup> Meeting of the European Union of Geoscience*, Strasbourg, 8-12 Avril 2001, p. 57.
  12. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Mongenot T., Baudin F. & Mariotti A. (2001) Depositional conditions and organic matter preservation in two contrasted kerogens from the Kashpir oil shales (Volgian, Russia). Role of oxidative incorporation and of encapsulation of proteinaceous material. *20<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Nancy, 10-14 Septembre 2001. (Oral)
  13. Riboulleau A., Baudin F., Derenne S. & Largeau C. (2001) Depositional and early diagenetic origin of contrasted OM features in the Upper Jurassic Kashpir oil shales (Russian platform). *21<sup>st</sup> IAS Meeting of Sedimentology*, Davos, 3-5 Septembre 2001, p. 90-91 (Oral et Poster)
  14. Tribovillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X. & Riboulleau A. (2002) L'anoxie en milieu marin profond à la limite Frasnien-Famennien : une cause tectonique ? *Colloque Eclipse*, Paris, Octobre 2002.
  15. Tribovillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X. & Riboulleau A. (2003) Deep water anoxia and organic matter deposition during the Frasnian-famennian boundary events (La Serre, France) : an echo of tectonically induced Late Devonian oceanic anoxic event? *Climate change through the ages-A French-British workshop for young scientists*, Paris, Mars 2003 (Oral)
  16. Tribovillard N., Ramdani A., Riboulleau A. & Baudin F. (2003) Controls on organic accumulation in late Jurassic shales of Northwestern Europe as inferred from trace-metal geochemistry. *Workshop on Mesozoic palaeoceanography in response to palaeogeographic & palaeoclimatic forcings*, Paris, 10-11 Juillet 2003

- 
17. Deconinck J.F., Devleeschouwer X., Guillot F., Herbosch A., Pellenard P., Riboulleau A. & Averbuch O. (2003) Bentonites du passage Frasnien/Famennien (Belgique, Allemagne) : données préliminaires. *9<sup>ème</sup> Congrès français de sédimentologie*, Bordeaux, 14-16 Octobre 2003.
  18. Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T.W., Aycard M. & Baudin F. (2003) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Cenozoic formations. *GSA 2003*, Seattle, 2-5 Novembre 2003 (Oral)
  19. Tribovillard N., Riboulleau A., Riquier L., Averbuch O., Devleeschouwer X. & Rački G. (2003) Deep-water anoxia during the Frasnian-Famennian boundary events (La Serre, France): an echo of a tectonically-induced Late Devonian oceanic anoxic event? *GSA 2003*, Seattle, 2-5 Novembre 2003 (Oral)
  20. Riboulleau A., Tribovillard N. & Baudin F. (2004) Organic matter preservation during the Holocene in Cariaco basin: preliminary results. *8<sup>th</sup> international conference on paleoceanography*, Biarritz, 5-10 Septembre 2004. (Poster)
  21. Riboulleau A., Tribovillard N. & Baudin F. (2004) Organic matter preservation during the Holocene in Cariaco basin: preliminary results. *RST, Joint Earth Sciences Meeting Société Géologique de France - Geologische Vereinigung*, Strasbourg, 20-25 Septembre 2004 (Poster)
  22. Riboulleau A., Schnyder J., Lefebvre V., Baudin F. & Deconinck J.-F. (2004) Environmental changes at the Jurassic/Cretaceous boundary in Durlston Bay section (Dorset, GB) : biomarker approach. *RST, Joint Earth Sciences Meeting Société Géologique de France - Geologische Vereinigung*, Strasbourg, 20-25 Septembre 2004 (Poster).
  23. Franquin I., Riboulleau A., Bodineau L., Thoumelin G., Tribovillard N. & Tannenbaum E. (2004) Préservation de matière organique et conditions de dépôt des phosphorites d'Israël (Crétacé supérieur). *RST, Joint Earth Sciences Meeting Société Géologique de France - Geologische Vereinigung*, Strasbourg, 20-25 Septembre 2004.
  24. Riboulleau A., N. Tribovillard, F. Baudin (2005) Refractory organic matter from recent sediments : all melanoïdins? *22<sup>nd</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Seville, 12-16 Septembre 2005.
  25. Riboulleau A., N. Tribovillard, F. Baudin (2005) Refractory organic matter from recent sediments : all melanoïdins? *10<sup>ème</sup> Congrès Français de Sédimentologie*, Presqu'île de Giens, 11-13 Novembre 2005. (Poster)
  26. Franquin I., Riboulleau A., Bodineau L., Tannenbaum E. (2005) Source organisms and preservation pathways of the organic matter from Negev Phosphorite samples with contrasting quality (Israel, Upper Cretaceous). *22<sup>nd</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Seville, 12-16 Septembre 2005.
  27. Franquin I., Riboulleau A., Bodineau L., Tannenbaum E. (2005) Source organisms and preservation pathways of the organic matter from Negev Phosphorite samples with contrasting quality (Israel, Upper Cretaceous). *10<sup>ème</sup> Congrès Français de Sédimentologie*, Presqu'île de Giens, 11-13 Novembre 2005.
  28. Franquin I., Riboulleau A., Tribovillard N., Tannenbaum E. (2005) Phosphogenesis on a carbonate platform: example from the campanian phosphorites of Negev. *10<sup>ème</sup>*
-

- Congrès Français de Sédimentologie*, Presqu'île de Giens, 11-13 Novembre 2005. (Poster)
29. Riboulleau A., Lefebvre V., Riquier L., Schnyder J.,F. Baudin, J.-F. Deconinck (2007) Environmental changes during the Early Cretaceous in Durlston Bay section (Dorset, GB): a molecular approach. 23<sup>rd</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Torquay, 10-14 Septembre 2007 (Poster)
30. Montero J.C., Martínez M., Gutiérrez J.V., Riboulleau A., Tribovillard N. (2007) distribution of organic matter thermal maturity through the Oligocene-Miocene central basin of Falcon, Northwestern Venezuela. 23<sup>rd</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Torquay, 10-14 Septembre 2007 (Poster)
31. Montero J.C., Martínez M., Gutiérrez J.V., Riboulleau A., Tribovillard N. (2007) Geochemistry of the Pedregoso Formation (Early Miocene), Falcon Basin, Venezuela: paleoredox conditions, origin and maturity of organic matter. 23<sup>rd</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Torquay, 10-14 Septembre 2007 (Poster)
32. Riboulleau A., Tribovillard N., Bout-Roumazielles V. (2007) Enregistrement des fluctuations climatiques du dernier cycle glaciaire dans le bassin de Cariaco (Venezuela). Flux détritique et oxygénation des eaux. *11ème congrès Français de sédimentologie-Caen 2007- Livre des résumés*, Publication ASF 57, p257.
33. Tribovillard N., Lyons T.W., Riboulleau A., Bout-Roumazielles V. (2007) Piégeage du molybdène par des sédiments dysoxygènes au cours de la diagenèse très précoce. *11e Congrès français de sédimentologie - Livre des résumés, 2007*
34. Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. (2007) Biomarker analysis of uppermost Ordovician and Silurian sediments in Southern Tunisia (borehole Tt 1). Preliminary results. *Workshop "Terrestrialization influences on the Palaeozoic geosphere-biosphere". 8-9 Octobre 2007.*
35. Vecoli M., Riboulleau A. (2008) Early Silurian "Hot Shales" in the Ghadamis Basin, North Africa: palynological and geochemical characterization, and depositional model. *Geophysical Research Abstracts, Vol. 10, EGU2008-A-11080, EGU General Assembly 2008.*
36. Romero M.-F., Vecoli M., Riboulleau A., Versteegh G. (2009) Applications of molecular analysis for the study of early land plant evolution during the upper Silurian - Lower Devonian: borehole M.G.1, Ghadamis Basin, southern Tunisia, North Africa. *Geophysical Research Abstracts, Vol. 11, EGU2009-4998, EGU General Assembly 2009.*
37. Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. (2009) Identification de rétène dans les sédiments du Silurien supérieur - Dévonien inférieur en Afrique du Nord : origine et implications. *4ème congrès A.P.F. - 21ème réunion A.P.L.F.*, Lille, 2-5 juin 2009.
38. Armynot du Châtelet É., Bout-Roumazielles V., Riboulleau A., Trentesaux A. (2009) Sediment (grain size and mineralogy) and organic matter quality control on living benthic foraminifera. Implication of their use to sedimentary deposits reconstructions. Example of the Canche estuary (France). *North American Paleontological Convention*, Cincinnati, 21-26 Juin 2009.
39. Schnyder J., Dejax, J., Keppens E., Nguyen Tu T. T., Spagna P., Riboulleau A., Yans, J. (2009) Organic matter characterization and organic carbon isotopes record in the Early

- Cretaceous lacustrine setting of Bernissart (Belgium). *European Association of Vertebrate Palaeontologists Extraordinary Meeting, Tribute to Charles Darwin and Bernissart Iguanodons: New perspectives on Vertebrate Evolution and Early Cretaceous Ecosystems*, Brussels, February 9-13.
40. Romero M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G. (2009) Biomarker contributions to the knowledge of terrestrialization process during the upper Silurian – Lower Devonian: borehole M.G.1, Ghadamis Basin, southern Tunisia, North Africa. 24<sup>th</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Bremen, 6-11 Septembre 2009 (Poster)
  41. Quijada M., Riboulleau A., Michels R., Faure P. (2009) Organic matter diagenesis in Cariaco Basin: A new kerogen isolation method approach. 24<sup>th</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Bremen, 6-11 Septembre 2009 (Poster)
  42. Versteegh G.J.M., Riboulleau A. (2009) An organic geochemical perspective on terrestrialization. 24<sup>th</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry*, Bremen, 6-11 Septembre 2009 (Poster)
  43. Armynot du Châtelet E., Bout-Roumazeilles V., Riboulleau A., Trentesaux A. (2009) Foraminifera and thecamoebian, proxies for palaeo-environmental reconstruction ? Example of the Canche estuary (France). In: *12ème Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés*, pp. 16, Rennes.
  44. Shekarifard A., Baudin F., Seyed-Emami K., Schnyder J., Lagoun-Défarage F., Riboulleau A., Brunet M.-F., Shahidi A. (2009) Maturité thermique du Groupe de Shemshak (Trias supérieur-Lias, Alborz, Iran septentrional). Apports de la géochimie, de la pétrographie organique et de la modélisation 1D. In: *12ème Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés*, pp. 303, Rennes.
  45. Quijada M., Riboulleau A., Michels R., Faure P. (2009) Diagenèse de la matière organique dans le bassin de Cariaco. Une nouvelle méthode d'isolation du kérogène. In: *12ème Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés*, pp. 269, Rennes.
  46. El Albani A., Boulvais P., Pierson-Wickmann A.-C., Hammarlund E., Canfield D., Bengtson S., Bekker A., Riboulleau A., Ossa Ossa F., Fontaine C., Gauthier-Lafaye F. (2009) Évolution paléoenvironnementale et chimie des océans au Paléoprotérozoïque (2.1 Ga) – Gabon. In: *12ème Congrès Français de Sédimentologie, Livre des résumés*, pp. 122, Rennes.
  47. Romero-Sarmiento M.F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J. M. (2010) Aliphatic and aromatic biomarkers from carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. *Third International Palaeontological Congress, IPC3*, London, June 28 to July 3, 2010 (poster)
  48. Romero-Sarmiento M.F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. (2011) Terrestrial-derived biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. *25th International Meeting on Organic Geochemistry, IMOG 2011*, 18 - 23 September, Interlaken, Switzerland (Poster)
  49. Quijada M., Riboulleau A., Faure P., Bertrand O. (2011) Organic matter preservation in Cariaco Basin, a pyrolytic study. *25th International Meeting on Organic Geochemistry, IMOG 2011*, 18 - 23 September, Interlaken, Switzerland (Poster)
  50. Quijada M., Riboulleau A., Guerardel Y. (2011) Carbohydrate dynamics in Cariaco Basin

pore water and sediments *25th International Meeting on Organic Geochemistry, IMOG 2011*, 18 - 23 September, Interlaken, Switzerland (Poster)

51. Tribovillard N., Bout-Roumazeilles V., Riboulleau A., Baudin F., Danelian D., Riquier L. (2011) Transfer of Germanium to marine sediments: insights from its accumulation in radiolarites and authigenic capture under reducing conditions. Some examples through geological ages. *Geobiology and environments of siliceous biomineralizers*, 4-6 September 2011, Lille.
52. Riquier L., Devleeschouwer X., Breziat C., Averbuch O., Riboulleau A., Tribovillard N. (2011) Eustatic and climatic variations at the Frasnian-Famennian boundary in the Rhenish Massif (Germany): new insight from magnetic susceptibility, microfacies, clay assemblages and elemental concentrations. *The 2011 IGCP 580 Meeting: Time, Magnetism, Records, Systems and Solutions*. 12-18 Octobre 2011, Prague, République Tchèque.
53. Riquier L., Devleeschouwer X., Breziat C., Averbuch O., Riboulleau A., Tribovillard N. (2011) Evolution eustatique et climatique à la limite Frasnien-Famennien à partir du signal sédimentaire de la coupe de Beringhausen Tunnel (Massif Schisteux Rhénan, Allemagne). *13ème Congrès Français de Sédimentologie*. Dijon, 14-16 Novembre 2011.
54. Quijada M., Riboulleau A., Adam P., Faure P., Guerardel Y., Tribovillard N. (2012) Diagenèse organique dans un bassin euxinique, le bassin de Cariaco depuis 130 ka. *1ère Réunion Annuelle des Géochimistes Organiciens français*, 30-31 Août 2012, Orléans. (oral)
55. Armynot du Châtelet E., Bout-Roumazeilles V., Coccioni R., Frontalini F., Guillot F., Kaminski M.A., Recourt P., Riboulleau A., Trentesaux A., Tribovillard N., Ventalon S. (2012) Environmental control on shell structure and composition of agglutinated foraminifera in the Marmara Sea. *9th International Workshop on Agglutinated Foraminifera*, Zaragossa, Espagne, Septembre 2012.
56. Tribovillard N., Algeo T.J., Baudin F., Riboulleau A. (2012) Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. *4th International Geologica Belgica Meeting 2012*, September 11-14, 2012, Brussels, Belgium.
57. Tribovillard N., Algeo T.J., Baudin F., Riboulleau A. (2012) Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. *Réunion thématique « Paléoclimats et paléoenvironnements jurassiques »*. 13 Novembre 2012, Paris.
58. Quijada M., Riboulleau A., Strother P., Versteegh., G.J.M. (2013) *Protosalvinia* revisited, new evidences for land plants affinity. *26th International Meeting on Organic Geochemistry, IMOG 2013*, 15 - 20 September, Tenerife, Spain (Poster).

**ANNEXE B – Corrélation lithostratigraphique des carottes  
ODP 1002**



## **ANNEXE C - Publications**



Les pages suivantes présentent la première page de mes publications relatives aux projets développés dans le texte :

1- Bassin de Cariaco

(Riboulleau *et al.* 2011 ; Bout-Roumazielles *et al.*, 2013 ; Quijada *et al.* soumis)

2- Signature géochimique des plantes terrestres

(Versteegh et Riboulleau, 2010 ; Dhamelin-court *et al.* 2010 ; Romero-Sarmiento *et al.* 2010, 2011a, 2011b)

3- Francevillien du Gabon

(El Albani *et al.* 2010 ; Canfield *et al.*, 2013)

L'ensemble de mes publications classées par ordre chronologique est fourni sous forme de fichiers pdf dans le CD joint.



Contents lists available at ScienceDirect

## Comptes Rendus Geoscience

www.sciencedirect.com



Stratigraphy, sedimentology (Paleoenvironment)

## Unexpectedly low organic matter content in Cariaco Basin sediments during the Younger Dryas: Origin and implications

*Origine et implications de la très faible teneur en matière organique dans les sédiments du bassin de Cariaco au Dryas récent*

Armelle Riboulleau<sup>a,\*</sup>, Nicolas Tribovillard<sup>a</sup>, François Baudin<sup>b</sup>, Viviane Bout-Roumazeilles<sup>a</sup>, Timothy W. Lyons<sup>c</sup>

<sup>a</sup> FRE CNRS 3298 géosystèmes, université Lille 1, bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

<sup>b</sup> UPMC-University Paris 06 et CNRS, UMR 7193 iSTeP, 4, place Jussieu, case 117, 75252 Paris cedex 05, France

<sup>c</sup> Department of Earth Sciences, University of California, CA 92521-0423 Riverside, USA

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 October 2010

Accepted after revision 11 April 2011

Available online 24 May 2011

Presented by Jean Dercourt

## Keywords:

Cariaco Basin

Upwelling

Diatoms

Dinoflagellates

Geochemistry

Organic matter

## Mots clés :

Bassin de Cariaco

Upwelling

Diatomées

Dinoflagellés

Géochimie

Matière organique

## ABSTRACT

The Cariaco Basin (offshore Venezuela), the second largest anoxic basin after the Black Sea, knew intense upwelling activity and maximum primary production during the Younger Dryas (12.9–11.5 ka cal. BP). Relatively low total organic carbon (TOC) contents are, however, observed in the sediment deposited during this interval. Previous studies have attributed these low TOC values to dilution by inorganic phases during a time of high sediment accumulation rate. The present study demonstrates that the low TOC values result primarily from a relatively reduced flux of organic matter (OM) to the sediment and minor dilution by carbonate. Excellent preservation of the OM during this interval excludes OM degradation as a cause for low TOC values. Consistent with palynological observation and biomarker analyses, the lower relative flux of OM to the sediment is related to changes in the primary producers, with a significant decrease in the contribution of organic-walled organisms during the Younger Dryas. These results, that highlight the need of caution when using TOC values as paleoproductivity or paleoenvironmental indicator, underline the important role of organic-walled primary producers in the organic enrichment of sediments.

© 2011 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## R É S U M É

Le bassin de Cariaco (au large du Venezuela), deuxième bassin euxinique en taille après la Mer Noire, a connu une très forte activité d'*upwelling* et un maximum de productivité primaire au cours du Dryas récent (12,9–11,5 ka cal. BP). De faibles teneurs en carbone organique total (TOC) sont cependant observées dans les sédiments déposés au cours de cette période. Les études précédentes ont attribué ces faibles valeurs de TOC à une dilution par les phases inorganiques pendant une période de fort taux d'accumulation sédimentaire. Le présent travail démontre que les faibles valeurs de TOC résultent principalement d'une diminution relative du flux de matière organique (MO) au sédiment et seulement d'une légère dilution par les carbonates. La MO de cet intervalle présente un

\* Corresponding author.

E-mail addresses: armelle.riboulleau@univ-lille1.fr (A. Riboulleau), nicolas.tribovillard@univ-lille1.fr (N. Tribovillard), francois.baudin@upmc.fr (F. Baudin), viviane.bout@univ-lille1.fr (V. Bout-Roumazeilles), timothy@ucr.edu (T.W. Lyons).

## Clay mineralogy of surface sediments as a tool for deciphering river contributions to the Cariaco Basin (Venezuela)

V. Bout-Roumazielles,<sup>1</sup> A. Riboulleau,<sup>1</sup> E. Arminot du Châtelet,<sup>1</sup> L. Lorenzoni,<sup>3</sup> N. Tribovillard,<sup>1</sup> R. W. Murray,<sup>2</sup> F. Müller-Karger,<sup>3</sup> and Y. M. Astor<sup>4</sup>

Received 1 August 2012; revised 21 December 2012; accepted 7 January 2013; published 11 February 2013.

[1] The mineralogical composition of 95 surface sediment samples from the Cariaco Basin continental shelf and Orinoco delta was investigated in order to constrain the clay-mineral main provenance and distribution within the Cariaco Basin. The spatial variability of the data set was studied using a geo-statistical approach that allows drawing representative clay-mineral distribution maps. These maps are used to identify present-day dominant sources for each clay-mineral species in agreement with the geological characteristics of the main river watersheds emptying into the basin. This approach allows (1) identifying the most distinctive clay-mineral species/ratios that determine particle provenance, (2) evaluating the respective contribution of local rivers, and (3) confirming the minimal present-day influence of the Orinoco plume on the Cariaco Basin sedimentation. The Tuy, Unare, and Neveri Rivers are the main sources of clay particles to the Cariaco Basin sedimentation. At present, the Tuy River is the main contributor of illite to the western part of the southern Cariaco Basin continental shelf. The Unare River plume, carrying smectite and kaolinite, has a wide westward propagation, whereas the Neveri River contribution is less extended, providing kaolinite and illite toward the eastern Cariaco Basin. The Manzanares, Araya, Tortuga, and Margarita areas are secondary sources of local influence. These insights shed light on the origin of present-day terrigenous sediments of the Cariaco Basin and help to propose alternative explanations for the temporal variability of clay mineralogy observed in previously published studies.

**Citation:** Bout-Roumazielles, V., A. Riboulleau, E. A. du Châtelet, Lorenzoni L., N. Tribovillard, R. W. Murray, F. Müller-Karger, and Y. M. Astor (2013), Clay mineralogy of surface sediments as a tool for deciphering river contributions to the Cariaco Basin (Venezuela), *J. Geophys. Res. Oceans*, 118, 750–761, doi:10.1002/jgrc.20079.

### 1. Introduction

[2] The sedimentary record of the Cariaco Basin has been extensively used over the last decades for studying past environmental changes in the tropical regions [*Peterson et al.*, 1991; *Haug et al.*, 2001; *Goñi et al.*, 2009; *Peterson and Haug*, 2006]. Several studies have recently focused on the terrigenous component of the sedimentary record to decipher the stratigraphic evolution of the fluvial/eolian supply to the basin at scales of seasonal, millennial, and orbital climate variations [*Yarincik et al.*, 2000; *Haug et al.*, 2001;

*Peterson and Haug*, 2006; *Martinez et al.*, 2007, 2010; *Elmore et al.*, 2009]. Some of these studies focused on the geochemical composition of sediments [*Haug et al.*, 2001; *Martinez et al.*, 2010], while others investigated mineralogical content [*Clayton et al.*, 1999; *Black et al.*, 2009; *Elmore et al.*, 2009]. A recent study provided the first regional geochemical data set of surface sediments from the Cariaco Basin and Orinoco Delta [*Martinez et al.*, 2010]. This data set allows characterizing the regional patterns of the geochemical composition related to the main fluvial sources and assessing the relative contribution of these sources using linear mixing models. A mixing of upper crustal components with particle fluxes from local rivers and minor eolian inputs explained the main geochemical characteristics of the contents of modern sediment traps [*Martinez et al.*, 2010]. The *Martinez et al.* [2010] study also supported the earlier conclusion of *Müller-Karger and Varela* [1990; *Müller-Karger and Aparicio*, 1994] and *Lorenzoni* [2005] that the Orinoco River does not contribute any significant sediment to the Cariaco Basin.

[3] Clay mineralogical studies have been carried out in the Cariaco Basin to examine various timescales from orbital [*Clayton et al.*, 1999] to millennial [*Black et al.*, 2009] and even seasonal, as recorded by sediment traps [*Elmore et al.*, 2009]. Clay mineral sources and distribution provide

All Supporting Information may be found in the online version of this article.

<sup>1</sup>Université Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217 CNRS, bâtiment SN5, Villeneuve d'Ascq cedex, France.

<sup>2</sup>Department of Earth Science, Boston University, Boston, MA, USA.

<sup>3</sup>College of Marine Science, University of South Florida, Petersburg, FL, USA.

<sup>4</sup>La Salle Foundation of Natural Sciences, Margarita Marine Research Station, Margarita Island, Venezuela.

Corresponding author: V. Bout-Roumazielles, Université Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217 CNRS, bâtiment SN5, Villeneuve d'Ascq cedex, France. (viviane.bout@univ-lille1.fr)

© 2013 American Geophysical Union. All Rights Reserved.  
2169-9275/13/10.1002/jgrc.20079

Manuscript Number: OG-2220

Title: Characterization of pore-waters and stepwise hydrolyzed carbohydrates in the sediment of the Cariaco Basin

Article Type: Research Paper

Keywords: Cariaco Basin, polysaccharides, monosaccharides, acid hydrolysis, storage carbohydrates, structural carbohydrates, melanoidins, EPS, diatoms, alditol acetates

Corresponding Author: Dr. Melesio Alexander Quijada, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Géosystèmes UMR 8217 Université Lille 1

First Author: Melesio Alexander Quijada, Ph.D.

Order of Authors: Melesio Alexander Quijada, Ph.D.; Armelle Riboulleau; Yann Guerardel, Professor; Nicolas P Tribovillard, Professor

Abstract: The polysaccharides content of the upper 50 m of sediments of the Cariaco Basin was studied using water extraction followed by sequential acid hydrolyses with TFA 2N, 4N and 6N. The distribution and abundance of aldoses in each recovered fraction, and their evolution downward allow to study the origin and fate of carbohydrates upon burial. In the Cariaco Basin, carbohydrates mainly originate from phytoplanktonic production, in particular diatoms. The pore water carbohydrate fraction is invariant with depth and its composition testifies for important biodegradation. Bacteria living within the sediment also contribute to this fraction. The abundance of the 2N fraction is linked to the organic carbon content of the sediment, but represents a decreasing fraction of the TOC with increasing depth. This fraction likely derived from storage polysaccharide which were progressively degraded further in the sediment. Fraction 4N is dominated by hexoses, suggesting that it comprises sugars derived from structural polysaccharides and EPS. Fraction 4N shows a slight decrease downwards consistent with a semi-labile behaviour. Fraction 6N shows a slight increase with depth. Aldoses distribution in this fraction suggest that this 6N fraction originates from originally refractory material such as cell wall polysaccharides, and not from condensation within the sediment of more labile polysaccharides.

# An organic geochemical perspective on terrestrialization

GERARD J. M. VERSTEEGH<sup>1\*</sup> & ARMELLE RIBOLLEAU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*MARUM, Universität Bremen, Leobenerstraße, D-28359 Bremen, Germany*

<sup>2</sup>*Université des Sciences et Technologies de Lille – Bât. SN5,  
UMR 8157 du CNRS Géosystèmes, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

*\*Corresponding author (e-mail: versteegh@uni-bremen.de)*

**Abstract:** The colonization of land required new strategies for safe gamete/diaspore dispersal, and to cope with desiccation, harmful radiation, fire and gravity. Accordingly, the morphology, behaviour and physiology of the organisms changed. Here, we explore to what extent physiological adaptations, reflected in the molecular content of the sediments, add to our understanding of the terrestrialization. Many compounds considered characteristic of land organisms do not provide valuable information from the fossil record since (1) they were not preserved; (2) they occur or correspond to substances that evolved prior to the terrestrialization (e.g. cutan vs. algaenan, cellulose); or (3) they have been changed diagenetically and/or catagenetically. The latter leads to geo(macro)molecules without a chemical fingerprint relating them to their original bio(macro)molecules despite, sometimes, excellent morphological preservation of the organic remains. Nevertheless, some molecular markers and their stable isotopes provide independent information on the terrestrialization process. The odd predominance of *n*-alkane surface waxes is a feature already apparent in early land plants and could, with caution, be used as such. Furthermore, fossil terpenoids and their derivatives are valuable for reconstructing the evolution of major plant groups. The radiation of the phenylpropanoid pathway with for example, sporopollenin and lignin seems to be closely related to the evolution of land plants.

As for other disciplines occupied with unravelling past life and environment, organic geochemistry relies heavily on the paradigm that the present provides a key to the past. For organic geochemistry, the biosynthetic pathways of living organisms provide such a key. The biosynthetic differences between organisms provide insight into the evolution of biosynthetic pathways and this can be applied to, and calibrated against, the fossil record. Evolution also implies adaptation and, by linking species ecology to their biochemistry, the adaptive value of the biosynthetic pathways and the biomolecules produced may be resolved.

This biosynthetic link to environment can also be applied to the past. For instance, the notion that oxygen is required in steroid and non-hopanoid triterpenoid synthesis implies that analysis of steroids in ancient sediments may help to unravel the early evolution of the atmosphere (Summons *et al.* 2006). Analogous to the oxygenation of the Earth's atmosphere, terrestrialization also required major adaptations of the terrestrializing organisms to the living conditions on land. The conquest of land required the development or strengthening of supportive structures such as skeletons, stems and roots to withstand Earth's gravity without the support of water and to resist wind. It also demanded water-saving strategies such as arthropod and plant cuticles, vertebrate skin and cork to survive low

humidity environments and sometimes fire, as well as the development of water-conducting tissues in plants (roots, tracheids). Finally, the higher exposure to harmful radiation required sunscreens such as pigments, aromatic and other substances as UV filters. Whereas the endo- and exoskeletal adaptations are intrinsically based on the formation of large biopolymers, water saving and UV protection may be also realized by means of smaller molecules.

Our working hypothesis is that the major changes in biosynthetic pathways which accompanied the terrestrialization of organisms are reflected in the molecular composition of the organic matter present in Palaeozoic sedimentary rocks. For instance, a minor change in the biosynthesis of sporopollenin may have led to lignin. In return, we can expect the changes in composition of the organic matter (OM) in Palaeozoic rocks to help determine following evolutionary trends. The question being asked is to what extent is our working hypothesis valid and what does this provide us with to understand terrestrialization? We restrict ourselves to primary producers and arthropods since they have a rich fossil record, both organic geochemically and as micro- and macroscopic remains. We exclude other terrestrial (heterotrophic) life forms (worms, snails, vertebrates, etc.) since they do not usually leave a chemically characteristic signature in the sediments.

# Laser Raman micro-spectroscopy of Proterozoic and Palaeozoic organic-walled microfossils (acritarchs and prasinophytes) from the Ghadamis Basin, Libya and Volta Basin, Ghana

Marie-Claire Dhamelincourt<sup>a</sup>, Marco Vecoli<sup>b,\*</sup>, Alberto Mezzetti<sup>a,c</sup>, Christian Cesari<sup>b</sup>, Gerard Versteegh<sup>d</sup> and Armelle Riboulleau<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Université Lille 1, LASIR UMR 8516, Villeneuve d'Ascq, France*

<sup>b</sup> *Université Lille 1, GEOSYSTEMES FRE 3298 CNRS, Villeneuve d'Ascq, France*

<sup>c</sup> *Service de Bioénergétique, Biologie Structurale et Mécanismes, IBiTec-S, CEA-Saclay, Gif-sur-Yvette, France*

<sup>d</sup> *MARUM, Universität Bremen Postfach, Bremen, Germany*

**Abstract.** Laser Raman microspectroscopy was used as a microchemical analysis technique to characterize the wall chemistry of organic-walled microfossils (acritarchs and prasinophytes) extracted from Proterozoic (Tonian: ca. 900 Myr) and early Palaeozoic (Silurian: ca. 420 Myr) marine sediments in the Volta Basin of Ghana, and the Ghadamis Basin of Libya, respectively. Raman spectra of Proterozoic acritarchs show spectral features characteristic of kerogenous compounds at  $\sim 1350$  and  $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ , consistently with previously published reports. In addition, spectra from prasinophyte algae from the Silurian sample also show an interesting spectral feature at  $\sim 1707$   $\text{cm}^{-1}$  indicative of carbonyl moieties.

Broadly speaking, shape and position of Raman bands appear to depend on the nature of the specimen considered, suggesting that laser micro-Raman analysis can potentially be used to establish phylogenetic relationships (high-rank taxonomy) among the main groups of pre-Cambrian to Palaeozoic palynomorphs.

Keywords: Acritarchs, neoproterozoic, palaeozoic, laser micro-Raman, kerogen, sporopollenin

## 1. Introduction and scope of study

Acritarchs are a taxonomically informal group of morphologically complex organic-walled microfossils (10–200+  $\mu\text{m}$ ) which are found in large abundance (commonly in the order of  $10^5$  specimens per gram of rock) in fine-grained marine sediments of Proterozoic (2500–542 Myr ago [9,12,14,16]) and Palaeozoic (542–251 Myr ago [4]) age. Most acritarchs from Proterozoic and Palaeozoic rocks are interpreted as unicellular photosynthetic protists of unknown polyphyletic origin, although it is now recog-

---

\*Corresponding author: M. Vecoli, Université Lille 1, GEOSYSTEMES FRE 3298 CNRS, Bât SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France. Tel.: +33 3 20434136; Fax: +33 3 20434910; E-mail: marco.vecoli@univ-lille1.fr.



Contents lists available at ScienceDirect

## Organic Geochemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/orggeochem](http://www.elsevier.com/locate/orggeochem)

# Occurrence of retene in upper Silurian–lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications

Maria-Fernanda Romero-Sarmiento<sup>a,\*</sup>, Armelle Riboulleau<sup>a</sup>, Marco Vecoli<sup>a</sup>, Gerard J.M. Versteegh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Lille 1 and CNRS UMR 8157, Bâtiment SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

<sup>b</sup> MARUM, Universität Bremen, Postfach 330440, D-28334 Bremen, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 March 2009

Received in revised form 8 October 2009

Accepted 10 October 2009

Available online 14 October 2009

## ABSTRACT

The biomarkers retene, cadalene, tetrahydroretene and isoheptylalkylnaphthalene have been identified in the extracts of Silurian–Devonian clastic sediments from southern Tunisia. The occurrence of retene is unexpected as it is generally considered to be a diagenetic product of the conifer constituent abietic acid; however, conifers evolved only after the Devonian. The retene shows a strong correlation with the abundant terrestrial signal from bryophyte-derived cryptospores in the palynofacies, suggesting that it derives from a terrestrial source. Accordingly, we propose that either abietic acid synthesis evolved prior to the appearance of conifers or retene is a diagenetic product of precursors other than abietic acid, which were synthesized by the earliest land plants. Without excluding the first possibility, it appears likely that retene derives here from the diagenesis of compounds with a kaurane-type skeleton, which were abundantly produced by the early Palaeozoic bryophytes.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Retene is an aromatic hydrocarbon which has generally been considered as a conifer biomarker (van Aarssen et al., 2000). Partial degradation of abietic acid, a major constituent of conifer resins, leads to the formation of typical aromatic abietanes such as retene and simonellite. In fact, all abietane class bioditerpenoids may be degraded to produce retene (Otto and Simoneit, 2001; Hautevelle et al., 2006).

Phytoplankton has also been considered a source of retene, most particularly in sediments of pre-Devonian age (Zhang et al., 1999). Retene also appeared among the pyrolysis products of phytoplankton material (Wen et al., 2000). These results indicate that coniferous resins are not the only possible source of retene in sediments. In sediments with contributions from both terrestrial plants and algal matter its origin therefore remains a subject of discussion (Wen et al., 2000).

We performed molecular biomarker analysis on a Silurian–Devonian clastic sequence (borehole MG1, southern Tunisia), known to contain abundant and well-preserved algal and terrestrial plant remains such as acritarchs, miospores and phytodebris (Spina and Vecoli, 2009). Comparison of concomitant changes between biomarkers and palynomorph concentrations allowed consideration of the origin of retene in these sediments, i.e. algal vs.

terrestrial plant sources, and of possible implications for land plant evolution.

## 2. Geological setting

The samples were collected from a Siluro-Devonian succession penetrated by borehole MG1 (34°72'40"N; 8°68'00"E) near the Tunisia–Libya border (Ghadamis Basin, southern Tunisia; Fig. 1).

The early Silurian is characterized by a transgressive deposition of thick, laterally continuous marine mudstones and graptolite-rich micaceous shales, sometimes ferruginous with interbedded sandstone beds (Tanezzuft Formation, Fig. 2). The regression of the Silurian sea resulted in the deposition of late Silurian marine sandstones and mudstones of the Acacus Formation (Underdown and Redfern, 2008; Spina and Vecoli, 2009). The Caledonian unconformity separates the Silurian deposits from the overlying continental sandstones and mudstones of the Early Devonian Tadrart Formation. Finally, the section ends with shallow-marine sandstones and mudstones of the Ouan Kasa Formation (Underdown and Redfern, 2008).

## 3. Analytical methods

### 3.1. Experimental procedures

All 11 samples (Fig. 2) were studied using Rock–Eval pyrolysis and biomarker analysis. Rock–Eval pyrolysis was performed on 100 mg ground rock with a Turbo model RE6 pyrolyzer (Vinci Technologies) at the Institut Français du Pétrole (IFP) using the

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 20 43 47 25; fax: +33 3 20 43 49 10.  
E-mail address: [mf.romero-sarmiento@ed.univ-lille1.fr](mailto:mf.romero-sarmiento@ed.univ-lille1.fr) (M.-F. Romero-Sarmiento).



## Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach

Maria-Fernanda Romero-Sarmiento<sup>a,\*</sup>, Armelle Riboulleau<sup>a</sup>, Marco Vecoli<sup>a</sup>, Gerard J.-M. Versteegh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Lille 1 and CNRS FRE 3298, Bâtiment SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>b</sup> MARUM, Universität Bremen, Postfach 330440, D-28334 Bremen, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 September 2010

Received in revised form 11 April 2011

Accepted 11 April 2011

Available online 15 April 2011

### ABSTRACT

Twenty one core samples of Late Ordovician to Early Devonian age from sections in southern Tunisia, North African Platform (Gondwana) and containing marine and terrestrial organic matter with microbial input were investigated to link the aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions with the terrestrial and marine palynomorph content (e.g. acritarchs, prasinophytes, chitinozoans, cryptospores and trilete spores). In addition to several biomarkers of algal/bacterial origin, long chain *n*-alkanes that might be derived from land plants, as well as the terrestrial diterpane, norabietane, were found. Several land plant-derived biomarkers, such as retene, cadalene, simonellite, tetrahydroretene and C<sub>19</sub> isohexylalkyl naphthalene were observed in the aromatic fractions. While these terrestrial biomarkers could be clearly recognized in the middle Silurian–lower Devonian samples, their presence in the upper Ordovician–lower Silurian sediments is more doubtful, because of much lower relative abundances. The land plant biomarkers show a fairly good correlation with the occurrence and abundance of cryptospores and trilete spores, derived from bryophytes and tracheophytes, which covered the emerged areas around the Ghadamis Basin during the Silurian and Devonian. The early tracheophytes (e.g. *Cooksonia*, lycophytes and zosterophylls) are therefore suggested as a new terrestrial source for most of the saturated and aromatic biomarkers found in sediments of Middle Silurian to Early Devonian age.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The Ordovician–Devonian time interval is a key period for the development of life on emerged land – the so-called terrestrialization process – which includes the origin and early evolution of land plants and their progressive spread on the continents. Traditionally, this process has been studied by means of the analysis of pollen, spores and plant macrofossils. While microfossil evidence supports a Middle Ordovician age for the origin of land plants, based on the earliest occurrence (Darriwilian) of bryophyte-derived cryptospore assemblages in the subsurface of Saudi Arabia (Strother et al., 1996) and, more controversially, from a section in Bohemia (Vavrdová, 1990), the earliest micro- and macrofossils ascribed to vascular plants are of Middle Silurian age (Edwards and Wellman, 2001). An alternative route to obtain information on the evolution of early land plants is analysis of the organic compounds in the sediments. Although there are several reports on the lipids of sediments or extracts from Palaeozoic plants older

than Middle Devonian (e.g. Sheng et al., 1992; Ewbank et al., 1996), few have paid special attention to relating the biomarkers to the early Palaeozoic palynomorphs to further elucidate the terrestrialization process and development of land plants.

In this context, the goal of this study was to test if land plant biomarkers in Ordovician–Devonian sediments could be identified and be related to specific taxonomic groups based on comparison with the microfossil content. We performed biomarker analysis on two clastic sedimentary sequences from the subsurface of the Ghadamis Basin in southern Tunisia, spanning a stratigraphic interval from Late Ordovician to Early Devonian (boreholes TT1 and MG1). The choice of the two sections was based on their abundant and well preserved palynological content, which includes amorphous and structured organic debris, marine microphytoplankton, and miospores represented by both cryptospores and trilete spores (Vecoli et al., 2009; Spina and Vecoli, 2009). In the study area and for the material available, the lower and middle Ordovician sediments are mainly marine and the palynological content does not provide any evidence of terrestrial input. For this reason, the study was conducted on sediments containing some evidence of terrestrial organic matter (OM) input in the upper Ordovician through lowermost Devonian. This allowed a direct comparison of palynomorphs and lipid biomarkers.

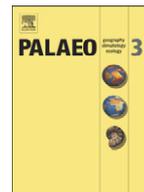
\* Corresponding author. Present address: IFP Energies Nouvelles, Direction Géologie–Géochimie–Géophysique, 1 et 4 Avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France. Tel.: +33 1 47 52 56 31; fax: +33 1 47 52 70 19.

E-mail address: [maria-fernanda.romero-sarmiento@ifpen.fr](mailto:maria-fernanda.romero-sarmiento@ifpen.fr) (M.-F. Romero-Sarmiento).



Contents lists available at ScienceDirect

## Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/palaeo](http://www.elsevier.com/locate/palaeo)

## Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance

Maria-Fernanda Romero-Sarmiento <sup>a,1</sup>, Armelle Riboulleau <sup>a,\*</sup>, Marco Vecoli <sup>a</sup>, Fatima Laggoun-Défarge <sup>b</sup>, Gerard J.M. Versteegh <sup>c</sup><sup>a</sup> Université Lille 1 & CNRS FRE 3298, bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France<sup>b</sup> Université d'Orléans, CNRS/INSU-Institut des Sciences de la Terre d'Orléans UMR 6113, Campus Géosciences-1A, rue de la Férollerie, 45071 Orleans cedex 2, France<sup>c</sup> MARUM, Universität Bremen, Leobenerstraße, 28359 Bremen, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 December 2010

Received in revised form 9 June 2011

Accepted 13 June 2011

Available online 7 July 2011

## Keywords:

Land plant biomarkers

Terrestrial terpenoids

Combustion derived- polycyclic aromatic hydrocarbons

Lower Carboniferous coals

Megaspores

## ABSTRACT

Carboniferous (Viséan) coals from Dunbar, East Lothian, Scotland, contain well-preserved miospore and megaspore assemblages suggesting a lycopod-dominated forest ecosystem with some ferns, sphenopsids and pteridosperms. The low rank of the coals and the well defined microflora permit assessment of the palaeoenvironmental significance of lipid biomarkers during the Early Carboniferous. Rock-Eval, petrographic, and lipid analyses indicate a fully terrestrial depositional environment. Although we also present and discuss a wide diversity of other lipid biomarkers (alkanes, hopanoids, steroids), we focus on the terrestrial-derived biomarkers. Combustion-derived PAHs pyrene, fluoranthene, benzo[a]anthracene, chrysene and triphenylene indicate the occurrence of forest fires in the study areas during Early Carboniferous times. Alkylidibenzofurans are considered to derive from lichen-biomass. Retene, cadalene, simonellite, tetrahydroretene and kaurane are poorly specific and can derive from a variety of early Palaeozoic land plants. Abietane, phyllocladane, *ent*-beyerane and 4 $\beta$ (H)-eudesmane, as well as bisnorsimonellite, diaromatic totarane, diaromatic sempervirane and 2-methylretene, however, as yet had only been reported from conifers, which do not appear in the fossil record until the Late Carboniferous. Within the lower Carboniferous forest ecosystem, arborescent lycopsids and pteridosperms are proposed as alternative sources for these compounds.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Biomarkers are molecular compounds which can be extracted from crude oils, coals and all kinds of sedimentary rocks (Tissot and Welte, 1984). Biomarkers have numerous biological origins, and their occurrence can be related to a specific source, giving information of the type of fauna/flora present in the environment, or to depositional conditions, such as salinity or temperature (Peters et al., 2005). For these reasons, biomarkers are regularly used in palaeoenvironmental studies (e.g. Olcott, 2007; Eglinton and Eglinton, 2008). Recent applications of biomarkers aim at tracing the evolution of life. In archaic rocks, biomarkers give information on the timing and evolution of early forms of life (e.g. Brocks et al., 1999, 2003, 2005; Ventura et al., 2007; Eigenbrode et al., 2008; Waldbauer et al., 2009), while in more recent rocks and sediments, biomarkers help determining taxonomic relationships between taxa (e.g. Aroui et al., 2000;

Talyzina et al., 2000). In the last decades, chemotaxonomic applications have been particularly developed for the study of flora associated with amber and coal deposits mostly of Mesozoic to recent age (e.g. Simoneit et al., 1986; Otto et al., 1997, 2002; Bechtel et al., 2005; Stefanova et al., 2005 among others). Chemotaxonomic studies of Palaeozoic land plant based on extractable biomarkers were developed in the 70s (Niklas, 1976a,b; Niklas and Chaloner, 1976; Niklas and Pratt, 1980) but have been relatively limited in more recent years (Schulze and Michaelis, 1990; Fleck et al., 2001; Auras et al., 2006), despite the interest of Palaeozoic plants regarding the evolution of terrestrial life.

The aim of this study is to identify and characterize aliphatic and aromatic biomarkers for Lower Carboniferous plants preserved in coals and to relate these biomarkers to specific plant taxa in order to apply chemotaxonomy to Palaeozoic land plants. Biomarker analyses were performed on four Lower Carboniferous (Viséan) coal samples from Dunbar, East Lothian, Scotland. Though megafossils are absent from these coals, their palynological content is rich and comprises abundant miospore and megaspore assemblages (Spinner, 1969; Spinner and Clayton, 1973). This gives us an opportunity to correlate the identified biomarkers with the occurrence of land plant palynomorphs and possibly to terrestrial plant groups or families.

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 20 43 41 10; fax: +33 3 20 43 49 10.

E-mail address: [armelle.riboulleau@univ-lille1.fr](mailto:armelle.riboulleau@univ-lille1.fr) (A. Riboulleau).<sup>1</sup> Present address: IFP Energies nouvelles, Direction Géologie-Géochimie-Géophysique, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison cedex, France.

## LETTERS

# Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago

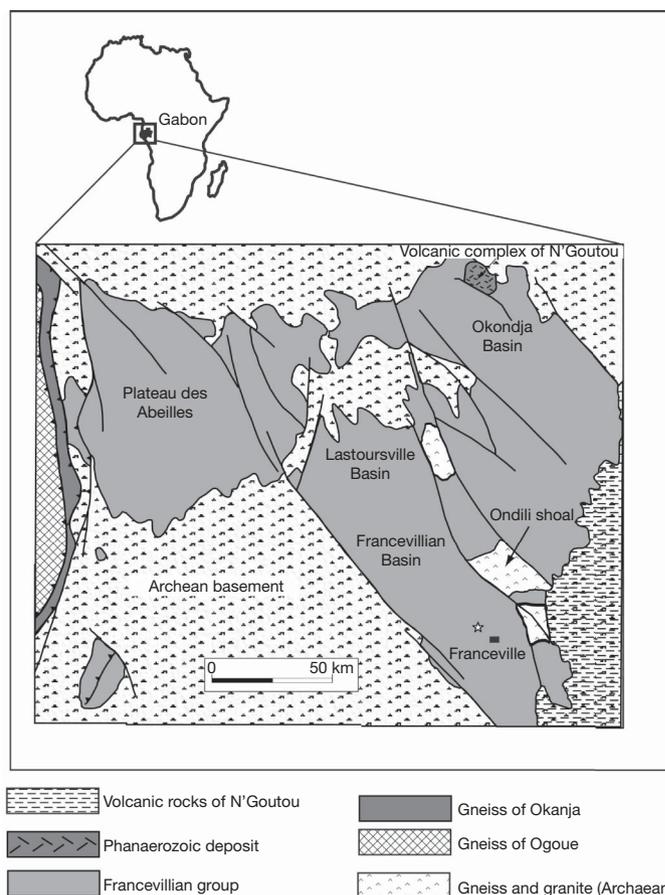
Abderrazak El Albani<sup>1</sup>, Stefan Bengtson<sup>2</sup>, Donald E. Canfield<sup>3</sup>, Andrey Bekker<sup>4</sup>, Roberto Macchiarelli<sup>5,6</sup>, Arnaud Mazurier<sup>7</sup>, Emma U. Hammarlund<sup>2,3,8</sup>, Philippe Boulvais<sup>9</sup>, Jean-Jacques Dupuy<sup>10</sup>, Claude Fontaine<sup>1</sup>, Franz T. Fürsich<sup>11</sup>, François Gauthier-Lafaye<sup>12</sup>, Philippe Janvier<sup>13</sup>, Emmanuelle Javaux<sup>14</sup>, Frantz Ossa Ossa<sup>1</sup>, Anne-Catherine Pierson-Wickmann<sup>9</sup>, Armelle Riboulleau<sup>15</sup>, Paul Sardini<sup>1</sup>, Daniel Vachard<sup>15</sup>, Martin Whitehouse<sup>16</sup> & Alain Meunier<sup>1</sup>

The evidence for macroscopic life during the Palaeoproterozoic era (2.5–1.6 Gyr ago) is controversial<sup>1–5</sup>. Except for the nearly 2-Gyr-old coil-shaped fossil *Grypania spiralis*<sup>6,7</sup>, which may have been eukaryotic, evidence for morphological and taxonomic bio-diversification of macroorganisms only occurs towards the beginning of the Mesoproterozoic era (1.6–1.0 Gyr)<sup>8</sup>. Here we report the discovery of centimetre-sized structures from the 2.1-Gyr-old black shales of the Palaeoproterozoic Francevillian B Formation in Gabon, which we interpret as highly organized and spatially discrete populations of colonial organisms. The structures are up to 12 cm in size and have characteristic shapes, with a simple but distinct ground pattern of flexible sheets and, usually, a permeating radial fabric. Geochemical analyses suggest that the sediments were deposited under an oxygenated water column. Carbon and sulphur isotopic data indicate that the structures were distinct biogenic objects, fossilized by pyritization early in the formation of the rock. The growth patterns deduced from the fossil morphologies suggest that the organisms showed cell-to-cell signalling and coordinated responses, as is commonly associated with multicellular organization<sup>9</sup>. The Gabon fossils, occurring after the 2.45–2.32-Gyr increase in atmospheric oxygen concentration<sup>10</sup>, may be seen as ancient representatives of multicellular life, which expanded so rapidly 1.5 Gyr later, in the Cambrian explosion.

Our samples come from the Francevillian Group, which belongs to a well-recognized lithostratigraphic succession, outcropping across 35,000 km<sup>2</sup> in southeastern Gabon<sup>11,12</sup>. This group is exposed in the intracratonic basins of Plateau des Abeilles, Lastoursville and Franceville (Fig. 1), and reaches a maximum thickness of about 2,000 m.

The group consists of five unmetamorphosed and undeformed sedimentary formations, FA to FE, bounded by conformable surfaces<sup>11,12</sup>. The lower part of the sequence (FA Formation) comprises fluvial deposits of a low-stand system tract dominated by onshore-to-coastal sandstones. In the FB Formation, marine deltaic deposition is indicated by facies development and sedimentary structures such as load casts, water escape structures, cross-stratification and hummocky cross-stratification. Shallower water conditions are observed in the FC Formation, whereas subsequent deposits (FD and FE) show

intercalated volcanic and continental sediments accumulated during the ultimate filling phase of the basin (Supplementary Fig. 1).



**Figure 1 | Simplified geological map of Gabon.** Showing the Francevillian basin (inset) and the location of the fossiliferous site (star) near the town of Franceville.

<sup>1</sup>Laboratoire HYDRASA, UMR 6269 CNRS-INSU, Université de Poitiers, 86022 Poitiers, France. <sup>2</sup>Department of Palaeozoology, Swedish Museum of Natural History, Box 50007, SE-104 05 Stockholm, Sweden. <sup>3</sup>Nordic Center for Earth Evolution, DK-5230 Odense M, Denmark. <sup>4</sup>Department of Geological Sciences, University of Manitoba, Manitoba, R3T 2N2 Canada. <sup>5</sup>Département Géosciences, Centre de Microtomographie, Université de Poitiers, 86022 Poitiers, France. <sup>6</sup>Département de Préhistoire, UMR 7194 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 75005, France. <sup>7</sup>Société Etudes Recherches Matériaux, CRI Biopole, 86000 Poitiers, France. <sup>8</sup>Department of Geological Sciences, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden. <sup>9</sup>Département Géosciences, UMR 6118, Université de Rennes, 35042 Rennes, France. <sup>10</sup>Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 45060 Orléans, France. <sup>11</sup>GeoZentrum Nordbayern, Universität Erlangen, Fachgruppe Paläoumwelt, D 91054 Erlangen, Germany. <sup>12</sup>Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, UMR 7517 CNRS, 67084 Strasbourg, France. <sup>13</sup>Département Histoire de la Terre, UMR 7207 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 75005, France. <sup>14</sup>Département de Géologie, Unité de Recherche Paléobotanique-Paléopalinologie-Micropaléontologie, Université de Liège, Sart-Tilman Liège 4000, Belgium. <sup>15</sup>Laboratoire Géosystèmes, FRE 3298 CNRS, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France. <sup>16</sup>Laboratory for Isotope Geology, Swedish Museum of Natural History, Box 50007, SE-104 05 Stockholm, Sweden.

# Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere

Donald E. Canfield<sup>a,1</sup>, Lauriss Ngombi-Pemba<sup>b</sup>, Emma U. Hammarlund<sup>a</sup>, Stefan Bengtson<sup>c</sup>, Marc Chaussidon<sup>d</sup>, François Gauthier-Lafaye<sup>e</sup>, Alain Meunier<sup>b</sup>, Armelle Riboulleau<sup>f</sup>, Claire Rollion-Bard<sup>d</sup>, Olivier Rouxel<sup>g</sup>, Dan Asael<sup>g</sup>, Anne-Catherine Pierson-Wickmann<sup>h</sup>, and Abderrazak El Albani<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Nordic Center for Earth Evolution (NordCEE), and Institute of Biology, University of Southern Denmark, DK-5230 Odense M, Denmark; <sup>b</sup>Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, Unité Mixte de Recherche 7285, Centre National de la Recherche Scientifique-Institut National des Sciences de l'Univers-Institut National de chimie, Université de Poitiers, 86000 Poitiers, France; <sup>c</sup>Department of Palaeozoology, Swedish Museum of Natural History, SE-104 05 Stockholm, Sweden; <sup>d</sup>Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Centre National de la Recherche Scientifique, Unité Propre de Recherche 2300, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; <sup>e</sup>Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, Unité Mixte de Recherche 7517, Centre National de la Recherche Scientifique, 67084 Strasbourg, France; <sup>f</sup>Laboratoire Géosystèmes, Unité Mixte de Recherche 8217, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; <sup>g</sup>Institut Français de la Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), Centre de Brest, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France; and <sup>h</sup>Département Géosciences, Unité Mixte de Recherche 6118, Université de Rennes, 35042 Rennes, France

Contributed by Donald E. Canfield, August 29, 2013 (sent for review July 2, 2013)

The oxygen content of Earth's atmosphere has varied greatly through time, progressing from exceptionally low levels before about 2.3 billion years ago, to much higher levels afterward. In the absence of better information, we usually view the progress in Earth's oxygenation as a series of steps followed by periods of relative stasis. In contrast to this view, and as reported here, a dynamic evolution of Earth's oxygenation is recorded in ancient sediments from the Republic of Gabon from between about 2,150 and 2,080 million years ago. The oldest sediments in this sequence were deposited in well-oxygenated deep waters whereas the youngest were deposited in euxinic waters, which were globally extensive. These fluctuations in oxygenation were likely driven by the comings and goings of the Lomagundi carbon isotope excursion, the longest-lived positive  $\delta^{13}\text{C}$  excursion in Earth history, generating a huge oxygen source to the atmosphere. As the Lomagundi event waned, the oxygen source became a net oxygen sink as Lomagundi organic matter became oxidized, driving oxygen to low levels; this state may have persisted for 200 million years.

GOE | Paleoproterozoic | marine chemistry | Mo isotope | trace metal

Multiple lines of geochemical evidence (1–4) point to a substantial increase in the oxygen content of the atmosphere some 2,300–2,400 million years ago (Ma) in what is known as the “Great Oxidation Event” (GOE) (4). This rise in oxygen occurred during an episode of major glaciation, known as the Huronian glaciation, but the cause of oxygen increase remains elusive. Some have argued that the GOE occurred as a direct result of cyanobacterial evolution (5) whereas others have assumed that cyanobacteria evolved well before the GOE and have looked for causes involving changes in the redox balance of the Earth surface (6–9). In any event, beginning after the GOE, and sometime between 2,300 and 2,230 Ma, there was a large positive excursion in the  $^{13}\text{C}$  of marine inorganic carbon that was apparently global in nature (10–13). This event is known as the Lomagundi carbon isotope excursion, with  $\delta^{13}\text{C}$  values reaching upwards of 12 per mil. The event lasted well over 100 million years, with a termination estimated at between about 2,110 Ma and 2,080 Ma and no later than 2,060 Ma (10, 14). This excursion represents the largest positive carbon-isotope excursion in Earth history.

In standard thinking, a large positive carbon-isotope excursion is driven by the enhanced burial of organic carbon into sediments (15, 16). An event as sustained and dramatic as the Lomagundi excursion would seemingly require an unusual driving mechanism, and it has been suggested that the GOE itself may have been the cause through enhanced oxidative weathering on land accompanying the increase in oxygen. This oxidative weathering liberated more phosphorus to the oceans and stimulated primary production and organic carbon burial (17, 18). Organic carbon

burial is a source of oxygen to the atmosphere, and it also has been suggested that the Lomagundi excursion may have driven atmospheric oxygen to higher levels than attained during the GOE itself (17, 19). The deposition of massive calcium sulfate deposits during the Lomagundi Event (20–22), indicating elevated seawater sulfate concentrations, would be consistent with this increase in oxygen. Also, the concentrations of uranium in shales deposited in anoxic marine waters during the Lomagundi excursion show enrichment compared with shales deposited both before and after the excursion (23). This observation would indicate higher marine U concentrations, consistent with globally expanded oxic conditions in marine waters. However, when ratioed to total organic carbon (TOC), the biggest U enrichments are found within the Huronian glaciation, during the initiation of the GOE, whereas the enrichments during the Lomagundi excursion are much smaller and quite comparable to those found before the GOE (23) when atmospheric oxygen was much lower in concentration (1, 3). Therefore, there remain some uncertainties in interpreting the U signal.

There also have been some suggestions that oxygen fell again to lower levels as the Lomagundi event waned (17, 24, 25). Of particular interest here is an increase in the isotopic composition in  $\delta^{34}\text{S}$  of carbonate associated sulfate (CAS) through the Lomagundi event, which could be taken to indicate an expansion of euxinic conditions (24) as might be expected with falling oxygen levels. However, although consistent with lower levels of ocean oxygenation, this isotope data is not direct evidence, and

## Significance

The Great Oxidation of Earth's atmosphere about 2.3 billion years ago began a series of geochemical events leading to elevated oxygen levels for the next 200 million years, with a collapse to much lower levels as these events played their course. This sequence of events is represented in rocks from the Republic of Gabon. We show oxygenation of the deep oceans when oxygen levels were likely their highest. By 2.08 billion years ago, however, oxygen dropped to levels possibly as low as any time in the last 2.3 billion years. These fluctuations can be explained as a direct consequence of the initial oxygenation of the atmosphere during the Great Oxidation Event.

Author contributions: A.E.A. headed the project; D.E.C., L.N.-P., E.U.H., S.B., O.R., and A.E.A. designed research; L.N.-P., E.U.H., M.C., F.G.-L., A.M., A.R., C.R.-B., O.R., D.A., A.-C.P.-W., and A.E.A. performed research; D.E.C., L.N.-P., E.U.H., and A.E.A. analyzed data; and D.E.C., L.N.-P., E.U.H., and A.E.A. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

<sup>1</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: dec@biology.sdu.dk.

This article contains supporting information online at [www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1315570110/-DCSupplemental](http://www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1315570110/-DCSupplemental).