



HAL
open science

Géochimie des black shales du Jurassique supérieur de la plate-forme russe. Processus de sédimentation et de préservation de la matière organique

Armelle Riboulleau

► **To cite this version:**

Armelle Riboulleau. Géochimie des black shales du Jurassique supérieur de la plate-forme russe. Processus de sédimentation et de préservation de la matière organique. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2000. Français. NNT: . tel-00006731

HAL Id: tel-00006731

<https://theses.hal.science/tel-00006731>

Submitted on 24 Aug 2004

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

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

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

présentée par

M^{lle} Armelle RIBOULLEAU

Sujet 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**

soutenue le 21 Décembre 2000

devant le jury composé de :

M. P. Albrecht (CNRS, Strasbourg).....	Rapporteur
M. P. Farrimond (Université de Newcastle)	Rapporteur
M. F. Baudin (Université Paris 6)	Directeur de thèse
M. J. Boulègue (Université Paris 6)	Examineur
M. G. Gorin (Université de Genève).....	Examineur
M. C. Largeau (CNRS, ENS Chimie Paris).....	Directeur de thèse
M. A. Mariotti (Université Paris 6)	Examineur
M ^{me} E. Vergès (CNRS, Orléans).....	Examineur

AVANT PROPOS	9
RÉSUMÉ	11
ABSTRACT	12
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I. CADRE DE L'ÉTUDE	17
I.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE	19
I.1.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE.....	20
I.1.2. BREVE HISTOIRE GEOLOGIQUE DE LA PLATE-FORME RUSSE AU MESOZOÏQUE	20
I.1.3. PRESENTATION DES COUPES ETUDIEES	23
I.1.3.1. <i>Gorodische</i>	23
I.1.3.2. <i>Affleurement de Kashpir</i>	25
I.1.3.3. <i>Mine de Kashpir</i>	25
I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LA MO MARINE	26
I.2.1. INTERET DE DON ETUDE.....	26
I.2.2. LE CYCLE DE LA MO.....	27
I.2.2.1. <i>Sources de la MO</i>	27
I.2.2.2. <i>Devenir dans la colonne d'eau et diagenèse précoce</i>	29
I.2.2.3. <i>Evolution thermique du kérogène</i>	29
I.2.3. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BIOMASSE	30
I.2.3.1. <i>Protéines</i>	30
I.2.3.2. <i>Carbohydrates</i>	30
I.2.3.3. <i>Lipides</i>	30
I.2.3.4. <i>Lignine</i>	31
I.2.4. MECANISMES DE PRESERVATION DE LA MO	31
I.2.4.1. <i>Dégradation-recondensation</i>	31
I.2.4.2. <i>Préservation sélective</i>	31
I.2.4.3. <i>Sulfuration naturelle</i>	32
I.2.4.4. <i>Adsorption minérale par les argiles</i>	34
I.2.5. METHODES D'ETUDE DE LA MO SEDIMENTAIRE.....	34
I.2.5.1. <i>Méthodes pétrographiques</i>	34
I.2.5.2. <i>Méthodes spectroscopiques</i>	35
I.2.5.3. <i>Analyse élémentaire</i>	36
I.2.5.4. <i>Méthodes pyrolytiques</i>	38
I.2.5.5. <i>Méthodes isotopiques</i>	39
CHAPITRE II. GÉOLOGIE ET GÉOCHIMIE GLOBALE.....	41
II.1. FACIÈS ET MICROFACIÈS.....	43
II.1.1. FACIES.....	43
II.1.2. MICROFACIES.....	45
II.1.2.1. <i>Coupe de Gorodische</i>	45
II.1.2.2. <i>Niveau laminé de la Mine de Kashpir</i>	49
II.2. GÉOCHIMIE GLOBALE	49
II.2.1. COUPE DE GORODISCHE	49
II.2.1.1. <i>Analyse Rock-Eval</i>	49
II.2.1.2. <i>Paramètres inorganiques</i>	54

II.2.1.3. Teneur en soufre total.....	57
II.2.2. GEOCHIMIE GLOBALE SUR LA COUPE ET LA MINE DE KASHPIR.....	62
II.2.2.1. Analyse Rock-Eval.....	62
II.2.2.2. Paramètres inorganiques.....	65
II.2.3. ETUDE DETAILLEE DU NIVEAU LAMINE DE LA MINE DE KASHPIR.....	66
II.2.4. BILAN DE LA COMPARAISON DE LA COUPE DE GORODISCHE AVEC L'AFFLEUREMENT ET LA MINE DE KASHPIR.....	68
II.3. ÉTUDE DE FRACTIONS SÉPARÉES SUR LA COUPE DE GORODISCHE.....	69
II.3.1. CORTEGE ARGILEUX.....	69
II.3.1.1. Evolution verticale.....	70
II.3.1.2. Interprétation du signal argileux.....	72
II.3.1.3. Clinoptilolite et opale CT.....	75
II.3.2. ETUDE DE LA MO ISOLEE.....	75
II.3.2.1. Observations palynologiques.....	76
II.3.2.2. Microscopie électronique.....	83
II.3.2.3. Analyse élémentaire.....	86
II.3.2.4. Analyse isotopique du carbone 13, $d^{13}C_{ker}$	90
II.3.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	96
II.4. CONCLUSIONS.....	100
CHAPITRE III. ETUDE GÉOCHIMIQUE DU KÉROGÈNE DE F TOP.....	101
III.1. PRÉSENTATION DU NIVEAU F TOP.....	103
III.2. ETUDE MICROSCOPIQUE.....	104
III.3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....	104
III.3.1. RMN ^{13}C A L'ETAT SOLIDE.....	104
III.3.2. INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	106
III.3.3. SPECTROSCOPIE XANES.....	107
III.3.3.1. Seuil K.....	107
III.3.3.2. Seuil L.....	109
III.4. ETUDE PYROLYTIQUE.....	111
III.4.1. PYROLYSE "FLASH".....	111
III.4.2. PYROLYSE "OFF-LINE".....	114
III.4.2.1. Bilan de pyrolyse.....	114
III.4.2.2. Etude des résidus de pyrolyse.....	115
III.4.2.3. Produits de pyrolyse "off-line".....	117
III.4.2.4. Pyrolyse en présence de TMAH.....	134
III.4.2.5. Analyse isotopique des n-alcanes libérés par pyrolyse.....	137
III.5. DISCUSSION.....	140
III.5.1. STRUCTURE DU KEROGENE DE F TOP.....	140
III.5.2. ORGANISMES SOURCES.....	142
III.5.3. MECANISMES DE PRESERVATION DE LA MATIERE ORGANIQUE.....	142
III.6. CONCLUSIONS.....	145
CHAPITRE IV. ETUDE GÉOCHIMIQUE DES KÉROGÈNES DE ABS TOP ET ABS BASE.....	147
IV.1. PRÉSENTATION DES NIVEAUX ABS TOP ET ABS BASE.....	149
IV.2. ETUDE MICROSCOPIQUE.....	150
IV.2.1. MICROSCOPIE OPTIQUE.....	150
IV.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.....	151

IV.3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE	151
IV.3.1. RMN ¹³ C A L'ETAT SOLIDE	151
IV.3.2. INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)	153
IV.4. ETUDE PYROLYTIQUE.....	155
IV.4.1. PYROLYSE "FLASH"	155
IV.4.2. PYROLYSE "OFF-LINE"	164
IV.4.2.1. Bilan de pyrolyse.....	164
IV.4.2.2. Etude des résidus de pyrolyse	165
IV.4.2.3. Produits de pyrolyse "off-line" des kérogènes de aBS top et aBS base.....	169
IV.4.2.4. Analyse isotopique des n-alcanes libérés par pyrolyse	184
IV.5. ORGANISMES SOURCES ET MODE DE PRÉSERVATION DES KÉROGÈNES DE ABS TOP ET ABS BASE	186
IV.5.1. ORGANISMES SOURCES	186
IV.5.2. MECANISME(S) DE PRESERVATION.....	187
IV.5.2.1. Préservation sélective.....	187
IV.5.2.2. Sulfuration naturelle.....	188
IV.5.2.3. Dégradation-recondensation	189
IV.5.2.4. Origine des alcanones	191
IV.6. CONCLUSIONS	193
CHAPITRE V. DISCUSSION.....	195
V.1. PALÉOENVIRONNEMENT DE DÉPÔT DE GO 11	198
V.1.1. ORIGINE DU DEPOT RICHE EN MO (Go 11)	198
V.1.2. PALEOENVIRONNEMENT DE DEPOT DE CHAQUE TYPE DE MOA.....	200
V.1.2.1. Isotopie.....	200
V.1.2.2. MOA grise.....	202
V.1.2.3. MOA orange hétérogène.....	207
V.1.2.4. MOA orange pure.....	209
V.1.3. EVOLUTION DU BASSIN.....	211
V.2. COMPARAISON AVEC LA FORMATION DE KIMMERIDGE CLAY.....	214
V.2.1. CONTEXTE SEDIMENTAIRE.....	216
V.2.2. CYCLICITE SEDIMENTAIRE ET ORGANIQUE.....	218
V.2.3. ORGANISMES SOURCES ET MODES DE PRESERVATION DE LA MO.....	219
V.2.4. BILAN DE LA COMPARAISON	220
CONCLUSION GÉNÉRALE	223
ANNEXES	229
ANNEXE I. APPAREILLAGE ET PROTOCOLES ANALYTIQUES.....	231
ANNEXE II. ANALYSES GLOBALES	235
ANNEXE III. STRUCTURE DES COMPOSÉS CITÉS	243
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	247

Au terme de la rédaction de ce manuscrit, je tiens à exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont rendu ce travail possible, tout d'abord Claude Largeau et François Baudin pour m'avoir proposé ce sujet et m'avoir accueillie dans leur laboratoire respectif : le laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de l'ENSCP dirigé par Claude Largeau et le laboratoire de Stratigraphie de l'UPMC, alors dirigé par le regretté Eric Fourcade. Ils ont toujours été des directeurs de thèse proches et à l'écoute.

Une mention spéciale est accordée à Sylvie Derenne qui a toujours été là pour répondre aux questions, réfléchir sur l'interprétation d'un spectre de masse ou montrer une manip. Que ses enfants me pardonnent d'avoir, parfois, abusé de son temps.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers les personnes qui ont participé à la partie technique de ce travail, dans le désordre : Florence Savignac (UPMC) et Didier Kénavis (ISTO) pour le Rock-Eval ; Roland Caron (UPMC) pour les lames minces de roche ; Micheline Grably et Gérard Bardoux (Laboratoire de Biogéochimie Isotopique) pour les analyses isotopiques ; Jocelyne Maquet (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée) pour la RMN ^{13}C ; Géraldine Sarret (LGI T, Grenoble) pour le XANES ; Yves Pouet (ENSCP) pour toutes les injections en CG/SM ; Mmes Devienne et Grasset (CIME Jussieu) pour le MEB et les photos de microscopie électronique ; Bernard Rousseau (Laboratoire des Biomembranes Végétales) pour les sections ultrafines ; le Laboratoire des Biomembranes Végétales pour le MET ; Jean-François Deconninck, P. Récourt et D. Malengro pour l'analyse des argiles et le LECO soufre ; Stéphanie Riché et Nathalie Labourdette pour l'analyse isotopique de rostrés de bélemnites. Que toute personne oubliée veuille bien me pardonner.

Je tiens à saluer les membres du Département de Géologie Sédimentaire de l'UPMC et ceux du laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de l'ENSCP, ainsi que mes collègues thésards des différents labos, à présent docteurs ou encore doctorants, pour l'aide et le soutien de tous les jours et la bonne ambiance que j'ai pu trouver. Un merci particulier à Thierry Mongenot pour le TMAH de cette "sal..." de *f top* et à Fabrice Minoletti.

Je remercie également les différents organismes dont le support financier m'a permis de me consacrer pleinement à mon travail de thèse : la société de Secours des Amis des Sciences, Naturalia et Biologia et le CNRS.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes deux rapporteurs, Pierre Albrecht et Paul Farrimond, ainsi que les membres de mon jury, Mme Elisabeth Vergès et MM Jacques Boulègue, Georges Gorin, André Mariotti qui ont accepté de juger ce travail et se sont déplacés, parfois de loin, pour ma présentation.

Merci, enfin, à François, à ma famille et mes amis, que j'ai quelque peu négligés ces derniers mois.

Résumé

La plate-forme russe a été le siège d'un important dépôt de matière organique (MO) au cours du Volgien moyen. La formation qui en résulte, montre des alternances décimétriques de niveaux marneux et de black shales. Nous avons étudié cette formation sur deux sites, Gorodische et Kashpir, situés dans la région moyenne de la Volga, afin de déterminer les processus de sédimentation et de préservation de la matière organique.

Une première étude globale du sédiment et de la matière organique a été menée sur un grand nombre d'échantillons provenant des deux sites. Les résultats indiquent que les échantillons de Gorodische et de Kashpir présentent des caractéristiques géochimiques globales proches (IH, COT, CaCO_3 ...), ce qui atteste de conditions de dépôt et de préservation de la MO similaires sur l'ensemble du bassin de la moyenne Volga. La palynologie montre que les échantillons sont dominés par la MO amorphe (MOA) et indique que les variations verticales d'IH et COT observées le long de la coupe de Gorodische ne sont pas liées à des variations dans la contribution relative de MO terrestre et de MO marine. Les échantillons de Gorodische ont pu être répartis selon trois groupes présentant des caractéristiques morphologiques et géochimiques différentes : (i) MOA grise pour les kérogènes peu aliphatiques, pauvres en soufre organique et présents dans les échantillons de plus faible COT (ii) MOA orange hétérogène pour les kérogènes relativement aliphatiques, moyennement enrichis en soufre, présents dans les échantillons de COT intermédiaire et (iii) MOA orange pure pour les kérogènes très aliphatiques et enrichis en soufre organique, présents dans les niveaux de plus fort COT.

L'analyse géochimique détaillée (spectroscopie et pyrolyse) des trois kérogènes représentatifs de ces trois groupes indique l'origine phytoplanctonique de la MO. Une faible contribution de matériel bactérien est également notée. Les différents processus de préservation de la MO ont également été mis en évidence : la MOA orange pure s'est essentiellement formée par sulfuration naturelle de lipides et de sucres sous des conditions anoxiques ; la MOA grise s'est principalement formée par dégradation-recondensation et, dans une moindre mesure, par préservation sélective de parois d'algues sous des conditions principalement oxygénées ; la MOA orange hétérogène intermédiaire entre les deux autres types, est constituée de mélanoidines et de matériel soufré, elle s'est formée sous des conditions variables globalement dysoxiques. Les trois kérogènes montrent également une importante contribution de lipides incorporés par réticulation oxydative.

La combinaison des deux approches, géochimie globale et détaillée, permet de proposer une reconstruction du paléoenvironnement et de son évolution au cours du dépôt de la formation.

Abstract

During the Middle Volgian, the Russian Platform was the seat of important organic matter (OM) deposition. The resulting formation shows alternating levels of clayey marlstones and black shales. This formation was studied in Gorodische and Kashpir areas, located in the middle Volga Basin, in order to determine the processes of OM sedimentation and preservation.

A global study of the sediment and OM was first performed on numerous samples from the two places. Very similar bulk geochemical data (HI, TOC, CaCO₃...) are obtained, indicating similar conditions of OM deposition and preservation in the whole middle Volga Basin. Palynological observations indicate that the samples are dominated by amorphous OM (AOM) and that TOC and HI variations are not due to differences in relative contributions of terrestrial and marine OM. Gorodische samples were divided into three groups of contrasted bulk geochemical and morphological features : (i) grey AOM for poorly aliphatic, S_{org}-poor samples of lowest TOC contents, (ii) heterogeneous orange AOM for relatively aliphatic and S_{org}-containing samples of middle to high TOC contents, (iii) pure orange AOM for aliphatic and S_{org}-rich samples of very high TOC contents.

Detailed geochemical study (spectroscopy and pyrolysis) of three kerogens representative of each group showed the phytoplanktonic origin of the OM. A weak bacterial contribution is also noted. Different OM preservation processes are observed : pure orange AOM was mainly formed by natural sulphurisation of lipids and carbohydrates under anoxic conditions; grey AOM was mainly formed by the degradation-recondensation process with a minor contribution of selectively preserved algal cell-walls under mainly oxic conditions; heterogeneous orange AOM appears in between the other two groups and is constituted of melanoidins and sulphurised material under changing oxygenation conditions, mainly dysoxic. The three kerogens also show an important contribution of lipids incorporated by oxydative reticulation.

Combination of bulk and detailed geochemistry, allows to put forward a reconstruction of the paleoenvironment and of its evolution during the deposition of the organic-rich formation.

Introduction générale

Introduction générale

La matière organique (MO) sédimentaire est un objet de recherche depuis de nombreuses années. Longtemps dominée par le besoin d'améliorer la prospection pétrolière, la recherche dans le domaine s'est ensuite tournée vers des questions plus fondamentales. La MO sédimentaire est en effet à la base de nos ressources énergétiques ; cependant, elle constitue également un enregistrement de la vie passée. De plus, comme tout constituant d'un sédiment, elle témoigne de son environnement de dépôt et des variations de celui-ci. La connaissance des conditions de dépôt de la MO et de ses processus de préservation est donc une question clé dont la réponse se situe à l'interface entre la géologie, la chimie et la biologie.

La MO sédimentaire est, à plus de 95 %, constituée de kérogène, matériel hautement réfractaire insoluble dans les solvants organiques. Du fait de son inertie chimique, le kérogène est un objet difficile d'étude et pendant longtemps sa chimie n'a été estimée que par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge (voir Durand, 1980). On a ainsi longtemps considéré que le kérogène résultait de la recombinaison aléatoire des molécules issues de la dégradation des organismes (Tissot et Welte, 1978). Ce processus de préservation de la MO a été appelé "dégradation-recondensation". Des avancées considérables dans la connaissance des kérogènes ont été possibles grâce à l'arrivée de techniques analytiques telles que la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse, permettant d'identifier les unités qui constituent le kérogène, et la microscopie électronique à transmission qui permet d'observer sa structure ultrafine. A partir des années 1980, de nouveaux processus de préservation de la MO ont ainsi pu être mis en évidence : la préservation sélective de molécules intrinsèquement résistantes, la sulfuration naturelle et la protection par la matrice minérale. La connaissance de la MO sédimentaire est cependant encore loin d'être achevée ; les travaux récents ont

ainsi montré que le développement des techniques permet d'affiner encore sa connaissance (Voir par exemple van Kaam-Peters *et al.*, 1998a ; Zang *et al.*, 2000 ; Garcette-Lepecq *et al.*, 2000b).

Le présent travail est une des nombreuses retombées du programme Péri-Téthys visant à la reconstitution au cours du temps des paléoenvironnements des bassins avoisinant la Téthys. La plate-forme russe, qui a été visitée plusieurs fois au cours de ce programme, a été le siège d'un important dépôt de MO au cours du Jurassique terminal. La formation qui en résulte est connue sous le nom de "Schistes de la zone à *Dorsoplanites panderi*", ou encore, dans la région moyenne de la Volga, "Schistes de Kashpir". Cette formation, qui s'est déposée en environ 0,5 Ma (à peine une sous-zone d'ammonite) présente des caractéristiques remarquables : une très grande extension latérale de plus de 100.000 km², une grande constance d'âge et d'épaisseur sur cette surface et de fortes teneurs en carbone organique atteignant 40 % (Hantzpergue *et al.*, 1998 ; Vishnevskaya *et al.*, 1999). Elle se différencie cependant de la majorité des roches enrichies en matière organique par son caractère non laminé et la présence de signes d'oxygénation des eaux de fond dans les niveaux enrichis en MO. Elle est donc apparue comme un site idéal pour l'étude des conditions de dépôt et de préservation de la MO sédimentaire.

L'objectif de ce travail est de déterminer quels sont les processus qui ont conduit à la formation de ce dépôt exceptionnel de la plate-forme russe. Pour ce faire, deux types d'approches ont été choisies. La première est une étude globale du sédiment et de la matière organique, sur un grand nombre d'échantillons via des méthodes propres à la sédimentologie, telles que la pétrographie, la calcimétrie, la pyrolyse Rock-Eval et la palynologie, ainsi que l'analyse du cortège argileux. Cette étude permet de faire ressortir le rôle des facteurs externes tels que le climat sur le dépôt riche en MO. Elle permet également de choisir des échantillons représentatifs pour une étude plus détaillée de la composition de la MO. Cette seconde approche est entreprise via des méthodes propres à la géochimie organique telles que la spectroscopie et l'analyse moléculaire. Cette seconde approche permet de déterminer les organismes sources et les modes de préservation de la MO cependant elle ne peut s'appliquer qu'à un nombre restreint d'échantillons.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres. Après une présentation générale des coupes étudiées et des méthodes utilisées dans le Chapitre I, les résultats analytiques sont répartis sur trois chapitres. Le Chapitre II est consacré aux analyses géochimiques globales. Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'étude géochimique détaillée de trois échantillons présentant des caractéristiques morphologiques et géochimiques contrastées. Le dernier chapitre présente une discussion et une synthèse, basées à la fois sur les résultats obtenus aux chapitres II, III et IV et sur les données bibliographiques.

Chapitre I. Cadre de l'étude

I.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE	19
I.1.1. Situation géographique	20
I.1.2. Brève histoire géologique de la plate-forme russe au Mésozoïque	20
I.1.3. Présentation des coupes étudiées.....	23
I.2. GENERALITES SUR LA MO MARINE.....	26
I.2.1. Intérêt de son étude.....	26
I.2.2. Le cycle de la MO	27
I.2.3. Composition chimique de la biomasse	30
I.2.4. Mécanismes de préservation de la MO.....	31
I.2.5. Méthodes d'étude de la MO sédimentaire.....	34

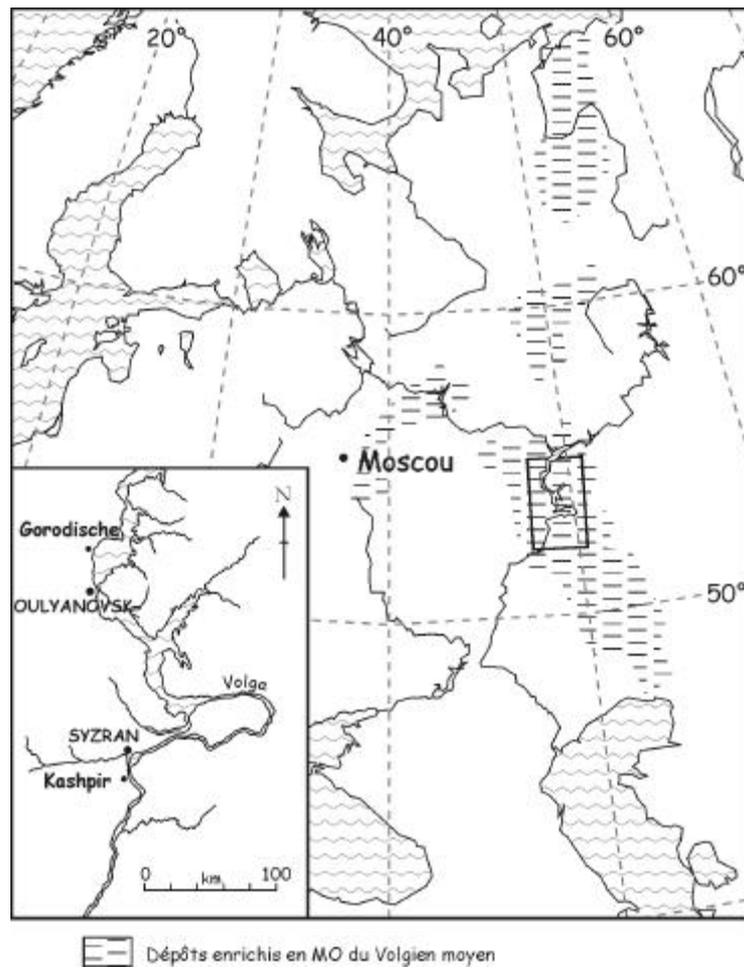


Fig. I.1 : Carte de la plate-forme russe montrant la localisation des sites de Gorodische et de Kashpir ainsi que des dépôts de matière organique du Volgien moyen (localisation des dépôts d'après Vishnevskaya, 1998).

Chapitre I. Cadre de l'étude

I.1. Contexte géologique

Le Jurassique supérieur a été une période d'intense accumulation de matière organique (MO) à l'échelle globale (Hallam, 1987 ; Ulmishek et Klemme, 1990). Ulmishek et Klemme (1990) estiment que le Malm est le deuxième intervalle stratigraphique le plus important pour la production des réserves mondiales d'hydrocarbures (25% des réserves mondiales) après la période Aptien-Turonien (29% des réserves mondiales). Le Crétacé moyen est caractérisé par plusieurs épisodes d'anoxie globale des océans (OAE), ayant conduit au dépôt de MO simultanément dans des bassins océaniques profonds répartis de par le globe (Arthur *et al.*, 1990 ; Baudin, 1998). Le Jurassique supérieur est caractérisé par un contexte relativement différent : les sédiments riches en MO s'observent principalement dans des bassins épicontinentaux et leur dépôt n'est pas simultané (Hallam, 1987 ; Ulmishek et Klemme, 1990 ; Hantzpergue *et al.*, 1998). Parmi ceux-ci on trouve la formation de Kimmeridge Clay de Grande Bretagne et de Mer du Nord, la formation Bazhenov de Sibérie occidentale, la formation Hanifa au Moyen Orient ou encore la formation Neuquen d'Argentine (Hallam, 1987 ; Ulmishek et Klemme, 1990).

Située entre les deux grands domaines de dépôt de MO que sont la plate-forme européenne avec la Kimmeridge Clay et la plate-forme de Sibérie occidentale avec la Bazhenov, la plate-forme russe a également connu plusieurs épisodes de dépôt de MO au cours du Jurassique supérieur (Beznosov *et al.*, 1978 ; Hantzpergue *et al.*, 1998). L'épisode le plus important se situe au Volgien moyen, pendant la zone d'ammonite à *Dorsoplanites panderi*. Ces dépôts recouvrent la partie Est de la plate-forme russe, sur une surface de plus de 100.000 km², depuis le bassin de la Petchora au Nord jusqu'à la dépression péri-Caspienne au Sud, ainsi que dans le Bassin de Moscou (Markovskii, 1959 ; Beznosov *et al.*, 1978 ;

Figures I.1 et I.2). Ces dépôts enrichis en MO sont réputés pour présenter une épaisseur quasi constante sur la majeure partie de la plate-forme (A. Olferiev, communication personnelle), mesurant couramment 8 à 10 m d'épaisseur ; la littérature signale cependant des épaisseurs atteignant 25 à 30 m (Russel, 1990 ; Vishnevskaya, 1998). Dans la dépression péri-Caspienne fortement subsidente, la formation enrichie en MO atteint 95 m d'épaisseur (Markovskii, 1959). Du fait de la grande stabilité de la plate-forme au cours du Mésozoïque cette formation a été peu enfouie et n'a pas donné d'hydrocarbures. Elle représente cependant, aujourd'hui encore, une des plus grandes réserves de schistes à utilisation industrielle de Russie (Russel, 1990).

1.1.1. Situation géographique

La plate-forme russe est, avec la plate-forme sibérienne, une des deux plates-formes anciennes que comprend le territoire de l'ex-URSS. Son socle s'est structuré entre le Protérozoïque et le Paléozoïque. Avec une superficie de 5,5 millions de km², elle comprend presque tous les territoires de la partie européenne de l'ex-URSS, de la Pologne, de la Finlande et de la Suède. Elle est limitée au Nord-Ouest par les chaînes calédoniennes de Scandinavie et au Sud-Ouest par les plissements d'Europe centrale (Massif de Bohême). Au Sud, elle est limitée par les plissements hercyniens de Crimée du nord et le pré-Caucase septentrional et à l'Est par la chaîne de l'Oural. En dehors du bouclier baltique, qui occupe la partie Nord-Ouest de la plate-forme, et du massif cristallin d'Ukraine, la totalité de sa surface est recouverte de sédiments dont l'épaisseur varie de 100 m à 4000 m.

1.1.2. Brève histoire géologique de la plate-forme russe au Mésozoïque (d'après Markovskii, 1959 ; Vinogradov, 1968 ; Beznosov *et al.*, 1978)

La plate-forme russe est restée majoritairement émergée du Trias jusqu'au début du Jurassique. Au Jurassique inférieur, des transgressions marines en provenance de la Téthys sont notées dans les dépressions du sud de la plate-forme (bassin de Dniepr-Donetz et région péri-Caspienne). Au Bajocien supérieur et au Bathonien, la transgression en provenance du Sud progresse vers le Nord mais le milieu de sédimentation reste peu profond et les sédiments marins francs ne se déposent que localement. A la fin du Bathonien et au Callovien inférieur, la mer se retire et les dépôts sont à nouveau continentaux. La sédimentation marine va se développer sur l'ensemble de la plate-forme au cours du Callovien. Ces conditions marines vont plus ou moins persister sur la plate-forme russe jusqu'au Crétacé supérieur.

Au Jurassique supérieur, la plate-forme russe est recouverte par une mer épicontinentale de faible profondeur s'étendant de la Téthys à l'océan arctique et rejoignant épisodiquement le Proto-Atlantique à

l'Ouest (Figure I.2). Les dépôts du Jurassique supérieur sont souvent condensés, riches en matière organique et nodules de phosphate, traduisant une grande sensibilité aux variations du niveau marin. L'épaisseur cumulée des dépôts jurassiques est en général de moins de 50 mètres mais au nord de la Mer Caspienne, ils atteignent plus de 450 m. A la fin du Jurassique supérieur (Volgien), le sud de la plate-forme connaît un soulèvement qui l'isole de la Téthys. Les communications ne se font plus alors que vers l'océan arctique.

La plate-forme russe va connaître de nombreux changements au Crétacé. Du fait de mouvements tectoniques notamment au niveau du Caucase et des Carpates, elle subit de nombreuses variations paléogéographiques. Les dépôts présentent de multiples alternances transgression-régression venant du Sud ou des mers boréales, cependant il apparaît que la plate-forme n'a jamais été complètement recouverte par la mer au Crétacé.

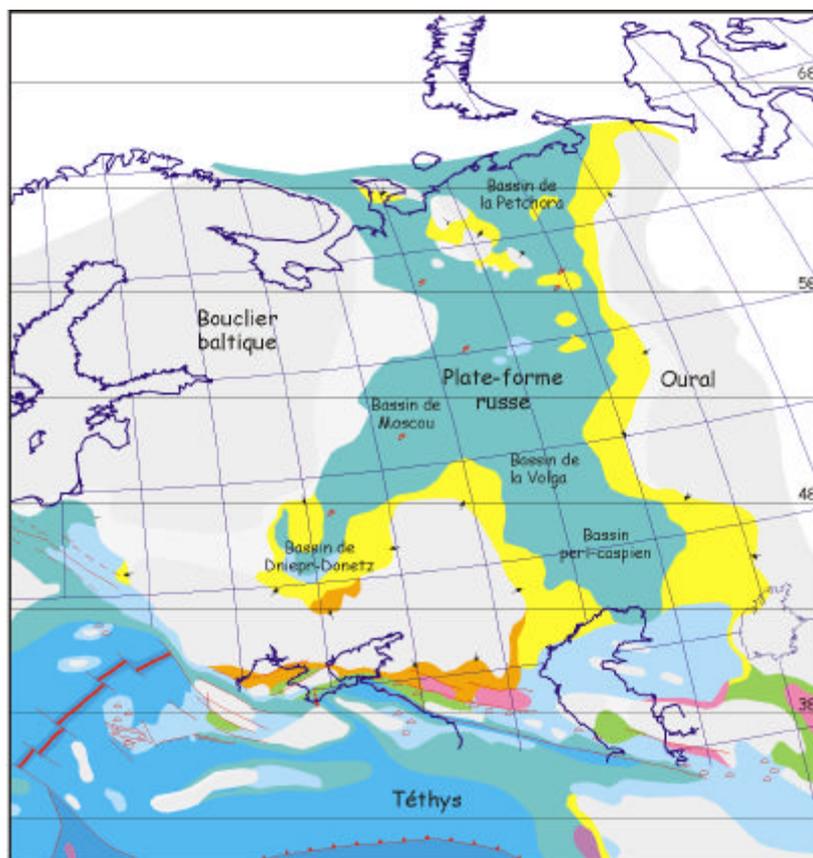


Fig. I.2 : Carte paléogéographique de la plate-forme russe au Volgien inférieur (d'après Thierry et al., 2000).



Planche I-1 : Photographies des affleurements

- a) Coupe de Gorodishe. Les dépôts riches en MO de la zone à D. Panderi sont compris entre le banc blanchâtre en bas et les sables roux. Les niveaux les plus riches en MO apparaissent avec une patine marron.
- b) Affleurement de Kashpir. La formation enrichie en MO correspond à la partie inférieure, de couleur grise.
- c) Galerie de la Mine 3 de Kashpir

I.1.3. Présentation des coupes étudiées

Notre travail s'est concentré sur la partie centrale de la plate-forme russe, dans la région moyenne de la Volga où se situent les deux affleurements les plus célèbres de la formation riche en MO. Les coupes étudiées se situent toutes dans le sillon Oulyanovsk-Saratov, situé à 800km à l'Est de Moscou. Elles se situent le long du réservoir de Kuybichev, lac artificiel de retenue des eaux de la Volga (Figure I.1)

I.1.3.1. Gorodische

La coupe de Gorodische est le lectostratotype de l'étage Volgien proposé par Gerasimov et Mikhailov (1966). Elle se situe près du village d'Undori à 25 kilomètres au Nord de la ville d'Oulyanovsk (Simbirsk). Il s'agit d'une falaise active d'une quinzaine de mètres de hauteur et la formation y affleure sur plusieurs kilomètres. Une photographie de la coupe de Gorodische est présentée sur la Planche I-1 a.

La coupe de Gorodische expose des sédiments d'âge Kimméridgien supérieur à Hauterivien (Blom *et al.*, 1984). La coupe levée une première fois en 1995 est représentée sur la Figure I.3a. Elle débute dans le Volgien moyen dans la zone à *Dorsoplanites panderi*, sous-zone à *Pavlovia pavlovi*, par des marnes grises bioturbées contenant des galets calcaires puis des nodules de phosphate (Go 9b à Go 10a). Selon Blom *et al.* (1984) le niveau Go 10 marque le début de la sous-zone à *Zaraiskites zarajskensis*, cependant la limite entre les niveaux 9 et 10 n'a pu être clairement établie (Hantzpergue *et al.*, 1998). Ces marnes sont surmontées par un petit banc de calcaire argileux d'épaisseur variable (8 à 15 cm) puis à nouveau des marnes bioturbées contenant des nodules de phosphate (Go 10b et c). Vient ensuite la formation qui fait l'objet de cette étude (Go 11). Sur une épaisseur totale de 6,08 m, on observe des alternances de niveaux sombres dénommés "black shales" (de 3 à 20 cm d'épaisseur) et d'argiles plus ou moins calcaires (de 7 à 50 cm d'épaisseur). Chacun de ces doublets black shales/argiles a été nommé, de bas en haut, de *a* à *n* (Figure I.3a). La couleur des argiles varie de gris foncé dans la partie inférieure à gris clair puis brunâtre dans la partie supérieure. On trouve dans ces niveaux quelques bivalves et des nodules de pyrite. Le sommet de la formation est marqué par un niveau conglomératique à galets phosphatés d'épaisseur variable, autour d'une dizaine de centimètres, puis des silts argileux de couleur jaune verdâtre avec un niveau d'accumulation de galets de phosphates, bélemnites et restes de vertébrés près du sommet (Go 12 et Go 13). Ces niveaux représentent la zone à *Virgatites virgatus*. La fin du Volgien moyen (zone à *Epivirgatites nikitini*) est représentée par un petit niveau conglomératique à galets de phosphate dont la surface est irrégulière, puis des sables de couleur jaune à verdâtre contenant des bivalves et une concentration de fragments de bélemnites à son sommet (Go14 et Go 15). Le Volgien supérieur débute par 6 à 8 cm de sable riche en coquilles puis 95 cm de sable fin de couleur brune à verdâtre contenant des nodules de grès. La coupe se termine par des sables glauconieux à ammonites, bélemnites et bivalves (Go 16 à Go 18).

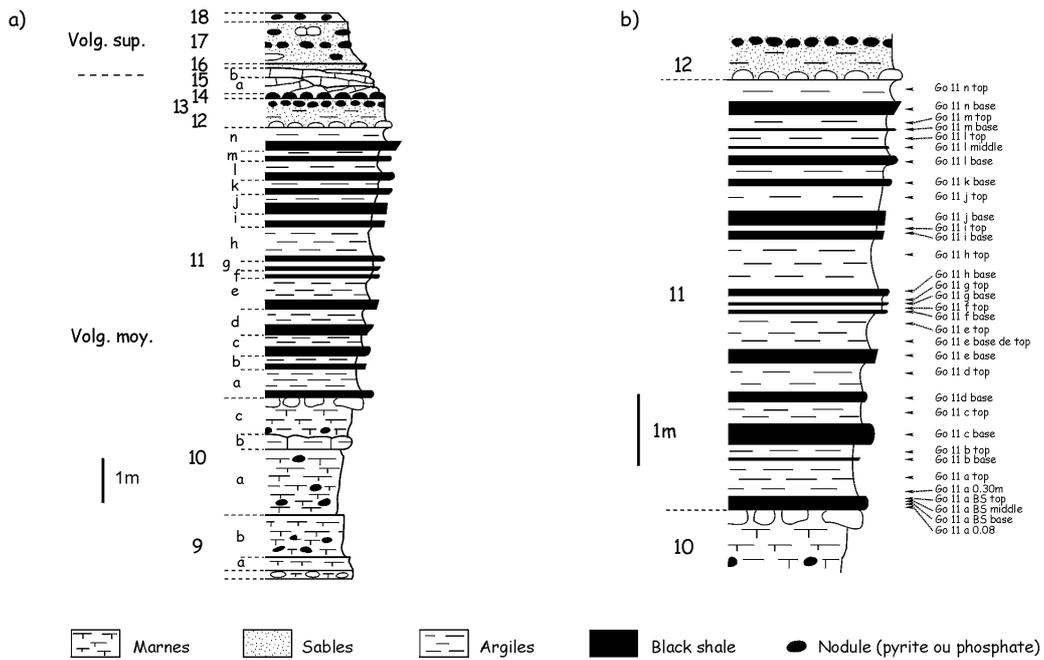


Fig. 1.3 : a) Log stratigraphique de la coupe de Gorodische levé en 1995 (d'après Hantzpergue et al., 1998). b) Détail du niveau Go 11 et localisation des échantillons.

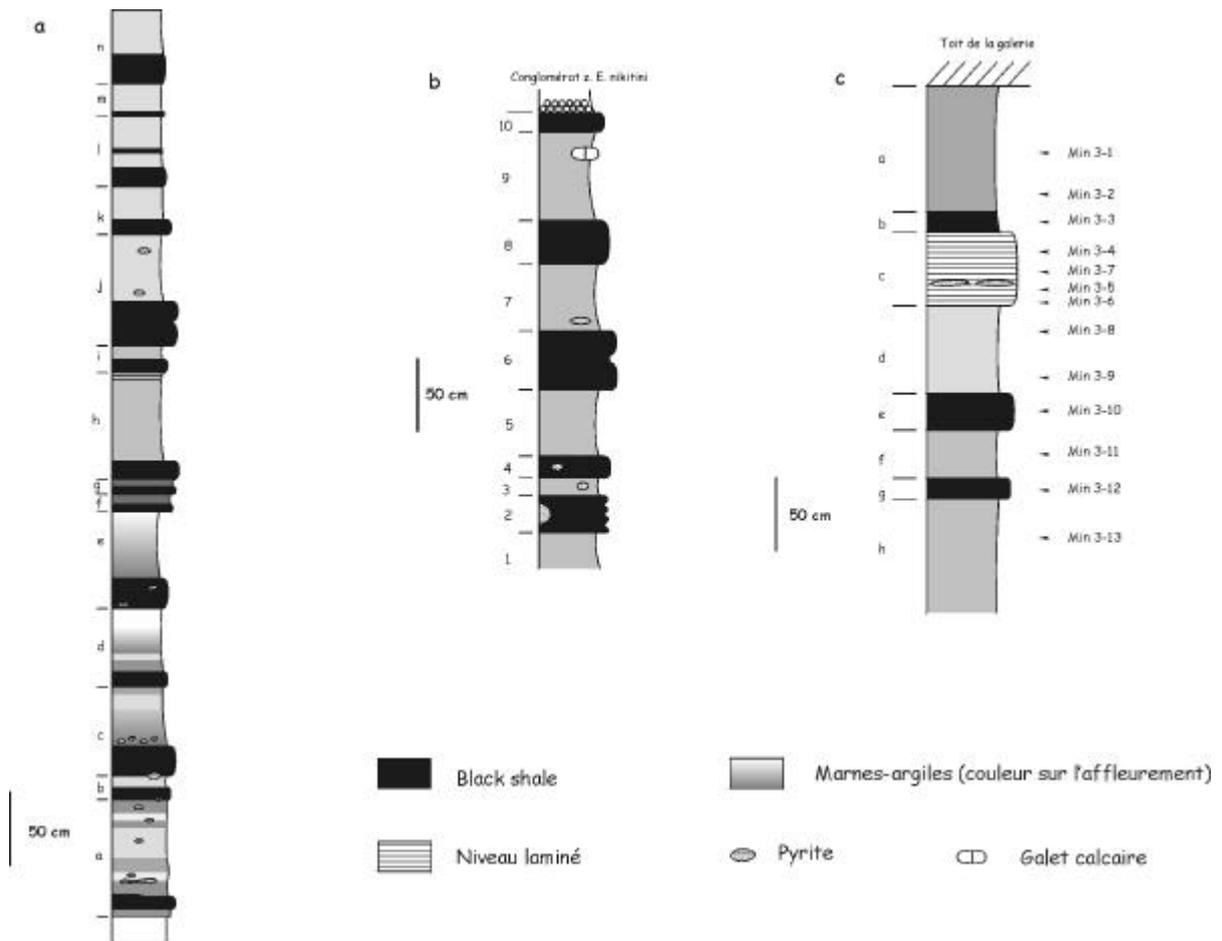


Fig. 1.4 : a) Log stratigraphique de la formation riche en MO à Gorodische levé en 1999. b) Log stratigraphique de la coupe de Kashpir. c) Log stratigraphique de la galerie de la Mine 3 de Kashpir.

L'échantillonnage de la formation riche en matière organique (Niveau Go 11) effectué en Octobre 1995 a conduit au prélèvement de 33 échantillons qui ont été principalement étudiés dans ce travail. Sauf quelques exceptions, pour chaque doublet black shale/argiles, un échantillon a été prélevé pour le black shale, nommé "*base*", et un pour les argiles, nommé "*top*". La position des échantillons est donnée sur la Figure I.3b. La coupe dressée en 1995 et présentée sur la Figure I.3b sera utilisée pour la présentation de la plupart des résultats.

Une deuxième visite de la coupe de Gorodische a été effectuée en Juillet 1999. Un échantillonnage plus serré, avec un pas de 5 à 10 cm en moyenne, a conduit au prélèvement de 62 échantillons. Une coupe plus détaillée de la formation a également été établie, présentée sur la Figure I.4a. Cette coupe sera utilisée pour la présentation des résultats obtenus sur les échantillons récoltés en 1999.

I.1.3.2. Affleurement de Kashpir

Après la coupe de Gorodische, Kashpir est l'affleurement du Volgien le plus célèbre dans la région moyenne de la Volga. Il se situe également sur les bords du réservoir de Kuybichev, près de la ville de Syzran, à 150 km au sud de Gorodische (Figure I.1). La coupe de Kashpir a été proposée par Blom *et al.* (1984) comme un bon complément de la coupe de Gorodische puisqu'elle montre principalement la partie supérieure du Volgien. La formation riche en matière organique de la zone à *Dorsoplanites panderi* est en revanche moyennement à peu visible.

Une photo de la coupe que nous avons échantillonnée est présentée sur la Planche I-1 b, le log correspondant est présenté sur la Figure I.4b. Elle se situe à quelques kilomètres de la coupe présentée par Blom *et al.* (1984) lors du XXVII^e congrès international de géologie, qui est également celle visitée par Hantzpergue *et al.* (1998). La formation riche en matière organique de la zone à *D. panderi* affleure sur un peu plus de trois mètres d'épaisseur et montre cinq alternances pluridécimétriques de niveaux marno-argileux gris clair, avec des niveaux schisteux, plus durs et formant relief, de couleur gris sombre. Ces niveaux ont été numérotés de 1 à 10 de bas en haut (Figure I.4b). Le sommet de la formation est marqué par un niveau conglomératique contenant des galets de phosphate de la zone à *E. nikitini*.

I.1.3.3. Mine de Kashpir

En plus de ces affleurements d'intérêt stratigraphique, le site de Kashpir est également connu pour la présence de mines d'exploitation des schistes qui sont l'objet de cette étude, dans un but pharmaceutique et industriel (Kashirsky et Varnakova, 1985 ; Russel, 1990 ; Jogin *et al.*, 1998). Jusqu'au début des années 90 l'exploitation était assez intense dans un but de production de combustibles et d'hydrocarbures ainsi que de produits à utilisation industrielle (Kashirsky et Varnakova, 1985 ;

Kleimenova *et al.*, 1987 ; Russel, 1990) ; cependant elle a été en partie abandonnée du fait de l'importante pollution atmosphérique au cours du traitement des schistes (Popov *et al.*, 1986). Actuellement l'exploitation des schistes a été conservée dans un but principalement pharmaceutique (production d'ichthyol).

Nous avons visité une des mines d'exploitation des schistes où il nous a été permis d'échantillonner. La mine visitée est la mine n° 3 du site de Kashpir, située à approximativement 6 km de l'affleurement de Kashpir. Les schistes sont extraits par 236 m de profondeur sous des séries du Crétacé inférieur. Trois niveaux riches en matière organique y sont exploitées sur 25 km de galeries. La Planche I-1 c montre une photo de la zone exposée dans la galerie, la coupe schématique correspondante est donnée sur la Figure I.4c. La zone exposée mesure près de 3 m d'épaisseur. Les niveaux ont été nommés de *a* à *h* du haut vers le bas. Dans les deux tiers inférieurs de la galerie on observe deux niveaux sombres plus ou moins bioturbés, encadrés par des niveaux marno-argileux de couleur gris clair (niveaux *h*, *g*, *f*, *e* et *d*). Vers 2 m de hauteur apparaît un niveau de couleur beige à marron d'une cinquantaine de centimètres d'épaisseur (niveau *c*). Ce niveau présente des alternances de très fines lamines de couleur beige et marron. De telles laminations n'ont pas été observées à l'affleurement, ni à Gorodische, ni à Kashpir. Les lamines diminuent progressivement jusqu'à un niveau argileux gris sombre (niveau *b*). Près de 1 m de marnes argileuses de couleur gris clair séparent le niveau *b* du toit de la galerie (niveau *a*).

I.2. Généralités sur la MO marine

I.2.1. Intérêt de son étude

La MO sédimentaire représente en moyenne moins de 1 % en poids des roches sédimentaires (Durand, 1980). Cependant, malgré cette faible abondance, elle constitue le plus gros réservoir de carbone organique sur Terre avec une masse estimée à 10.000 fois celle de la biomasse. L'intérêt premier de l'étude de la MO sédimentaire a été économique. Elle est en effet à la base de nos ressources énergétiques, charbon, pétrole et gaz naturel, et représente une matière première importante (voir l'industrie pétrochimique). L'étude de la MO sédimentaire a permis d'améliorer la prospection pour l'exploitation de ces ressources. Le deuxième intérêt est d'ordre écologique. Du fait du couplage des cycles du carbone, du soufre et de l'oxygène, l'enfouissement de MO apparaît comme un des facteurs dominants sur l'évolution de la composition de l'atmosphère (Kump et Garrels, 1986). L'étude de la MO sédimentaire permet donc de mieux comprendre les évolutions de l'atmosphère au cours des temps géologiques. Enfin, la MO sédimentaire est un vestige de la vie passée sur Terre ; son étude nous permet de mieux comprendre son origine et son évolution.

1.2.2. Le cycle de la MO

Le cycle de la MO en milieu marin est schématisé sur la Figure I.5 (d'après Wakeham et Lee, 1993). De plus amples détails sur les différents points du cycle de la MO, brièvement développés ci-dessous, peuvent être obtenus dans Tissot et Welte (1978), Berger *et al.* (1989) et Wakeham et Lee (1993).

1.2.2.1. Sources de la MO

Apports autochtones

La source principale de MO dans le milieu marin est le phytoplancton. Le phytoplancton, qui est le producteur primaire de MO, est constitué d'algues photosynthétiques unicellulaires de taille infra-millimétrique, telles que par exemple les coccolithophoridés, les diatomées et les dinoflagellés. Le développement du phytoplancton se fait dans les 100 premiers mètres de la tranche d'eau où il est principalement contrôlé par la lumière, la température et la présence de nutriments. Les producteurs secondaires de MO sont les organismes hétérotrophes qui se nourrissent du phytoplancton. Parmi ceux-ci on trouve le zooplancton et les protozoaires, puis tous les maillons de la chaîne alimentaire. Les bactéries représentent un type à part de producteurs de MO sédimentaire. Elles sont en effet présentes en grande quantité, tant dans la colonne d'eau que dans le sédiment. Des études récentes ont cependant montré que malgré leur abondance, les bactéries ne fournissent généralement qu'une contribution mineure au sédiment (Hartgers *et al.*, 1994 ; voir aussi Sinninghe Damsté et Schouten, 1997)

Apports allochtones

La MO terrestre peut contribuer à la sédimentation organique en milieu marin. Ses modes de transport sont essentiellement fluviaux et éoliens. La MO terrestre consiste principalement en des débris de bois, des spores et des grains de pollen. Les apports allochtones sont aussi constitués de MO particulaire et dissoute d'origine variée portée par les fleuves. L'importance de cette contribution allochtone dépend des vents et des courants marins mais tend à diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne des côtes.

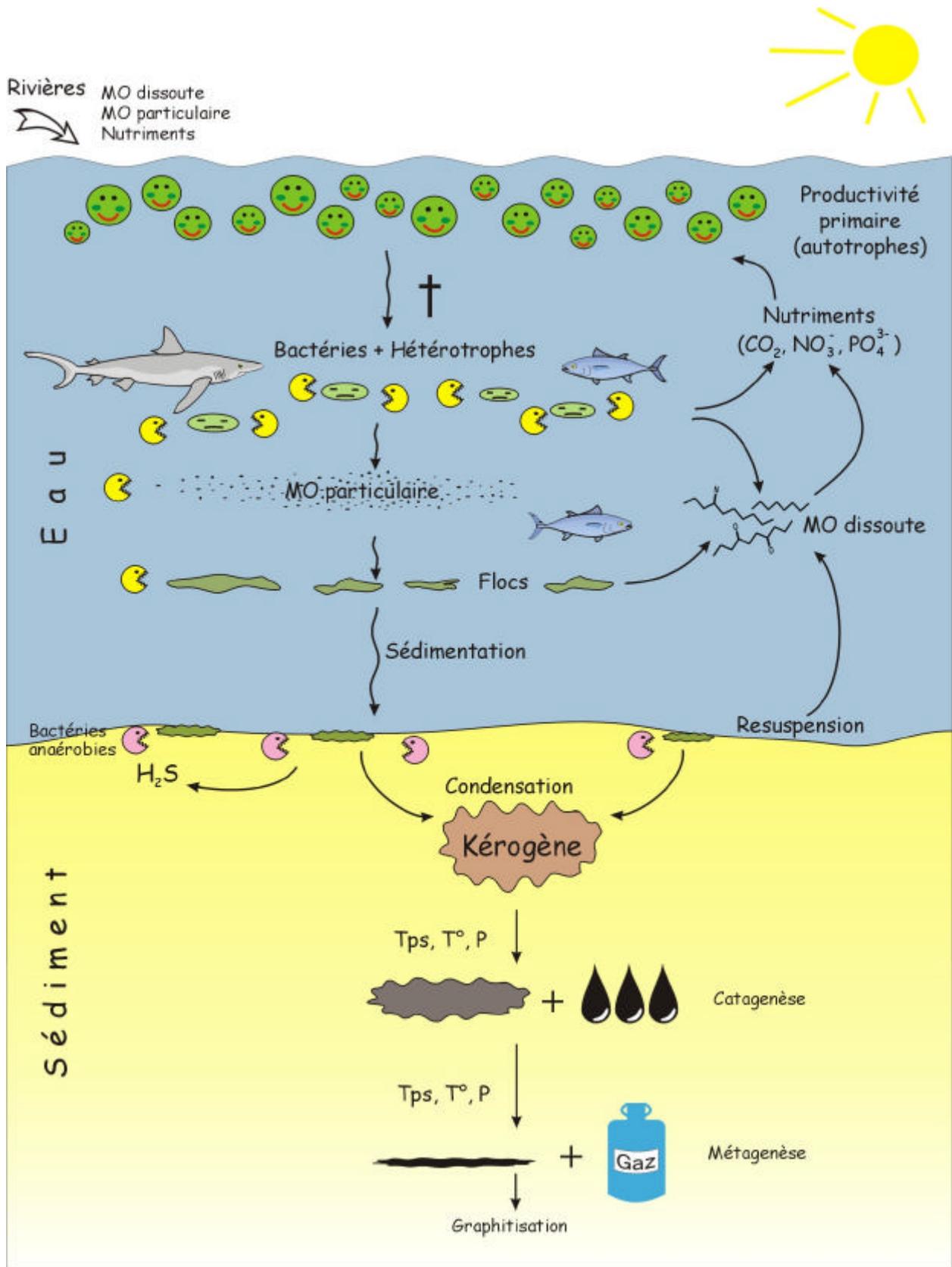


Fig. I.5 Cycle de la MO marine (modifié d'après Wakeham et Lee, 1993)

I.2.2.2. Devenir dans la colonne d'eau et diagenèse précoce

Dans les premiers mètres de la colonne d'eau, une très grande partie de la production primaire est consommée par le zooplancton et les bactéries (Figure I.5). Une partie de cette MO est reminéralisée — c'est à dire dégradée en molécules non organiques telles que CO_2 , H_2O , NH_4^+ ... — et réinjectée vers la tranche d'eau supérieure pour servir de nutriments au phytoplancton et une petite partie se retrouve sous forme de MO particulaire et de MO dissoute. Moins de 10 % de la production primaire réussit à quitter la tranche d'eau supérieure ; c'est la production exportée. Dans la tranche d'eau inférieure, près de 90 % de cette MO particulaire et dissoute sont dégradés, de sorte que ce qui atteint le fond ne représente que moins de 1 % de la production primaire. La préservation de la MO sera d'autant plus favorisée que son temps de transit dans la colonne d'eau est faible. Les processus qui vont favoriser l'exportation de la MO en direction du sédiment sont la formation d'agrégats ou "flocs", l'incorporation dans des pelottes fécales d'organismes hétérotrophes ou encore l'adsorption à la surface de minéraux (coquilles, grains détritiques).

Une fois le sédiment atteint, en fonction des conditions d'oxygénation du sédiment, une partie de la MO est consommée par les organismes benthiques et enfin par les bactéries aérobies et anaérobies. Les mécanismes de dégradation anaérobie sont successivement : la réduction des nitrates, la réduction des oxydes de Mn, la réduction des oxydes de Fe, la sulfato-réduction et enfin la fermentation. Dans le milieu marin, la sulfato-réduction est le processus dominant (Jørgensen, 1982) ; dans le cas de très forts taux d'accumulation organique, la fermentation peut également jouer un rôle important (voir une revue dans Vetö *et al.*, 1994). Au cours de la diagenèse, la MO qui a échappé à la reminéralisation va perdre une partie de ses fonctions oxygénées par perte de CO_2 et de H_2O puis réagir pour former des molécules hautement condensées appelées "géopolymères" ou "géomacromolécules" dominées par le kérogène (Tissot et Welte, 1978 ; Figure I.5). Il existe cependant différents processus de préservation de la MO qui seront décrits plus loin (§ I.2.4).

I.2.2.3. Evolution thermique du kérogène

Au cours de son enfouissement, le kérogène, est soumis à des conditions de pression et de température croissantes (voir Figure I.5). Sous ces conditions, il subit un craquage thermique au cours duquel le réseau macromoléculaire qui constitue le kérogène se casse en libérant des composés liquides ou gazeux. La première étape est la catagenèse, au cours de laquelle il y a libération de pétrole ; lorsque les conditions de température et pression augmentent, le kérogène ne dégage alors plus que du gaz, c'est la métagenèse. A la fin de la métagenèse le résidu de kérogène est très aromatique. Si ces conditions se prolongent, le résidu évoluera jusqu'à former du graphite.

1.2.3. Composition chimique de la biomasse

Jusqu'à présent nous n'avons parlé de la composition de la biomasse qu'en termes d'organismes et de contribution de ces organismes. Cependant, la biomasse est constituée de différents types de molécules dont la réactivité et le sort au cours de la diagenèse sont très différents. Il est donc important de considérer quelle est la contribution de chacun de ces constituants au kérogène.

A la base, la biomasse est composée des mêmes principaux groupes de constituants chimiques, quel que soit l'organisme: les protéines, les carbohydrates, les lipides et, pour les plantes supérieures, la lignine.

1.2.3.1. Protéines

Les protéines sont des polymères très ordonnés dont les unités de base, les monomères, sont les acides aminés. Elles renferment la plus grande partie de l'azote des organismes. Elles sont présentes dans les fibres musculaires, les enzymes, et participent activement aux processus de sécrétion des tissus minéraux (coquille, os...). Les protéines sont pour la plupart très biodégradables et les acides aminés solubles dans l'eau. De ce fait, il est généralement considéré que les protéines ne contribuent que faiblement au kérogène (Tissot et Welte, 1978).

1.2.3.2. Carbohydrates

Carbohydrates est un terme générique pour désigner les sucres sous leurs différentes formes, mono- ou polysaccharides. Les carbohydrates sont parmi les constituants les plus abondants dans la biomasse, ils servent comme source d'énergie ou comme support de certains tissus. La cellulose, par exemple, est un polysaccharide très abondant dans la nature. Tout comme les protéines, les carbohydrates sont généralement très biodégradables et sont facilement hydrolysés en monomères solubles dans l'eau. De ce fait, il est également considéré que les carbohydrates ne contribuent que faiblement au kérogène (Tissot et Welte, 1978).

1.2.3.3. Lipides

Les lipides sont les constituants des organismes, insolubles dans l'eau, mais solubilisables dans des solvants organiques tels que le chloroforme ou l'acétone. Il s'agit par exemple des graisses animales, des huiles végétales ainsi que des cires des feuilles. Ces lipides sont utilisés comme sources d'énergie ou ont des fonctions protectrices. En plus des cires et des graisses, les lipides regroupent également les pigments, les hormones et les phospholipides des membranes cellulaires. Les lipides comportent un

squelette hydrocarboné et possèdent peu de sites réactifs ; de ce fait, ils sont relativement peu biodégradables et sont considérés comme des composants majeurs de la MO sédimentaire.

1.2.3.4. Lignine

La lignine est un polymère de phénols, c'est un constituant majeur des tissus végétaux qui participe en particulier à leur rigidité. La lignine possède une structure tridimensionnelle qui lui confère une grande stabilité chimique et la rend peu biodégradable. La lignine est généralement abondante dans les sédiments riches en MO terrestre.

1.2.4. Mécanismes de préservation de la MO

1.2.4.1. Dégradation-recondensation

La dégradation-recondensation a, pendant longtemps, été considérée comme le seul processus de préservation de la matière organique (Tissot et Welte, 1978 ; Larter et Douglas, 1980). Ce processus est basé sur la recombinaison aléatoire des monomères libérés par la dégradation des biopolymères tels que les protéines et les polysaccharides. Dans la tranche d'eau et le sédiment, les acides aminés et sucres se recombinaient selon des réactions dites de Maillard (1913) pour former des molécules fortement condensées, résistantes à la dégradation, appelées mélanoidines. Les lipides ne sont *a priori* pas directement concernés par ce processus mais il a été montré que les lipides peuvent s'incorporer aux mélanoidines (Larter et Douglas, 1980 ; Rubinsztain *et al.*, 1986a, b). Le rôle de la dégradation-recondensation a été mis en évidence dans des sols (Flaig, 1964 ; van Bergen *et al.*, 1997 ; Poirier *et al.*, 2000), dans la MO dissoute et la MO particulaire marines (van Heemst *et al.*, 1993 ; Peulvé *et al.*, 1996) et dans des sédiments récents de l'upwelling de Mauritanie (Zegouagh *et al.*, 1999).

La dégradation-recondensation conduit à un matériel qui apparaît nanoscopiquement amorphe en microscopie électronique à transmission (MET) (Zegouagh *et al.*, 1999). Par pyrolyse, les mélanoidines sont caractérisées par un faible rendement et la production de produits phénoliques et furanniques (Boon *et al.*, 1984 ; Allard *et al.*, 1997).

1.2.4.2. Préservation sélective

Le processus de préservation sélective a été mis en évidence dans les années 1980, à partir de la constatation que dans certaines roches, telles que les torbanites, la MO est principalement constituée de restes de la microalgue *Botryococcus braunii* (Largeau *et al.*, 1984, 1986). L'étude détaillée (microscopique, spectroscopique et pyrolytique) de microalgues actuelles a ainsi permis de mettre en

évidence la présence dans les parois de certaines d'entre elles (*B. braunii*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella fusca*, *Nanochlorum eucaryotum*...) de biopolymères aliphatiques hautement résistants à l'hydrolyse (Largeau *et al.*, 1986 ; Derenne *et al.*, 1991 , 1992a , 1992b). Ces biopolymères ont été nommés algaenanes (Tegelaar *et al.*, 1989) ; ils sont intrinsèquement résistants, et contrairement au contenu cellulaire qui est très biodégradable, les algaenanes sont sélectivement préservés au cours de la diagenèse (Largeau *et al.*, 1986). Lors de la fossilisation les caractéristiques morphologiques des algaenanes sont également préservées ; des parois d'algues peuvent ainsi être observées dans les kérogènes par microscopie électronique à transmission. Lorsqu'elles sont peu épaisses (10 à 30 μm) ces parois sont généralement associées en faisceaux appelés ultralaminae (Derenne *et al.*, 1991). La présence d'ultralaminae a été ainsi mise en évidence dans de nombreux kérogènes apparaissant amorphes en microscopie photonique (Raynaud *et al.*, 1989 ; Largeau *et al.*, 1990).

Les algaenanes possèdent une structure hautement aliphatique. Il sont caractérisés en pyrolyse par des doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène ainsi que des produits de pyrolyse spécifiques tels que les *n*-alkylnitriles ou des cétones aliphatiques (Derenne *et al.*, 1991 ; Gelin *et al.*, 1996).

Le processus de préservation sélective ne concerne pas que les algaenanes : des molécules aliphatiques, intrinsèquement résistantes, d'origine terrestre, nommées cutanes et subéranes ont été mises en évidence, respectivement dans des cuticules et des tissus subérisés. De plus la lignine, la sporopollénine (constituant des parois de certaines spores et pollens) et la chitine (présente dans la carapace de nombreux crustacés et insectes) sont également des macromolécules qui sont sélectivement préservées dans les sédiments (Tegelaar *et al.*, 1989).

1.2.4.3. Sulfuration naturelle

La présence de soufre organique dans les pétroles, les kérogènes et les charbons a été mise en évidence de longue date. Le soufre peut constituer un élément majeur de la MO sédimentaire, le rapport atomique S_{org}/C pouvant atteindre 0,1 (revues dans Orr et Sinninghe Damsté, 1990 ; Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990). Le soufre n'est cependant présent qu'en faible abondance dans la biomasse ($S_{\text{org}}/C = 0,03$; Francois, 1987) et ne peut donc pas expliquer les fortes teneurs observées dans la MO sédimentaire.

L'hypothèse de l'incorporation de soufre minéral dans la MO a été émise par différents auteurs (par exemple Tissot et Welte, 1978 ; Francois, 1987), puis vérifiée par des expériences de sulfuration en laboratoire. Des expériences concluantes ont ainsi été obtenues à partir de sucres et H_2S (Mango, 1983) et à partir de lipides fonctionnalisés tels que des alcènes, des aldéhydes et des cétones avec différentes formes de soufre minéral (Schmidt, 1986 ; LaLonde, 1990 ; de Graaf *et al.*, 1992 ; Schouten *et al.*, 1993, 1994). Le mécanisme précis de l'incorporation de soufre aux lipides fonctionnalisés est encore mal connu, cependant cette incorporation peut être intramoléculaire (Figure I.6a) et conduire à la formation

de molécules soufrées cycliques telles que les thiophènes ou les thiolanes (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990), ou intermoléculaire (Figure I.6b) et donner lieu à la formation de macromolécules de haut poids moléculaire qui deviennent ainsi résistantes à la biodégradation.

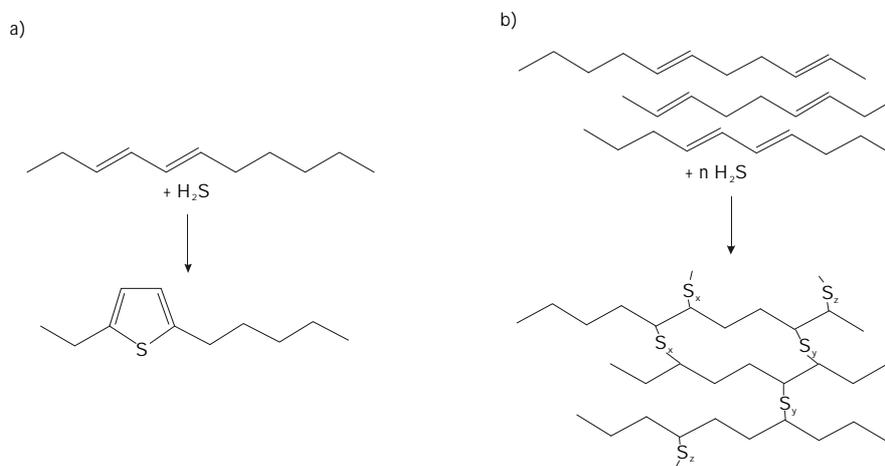


Fig I.6 : a) Incorporation de soufre intramoléculaire. b) Incorporation de soufre intermoléculaire.

La sulfuration naturelle est un processus qui se produit précocement lors de la diagenèse. Des composés soufrés ont ainsi été détectés dans des sédiments récents de l'upwelling du Pérou (Eglinton *et al.*, 1994) et de la Mer Noire (Wakeham *et al.*, 1995). Ce processus est favorisé en milieu marin anoxique à euxinique où prolifèrent les bactéries sulfato-réductrices, et où la sédimentation détritique est faible. Le soufre minéral est en effet produit par les bactéries sulfato-réductrices qui transforment le sulfate de l'eau de mer en H₂S, lors de la dégradation de MO métabolisable. L'incorporation de soufre aux lipides est cependant limitée par la présence de fer réactif dans le milieu, la formation de pyrite étant un puits préférentiel pour le soufre minéral (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990). La sulfuration naturelle est un processus qui permet la préservation des molécules organiques ; cependant, elle implique également une importante dégradation de MO métabolisable pour qu'une quantité suffisante de H₂S soit produite.

La sulfuration naturelle est un processus chimique ; de ce fait, la MO qui en résulte est amorphe, tant en microscopie optique, qu'en MET, et ce, quelle que soit l'échelle d'observation (Boussafir *et al.*, 1995 ; Mongenot *et al.*, 1999). De plus, en microscopie optique, cette MO présente un aspect géliné et une couleur orange caractéristiques (Boussafir *et al.*, 1995 ; Mongenot *et al.*, 1999). Par pyrolyse, la sulfuration naturelle est caractérisée par l'abondance de produits soufrés tels que des thiophènes et des benzothiophènes (Sinninghe Damsté *et al.*, 1988a,b).

1.2.4.4. Adsorption minérale par les argiles

Le processus de préservation de la MO qui a été mis en évidence le plus récemment est la protection par adsorption minérale (Hedges et Keil, 1995). L'association préférentielle de la MO avec les argiles est connue de longue date (Tissot et Welte, 1978). Cependant, le rôle précis des argiles dans la préservation de la MO est encore mal connu. Les argiles présentent une grande surface spécifique sur laquelle les molécules organiques sont susceptibles de se fixer, ce qui rend ces dernières moins réactives à la dégradation. Cette fixation des molécules organiques à la surface des argiles peut également catalyser des réactions de condensation des molécules organiques (Hedges et Keil, 1995). Une protection dans la microporosité de la surface des minéraux argileux ou entre les feuillets argileux a également été proposée (Mayer, 1994 ; Hedges et Keil, 1995). Récemment, la protection stérique de MO par des minéraux argileux a été mise en évidence dans un échantillon du Cénomanién d'Italie (Salmon *et al.*, 1997, 2000). Ce type de préservation conduit à la formation de MO amorphe en MET mais intimement associée à la matrice argileuse, aucun produit de pyrolyse caractéristique n'a cependant été mis en évidence (Salmon *et al.*, 1997, 2000).

Le Tableau I-1 donne un résumé des différents processus de préservation de la MO actuellement connus, ainsi que de leurs caractéristiques en MET et en pyrolyse.

Processus de préservation	Microscopie électronique	Produits de pyrolyse
Dégradation-recondensation	Amorphe	Phénols, furannes
Préservation sélective	Ultrastructures (structures pariétales)	Doublets <i>n</i> -alcane/ <i>n</i> -alc-1-ène <i>n</i> -alkylnitriles, cétones
Sulfuration naturelle	Amorphe	Composés organo-soufrés
Adsorption minérale	Amorphe	Non caractérisé

Tableau I-1 : Récapitulatif des différents processus de préservation de la matière organique actuellement connus ainsi que de leur expression morphologique et de leurs produits de pyrolyse caractéristiques.

1.2.5. Méthodes d'étude de la MO sédimentaire

1.2.5.1. Méthodes pétrographiques

Lames minces

L'observation de lames minces de roches (30 µm d'épaisseur), ou étude du microfaciès, se fait en lumière naturelle transmise, en microscopie photonique. Ces observations permettent d'identifier les

différents constituants du sédiment, minéraux et organiques, ainsi que de déterminer leurs relations spatiales.

Palynofacies (Combaz, 1980)

Le palynofaciès est l'étude en microscopie photonique en lumière naturelle transmise, de la MO isolée du sédiment. Pour faire ces observations, le kérogène est isolé après destruction des minéraux par traitement acide (HCl/HF, Durand et Nicaise, 1980) puis monté entre lame et lamelle. Cette technique permet d'identifier et de quantifier les différents constituants de la MO : les éléments figurés ou palynomorphes, tels que des débris de végétaux ou des restes d'algues, et la matière organique optiquement amorphe.

Microscopie électronique à balayage (MEB)¹

Les observations en microscopie électronique à balayage permettent d'observer en détail la surface des grains de MO ainsi que les palynomorphes, à l'échelle du dixième de micron.

Microscopie électronique à transmission (MET)¹

Cette méthode permet l'observation du kérogène à l'échelle nanoscopique et a permis la mise en évidence du rôle de la préservation sélective dans de nombreux kérogènes. Le matériel observé doit être peu épais afin de permettre la transmission des électrons. L'image obtenue est monochrome et son contraste dépend directement de la structure, ainsi que de la densité atomique des objets. Les observations sont réalisées sur des sections ultrafines de MO. Celle-ci est au préalable fixée à l'acide osmique, déshydratée, puis incluse dans une résine. Les sections ultrafines (environ 40 nm d'épaisseur) sont découpées à l'ultramicrotome puis colorées au citrate de plomb ou à l'acétate d'uranyle. Le but de la fixation est de stabiliser la MO pour résister au bombardement d'électrons ; alliée à la coloration, elle permet également d'augmenter le contraste des images.

1.2.5.2. Méthodes spectroscopiques

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)¹

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans le kérogène. Cette méthode est basée sur le principe de l'absorption des ondes électromagnétiques par les liaisons chimiques. L'absorption des rayons infrarouges par les molécules conduit à la vibration des liaisons. Chaque liaison (C-O, C-C, O-H...) est caractérisée par l'absorption de longueurs d'ondes

¹ Les conditions d'étude sont données dans l'Annexe I.

spécifiques, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. Deux types de vibrations sont observées : les vibrations de valence et les vibrations de déformation.

Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C à l'état solide (RMN ^{13}C)¹

Cette technique permet également d'identifier les fonctions présentes dans le kérogène, cependant, contrairement à l'IRTF, elle ne caractérise que les fonctions impliquant des atomes de carbone. Cette méthode est basée sur le fait que les atomes dont le noyau possède un nombre de spin non nul (^1H , ^{13}C , ^{15}N ...) absorbent de l'énergie lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. L'abondance isotopique du ^{13}C étant faible, le signal est amplifié en utilisant la séquence dite de polarisation croisée (CP). De plus, pour affiner les raies, l'échantillon est mis en rotation à l'angle magique (MAS).

La contrepartie de cette rotation est, qu'en plus d'un signal que l'on peut appeler primaire, les sites dits anisotropes (essentiellement tous les C non aliphatiques) conduisent à des signaux secondaires de résonance que l'on appelle des bandes de rotation. La localisation ainsi que l'intensité de ces bandes de rotation sont directement liées à la vitesse à laquelle tourne l'échantillon lors de la mesure : plus l'échantillon tourne vite et plus ces bandes de rotation sont faibles et peu nombreuses. Dans les conditions que nous avons utilisées (vitesse inférieure à 5 kHz) les bandes de rotations sont relativement intenses, nombreuses et elles interfèrent souvent avec le signal. Des analyses à des vitesses différentes sont donc nécessaires afin de discriminer le signal des bandes de rotation.

Spectroscopie XANES¹

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une méthode de caractérisation des différentes espèces soufrées qui a été utilisée sur des charbons, des kérogènes, des asphaltènes ou encore des bitumes archéologiques (George et Gorbaty, 1989 ; Kasrai *et al.*, 1996a,b ; Sarret *et al.*, 1999, 2000). Cette méthode est encore une fois basée sur l'absorption, mais elle concerne les électrons situés sur les premières couches K et L de l'atome de soufre. Les différentes énergies d'absorption de ces électrons sont directement liées aux liaisons chimiques dans lesquelles est engagé l'atome de soufre, ainsi que de son état d'oxydation. Le spectre ainsi obtenu permet de caractériser et de quantifier les différentes espèces de soufre présentes dans un échantillon.

1.2.5.3. Analyse élémentaire

L'analyse de la composition en C, H, N, O, S, et Fe du kérogène permet une caractérisation globale du kérogène. Le calcul des rapports atomiques H/C, O/C et S_{org}/C permet de caractériser le Type

¹ Les conditions d'étude sont données dans l'Annexe I.

du kérogène, ainsi que son degré de maturité, en le replaçant dans un diagramme de van Krevelen (Figure I.7a).

Le Type I correspond à de la MO très aliphatique et pauvre en oxygène, souvent issue de la préservation sélective de matériel tel que des algaenanes, cutanes ou subéranes en milieu lacustre (Série type: Green River Shales, Etats Unis).

Le Type II correspond à une MO aliphatique à légèrement aromatique et contenant plus d'oxygène que le Type I. Ce type de MO correspond généralement à de la MO phytoplanctonique (Série type: Toarcien inférieur du bassin de Paris).

Le Type III correspond à de la MO relativement aromatique et enrichie en oxygène, principalement issue de l'accumulation de débris de végétaux supérieurs (Série type: Crétacé du bassin de Douala, Cameroun ; redéfinie dans le delta de la Mahakam). Elle peut cependant également correspondre à de la MO de Type II altérée.

La teneur en S lié à la pyrite, S_{pyr} , est calculée à partir de la teneur en Fe. La différence $S - S_{pyr}$ donne la teneur en soufre organique, S_{org} . De par leurs propriétés différentes, les kérogènes présentant un rapport atomique $S_{org}/C = 0,04$ ont été différenciés en Type I-S (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993), Type II-S (Orr, 1986) et Type III-S (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992).

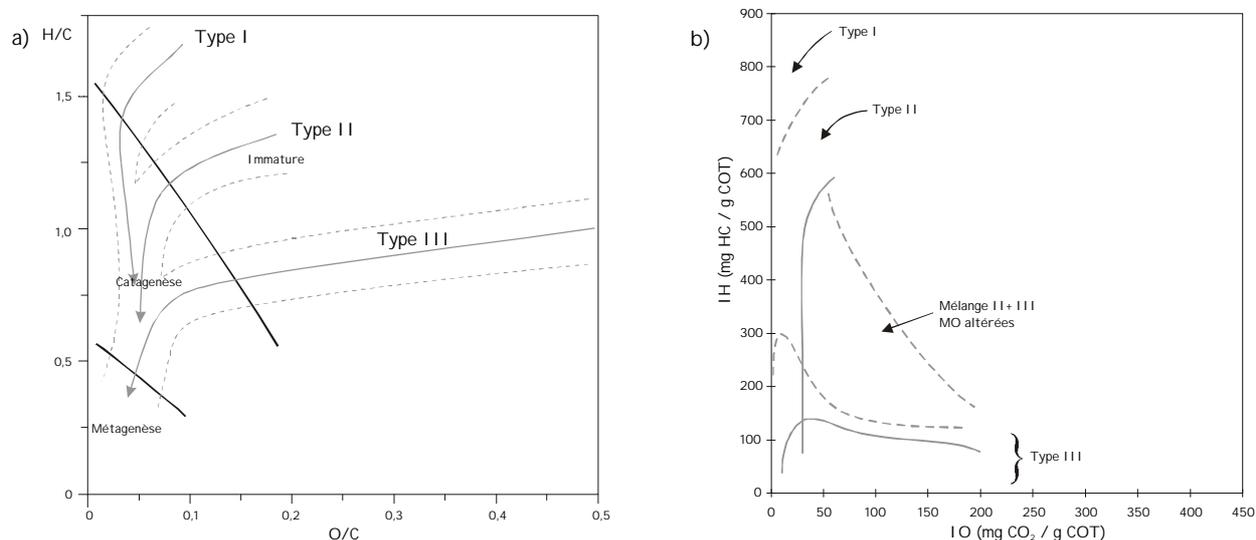


Fig. I.7: a) Diagramme de van Krevelen. b) Diagramme de van Krevelen modifié pour les analyses par pyrolyse Rock-Eval.

1.2.5.4. Méthodes pyrolytiques

Contrairement aux méthodes spectroscopiques, les méthodes pyrolytiques sont destructrices, cependant elles apportent des informations qui sont complémentaires.

Pyrolyse Rock-Eval¹

La pyrolyse Rock-Eval est encore une méthode de caractérisation globale des échantillons de roche et de la MO. Elle a été mise au point à l'Institut Français du Pétrole (Espitalié *et al.*, 1977, 1985-1986), à l'origine dans un but d'évaluation rapide de la teneur en matière organique ainsi que du potentiel pétrolier d'échantillons de forage. L'échantillon broyé (ca 100 mg) est soumis à une pyrolyse sous un programme de température. Les effluents de pyrolyse sont récupérés et quantifiés en fonction de la température. Cette méthode permet d'évaluer le contenu en MO de la roche (COT: Carbone Organique Total, en % en masse de la roche totale), le degré d'aliphaticité de la MO (IH : Index d'Hydrogène en mg HC/g COT, où HC= effluents de pyrolyse), le degré d'oxydation de la MO (IO : Index d'Oxygène en mg CO₂/g COT) ainsi que sa maturité thermique via un paramètre nommé Tmax. Les index d'hydrogène et d'oxygène sont considérés comme représentatifs des rapports atomiques H/C et O/C respectivement (Espitalié *et al.*, 1985-1986). La MO peut ainsi être rapidement caractérisée en remplaçant les échantillons dans un diagramme de van Krevelen modifié (Figure I.7b).

Pyrolyse "off-line"¹

Contrairement à la pyrolyse Rock-Eval qui sert à la caractérisation globale de l'échantillon via la quantification des effluents de pyrolyse, la pyrolyse off-line est un outil de caractérisation détaillée de la structure du kérogène et des molécules qui le constituent.

L'échantillon de kérogène est soumis à un premier traitement thermique à 300°C pendant 20 minutes afin d'éliminer les produits adsorbés à sa surface et les produits thermolabiles. Il est ensuite pyrolysé à 400°C pendant une heure sous courant d'hélium. Les produits de pyrolyse très volatils sont perdus alors que les produits de volatilité moyenne sont piégés dans du chloroforme froid. Le pyrolysate ainsi récupéré peut être soit directement injecté en Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse (CG/SM) soit séparé en différentes fractions qui pourront être traitées avant l'analyse par CG/SM.

L'inconvénient majeur de cette méthode est la perte des produits volatils (généralement des composés à nombre de carbone inférieur à 10). Le deuxième inconvénient est que cette méthode nécessite beaucoup de kérogène (100 mg et plus). Les avantages sont (i) la possibilité de récupérer et de quantifier les effluents de pyrolyse et de les fractionner, le pyrolysate étant généralement un mélange très

¹ Les détails du protocole analytique sont donnés dans l'Annexe I.

complexe, (ii) cette pyrolyse est assez douce et permet d'observer des produits autres que ceux libérés par pyrolyse "flash" (voir en dessous).

Pyrolyse "flash" ou pyrolyse au point de Curie¹

Cette méthode est complémentaire de la pyrolyse "off-line". En pyrolyse "flash", la chambre de pyrolyse est directement couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. Il n'y a donc pas perte des effluents les plus volatils. Bien que moins douce que la pyrolyse "off-line" la pyrolyse "flash" a l'avantage d'être très rapide et de ne nécessiter qu'une très faible quantité de matériel (entre 1 et 2 mg).

1.2.5.5. Méthodes isotopiques

Teneur en ¹³C du kérogène total¹

La teneur en ¹³C du kérogène est principalement liée à deux facteurs : la teneur en ¹³C de la source de CO₂ des organismes et le fractionnement isotopique lors de la biosynthèse. L'étude des variations de la teneur en ¹³C du kérogène est donc susceptible d'apporter des informations, soit sur l'évolution du paléoenvironnement, soit sur l'évolution des précurseurs du kérogène.

L'abondance en ¹³C dans les échantillons, notée δ¹³C, est calculée par rapport à un standard, le PDB (rostre de bélemnite provenant de la formation de Pee Dee aux Etats Unis) et exprimée en ‰.

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{échantillon}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

Chromatographie Gazeuse-Combustion-Spectrométrie de Masse de rapport isotopique (CG-C-SMri)¹

Cette technique récemment introduite permet l'analyse isotopique du ¹³C sur des composés individuels (Hayes *et al.*, 1990). Les composés sont séparés dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un four à combustion et à un spectromètre de masse isotopique. Cette technique permet de mettre en évidence des différences de composition isotopique entre des constituants du kérogène.

¹ Les détails du protocole analytique sont donnés dans l'Annexe I.

Chapitre II. Géologie et géochimie globale

II.1. FACIES ET MICROFACIES	43
II.1.1. Faciès	43
II.1.2. Microfaciès.....	45
II.2. GEOCHIMIE GLOBALE.....	49
II.2.1. Coupe de Gorodische.....	49
II.2.2. Géochimie globale sur la coupe et la Mine de Kashpir	62
II.2.3. Etude détaillée du niveau laminé de la Mine de Kashpir.....	66
II.2.4. Bilan de la comparaison de la coupe de Gorodische avec l'affleurement et la Mine de Kashpir	68
II.3. ETUDE DE FRACTIONS SEPARÉES SUR LA COUPE DE GORODISCHE	69
II.3.1. Cortège argileux.....	69
II.3.2. Etude de la MO isolée.....	75
II.4. CONCLUSIONS.....	100

Chapitre II. Géologie et géochimie globale

II.1. Faciès et microfaciès

II.1.1. Faciès

A l'affleurement, tant à Gorodische qu'à Kashpir, la formation des schistes de la zone à *Dorsoplanites panderi* est constituée de marnes et d'argiles dont la couleur varie du gris clair au gris moyen (Planche II-1a). Ces marnes alternent avec des niveaux plus durs formant relief, riches en matière organique, de couleur plus sombre et présentant parfois une patine rouille (Blom *et al.*, 1984 ; Planche II-1a). Ces derniers niveaux seront dans la suite de ce travail dénommés "black shales". Dans la littérature le terme black shale a présenté des définitions très variables liées au faciès ou à la teneur en matière organique (voir revue dans Wignall, 1994) ; dans le cas présent, le terme de black shale est pris au sens de Tyson (1987), à savoir que ce sont des "roches à grain fin de couleur sombre présentant des caractéristiques sédimentologiques, paléocéologiques et géochimiques liées à un dépôt sous des eaux de fond dysoxiques ou anoxiques". La plupart des niveaux montrent des traces de bioturbations bien visibles à l'affleurement (Planche II-1b et c). Ces bioturbations sont principalement de type *Planolites* mais des *Chondrites* et *Zoophycos* sont également observés. Ces traces sont également présentes dans les black shales, où elles sont principalement horizontales. Le passage des niveaux marno-argileux aux black shales semble assez net alors que la présence de bioturbations rend le passage des black shales aux niveaux marno-argileux plus diffus. Des nodules de pyrite sont présents indifféremment dans les niveaux argileux et les black shales. A l'affleurement, les black shales peuvent montrer un certain débit feuilleté mais n'apparaissent pas laminés. Il a néanmoins été observé dans la mine de Kashpir, où la roche n'a pas



subi l'altération superficielle, un niveau d'une cinquantaine de centimètres d'épaisseur présentant une fine lamination dolomite-MO (Planche II-1d). De rares bioturbations planes sont visibles dans ce niveau. Aucune corrélation stratigraphique n'a cependant pu être faite entre ce niveau et ceux observés à l'affleurement. De nombreuses coquilles, ammonites nacrées, rostrés de bélemnites, brachiopodes, radioles d'oursins et écailles de poissons sont visibles à l'affleurement. Des coquilles d'ammonites et des écailles de poissons sont également visibles dans le niveau laminé de la mine de Kashpir.

On notera que la partie supérieure de la série présente, à Gorodische, des traces d'altération météoritique marquées par la forte oxydation des nodules de pyrite, une couleur plus claire des niveaux marneux et une texture moins compacte des niveaux de black shale.

II.1.2. Microfaciès

L'observation de lames minces de roche en microscopie optique permet d'observer la structure fine du sédiment. La nature des constituants minéraux ainsi que les relations entre les fractions organiques et minérales sont ainsi mises en évidence. Des lames minces ont été réalisées sur les 28 niveaux inférieurs des 33 récoltés sur la coupe de Gorodische en 1995. Les 5 derniers niveaux (*l top* à *n top*) n'étaient pas assez consolidés du fait de l'altération et ne permettaient pas la réalisation de lame mince. Des lames ont également été réalisées sur le niveau laminé de la mine de Kashpir.

II.1.2.1. Coupe de Gorodische

En lame mince, les échantillons de la coupe de Gorodische présentent des textures assez semblables. Ils se distinguent principalement par la teneur en particules orangées de matière organique. Aucune lamination n'apparaît, le sédiment montre cependant une fabrique horizontale que l'on peut attribuer à la compaction. Par analogie avec les observations de Wignall (1994), la structure du sédiment est attribuable à un dépôt hémipélagique. Les bioturbations sont bien marquées par des différences de

Planche II-1 : Photos de terrain

- a) Vue du haut du niveau Go 11 de Gorodische montrant les alternances black shales/marnes.
- b) Bioturbations dans le plan de stratification d'un black shale à Gorodische.
- c) Bioturbations dans la partie supérieure d'un black shale, vue perpendiculaire au plan de stratification (Mine 3 de Kashpir).
- d) Niveau laminé de la Mine 3 de Kashpir.

couleur, souvent liées à des variations de teneur en matière organique (riche en MO, couleur brun sombre ; pauvre en MO, couleur grise Planche II-2 a).

La matrice minérale est argilo-micritique de couleur grise à brune et contient des petits grains de quartz dont l'abondance visuelle varie entre 5 et 20 % (Planche II-2 b). Les autres minéraux présents en plus faible proportion sont la glauconie (1 à 5 %) et la pyrite (quelques %). On observe parfois le remplacement des grains de quartz et de la calcite des coquilles par la glauconie. La pyrite est disséminée dans la matrice mais montre une légère association préférentielle avec la matière organique. Elle se trouve sous forme de petits grains d'une dizaine de μm à des framböi des de plus de 150 μm . On la trouve également souvent colonisant les loges des coquilles ou épigénisant celles ci (Planche II-2 c).

Dans la plupart des niveaux, de nombreuses coquilles sont visibles. Il s'agit principalement de foraminifères, bivalves (lamellibranches et brachiopodes), radiolaires, radioles d'oursins et ostracodes. Des débris phosphatés (écailles et restes de poisson) sont également présents.

La matière organique apparaît sous trois formes. La première correspond aux débris de bois. De par leur couleur noire opaque, ils peuvent être facilement confondus avec des grains de pyrite et, de ce fait, surestimés ; ils apparaissent cependant peu abondants (quelques %, abondance visuelle ; voir Planche II-2 b). La deuxième forme est difficilement quantifiable et correspond à une coloration brune de la matrice minérale. Elle forme des plages plus ou moins nettes, souvent associées à de très petits grains de pyrite et se trouve souvent associée aux bioturbations (Planche II-2 a). Enfin, la MO apparaît principalement sous forme de lentilles allongées, de couleur orangée à rouge dont la taille varie de quelques dizaines de μm à plus de 1mm (Planche II-2 d). Ces lentilles sont généralement dispersées mais elles peuvent être associées en "paquets". L'abondance de ces lentilles est très variable : elles sont quasiment absentes dans certains niveaux (*a+0,08*, *e base de top*, *e top*) mais peuvent constituer la plus grande partie du sédiment dans d'autres (*f base* et *f top* ; Planche II-2 e). L'abondance de ces lentilles est très nettement corrélée avec la teneur en carbone organique (COT) de la roche (Voir Planche II-2 c, d, e).

Plusieurs niveaux du haut de la série montrent, en lame mince, des traces d'altération superficielle. Le niveau *j top*, en particulier, et le niveau *k base*, dans une moindre mesure, montrent des plages de couleur rouille liées à l'oxydation de la pyrite ainsi qu'une altération des zones de matière organique. Ces traces témoignent très certainement d'un lessivage. Le niveau *h top*, quant à lui, montre des nodules de calcédoine que l'on peut attribuer à la percolation de fluides chargés en silice provenant des sables situés juste au dessus de la formation. Ces observations en lame mince confirment les observations macroscopiques indiquant une altération de la partie supérieure de la série. D'après les observations de lame mince cette altération est marquée à partir du niveau *h top* mais n'est pas visible, du moins en lame mince, dans tous les niveaux du haut de la série.

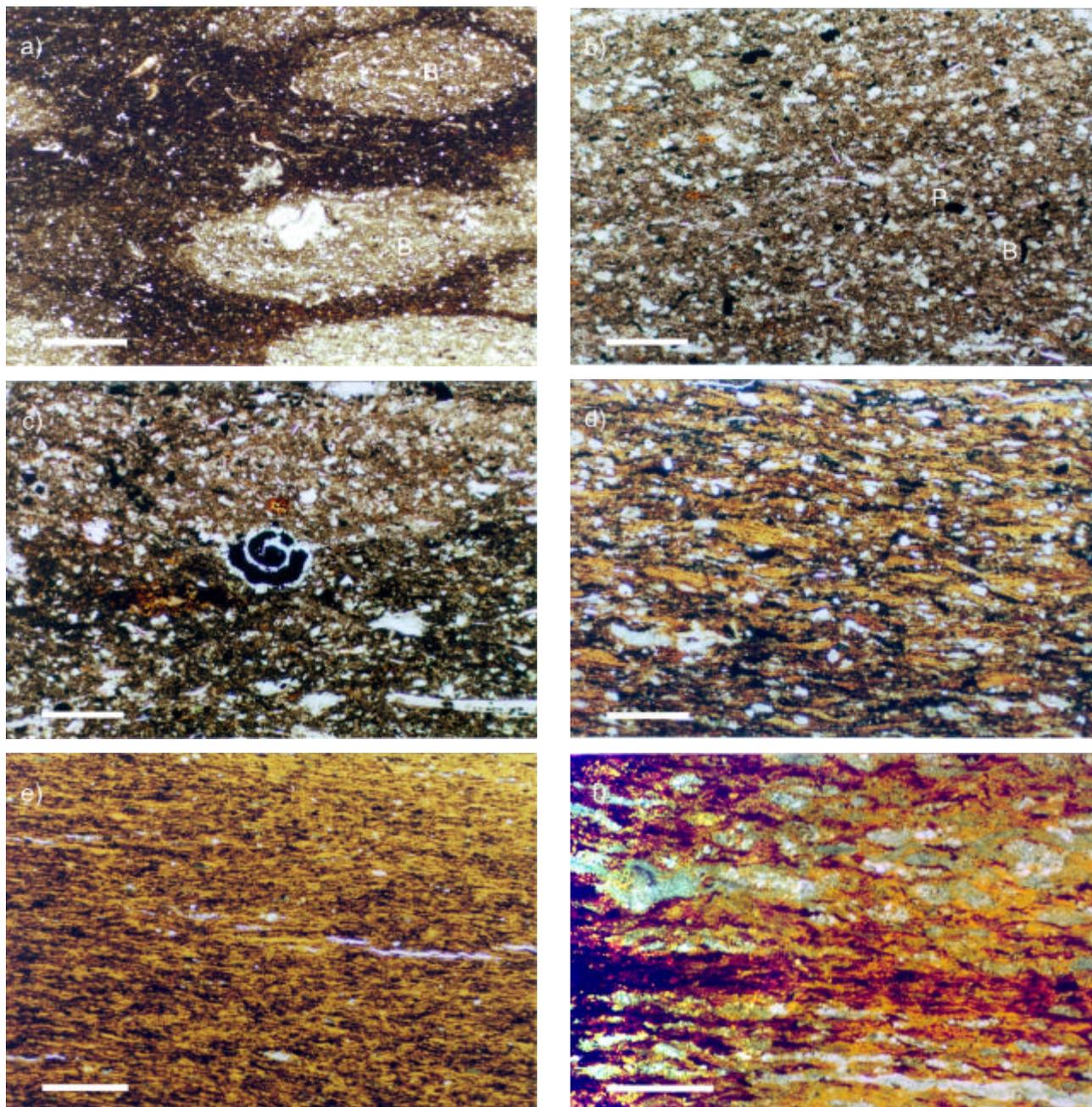


Planche II-2 : Observations pétrographiques

- a) Niveau a+0,30, COT : 5,4 %, montrant des bioturbations claires (B) dans une matrice sombre contenant de la MO diffuse. Barre d'échelle : 500 μm .
- b) Niveau d top, COT : 7,4 %, montrant des framboïdes de pyrite (P) et des débris de bois (b). Barre d'échelle : 200 μm .
- c) Test d'organisme colonisé par de la pyrite (niveau e base, COT : 4,1 %). Barre d'échelle : 200 μm .
- d) Lentilles de MO orangées isolées dans la matrice (niveau j base, COT : 23,3 %). Barre d'échelle : 200 μm .
- e) Niveau f top, COT : 44,5 %, majoritairement constitué de lentilles de MO orangées. Barre d'échelle : 500 μm .
- f) Niveau laminé de la mine de Kashpir montrant des niveaux enrichis en nodules de dolomie (en gris) dans une matrice organique orangée. Barre d'échelle : 500 μm .

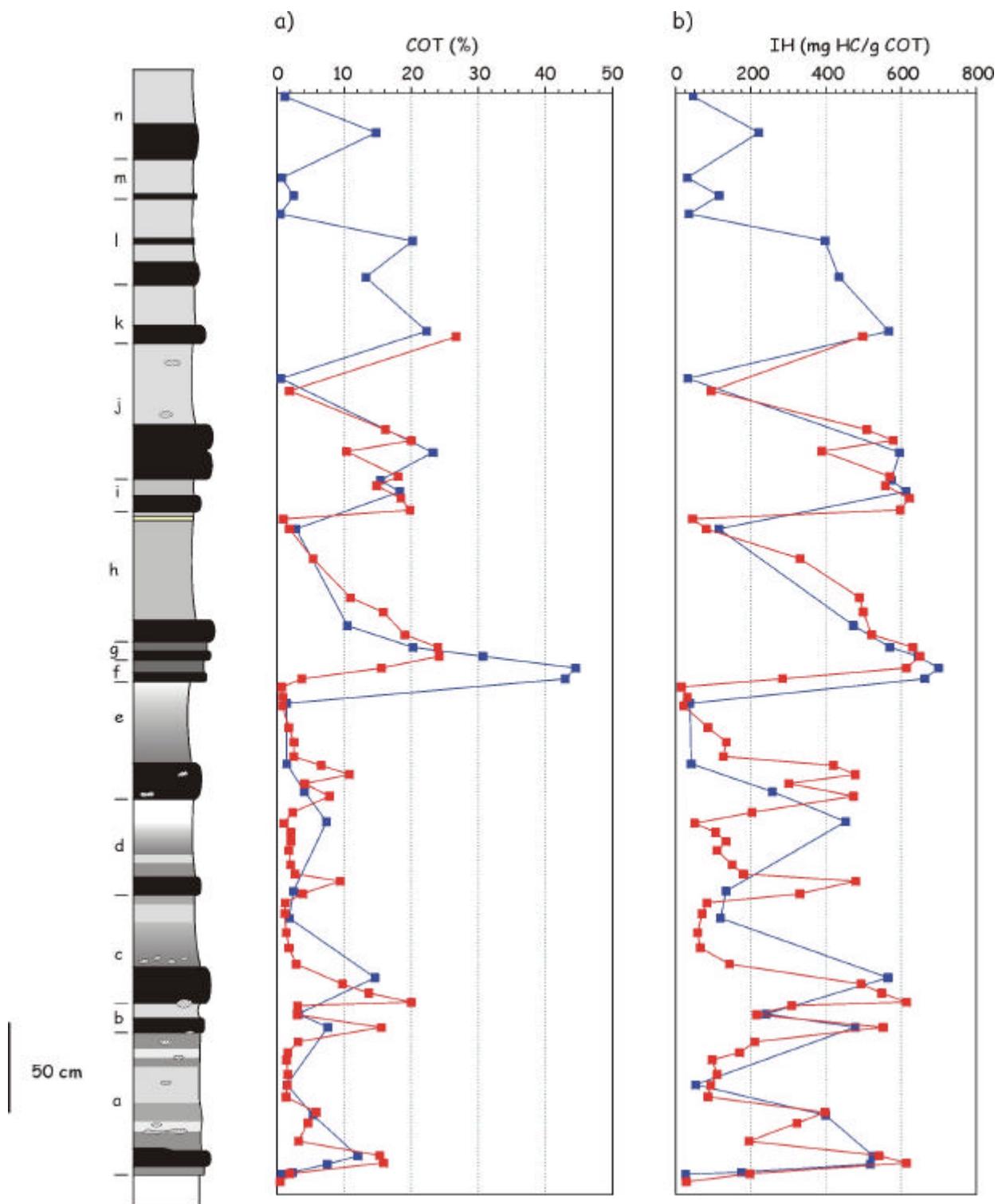


Figure II.1 : Variations du COT (a) et de l'IH (b) le long de la formation riche en MO de Gorodische.

II.1.2.2. Niveau laminé de la mine de Kashpir

Observé en lame mince, le niveau laminé de la mine de Kashpir apparaît principalement constitué de lentilles jaunes orangées de matière organique et de nodules dolomitiques incolores (Planche II-2 f). Des grains de glauconie sont présents mais peu abondants. La pyrite est assez abondante (~10 %, abondance visuelle) ; elle apparaît sous forme de petits grains dispersés dans la matrice organique ainsi qu'en remplissage des loges ou épigénisant les tests d'organismes. La lamination visible à l'œil nu est peu nette en microscopie. Elle apparaît liée aux variations dans les proportions des lentilles de MO et des nodules dolomitiques (Planche II-2 f). Ces variations sont néanmoins progressives et ne sont pas soulignées par des structures quelconques (changement de couleur ou accumulation de minéraux).

Les coquilles d'organismes sont peu abondantes et sont fréquemment pyritisées, on reconnaît des tests de foraminifères, de radiolaires, d'échinodermes ainsi que des débris phosphatés.

II.2. Géochimie globale

II.2.1. Coupe de Gorodische

Tous les résultats numériques sont donnés dans les Tableaux I et II en Annexe II.

II.2.1.1. Analyse Rock-Eval

Teneur en carbone organique (COT)

Les mesures de COT effectuées sur les échantillons récoltés en 1995 montrent des teneurs variant entre 0,5 et 44,5 %. La courbe de variation stratigraphique du COT peut être divisée en deux parties (Figure II.1a, courbe en bleu). La partie inférieure comprend les niveaux *a* à *e*. Dans cette partie, le COT fluctue mais reste globalement bas. Les valeurs ont une moyenne de 5 % et atteignent un maximum de 14,6 % dans le niveau *c*. La partie supérieure s'étend des niveaux *f* à *n*. Les variations du COT y sont de plus grande amplitude. La valeur moyenne du COT est plus élevée, autour de 18 %, néanmoins, il faut noter que certains niveaux marneux intermédiaires n'ont pas été échantillonnés (entre *k base* et *l base* et entre *l base* et *l middle* ; voir Figure II.1). Le maximum atteint dans cette partie est de 44,5 % dans le niveau *f*. Globalement, les niveaux de black shale montrent des valeurs de COT supérieures à celles des niveaux marno-argileux qui les encadrent, sauf pour le niveau *d*.

Les mesures de COT effectuées sur les échantillons récoltés en 1999 montrent des valeurs comprises entre 0,5 et 26,5 % (Figure II.1a, courbe en rouge). Les variations stratigraphiques observées confirment la relation entre lithologie et richesse en matière organique puisque, au moins pour la partie

inférieure, les valeurs supérieures ou égales à 3 % correspondent aux niveaux de black shale, ce qui n'était pas aussi net dans les échantillons récoltés en 1995. On note que les enrichissements en MO apparaissent rapides et non graduels à l'échelle de l'échantillonnage. La subdivision de la série en deux parties est confirmée. La valeur maximale mesurée dans la partie inférieure est de 20 % dans le niveau *c*. La partie supérieure n'a pas été échantillonnée sur toute sa hauteur, néanmoins les variations observées entre les niveaux *g* et *k* sont identiques à celles mesurées en 1995. Le COT maximal mesuré sur la partie supérieure est de 26,5 % dans le niveau *k*. Les valeurs de COT mesurées pour les niveaux *f base* et *f top* sont étonnement basses comparées à celles mesurées sur les échantillons récoltés en 1995 : 3,7 contre 43 % et 15,5 contre 45,5 % respectivement. Différentes hypothèses peuvent expliquer cette divergence : soit que le niveau *f* est très hétérogène de par son dépôt, soit que la matière organique a été altérée, précocement ou tardivement. Une réponse à cette question est attendue de la mesure de l'indice d'oxygène de ces échantillons.

On remarque que malgré les signes d'altération visibles à l'affleurement et en lame mince, le haut de la série (à partir du niveau *h top*) présente des valeurs de COT assez élevées. Il est bien connu que l'altération superficielle tend à diminuer la valeur de COT des roches (Leythauser, 1973 ; Littke *et al.*, 1991a ; Petsch *et al.*, 2000), or, parmi les niveaux observés en lame mince, seul *j top* confirme son fort degré d'altération par une très faible valeur de COT. Une réponse sur le degré d'altération de chacun des niveaux du haut de la série sera donnée ultérieurement par la mesure de l'index d'oxygène (IO) ; néanmoins au vu des valeurs de COT, il apparaît que cette altération n'a pas affecté de façon uniforme le haut de la série. Une explication à ce phénomène peut être que la circulation des fluides se sera faite préférentiellement dans certains niveaux, en particulier les niveaux pauvres en MO, du fait des barrières de perméabilité que représentent les niveaux de black shale.

Tmax

Le paramètre Tmax est un indicateur de maturité de la matière organique (Espitalié *et al.*, 1985-1986). Les valeurs mesurées sur les deux séries d'échantillons sont comprises entre 396 et 430°C (les valeurs sont données dans les Tableaux I et II, Annexe II). Etant donnée la faible épaisseur de la série, une telle gamme de Tmax ne peut être attribuée à des différences de maturité de la matière organique mais plutôt à des différences de type de MO. On note qu'il existe une corrélation positive entre Tmax et index d'oxygène et en particulier que les échantillons présentant des Tmax supérieurs à 425°C sont caractérisés par des IO supérieurs à 150 mg CO₂/g COT (voir tableaux en Annexe II). Cette relation entre Tmax et IO est bien connue dans la littérature (voir revue dans Tyson, 1995). Ces échantillons mis à part, les faibles valeurs de Tmax observées indiquent que la matière organique est immature. Ceci est cohérent avec les données géologiques qui indiquent que cette série a été enfouie sous 200 m de sédiments au maximum (Besnozov *et al.*, 1978).

Index d'hydrogène

Les valeurs de l'index d'hydrogène (IH) sont comprises entre 25 et 700 mg HC/g COT, tant pour les échantillons récoltés en 1995 que ceux de 1999 (Figure II.1b). Les IH sont très bien corrélés au COT, les valeurs les plus élevées s'observant dans les niveaux les plus enrichis en matière organique (Figure II.2). Le découpage de la série en deux parties, visible d'après les valeurs de COT, est cependant moins net lorsque l'on se base sur l'IH. Tout comme pour le COT, une grande diminution d'IH est notée pour le niveau *f base* entre les échantillons récoltés en 1995 et en 1999 (284 contre 663 mg HC/g COT). Une diminution de l'IH est également observée pour le niveau *f top* mais elle est de plus faible intensité.

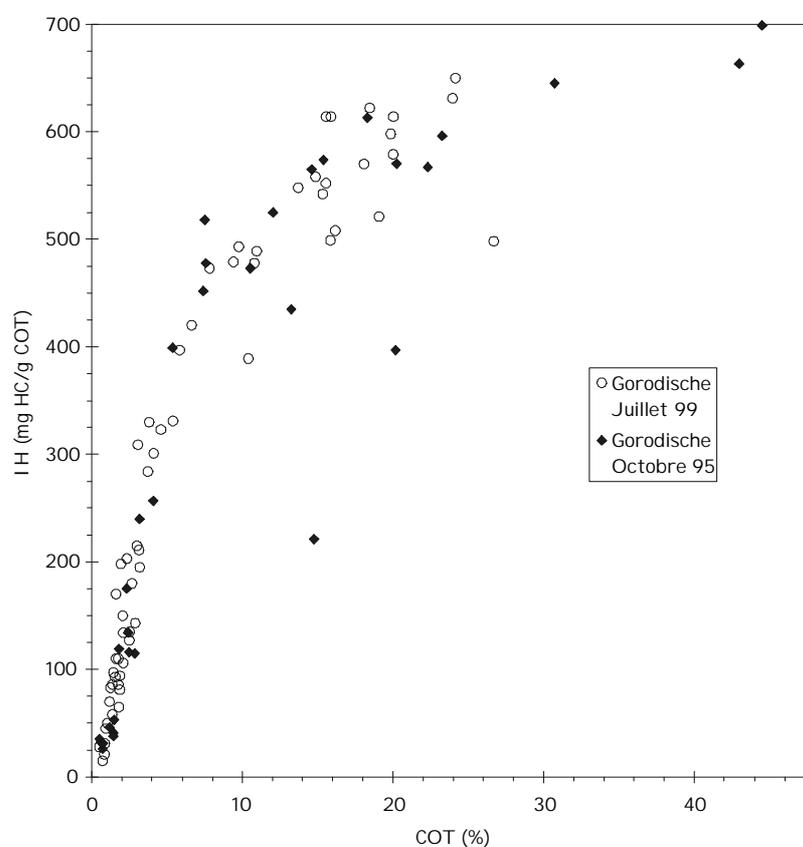


Figure II.2 : Corrélation entre IH et COT des échantillons de Gorodische.

La corrélation positive entre IH et COT visible sur la Figure II.2, a précédemment été observée dans de nombreuses formations marines, par exemple la formation de Kimmeridge Clay (Pradier et Bertrand, 1992 ; Huc *et al.*, 1992), la formation de Oxford Clay (Kenig *et al.*, 1994), la formation de Whitby Mudstone (Toarcien, GB, Sælen *et al.*, 1996), ou encore les sédiments de la marge omanaise (Lallier-Vergès *et al.*, 1993a). Cette corrélation témoigne généralement d'un mélange entre deux pôles de matière organique : l'un de MO peu aliphatique, donc de faible IH, qui domine dans les échantillons de faible COT et l'autre d'une MO plus aliphatique, présentant de forts IH, qui domine dans les échantillons

enrichis en matière organique. On peut voir sur la Figure II.2 que trois échantillons sortent de la corrélation observée entre IH et COT. Ceux-ci sont les échantillons *n base* et *l middle* récoltés en 1995 et *k base* récolté en 1999. Cette position hors de la courbe de corrélation, avec de forts COT mais de faibles IH, pourrait marquer une contribution importante de MO peu aliphatique (terrestre par exemple) dans ces trois échantillons. Une altération de la MO est également susceptible d'expliquer ces valeurs. En effet, ces trois échantillons appartiennent à la partie supérieure de la série qui, comme nous l'avons vu, montre des traces d'altération météoritique. La mesure de l'IO ainsi que les observations palynologiques nous permettront de répondre à cette question.

Index d'oxygène

Les valeurs de l'index d'oxygène ont été déterminées par analyse au Rock-Eval 6, à l'Université d'Orléans, sur les échantillons récoltés en 1995, ainsi que sur 6 échantillons récoltés en 1999. Les valeurs obtenues sont comprises entre 32 et 423 mg CO₂/g COT. Ces valeurs apparaissent assez élevées par rapport aux valeurs couramment observées pour des sédiments dans la littérature ; ceci est en partie dû au fait que l'IO obtenu au Rock-Eval 6 est supérieur à celui obtenu au Rock-Eval 2 (D. Kérvavis, communication personnelle). La série apparaît nettement divisée en deux parties. Du niveau *a* à la base du niveau *j*, les valeurs sont globalement basses, comprises entre 32 et 136 mg CO₂/g COT. Du niveau *j* au niveau *n*, les IO sont très élevés et présentent des valeurs comprises entre 63 et 423 mg CO₂/g COT. Les valeurs d'IO mesurées sur les 6 échantillons récoltés en 1999 pour les niveaux *e 62-64*, *f base*, *f top*, *g base*, *g top* et *h base*, sont proches de celles déterminées sur les échantillons de 1995. L'IO est cependant très légèrement supérieur pour le niveau *f base* (46 contre 32 mg CO₂/g COT).

L'index d'hydrogène et l'index d'oxygène sont considérés comme représentatifs des rapports atomiques H/C et O/C de la matière organique, respectivement, ce qui permet de la caractériser en terme de source ou d'état de préservation (Espitalié *et al.*, 1977, 1985-1986). Cependant contrairement à l'index d'hydrogène, l'index d'oxygène a été longtemps considéré comme peu significatif du fait de problèmes analytiques propres au Rock-Eval, en particulier dans le cas d'échantillons carbonatés (Katz, 1983 ; Peters, 1986). Le Rock-Eval 6 permet cependant une meilleure discrimination du signal provenant de la matière organique d'une part et des carbonates d'autre part. Ces analyses sont donc considérées comme fiables. Les échantillons ont été replacés dans un diagramme de van Krevelen modifié. Sur ce diagramme, les échantillons se distribuent en deux groupes (Figure II.3). Le premier groupe correspond aux échantillons de la partie inférieure de la série, des niveaux *a+0,08* à *j base*. Ils se répartissent selon un tracé qui va pratiquement du Type I au Type III. Le deuxième groupe correspond aux échantillons du haut de la série, à partir du niveau *j top*. Ils suivent un tracé parallèle au premier groupe, allant du Type II au Type III, mais déplacé vers de fortes valeurs d'IO. Les fortes valeurs d'IO sont indicatrices d'une oxydation de la matière organique (Tissot et Welte, 1978 ; Espitalié *et al.*, 1985-1986), ce qui confirme que le haut de la série a subi une altération. Cette représentation dans le diagramme de van Krevelen nous

permet cependant de préciser que l'altération ne semble affecter la matière organique qu'à partir du niveau *j top*, et non pas avant (*h top*), comme semblaient l'indiquer les observations de lame mince. On note que cette altération concerne des niveaux pourtant très enrichis en matière organique et présentant des valeurs d'IH relativement fortes tels que les niveaux *k base*, *l base* et *l middle*. Cette observation nous indique également que la position des échantillons *n base*, *l middle* et *k base* en dehors de la corrélation IH-COT (Figure II.2) est bien due à l'altération météoritique.

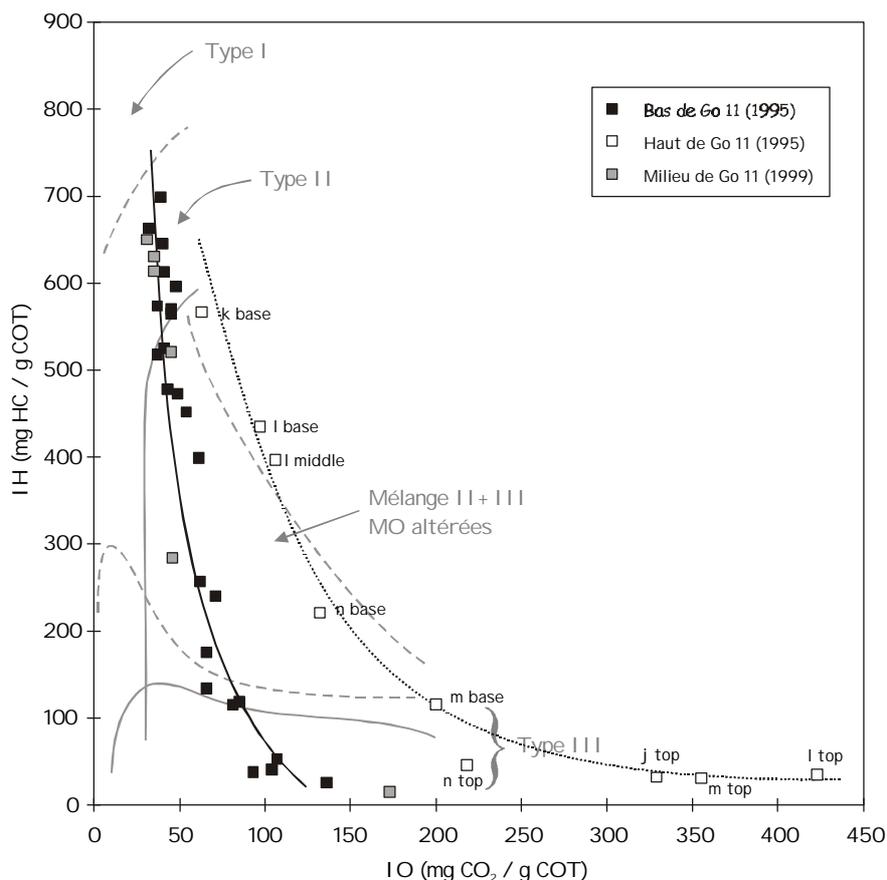


Figure II.3 : Répartition des échantillons de Gorodische dans un diagramme de van Krevelen modifié. Échantillons du milieu de Go 11 : Go 11 e 62-64, Go 11 f base, Go 11 f top, Go 11 g base, Go 11 g top et Go 11 h base, récoltés en 1999.

En accord avec la corrélation positive entre IH et COT décrite précédemment, la corrélation négative globale entre IH et IO que l'on observe, indique le mélange entre deux pôles de MO. Le premier pôle, qui prédomine dans les niveaux les plus enrichis en MO, est aliphatique et pauvre en oxygène, et probablement d'origine phytoplanctonique (Type II). Le deuxième pôle, qui prédomine dans les niveaux les plus appauvris en MO est peu aliphatique et enrichi en oxygène (Type III). Il peut correspondre soit à la MO d'origine continentale soit à une MO planctonique fortement dégradée. Des précisions sur ces pôles de MO pourront être obtenues à partir des observations palynologiques et de la géochimie.

Les 6 échantillons récoltés en 1999 se situent, dans le diagramme de van Krevelen modifié, avec les échantillons du premier groupe. Nous pouvons donc considérer que ce n'est pas une oxydation de la matière organique, précoce ou tardive, qui a conduit à la diminution des valeurs d'IH et de COT des niveaux *f base* et *f top* récoltés en 1999. Ceci indiquerait plutôt une hétérogénéité du dépôt.

II.2.1.2. Paramètres inorganiques

Teneur en carbonates

Les teneurs en carbonates mesurées par manocalcimétrie sur les deux séries d'échantillons (récoltées en 1995 et en 1999) sont comprises entre 0 et 46 % (Figure II.4a). Les deux courbes obtenues apparaissent assez différentes ; ceci peut en partie s'expliquer par les pas d'échantillonnage différents entre les deux séries. Les teneurs en CaCO₃ sont en effet hautement variables à courte échelle comme le montrent par exemple les variations dans le niveau *a*.

La courbe obtenue sur les échantillons récoltés en 1995 débute avec une valeur élevée de 43 % qui diminue très rapidement dans le premier black shale (*aBS base* et *aBS middle*). Dès le sommet de ce black shale, la valeur est à nouveau élevée puis elle diminue progressivement jusqu'à 10 % dans le second black shale (*b base*). Des niveaux *b top* à *d base*, les valeurs sont à nouveau élevées (entre 27 et 35 %). Le niveau *d top* montre à nouveau une faible valeur (17 %). Les valeurs sont élevées dans le niveau *e* (entre 32 et 44 %) et diminuent fortement à quelques % dans le niveau *f*. A partir du niveau *g* les teneurs en carbonates vont remonter progressivement jusqu'au niveau *j top* où elles atteignent 33 %. Du niveau *k base* au niveau *n top*, les valeurs restent assez basses, atteignant au maximum 13 % dans le niveau *m base*, celles-ci étant nulles dans le dernier niveau (*n*). Ces faibles teneurs en carbonates observées dans la partie sommitale de la série peuvent être reliées à l'altération ; Littke *et al.* (1991a) ont en effet montré dans des black shales toarciens qu'en plus d'une diminution de la teneur en MO, l'altération superficielle tend à diminuer la teneur en carbonates et augmenter la proportion relative de silicates.

La courbe obtenue sur les échantillons récoltés en 1999 débute de façon similaire à celle obtenue en 1995, avec une forte diminution des teneurs en CaCO₃ dans le premier black shale, puis une augmentation au sommet de ce black shale. Les valeurs oscillent ensuite fortement avec une tendance à l'augmentation pour atteindre un maximum de 36 % dans le black shale du niveau *c*. Les valeurs chutent à 21 % au sommet de ce black shale puis réaugmentent pour atteindre un maximum de 42 % vers le haut du niveau *d*. Les valeurs atteignent un minimum de 21 % dans le black shale du niveau *e* puis augmentent fortement pour atteindre un maximum de 46 % au sommet du niveau *e*. Du niveau *f* au niveau *g base*, les valeurs vont diminuer progressivement pour atteindre 8 % dans *g top*, puis réaugmenter de façon irrégulière jusqu'au niveau *j*. La dernière mesure de cette série indique une très faible teneur en carbonates dans le black shale du niveau *k* (3 %).

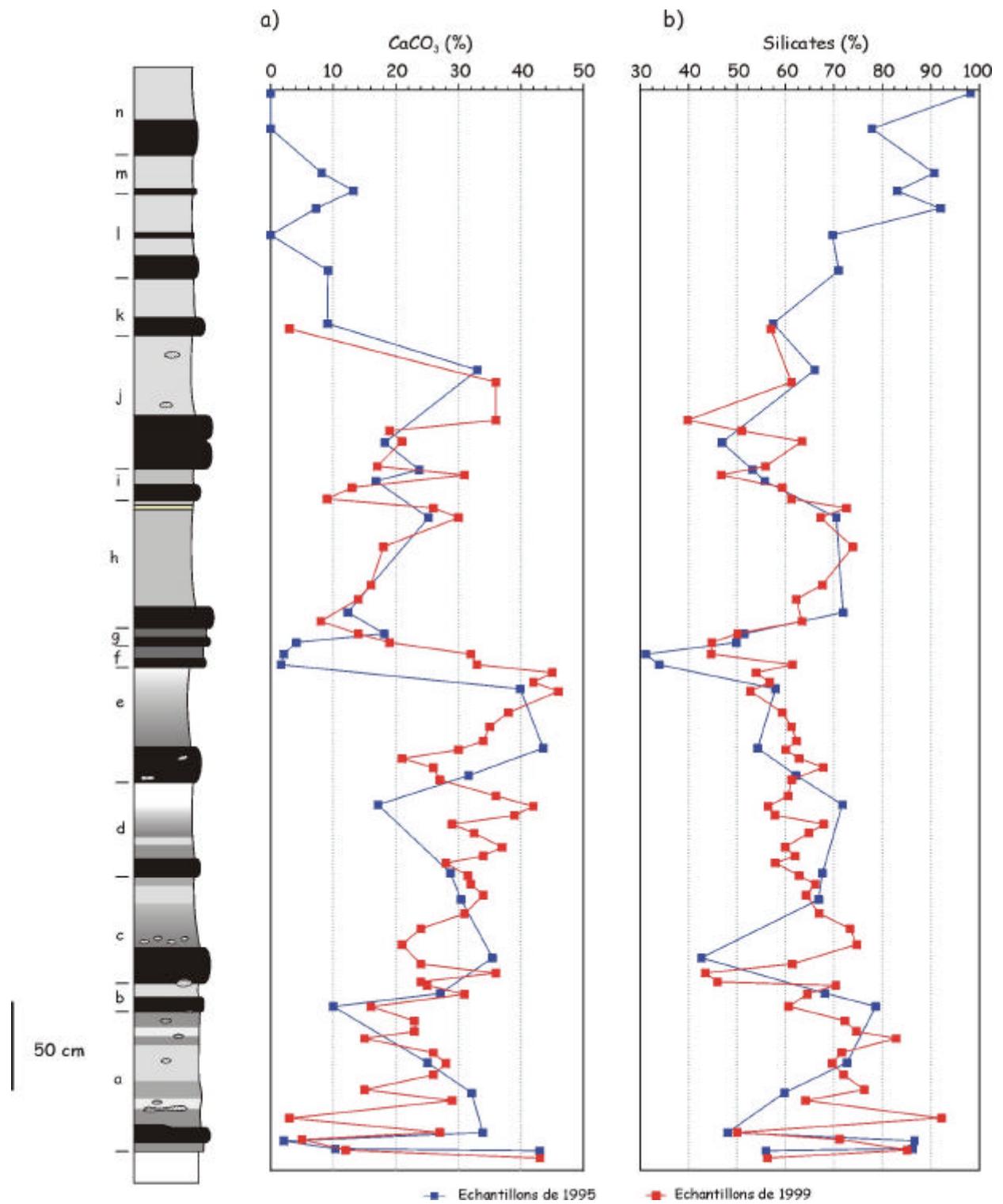


Figure II.4 : Variations de la teneur en carbonates (a) et en silicates (b) le long de formation riche en MO de Gorodische.

A grande échelle, les deux courbes montrent des tendances similaires : augmentation globale des teneurs du niveau *a* au niveau *e*, diminution dans les niveaux *f* et *g* puis à nouveau augmentation du niveau *h* au niveau *j*.

Aucune corrélation nette n'est visible entre les teneurs en carbonates et en carbone organique (Figure II.5a). Ceci indique que production organique et production carbonatée ne sont, a priori, pas liées et en particulier que les organismes à la source de la production carbonatée ne sont pas à la source de la MO.

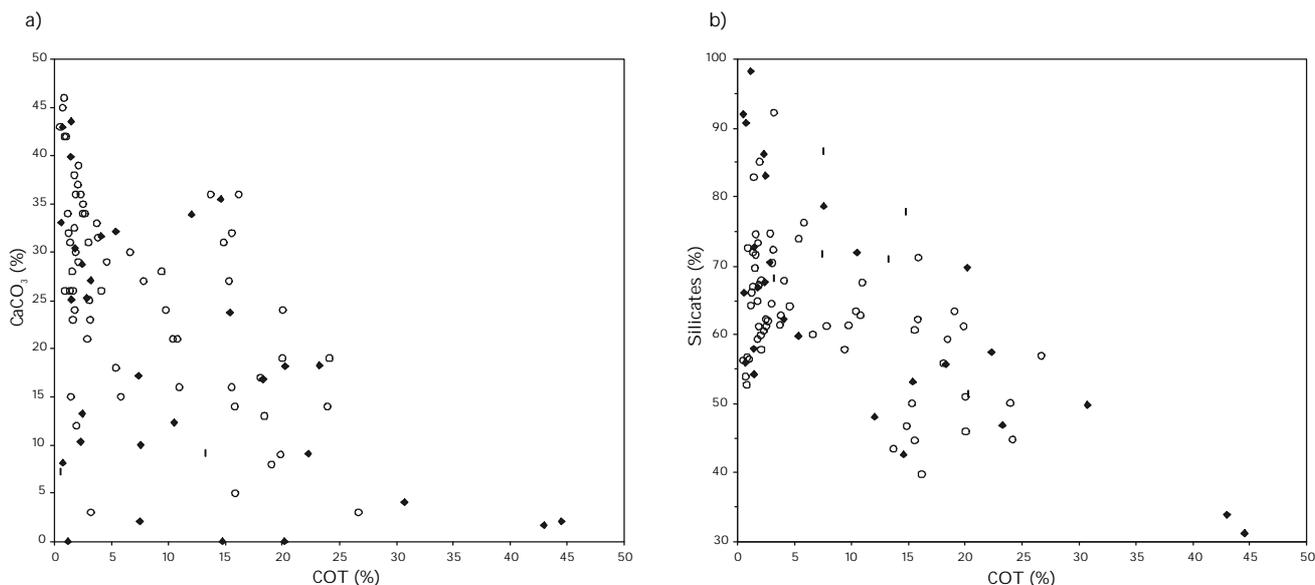


Figure II.5 : Variation des teneurs en CaCO_3 (a) et en silicates (b) en fonction du COT dans la coupe de Gorodische. Légende comme pour la Figure II.2.

Teneur en silicates

Ce paramètre appelé "teneur en silicates" est une estimation semi-quantitative issue des bilans de teneur en matière organique et teneur en carbonates. Il permet une évaluation de la teneur relative en minéraux non carbonatés, c'est à dire silicates, pyrite et oxydes, dans l'échantillon et est calculé comme suit, en considérant que le pourcentage massique de la MO est égal à $1,5 \times \text{COT}$ (Durand, 1980 ; valeur également vérifiée par analyse élémentaire des kérogènes, voir § II.3.2.3):

$$\text{Teneur en silicates (\%)} = 100 - 1,5 \times \text{COT (\%)} - \text{CaCO}_3 (\%)$$

Les "teneurs en silicates" obtenues pour les deux séries d'échantillons sont comprises entre 31 et 98 % (Figure II.4.b). Les courbes de variations obtenues sont légèrement différentes mais montrent des évolutions similaires. Trois parties peuvent être distinguées dans les courbes de variation des "teneurs en silicates". La première partie, du niveau *a* au black shale du niveau *c* montre des oscillations de forte intensité autour de 70 % avec deux points bas, un au sommet du black shale du niveau *a* à 50 % et un

dans le black shale du niveau *c* autour de 45 %. La deuxième partie s'étend des marnes du niveau *c* au niveau *g*. Les valeurs oscillent peu et diminuent progressivement de 75 à 45 % (31 % dans les échantillons récoltés en 1995). Le niveau *h* montre des valeurs à nouveau élevées, autour de 70 %, qui diminuent ensuite en oscillant pour atteindre un minimum autour de 40 % (46 % dans les échantillons récoltés en 1995) dans le niveau *j base*. A partir du niveau *j*, les valeurs montrent une augmentation progressive jusqu'au sommet de la série, pour atteindre 98 % dans le niveau *n top*. En accord avec les observations de Littke *et al.* (1991a), cette augmentation de la proportion de silicates est à relier à la diminution des carbonates et peut être un effet de l'altération du haut de la série.

Les échantillons récoltés en 1995 montrent une légère corrélation négative entre COT et teneur en silicates ; néanmoins, pour les échantillons dont le COT est inférieur à 20 %, aucune relation nette n'est visible (Figure II.5b). La relation entre COT et teneur en silicates est encore moins nette pour les échantillons récoltés en 1999. Ces deux paramètres apparaissent globalement indépendants ce qui semble indiquer que le flux détritique, principalement marqué par la teneur en silicates¹, et la teneur en MO ne sont pas clairement liés. Cette observation semble assez cohérente avec les données paléogéographiques indiquant que les sources détritiques étaient relativement éloignées du site de Gorodische (Zakharov, communication personnelle ; Thierry *et al.*, 2000).

II.2.1.3. Teneur en soufre total

Le cycle du soufre est étroitement lié à celui du carbone (Berner et Raiswell, 1983 ; Raiswell et Berner, 1986) ; de ce fait, le soufre est un élément clé pour l'étude des conditions et des processus de la diagenèse de la matière organique. Une des raisons majeures de l'étroite liaison entre ces deux éléments est que la sulfato-réduction est un des processus dominants de la dégradation de la matière organique dans les sédiments marins (Jørgensen, 1982 ; Canfield, 1989). Le sulfure d'hydrogène (H₂S) produit par sulfato-réduction peut subir différentes destinées ; il est soit ré-oxydé, soit mobilisé au sein du sédiment par la formation de pyrite ou par incorporation dans la matière organique (sulfuration naturelle) (Francois, 1987). Le soufre réduit présent dans les sédiments est un témoin de la dégradation de MO par sulfato-réduction et de ce fait, les relations COT-soufre total ont été fréquemment étudiées pour caractériser des roches mères, des black shales ou des sédiments récents (par exemple Berner et Raiswell, 1983 ; Fisher et Hudson, 1987 ; Calvert et Karlin, 1991 ; Lallier-Vergès *et al.*, 1993a,b ; Vetö *et al.*, 1994). Les teneurs en soufre total ont été mesurées au LECO, à l'Université de Lille, sur les échantillons récoltés en 1995 (Tableau I, Annexe II).

¹ On verra au § II.3.2.3, que la teneur en pyrite est approximativement constante dans les échantillons, cette "teneur en silicates" est, de ce fait, bien représentative du flux silicoclastique.

Relations carbone organique-soufre total

Les teneurs en soufre total sont comprises entre 0,1 et 10,5 % et montrent une bonne corrélation avec les valeurs de carbone organique total (Figure II.6). La proportion de sulfates n'a pas été estimée ; elle est néanmoins considérée comme négligeable au vu des observations de lame mince, de plus la présence de sulfate serait principalement liée à l'altération de pyrite, de ce fait la teneur en soufre total est considérée représenter le soufre réduit (pyrite et soufre organique). Dans le diagramme S_{tot} versus COT (Figure II.6), les échantillons de Gorodische se situent principalement sous la droite des sédiments dits "marins normaux", ou droite des sédiments marins oxygénés récents passant par l'origine et correspondant à un rapport atomique S_{tot}/C de 0,36 (Berner et Raiswell, 1983). Les échantillons de Gorodische présentent une pente inférieure à celle des sédiments "marins normaux", avec un rapport moyen S_{tot}/C de 0,20 ; de plus, ils présentent une ordonnée à l'origine positive.

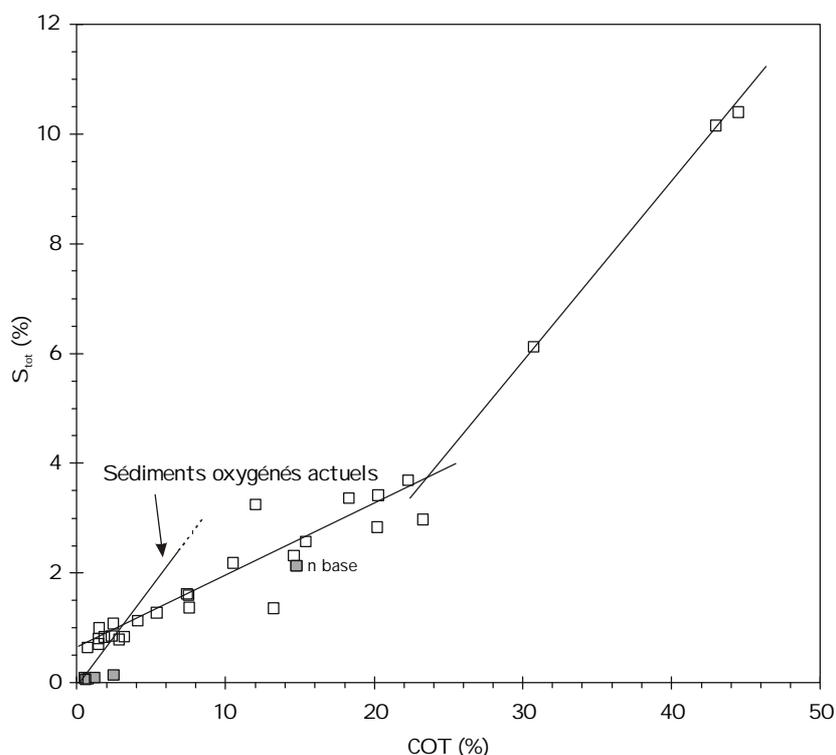


Figure II.6 : Corrélation des teneurs en COT et S_{tot} mesuré au LECO pour les échantillons de Gorodische récoltés en 1995. En gris : échantillons altérés du haut de la série, de 1 top à n top.

Par analogie avec les observations de Berner et Raiswell (1983) sur des sédiments variés, les faibles valeurs du rapport S_{tot}/C indiquent que les eaux de la plate-forme russe n'étaient pas euxiniques, ce qui est compatible avec la présence de signes d'oxygénation des eaux de fond comme les bioturbations. Des valeurs de S/C inférieures à 0,36 sont généralement observées dans des sédiments lacustres où la teneur en sulfates est insuffisante (Berner et Raiswell, 1983). La faune indique cependant

un environnement marin normal (Lord *et al.*, 1987 ; Rocher, 1998) et des mesures de teneur en magnésium et strontium dans des rostrés de bélemnites (Riboulleau *et al.*, 1998) pourraient même indiquer une salinité élevée. Une faible salinité des eaux n'est donc pas envisageable pour expliquer le faible rapport S_{tot}/COT observé sur la plate-forme russe. Une telle position apparente dans la zone des sédiments d'eau douce a été précédemment observée pour les sédiments marins de la plate-forme du delta de l'Amazone (Aller *et al.*, 1986). Dans le cas de ces sédiments, il a été montré que la réoxygénation régulière des sédiments anoxiques par la bioturbation et une certaine remobilisation du sédiment, tend à la réoxydation des sulfures dissous en sulfates. De ce fait, malgré le rôle important de la sulfato-réduction, la quantité de soufre réduit dans le sédiment est très faible (Aller *et al.*, 1986). Un processus similaire est compatible avec l'intense bioturbation du sédiment et pourrait expliquer la faible teneur en soufre réduit dans les sédiments de Gorodische.

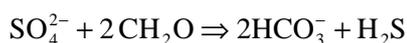
Une ordonnée à l'origine positive observée dans une corrélation S_{tot} versus COT est généralement considérée comme une marque d'euxinisme (Berner et Raiswell, 1983). Elle indique que les sédiments les plus appauvris en COT renferment plus de soufre que n'a pu en produire la dégradation anoxique de la matière organique qu'ils contiennent. Dans le cas de Gorodische, différents indices montrent que le milieu n'était pas euxinique, cependant une migration de H_2S vers le sédiment similaire à celle observée dans les sédiments euxiniques peut être envisagée. En effet, lors d'un épisode de dépôt de MO important, le H_2S produit sous le front oxic peut migrer dans le sédiment et être ainsi fixé dans des niveaux sous-jacents appauvris en MO.

Les échantillons à COT supérieur à 25 % (*f base*, *f top* et *g base*) montrent une droite de corrélation de plus grande pente que celle des autres échantillons (Figure II.6). Comparés aux autres échantillons de la série, ils apparaissent "anormalement" enrichis en soufre par rapport à leur teneur en carbone organique. Ceci indique *a priori* une fuite de H_2S moins intense dans ces niveaux. Ceci est à relier à la faible proportion de bioturbations dans ces niveaux, qui peut être expliquée par l'anoxie des eaux de fond et/ou une sédimentation organique rapide et abondante —les deux hypothèses sont envisageables du fait de la forte teneur en COT de ces niveaux.

Les échantillons du haut de la série figurés en gris sur la Figure II.6, *n base* mis à part, montrent des teneurs en soufre anormalement basses par rapport à leur teneur en carbone organique. Ces très faibles valeurs observées dans le haut de la série sont très certainement liées à l'oxydation puis au lessivage de la pyrite (Littke *et al.*, 1991a ; Petsch *et al.*, 2000). De nombreux nodules de pyrite altérée sont d'ailleurs visibles dans la partie supérieure de la série. Au lessivage de la pyrite pourrait s'ajouter la perte préférentielle du soufre contenu dans la matière organique lors de son altération. Nous verrons cependant au paragraphe II.3.2.3, que l'analyse élémentaire des kérogènes isolés indique, en accord avec les données de Petsch *et al.* (2000), que le soufre organique ne semble pas préférentiellement perdu.

Teneur en matière organique originale (COT_{OR})

A partir de la teneur en soufre réduit du sédiment, il a été proposé par différents auteurs une évaluation de la teneur en matière organique originale (COT_{OR}) (Littke *et al.*, 1991b ; Lallier-Vergès *et al.*, 1993a,b ; Vetö *et al.*, 1994). Celle-ci correspond à la somme de la teneur en matière organique résiduelle (COT) et de la teneur en matière organique dégradée par sulfato-réduction (COT_{SR}). De par la stœchiométrie de l'équation de la sulfato-réduction :



la valeur de COT_{SR} est calculée selon l'équation $COT_{SR} = S \times 0,75 \times a$, où a est un coefficient dépendant de la diffusion de H_2S hors du sédiment. Des mesures de diffusion de H_2S ont montré que dans des sédiments bioturbés, la perte pouvait aller de 25 à 90 % (Vetö *et al.*, 1994) ; elle est considérée comme inférieure à 25 % dans les sédiments non bioturbés (Vetö *et al.*, 1994). Pour une perte de 25 %, $a=1,33$ (Vetö *et al.*, 1994) ; nous avons adopté cette valeur qui est la limite des sédiments bioturbés et non bioturbés. Littke *et al.* (1991b), Lallier-Vergès *et al.* (1993a,b) et Vetö *et al.* (1994) ont utilisé le rapport COT/COT_{OR} , ou un équivalent, afin d'évaluer le rôle de la sulfato-réduction sur la teneur (COT) et la qualité (IH) de la matière organique des sédiments. Ainsi, le SRI (Sulfate Reduction Index) (Lallier-Vergès *et al.*, 1993a) est proche de l'inverse du rapport COT/COT_{OR} , et permet de mettre en évidence des variations de réactivité de la matière organique.

La Figure II.7. montre les valeurs de COT/COT_{OR} par rapport aux IH. En excluant les échantillons caractérisés par de forts IO où l'altération a diminué la teneur en soufre (en gris sur la Figure II.7), on peut noter une légère corrélation positive pour les échantillons d'IH inférieur à 300 mg HC/g COT. Pour les échantillons d'IH supérieur, la valeur de COT/COT_{OR} reste constante autour de 0,8-0,9. Les relations entre IH et COT/COT_{OR} sont liées d'une part à la nature de la MO, et donc à sa réactivité, et d'autre part à la constance ou non du flux de H_2S hors du sédiment (Vetö *et al.*, 1994). Des changements dans les proportions respectives de MO d'origine continentale et marine peuvent produire une mauvaise corrélation entre COT/COT_{OR} et IH du fait de la différence de réactivité entre les deux types de MO (Vetö *et al.*, 1994). Nous verrons cependant d'après les observations palynologiques que le rôle de la MO d'origine continentale n'est pas prédominant à Gorodische. Une mauvaise corrélation entre IH et COT/COT_{OR} peut également s'expliquer soit par une perte de H_2S qui n'est pas identique pour l'ensemble des échantillons, soit par le fait que la sulfato-réduction n'est pas le seul phénomène qui gouverne les valeurs de COT et d'IH et que d'autres processus de dégradation (dégradation oxydative, fermentation...) ont un rôle important (Vetö *et al.*, 1994). Dans le cas de Gorodische, il semble que les deux facteurs ont pu jouer : une certaine fuite de H_2S hors du sédiment est attestée par la relation $COT-S_{tot}$, cependant à l'affleurement il apparaît nettement que la bioturbation n'est pas constante et que certains niveaux sont plus bioturbés que d'autres. De ce fait, la fuite de H_2S a pu ne pas être identique pour l'ensemble des

échantillons. Concernant le rôle de la sulfato-réduction, la constance du rapport COT/COT_{OR} pour les IH supérieurs à 300 mg HC/g COT (COT supérieurs à 5 %) indique qu'une fraction approximativement constante de la MO est consommée par sulfato-réduction. Des variations d'IH sont néanmoins observées, ce qui semble indiquer que d'autres phénomènes influent sur la valeur de l'IH, *i.e.* que d'autres processus de dégradation de la MO ont pu jouer un rôle important.

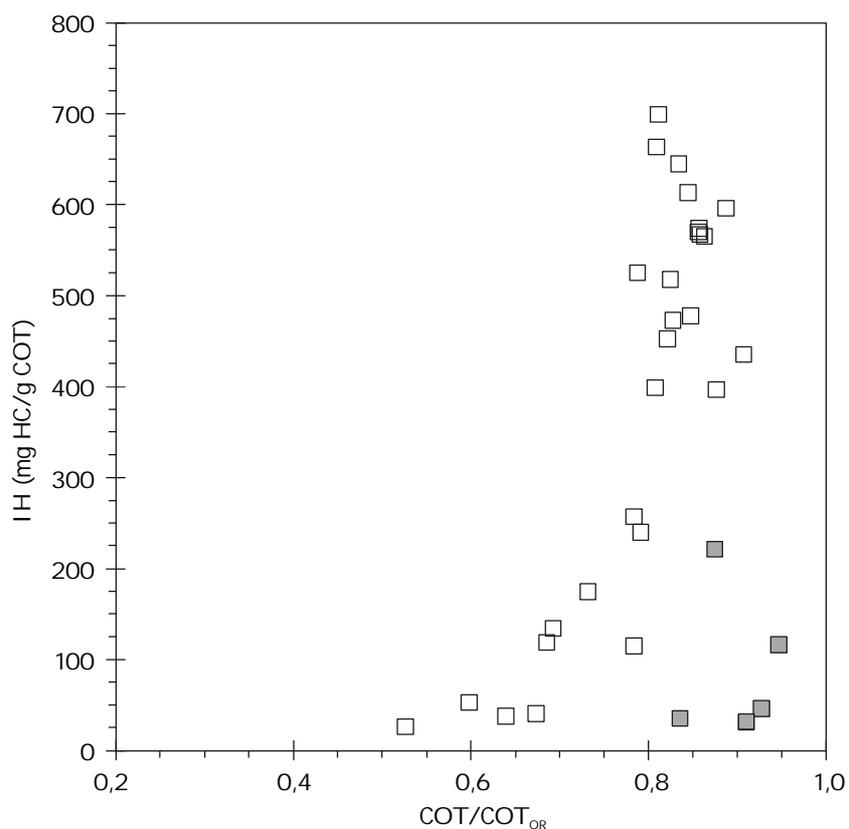


Figure II.7 : Corrélation du rapport COT/COT_{OR} et de l'IH pour les échantillons de Gorodische. En gris : échantillons altérés du haut de la série, de 1 top à n top.

II.2.2. Géochimie globale sur la coupe et la mine de Kashpir

Tous les résultats numériques sont donnés dans les Tableaux III et IV en Annexe II.

II.2.2.1. Analyse Rock-Eval

Teneur en carbone organique (COT)

Les mesures de COT effectuées sur la coupe de Kashpir montrent des valeurs comprises entre 0,6 et 31 %. Ces valeurs se distribuent logiquement par rapport à la lithologie, les valeurs supérieures à 10 % correspondant aux niveaux de black shale (Figure II.8a).

Les valeurs de COT mesurées sur les échantillons de la mine montrent des valeurs comprises entre 0,6 et 27 % (Figure II.8b). Les niveaux de couleur sombre et le niveau laminé montrent des valeurs supérieures à 10 % ; néanmoins, le niveau h, qui ne correspond pas à un niveau sombre, montre une valeur élevée de 19 %.

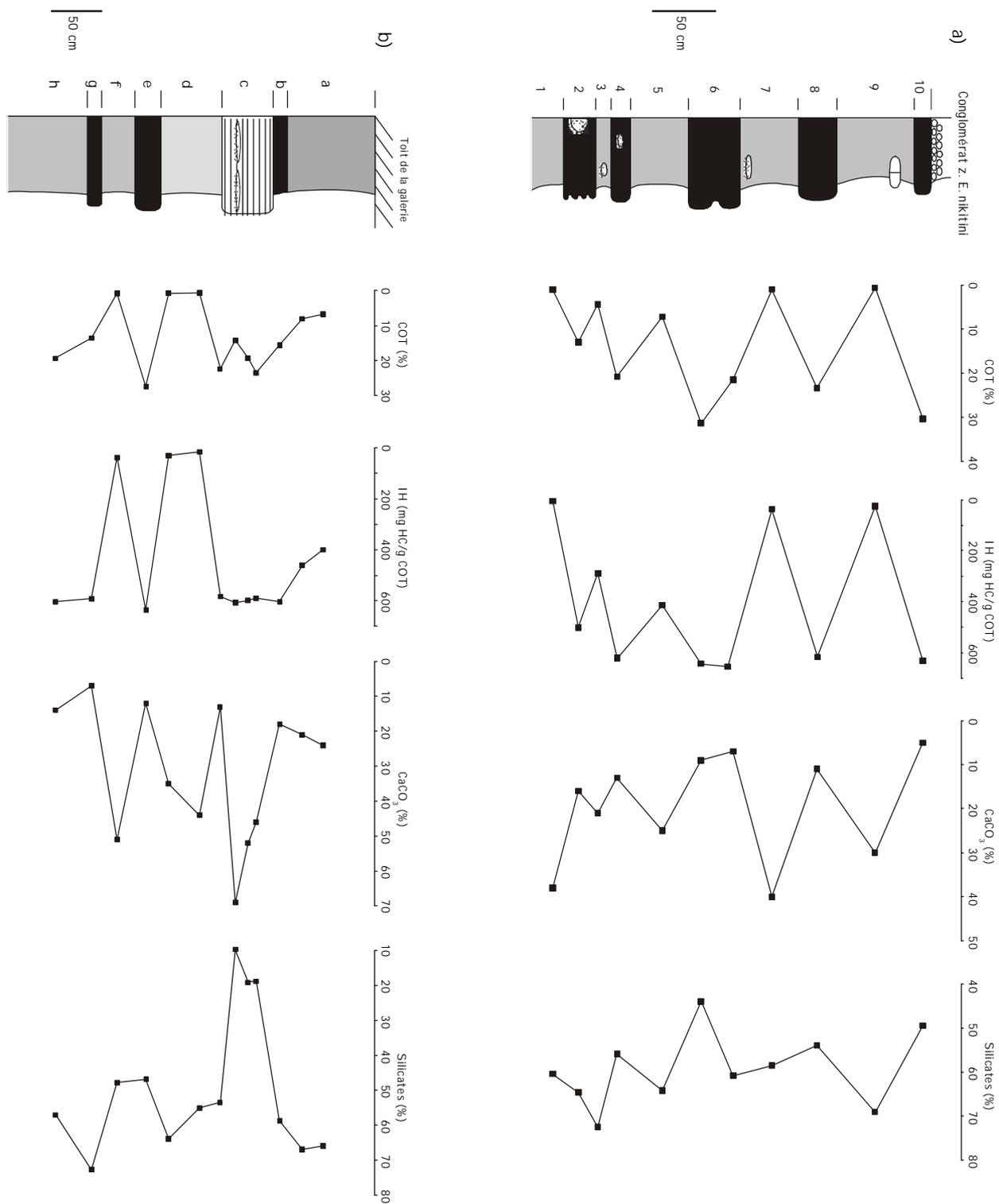
Tmax

Les valeurs de Tmax (Annexe II, Tableaux III et IV) sont comprises entre 392 et 419°C. Ces faibles valeurs indiquent que les échantillons, tant dans la mine qu'à l'affleurement, sont immatures.

Index d'hydrogène

Les valeurs d'IH obtenues sur la coupe et la mine de Kashpir sont comprises entre 4 et 650 mg HC/g COT (Figures II.8a et b). On remarque que mis à part le niveau 2 de la coupe, les niveaux à plus de 10% COT sont caractérisés par des IH supérieurs ou égaux à 590 mg HC/g COT. La relativement faible valeur d'IH du niveau 2 de la coupe et la très faible valeur du niveau 1 sont très certainement dues à la présence régulière d'eau dans ces niveaux (lors du prélèvement, le niveau 1 était dans l'eau et le niveau 2, très humide). Les valeurs maximales d'IH observées sur le site de Kashpir sont du même ordre de grandeur que celles observées à Gorodische.

Figure II.8 : Variations du COT, de l'IH et des teneurs en CaCO₃ et silicates la long de la coupe de Kashpir (a) et dans la Mine 3 (b).



Index d'oxygène

Les valeurs de l'IO obtenues sur la coupe et la mine de Kashpir sont comprises entre 26 et 214 mg CO₂/g COT (voir tableaux Annexe II). Ces valeurs sont assez faibles et indiquent que les échantillons ne sont globalement pas altérés. Les échantillons de la coupe et de la mine de Kashpir ont été replacés dans un diagramme de van Krevelen modifié (Figure II.9). Ils se répartissent selon un tracé qui va des Types II à III. On note qu'ils se placent sur le même tracé que les échantillons du bas de la coupe de Gorodische (Figure II.9). Ce regroupement des échantillons de Kashpir et de Gorodische sur le diagramme de van Krevelen modifié atteste de l'homogénéité de la formation en terme de dépôt et de diagenèse de la MO.

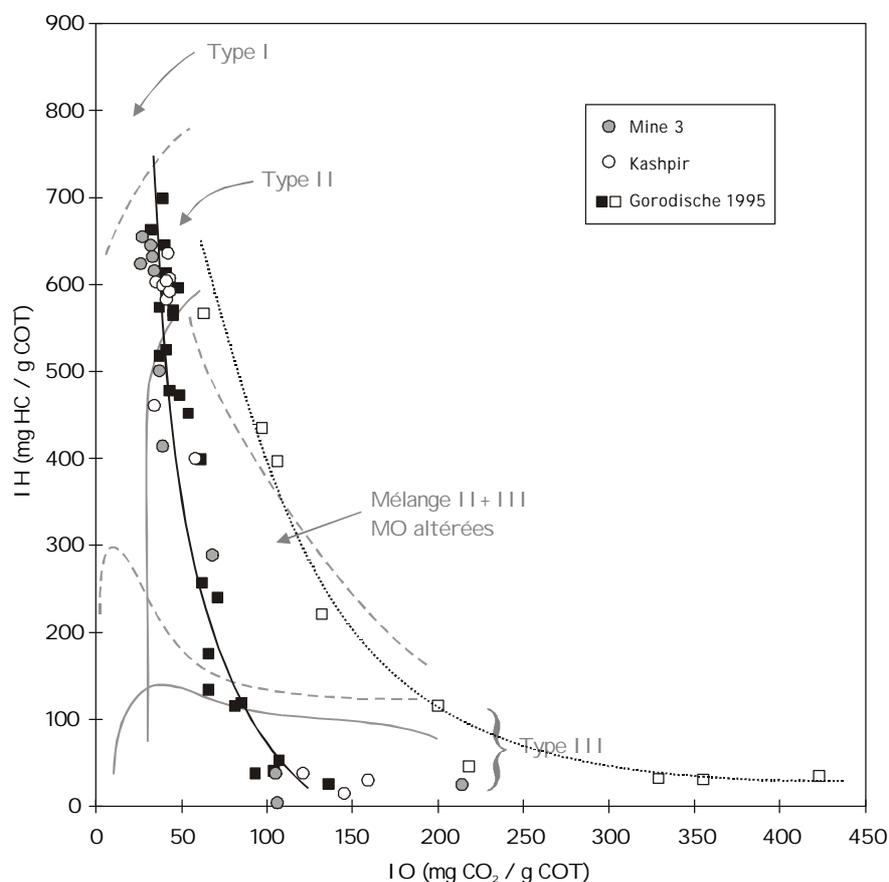


Figure II.9 : Répartition des échantillons de la coupe et la mine de Kashpir ainsi que de la coupe de Gorodische dans un diagramme de van Krevelen modifié.

II.2.2.2. Paramètres inorganiques

Teneur en carbonates

Les teneurs en CaCO_3 mesurées sur l'affleurement de Kashpir sont comprises entre 5 et 40 % (Figure II.8a). Ces teneurs sont distribuées de façon cohérente avec la lithologie, les valeurs inférieures à 10 % étant observées dans les niveaux sombres de black shale. Les teneurs mesurées dans la mine de Kashpir sont comprises entre 5 et 69 % (Figure II.8b). La valeur la plus élevée s'observe dans le niveau laminé dolomitique, cependant de fortes valeurs s'observent également dans les niveaux d et f.

Le niveau laminé dolomitique de la mine mis à part, une certaine corrélation négative est notée entre teneur en carbonates et COT pour les échantillons du site de Kashpir (Figure II.10a). Aucune corrélation n'était observée à Gorodische.

Teneur en silicates

Les teneurs en silicates calculées pour l'affleurement et la mine de Kashpir sont comprises entre 13 et 75 % (Figures II.8a et b). Les plus faibles valeurs (≤ 20 %) sont obtenues pour le niveau dolomitique laminé ; les autres niveaux montrent des valeurs assez homogènes supérieures à 50 %. Le niveau dolomitique mis à part, une légère corrélation négative est observée entre COT et teneur en silicates (Figure II.10b).

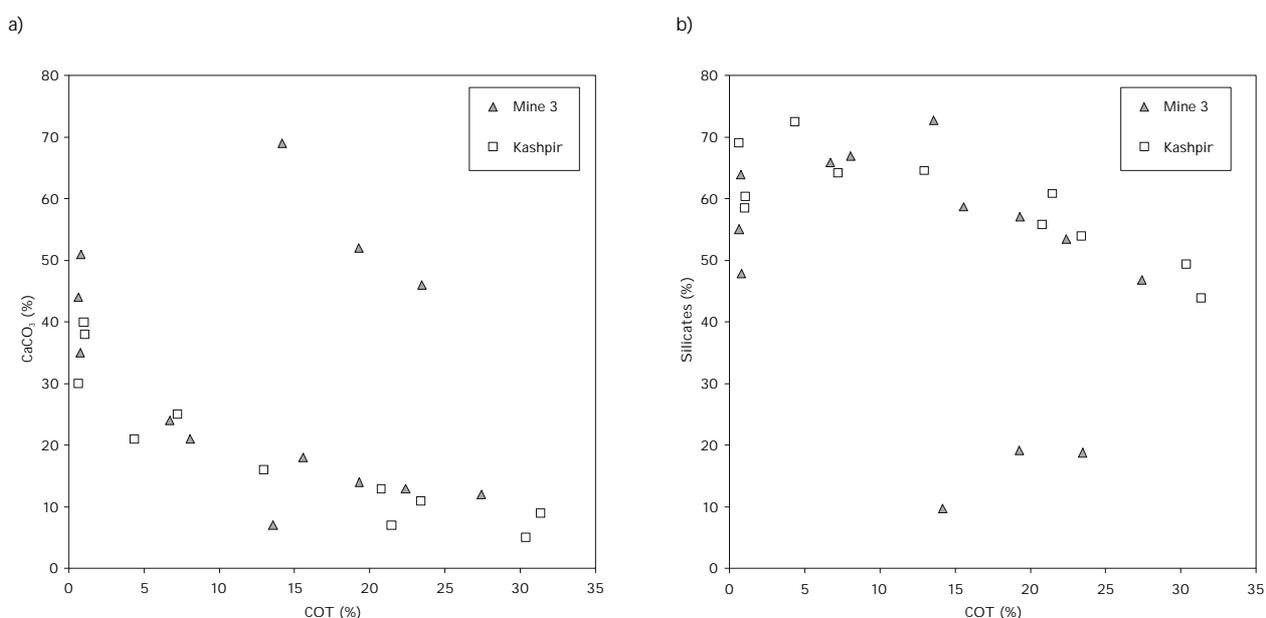


Figure II.10 : Variation des teneurs en CaCO_3 (a) et en silicates (b) en fonction du COT dans la coupe et la mine de Kashpir.

II.2.3. Etude détaillée du niveau laminé de la mine de Kashpir

Le niveau laminé de la mine de Kashpir a été soumis une étude détaillée de la variabilité de la matière organique au sein des lamines. Cette étude avait pour but d'une part de vérifier la représentativité de l'échantillonnage, d'autre part de vérifier quel est le degré de relation entre le niveau laminé de la mine de Kashpir et les niveaux les plus enrichis en MO de la coupe de Gorodische. En effet, observé en lame mince, ce niveau rappelle, de par l'abondance des lentilles orangées de MO, les niveaux *f base*, *f top* ou *l middle* de la coupe de Gorodische.

Un échantillon du niveau laminé de 3 cm d'épaisseur a été subdivisé en 12 feuillets. Chacun de ces feuillets représente entre trois et une dizaine "d'alternances" dolomite-MO (Figure II.11a). La teneur en CaCO_3 et COT ainsi que l'IH et l'IO ont été mesurés sur chacun des feuillets puis les mêmes mesures, ainsi que la teneur en soufre total, ont été effectuées après décarbonatation à l'acide chlorhydrique à chaud (Figure II.11). Les résultats détaillés sont donnés dans le Tableau V en Annexe II.

Roche brute

Les teneurs en carbone organique et en carbonates mesurées sur la roche brute sont comprises entre 13 et 35 % et 15 et 70 %, respectivement (Figure II.11b et c). Les deux paramètres montrent une nette corrélation négative, ce qui tend à confirmer les observations de lame minces (Planche II-2 f) indiquant que la MO est diluée par les nodules de dolomite. L'évolution des deux paramètres est bien corrélée à la couleur de l'échantillon, les teneurs en carbonates les plus élevées s'observant dans les feuillets beiges, et les plus fortes teneurs en COT dans les feuillets sombres.

Les valeurs d'IH obtenues sur la roche brute sont relativement constantes, variant entre 673 et 740 mg HC/g COT (Figure II.11d). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les niveaux *f base* et *f top* de Gorodische. Les valeurs de l'IO, données en Annexe II, sont très stables entre 26 et 32 mg CO_2 /g COT.

Roche décarbonatée

Après décarbonatation, les échantillons montrent des valeurs d'IH comprises entre 690 et 787 mg HC/g COT. Ces valeurs restent très stables le long de la section étudiée et sont très légèrement supérieures à celles de la roche brute (736 contre 708 mg HC/g COT de moyenne, Figure II.11d). Les valeurs d'IO sont très proches de celles mesurées sur roche brute et sont comprises entre 24 et 31 mg CO_2 /g COT. La teneur en soufre total mesurée sur la roche décarbonatée varie de 7,1 à 9,9 % et avec une moyenne de 8,4 %. Un peu de pyrite a été observée dans ces échantillons mais, l'analyse élémentaire du fer n'ayant pas été effectuée, et il est difficile de savoir dans quelle proportion ce soufre est sous forme de pyrite ou de soufre organique. Le rapport atomique $S_{\text{tot}}/\text{COT}$ dans les échantillons décarbonatés est

cependant relativement constant entre 0,050 et 0,074 (Figure II.11e). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles observées dans les niveaux *f* et *g* de Gorodische.

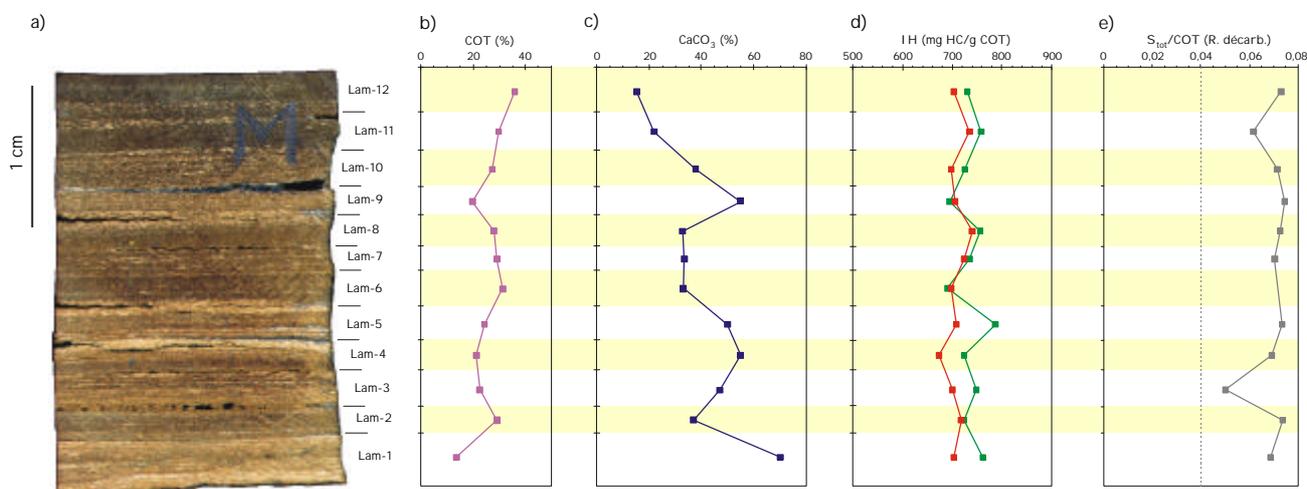


Figure II.11 : Variations fines du COT (b), de la teneur en CaCO₃ (c), de l'IH de la roche brute —en rouge— et de la roche décarbonatée —en vert— (d) et du rapport S_{10t}/COT (e) dans le niveau laminé de la mine de Kashpir.

Conclusion

Le but de cette étude détaillée était de déterminer dans quelle mesure (i) un échantillon de quelques centimètres cubes peut être considéré comme représentatif d'un niveau de plusieurs centimètres d'épaisseur et (ii) l'échantillon laminé de la mine de Kashpir peut être considéré comme équivalent des niveaux les plus riches en MO de la coupe de Gorodische. La grande stabilité des paramètres mesurés tant sur la roche brute que sur la roche décarbonatée confirme la grande homogénéité de la matière organique dans ce niveau laminé. Ceci nous permet de répondre au point (i) que les échantillons sont en effet représentatifs. Concernant le point (ii), la gamme d'IH mesurée dans l'échantillon laminé est très légèrement supérieure à celle des niveaux les plus enrichis en MO de Gorodische. Les rapports S_{10t}/COT mesurés sur roche décarbonatée sont légèrement inférieurs à Kashpir par rapport à Gorodische. Les différences observées entre le niveau laminé de la mine de Kashpir et le niveau *f* de la coupe de Gorodische sont faibles, ce qui semble indiquer une certaine similitude de la MO entre les deux niveaux. Ces observations ne permettent cependant pas de déterminer si le niveau laminé de la mine de Kashpir est un équivalent latéral du niveau *f*—ou de l'ensemble, *f*, *g* et *h base*— de la coupe de Gorodische.

II.2.4. Bilan de la comparaison de la coupe de Gorodische avec l'affleurement et la mine de Kashpir

Les valeurs de COT et d'IH obtenues dans les niveaux de black shale sur le site de Kashpir sont globalement plus élevées que celles obtenues sur la coupe de Gorodische (moyenne : 23% contre 17% COT, 612 contre 468 mg HC/g COT). Différents facteurs peuvent expliquer ces différences: la formation des schistes de la zone à *Dorsoplanites panderi* est considérée comme très stable sur une grande partie de la plate-forme russe, cependant aucun travail de corrélation de ces schistes sur leurs différents affleurements, à petite ou grande échelle, n'est actuellement accessible. Le site de Kashpir étant situé à 150 km de celui de Gorodische il est tout à fait envisageable que la richesse en MO soit différente entre les deux sites du fait d'une hétérogénéité dans la répartition de la matière organique lors du dépôt de la formation. Deux facteurs semblent néanmoins également plausibles pour expliquer la différence globale observée. Le premier est que, indépendamment des conditions de préservation de la MO qu'elle

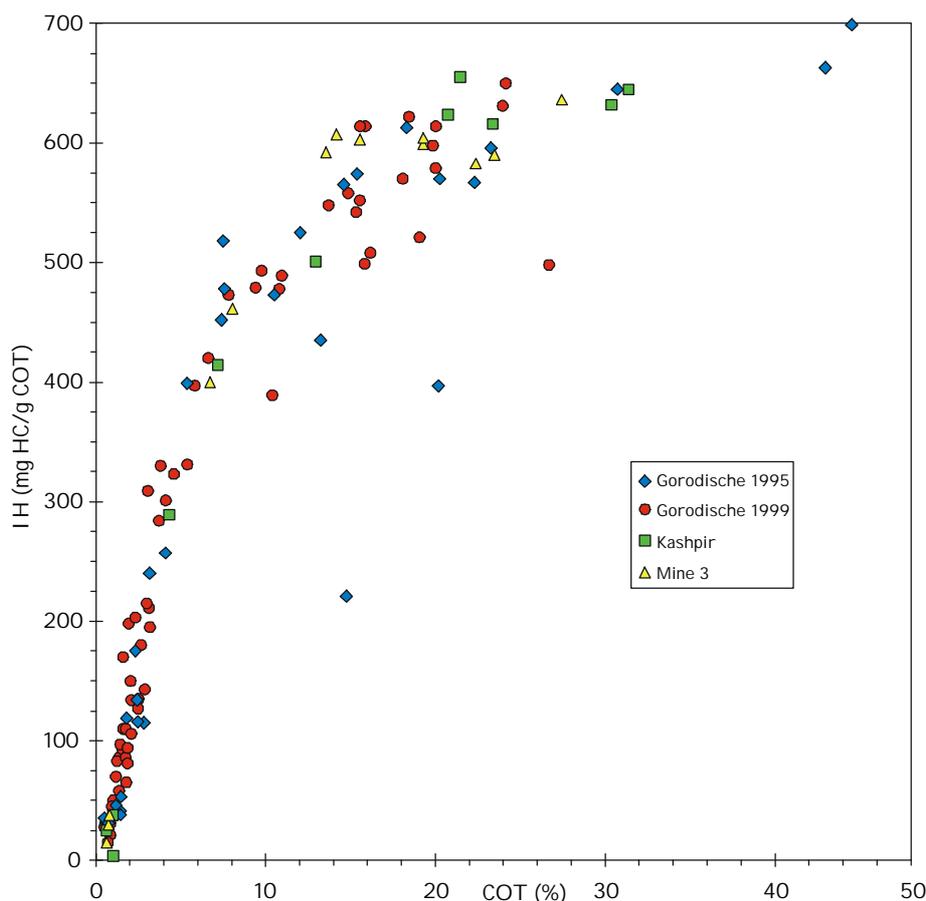


Figure II.12 : Corrélation entre IH et COT des échantillons de Gorodische, de la mine et de la coupe de Kashpir.

offre, la mine de Kashpir ne permet pas d'observer l'ensemble de la série. En particulier, nous n'accédons dans la mine qu'aux "meilleurs" niveaux de la formation. Ces niveaux qui sont exploités donnent en effet les meilleurs rendements de production lors du traitement thermique et de ce fait correspondent certainement aux niveaux de plus forts COT et IH. Le deuxième facteur est que l'affleurement de Kashpir n'expose que la partie supérieure de la formation, nettement marquée à son sommet par la présence du conglomérat de la zone à *E. nikitini*. Nous avons pu observer à Gorodische que, malgré une altération locale, la partie supérieure de la série (des niveaux *f* à *m*) présente globalement des valeurs de COT et d'IH plus élevées que la partie inférieure. Malgré l'absence de corrélation stricte entre les deux coupes, il est possible que, comme observé à Gorodische, la partie supérieure de la formation soit à grande échelle caractérisée par une plus grande richesse en MO.

Malgré le manque de corrélation de la coupe de Gorodische avec l'affleurement et la mine de Kashpir, la comparaison des données géochimiques globales (COT, IH, CaCO₃, teneur en silicates) obtenues sur ces trois coupes montre que les teneurs en COT, carbonates et silicates sont assez proches. De plus les trois sites montrent des évolutions IH-COT identiques (voir Figure II.12) ce qui semble indiquer une certaine stabilité de ces paramètres au sein de la formation, du moins à l'échelle régionale. Ces observations sont en accord avec un dépôt hémipélagique dans un bassin situé loin des sources terrigènes. Du fait de cette similitude entre les deux sites, nous considérons que les conclusions paléoenvironnementales obtenues à partir de l'étude détaillée de la coupe de Gorodische pourront être élargies à une échelle régionale.

II.3. Etude de fractions séparées sur la coupe de Gorodische

II.3.1. Cortège argileux

Cette étude à la fois qualitative et quantitative a été effectuée sur des échantillons récoltés en 1995. La quantité de matériel disponible n'étant pas toujours suffisante pour la mesure, seuls 22 échantillons de la formation riche en MO ont pu être étudiés. De plus, 7 échantillons provenant des niveaux sous-jacents (niveaux Go 9 et Go 10) ont également été analysés afin de déterminer si l'enrichissement en MO s'accompagne d'un changement dans la minéralogie des argiles. Les résultats numériques sont donnés dans le Tableau VI en Annexe II.

Les minéraux argileux identifiés sont, par ordre d'abondance décroissante, des interstratifiés illite-smectite et smectite, non distingués, (IS-smectite, 35-90 %), l'illite (10-30 %), la kaolinite (2-30 %) et la chlorite (0-5 %). De la palygorskite, non confirmée cependant par des observations en MET, semble également présente dans deux échantillons. D'autres minéraux non argileux ont également été identifiés mais non quantifiés : dans tous les échantillons, du quartz, et, seulement dans la partie supérieure du

niveau Go 11 (de *g top* à *l middle*), de l'opale CT et de la clinoptilolite. La présence de ces deux derniers minéraux sera discutée au § II.3.1.3.

II.3.1.1. Evolution verticale

La Figure II.13 montre l'évolution verticale des minéraux argileux le long de la coupe étudiée, les valeurs sont données en Annexe II.

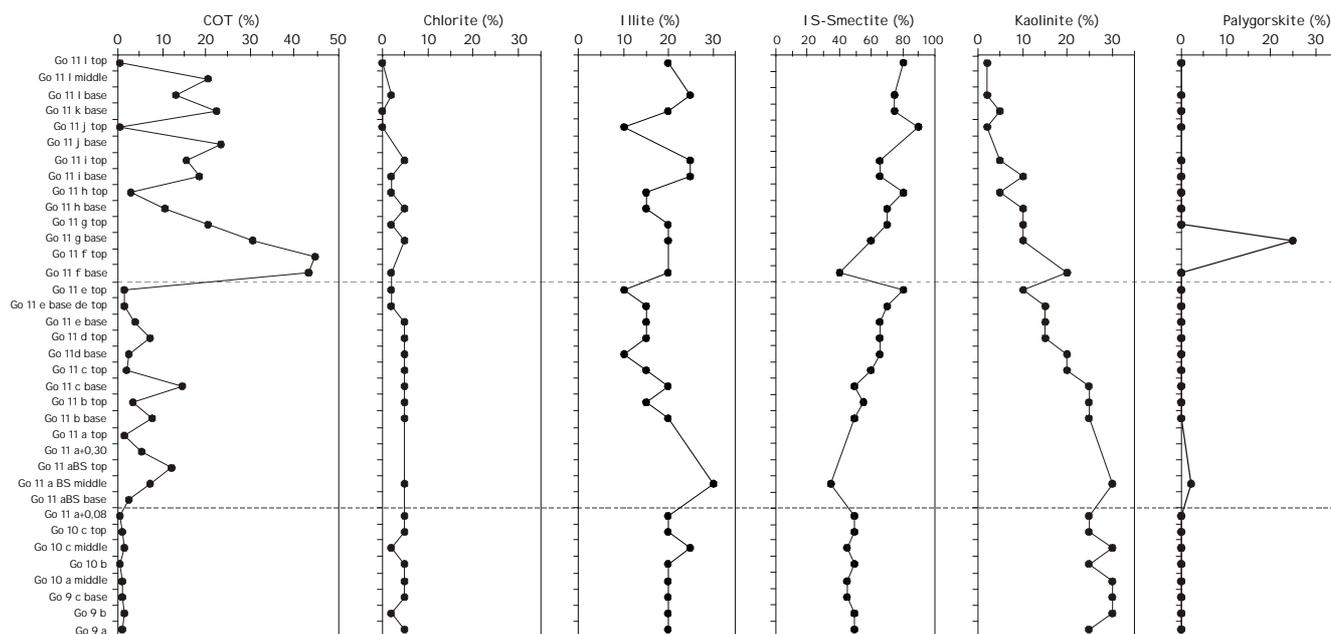


Figure II.13 : Evolution du cortège argileux le long de la coupe de Gorodische.

Globalement on note que les IS-smectite et la kaolinite montrent une évolution opposée sur l'ensemble de la série étudiée (Figure II.13). Celle-ci peut être subdivisée en trois parties. La première partie correspond aux niveaux Go 9, Go 10 et le sous-niveau Go 11 *a+0,08* : les proportions des argiles restent constantes. La seconde partie correspond à la partie inférieure du niveau Go 11, de *aBS middle* à *e top* : la chlorite reste constante, l'illite tend à diminuer, les interstratifiés IS-smectite augmentent fortement alors que la kaolinite diminue fortement. La dernière partie correspond à la partie supérieure de Go 11 de *f base* à *l middle* : la chlorite montre une légère diminution, l'illite montre de fortes variations, les interstratifiés IS-smectite débutent par une forte baisse dans le niveau *f base* puis montrent une légère tendance à l'augmentation alors que la kaolinite débute par une hausse dans le niveau *f base* puis montre une diminution constante. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Chimkyavichus (1986 ; Figure II.14) et proches de ceux obtenus par Ruffel *et al.* (in prep.) sur la coupe de Gorodische. Aucune corrélation nette n'est notée entre la constitution du cortège argileux et les teneurs en COT. De la palygorskite est observée en grande proportion dans le niveau *f base*. Ruffel *et al.* (in prep.) observent

également de la palygorskite dans le milieu du niveau Go 11 mais avec une plus grande extension verticale ; en revanche, Chimkyavichus (1986) ne fait pas mention de palygorskite.

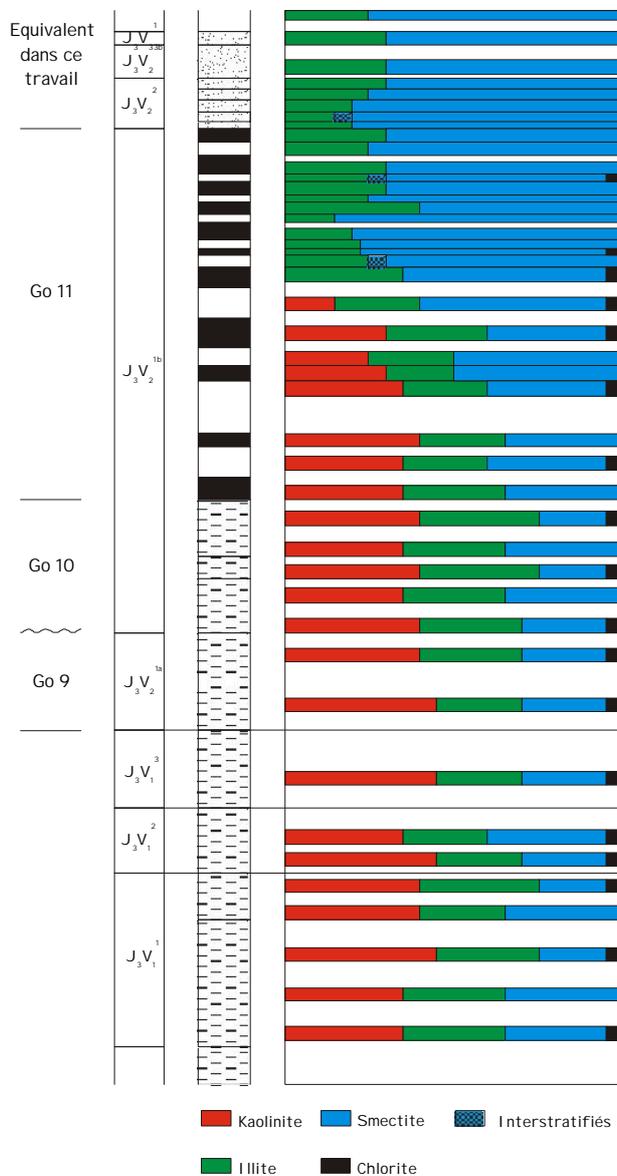


Figure II.14 : Evolution du cortège argileux le long de la coupe de Gorodische d'après Chimkyavichus (1986).

Les rapports kaolinite/illite, kaolinite/IS-smectite et IS-smectite/illite montrent également des variations indépendantes des teneurs en COT (Figure II.15). Le rapport kaolinite/IS-smectite montre une diminution constante sur l'ensemble de la section étudiée (Figure II.15a). Le rapport kaolinite/illite présente de faibles variations jusqu'au niveau *d base* puis montre une diminution régulière jusqu'au sommet de la série (Figure II.15b). Le rapport IS-smectite/illite montre des valeurs qui augmentent très légèrement dans les niveaux Go 9 et Go 10, une forte augmentation —avec une grande variabilité— dans la partie inférieure de Go 11 est observée, puis le rapport montre une grande variabilité sans tendance

nette dans la partie supérieure de Go 11 (Figure II.15c). On remarque que dans tous les cas, le sous-niveau *aBS middle* se situe en dehors de la tendance des autres échantillons. Nous n'avons aucune hypothèse pour expliquer ce comportement.

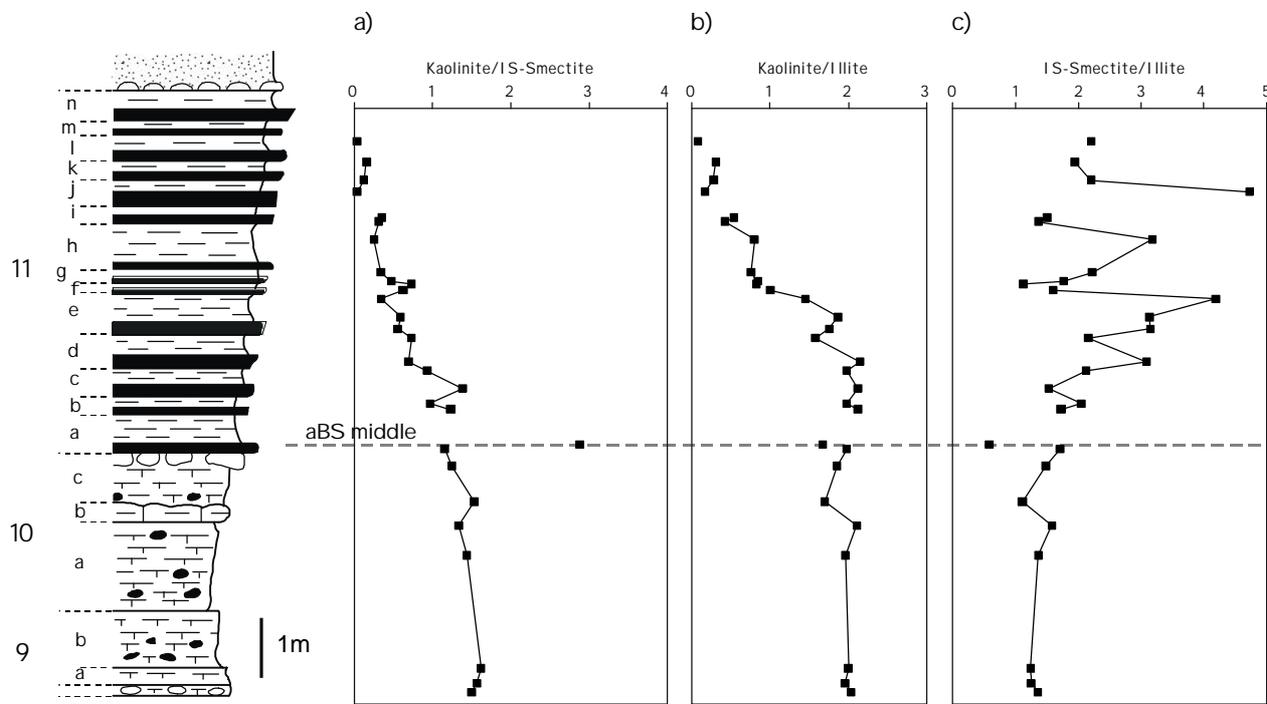


Figure II.15 : Evolution des rapports Kaolinite/IS-Smectite (a), Kaolinite/Illite (b) et IS-Smectite/Illite (c) le long de la coupe de Gorodische.

II.3.1.2. Interprétation du signal argileux

Influence diagenétique

L'interprétation de ce signal en terme d'évolution du paléoenvironnement ne peut être effectuée que si les argiles ont principalement une origine détritique et non diagenétique. En accord avec le caractère immature de la MO (faibles valeurs de T_{max} , § II.2.1.1), la présence des IS-smectites dans les échantillons atteste d'un faible enfouissement de la série (Chamley, 1989) et une modification négligeable des argiles liée à l'enfouissement est supposée. La part des influences diagenétiques sur le cortège argileux est difficile à évaluer sans techniques d'études complémentaires. Ramdani (1996) a déterminé que dans le cas des argiles de la formation de Kimmeridge Clay, la diagenèse était assez faible, de même ampleur au sein des cycles organiques et relativement indépendante de la teneur en COT. Etant

donnée la similitude des conditions de diagenèse —nature du cortège argileux et richesse en MO— entre la formation riche en MO de la plate-forme russe et la formation de Kimmeridge Clay, on peut considérer que de façon similaire, la diagenèse des argiles est faible.

Rôle du climat

La smectite et les interstratifiés IS sont généralement considérés comme marqueurs d'un climat relativement chaud, tempéré à sub-aride, où les saisons humides sont courtes ou peu intenses (Chamley, 1989). Du fait de leur taille plus petite, les smectites se déposent généralement plus loin du rivage que la kaolinite et l'illite. Les smectites et IS sont donc également des marqueurs de distalité.

Dans les sédiments actuels, l'illite et la chlorite sont principalement observées dans les zones de climat froid ou désertique (illite). Ces deux argiles marquent une érosion mécanique des continents, généralement sous des climats froids (Chamley, 1989).

La kaolinite se forme actuellement dans les sols des zones intertropicales. Elle est considérée comme un marqueur de climat chaud et humide (Chamley, 1989).

Cas de la plate-forme russe

Les IS-smectites sont parmi les argiles les plus abondantes dans les sédiments de la plate-forme russe depuis, au moins, le début du Kimméridgien (Chimkyavichus, 1986 ; Houze, 1996). Leur abondance est en accord avec l'existence d'un climat assez chaud à saison humide contrastée au Jurassique supérieur, ainsi qu'avec la position paléogéographique loin des sources terrigènes de la zone étudiée (Thierry *et al.*, 2000). La faible proportion de chlorite dans les sédiments est également en accord avec un climat hydrolysant.

La diminution de la proportion de kaolinite au profit des IS-smectites observée dans le niveau Go 11 pourrait être considérée comme un marqueur d'éloignement des sources détritiques, en accord avec l'idée que les black shales se sont déposés pendant un épisode de haut niveau marin (Sahagian *et al.*, 1996). Une tendance similaire dans le rapport kaolinite/IS-smectites est cependant observée à la limite Jurassique-Crétacé dans de nombreuses formations d'Europe de l'ouest, du Maroc et dans des forages DSDP dans l'Atlantique: cette tendance voit diminuer la proportion de la kaolinite, parfois jusqu'à la disparition, au profit de la smectite et des IS au cours du Kimméridgien ou du Tithonien. La kaolinite reste rare à absente au cours du Berriasien et ne réapparaît vraiment que vers le Valanginien (Persoz et Remane, 1976 ; Deconinck *et al.*, 1985 ; Deconinck 1987, 1993 ; Daoudi *et al.*, 1989 ; Hallam *et al.*, 1991 ; Daoudi et Deconinck, 1994). Hallam *et al.* (1991) ont interprété cette diminution de la kaolinite comme le marqueur d'un épisode climatique plus aride à la limite Jurassique-Crétacé en Europe. Les analyses de Chimkyavichus (1986) dans la partie supérieure de la coupe de Gorodische et sur la coupe de

Kashpir indiquent que sur la plate-forme russe, l'épisode sans kaolinite, débutant au Volgien moyen, se prolonge jusqu'au Ryazanien. Ruffel *et al.* (in prep) obtiennent cependant des résultats différents et signalent la réapparition de la kaolinite au Volgien supérieur. La Figure II.16 montre que cet épisode sans kaolinite est en partie contemporain de ceux observés en Europe de l'ouest, ce qui suggère une extension de l'aridité jusqu'à la plate-forme russe. Cette interprétation rejoint celle de Ruffel *et al.* (in prep) et est en accord avec la présence d'évaporites dans les régions du sud de la plate-forme (Markovskii, 1959 ; Besnozov *et al.*, 1978). Une augmentation de la salinité des eaux de la plate forme russe au Volgien est supposée d'après des analyses de Sr et Mg dans des rostrés de bélemnite (Riboulleau *et al.*, 1998) ; lié à l'isolement géographique de la plate-forme, ceci serait cohérent avec une augmentation de l'aridité du climat. Dans le cas de variations du niveau marin, il est souvent observé une évolution parallèle entre kaolinite et illite, opposée à celle de la smectite (Chamley, 1989). Pour les sédiments de la plate-forme russe, l'évolution parallèle entre kaolinite et illite ne s'observe que jusqu'au niveau Go 11 *d.* Au dessus de ce niveau, l'illite reste assez constante alors que la kaolinite diminue fortement. Ce comportement pourrait indiquer des apports provenant de l'érosion en climat aride des massifs cristallins présents au sud et le rapprochement de la ligne de rivage. En effet, la partie sud de la plate-forme russe a commencé à émerger au début du Volgien et cette émergence progresse en direction du Nord au cours du Volgien (Markovskii, 1959 ; Besnozov *et al.*, 1978). Au Volgien supérieur le site de Gorodische est très près de la ligne de rivage, comme l'atteste la présence de sédiments sableux.

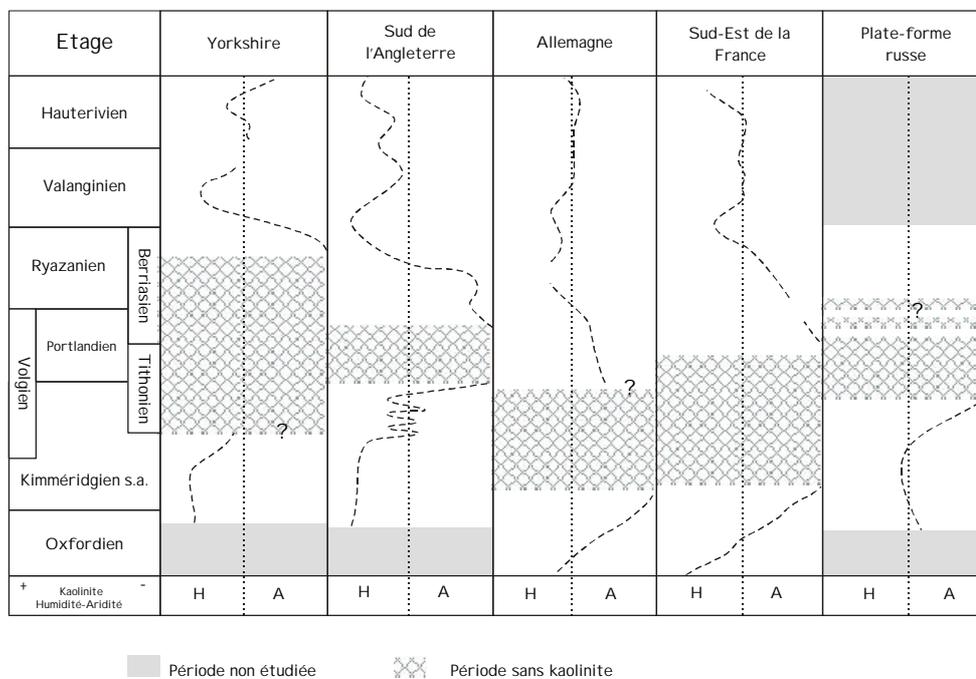


Figure II.16 : Distribution de l'épisode sans kaolinite de la limite Jurassique-Crétacé en Europe de l'Ouest (d'après Hallam *et al.*, 1991) et sur la plate-forme russe (d'après Chimkyavichus, 1986; Ruffel *et al.* in prep et ce travail).

L'absence de corrélation entre teneur en COT et proportion respective des différents minéraux argileux indique *a priori* qu'à l'échelle du cycle élémentaire black shale/marnes, il n'y a pas de variation climatique ou environnementale significative marquée par la sédimentation argileuse. Le découpage de la série en trois séquences argileuses correspondant au découpage basé sur le COT indique cependant qu'il y a bien une corrélation entre les variations paléoenvironnementales (climat, tectonique) et le dépôt de matière organique sur la plate-forme russe.

II.3.1.3. Clinoptilolite et opale CT

La clinoptilolite et l'opale CT ont été observées dans la partie supérieure de la formation riche en MO, à savoir dans les niveaux *g top*, *h base*, *h top*, *i base*, *i top*, *j top*, *k base*, *l base* et *l top*. Chimkyavichus (1986) a également observé la présence de clinoptilolite dans la partie supérieure de la formation riche en MO ainsi que dans les niveaux de sables et de grès sus-jacents, tant dans la coupe de Gorodische que dans celle de Kashpir.

La clinoptilolite est une zéolite riche en silice qui généralement se forme de façon authigène dans les sédiments marins à partir de l'évolution diagénétique de minéraux riches en silice, dans des milieux tels que les boues pélagiques ou les milieux évaporitiques. La clinoptilolite est souvent associée à l'opale CT et s'observe principalement dans des sédiments d'âge Crétacé supérieur à Paléogène, riches en smectite (voir Chamley, 1989). L'opale CT est une forme de silice amorphe, elle apparaît généralement par dissolution-reprécipitation de minéraux ou de tests d'organismes siliceux.

La présence de ces deux minéraux dans les sédiments de Gorodische pourrait traduire une évolution diagénétique précoce de silice biogène. La présence de tests de radiolaires dans ces niveaux (Vishnevskaya *et al.*, 1999) pourrait être compatible avec cette conclusion. Cependant, du fait que ces deux minéraux ne s'observent que dans la partie supérieure du niveau Go 11, il est aussi possible que leur origine soit liée à la dissolution-reprécipitation de silice provenant des niveaux de sables et de grès sus-jacents, en accord avec l'observation de nodules de calcédoine dans le niveau *h top*. La percolation des fluides aura été stoppée au niveau du black shale *f-g base* qui constitue une barrière de perméabilité, d'où la présence de ces minéraux uniquement dans la partie supérieure du niveau Go 11.

II.3.2. Etude de la MO isolée

La MO a été isolée par traitement à HCl et HF (Durand et Nicaise, 1980) pour les 28 niveaux inférieurs de la coupe de Gorodische prélevés en 1995 (niveaux *a+0,08* à *l middle*). La partie supérieure de la coupe n'a pas été étudiée du fait de l'altération des échantillons.

II.3.2.1. Observations palynologiques

L'observation en microscopie photonique des résidus d'attaque acide (observation palynologique) permet de caractériser la matière organique, en particulier en terme de sources. Un premier montage palynologique a été effectué à partir du résidu total (lames totales). Un deuxième montage a été effectué après tamisage à 10 µm du résidu. Suite à ces observations, différentes classes de particules ont pu être mises en évidence.

Eléments figurés

Parmi les éléments figurés, c'est à dire présentant une morphologie reconnaissable et "biologiquement définis", ont été observés :

- ⊗ des débris de plantes supérieures : ces particules correspondent principalement à des débris ligneux, de couleur brune à opaque, aux bords nets et présentant parfois une structure cellulaire bien préservée.
- ⊗ des spores et grains de pollens, assez rares.
- ⊗ des débris algaires : de couleur jaune pâle, ces débris, dont la structure est généralement reconnaissable, sont directement issus des parois des microalgues. Parmi les débris d'algues ont été reconnus des kystes de dinoflagellés, chorates et proximates (Planche II-3 a et b), ainsi que des algues Tasmanacées (Planche II-3 c).
- ⊗ des restes d'animaux représentés par des basales chitineuses de foraminifères (Planche II-3 d).

Matière organique amorphe

Les particules de matière organique amorphe (MOA) correspondent à des particules de forme et de texture variables, non biologiquement reconnaissables. Leur distinction se base principalement sur leur couleur et leur texture. Quatre types de MOA ont été distingués :

- ⊗ MOA grise : ces particules de couleur grise à brune présentent une texture floconneuse et des bords peu nets. Elles sont souvent associées à de petits grains de pyrite (Planche II-3 e).
- ⊗ MOA orange dite "pure" : ces particules sont translucides et présentent une couleur orange franche. Elles ont un aspect gélifié et des bords francs et peuvent inclure de petits grains de pyrite (Planche II-3 g).

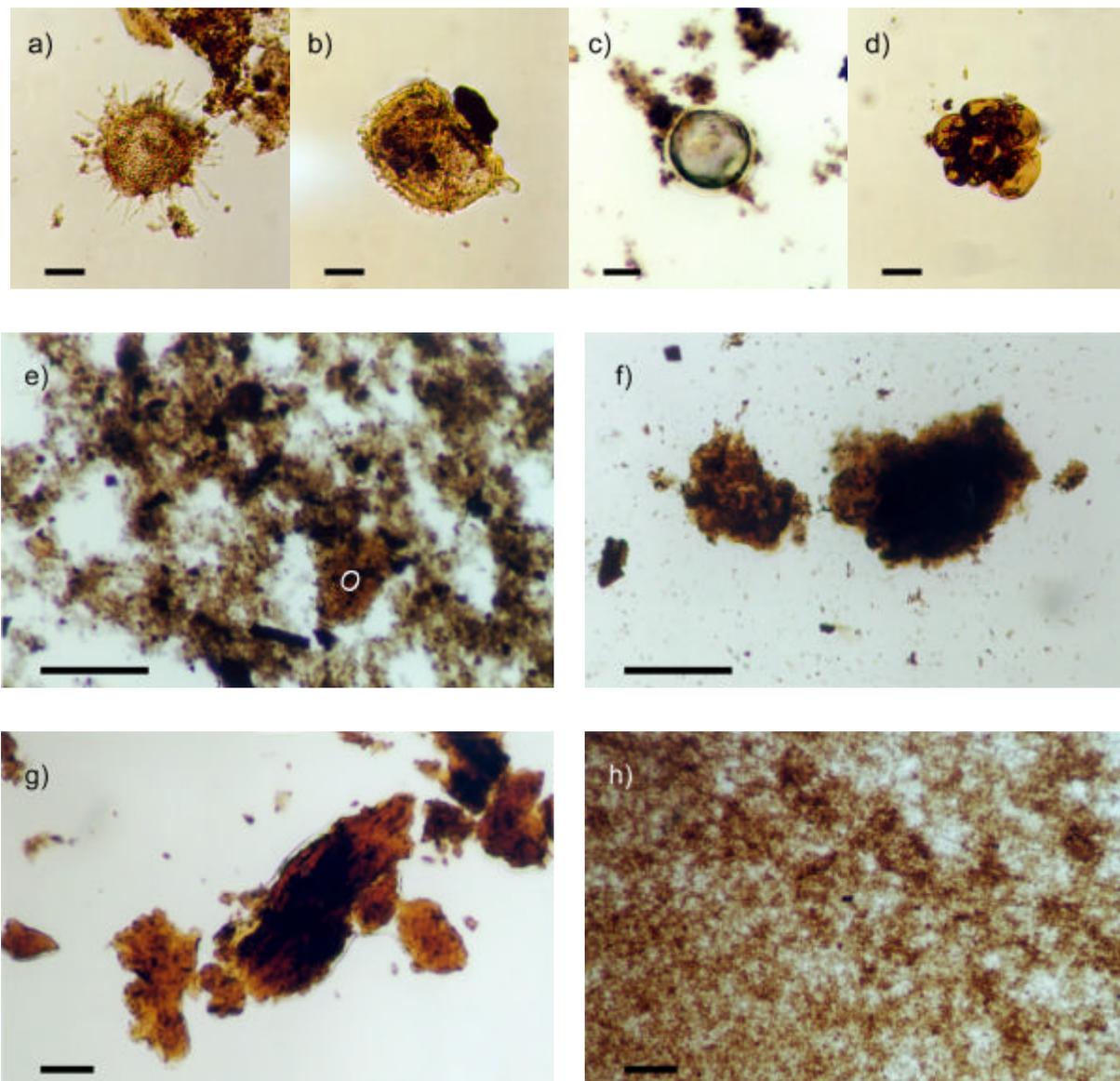


Planche II-3 : Observations palynologiques

- a) Dinoflagellé chorate (aBS base, résidu palynologique après tamisage à 10 μm). Barre d'échelle : 20 μm .
- b) Dinoflagellé proximate (a top, résidu palynologique après tamisage à 10 μm). Barre d'échelle : 20 μm .
- c) Algue Tasmanacée (d top, MO totale). Barre d'échelle : 20 μm .
- d) Basale de foraminifère (aBS base, résidu palynologique après tamisage à 10 μm). Barre d'échelle : 20 μm .
- e) Particules de MOA grise (aBS base). O : particule de MOA orangée. Barre d'échelle : 50 μm .
- f) Particules de MOA orange hétérogène (h base). Barre d'échelle : 50 μm .
- g) Particules de MOA orange pure (f base). Barre d'échelle : 50 μm .
- h) MOA brune (j top). Barre d'échelle : 50 μm .

- ⊗ MOA orangée dite "hétérogène" : ces particules présentent un aspect gélifié, cependant moins prononcé que les précédentes, et une couleur orangée qui varie entre le jaune et le brun. Leur contour est assez net mais leur structure interne semble hétérogène. De fait, ces particules semblent visuellement intermédiaires entre les deux types précédents de MOA (Planche II-3 f).
- ⊗ Le dernier type de MOA, que nous avons appelé MOA brune, ne s'observe que dans le niveau altéré *j top* où il constitue la majeure partie du résidu organique. Cette MOA est constituée de particules floconneuses très fines de couleur brune. De prime abord, il évoque des minuscules débris de MOA orangée (Planche II-3 h).

Evolution des palynofaciès le long de la coupe de Gorodische

La MOA apparaît très dominante dans les échantillons, elle représente en surface plus de 90 % de la lame. Pour rendre compte de l'évolution le long de la coupe, des comptages ont été effectués sur 300 particules. Ces comptages ne tiennent pas compte de la surface des particules et du fait de la grande taille des particules amorphes, tend à la surestimation de la proportion d'éléments figurés. Cinq classes ont été retenues pour la semi-quantification: les quatre types de MOA et une classe regroupant les éléments figurés. L'évolution de ces cinq classes le long de la série est représentée Figure II.17.

La semi-quantification par comptage montre une teneur en MOA comprise entre 55 et 90 % (Figure II.17). Mis à part les niveaux *f* et *g*, les éléments figurés semblent représenter une proportion assez constante des lames. Une légère corrélation négative entre pourcentage de MO figurée et COT est cependant notée (Figure II.18). Au sein des éléments figurés, les débris ligneux opaques (PM4 dans la classification de Whitaker, 1984) sont très largement dominants (70 % en moyenne).

La MOA grise est globalement dominante dans la partie inférieure de la série, mis à part dans les niveaux *aBS middle*, *aBS top* et *c base* où la MOA orange hétérogène domine. La MOA orange (pure + hétérogène) est globalement dominante dans la partie supérieure de la série, mis à part les niveaux *h top* et *j top*, ce dernier étant fortement altéré (Figure II.17).

Une corrélation nette est notée entre proportion respective des différents types de MOA et teneur en COT. Les échantillons présentant des valeurs de COT inférieures à 8 % sont dominés par la MOA grise alors que les échantillons de plus de 8 % COT sont dominés par la MOA orange ("pure"+"hétérogène", Figure II.19a). Une corrélation de même type est notée avec la valeur de l'IH, les échantillons d'IH inférieur à 425 mg HC/g COT sont dominés par la MOA grise alors que les échantillons d'IH supérieur à 500 mg HC/g COT sont dominés par la MOA orange. On note cependant qu'entre 350 et 470 mg HC/g COT, les échantillons peuvent être dominés par l'un ou l'autre type (Figure II.19b). La bonne corrélation d'ensemble entre les types de MOA dominants dans les échantillons et les paramètres IH et COT de la roche totale est résumée sur la Figure II.20.

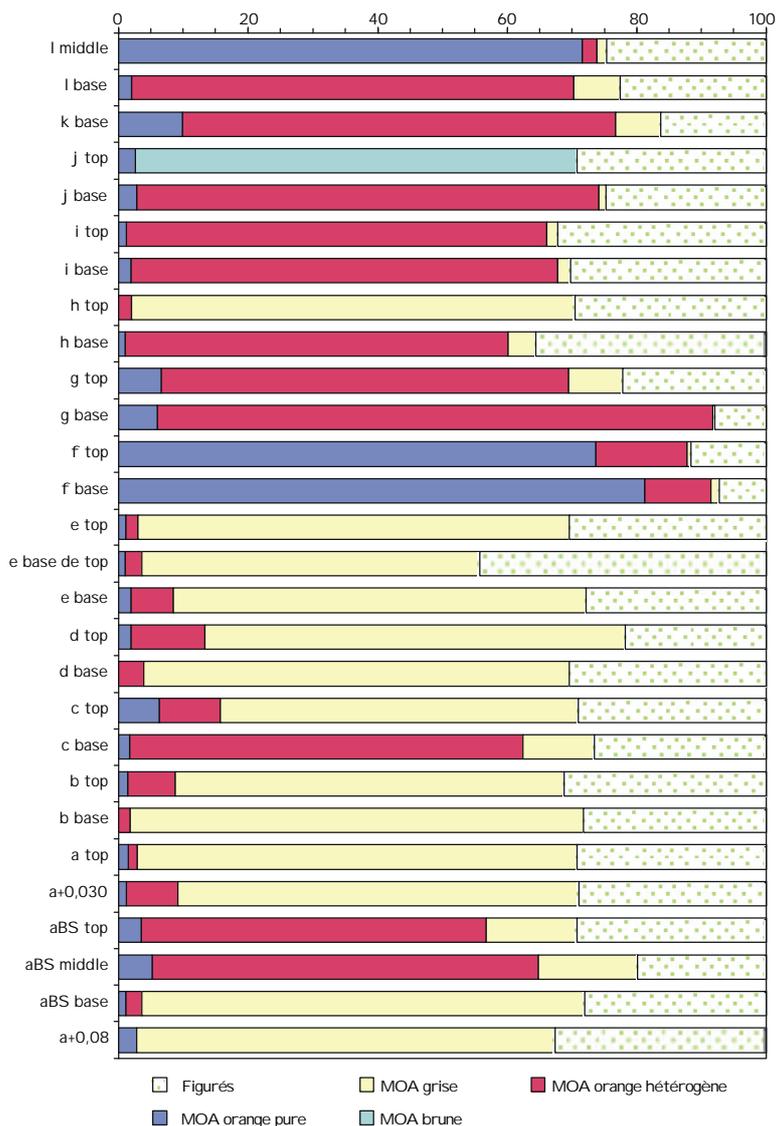


Figure II.17 : Distribution des 5 classes de MO dans les échantillons de Gorodische.

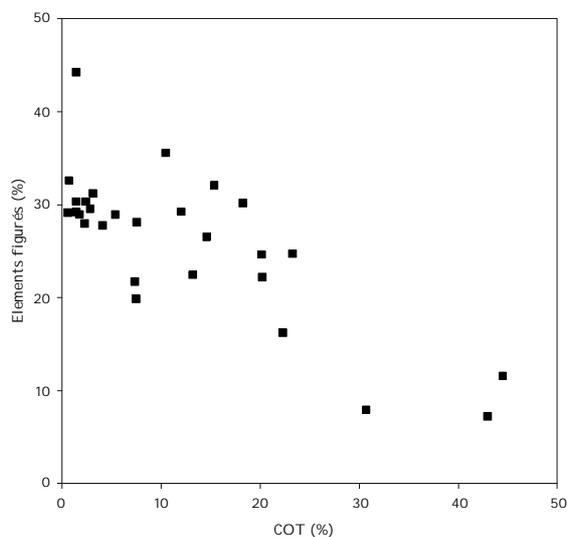


Figure II.18 : Evolution de pourcentage de MO figurée en fonction du COT des échantillons de Gorodische.

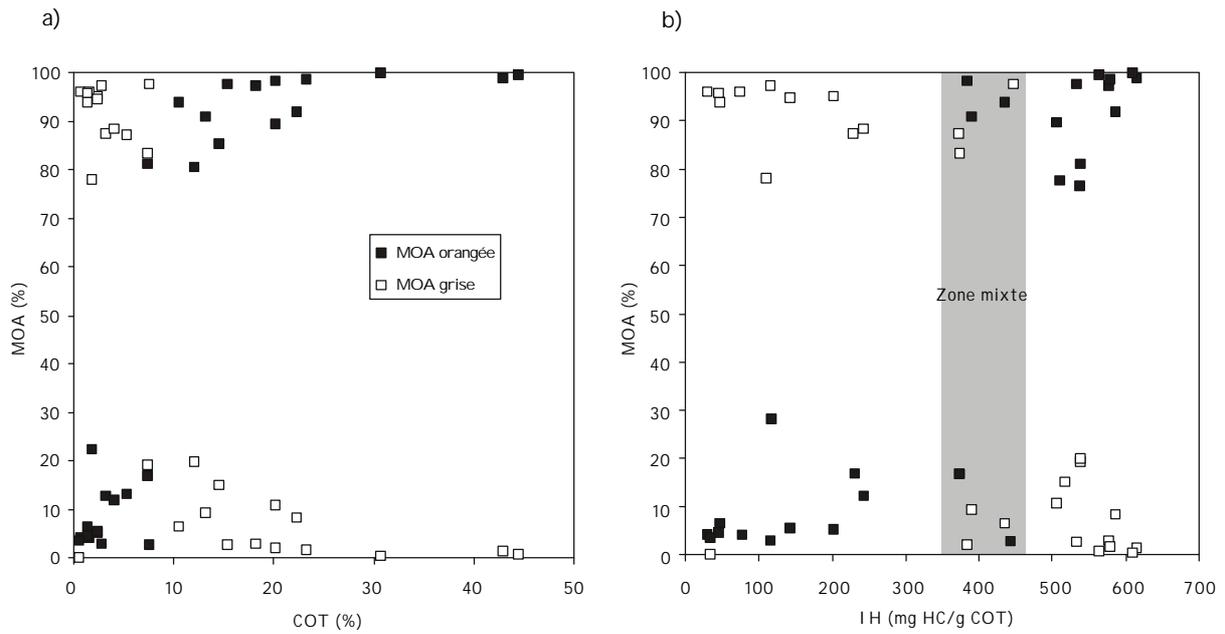


Figure II.19 : Corrélation entre la proportion de MOA grise et orangée et le COT (a) et l'IH (b) des échantillons de Gorodische.

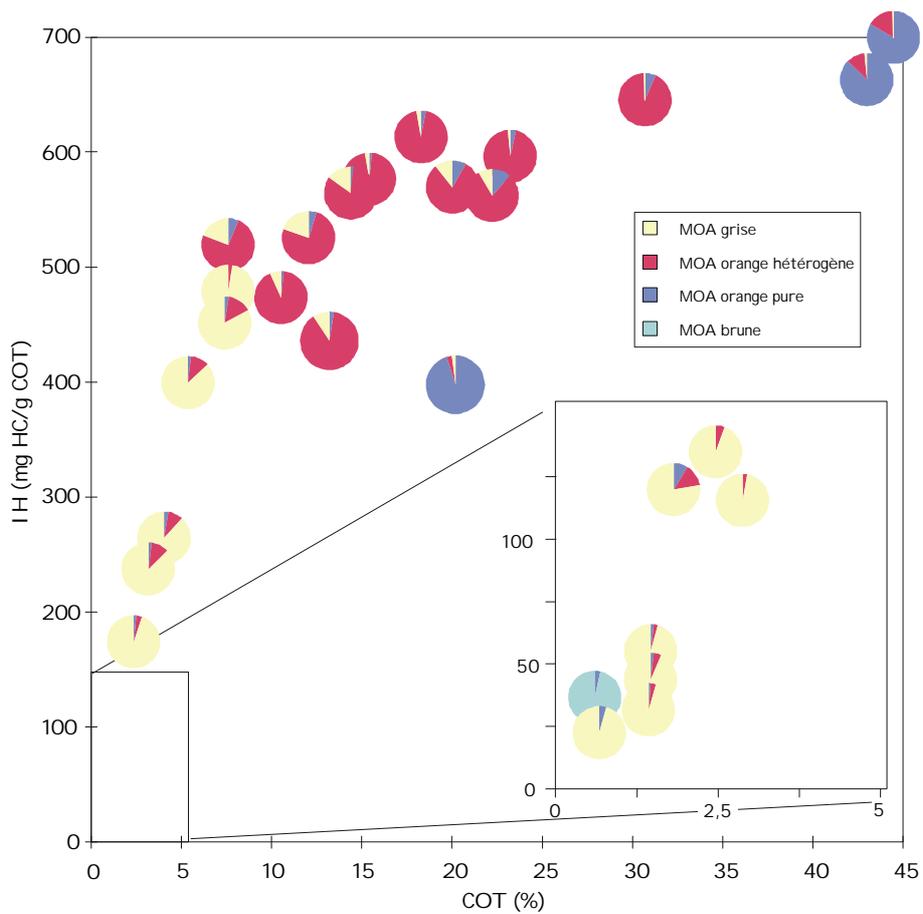


Figure II.20 : Corrélation entre les paramètres IH et COT et la proportion des différents types de MOA dans les échantillons de Gorodische.

Planche II-4 au dos

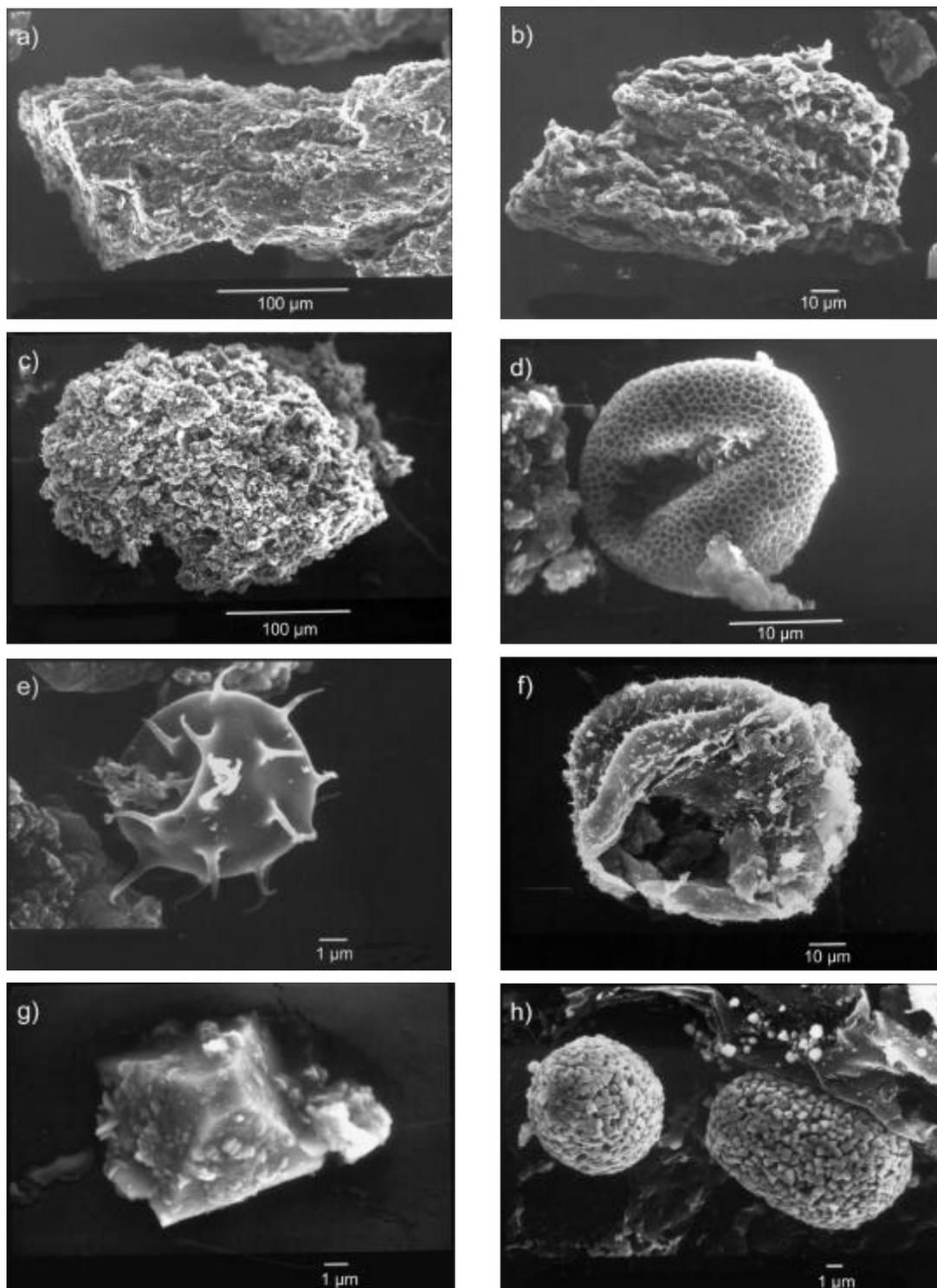


Planche II-4 : Observations au MEB

a) Particule de MOA orange pure (f top).

b) Particule de MOA orange hétérogène (aBS middle).

c) Particules de MOA grise (aBS base).

d) Grain de pollen (aBS base).

e) Dinoflagellé chorate (j top).

f) Dinoflagellé proximate (aBS top).

g) et h) Différentes formes de pyrite (octaèdre, aBS base, et framboïde, aBS middle).

II.3.2.2. Microscopie électronique.

Afin de pousser plus loin la caractérisation morphologique de la matière organique, des observations en microscopie électronique, à balayage (MEB) et à transmission (MET), ont été effectuées sur des échantillons représentatifs de chaque type de MOA : *aBS base* (MOA grise), *aBS middle*, *aBS top* et *j base* (MOA orange hétérogène), *f top* (MOA orange pure) et *j top* (MOA brune). La MOA orange hétérogène est représentée par trois échantillons afin de tester le degré d'homogénéité de cette classe de particules qui en microscopie photonique présente une gamme d'aspects plus large que les autres classes.

MEB

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la surface des grains de MO à l'échelle microscopique.

La MOA orange pure de *f top* apparaît sous forme de gros grains massifs. La surface de ces grains est assez lisse et gélifiée (Planche II-4 a). La MOA grise et la MOA orange hétérogène forment des grains à l'aspect très spongieux et peu massif. Il est difficile en se basant sur les observations MEB de différencier ces deux types de MOA (Planche II-4 b et c). L'observation de l'échantillon *j top* a montré la présence de très nombreux éléments difficilement caractérisables : très petits grains de MOA et nombreux débris d'éléments figurés.

Le MEB permet également d'observer en détail les éléments figurés. Parmi ceux-ci ont été observés : des grains de pollen (Planche II-4 d), des dinoflagellés (chorates et proximates, Planche II-4 e et f), des morceaux de bois ainsi que des grains de pyrite, frambœs ou octaèdres (Planche II-4 g et h).

MET

En coupes ultrafines observées au MET, comme en microscopie photonique, deux types de MO sont observés : la MO figurée et la MO amorphe. La MO figurée correspond à des morceaux de bois et des parois. Les morceaux de bois forment des plages assez sombres où l'on distingue la structure en canaux du bois (Planche II-5 a). Les parois peuvent être individualisées ou en groupes, elles présentent des épaisseurs très variables et sont ornementées ou lisses. Les parois épaisses (> 200 nm, voir Planche II-5 b et c), souvent individualisées et parfois ornementées, ont été attribuées aux éléments figurés observables en microscopie photonique : dinoflagellés, pollens... Les parois fines (10 à 50 nm), lisses et souvent associées en groupe ont été auparavant observées dans de nombreux kérogènes d'âges très variables (Raynaud *et al.*, 1989 ; Largeau *et al.*, 1990) où elles ont été nommées ultralaminae (Planche II-5 d et g). Elles correspondent à des parois de microalgues souvent coloniales et apparaissent amorphes en microscopie photonique. Cette MO figurée résulte de la préservation de la matière organique avec ses caractéristiques morphologiques selon un processus de préservation sélective (voir § I.2.4.2).

La MO amorphe en MET peut prendre plusieurs aspects : homogène et nanoscopiquement amorphe (Planche II-5 e) ou hétérogène présentant des textures plus ou moins nettes (Planche II-5 f). La MO amorphe, par opposition à la MO figurée, s'est préservée selon un processus chimique au cours duquel elle a perdu ses caractéristiques morphologiques. Les processus susceptibles de donner lieu à la formation de MO amorphe en MET sont la sulfuration naturelle (Boussafir *et al.*, 1995), la dégradation-recondensation (Zegouagh *et al.*, 1999) et la protection par les argiles (Salmon *et al.*, 1997; Voir § I.2.4.).

Observée en MET, la MOA orange pure de l'échantillon *f top* apparaît exclusivement constituée d'un matériel nanoscopiquement amorphe homogène (Planche II-5 e). En MET comme en microscopie optique, la MO du niveau *f top* montre des caractéristiques identiques à celles de matière organique orange formée par sulfuration naturelle de la formation de Kimméridge Clay (Boussafir *et al.*, 1995) et du paléolagon d'Orbagnoux (Mongenot *et al.*, 1999).

La MOA grise de l'échantillon *aBS base* apparaît principalement constituée d'une matrice amorphe hétérogène (Planche II-5 f). Des plages de MO homogène nanoscopiquement amorphe identiques à celle du niveau *f top* sont également présentes en petite proportion. Des paquets d'ultralaminae très nettes sont disséminés dans la matrice.

La MOA orange hétérogène montre des caractéristiques similaires dans les échantillons *aBS middle*, *aBS top* et *j base*. La matrice est constituée d'une MO hétérogène, légèrement granulaire à homogène, assez coalescente. Des paquets d'ultralaminae sont observés. Leurs limites sont cependant peu nettes, souvent coalescentes (Planche II-5 g). Une coalescence de parois a précédemment été observée dans le cas de la Coorongite, produit de la diagenèse en conditions fortement oxiques des parois de la microalgue *Botryococcus braunii* (Dubreuil *et al.*, 1989).

La MOA brune de l'échantillon *j top* montre des caractéristiques très différentes de celles des autres échantillons. La matrice est constituée de MO hétérogène très sombre, de MO spongieuse ou de MO homogène de couleur claire souvent sous forme de petits morceaux. L'aspect déchiqueté ou très racorni des particules organiques observées en MET évoque bien une altération (Planche II-5 h). On remarque que ce type de MO n'a pas été rencontré lors des observations en MET des autres échantillons.

Planche II-5 : Observation au MET

a) Débris de bois (aBS top). Barre d'échelle : 1 μ m.

b) Parois épaisses ornementées (aBS base). Barre d'échelle : 1 μ m.

c) Paroi épaisse lisse (aBS top). Barre d'échelle : 1 μ m.

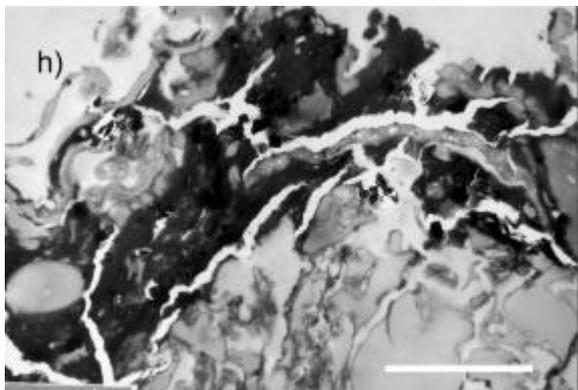
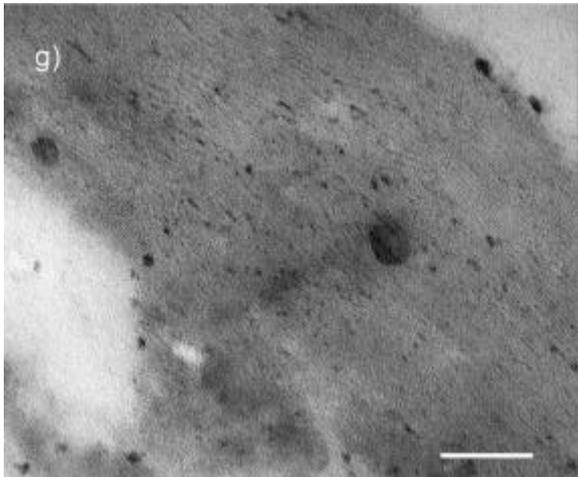
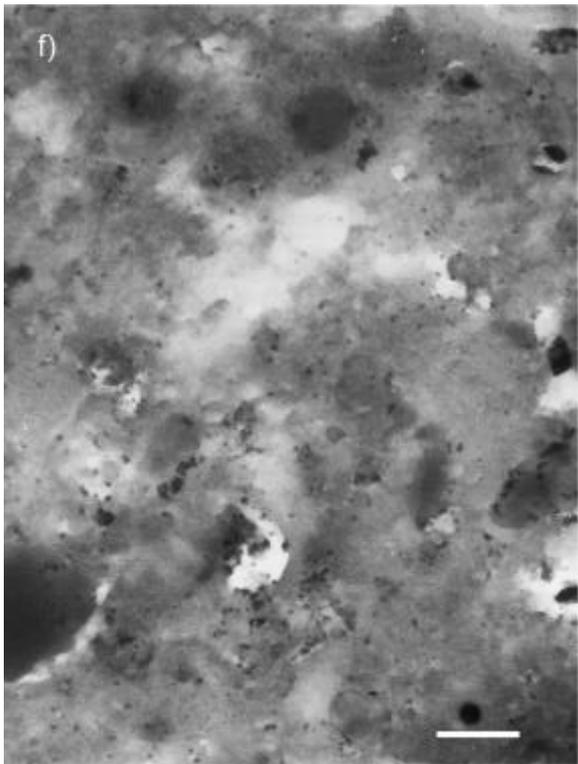
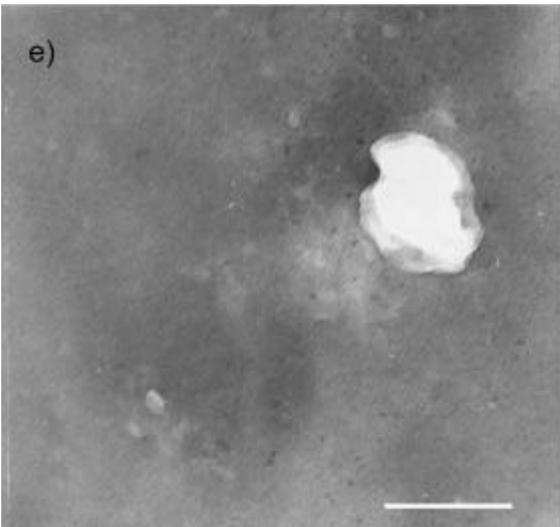
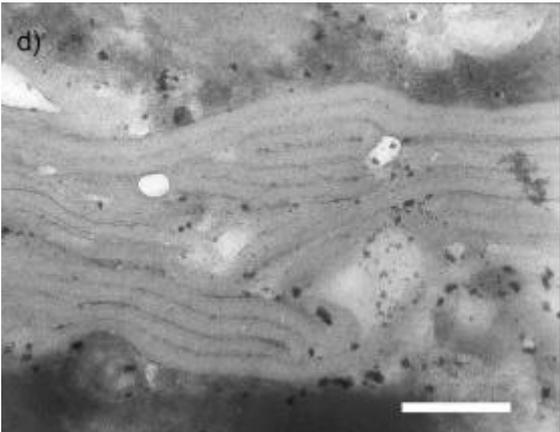
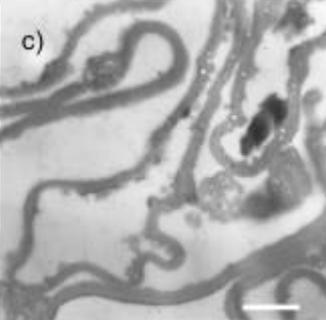
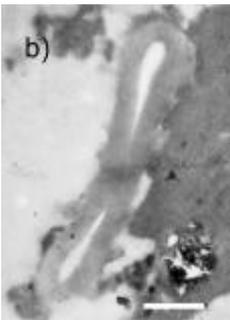
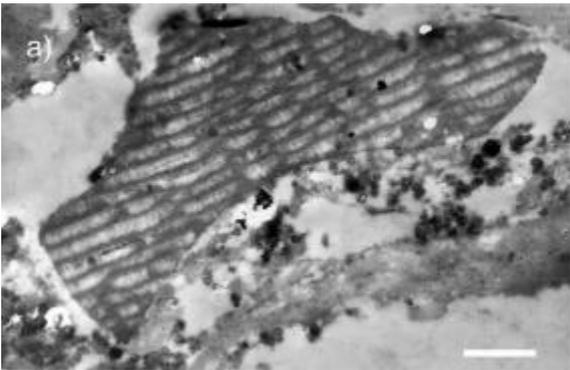
d) Paquet d'ultralaminae (aBS base). Barre d'échelle : 200 nm.

e) MOA nanoscopiquement homogène (f top). Barre d'échelle : 200 nm.

f) MOA hétérogène (aBS base). Barre d'échelle : 500 nm.

g) Paquet d'ultralamiane coalescentes (aBS middle). Barre d'échelle : 100 nm.

h) MO altérée (j top). Barre d'échelle : 250 nm.



II.3.2.3. Analyse élémentaire

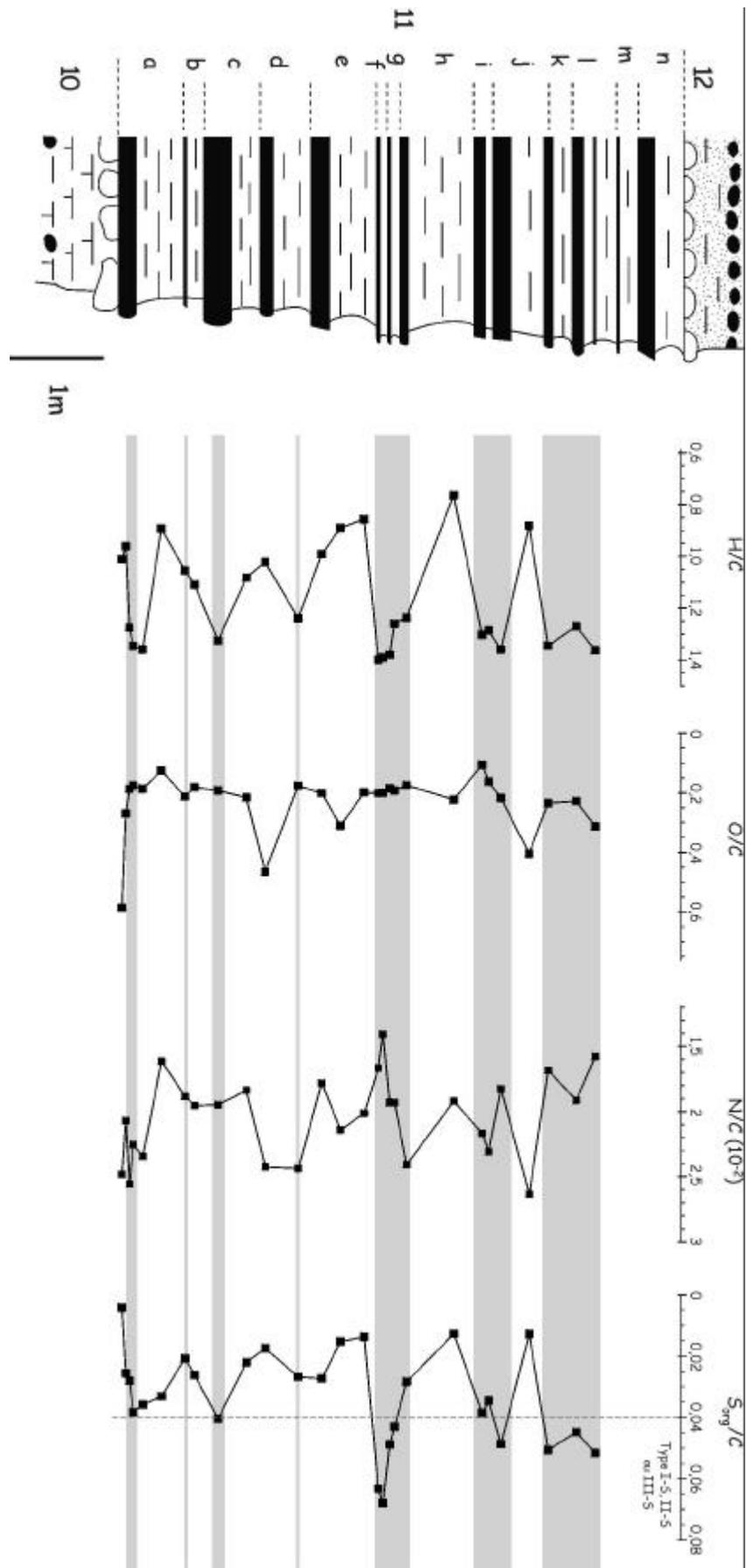
La pyrolyse Rock-Eval fournit, directement sur la roche brute, des informations préliminaires sur la chimie de la matière organique (aliphatité, teneur en oxygène). L'analyse élémentaire des résidus d'attaque acide permet en revanche une caractérisation plus directe de la matière organique. Elle permet également de mesurer la proportion de pyrite qui a été concentrée dans ce résidu d'attaque (via une mesure de la teneur en soufre et en fer) ainsi que la proportion de soufre présent sous forme de soufre organique (S_{org}). Une analyse élémentaire de la teneur en C, H, N, S, Fe et cendres a donc été pratiquée sur les résidus d'attaque acide (les valeurs sont présentées en Annexe II, Tableau VII). A partir de ces mesures ont été calculés, la teneur en pyrite, en S_{org} , en minéraux résiduels ainsi que les rapports atomiques H/C, N/C et S_{org}/C . La teneur en oxygène a été calculée par différence puis corrigée par interpolation linéaire après mesure de la teneur réelle en oxygène sur quelques échantillons. Les variations de ces paramètres sont présentées sur la Figure II.21. Il est important de noter que les analyses élémentaires ne sont pas totalement fiables dans les échantillons où est présente une grande proportion de minéraux (Durand et Monin, 1980).

H/C et O/C

Les valeurs de H/C sont comprises entre 0,76 et 1,40, ce qui indique que les échantillons sont peu aliphatiques à très aliphatiques. Ces valeurs sont globalement corrélées positivement avec l'IH de la roche brute obtenu au Rock-Eval (Figure II.22a), ce qui est assez cohérent, les deux paramètres étant représentatifs de l'aliphatité de la MO. Quelques échantillons sortent néanmoins de la corrélation sans que l'explication ne soit claire, peut être en partie à cause de la proportion de minéraux présents dans le résidu d'attaque acide.

Les valeurs de O/C —qui sont une estimation maximale— sont comprises entre 0,16 et 0,59. Ces valeurs sont dans l'ensemble assez élevées et indiquent que les kérogènes sont riches en oxygène. De fortes valeurs de O/C sont généralement observées dans des sédiments récents très immatures, ou dans des échantillons oxydés. Les valeurs de O/C ne présentent pas de corrélation claire avec les valeurs de l'IO obtenu sur la roche brute (Figure II.22b), cette mauvaise corrélation est attribuée à la présence de minéraux dans les résidus d'attaque acide. La représentation des échantillons dans un diagramme de van Krevelen montre que les kérogènes sont de Type II à III (Figure II.23).

Figure II.21 : Variation des rapports atomiques H/C, O/C, N/C et S_{org}/C des kérogènes le long du niveau Go 11.



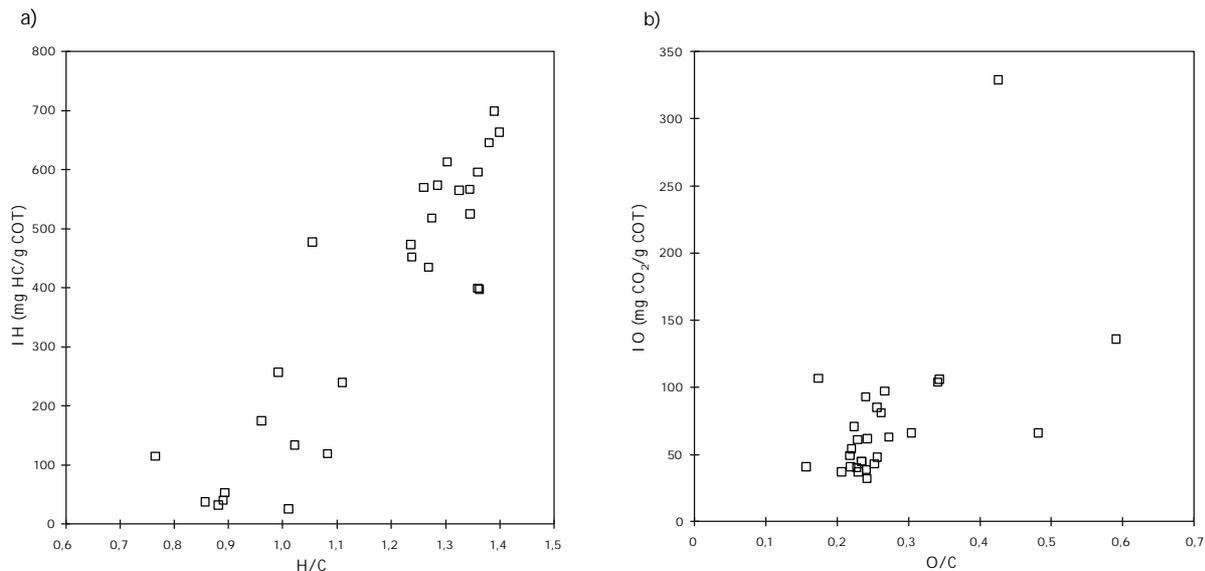


Figure II.22 : Corrélation des paramètres Rock-Eval sur la roche brute et de l'analyse élémentaire des kérogènes correspondants de Gorodische : IH et H/C (a), IO et O/C (b).

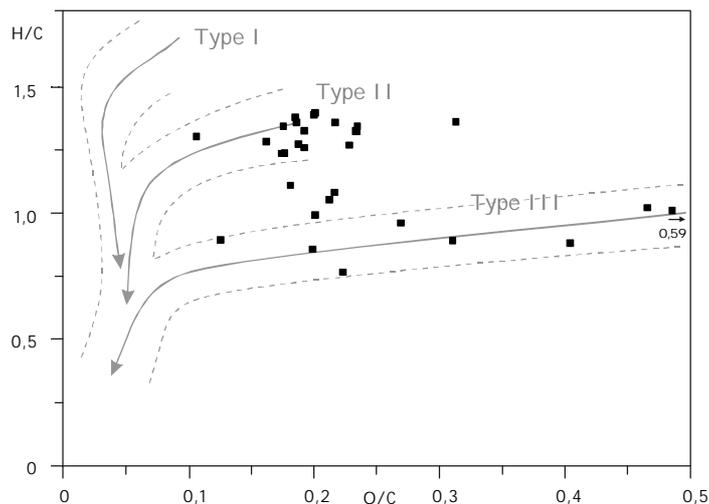


Figure II.23 : Répartition des kérogènes de Gorodische dans un diagramme de van Krevelen.

S_{org}/C et N/C

Le rapport S_{org}/C est compris entre 0,004 et 0,068. D'après la définition de Orr (1986) les types de MO enrichis en soufre (II-S et par extension I-S et III-S, formés par sulfuration naturelle) sont définis par un rapport atomique S_{org}/C ≥ 0,040. Les niveaux qui d'après cette classification sont riches en soufre sont donc les niveaux *c base*, *f* et *g*, *j base*, *k base*, *l base* et *l middle*. Le rapport S_{org}/C montre une bonne corrélation positive avec le rapport H/C (Figure II.21). Ce dernier étant considéré comme indiquant l'état de préservation de la MO, ceci indique que les échantillons les plus aliphatiques, et *a priori* les mieux préservés, sont aussi les plus soufrés. Les valeurs de N/C sont comprises entre 0,014 et 0,026. Ce

paramètre ne montre pas de corrélation avec les autres paramètres, si ce n'est une corrélation négative avec le rapport S_{org}/C qui doit traduire un effet de dilution.

Relation S_{org}^* - S_{pyr}^*

A partir des teneurs en soufre organique (S_{org}) et pyritique (S_{pyr}) dans le résidu d'attaque acide, a pu être calculée la teneur en soufre organique (S_{org}^*) et pyritique (S_{pyr}^*) dans la roche brute¹. Les teneurs en soufre organique dans la roche brute sont comprises entre 0,01 et 9,72 %. Elles montrent une nette corrélation positive avec les valeurs de COT (Figure II.24), indiquant l'efficacité de la sulfuration naturelle dans la préservation de la MO. Les teneurs en soufre pyritique sont comprises entre 0,01 et 1,26 %. Les valeurs les plus faibles $\leq 0,05$ sont observées pour les niveaux *j top*, *k* et *l*, ce qui confirme que la pyrite a été lessivée dans ces niveaux. Sous ces niveaux, la valeur de S_{pyr} reste assez constante autour de 0,7 % quelle que soit la valeur du COT. Il apparaît donc qu'une proportion toujours constante de l'échantillon est sous forme de pyrite, indépendamment de la teneur en MO. Ce type de répartition du soufre a précédemment été observé dans des sédiments carbonatés du Crétacé supérieur d'Israël (Bein *et al.*, 1990) et dans un cycle très riche en MO de la formation de Kimmeridge Clay (Boussafir, 1994) et indique une limitation du fer réactif. Tout comme Bein *et al.* (1990) nous observons la présence

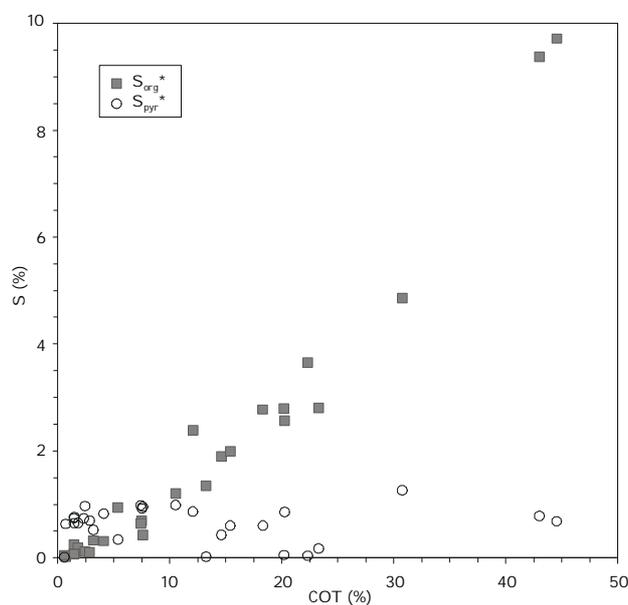


Figure II.24 : Variation de la teneur en soufre en fonction du COT dans les échantillons de Gorodische.

¹ S_{org}^* et S_{pyr}^* sont calculés en considérant que l'attaque acide est conservative (pas de perte de soufre), et que la proportion de soufre organique reste la même dans le sédiment et le résidu d'attaque. $S_{org}^* = S_{tot} \times X_{org}$ et $S_{pyr}^* = S_{tot} \times X_{pyr}$, avec X_{org} et X_{pyr} : pourcentages de soufre organique et pyritique dans le résidu d'attaque acide et S_{tot} : teneur totale en soufre du sédiment, déterminée au LECO (§ II.3.1.3).

de pyrite dans des niveaux pourtant très appauvris en MO. Cette pyrite conduit à l'existence d'une ordonnée à l'origine sur la corrélation S_{tot} -COT observée au Chapitre II (Figure II.7). Nous proposons que cette pyrite s'est formée postérieurement par diffusion de H_2S dans les niveaux peu enrichis en MO.

II.3.2.4. Analyse isotopique du carbone 13, $\delta^{13}C_{\text{ker}}$

Une analyse isotopique de la teneur en carbone 13 a été effectuée sur les kérogènes totaux au laboratoire de Biogéochimie isotopique de l'UPMC. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure II.25 ; elles sont comprises entre $-25,7$ et $-20,4$ ‰. La courbe de variation débute autour de -25 ‰ et montre un premier accident positif atteignant $-23,4$ ‰ dans le niveau *aBS middle*. Les valeurs restent ensuite assez stables autour de -25 ‰ jusqu'au niveau *e top*. Une valeur élevée est cependant notée dans le niveau *c top* ($-23,8$ ‰). Un très fort accident positif ($+5$ ‰) est noté dans le niveau *f* où les valeurs sont proches de $-20,5$ ‰. Le niveau *g* montre des valeurs intermédiaires et dès le niveau *h* les valeurs retombent autour de $-25,5$ ‰. Elles restent stables jusqu'au niveau *j base*. A partir du niveau *j top* les valeurs augmentent à nouveau mais de façon progressive, pour atteindre un maximum de -21 ‰ dans le niveau *l middle*.

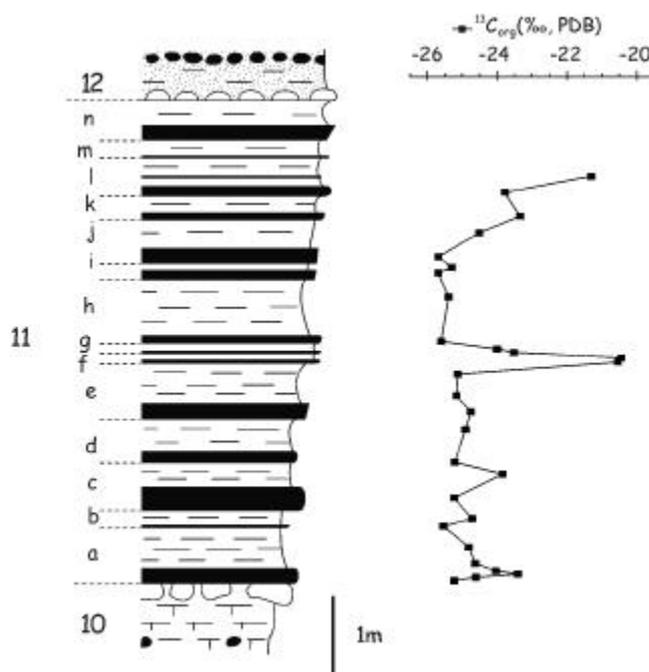


Figure II.25 : Variation de $\delta^{13}C_{\text{ker}}$ le long de la coupe de Gorodische.

La variabilité observée au sein de la série atteint 6‰ ce qui est une valeur importante. De telles gammes de variabilité ont précédemment été observées dans des formations telles que la Kimmeridge Clay (Huc *et al.*, 1992 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998a), l'Oxford Clay (Kenig *et al.*, 1994), les marnes du bassin de Mulhouse (Hollander *et al.*, 1993) et interprétées comme reflétant la forte réutilisation de la

MO par des organismes hétérotrophes (Huc *et al.*, 1992 ; Kenig *et al.*, 1994), des variations d'organismes sources (Hollander *et al.*, 1993) ou la préservation de carbohydrates (van Kaam-Peters *et al.*, 1998a). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ne montrent aucune corrélation nette, ni avec les paramètres globaux mesurés au Rock-Eval (COT, IH et IO), ni avec les rapports atomiques déterminés par l'analyse élémentaire (H/C, O/C, S_{org}/C , N/C, Figure II.26), ce qui indique qu'il n'y a pas de corrélation simple entre ces différents paramètres globaux et la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ pour l'ensemble de la série.

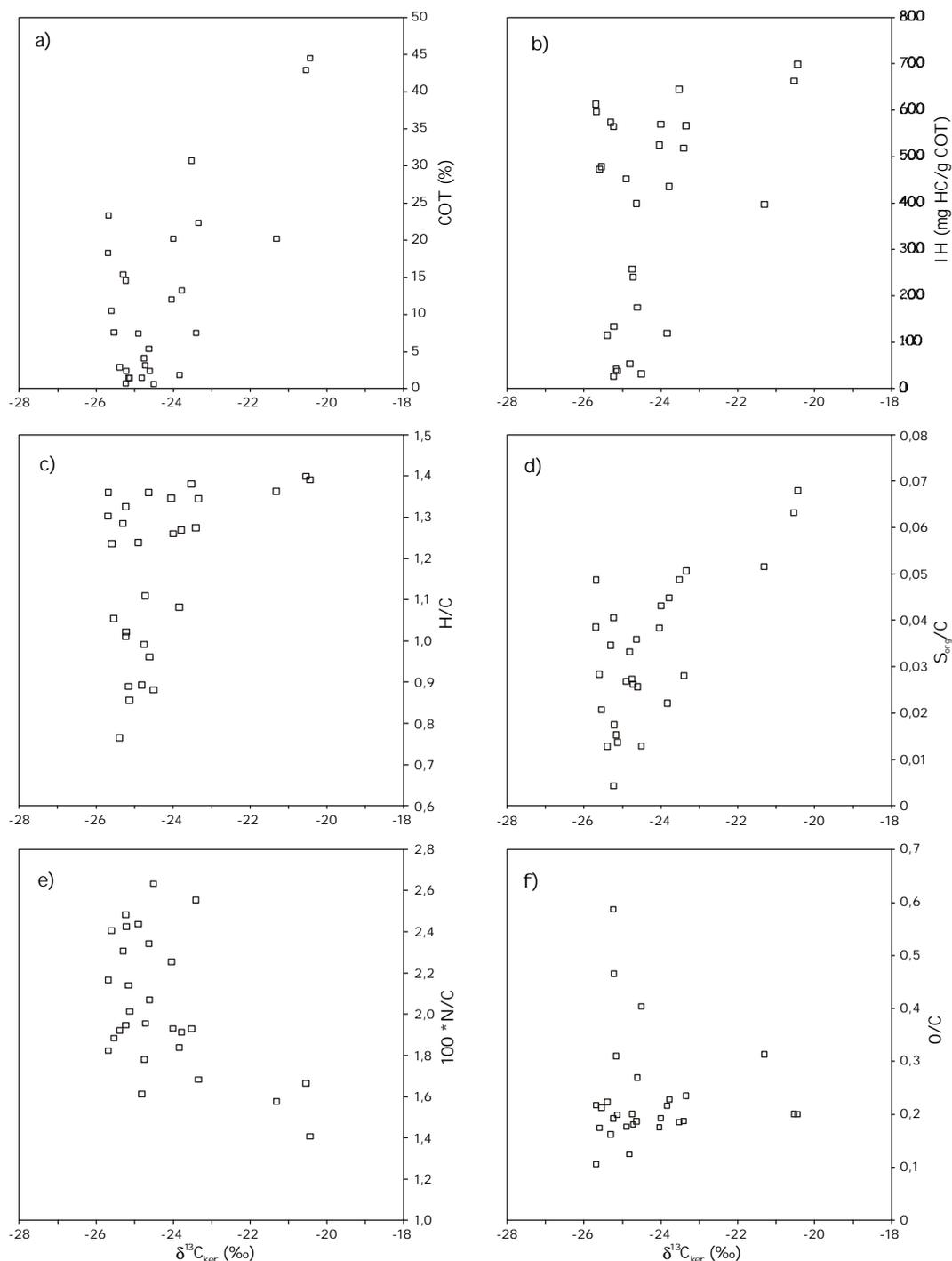


Figure II.26 : Variation de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ en fonction du COT (a), de l'IH (b), et des rapports atomiques H/C (c), S_{org}/C (d), N/C (e) et O/C (f) du kérogène.

Relation $\delta^{13}C_{ker}$ -type de MOA dominant dans les kérogènes

Lorsque l'on considère les valeurs de $\delta^{13}C_{ker}$ par rapport au type de MOA dominant observé en palynofaciès dans les kérogènes, quatre groupes peuvent être mis en évidence (Figure II.27). Les échantillons dominés par la MOA grise se répartissent selon un groupe dont les valeurs isotopiques sont comprises entre $-25,6$ et $-24,5$ ‰ (groupe Gris, G). Un échantillon dominé par la MOA grise, *c top*, sort cependant de ce groupe et présente une valeur de $\delta^{13}C$ élevée, alors qu'il ne se différencie pas en palynofaciès. Les échantillons dominés par la MOA orange hétérogène se divisent en deux groupes, le premier, est caractérisé par de très faibles valeurs de $\delta^{13}C$ ($-25,7$ à $-25,2$ ‰, groupe Orange hétérogène B, Oh B). Le deuxième montre des valeurs isotopiques plus élevées (entre $-24,1$ et $-23,3$ ‰, groupe Orange hétérogène A, Oh A). Les trois échantillons dominés par la MOA orange pure sont caractérisés par de fortes valeurs de $\delta^{13}C_{ker}$ autour de -21 ‰ et constituent le dernier groupe (groupe Orange pur, Op). La moyenne des valeurs de $\delta^{13}C$ des groupes G, Oh A et Oh B, autour de -25 ‰ est fréquemment observée pour les kérogènes marins du Jurassique (voir revue dans Tyson, 1995). Ceci est compatible avec un dépôt hémipélagique où la MO est d'origine principalement planctonique. Les fortes valeurs de $\delta^{13}C_{ker}$ du groupe Op (moyenne $-20,8$ ‰) attestent de la contribution au kérogène de ces trois échantillons d'un matériel plus lourd isotopiquement.

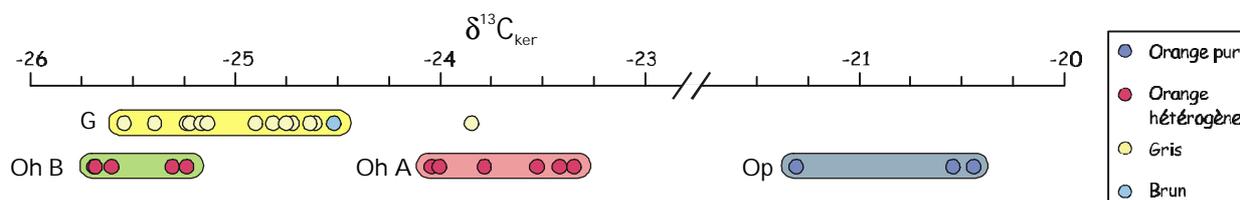


Figure II.27 : Répartition des kérogènes de Gorodische en fonction de $\delta^{13}C_{ker}$ et du type de MOA dominant observé en palynologie.

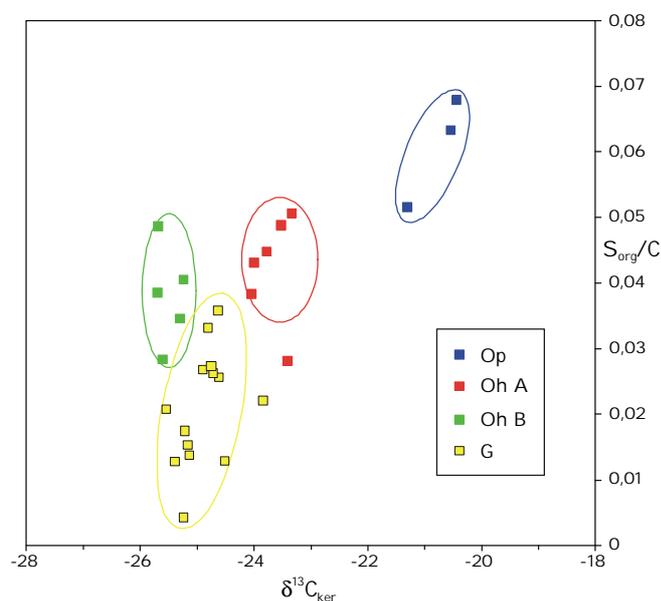


Figure II.28 : Variation de $\delta^{13}C_{ker}$ et du rapport atomique S_{org}/C en fonction du type de MOA dominant dans le kérogène.

Lorsque l'on replace les différents groupes mis en évidence, dans un diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ versus S_{org}/C , une tendance positive est observée en allant des groupes G à Oh A puis à Op d'une part, et en allant des groupes Oh B à Oh A puis à Op d'autre part (Figure II.28).

Différents facteurs sont susceptibles de faire varier le rapport isotopique dans le kérogène total (voir le tableau de Tyson, 1995). Ces facteurs sont:

- (a) Le rapport MO marine/MO terrestre,
- (b) les variations de température de l'eau de surface,
- (c) l'enfouissement/le recyclage de C léger,
- (d) la productivité planctonique,
- (e) les variations taxonomiques du plancton,
- (f) la proportion respective de lipides et carbohydrates et/ou protéines dans le kérogène.

Rapport MO marine/MO terrestre.

La moyenne des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$, les trois échantillons élevés mis à part, est proche de -25 ‰ , valeur qui est fréquemment observée pour les kérogènes marins du Jurassique (Lewan, 1986) ou qui correspond à des plantes supérieures en C3 (voir revue dans Tyson, 1995). Les très fortes valeurs de l'ordre de -21 ‰ sont en revanche dans la gamme de valeur des plantes supérieures en C4. Sur la base des observations palynologiques, la contribution de matériel d'origine terrestre est cependant mineure sur l'ensemble de la série de Gorodische ; de plus, les plantes en C4 ne sont documentées qu'à partir du Tertiaire (Bocherens *et al.*, 1994). Le point (a) ne peut donc pas expliquer les variations de $\delta^{13}\text{C}$ observées dans les kérogènes de Gorodische.

Variations de température des eaux de surface.

Afin de répondre aux points (b), une analyse isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ a été effectuée sur des rostrés de bélemnites prélevés sur la coupe de Gorodische en 1999. Des analyses précédemment effectuées sur des rostrés prélevés en 1995 ont également été utilisées (Riboulleau *et al.*, 1998). La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ des rostrés de bélemnites est un outil paléothermométrique utilisé de longue date (Urey *et al.*, 1951 ; revue dans Bowen, 1991). La courbe de $\delta^{18}\text{O}$ et de température¹ est présentée sur la Figure II.29. Tyson (1995) indique qu'actuellement une augmentation de température de 1°C conduit à une variation de $\delta^{13}\text{C}$ du phytoplancton inférieure à $+0,12\text{ ‰}$ pour l'hémisphère Nord et $+0,40\text{ ‰}$ pour l'hémisphère

¹ La température est calculée à partir de $\delta^{18}\text{O}_{\text{rostre}}$ en appliquant la formule :
 $T\text{ (}^\circ\text{C)} = 16,5 - 4,3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{rostre}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) + 0,14 (\delta^{18}\text{O}_{\text{rostre}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})^2$ (Epstein *et al.*, 1953)
 et en prenant $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} = -1\text{ ‰}$ pour le Jurassique supérieur (Bowen, 1991).

Sud. Les températures calculées pour le niveau Go 11 sont comprises entre 15,3 et 20,6°C. Cette gamme maximale de température devrait donc conduire à une variation de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de 0,6 à 2‰. Ces valeurs sont très inférieures à la variabilité de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ de presque 6 ‰ observée. De plus si les variations de température et de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ sont bien dans le même sens du niveau *e* au niveau *f*, elles sont en revanche opposées du niveau *j* au niveau *l* (Figure II.29). D'après les analyses de rostrés de bélemnite, la température n'influe donc pas de façon significative sur le signal isotopique des kérogènes.

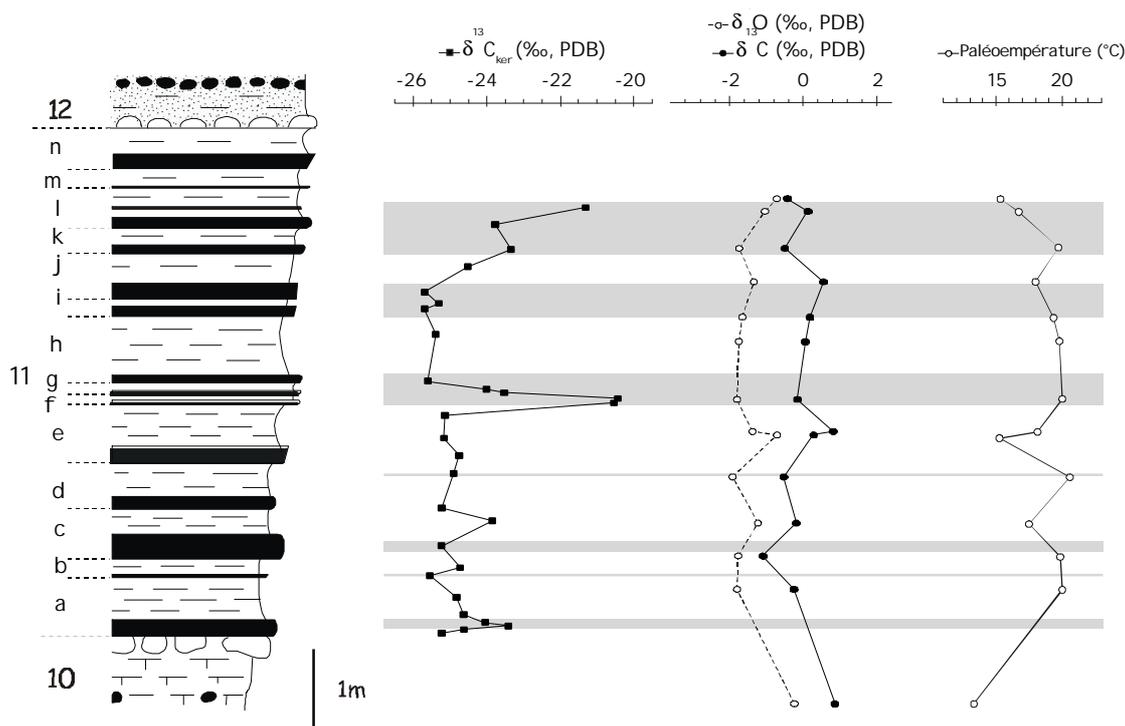


Figure II.29 : Variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ mesurés sur rostrés de bélemnites le long de la coupe de Gorodische. Voir le texte pour la paléotempérature.

Enfouissement – recyclage de C léger

La valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ est reliée à la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 dissous dans l'eau, à partir duquel les producteurs primaires forment leurs constituants. La valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ dissous}}$ est liée aux échanges entre l'eau de mer et les autres réservoirs de carbone et, dans la pratique, est principalement liée au bilan de matière organique préservée dans les sédiments *versus* matière organique dégradée. Il est généralement considéré que les bélemnites construisaient leur rostre calcitique en équilibre isotopique avec l'eau de mer, c'est à dire que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées sur les rostrés représentent celles du CO_2 dissous dans l'eau (voir Bowen, 1991). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des rostrés de bélemnites sont comprises entre $-1,10$ et $+0,86$ ‰ (Figure II.29). Ces valeurs sont globalement stables et les variations observées sont peu cohérentes avec la position des black shales. Par exemple, des valeurs relativement élevées de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ sont notées dans les niveaux *e top* et *h top* où il y a peu de stockage de MO et une intense bioturbation,

alors qu'une relativement faible valeur est notée dans la niveau *f top* où il y a fort stockage de MO et peu à pas de bioturbation. Le recyclage de carbone léger dans la colonne d'eau semble donc peu marqué, de plus les variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ sont faibles, ce qui indique que le point (c) aura peu influé sur la valeur isotopique de la matière organique.

Productivité planctonique

La productivité est connue pour influencer sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ du plancton (voir revue dans Tyson, 1995). L'augmentation de la productivité planctonique conduit à une moins grande sélectivité des organismes à l'égard de l'isotope lourd du carbone et à une diminution de la pression partielle de CO_2 autour des organismes qui, tous deux, conduisent à une augmentation de la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ de la MO produite. En considérant que la teneur en carbone organique des sédiments est le reflet de la productivité primaire, une corrélation positive entre COT et $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ doit donc être observée. La corrélation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et COT dans les échantillons de Gorodische est présentée sur la Figure II.26a. Une piètre corrélation est obtenue, et ce, même en ne prenant pas en compte les échantillons altérés du haut de la série dont la valeur de COT est incertaine. Ceci indique que la productivité n'est pas le facteur qui gouverne principalement les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$; son rôle ne peut cependant pas être totalement écarté du fait des fortes valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ globalement observées pour la plupart des échantillons de COT >20 %. Néanmoins, l'effet de la productivité est inférieur à 3 ‰ (Tyson, 1995) et n'expliquerait donc pas totalement les plus fortes valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ observées.

Variations taxonomiques du plancton

Les organismes fractionnent différemment le CO_2 dissous en fonction du mode de synthèse de leurs tissus organiques (Hayes, 1993). Parmi les organismes phytoplanctoniques, on observe généralement :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{dinoflagellés}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{diatomées}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{cyanobactéries}} \text{ (voir revue dans Tyson, 1995)}$$

Cette relation, observée sur la biomasse totale est, semble-t-il, aussi vérifiée dans le sédiment (Tyson, 1995). Une variation dans la proportion relative de ces différents organismes dans le kérogène peut donc induire des variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$. Nous avons observé la présence de dinoflagellés dans la plupart des palynofaciès de Gorodische. Une augmentation de la proportion d'organismes isotopiquement plus lourds, tels que par exemple les cyanobactéries —les diatomées n'ayant pris de l'importance qu'à partir du Crétacé— pourrait expliquer les variations observées, jusqu'aux accidents positifs des niveaux *f base*, *f top* et *l middle*, puisque l'effet d'un tel changement taxonomique est estimé atteindre +6 ‰. L'analyse, tant moléculaire qu'isotopique, des produits de pyrolyse de kérogènes sélectionnés nous permettra de trancher sur cette hypothèse.

Proportion de lipides contre carbohydrates et/ou protéines

Il est bien connu qu'au sein d'un même organisme, les lipides sont relativement appauvris en isotope lourd du carbone alors que les carbohydrates (sucres) et les protéines sont plutôt enrichis. Ainsi Degens *et al.* (1968) observent, chez certaines algues marines, une différence de presque 10 ‰ entre les lipides d'une part et les sucres et protéines d'autre part. La diminution de la proportion de polysaccharides et protéines, plus biodégradables, est une des causes de la diminution générale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{total}}$ observée au cours de la diagenèse précoce de la matière organique (voir revue dans Tyson, 1995). Il a récemment été montré sur des échantillons de la formation de Kimmeridge Clay, que la sulfuration naturelle permettait l'incorporation de squelettes de carbohydrates au kérogène, conférant aux kérogènes soufrés un signal isotopique plus lourd qu'aux kérogènes non soufrés (van Kaam-Peters *et al.*, 1998a). L'effet observé dans le cas de la Kimmeridge Clay atteint +6 ‰ (van Kaam-Peters *et al.*, 1998a), qui est la variabilité observée à Gorodische. L'analyse élémentaire nous a de plus révélé la présence de soufre organique dans certains kérogènes de Gorodische. Tout comme pour la formation de Kimmeridge Clay, une bonne corrélation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et $\text{S}_{\text{org}}/\text{C}$ doit être observée si la préservation de squelettes de carbohydrates par sulfuration naturelle joue un rôle sur la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ à Gorodische. Nous avons vu précédemment qu'une corrélation positive entre ces deux paramètres était globalement observée pour les échantillons des groupes G, Oh A et Op d'une part et Oh B, Oh A et Op d'autre part (voir Figure II.28). Ceci semble indiquer que la préservation de squelettes de carbohydrates par sulfuration naturelle a joué un rôle dans les sédiments de Gorodische. Les analyses moléculaires présentées aux Chapitres III et IV permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Nous remarquons cependant que cette corrélation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et $\text{S}_{\text{org}}/\text{C}$ n'est pas aussi bonne que celle observée par van Kaam-Peters *et al.* (1998a) dans la Kimmeridge Clay ; de plus, les échantillons du groupe Oh B, correspondant pourtant à des échantillons relativement enrichis en soufre organique, présentent de très faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$. Ceci indique que des processus complémentaires ont joué sur les teneurs finales en ^{13}C .

II.3.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un outil complémentaire à l'analyse élémentaire puisqu'elle permet une caractérisation des principales fonctions chimiques présentes dans les kérogènes. Les spectres ont été enregistrés sur l'ensemble des 28 kérogènes et sont présentés sur la Figure II.30.

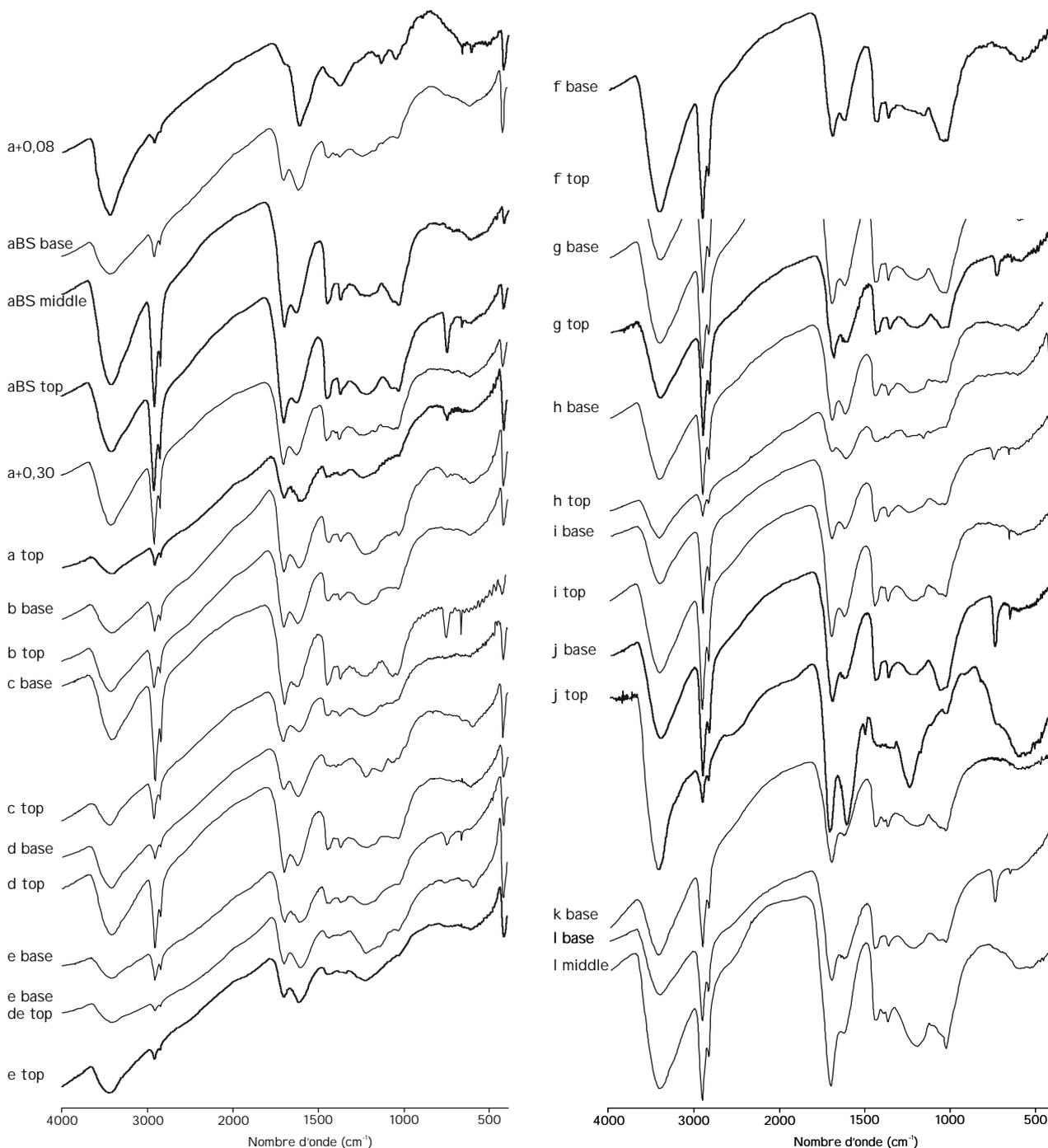


Figure II.30 : Spectres IRTF des kérogènes de Gorodische.

Les différences de pente des spectres, visibles de prime abord, sont dues à une dérive de la ligne de base, liée à des différences d'opacité des pastilles. La ligne de base mise à part, les spectres sont globalement similaires : ils présentent des bandes d'absorption identiques mais dont les intensités relatives sont variables. Les principales bandes d'absorptions observées sur les spectres sont présentées dans le Tableau II-1. Etant données les conditions d'analyse, la bande à 3400 cm^{-1} peut être en partie due à la présence d'eau adsorbée dans le kérogène ou sur les pastilles de KBr. La bande centrée à 1050 cm^{-1} est généralement attribuée à la déformation de liaisons éther (C-O) mais Bellamy (1958) et Nakanishi

(1964) indiquent également l'existence d'une bande de forte intensité centrée vers 1050 cm⁻¹ liée à la liaison S=O des sulfoxydes. Dans le cas présent, ce type d'attribution peut également être envisagé du fait de la présence de soufre organique dans certains kérogènes.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bande d'absorption
3400	vO-H
2925 - 2860	vC-H aliphatique
1710	vC=O
1635	vC=C oléfinique
1600	vC=C aromatique
1465	δCH ₂ +CH ₃
1370	δCH ₃
1050	vC-O ou vS=O

Tableau II-1 : Principales bandes d'absorption infrarouge observées sur les spectres des kérogènes de Gorodische. La nature de la vibration est indiquée : **n**, vibration de valence ; **d**, vibration de déformation.

Différents indices, à savoir les indices I_{ox}, modifié d'après Benalioulhaj et Trichet (1990), et i₁ et i₃, modifiés d'après Mongenot *et al.* (2000), dont la définition est donnée dans le Tableau II-2 ont été calculés à partir de la hauteur des différents pics, afin de déterminer si des tendances sont observées dans les spectres des différents kérogènes (les modalités de calcul et les valeurs sont données en Annexe I). En accord avec Benalioulhaj et Trichet (1990), I_{ox} montre une assez bonne corrélation positive d'ensemble avec le rapport atomique O/C des kérogènes (Figure II.31). Il ne montre en revanche qu'une mauvaise corrélation négative d'ensemble avec le rapport H/C (Figure II.31) ; cette corrélation est en revanche assez bonne pour les I_{ox} - 3 (R²=0,7371). Les indices i₁ et i₃ ne montrent pas de corrélation entre eux ni avec les autres paramètres géochimiques. Un indice supplémentaires a été créé, i₄, lié à la bande centrée à 1050 cm⁻¹. L'indice i₄ montre une bonne corrélation linéaire positive avec le rapport S_{org}/C (R²=0,8118) et une absence de corrélation avec le rapport O/C (Figure II.32). Ceci indique que la bande à 1050cm⁻¹ est étroitement liée à la présence de soufre organique dans les kérogènes et donc à des groupements sulfoxydes, et non à des ponts éther.

I _{ox}	$\frac{\int \text{C}=\text{O} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{aro}} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{oléf}}}{\int \text{CH}_2 + \int \text{CH}_3}$
i ₁	$\frac{\int \text{O}-\text{H}}{\int \text{O}-\text{H} + \int \text{CH}_2 + \int \text{CH}_3}$
i ₃	$\frac{\int \text{C}=\text{O}}{\int \text{C}=\text{O} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{aro}} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{oléf}}}$
i ₄	$\frac{\int 1050}{\int \text{C}=\text{O} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{aro}} + \int \text{C}=\text{C}_{\text{oléf}}}$

Tableau II-1 : Définition des indices utilisés, I_{ox} modifié d'après Benalioulhaj et Trichet (1990), i₁ et i₃, modifiés d'après Mongenot *et al.* (2000).

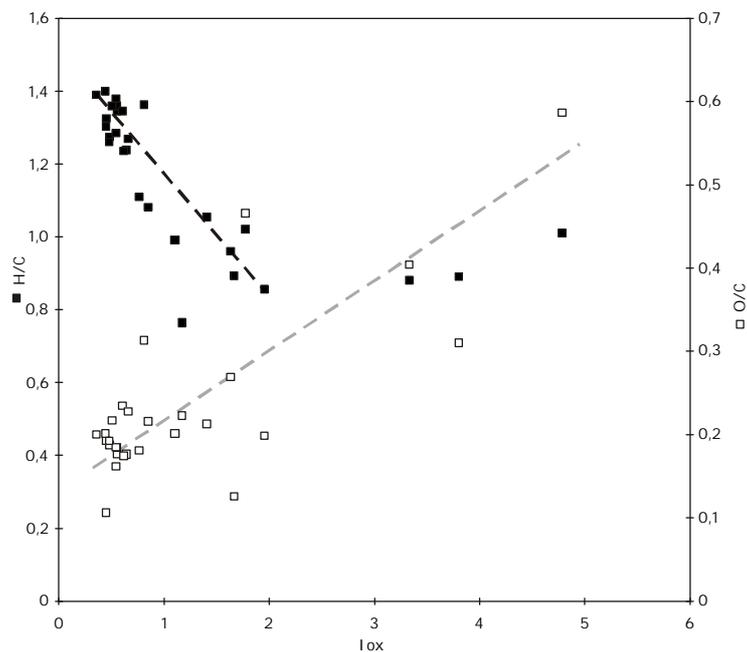


Figure II.31 : Corrélation du paramètre IRTF I_{ox} avec les rapports atomiques H/C et O/C des kérogènes de Gorodische.

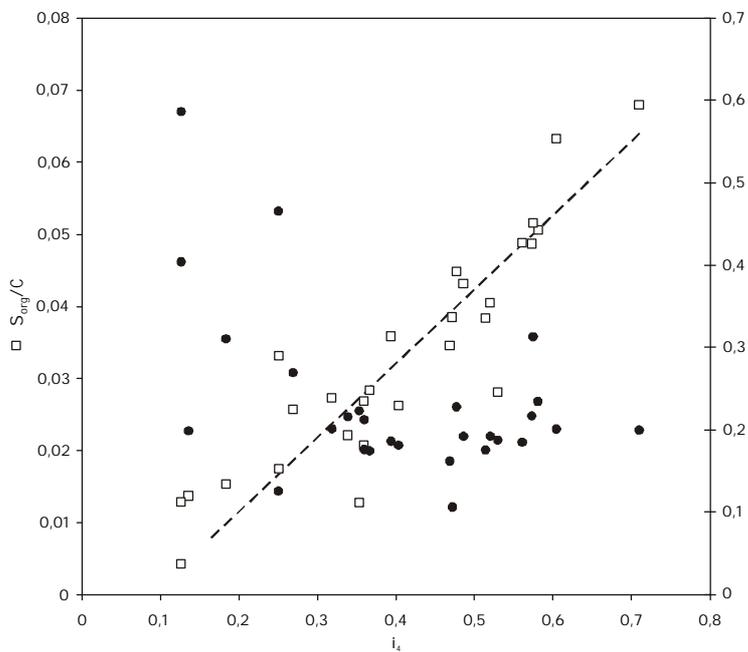


Figure II.32 : Corrélation du paramètre IRTF i_4 avec les rapports atomiques S_{org}/C et O/C des kérogènes de Gorodische

II.4. Conclusions

L'étude géochimique globale (COT, IH, IO, CaCO₃...) des échantillons de Gorodische d'une part et de la coupe et la mine de Kashpir d'autre part, ces deux sites étant éloignés de près de 150 km, a montré que les trois coupes présentent des caractéristiques géochimiques proches. Les échantillons montrent en particulier des valeurs de COT, IH et IO identiques, ce qui indique certainement des conditions de dépôt et de préservation de la MO proches. Il apparaît donc que les résultats obtenus par la suite de ce travail, en particulier les conclusions paléoenvironnementales, pourront être étendus à l'ensemble du bassin de la Volga.

Le cortège argileux de la coupe de Gorodische montre des variations dans les proportions de kaolinite, illite et IS-smectite. Ces changements sont à relier (i) au climat, qui évolue vers un épisode aride à la limite Jurassique-Crétacé, (ii) à une montée du niveau marin, (iii) à l'évolution tectonique de la plate-forme russe dont la partie sud émerge au cours du Volgien. L'évolution du cortège argileux montre une certaine corrélation avec l'évolution des teneurs en COT dans la coupe de Gorodische, ce qui indique le rôle des modifications du paléoenvironnement sur le dépôt et la préservation de MO.

L'étude microscopique et géochimique (analyse élémentaire, $\delta^{13}\text{C}$, IRTF) de 28 kérogènes de Gorodische a permis de mettre en évidence une relation entre caractéristiques visuelles de la MO en microscopie, couleur et texture de la MOA qui est dominante, et caractéristiques géochimiques (aliphaticité, teneur en soufre organique...). Les kérogènes de Gorodische peuvent ainsi être répartis selon trois groupes : Gris contenant des kérogènes peu aliphatiques et pauvres en soufre organique, Orange hétérogène correspondant à des kérogènes relativement aliphatiques et moyennement enrichis en soufre et Orange pur correspondant à des kérogènes très aliphatiques et enrichis en soufre organique.

Afin de comprendre les phénomènes qui ont gouverné la préservation de la MO et par conséquent qui ont conduit aux différences visuelles et géochimiques observées, la suite de ce travail est consacrée à l'étude géochimique détaillée de la MO afin de déterminer ses organismes sources et processus de préservation. Pour ce, trois échantillons ont été choisis, chacun appartenant à un groupe de kérogène mis en évidence dans ce chapitre : *f top*, pour le groupe Orange pur, *aBS top* pour le groupe Orange hétérogène et *aBS base* pour le groupe Gris.

Chapitre III. Etude géochimique du kérogène de *f top*

III.1. PRÉSENTATION DU NIVEAU <i>F TOP</i>	103
III.2. ETUDE MICROSCOPIQUE	104
III.3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE	104
III.3.1 RMN ¹³ C à l'état solide	104
III.3.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	106
III.3.3 Spectroscopie XANES	107
III.4. ETUDE PYROLYTIQUE	111
III.4.1 Pyrolyse "flash"	111
III.4.2 Pyrolyse "off-line"	114
III.5. DISCUSSION	140
III.5.1 Structure du kérogène de <i>f top</i>	140
III.5.2 Organismes source.....	142
III.5.3 Mécanismes de préservation de la matière organique.....	142
III.6. CONCLUSIONS	144

Ce chapitre fait l'objet de deux publications :

A. Riboulleau, S. Derenne, G. Sarret, C. Largeau, F. Baudin et J. Connan (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry*, sous presse.

T. Mongenot, A. Riboulleau, A. Garcette-Lepecq, S. Derenne, Y. Pouet F. Baudin et C. Largeau (2000) Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). *Organic Geochemistry*, sous presse.

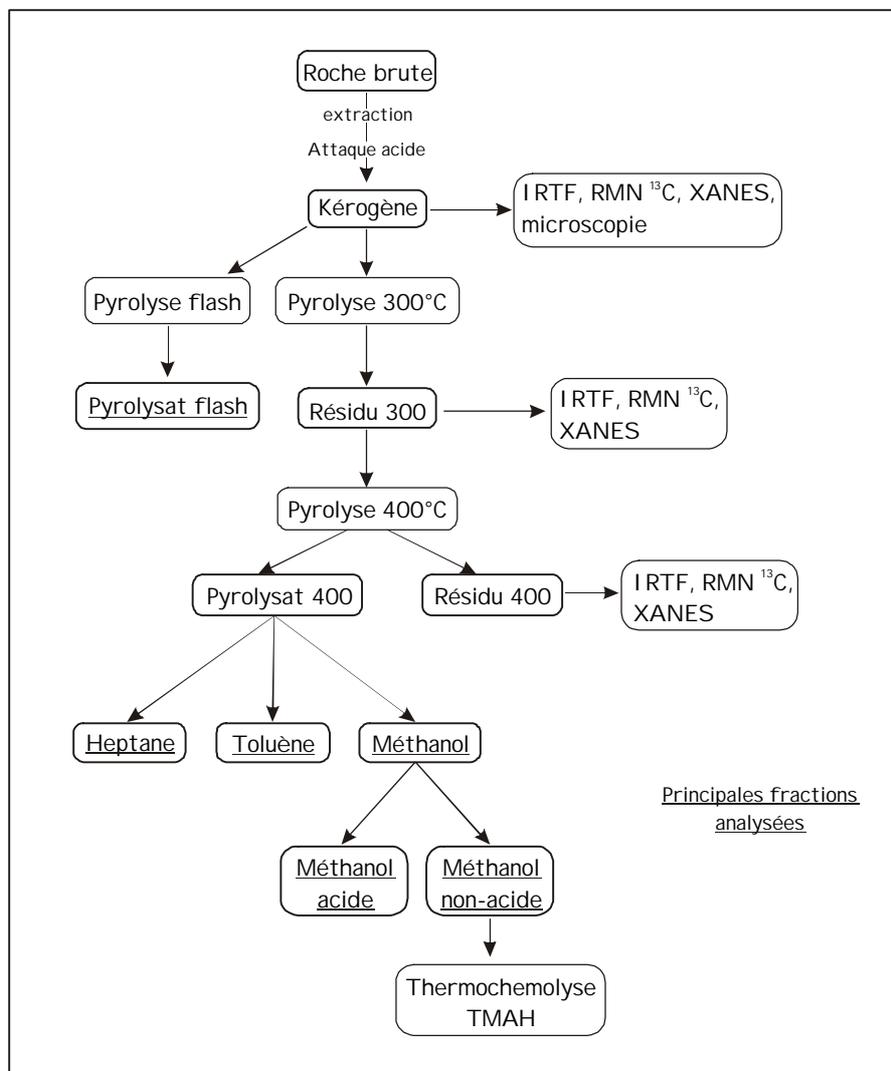


Figure III.1 : Protocole analytique.

Chapitre III. Etude géochimique du kérogène de *f top*¹

Dans ce chapitre est présentée l'étude géochimique, c'est à dire spectroscopique et pyrolytique, du kérogène du niveau *f top*. Cette étude nous permettra d'établir précisément la structure de ce kérogène, et par là même, la nature des organismes sources de la MO, ainsi que le ou les processus ayant permis la préservation de cette MO. L'analyse isotopique des alcanes libérés par pyrolyse permettra, de plus, de répondre aux questions soulevées par la forte valeur du rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de ce kérogène. D'une manière plus générale, la chimie du kérogène de *f top* sera considérée comme représentative de celle de la MOA orange "pure", qui en est le constituant majeur.

Le protocole d'étude utilisé est détaillé sur la Figure III.1.

III.1. Présentation du niveau *f top*

Le niveau *f top*, localisé vers le milieu de la coupe de Gorodische (Voir Figure I.4), a été choisi pour ses caractéristiques globales remarquables, rappelées dans le Tableau III-1. Il est, en effet, le plus enrichi en MO de la série de Gorodische, la MO représentant environ 80% en volume de la roche totale. De plus, il est, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le plus aliphatique (plus fortes valeurs d'IH et de rapport H/C) et le plus enrichi en soufre organique. Comme le montrent la faiblesse de l'IO et du rapport atomique O/C, la teneur en oxygène de *f top* est assez faible comparativement à l'ensemble des

¹ La structure des composés cités dans le texte est donnée en Annexe III.

autres kérogènes de la formation, mais apparaît néanmoins élevée si on la compare à d'autres kérogènes riches en soufre comme par exemple ceux de la formation de Kimmeridge Clay (IO < 14 mg CO₂/g COT, van Kaam-Peters *et al.*, 1998a). *F top* est également marqué par une très forte valeur du rapport $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$, comparée au reste de la série.

échantillon	Roche brute			Kérogène				
	COT (%)	IH (mg HC/ g COT)	OI (mg CO ₂ / g COT)	H/C	O/C	S _{org} /C	N/C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<i>f top</i>	44,5	699	39	1,39	0,20	0,068	0,014	-20,4

Tableau III-1 : Paramètres géochimiques globaux de la roche brute et du kérogène du niveau *f top*.

III.2. Etude microscopique

L'étude microscopique du kérogène de *f top* a été présentée au chapitre précédent. Les principaux résultats sont néanmoins rappelés ici.

En microscopie photonique, le kérogène de *f top* est dominé par la MOA orange pure qui représente plus de 80% de la MOA. Les éléments figurés représentent un peu plus de 10% des particules. Il s'agit principalement de petits débris de bois, cependant des basales de foraminifères, un kyste de dinoflagellé ainsi qu'une petite algue tasmanacée ont été également observés.

Observé au MEB, le kérogène de *f top* est constitué de particules très massives à l'aspect "vitrifié" (Planche II-4 a). Ces particules, observées au MET sont amorphes et homogènes quelle que soit l'échelle d'observation (Planche II-5 e).

III.3. Etude spectroscopique

III.3.1. RMN ¹³C à l'état solide

Le spectre de RMN ¹³C à l'état solide du kérogène de *f top* a été enregistré à deux vitesses différentes (3000 et 4000 Hz) afin de discriminer le signal des bandes de rotation. Le spectre à 4000 Hz est présenté sur la Figure III.2a. Il est dominé par un large pic centré à 30 ppm présentant un petit épaulement à 15ppm. Ces signaux correspondent respectivement aux groupes CH₂ des chaînes alkyles et aux groupements CH₃. Le faible rapport du signal à 15 ppm comparé à celui à 30 ppm indique un faible degré de ramification des chaînes alkyles. La forte intensité du signal à 30 ppm reflète quant à elle l'aliphaticité du kérogène, ce qui est cohérent avec les fortes valeurs d'IH et de rapport atomique H/C.

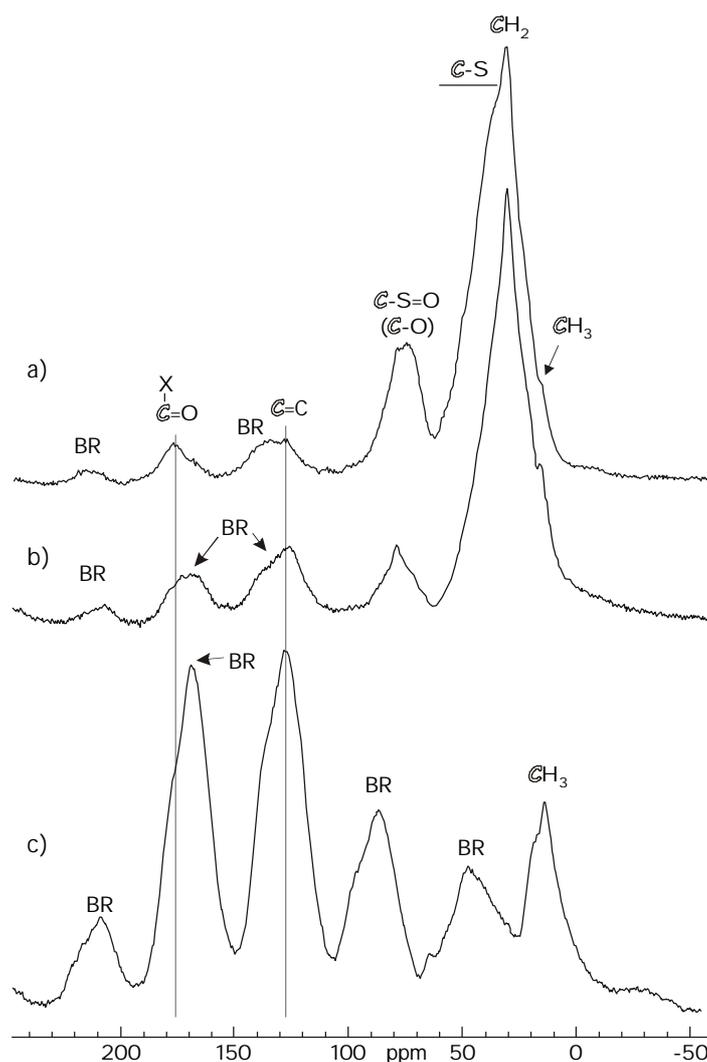


Figure III.2 : Spectres RMN ¹³C (4000 Hz) du kérogène de *f top* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c). BR : bandes de rotation

Un signal large et intense est noté autour de 75 ppm. Ce signal est généralement attribué à des carbones aliphatiques impliqués dans des liaisons C-O (alcool, éther et/ou ester) ou C-N (amine et/ou amide). Cependant, d'après la faible teneur en azote du kérogène, marquée par le faible rapport N/C, il semblerait plus probable que ce signal soit lié à des liaisons C-O. Nous verrons au Chapitre IV que l'intensité de cette bande à 75 ppm suit une évolution parallèle au rapport atomique S_{org}/C des kérogènes étudiés. Il apparaît donc que cette bande est, tout comme le signal à 1050 cm^{-1} en IRTF (Chapitre II et § III.3.2), également liée à la présence de soufre organique. Aucune bande similaire n'a cependant été observée dans le spectre RMN ¹³C du kérogène très riche en soufre du paléolagon d'Orbagnoux (Mongenot *et al.*, 1999). De plus, les liaisons C-S ne se démarquent que peu des liaisons C-C en RMN ¹³C et induisent généralement un signal entre 40 et 60 ppm (Stothers, 1972). Cet auteur indique cependant qu'un groupement sulfoxyde provoque un déplacement important, non quantifié précisément mais supérieur à 30 ppm, du signal des carbones situés en α de ce groupe. Les carbones aliphatiques situés en α de groupements sulfoxydes pourraient donc présenter un pic vers 75 ppm. La présence de

sulfoxydes dans le kérogène étant attestée par la spectroscopie infrarouge et le XANES (chapitre précédent et § III.3.2 et III.3.3), il apparaît donc que le pic à 75 ppm observé dans le spectre du kérogène de *f top* est vraisemblablement dû en majorité à des C engagés dans des liaisons C-S=O (sulfoxyde) et, dans une moindre mesure, à des carbones de liaisons C-O.

Le pic à 30 ppm présente un épaulement assez large entre 40 et 60 ppm. Un épaulement similaire a été précédemment observé dans le cas du kérogène très riche en soufre d'Orbagnoux (Mongenot *et al.*, 1999). Cet épaulement peut être attribué aux liaisons C-S (Stothers, 1972); cependant, du fait de l'importance du signal à 75 ppm, cet épaulement peut également être attribué à des carbones aliphatiques adjacents des carbones donnant le signal à 75 ppm (en β des sulfoxydes). Dans les deux cas, cet épaulement est lié à la présence de soufre organique dans le kérogène. Sa forte intensité est cohérente avec la forte teneur en soufre organique du kérogène de *f top*.

Deux signaux de plus faible intensité sont notés autour de 130 et 175 ppm. Ils correspondent respectivement à des carbones insaturés (C=C aromatiques et/ou oléfiniques) et aux carbones impliqués dans des liaisons C=O de groupes carboxyliques ou amides. Le signal à 215 ppm et l'épaulement à 135 ppm correspondent à des bandes de rotation du pic à 175 ppm¹.

III.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du kérogène de *f top* a été brièvement présenté au chapitre précédent. Il est rappelé sur la Figure III.3a. Le spectre montre d'intenses absorptions à 2920 et 2850 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes d'allongement des groupes CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont accompagnées de bandes de plus faible intensité à 1445 et 1375 cm^{-1} correspondant aux bandes de déformation de ces mêmes groupes. En accord avec le spectre RMN ^{13}C et l'analyse élémentaire, l'intensité de ces bandes reflète la forte aliphatité du kérogène.

Les fonctions oxygénées sont marquées par une large bande à 3400 cm^{-1} correspondant aux liaisons O-H ainsi qu'une bande à 1700 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O. Il est à noter que la bande à 3400 cm^{-1} peut être en partie due à l'adsorption d'eau sur la pastille de KBr, très hygroscopique. La large bande centrée vers 1050 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons éther (C-O) néanmoins, comme nous l'avons vu au chapitre précédent et en accord avec la RMN ^{13}C et le XANES, elle correspond plus certainement à des sulfoxydes (S=O). La bande centrée à 1630 cm^{-1} indique que les carbones insaturés observés en RMN ^{13}C (pic à 130 ppm) correspondent principalement à des oléfines ; cependant elle peut également

¹ A 4000 Hz, vitesse d'enregistrement des spectres présentés sur la Figure IV.1, les bandes de rotation se situent à $n \times 40$ ppm de part et d'autre du pic. Le pic à 175 ppm présente donc des bandes de rotation à 135 et 215 ppm.

correspondre à des fonctions amides. La bande étroite de forte intensité à 750 cm^{-1} est liée à la présence de CaF_2 néoformé lors de l'isolement du kérogène, la présence de ce minéral a été confirmée par diffraction des rayons X. Cette bande à 750 cm^{-1} peut masquer une bande à 720 cm^{-1} due à des carbones aliphatiques.

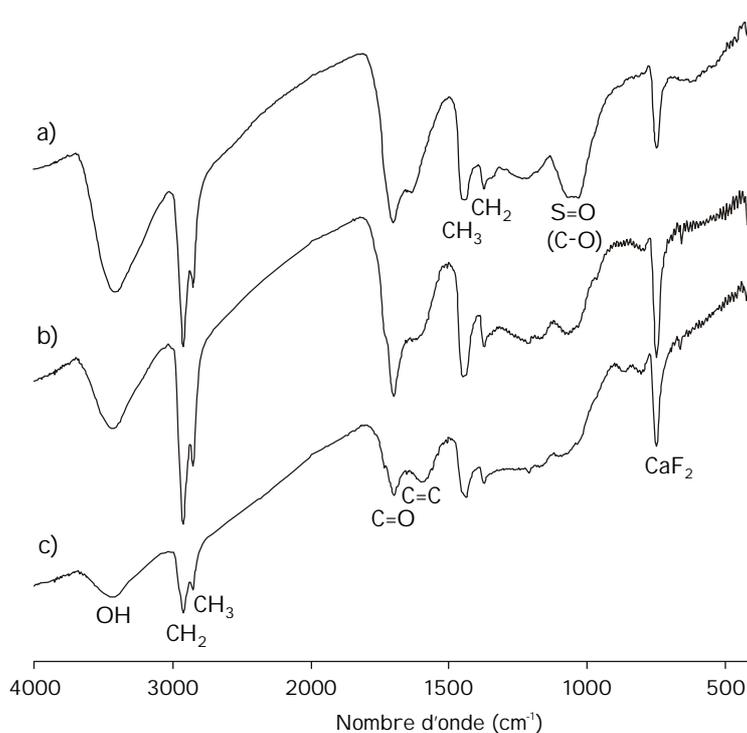


Figure III.3 : Spectres IRTF du kérogène de *f top* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c).

III.3.3. Spectroscopie XANES

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permet de déterminer la nature des liaisons dans lesquelles le soufre est impliqué. Deux "méthodes" différentes mais complémentaires sont utilisées: la spectroscopie au seuil K et celle au seuil L.

III.3.3.1. Seuil K

Le spectre XANES au seuil K du kérogène de *f top* est présenté sur la Figure III.4a. La quantification des différentes espèces présentes a été effectuée en déconvoluant le spectre à partir de spectres de composés de référence (S^{-2} , disulfures, monosulfures linéaires ou hétérocycliques, sulfoxydes, sulfones, sulfonates et sulfates, voir formules correspondantes sur la Figure III.5) en appliquant la méthode des moindres carrés. Des exemples de spectres de composés de référence sont présentés sur la

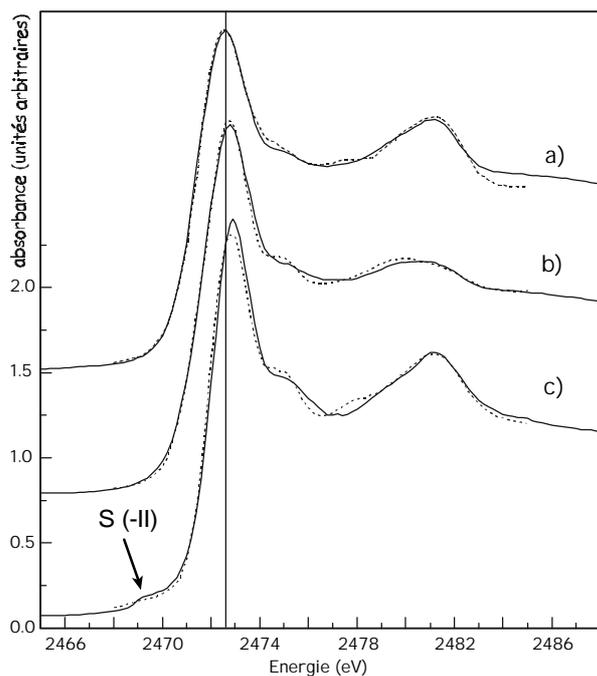


Figure III.4 : Spectres XANES au seuil K du kérogène de *f top* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c).

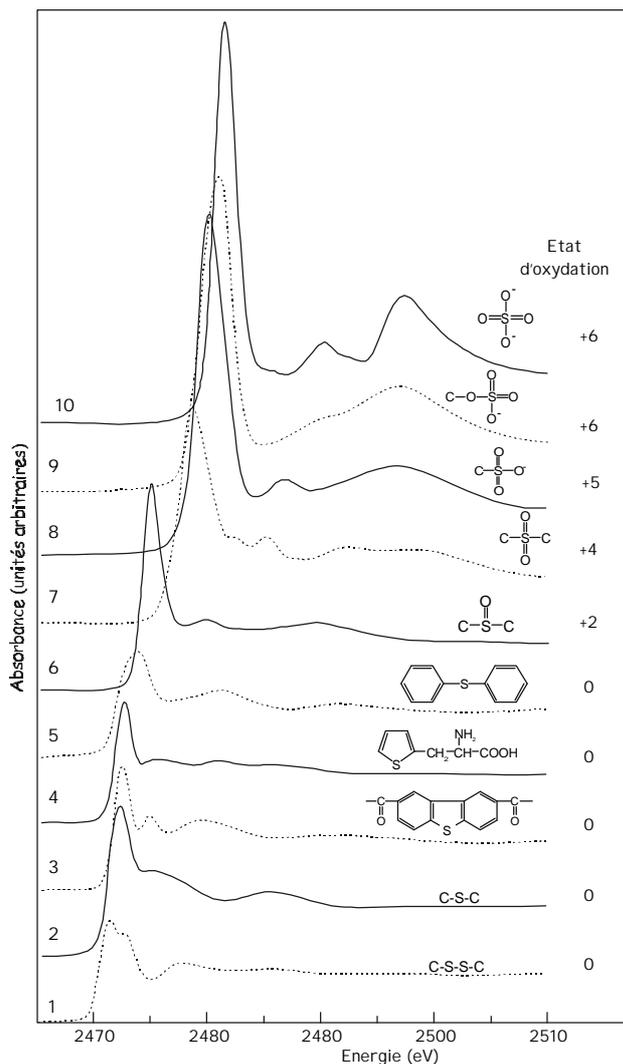


Figure III.5 : Spectres XANES au seuil K de composés de référence (d'après Sarret et al., 1999):

- (1) DL-cystine,
- (2) DL-méthionine,
- (3) 2,8-bis(diméthylaminocétyl)-dibenzothiophène dihydrochloride trihydrate,
- (4) 3-(2-thienyl)-DL-alanine,
- (5) poly(phénylène sulphide),
- (6) DL-méthionine sulfoxyde,
- (7) DBT sulfone,
- (8) anthraquinone-2-sulfonate de sodium,
- (9) dodecylsulfate,
- (10) sulfate de sodium

Figure III.5. Le spectre reconstruit par cette combinaison est représenté en pointillé sur la Figure III.4a et la quantification est présentée dans le Tableau III-2.

Les formes de soufre les plus abondantes dans le kérogène de *f top* sont les monosulfures linéaires ou hétérocycliques, qui représentent 76 % du soufre organique ; viennent ensuite les polysulfures, présents en moindre proportion (11 %, Tableau III-2). Le seuil K ne permet pas de déterminer plus précisément la nature des monosulfures présents dans le kérogène, à savoir si ce sont des monosulfures aliphatiques linéaires (thioéther) ou cycliques (thiane, thiolane), ou même aromatiques (thiophène, benzothiophène...) ; cette détermination pourra en revanche être effectuée au seuil L. Le seuil K permet cependant une bonne quantification des espèces présentes. Une faible contribution d'espèces oxydées, sulfoxydes, sulfonates et sulfates est également notée.

	FM ^a	S(-II)	Poly-sulfures	Monosulfures aliph / aro	Sulfoxydes	Sulfones	Sulfonates	Sulfates
Kérogène	0.08	0	11	76	5	0	4	4
Résidu 300	0.05	0	0	94	5	0	0	1
Résidu 400	0.18	4	0	84	9	0	0	3

^a FM: "Figure of Merit", $FM = \sum (f_{\text{kérogène}} - f_{\text{simulation}})^2$. Plus la valeur de FM est basse, meilleure est la simulation du spectre.

Tableau III-2 : Quantification des espèces de soufre présentes dans le kérogène et les résidus de pyrolyse de *f top*, par spectroscopie XANES au seuil K.

III.3.3.2. Seuil L

Le spectre XANES au seuil L du kérogène de *f top* est présenté sur la Figure III.6a. De même qu'au seuil K, la quantification des différentes formes de soufre est effectuée par déconvolution du spectre à partir de spectres de composés de référence. Comparée au seuil K, le seuil L est beaucoup plus sensible aux formes réduites de soufre (Kasrai *et al.*, 1996a), comme on peut le voir sur les spectres des différents composés de référence présentés sur la Figure III.7. De prime abord, le spectre au seuil L de *f top* apparaît plus proche du spectre du monosulfure aliphatique (2) que de celui du phénylsulfure (3), du thiophène (5) et du benzothiophène (4). Les monosulfures aliphatiques apparaissent donc comme étant l'espèce dominante dans le kérogène de *f top*. Le spectre de *f top* est bien reproduit par une combinaison de 30 % de polysulfures + 70 % de monosulfures aliphatiques (spectre en pointillé sur la Figure III.6a). Les résultats obtenus au seuil L sont en accord avec le seuil K concernant la quantification des monosulfures (70 % contre 76 %) ; en revanche, l'abondance des polysulfures est sensiblement différente (30 % contre 11 %). Cette différence est liée au fait (i) qu'au seuil L il existe des incertitudes concernant la normalisation des spectres et (ii) que seule une partie du spectre est déconvoluée. L'analyse du seuil L est donc moins quantitative que celle du seuil K. Le spectre de *f top* montre une petite bande à 167,6 eV

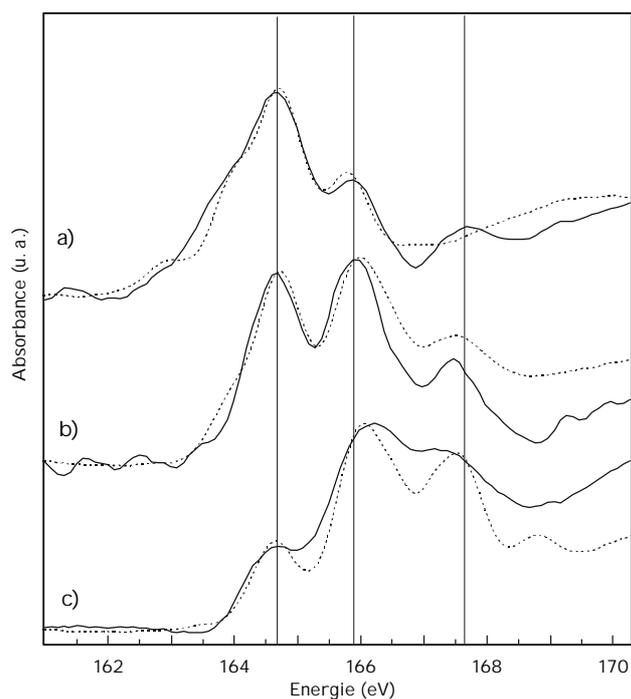


Figure III.6 : Spectres XANES au seuil L du kérogène de *f top* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c).

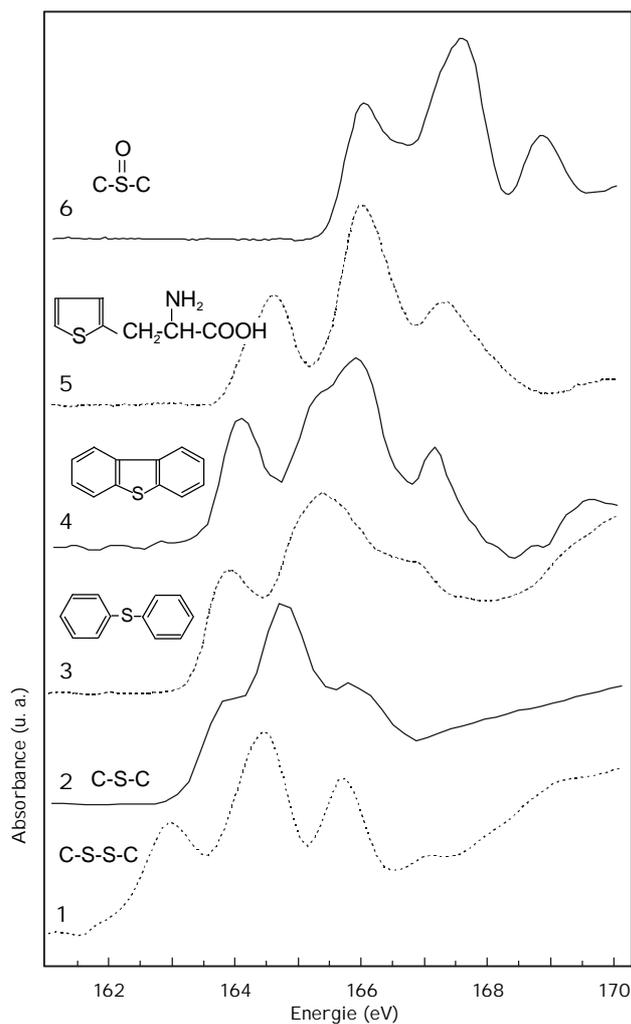


Figure III.7 : Spectres XANES au seuil L des composés de référence utilisés pour la modélisation :

- (1) DL-cystine,
- (2) DL-méthionine,
- (3) poly(phénylène sulphide),
- (4) dibenzothiophène,
- (5) 3-(2-thienyl)-DL-alanine,
- (6) DL-méthionine sulphoxide.

correspondant au pic principal de la référence des sulfoxydes (6, Figure III.7). Ceci est en accord avec les résultats obtenus au seuil K et confirme les observations de RMN ^{13}C et IRTF.

Au bilan, la spectroscopie XANES nous indique que dans le kérogène de *f top*, le soufre est principalement présent sous forme de monosulfures aliphatiques (de l'ordre de 75 %) et dans une moindre mesure (env. 10 %) de polysulfures. Une quantité significative de sulfoxydes (env. 5 %) est également présente.

III.4. Etude pyrolytique

III.4.1. Pyrolyse "flash"

La pyrolyse "flash" a pour avantage principal de permettre la détection en CG/SM des produits de pyrolyse les plus volatils et les plus courts. Ceux-ci seront en effet perdus au cours de la pyrolyse "off-line".

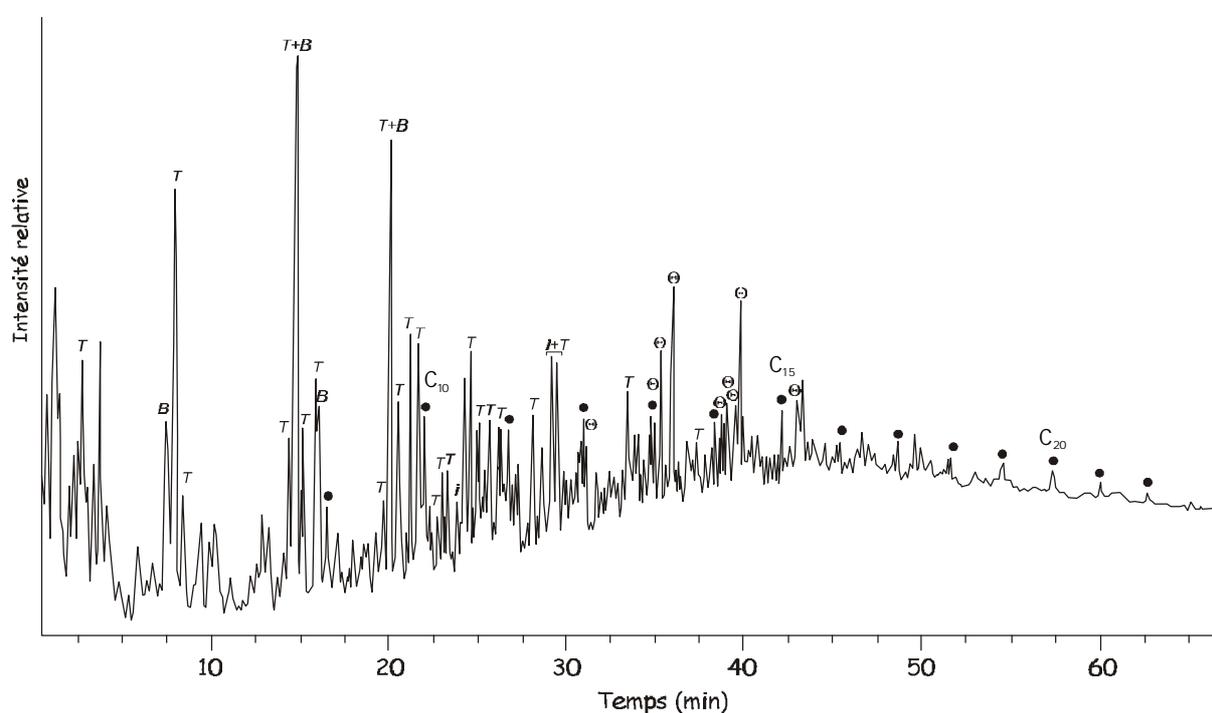


Figure III.8 : Pyrochromatogramme à 610°C du kérogène de *f top*. T: alkylthiophènes, B: alkylbenzènes, i: alkylindanes, Q:alkylbenzothiophènes, ⊖ : n-alcanes.

Le pyrolysats "flash" ou pyrochromatogramme du kérogène de *f top* est présenté sur la Figure III.8. Ce pyrolysats est assez complexe, comme l'atteste la présence de nombreux pics, ainsi que l'enveloppe non résolue entre 15 et 65 minutes. De nombreux composés ont été identifiés dans ce pyrolysats, ils se répartissent en trois groupes: les composés soufrés, les composés hydrocarbonés et les composés oxygénés.

Composés soufrés

De nombreux composés soufrés ont été identifiés dans le pyrolysats flash du kérogène de *f top*. En plus de H₂S, non visible sur la Figure III.8, il s'agit principalement d'alkylthiophènes, alkylbenzothiophènes, alkylthiolanes et alkylthianes. Ces composés ont été identifiés d'après les spectres de masse et temps d'élution publiés par Sinnighe Damsté *et al.* (1988a). Des bithiophènes substitués de C₈ à C₁₃ et des phénylthiophènes de C₁₀ à C₁₃ sont également observés. Ces séries sont dominées par les composés à courte chaîne et par ceux à squelette linéaire comme illustré sur la Figure III.9a,b pour les alkylthiophènes.

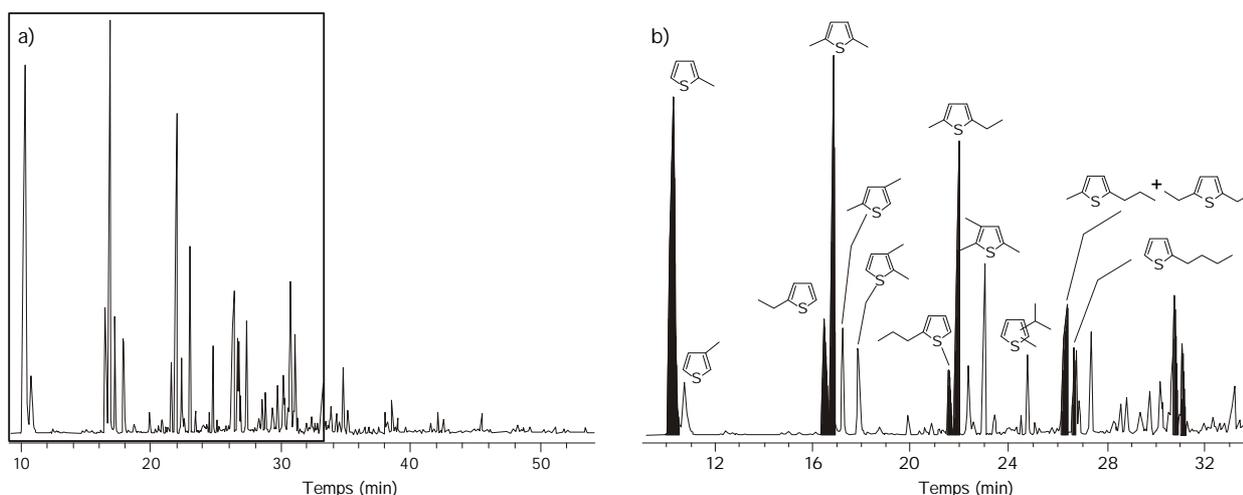


Figure III.9 : (a) Détection sélective des ions $m/z=97+98+111+112+125+126+139+140+153+154$, montrant la répartition des alkylthiophènes dans le pyrolysats flash du kérogène de *f top*. b) Détail de la répartition des alkylthiophènes à courte chaîne. En noir : composés à squelette linéaire.

Une série assez abondante de composés dont le spectre de masse est caractérisé par des fragments à $m/z=153$ ou 167 est notée (Figure III.10a,b). Un homologue inférieur caractérisé par une masse de 140 est également observé dans ce pyrolysats (Figure III.10a). Des séries aux caractéristiques proches étant observées dans la fraction heptane du pyrolysats "off-line" de *f top*, leur identification sera discutée plus loin (§ III.4.2.3).

L'abondance des produits soufrés dans le pyrolysats de *f top* indique le rôle prédominant de la sulfuration naturelle dans la préservation de la matière organique de ce kérogène.

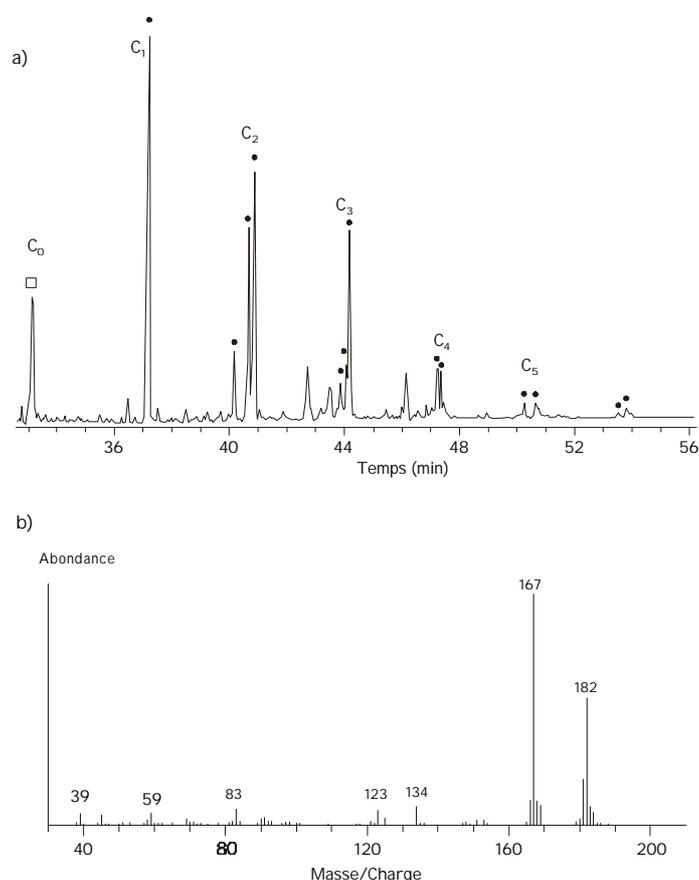


Figure III.10 : a) Détection sélective des ions $m/z=140+153+167+181$, montrant la répartition des composés non identifiés dans le pyrolysats flash du kérogène de *f top*. : séries en 153-167, : homologue inférieur. b) spectre de masse d'un composé C_3 .

Composés hydrocarbonés

Les composés hydrocarbonés sont présents en faible proportion par rapport aux composés soufrés. Il s'agit principalement de doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène et d'alkylbenzènes. Les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène sont fréquemment observés dans les pyrolysats de kérogène et sont issus de la rupture thermique de longues chaînes aliphatiques d'origine lipidique. Les alkylbenzènes sont également fréquemment observés dans les pyrolysats. Les homologues à squelette linéaire sont issus de la cyclisation et aromatisation de composés, tels que les acides gras, au cours de la pyrolyse (Hartgers *et al.*, 1991 ; Saiz-Jimenez, 1995) alors que les homologues à squelette non linéaire peuvent provenir d'unités dérivées de composés aromatiques naturels, tels que les caroténoïdes des diaromatiques ou les tocophérols, présents dans le kérogène (Voir revue dans Hartgers, 1994). Des alkylindanes et indènes ont également

été identifiés dans le pyrolysats de *f top*. Ils sont présents en faible proportion et présentent une répartition proche de celle précédemment observée dans des pyrolysats de MO particulaire de l'upwelling de Mauritanie (Zegouagh *et al.*, 1999) et de sédiments récents de la Mer Noire (Garcette-Lepecq *et al.*, 2000a).

Composés oxygénés

Des composés oxygénés sont observés en faible proportion dans le pyrolysats "flash" de *f top*. Il s'agit de phénols de C₆ à C₈ et d'alkylfurannes de C₆ à C₁₄. Les phénols à courte chaîne sont généralement considérés comme des produits de pyrolyse de lignine (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986a) cependant ils peuvent aussi correspondre à des produits de pyrolyse de mélanines (Zegouagh *et al.*, 1999 ; voir aussi Boon *et al.*, 1984 ; Engel *et al.*, 1986). Les dérivés de furanne à chaîne courte (C₀-C₂) sont des produits de pyrolyse de polysaccharides (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986b). Les alkylfurannes à longue chaîne sont en revanche issus de cyclisation, au cours de la pyrolyse, de composés oxygénés à longue chaîne tels que les acides gras (Saiz-Jimenez, 1995).

III.4.2. Pyrolyse "off-line"

III.4.2.1. Bilan de pyrolyse

Le bilan des deux pyrolyses est présenté dans le Tableau III-3. Après le traitement à 300°C, la perte de poids correspond à 18 % de la MO initiale. Cette perte correspond en très grande partie à des produits volatils (17 %), les produits piégés ne représentant que 1 % de la MO initiale. Après la pyrolyse à 400°C, la perte de poids représente 55 % de la MO initiale. Elle se répartit de façon presque égale entre les produits volatils (28 %) et les produits piégés (26 %).

	Perte de poids	Volatils	Piégés	Résidu insoluble	Extrait
<i>f top</i> 300°C	18,4	17,1	1,3	80,9	2,2
<i>f top</i> 400°C	54,7	28,2	26,4	25,9	0,4

Tableau III-3 : Bilan des deux traitements thermiques du kérogène de *f top*. Les valeurs sont exprimées en % massiques par rapport à la MO pyrolysée.

III.4.2.2. Etude des résidus de pyrolyse

Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse de *f top* sont présentés dans le Tableau III-4. Le rapport H/C montre une légère diminution au cours de la pyrolyse à 300°C indiquant une légère aromatisation du matériel au cours de ce traitement. Une très forte diminution du rapport H/C est en revanche notée après la pyrolyse à 400°C ce qui montre la très forte aromatisation du matériel. Au cours du traitement thermique, le rapport S_{org}/C montre une diminution régulière, ce qui indique que le soufre est préférentiellement relâché lors de la pyrolyse. Au contraire, le rapport N/C montre une augmentation constante au cours de la pyrolyse. Ceci est en accord avec les travaux de Barth *et al.* (1996) et de Gillaizeau *et al.* (1997) indiquant que l'azote se concentre dans les résidus de pyrolyse des kérogènes.

	H/C	S_{org}/C	N/C
kérogène	1,39	0,068	0,014
<i>f top</i> res 300	1,19	0,047	0,016
<i>f top</i> res 400	0,57	0,030	0,021

Tableau III-4 : Analyse élémentaire des résidus de pyrolyse "off-line" de *f top*.

Spectroscopie RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des résidus de pyrolyse du kérogène de *f top* sont comparés au spectre du kérogène initial sur la Figure III.2. Le résidu à 300°C (Figure III.2b) montre un spectre toujours largement dominé par le pic à 30 ppm, l'épaule entre 40 et 60 ppm a cependant diminué par rapport au kérogène de départ, ce qui est en accord avec la diminution du rapport S_{org}/C du résidu. Le pic à 75 ppm a diminué en intensité et s'est affiné. Comparativement au pic à 30 ppm, le pic des C=C à 130 ppm est augmenté ainsi que sa bande de rotation à 170 ppm, en accord avec la légère aromatisation du matériel ; le pic des carbonyles, à 175 ppm, reste à peu près constant. Le résidu à 400°C (Figure III.2c) montre un spectre dominé par le pic à 130 ppm, alors que le pic à 30 ppm a totalement disparu, en accord avec la très forte aromatisation du matériel. Un faible pic est noté vers 15-20 ppm correspondant à des groupements méthyles. Les pics à 50, 90, 170 et 210 ppm sont des bandes de rotation du pic à 130 ppm.

Spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF des résidus de pyrolyse de *f top* sont comparés à celui du kérogène non chauffé sur la Figure III.3. Le résidu à 300°C montre les mêmes absorptions que le kérogène (Figure III.3b). Le déplacement du signal des C=C de 1630 vers 1620 cm^{-1} montre la légère aromatisation du matériel. L'absorption à 1050 cm^{-1} due aux sulfoxydes montre en revanche une importante diminution. Celle-ci

rappelle la diminution du pic à 75 ppm observée en RMN ^{13}C et est compatible avec la diminution du rapport atomique S_{org}/C dans le résidu. Pour le résidu à 400°C, les absorptions liées aux CH_2 et CH_3 ont fortement diminué, en accord avec la forte diminution du rapport H/C. La bande des C=C est à présent centrée vers 1600 cm^{-1} , correspondant à des carbones aromatiques. La large bande centrée vers 1050 cm^{-1} n'est plus détectée en accord avec la diminution du rapport atomique S_{org}/C dans ce résidu de pyrolyse (Figure III.3c).

Spectroscopie XANES

Les spectres XANES aux seuils K et L des résidus de pyrolyse sont comparés à ceux du kérogène de départ sur les Figures III.4. et III.6. Les résultats de la quantification des espèces au seuil K sont présentés dans le Tableau III-2.

Comparé au kérogène, le résidu de pyrolyse à 300°C montre un spectre au seuil K légèrement déplacé vers les fortes énergies (Figure III.4b). Ce déplacement est lié à la perte de polysulfures au cours du chauffage à 300°C. La déconvolution du spectre confirme cette observation puisque les monosulfures sont largement dominants (94 %, Tableau III.2) et les polysulfures ne sont plus présents dans la simulation (0 %, Tableau III.2.). Le résidu de pyrolyse à 400°C montre un seuil encore plus déplacé vers les fortes énergies (Figure III.4c). Les polysulfures ayant déjà disparu après le traitement à 300°C, ce déplacement est attribué à un changement dans la distribution des monosulfures. La spectrométrie au seuil L nous permettra d'avoir plus d'informations sur ce changement. La déconvolution du spectre indique que les monosulfures représentent 84 % du soufre dans ce résidu (Tableau III.2). Concernant les espèces oxydées de soufre, l'oscillation à 2481 eV est plus faible pour le résidu à 300°C que pour le kérogène de *f top*, indiquant que leur contribution est plus faible. Cette diminution est confirmée par la simulation, l'abondance totale des espèces oxydées passant de 13 à 6 % (Tableau III.2). Le résidu à 400°C montre une proportion de soufre oxydé proche de celle du kérogène de *f top* (12 %) mais une plus grande proportion de sulfoxydes.

Le résidu à 400°C montre également une légère contribution de soufre à l'état d'oxydation (-II) donnant une petite oscillation à 2469 eV (Figure III.4c). Cet état d'oxydation n'existe que pour les minéraux. Ces minéraux peuvent correspondre à de la pyrite : présente en faible proportion dans le kérogène, elle se concentre dans le résidu de pyrolyse à 400°C du fait de la perte préférentielle du soufre organique au cours des traitements thermiques. L'analyse élémentaire indique que la pyrite représente près de 5 % en poids du résidu de pyrolyse à 400°C, contre 1 % dans le kérogène.

Le spectre au seuil L du résidu de pyrolyse à 300°C est déplacé vers les plus fortes énergies, comparé à celui du kérogène de *f top* (Figure III.6b). Ses trois pics correspondent grossièrement à ceux

du thiophène de référence (Figure III-7, spectre 5) ; cependant, l'amplitude du pic à 164,7 eV est relativement plus élevée dans le résidu à 300°C, ce qui indique la présence de monosulfures linéaires. Une bonne déconvolution est obtenue avec une combinaison linéaire de 60 % thiophènes + 40 % monosulfures linéaires. La déconvolution est moins bonne si l'on essaye de remplacer les thiophènes par des benzothiophènes. Le résidu à 300°C est donc dominé par les structures de type thiophène et les monosulfures sont présents en moindre proportion. En accord avec les résultats obtenus au seuil K, aucun polysulfure n'est détecté.

Le spectre au seuil L du résidu de pyrolyse à 400°C montre des pics similaires à ceux du résidu à 300°C mais dont les intensités relatives sont différentes (Figure III.6c). Une relativement bonne déconvolution est obtenue avec une combinaison linéaire de 70 % thiophènes + 30 % sulfoxydes. Ici encore, une moins bonne déconvolution est obtenue si l'on remplace les thiophènes par des benzothiophènes. On note que la proportion de sulfoxydes déterminée par la spectroscopie au seuil L est très élevée par rapport à sa "vraie" teneur déterminée au seuil K (30 % contre 9 %). En plus des facteurs évoqués précédemment, cette disparité peut être liée à la différence de profondeur de pénétration des deux méthodes. En effet, avec la procédure utilisée, la profondeur de mesure est approximativement de 70 nm pour le seuil K et de 5 nm seulement pour le seuil L (Kasrai *et al.*, 1996b). La plus grande proportion de sulfoxydes mesurée au seuil L pourrait donc indiquer une légère oxydation de surface des échantillons. Des résultats similaires ont été obtenus sur des échantillons d'asphaltène et de kérogène (Sarret *et al.*, 1999, 2000). Cette oxydation de surface explique également l'augmentation des sulfoxydes observée en XANES alors que la RMN ¹³C et l'IRTF montrent que ces fonctions diminuent.

Au bilan, la spectroscopie XANES indique une modification de la distribution des espèces de soufre présentes dans le kérogène au cours du traitement thermique. A 300°C, on note la disparition des disulfures, puis à 400°C celle des monosulfures, alors qu'en même temps, la proportion de thiophènes dans les résidus augmente. Cette évolution, caractérisée par la spectroscopie au seuil L, est responsable de l'évolution du spectre observée au seuil K. Elle est aussi en accord avec la disparition de l'épaule entre 40 et 60 ppm et la remontée du signal à 130 ppm lié aux carbones aromatiques observés en RMN ¹³C.

III.4.2.3. Produits de pyrolyse "off-line"

Le pyrolysats "off-line" à 400°C du kérogène de *f top* est très complexe et montre encore une importante enveloppe non résolue liée à la coélution de très nombreux produits. Ceci est assez courant dans les pyrolysats de kérogènes riches en soufre (Sinninghe Damsté *et al.*, 1990). Afin de faciliter l'identification de ces nombreux produits, le pyrolysats a été séparé sur colonne en trois fractions de polarité croissante. Ces fractions ont été respectivement éluées à l'heptane, au toluène et au méthanol.

Une dernière élution au chloroforme a été effectuée, les produits obtenus ont été ajoutés à la fraction éluee au méthanol.

Fraction heptane

Cette fraction représente 17 % du pyrolysate à 400°C. Son chromatogramme est très complexe et présente une importante enveloppe non résolue due à la coélution de nombreux produits (Figure III.11). La détection sélective d'ions caractéristiques (SID) a cependant permis l'identification de nombreux composés et séries homologues ; ceux-ci sont présentés dans le Tableau III-5. Du fait de leur coélution, il n'a pas été possible de déterminer les abondances relatives de ces séries ; seule une estimation grossière de leur intensité peut être effectuée. Les composés identifiés se répartissent en trois groupes :

- des hydrocarbures acycliques (doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène) ainsi que des isoprénés (isopréniques acycliques réguliers et hopanés)
- des hydrocarbures mono- et polycycliques substitués par des chaînes *n*-alkyl- ou un nombre variable de groupes méthyles (cycloalcanes, benzènes, indanes, naphthalènes)
- des composés organosoufrés (thiophènes, benzothiophènes, phénylthiophènes...)

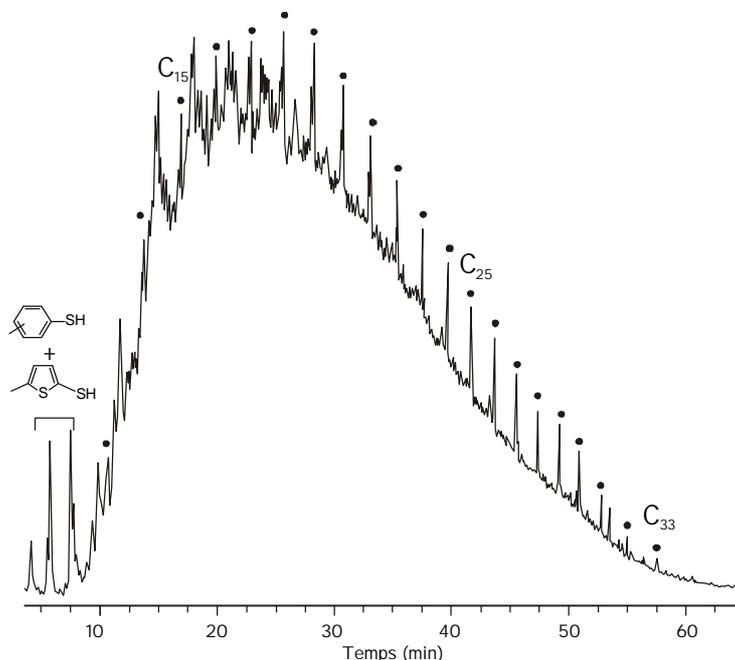


Figure III.11 : TIC de la fraction heptane du pyrolysate à 400°C du kérogène de *f top*. : *n*-alcanes.

Famille	Ion caractéristique	Gamme ^a	Max. ^a
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₃ -C ₃₅	C ₁₇
<i>n</i> -alc-1-ènes	55	C ₁₃ -C ₃₃	C ₁₆
<i>n</i> -alc-2-ènes	55	C ₁₃ -C ₃₃	C ₁₈
prist-1-ène	55	C ₁₉	C ₁₉
ipr C ₁₆ -C ₁₈	57	---	C ₁₆ et C ₁₈
<i>n</i> -alkylcyclopentanes	69	C ₁₃ -C ₂₆	C ₁₆
<i>n</i> -alkylcyclohexanes	83	C ₁₃ -C ₂₆	C ₁₇
<i>n</i> -alkylbenzènes	91-92	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₆ -C ₂₆)	C ₁₅ (C ₉)
<i>m n</i> -alkyl méthylbenzènes	106	C ₁₂ -C ₃₃ (C ₆ -C ₂₇)	C ₁₄ (C ₈)
<i>p n</i> -alkyl méthylbenzènes	105	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₆ -C ₂₆)	C ₁₄ (C ₈)
<i>o n</i> -alkyl méthylbenzènes	105	C ₁₂ -C ₃₃ (C ₆ -C ₂₇)	C ₁₄ (C ₈)
ω alkénylbenzènes	104-91	C ₁₃ -C ₂₉ (C ₇ -C ₂₃)	C ₁₅ -C ₁₆ (C ₉ -C ₁₀)
C ₂ <i>n</i> -alkylbenzènes ^b	119	C ₁₂ -C ₂₆ (C ₆ -C ₂₀)	C ₁₄ -C ₁₅ (C ₈ -C ₉)
C ₃ <i>n</i> -alkylbenzènes ^c	133	C ₁₂ -C ₂₅ (C ₆ -C ₁₉)	C ₁₄ (C ₈)
naphtalènes substitués	141-155-169	C ₁₁ -C ₁₄ (C ₁ -C ₄)	---
hopanes et hopènes	191	C ₂₇ -C ₃₁	---
2- <i>n</i> -alkylthiophènes	97	C ₁₀ -C ₂₈ (C ₆ -C ₂₄)	C ₁₂ (C ₈)
2- <i>n</i> -alkyl,5-méthylthiophènes	111	C ₁₀ -C ₃₀ (C ₆ -C ₂₆)	C ₁₃ (C ₉)
2- <i>n</i> -alkyl,5-éthylthiophène	125	C ₁₀ -C ₂₉ (C ₆ -C ₂₅)	C ₁₂ , C ₁₄ (C ₈ , C ₁₀)
2- <i>n</i> -alkyl,5-propylthiophène	139	C ₁₁ -C ₂₅ (C ₇ -C ₂₁)	C ₁₂ (C ₈)
2,3-diméthyl,5- <i>n</i> -alkylthiophènes	125	C ₁₀ -C ₁₆ (C ₆ -C ₁₂)	C ₁₃ (C ₉)
thiophènes ramifiés ^d	111-125	C ₁₄ -C ₁₇ (C ₁₀ -C ₁₃)	---
2- <i>n</i> -alkylthiolanes	87	C ₉ -C ₂₅ (C ₅ -C ₂₁)	C ₁₂ (C ₈)
2- <i>n</i> -alkyl,5-méthyl thiolanes	101	C ₁₀ -C ₂₁ (C ₆ -C ₁₇)	C ₁₃ (C ₉)
2- <i>n</i> -alkylthianes	101	C ₁₀ -C ₂₁ (C ₅ -C ₁₆)	C ₁₃ , C ₁₅ (C ₈ , C ₁₀)
2- <i>n</i> -alkylbenzo[b]thiophènes	147	C ₉ -C ₂₂ (C ₁ -C ₁₄)	C ₁₀ (C ₂)
4- <i>n</i> -alkyl benzo[b]thiophènes	147	C ₉ -C ₂₂ (C ₁ -C ₁₄)	C ₁₀ (C ₂)
4- <i>n</i> -alkyl,2-méthylbenzo[b]thiophènes	161	C ₁₀ -C ₂₀ (C ₂ -C ₁₂)	C ₁₁ (C ₃)
2- <i>n</i> -alkyl,4-méthylbenzo[b]thiophènes	161	C ₁₀ -C ₂₀ (C ₂ -C ₁₂)	C ₁₁ (C ₃)
2- <i>n</i> -alkyl,5, 5'-bithiophènes	179	C ₉ -C ₁₈ (C ₁ -C ₁₀)	C ₁₀ (C ₂)
2,2'-di- <i>n</i> -alkyl,5, 5'-bithiophènes	193-207	C ₁₀ -C ₁₈ (C ₂ -C ₁₀)	C ₁₁ -C ₁₂ (C ₃ -C ₄)
<i>n</i> -alkyldibenzo- ou naphto- thiophènes	184-197/198	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₀ -C ₃)	C ₁₂ -C ₁₃ (C ₀ -C ₁)
<i>n</i> -alkylphénylthiophènes	160-173/174	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₀ -C ₃)	C ₁₁ (C ₁)
méthyl- <i>n</i> -alkylphenylthiophènes	187	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₂ -C ₅)	C ₁₃ (C ₃)
composés en 229 ^e	229	C ₁₃ -C ₁₅ (C ₁ -C ₃)	C ₁₃ (C ₁)
composés en 243 ^f	243	C ₁₄ -C ₁₈ (C ₂ -C ₆)	C ₁₄ (C ₂)
<i>n</i> -alkyl-méthylthiénothiophènes	167	C ₈ -C ₁₅ (C ₂ -C ₉)	C ₉ (C ₃)
<i>n</i> -alkyl-éthylthiénothiophènes	181	C ₉ -C ₁₆ (C ₃ -C ₁₀)	C ₁₀ (C ₄)

^a nombre de carbones total ; entre parenthèses, nombre de C substituant le noyau

^b 6 séries d'isomères diméthyl- et/ou éthyl-.

^c 9 séries d'isomères triméthyl-, éthyl-méthyl- et/ou propyl-.

^d 2 isomères en C₁₅ et 2 isomères en C₁₆ sont observés.

^e 2 séries isomères sont observées.

^f 2 ou 3 séries isomères sont observées.

Tableau III-5 : Composés identifiés dans la fraction heptane du pyrolysate à 400°C de *f top*.

Famille	Ion caractéristique	Gamme ^a	Max. ^a
benzodithiophène	190	C ₁₀ (C ₀)	C ₁₀
composés en 203	203	C ₁₁ -C ₁₈ (C ₁ -C ₈)	C ₁₁ (C ₁)
composés en 217	217	C ₁₂ -C ₁₉ (C ₂ -C ₉)	C ₁₂ (C ₂)
"mercapto" alkylthiophènes	97-111-143	C ₄ -C ₇ (C ₀ -C ₃)	---
"mercapto" alkylbenzènes	91-105	C ₇ -C ₈ (C ₁ -C ₂)	---

Tableau III-5 (suite) : Composés identifiés dans la fraction heptane du pyrolysats à 400°C de *f top*.

Hydrocarbures acycliques et isoprénoides

Les doublets *n*-alcanes/*n*-alc-1-ènes s'étendent de C₁₃ jusqu'à C₃₅ et présentent un maximum en C₁₇, sans prédominance paire ou impaire. Leur répartition est proche de celle observée en pyrolyse flash mais les composés courts sont absents du fait du traitement du pyrolysats, en particulier les évaporations de solvant. Les isopréniques sont représentés par le prist-1-ène et les composés réguliers saturés C₁₆ et C₁₈. Le prist-1-ène est un composé très fréquemment observé dans les pyrolysats de kérogène (Larter *et al.*, 1979). Ni le pristane ni le phytane n'ont été détectés. Ces composés sont fréquemment observés dans les extraits solubles dans les solvants organiques mais ils ne sont pas préférentiellement libérés lors de la pyrolyse, au contraire du prist-1-ène (Larter *et al.*, 1979). D'autres composés isopréniques ont été identifiés, il s'agit de hopanes et hopènes de C₂₇ à C₃₁. Du fait du rôle fondamental des hopanes dans la structure de la paroi des bactéries, ces composés sont considérés comme des marqueurs bactériens (Rohmer *et al.*, 1984). Les hopanes sont fréquemment observés dans les extraits et les pétroles où ils sont utilisés comme outil de traçage de source ou de maturité. Dans le cas présent, un tel usage ne peut être fait des hopanes, car la pyrolyse tend à modifier la configuration des molécules ainsi que la longueur de leur chaîne latérale.

Hydrocarbures mono- et polycycliques

Les hydrocarbures mono- et polycycliques identifiés dans la fraction heptane du pyrolysats de *f top* correspondent à des alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes, des alkylbenzènes et des alkylnaphtalènes. Les alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes, sont présents en faible quantité. Les alkylcyclohexanes sont des composés fréquemment observés en pyrolyse mais leur origine est encore incertaine, il pourraient être des produits de cyclisation de composés linéaires (Hoffmann *et al.*, 1987). Des doublets *n*-alkylbenzène/*n*-alkénylbenzène ainsi que les trois isomères de *n*-alkylméthylbenzène (*ortho*, *méta* et *para*) sont observés. On remarque que les isomères *ortho*, susceptibles de se former par cyclisation et aromatisation de chaînes linéaires, sont les plus abondants. Des alkylbenzènes polysubstitués sont également observés en faible abondance. Des alkylnaphtalènes de C₁ à C₄ sont présents en faible proportion.

Composés organosoufrés

De nombreuses séries de composés soufrés (COS, pour Composés Organo-Soufrés) ont été identifiées. La coélution de ces nombreux produits est à l'origine de l'enveloppe non résolue observée en CG. Plusieurs séries isomères d'alkylthiophènes, thiolanes, thianes et benzothiophènes ont été identifiées. Ces composés sont des produits fréquemment observés dans les pyrolysats de kérogènes riches en soufre (*i.e.* Sinninghe Damsté *et al.*, 1988a,b ; Payzant *et al.*, 1989). La plupart des COS identifiés ont un squelette linéaire, c'est à dire basé sur une chaîne alkyle non ramifiée, comme illustré sur la Figure III.12 ; cependant une série de 2,3-diméthyl-5-*n*-alkylthiophènes, identifiés d'après leur spectre de masse et les temps d'élution publiés par Sinninghe Damsté *et al.* (1989), allant de C₁₀ à C₁₆, ainsi que des alkylthiophènes ramifiés dont le squelette n'a pu être précisément établi, allant de C₁₄ à C₁₇ sont également observés. Différentes séries de COS polyaromatiques, précédemment observées par van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté (1997) et van Kaam-Peters *et al.* (1998b) dans le pyrolysats de kérogènes riches en soufre du paléolagon d'Orbagnoux ont également été détectées : des *n*-alkylbithiophènes de C₉ à C₁₈ (fragments caractéristiques $m/z = 179, 193$ et 207) et des *n*-alkylphénylthiophènes de C₁₀ à C₁₃ (fragments caractéristiques $m/z = 173$ et 187). D'autres séries de composés précédemment détectés dans le pyrolysats de kérogènes d'Orbagnoux ont également été détectées dans le pyrolysats de *f top* : des séries caractérisées par d'intenses fragments $m/z = 229$ et 243 , $M^+ = 230 + 14n$ (van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté, 1997 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998b ; Mongenot *et al.*, 1999) et des séries caractérisées par des fragments intenses $m/z = 203$ et 217 (Mongenot *et al.*, 1999), respectivement. Ces composés sont également présents dans la fraction éluee au toluène (Tableau III-6), de ce fait l'identification de ces différentes séries sera discutée plus tard.

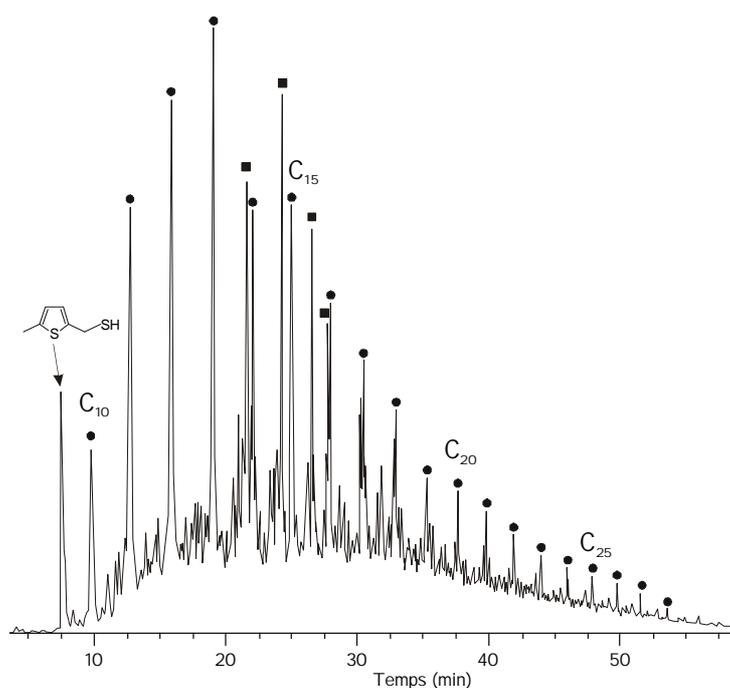


Figure III.12 : Détection sélective de l'ion $m/z = 111$ montrant la répartition des 2-*n*-alkyl,5-méthyl-thiophènes (■) dans la fraction heptane du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. ● : alkylthiophènes ramifiés.

Deux séries non décrites jusqu'à présent et caractérisées par un fragment intense à $m/z=167$ et 181 et un ion moléculaire à $M^+=168+14n$ et $182+14n$ (n allant de 1 à 10), respectivement (Figure III.13) sont également identifiées. La distribution régulière de ces deux séries atteste de la présence d'une chaîne latérale *n*-alkyle et leur disparition après désulfuration indique que ce sont des COS. Des séries aux caractéristiques similaires mais basées sur un fragment à $m/z=153$ et 167 ont été observés dans le pyrolysats flash de *f top* (voir Figure III.10). Le premier élément de cette série est caractérisé par une masse de 140 et la comparaison avec un spectre de masse de composé de référence indique qu'il peut s'agir d'un thiéno[2,3]thiophène. Sur la base des spectres de masse, nous proposons donc pour ces séries une structure de *n*-alkyl- (série en 153), *n*-alkylméthyl- (série en 167) et *n*-alkyldiméthyl- ou *n*-alkyléthyl thiénothiophènes (série en 181). Des thiénothiophènes ont été précédemment observés dans des huiles brutes (Orr et Sinninghe Damsté, 1990), ainsi que récemment dans le pyrolysats du résidu obtenu après une expérience de sulfuration du glucose (Kok *et al.*, 2000), mais à notre connaissance, les homologues alkylés n'ont jamais été décrits.

Des thiols à courte chaîne ont également été observés dans cette fraction, identifiés d'après leurs spectres de masse ; il s'agit de mercapto-alkylthiophènes de C_4 à C_7 et de mercapto-alkylbenzènes de C_7 à C_8 .

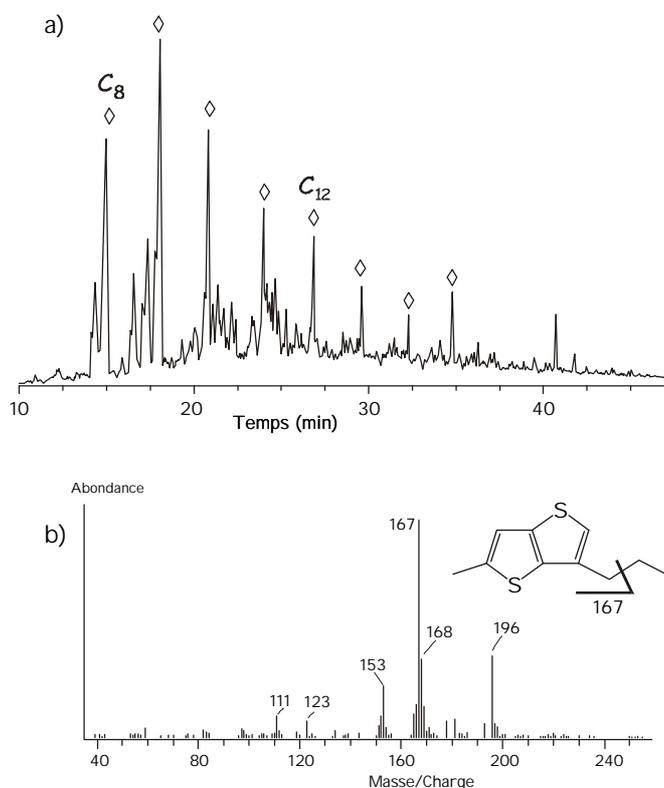


Figure III.13 : (a) Détection sélective de l'ion $m/z=167$ dans la fraction heptane du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. (b) Spectre de masse du composé en C_{10} .

Fraction heptane désulfurée

Du fait de sa complexité et de sa richesse en composés soufrés, la fraction heptane a été désulfurée au Nickel de Raney et hydrogénée (Sinninghe Damste *et al.*, 1988b). Cette technique permet de mettre en évidence les squelettes hydrocarbonés des composés soufrés présents dans cette fraction. La fraction heptane ainsi obtenue est plus simple et est dominée par une série de *n*-alcanes. Une légère "bosse" de coélution est cependant toujours observée (Figure III.14).

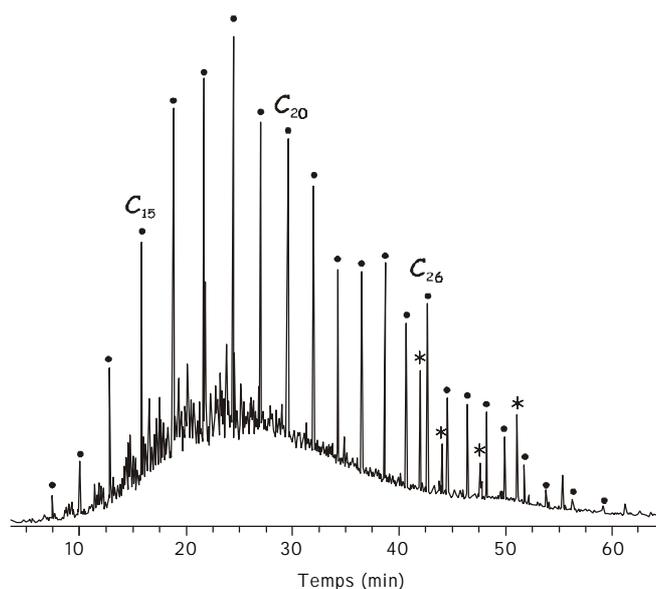


Figure III.14 : TIC de la fraction heptane du pyrolysât à 400°C du kérogène de *f top* après désulfuration au Ni Raney et hydrogénation. : n-alcanes, * : pollution.

L'abondance des *n*-alcanes obtenus après désulfuration confirme que la majorité des COS présents dans la fraction heptane ont un squelette linéaire, cependant, des composés ramifiés et isopréniques sont également présents en faible proportion. En particulier, le pristane et le phytane sont détectés en petite quantité, alors qu'ils n'étaient pas détectés dans la fraction non désulfurée. Le pristane provient très certainement de l'hydrogénation du prist-1-ène. Le phytane peut provenir de l'hydrogénation de phytènes ou de la désulfuration de COS à squelette phytane (COS isopréniques en C₂₀). De tels COS à squelette isoprénique, en particulier des thiophènes, ont été fréquemment observés dans des extraits et des pyrolysats de kérogène (voir Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1987 et les références citées). En se basant sur les spectres de masse et les temps d'éluion publiés dans la littérature (Sinninghe Damsté *et al.*, 1986 ; Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1987), de tels composés ont été recherchés dans la fraction heptane non désulfurée du pyrolysât de *f top*, mais aucun n'a pu être détecté. Il semble donc possible que plusieurs COS isopréniques en C₂₀ soient présents mais indétectables dans cette fraction du fait d'une trop faible abondance individuelle et/ou que les squelettes phytanes soient préférentiellement impliqués, via des liaisons soufre, dans des produits de pyrolyse non polaires, de haut poids moléculaire et non

déTECTABLES en chromatographie gazeuse, de sorte qu'ils ne sont pas observés dans la fraction heptane mais qu'ils sont libérés après désulfuration. Trois séries d'alcanes ramifiés (iso-, anteiso- et 4-méthylalcanes) sont présentes en petite quantité. Ces composés à squelette ramifié sont généralement considérés comme reflétant une contribution bactérienne (Albro, 1976 ; Shiea *et al.*, 1990 ; Kenig, 2000) bien qu'une origine animale (insectes) ait également été démontrée (Kenig *et al.*, 1995). Les autres composés qui constituent la "bosse" de coélution sont des alkylcycloalcanes et alkylbenzènes précédemment identifiés dans la fraction avant désulfuration.

Fraction toluène

Cette fraction représente 19 % du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. Elle apparaît également très complexe et montre en CG une importante "bosse" de coélution (Figure III.15). Tout comme pour la fraction heptane, de nombreuses séries ont néanmoins pu être identifiées via la détection sélective d'ions caractéristiques. Les composés identifiés peuvent être divisés en deux groupes majeurs : les cétones et les COS. Quelques composés polyaromatiques (pyrènes, benzofluorènes et anthracènes) ainsi que des composés azotés (alkylindoles) sont également présents en petite quantité. Tous ces composés sont répertoriés dans le Tableau III.6.

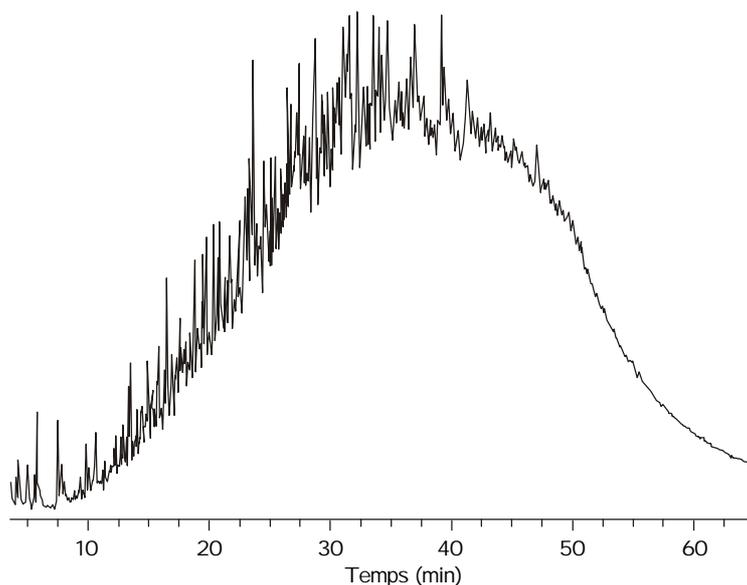


Figure III.15 : TIC de la fraction toluène du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*.

Famille	Ion caractéristique	Gamme ^a	Max. ^a
<i>n</i> -alcan-2-ones	58	C ₁₀ -C ₂₉	C ₁₃
<i>n</i> -alcan-3-ones	72	C ₁₁ -C ₂₆	C ₁₄
<i>n</i> -alcan-4-ones	86	C ₁₁ -C ₂₅	C ₁₃
<i>n</i> -alcan-5-ones	100	C ₁₁ -C ₂₇	C ₁₆ -C ₁₉
<i>n</i> -alcan-6-ones	99-114	C ₁₂ -C ₂₁	C ₁₃
<i>n</i> -alcan-7-ones	113	C ₁₂ -C ₂₄	C ₁₆
<i>n</i> -alcan-8-ones	127	C ₁₂ -C ₂₆	C ₁₇
<i>n</i> -alcan-9-ones	141	C ₁₂ -C ₂₆	C ₁₈
<i>n</i> -alcan-10-ones	155	C ₁₂ -C ₂₄	C ₁₉
<i>n</i> -alcan-11-ones	169	C ₁₃ -C ₂₆	C ₁₇
<i>n</i> -alcan-12-ones	183	C ₁₄ -C ₂₆	C ₁₅
cétones isopréniques	58, 72	C ₁₈ , C ₂₀	---
<i>n</i> -alkylcyclopentanones	84	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₃
<i>n</i> -alkylcyclohexanones	98	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₄
1-phényl, <i>n</i> -alcan-1-ones	105-120	C ₁₀ -C ₁₆ (C ₄ -C ₁₀)	C ₁₂ (C ₆)
1-phényl, <i>n</i> -alcan-2-ones ^b	91-119	C ₉ -C ₂₀ (C ₃ -C ₁₄)	C ₁₂ (C ₆)
dibenzo- ou naphtho- thiophènes ^c	191-211	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₀ -C ₃)	---
alkylbithiophènes ^d	179/180-193	C ₉ -C ₁₁ (C ₁ -C ₃)	C ₁₀ (C ₂)
2-phénylthiophènes ^e	173-187	C ₁₁ -C ₁₅ (C ₁ -C ₅)	C ₁₂ (C ₂)
<i>n</i> -alkyl benzothiophène	147-161	C ₉ -C ₁₂ (C ₁ -C ₄)	C ₁₂ (C ₃)
benzodithiophène	190	C ₁₀ (C ₀)	C ₁₀
composés en 203-217-231	203-217-231	C ₁₁ -C ₁₄ (C ₁ -C ₄)	---
composés en 229-243	229-243	C ₁₃ -C ₁₅ (C ₁ -C ₃)	---
"mercapto" alkylthiophènes	97-111-143	C ₄ -C ₈ (C ₀ -C ₄)	---
"mercapto" alkylbenzènes	91-105	C ₆ -C ₈ (C ₀ -C ₂)	---
fluorènes	165-179-193	C ₁₃ -C ₁₆ (C ₀ -C ₃)	C ₁₄ (C ₁)
anthracènes, phénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₇ (C ₀ -C ₃)	---
pyrènes	202	C ₁₆ -C ₁₇ (C ₀ -C ₂)	---
benzofluorènes	216-230	C ₁₂ -C ₁₃	---
alkylindoles	144-158	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₀

^a nombre de carbones total ; entre parenthèses, nombre de C substituant le noyau

^b une série de phényl *n*-alcan-2-ones et deux séries de 1-(méthyl-phényl)-*n*-alcan-1-ones

^c 2 isomères en C₁₂, 9 en C₁₃, 12 en C₁₄ et 6 en C₁₅

^d 1 isomère en C₉, 2 en C₁₀ et 2 en C₁₁

^e 3 isomères en C₁₂, 2 en C₁₃

Tableau III-6 : Composés identifiés dans la fraction éluee au toluène du pyrolysate de *f top*

Cétones

Les cétones, et en particulier les *n*-alcan-2-ones, sont souvent observées dans les pyrolysats de kérogène. Il est supposé que ces cétones sont issues de la rupture sous stress thermique de ponts éther (van de Meent *et al.*, 1980 ; Largeau *et al.*, 1986). Plusieurs séries de cétones ont été identifiées dans la fraction toluène du pyrolysats de *f top*, visibles par détection sélective de l'ion $m/z=58$ (Figure III.16). En plus des *n*-alcan-2-ones, des séries de cétones milieu de chaîne avec le groupement carbonyle allant de la position C(3) à la position C(12) sont observées en grande quantité (Figure III.17). La présence d'une telle gamme de cétones a été précédemment observée par Gillaizeau *et al.* (1996) dans une étude du kérogène des schistes bitumineux de Göynük (Oligocène, Turquie) ; cette variété reflète la présence de ponts éther en différents points de la chaîne alkyle (Gillaizeau *et al.*, 1996). La grande variété de position des ponts éther dans le kérogène de *f top* rappelle également des résultats récemment obtenus par Jenisch-Anton *et al.* (1999). Ces auteurs ont observé dans deux huiles (Marvejols et Rozel Point) et un kérogène (Gibellina), tous enrichis en soufre, la présence de ponts éther sur une grande variété de positions le long des chaînes alkyles.

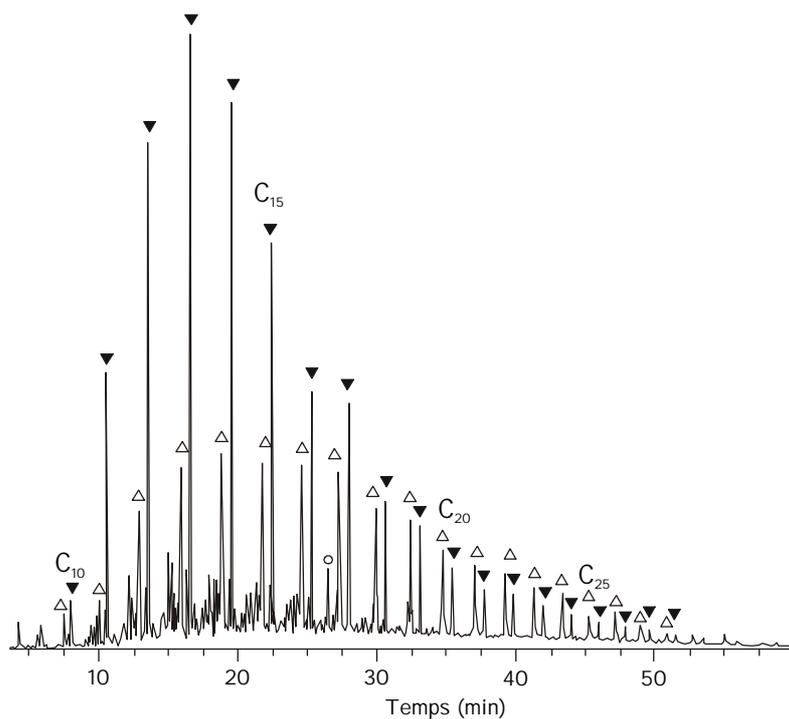


Figure III.16 : Détection sélective de l'ion $m/z=58$ montrant la répartition des *n*-alcan-2-ones (\blacktriangledown) et des cétones milieu de chaîne (\triangle) dans la fraction toluène du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. \circ : cétone isoprénique en C_{18} .

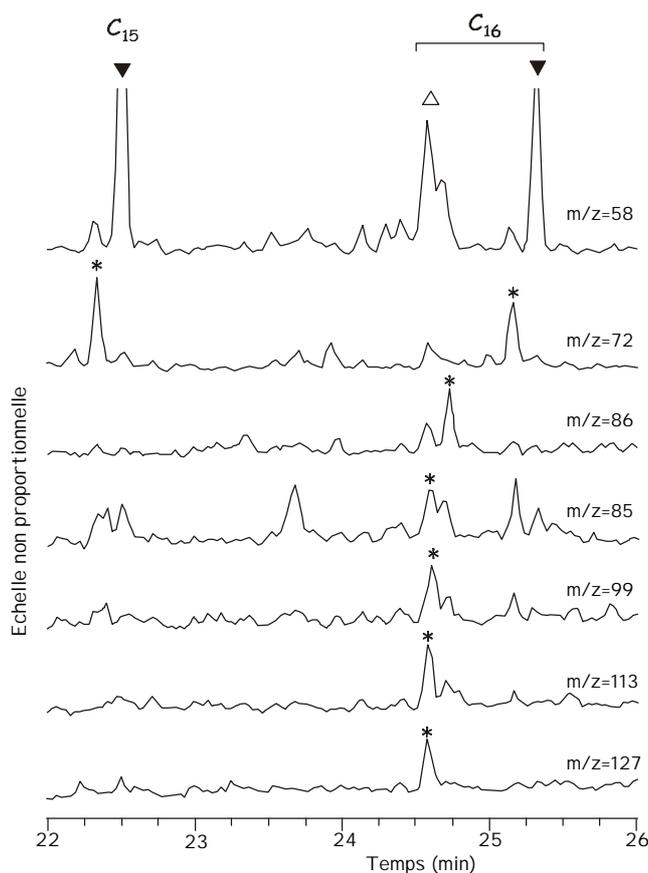


Figure III.17 : Détection sélective partielle des ion $m/z= 58, 72, 86, 85, 99, 113$ et 127 montrant la présence de C_{16} n-alcan-2- (Δ), -3-, -4-, -5-, -6-, -7- et -8-ones (*), respectivement. Notez que les n-alcan-2- à -4-ones sont caractérisées par un fragment pair (58, 72 et 86, respectivement) du fait d'un réarrangement de Mc Lafferty alors que les n-alcan-5- à -8-ones sont caractérisées par un fragment impair du fait d'une coupure en **a**.

Deux cétones isopréniques : la 6,10,14-triméthylpentadécane-2-one en C_{18} et la 3,7,11,15-tétraméthylhexadécane-2-one en C_{20} sont détectées en petite proportion. Ces deux composés ont été précédemment identifiés dans de nombreux extraits de sédiments (voir par exemple Ikan *et al.*, 1973) et dans les pyrolysats du polymère résistant de la race L de l'algue d'eau douce *Botryococcus braunii* (PRB L, Derenne *et al.*, 1989) et d'un kérogène d'Italie centrale (Salmon *et al.*, 1997). Dans les extraits, ces cétones sont considérées comme des produits d'oxydation de la chaîne latérale de la chlorophylle (Ikan *et al.*, 1973). Dans le cas des pyrolysats, la présence de ces cétones a été attribuée à la rupture de ponts éther disposés le long de chaînes de type lycopane (Derenne *et al.*, 1989 ; Salmon *et al.*, 1997). Une origine similaire pourrait être envisagée dans le cas du pyrolysat de *f top* cependant, aucune structure de type lycopane n'est observée dans ce pyrolysat. Des cétones cycliques, (cyclopentanones et cyclohexanones) sont présentes en petite quantité et deux séries de phénylcétones (1-phényl-*n*-alcan-1-ones et 1-phényl-*n*-alcan-2-ones) sont présentes en assez grande proportion. Leur origine est cependant inconnue.

Composés organosoufrés

La plupart des composés soufrés présents dans cette fraction ont été précédemment observés dans la fraction heptane. Il s'agit principalement de composés polycycliques à chaîne courte : bithiophènes, benzo[b]thiophènes, phenylthiophènes et dibenzo- ou naphthothiophènes. Les quatre séries caractérisées par les ions 203, 217, 229 et 243 précédemment observées dans la fraction heptane sont également présentes dans la fraction toluène. La présence de 1,2-di-*n*-alkylbenzènes après désulfuration de cette fraction est compatible avec la structure de thiénylbenzothiophène proposée par van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté (1997) et par van Kaam-Peters *et al.* (1998b) pour les séries en 229 et 243. En revanche, une telle structure ne peut être envisagée pour les séries en 203 et 217. Mongenot *et al.* (1999) ont observé des séries présentant la même fragmentation en masse, dans le pyrolysate d'un kérogène riche en soufre du paléolagon kimméridgien d'Orbagnoux. Sur la base des spectres de masse, des produits de désulfuration et de la présence de thiochromans dans les extraits de kérogènes d'Orbagnoux (van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté, 1997 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998b), Mongenot *et al.* (1999) ont proposé pour ces séries une structure de tétraméthylthiochromènes (Figure III.18a). Jusqu'à présent les thiochromènes n'ont pas été identifiés avec certitude dans des extraits, huiles brutes ou pyrolysats de kérogène. Leurs équivalents saturés, les thiochromans, ont en revanche été identifiés dans de nombreux extraits et huiles brutes (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987 ; Adam, 1991 ; Schaeffer, 1993 ; van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté, 1997 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998b) et se forment par substitution de l'atome d'oxygène de la structure chroman (Figure III.18b) par un atome de soufre (Adam, 1991). Un composé caractérisé par un pic majeur à $m/z=203$ a été précédemment observé par Adam (1991) dans des extraits de roche et des huiles brutes de l'Oligocène et une structure de triméthylbenzo[b]thiophène isoprénique a été proposée pour ce composé (Figure III.18c). Cependant la répartition régulière des composés de la série observée dans la fraction heptane du pyrolysate de *f top* (Figure III.19a,c) indique dans le cas présent l'existence d'une chaîne latérale linéaire et non isoprénique. De ce fait, ni la structure proposée par Adam (1991), ni une structure de thiochromène ne conviennent. Une structure d'alkylbenzodithiophène ou d'alkylthiénobenzothiophène est proposée pour ces composés. En effet un composé caractérisé par un pic de masse intense à $m/z=190$ et dont le temps d'élution indique qu'il peut correspondre à l'homologue inférieur des séries en 203 et 217, est observé dans les fractions heptane et toluène du pyrolysate de *f top* (Figure III.19a,b,c). La comparaison de son spectre de masse à celui de composés de référence indique que ce composé peut correspondre à un benzodithiophène ou à un thiénobenzothiophène (Figure III.19b). L'addition d'une chaîne alkyle à une telle structure donnerait une série de composés caractérisés en spectrométrie de masse par un fragment à $m/z=203$ (Figure III.19a) et l'addition de deux chaînes alkyles donnerait une série de composés caractérisés par un fragment à $m/z=217$ (Figure III.19d). La présence de di-*n*-alkylbenzènes parmi les produits de désulfuration de la fraction toluène est compatible avec cette hypothèse.

Les thiols à courte chaîne précédemment observés dans la fraction heptane sont également observés dans la fraction toluène, il s'agit de mercapto-alkylthiophènes de C₄ à C₈ et de mercapto-alkylbenzènes de C₆ à C₈.

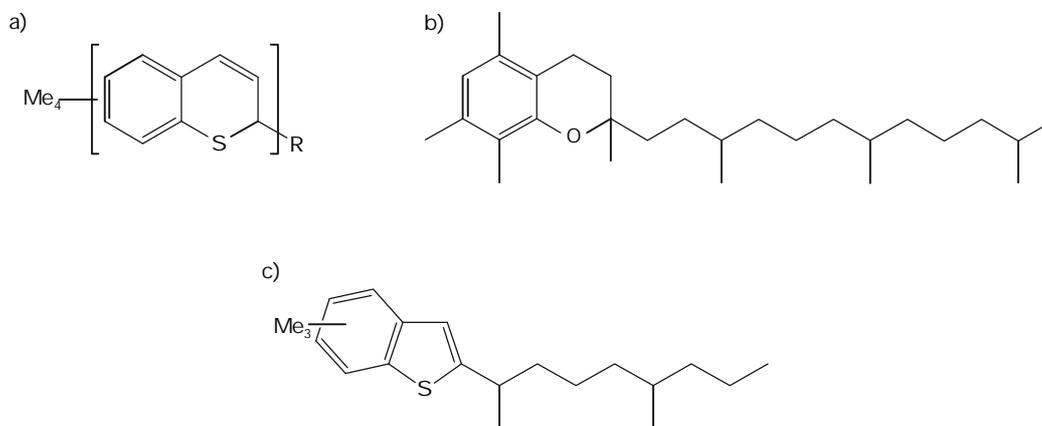


Figure III.18 : (a) Structure de tétraméthylthiochromène proposée par Mongenot et al. (1999), R=chaîne isoprénoloïde. (b) Exemple de structure de chroman (5,7,8 triméthylchroman). (c) Structure de triméthylbenzothiophène isoprénique proposée par Adam (1991).

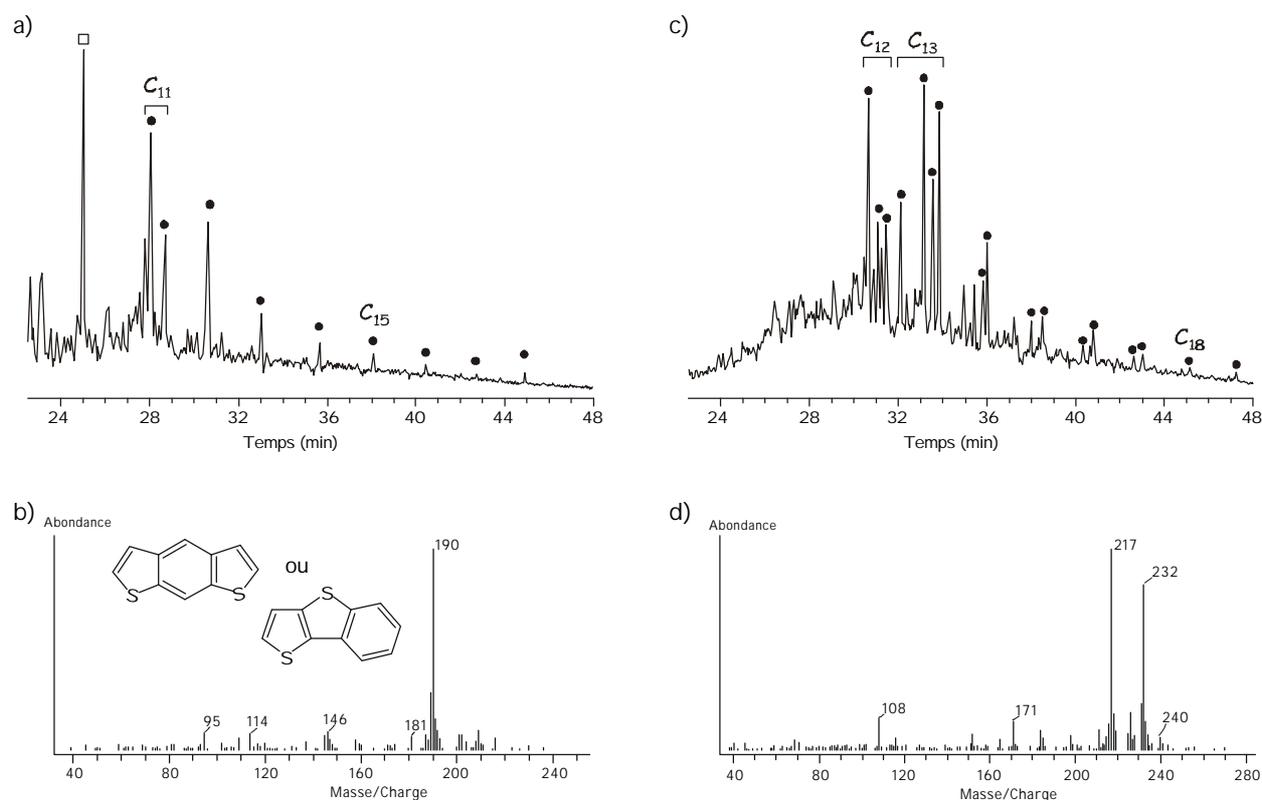


Figure III.19 : (a) Détection sélective de l'ion $m/z=190+203$ de la fraction heptane du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. (b) Spectre de masse du composé en 190. (c) Détection sélective de l'ion $m/z=217$. (d) Spectre de masse d'un composé en C₁₃ de la série en 217.

Fraction toluène désulfurée

Tout comme la fraction heptane, la fraction toluène a été désulfurée puis hydrogénée. Après désulfuration, la fraction toluène montre toujours une importante "bosse" de coélution, quelques pics résolus correspondant principalement à des *n*-alcane et des cétones milieu de chaîne sont cependant observés (Figure III.20). Les *n*-alcane obtenus après désulfuration montrent une répartition similaire à celle des *n*-alcane directement libérés par pyrolyse. Des 2-, 3-, et 4-méthylalcanes identiques à ceux obtenus après désulfuration de la fraction heptane sont également observés. Plusieurs séries de *n*-alkylbenzènes, *n*-alkyl-méthyl-benzènes présentant des répartitions proches de celles de la fraction heptane, et des 1,2 di-*n*-alkylbenzènes sont observés.

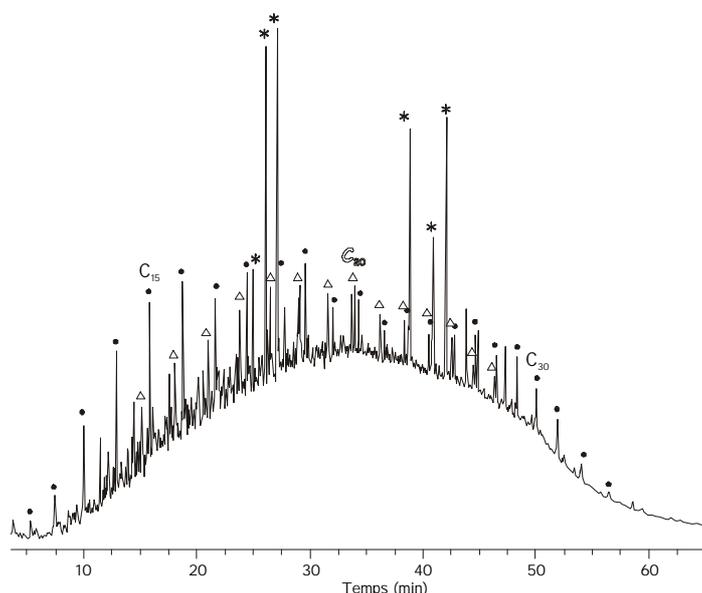


Figure III.20 : TIC de la fraction toluène du pyrolysat à 400°C du kérogène de *f top* après désulfuration au Ni Raney et hydrogénation. ● : *n*-alcane, △ : cétones milieu de chaîne, * : pollution.

Les différentes séries de cétones observées avant désulfuration sont toujours présentes en grande proportion mais la détection sélective de l'ion 58 montre une plus grande contribution des cétones milieu de chaîne par rapport aux *n*-alcan-2-ones (Figure III.21 à comparer avec la Figure III.16). Il apparaît donc que les précurseurs de certaines cétones milieu de chaîne possédaient également des fonctions soufrées. De tels produits de pyrolyse correspondent à des unités constitutives du kérogène de *f top* reliées à la fois par des ponts éther et par des ponts soufre. L'existence de composés reliés à la fois par des ponts soufre et des ponts oxygène ont été mis en évidence par Richnow *et al.* (1992) dans la structure macromoléculaire d'une huile et d'un kérogène provenant de la formation de Monterey (Miocène, Californie).

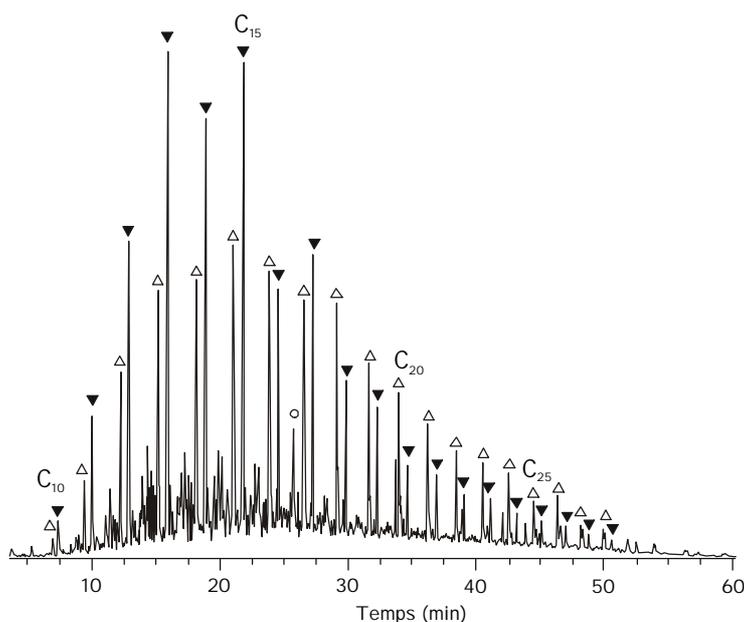


Figure III.21 : Détection sélective de l'ion $m/z=58$ montrant la répartition des n-alcan-2-ones (Δ) et des cétones milieu de chaîne (\blacktriangledown) dans la fraction toluène du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top* après désulfuration au Ni Raney et hydrogénation. \circ : Cétone isoprénique en C_{18} .

Fraction méthanol

La fraction éluée au méthanol et au chloroforme représente 41 % du pyrolysats total. Elle a été séparée par une double extraction, basique puis acide, en deux sous-fractions "acide" et "non acide". La sous-fraction acide, contenant des acides gras, a été estérifiée avant l'analyse en chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse. Les acides gras ne sont en effet pas facilement détectables par CG car ils sont très polaires, ont une faible réponse et présentent des temps d'élution élevés. L'estérification permet d'améliorer leur détection en augmentant leur réponse et en diminuant leur temps d'élution.

Sous-fraction acide

Cette fraction est dominée par des méthylesters d'acides gras saturés de C_{12} à C_{30} , présentant une forte prédominance paire ($CPI_{12-30} = 0,18^1$; Figure III.22). Les composés les plus abondants sont l'acide palmitique, $n-C_{16:0}$ et l'acide stéarique, $n-C_{18:0}$, ce qui est courant dans les pyrolysats de kérogène (Kawamura *et al.*, 1986 ; Largeau *et al.*, 1986). Les acides à longue chaîne, C_{20+} , sont présents en proportion assez importante et représentent 17% des acides gras saturés. Ces acides longs en C_{20+} sont généralement considérés comme étant d'origine terrestre (Volkman *et al.*, 1980 ; Baroux *et al.*, 1988). Cependant des acides à longues chaînes ont été observés chez certaines algues, en particulier les

¹ $CPI = \text{Carbon Preference Index}$ $CPI_{12-30} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\sum C_{impairs}}{C_{12} + \sum C_{pairs14-28}} + \frac{\sum C_{impairs}}{\sum C_{pairs14-28} + C_{30}} \right)$ d'après (Bray et Evans, 1961)

diatomées (Volkman *et al.*, 1980), et une origine bactérienne a récemment été proposée (Gong et Hollander, 1997). Les acides insaturés, identifiés après dérivatisation au DMDS, sont dominés par l'acide oléique ($C_{18:1\omega 9}$) et un acide mono-insaturé en C_{16} ($C_{16:1\omega 10}^1$, Tableau III-7). L'acide oléique est ubiquiste mais serait principalement d'origine phytoplanctonique alors que le $C_{16:1\omega 10}$ est considéré comme un marqueur bactérien (Baroux *et al.*, 1988). D'autres acides insaturés sont présents en moindre proportion parmi lesquels un $C_{18:2}$, acide fréquemment observé chez les microalgues vertes (Weete, 1976). La présence d'acides gras insaturés, connus pour être très sensibles à la dégradation, indique une incorporation rapide et précoce de ces entités au kérogène. Des acides ramifiés, iso- et anteiso- sont également observés en faible proportion, reflétant un apport bactérien (Perry *et al.*, 1979 ; Goossens *et al.*, 1986).

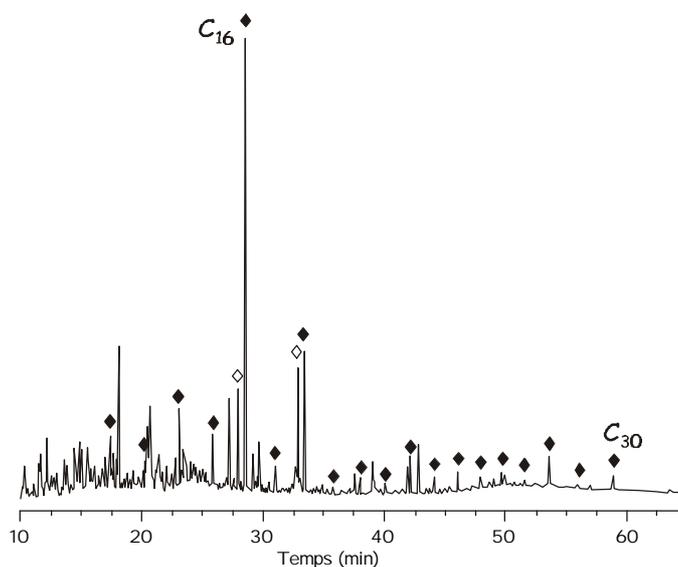
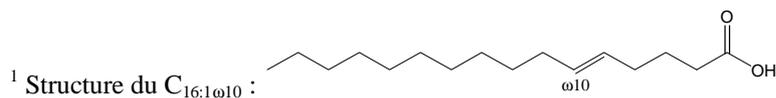


Figure III.22 : TIC de la fraction méthanol acide estérifiée du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*. : esters d'acide gras saturés, : esters d'acide gras insaturés.

Acide	Intensité relative
$C_{18:1\omega 10}$	tr
$C_{18:1\omega 9}$	1
$C_{18:1\omega 7}$	tr
$C_{17:1\omega 11}$	0,04
$C_{17:1\omega 9}$	tr
$C_{16:1\omega 10}$ (1) ^a	0,54
$C_{16:1\omega 10}$ (2) ^a	0,06
$C_{15:1\omega 9}$	0,05
$C_{14:1\omega 8}$	0,07
$C_{18:2}$	tr

a Il existe deux isomères pour chaque acide insaturé, l'isomère Z et l'isomère E. Les deux isomères de $C_{16:1\omega 10}$ sont observés mais n'ont pu être identifiés.

Tableau III-7: Acides gras insaturés présents dans la fraction méthanol acide du pyrolysats de *f top*



Sous-fraction non-acide

La sous-fraction non-acide présente une enveloppe non résolue due à la coélution dominée par deux alcools primaires en C₁₆ et C₁₈ (Figure III.23). Ces mêmes alcools ont été observés dans la fraction équivalente du pyrolysats d'un kérogène d'Orbagnoux (Mongenot *et al.*, 1999). Cependant, contrairement à Orbagnoux, aucun alcool insaturé n'est observé dans le pyrolysats de *f top*. Jusqu'à présent, la fraction méthanol non-acide des pyrolysats de kérogène a été peu étudiée, du fait de sa complexité et la présence de nombreux composés polaires. Les alcanols ne sont pas toujours observés dans cette fraction et leur origine a donc été peu étudiée. Il est possible que ces alcools soient liés à la rupture thermique de ponts éther ou qu'ils soient présents, tels que, dans le kérogène. Des alcanols présentant une forte prédominance des composés en C₁₆ et C₁₈ ont été observés dans les extraits de cyanobactéries (de Leeuw *et al.*, 1985 ; Sakata *et al.*, 1997). Une origine similaire a également été évoquée par Mongenot *et al.* (1999) pour le pyrolysats d'un kérogène d'Orbagnoux.

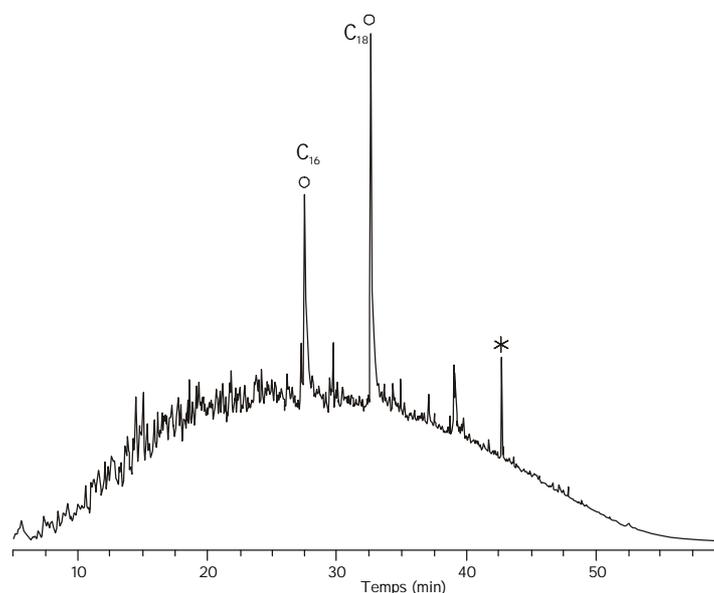


Figure III.23 : TIC de la fraction méthanol non-acide estérifiée du pyrolysats à 400°C du kérogène de *f top*.
: n-alcanols, * : pollution.

La "bosse" de coélution apparaît très complexe et seules quelques séries ont pu être identifiées grâce à la détection sélective d'ions caractéristiques. Des *n*-alkylphénols à longue chaîne, de C₈ à C₁₆, et des méthylalkylphénols de C₉ à C₁₇ sont observés. Des alkylphénols à courte chaîne (C₁-C₃) qui sont des produits de pyrolyse de lignine (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986a) et/ou de mélanœdines —produits de recondensation de sucres et de protéines— (Engel *et al.*, 1986 ; Zegouagh *et al.*, 1999) étaient observés en faible proportion dans le pyrolysats flash de *f top* ; ils n'ont pas été observés dans cette fraction, cependant quelques alkylphénols courts ont été observés en faible proportion dans la sous-fraction acide. Des alkylphénols à longue chaîne ont été précédemment observés dans les pyrolysats de différents kérogènes d'origine marine : deux kérogènes de la formation de Kimmeridge Clay (Boussafir *et al.*,

1995), un black shale du Cénomanién d'Italie centrale (Salmon *et al.*, 1997) et la kukersite ordovicienne d'Estonie (Derenne *et al.*, 1990a). Il est bien connu que la kukersite est issue de la préservation sélective de parois d'une microalgue coloniale nommée *Gloeocapsomorpha prisca*, et que celles-ci sont à l'origine des alkylphénols libérés par pyrolyse (Derenne *et al.*, 1990a, 1992a). Aucune source n'a en revanche été attribuée pour les phénols longs dans le cas des kérogènes de la Kimmeridge Clay (Boussafir *et al.*, 1995) et d'Italie centrale (Salmon *et al.*, 1997). Dans le cas présent, étant donnée l'abondance des ponts éther présents dans le kérogène, attestée par les nombreuses alcanones, nous proposons que ces *n*-alkylphénols soient —au moins en partie— dus à un réarrangement après rupture thermique de ponts éther.

Trois séries de composés caractérisés par un pic à $m/z=110$ sont également observées. Du fait des coélutions il a été impossible d'obtenir un spectre de masse propre pour aucun de ces composés. Il semble que parmi ces trois familles une au moins présente également un pic important à $m/z=95$. Les masses observées pour ces composés sont $166+14n$. Une structure de *n*-alkoxyphénol et/ou de *n*-alkylfurannone est proposée pour ces composés. Des composés similaires ont été précédemment observés dans le pyrolysats d'un kérogène d'Italie centrale par Salmon *et al.* (1997).

Des alkylthiophènes de C_{11} à C_{15} ainsi que des alcanes ramifiés à nombre de carbones exclusivement pair de C_{16} à C_{30} (3-méthyl- et 2,2-diméthylalcanes), sont également présents dans la sous-fraction non-acide. Du fait de leur faible polarité, de tels composés ne devraient pas être observés dans la fraction éluée au méthanol. Il est par conséquent supposé que ces composés reflètent la dégradation thermique, dans l'injecteur du chromatographe, de composés polaires et/ou de haut poids moléculaire présents dans la fraction méthanol. Mongenot *et al.* (1999) ont fait une observation similaire dans le cas du kérogène riche en soufre d'Orbagnoux. La présence de ces composés non polaires et de la "bosse" de coélution très complexe indique qu'en plus de contenir des molécules polaires oxygénées, la fraction méthanol non-acide renferme des molécules de haut poids moléculaire non analysables directement en CG/SM. Ces agrégats moléculaires présents dans cette fraction correspondent à des "petits morceaux" de kérogène.

III.4.2.4. Pyrolyse en présence de TMAH

Etant donnée sa grande complexité exposée au paragraphe précédent, la fraction méthanol-non acide a été analysée par thermochemolyse-méthylation à l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Cette méthode récemment introduite a l'avantage de faciliter l'étude des macromolécules oxygénées via la rupture des ponts éther et ester (Challinor, 1989) et des liaisons peptide (Knicker et Hatcher, 1997). De plus la méthylation facilite l'identification en CG/SM des produits obtenus. Cette méthode a été appliquée à une grande variété d'échantillons, y compris des kérogènes (Kralert *et al.*, 1995 ; Knicker et Hatcher, 1997), des biopolymères (McKinney *et al.*, 1996), de la tourbe (Zang *et al.*, 2000) et des sédiments récents (Garcette-Lepecq *et al.*, 2000b).

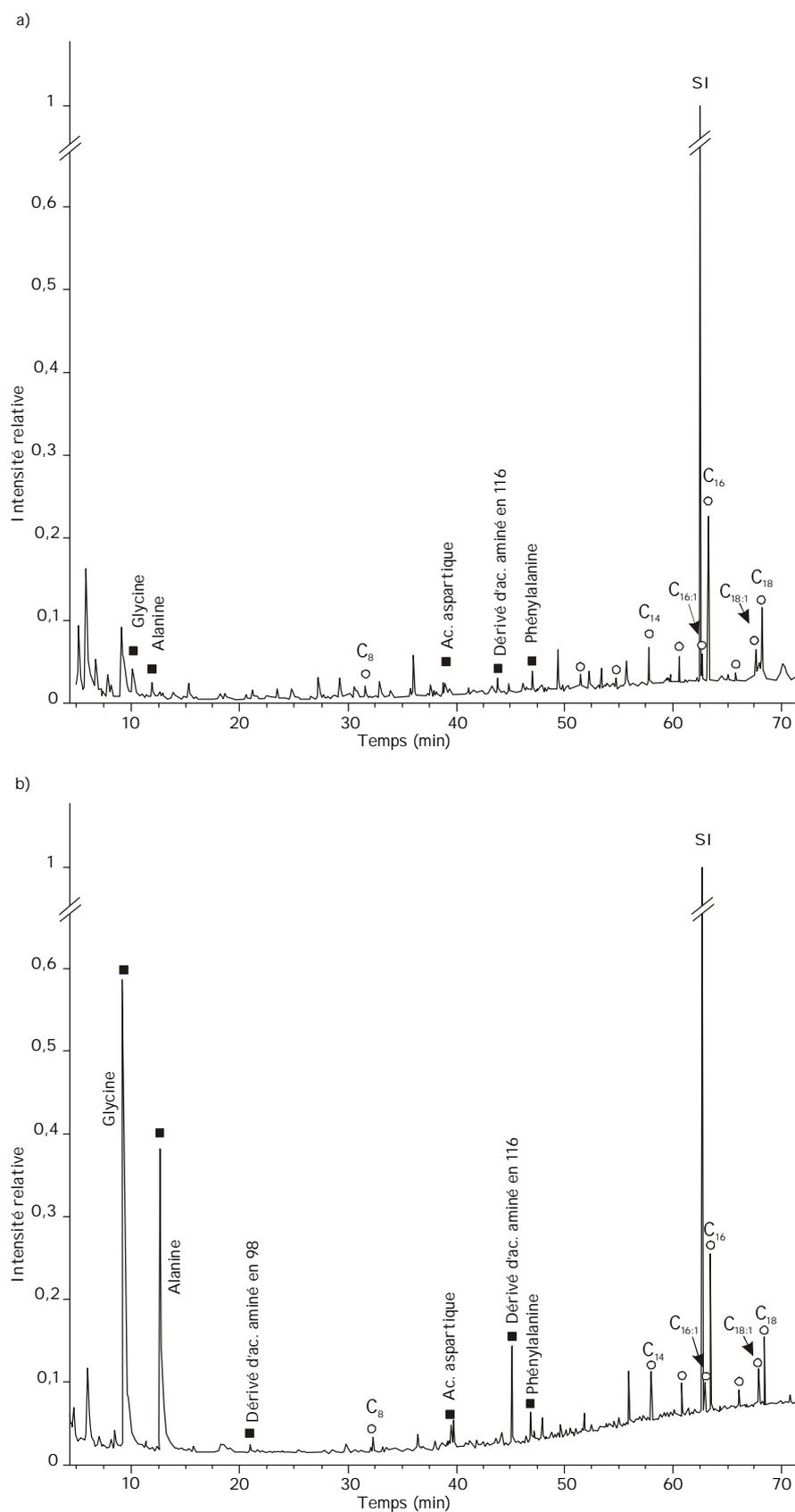


Figure III.24: TIC partiel des produits de thermochemolyse au TMAH à 358 (a) et 650°C (b) de la fraction méthanol non-acide du pyrolysât à 400°C du kérogène de *f top*. \circ : esters d'acides gras saturés et insaturés, \blacksquare : acides aminés méthylés; SI : standard, n-eicosane.

La nature et l'abondance relative des produits de thermochemolyse au TMAH étant largement influencées par la température (Anderson et Winans, 1991), l'expérience a donc été réalisée à 358 et 650°C. La trace des deux pyrolysats obtenus présente un profil simple (Figure III.24). Les mêmes produits de pyrolyse sont identifiés dans les deux cas, à savoir des esters d'acides gras et des acides aminés méthylés. On note cependant que, en comparaison avec le standard interne, une plus grande proportion d'acides aminés est obtenue à 650°C alors qu'aucune variation n'est observée pour les esters d'acide gras. Les acides aminés sont des composés relativement fragiles qui peuvent subir des transformations thermiques secondaires importantes (voir par exemple Tsuge et Matsubara, 1985 ; Boon et de Leeuw, 1987). Cependant, en accord avec les données de la littérature, aucun produit de dégradation thermique d'acide aminé n'est observé parmi les produits de thermochemolyse, et ce, même à 650°C. Du fait de son meilleur rendement, cette température apparaît donc comme plus adaptée pour observer les dérivés d'acides aminés dans l'échantillon *f top*.

Esters d'acide gras

Les esters d'acide gras obtenus par thermochemolyse vont de C₆ à C₂₆. Ils montrent un maximum en C₁₆ et une forte prédominance paire. Des isomères insaturés, C_{16:1} et C_{18:1}, sont également observés, ainsi que des composés ramifiés, iso et anteiso C₁₅ et C₁₇. La répartition de ces esters obtenus par thermochemolyse est proche de celle des esters observés dans la fraction méthanol acide. Ceci indique que les acides libérés par thermochemolyse de la fraction non-acide, et donc incorporés dans les agrégats moléculaires, sont identiques à ceux présents sous forme libre dans le pyrolysats.

Dérivés d'acide aminés

Les acides aminés méthylés sont observés en grande proportion. Ils correspondent principalement à la glycine et l'alanine, acides aminés les plus simples, et à l'acide aspartique et la phénylalanine en plus faible proportion. Deux dérivés probables d'acides aminés sont également observés, caractérisés l'un par un pic à m/z=98 dérivé possible de lysine ou de phénylalanine et l'autre par un pic à m/z=116 dérivé d'un α-acide aminé qui n'a pas pu être identifié. De tels acides aminés méthylés ont été récemment observés par thermochemolyse au TMAH de sédiments du Mangrove Lake (Knicker et Hatcher, 1997), de la tourbe des Everglades (Zang *et al.*, 2000) et de sédiments récents de la Mer Noire (Garcette-Lepecq *et al.*, 2000b). C'est cependant la première fois que de tels composés sont observés dans le cas de sédiments anciens. La présence de ces dérivés d'acides aminés atteste de la préservation de matériel d'origine protéique dans le kérogène de *f top*. La présence dans le pyrolysats flash du kérogène de *f top* de phénols courts, produits de pyrolyse de protéines (Tsuge et Matsubara, 1985) est compatible avec cette hypothèse.

III.4.2.5. Analyse isotopique des *n*-alcanes libérés par pyrolyse

La forte valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du kérogène de *f top* —ainsi que des autres échantillons dominés par la MOA orange pure— par rapport à la majorité des autres échantillons de la série de Gorodische, nous a conduit à émettre un certain nombre d'hypothèses, présentées au Chapitre II. Certaines de ces hypothèses ont pu être rejetées rapidement au vu du contenu palynologique des échantillons et de l'analyse isotopique de rostrés de bélemnites. Il restait cependant deux hypothèses susceptibles d'expliquer la forte valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ des échantillons dominés par la MOA orange pure, auxquelles les outils de la géochimie globale ne permettaient pas de répondre : une grande différence dans la répartition des organismes sources de la MO au profit d'organismes isotopiquement plus lourds ou une plus grande proportion de sucres et/ou protéines préservés dans ces kérogènes. La pyrolyse du kérogène seule ne nous permet qu'en partie de résoudre le problème. En effet, la présence de produits de pyrolyse spécifiques soit d'un organisme source —biomarqueurs—, soit de sucres et protéines permet d'évaluer la contribution de chacun au kérogène. Cependant, il est possible que l'organisme recherché ne soit pas caractérisé en pyrolyse par la présence de biomarqueurs spécifiques. Ainsi, les lipides de cyanobactéries sont principalement linéaires (Weete, 1976) et leur pyrolyse libère principalement des *n*-alcanes dont la répartition est similaire à celle des *n*-alcanes algaires (Chalansonnet *et al.*, 1988). De ce fait il est difficile, sur cette seule base, de déterminer si les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ènes, ainsi que l'ensemble des composés à squelette linéaire, obtenus par pyrolyse de *f top* sont issus de lipides de cyanobactéries ou d'algues vertes. De plus l'incorporation des sucres et protéines au kérogène peut conduire, par exemple, à la formation de mélanodines qu'une étude récente a montré être des produits réfractaires à la pyrolyse et parfois difficilement caractérisables par cette méthode (Poirier *et al.*, 2000).

Afin de résoudre ce problème, une analyse isotopique spécifique du $\delta^{13}\text{C}$ des *n*-alcanes libérés par pyrolyse "off-line" de *f top* a été effectuée. L'analyse isotopique de composés séparés a été utilisée depuis une dizaine d'années sur des extraits et des pyrolysats et s'est montrée un outil très performant pour mettre en évidence :

- la variété d'organismes source contribuant à un kérogène (Freeman *et al.*, 1990 ; Collister *et al.*, 1994)
- la contribution aux kérogènes d'unités constitutives variées présentant des rapports isotopiques différents (Eglinton, 1994 ; Collister *et al.*, 1994 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998b).

La validité d'une telle analyse isotopique de *n*-alcanes libérés par pyrolyse a, de plus, été attestée par des études montrant que :

- si des unités aliphatiques sont très dominantes dans le kérogène, ce qui semble être le cas dans le kérogène de *f top*, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$ doivent être très proches (Eglinton, 1994 ; Collister *et al.*, 1994),

- pour les alcanes C₁₀₊, il n'y a pas de fractionnement isotopique lors de la pyrolyse. Les alcanes libérés ont donc une valeur représentative de celle des unités aliphatiques présentes dans le kérogène (Eglinton, 1994).

Pour cette analyse, les *n*-alcanes ont été séparés de la fraction éluée à l'heptane par chromatographie sur couche mince éluée au cyclohexane, puis analysés par CG-C-SMri.

Les résultats d'analyse isotopique des *n*-alcanes libérés par pyrolyse de *f top* sont présentés sur la Figure III.25. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ont été déterminées pour les alcanes de C₁₄ à C₃₀, cependant, du fait d'une pollution par des *n*-alcanes longs (C₂₆ et plus) au cours de la séparation sur couche mince, seules les valeurs des alcanes de C₁₄ à C₂₅ sont présentées. L'appareillage utilisé n'a pas permis la séparation chromatographique des composés *n*-C₁₇ et pristane d'une part et *n*-C₁₈ et phytane d'autre part. Nous avons cependant vu précédemment (§ III.4.2.3) que le pristane et le phytane ne sont présents qu'en très faible proportion dans la fraction heptane du pyrolysat de *f top* ; à moins qu'ils ne présentent une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ très différente de celle des *n*-alcanes, leur influence sur le signal de *n*-C₁₇+Pr et *n*-C₁₈+Ph devrait être faible.

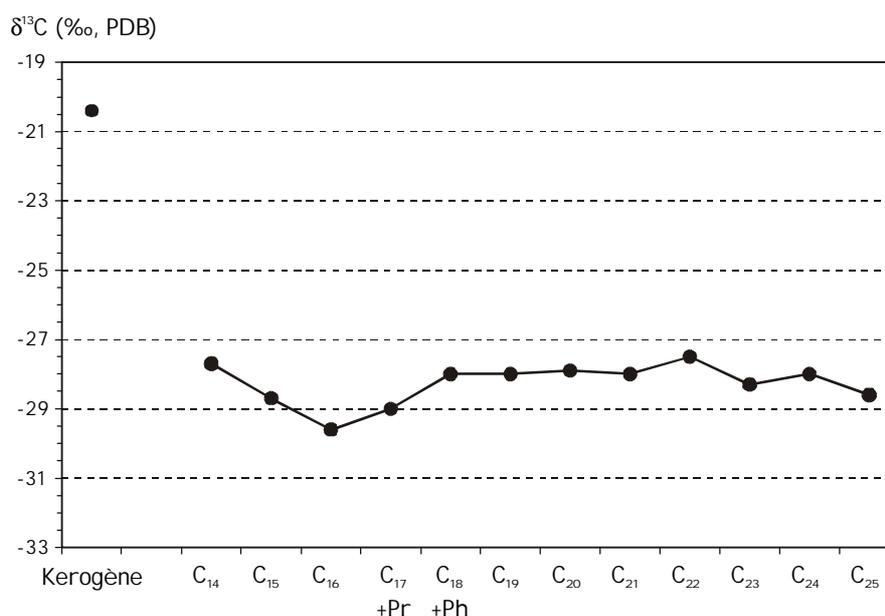


Figure III.25 : $\delta^{13}\text{C}$ du kérogène total et des *n*-alcanes libérés par pyrolyse à 400°C du kérogène de *f top*.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$ obtenues sont comprises entre $-29,6$ et $-27,5$ ‰ (Figure III.25). Elles montrent une faible variabilité autour de la valeur moyenne de $-28,3$ ‰¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les *n*-alcanes issus de la pyrolyse de kérogènes d'origine phytoplanctonique de la formation de Kimmeridge Clay et du paléolagon d'Orbagnoux (van Kaam-Peters

¹ Cette moyenne n'est pas pondérée de l'intensité relative de chacun des *n*-alcanes.

et al., 1997, 1998b ; van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté, 1997). On note que les *n*-alcanes C₁₄ et les C₁₇₊ jusqu'à C₂₁ montrent des valeurs homogènes alors que les composés C₁₅ à C₁₇ montrent des valeurs plus faibles. A partir de C₂₁ on observe une légère tendance à la diminution de $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$ lorsque la longueur de chaîne augmente, mais des valeurs plus élevées sont observées pour les alcanes à chaîne paire. Ces deux dernières tendances demanderaient à être confirmées par l'analyse des alcanes plus longs, cependant une évolution similaire du $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$ en fonction de la longueur de chaîne a été précédemment observée sur des *n*-alcanes issus de pyrolyse de différents kérogènes marins ou lacustres (Eglinton, 1994 ; Boreham *et al.*, 1994 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998a). Cette tendance qui n'est pas totalement expliquée pourrait avoir une origine biosynthétique. Les valeurs globalement homogènes des alcanes C₁₄ et C₁₇₊ indiquent une origine commune pour ces composés, alors que les plus faibles valeurs des composés C₁₅ à C₁₇ indiquent probablement l'existence d'une deuxième source pour ces alcanes. Une telle diminution du signal isotopique des composés C₁₆ et C₁₇ a été observée dans des extraits de la formation de Green River (Collister *et al.*, 1994) et attribuée à la présence de lipides cyanobactériens.

Du fait de leur répartition proche de celle des *n*-alkylthiophènes et *n*-alcanones libérés par pyrolyse, les *n*-alcanes peuvent être considérés comme représentatifs de l'ensemble des lipides linéaires à longue chaîne qui ont contribué au kérogène de *f top*. De plus, nous avons vu que parmi ces lipides, ceux à squelette linéaire sont dominants dans le pyrolysats par rapports aux lipides ramifiés, isopréniques et à squelette hopane. Nous pouvons donc considérer que le signal isotopique des *n*-alcanes libérés par pyrolyse est globalement représentatif du signal de l'ensemble des lipides ayant contribué au kérogène de *f top*. D'après les observations d'Eglinton (1994) sur différents kérogènes, si ces lipides linéaires à longue chaîne étaient dominants dans le kérogène de *f top*, on observerait pas ou peu de décalage entre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$. Une différence de près de 8 ‰ est cependant notée entre la valeur moyenne de $\delta^{13}\text{C}_{\text{alcanes}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$. Ce fort décalage isotopique entre les lipides et le kérogène global ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) indique que la forte valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ n'est pas liée à une contribution de lipides isotopiquement lourds mais à une forte contribution, au sein du kérogène, de composés structuraux isotopiquement plus lourds, autres que des lipides. Ces composés correspondent certainement à des sucres et/ou du matériel protéique. Un argument en faveur de cette conclusion a été apporté par l'étude au TMAH de la fraction méthanol non-acide du pyrolysats de *f top*, indiquant la présence de matériel d'origine protéique dans le kérogène.

Un décalage isotopique similaire entre le kérogène total et les *n*-alcanes libérés par pyrolyse, atteignant jusqu'à 6 ‰, a été observé par van Kaam-Peters *et al.* (1998a) pour des kérogènes de la formation de Kimmeridge Clay. Cette observation couplée à la corrélation positive observée pour la majorité des échantillons entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et S_{org}/C (§ II.3.2.4) similaire à celle observée pour les kérogènes de la Kimmeridge Clay (van Kaam-Peters *et al.*, 1997, 1998a), confirme qu'un processus similaire s'est produit dans les deux formations, à savoir l'incorporation au kérogène de squelettes de carbohydrates,

isotopiquement lourds, via la sulfuration naturelle. Une contribution de près de 70% de squelettes de carbohydrates a ainsi été proposée par van Kaam-Peters *et al.* (1998a) pour le kérogène présentant un $\Delta\delta^{13}\text{C}$ de 6 ‰. En appliquant l'équation simple :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{COT}} = (1-X) \delta^{13}\text{C}_{\text{lipides}} + X \delta^{13}\text{C}_{\text{carbohydrates}} \quad \text{où } X = \text{proportion de carbohydrates}$$

et en considérant une valeur de $-28,3$ ‰ pour les lipides (valeur moyenne des *n*-alcanes libérés par pyrolyse) et -18 ‰ pour les carbohydrates (van Kaam-Peters *et al.*, 1998a), une contribution de 77 % de carbohydrates est calculée pour le kérogène de *f top*. Cette valeur de presque 80 % de squelettes de carbohydrates peut paraître élevée ; il faut cependant remarquer que la proportion calculée est une valeur maximale, car elle correspond en fait à la somme des carbohydrates et des dérivés de protéines qui ont été identifiés mais qui ne sont pas quantifiables. Une telle proportion de carbohydrates et protéines préservés dans le sédiment apparaît cependant envisageable, puisque ces composés sont des constituants majeurs de la MO algale. Les protéines et carbohydrates peuvent ainsi représenter jusqu'à 80% de la MO des diatomées et dinoflagellés (Tissot et Welte, 1978).

III.5. Discussion

III.5.1. Structure du kérogène de *f top*

Unités de base "classiques"

L'analyse élémentaire, spectroscopique (IRTF et RMN ^{13}C) et pyrolytique indique que le kérogène du niveau *f top* est aliphatique et enrichi en soufre organique. Les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène libérés par pyrolyse "flash" et "off-line" sont relativement peu abondants mais l'abondance, par ailleurs, dans les pyrolysats, des *n*-alcanones et surtout des produits soufrés à squelette linéaire, est en accord avec le caractère aliphatique du kérogène de *f top*. La spectroscopie XANES indique que le soufre organique du kérogène de *f top* se trouve principalement sous forme d'alkylsulfures aliphatiques et dans une moindre mesure de polysulfures. Les composés thiophéniques qui dominent les COS obtenus par pyrolyse sont donc issus d'un réarrangement et ne sont pas présents en tant que tels dans le kérogène. Le kérogène de *f top* apparaît donc basé sur des chaînes aliphatiques reliées entre elles par des ponts monosulfures. L'abondance des alcanones dans le pyrolysat révèle cependant que ces unités aliphatiques sont également reliées par des ponts éther. Une structure similaire, impliquant à la fois des ponts soufre et oxygène a été mise en évidence, par dégradation sélective et par pyrolyse, pour des kérogènes de la formation de Monterey (Richnow *et al.*, 1992) et de la formation Gessoso-Solfifera (Messinien d'Italie ; Schaeffer-Reiss *et al.*, 1998 ; Putschew *et al.*, 1998), ainsi que pour des agrégats moléculaires isolés d'huiles brutes de Marvejols (Oligocène, France) et de Rozel Point (Miocène, Etats-Unis ; Jenisch-Anton

et al., 1999). En plus des ponts éther et sulfure, des liaisons ester sont également présentes, reflétant l'incorporation rapide d'acides gras peu altérés au réseau macromoléculaire.

Carbohydrates

D'après les longueurs de chaînes des *n*-alcanes, *n*-alcanones et *n*-alkylthiophènes présents dans le pyrolysats, les lipides aliphatiques qui participent à la structure du kérogène sont relativement longs et peuvent atteindre C₃₅. Une certaine contribution de composés aliphatiques plus courts, de C₄ à C₇, provenant de carbohydrates est cependant attestée, à la fois par l'abondance des thiophènes courts libérés par pyrolyse "flash" (voir Figure III.9) et par la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du kérogène de *f top*. Il a en effet été récemment montré que les thiophènes courts libérés par pyrolyse sont issus de squelettes de carbohydrates incorporés aux kérogènes par le processus de sulfuration naturelle (Sinninghe Damsté *et al.*, 1998). De plus la différence observée entre la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ des alcanes libérés par pyrolyse et $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$, atteste de la présence abondante de squelettes de carbohydrates dans le kérogène de *f top*.

Unités protéiques

La thermochemolyse au TMAH de la fraction méthanol non-acide du pyrolysats de *f top* nous a permis de mettre en évidence la présence d'unités d'origine protéique dans le kérogène de *f top*. L'origine et le mode de liaison de ces unités dans la MO sédimentaire sont encore l'objet de nombreux débats. Il a été proposé que certaines protéines, intrinsèquement résistantes, soient sélectivement préservées (Tanoue *et al.*, 1996). La préservation par dégradation-recondensation et formation de mélanā dines a également été envisagée (Tissot et Welte, 1978), cependant jusqu'à présent, il n'a pas été mis en évidence que les mélanā dines libèrent des dérivés d'acides aminés par thermochemolyse au TMAH. L'encapsulation des protéines et dérivés au sein d'un réseau tridimensionnel de structures aliphatiques résistantes a été récemment proposée pour expliquer la préservation de ces matériels dans les sédiments de Mangrove Lake (Knicker et Hatcher, 1997) et la tourbe de Everglade (Zang *et al.*, 2000). Une expérience d'encapsulation de protéines radiomarquées dans des acides humiques a démontré l'efficacité de ce dernier processus (Zang *et al.*, 2000). La présence de chaînes aliphatiques est considérée comme un facteur important pour favoriser la préservation par encapsulation (Knicker et Hatcher, 1997 ; Zang *et al.*, 2000). De plus Nguyen et Harvey (1998) considèrent que les macromolécules riches en soufre peuvent favoriser la protection par encapsulation. Tous ces arguments conduisent à proposer que les dérivés d'acides aminés observés par thermochemolyse de la fraction méthanol non-acide du pyrolysats de *f top*, sont issus de composés d'origine protéique, voire de protéines, préservés par encapsulation dans le réseau tridimensionnel du kérogène de *f top*. Un schéma synthétique représentant une structure simplifiée du kérogène de *f top* est présenté sur la Figure III.26.

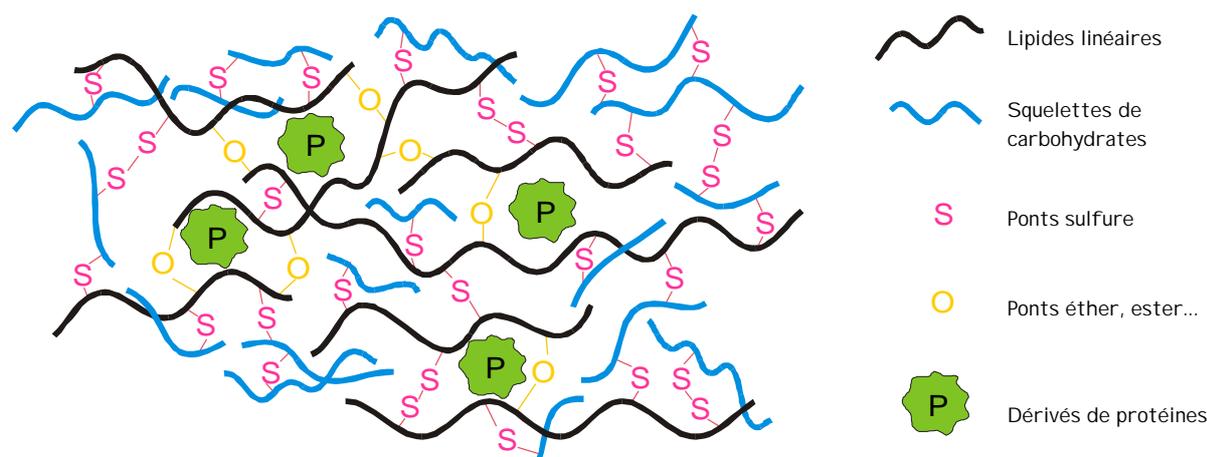


Figure III.26 : Structure schématique du kérogène de *f top*.

III.5.2. Organismes sources

La grande prédominance des produits à squelette linéaire dans le pyrolysats de *f top* et leur distribution centrée autour de C_{17} est cohérente avec une origine algale ou cyanobactérienne pour les lipides ayant contribué au kérogène de *f top*. En effet ces lipides sont connus pour être principalement linéaires (Weete, 1976). Une faible contribution de lipides bactériens est cependant marquée par la présence d'hopanés ainsi que d'alcane et d'acides gras ramifiés. Aucun produit de pyrolyse caractéristique de la lignine n'a été observé dans les pyrolysats de *f top*, en accord avec les observations palynologiques indiquant une faible contribution de débris de bois. La présence d'acides gras en C_{20+} pourrait cependant indiquer une faible contribution de lipides provenant de plantes supérieures.

III.5.3. Mécanismes de préservation de la matière organique

La structure et les organismes source du kérogène de *f top* ayant été déterminés grâce à l'étude géochimique, nous pouvons à présent nous interroger sur les mécanismes qui ont conduit à la préservation de cette matière organique.

La présence des doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène dans les pyrolysats de kérogène est souvent considérée comme un marqueur de la préservation sélective de biomacromolécules telles que les algaenanes. Les algaenanes sont des biomacromolécules hautement aliphatiques résistantes aux attaques

diagénétiques, qui constituent le squelette des parois externes présentes chez certaines espèces de microalgues (Tegelaar *et al.*, 1989). Cependant, la préservation sélective *sensu stricto* est caractérisée par la préservation, au moins en partie, des caractéristiques morphologiques de ces parois au sein du kérogène (Derenne *et al.*, 1991, 1992b). Le caractère nanoscopiquement amorphe du kérogène de *f top*, mis en évidence par les observations en MET, indique donc que la préservation sélective n'a pas joué de rôle prépondérant dans la préservation de la matière organique. Ceci est également marqué par l'absence de produits de pyrolyse spécifiques de certains algaenanes tel que les *n*-alkylnitriles ou comme nous le verrons au Chapitre IV, des cétones spécifiques telles que les *n*-alcan-18-ones. Les unités aliphatiques à longue chaîne présentes dans le kérogène de *f top* sont donc essentiellement issues de l'incorporation de lipides algaires mais pas d'algaenanes.

Le caractère amorphe du kérogène de *f top*, sa richesse en soufre organique et l'abondance des COS libérés par pyrolyse indiquent que la sulfuration naturelle a joué un rôle prédominant dans la préservation de la matière organique. Ce processus de préservation est à présent bien connu, il implique une diagenèse sous des conditions qui favorisent la sulfato-réduction, c'est à dire anoxiques ou même euxiniques. Comme nous l'avons vu, en plus de la préservation de lipides, ce processus a permis la préservation des molécules très biodégradables que sont les carbohydrates, dans le kérogène de *f top*. Cependant, l'étude pyrolytique a également révélé l'importance des ponts éther dans le kérogène. La présence des ponts éther dans des kérogènes et des agrégats moléculaires riches en soufre a été mise en évidence dans différentes études par dégradation sélective ou pyrolyse (Richnow *et al.*, 1992, 1993 ; Koopmans *et al.*, 1996 ; Schaeffer-Reiss *et al.*, 1998 ; Putschew *et al.*, 1998 ; Höld *et al.*, 1998 ; Jenisch-Anton *et al.*, 1999). De plus il est apparu que les composés liés au réseau macromoléculaire par des ponts éther présentent des répartitions similaires, et ont donc les mêmes précurseurs, que ceux reliés par des ponts sulfure (Richnow *et al.*, 1992, 1993). La répartition similaire des *n*-alcanes, *n*-alkylthiophènes et *n*-alcanones observée dans le pyrolysate de *f top* est en accord avec ces résultats. La présence de ponts éther dans les macromolécules riches en soufre n'est cependant pas totalement expliquée. Richnow *et al.* (1992, 1993) et Jenisch-Anton *et al.* (1999) ont proposé qu'une partie de ces fonctions oxygénées soient directement héritées de précurseurs biologiques. Cependant Jenisch-Anton *et al.* (1999) observent également qu'une telle origine ne peut expliquer la grande variété de molécules oxygénées observées dans les huiles et les kérogènes riches en soufre de Marvejols, Rozel Point et Gibellina, et ils ont proposé qu'elles soient issues d'une incorporation d'oxygène d'origine diagénétique. Gatellier *et al.* (1993) ont ainsi montré qu'une telle incorporation oxydative était responsable de la préservation de lipides de *Botryococcus braunii* sous des conditions extrêmement oxydantes. Jenisch-Anton *et al.* (1999) ont proposé que l'incorporation d'oxygène dans la matière organique se produise en compétition avec l'incorporation de soufre, au niveau des interfaces oxiq/anoxiq, en fonction de la disponibilité de chacune de ces espèces. L'absence de bioturbations et d'organismes benthiques dans le niveau *f top* indique que les eaux de fond étaient dysoxiques à anoxiques. Cependant la présence de coquilles d'organismes nectoniques tels que les ammonites et les bélemnites indique que la tranche d'eau était

partiellement oxygénée, en accord avec l'absence de marqueurs de Chlorobiacées dans le pyrolysat du kérogène de *f top* (voir Chapitre IV). Le scénario proposé par Jenisch-Anton *et al.* (1999) semble donc tout à fait plausible. La MO aurait subi une légère oxydation dans la partie supérieure de la tranche d'eau, facilitant l'incorporation oxydative ; cependant cette oxydation doit être relativement faible pour qu'en plus des lipides, des carbohydrates et des dérivés de protéines atteignent l'interface oxygène/anoxique. Sous les conditions anoxiques, les lipides et les carbohydrates ont été partiellement préservés par sulfuration alors qu'une partie du matériel protéique a été encapsulé dans le réseau macromoléculaire ainsi formé. L'oxydation partielle des molécules dans la tranche d'eau oxygénée est même susceptible d'avoir favorisé le processus de sulfuration naturelle en augmentant la réactivité des molécules à l'égard du soufre (Schouten *et al.*, 1994 ; Carmo *et al.*, 1997).

III.6. Conclusions

L'étude microscopique, spectroscopique et pyrolytique du kérogène de *f top* a permis de mettre en évidence les organismes sources et les modes de préservation de la MO, dans ce niveau exceptionnellement riche en carbone organique. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Le kérogène de *f top* est aliphatique et enrichi en soufre organique. En accord avec ceci, ses principaux produits de pyrolyse sont des COS à squelette linéaire.
- Le processus dominant de préservation de la MO est la sulfuration naturelle de carbohydrates et de lipides. Un rôle non négligeable de l'incorporation oxydative de lipides est cependant attesté par l'abondance des cétones libérées par pyrolyse. De plus du matériel protéique a été préservé, probablement par un processus d'encapsulation.
- Les unités constitutives du kérogène sont de trois types : lipides linéaires d'origine algale et/ou cyanobactérienne, carbohydrates et unités protéiques.
- Les différents processus de préservation mis en jeu et la nature des unités constitutives du kérogènes impliquent (i) une colonne d'eau relativement oxygène pour permettre le processus d'incorporation oxydative, (ii) un flux de MO métabolisable vers le sédiment très important pour permettre d'une part la préservation de sucres et de protéines et d'autre part une intense activité sulfato-réductrice, (iii) une anoxie des eaux de fond pour permettre également une intense activité sulfato-réductrice.

Chapitre IV. Etude géochimique des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*

IV.1. PRÉSENTATION DES NIVEAUX <i>ABS TOP</i> ET <i>ABS BASE</i>	149
IV.2. ETUDE MICROSCOPIQUE	150
IV.2.1. Microscopie optique	150
IV.2.2. Microscopie électronique à transmission	151
IV.3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....	151
IV.3.1. RMN ¹³ C à l'état solide	151
IV.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	153
IV.4. ETUDE PYROLYTIQUE	155
IV.4.1. Pyrolyse "flash"	155
IV.4.2. Pyrolyse "off-line"	164
IV.5. ORGANISMES SOURCES ET MODE DE PRÉSERVATION DES KÉROGÈNES DE <i>ABS TOP</i> ET <i>ABS BASE</i>	186
IV.5.1. Organismes sources	186
IV.5.2. Mécanisme(s) de préservation	187
IV.6. CONCLUSIONS.....	193

Ce chapitre fait l'objet d'un article soumis :

A. Riboulleau, S. Derenne, C. Largeau et F. Baudin, Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). Soumis à *Organic Geochemistry*.

Chapitre IV. Etude géochimique des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*¹

Dans ce chapitre, est présentée l'étude géochimique, c'est à dire spectroscopique et pyrolytique, du kérogène des niveaux *aBS top* et *aBS base*. Les méthodes appliquées sont similaires à celles utilisées pour l'échantillon *f top* (voir Figure III.1). Cette étude permettra, comme précédemment, d'établir la structure de ces deux kérogènes afin de déterminer, d'une part la nature des organismes sources ayant contribué à la MO, et d'autre part le ou les processus ayant permis sa préservation et de les comparer aux résultats obtenus pour l'échantillon *f top*. *ABS top* et *aBS base* étant dominés respectivement par la MOA orange hétérogène et grise, les résultats obtenus sur ces deux échantillons seront considérés comme représentatifs de chaque type de MOA.

IV.1. Présentation des niveaux *aBS top* et *aBS base*

Les niveaux *aBS base* et *aBS top* ont été choisis pour leurs caractéristiques globales très contrastées par rapport à *f top*. Ces caractéristiques sont rappelées dans le Tableau IV-1. *ABS base* et *aBS top* présentent des teneurs en matière organique très inférieures à celles de *f top* (2,3 et 12,0 % respectivement) mais qui restent élevées comparées à l'ensemble des roches sédimentaires.

¹ La structure des composés cités dans le texte sont données en Annexe III.

Le kérogène du niveau *aBS base* est peu aliphatique et présente de faibles valeurs d'IH et de rapport H/C. Il apparaît très enrichi en oxygène (fortes valeurs de l'IO et du rapport O/C) et en revanche assez pauvre en soufre. Sa teneur en azote est supérieure à celle de *f top*. D'après sa composition élémentaire, le kérogène de *aBS base* se situe dans le diagramme de van Krevelen dans les Types II/III ou Type II altéré.

Le kérogène du niveau *aBS top* présente des rapports atomiques H/C et O/C très légèrement inférieurs à ceux de *f top*. *aBS top* se distingue cependant de *f top* par une plus faible teneur en soufre organique, et une plus forte teneur en azote. De par sa composition élémentaire, le kérogène de *aBS top* se situe dans le Type II sur un diagramme de van Krevelen ; cependant sa teneur en soufre organique le place à la limite du Type II-S (Orr, 1986).

Les deux kérogènes présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ assez proches, *aBS top* étant légèrement plus enrichi en isotope lourd que *aBS base*. Ces valeurs apparaissent en revanche très appauvries par rapport à la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ de *f top*.

échantillon	Roche brute			Kérogène				
	COT (%)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg CO ₂ / g COT)	H/C	O/C	S _{org} /C	N/C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<i>aBS base</i>	2,3	175	66	0,96	0,27	0,026	0,021	-24,6
<i>aBS top</i>	12,0	525	41	1,35	0,18	0,038	0,023	-24,0
<i>f top</i>	44,5	699	39	1,39	0,20	0,068	0,014	-20,4

Tableau IV-1: Paramètres géochimiques globaux de la roche brute et du kérogène des niveaux *aBS base* et *aBS top*, comparés à ceux du niveau *f top*.

IV.2. Etude microscopique

L'étude microscopique présentée au Chapitre II nous a permis de définir les différents types de MO observés, tant en microscopie photonique qu'électronique. Les résultats d'observation pour les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* sont brièvement rappelés ici.

IV.2.1. Microscopie optique

Le kérogène de *aBS base* est principalement constitué de MOA grise associée à de la pyrite. Une faible proportion de MOA orange (pure + hétérogène), de l'ordre de 5 %, est observée. Les éléments figurés sont présents en faible proportion, il s'agit principalement de débris de bois et de kystes de dinoflagellés.

Le kérogène de *aBS top* est largement dominé par la MOA orange hétérogène (75 % de la MOA). La MOA grise représente moins de 20 %. Les éléments figurés sont également présents en faible proportion, il s'agit principalement de débris de bois et de kystes de dinoflagellés ; de rares basales de foraminifères ont également été observées.

IV.2.2. Microscopie électronique à transmission

En MET, le kérogène de *aBS base* est principalement constitué d'une matrice amorphe hétérogène (Planche II-5 f). Quelques plages de MOA homogène sont notées. Des parois épaisses et des ultralaminae sont observées en faible proportion, ainsi que des débris ligneux.

Le kérogène de *aBS top* apparaît en MET dominé par une matrice de MOA homogène à hétérogène. Des parois épaisses (350 nm), des ultralaminae peu nettes et des débris ligneux sont également observés en faible proportion.

Ces observations mettent en évidence l'intervention de plusieurs processus de préservation de la MO dans la formation des deux kérogènes. La présence de débris de bois, de kystes de dinoflagellés et d'ultralaminae révèle le rôle de la préservation sélective. Cependant, la prédominance d'une matrice amorphe dans les deux kérogènes indique qu'un ou plusieurs autres processus de préservation ont également été mis en jeu. En effet, la MO nanoscopiquement amorphe peut être formée par sulfuration naturelle (Boussafir *et al.*, 1995 ; Mongenot *et al.*, 1999) comme nous l'avons vu pour *f top*, par dégradation-recondensation (Zegouagh *et al.*, 1999 ; Allard *et al.*, 1997), et/ou par protection par les argiles (Salmon *et al.*, 1997).

IV.3. Etude spectroscopique

IV.3.1. RMN ^{13}C à l'état solide

Les spectres de RMN ^{13}C à l'état solide des kérogènes de *aBS base* et *aBS top* sont comparés au spectre de *f top* sur la Figure IV.1. Comme pour *f top*, ces spectres ont été enregistrés à différentes vitesses afin de discriminer les bandes de rotation.

On observe sur la Figure IV.1 que les spectres RMN ^{13}C des trois kérogènes sont assez ressemblants. Ils sont dominés par le pic à 30 ppm correspondant aux CH_2 aliphatiques, présentant un petit épaulement à 15 ppm dû aux CH_3 . La faible intensité du signal à 15 ppm comparé à 30 ppm indique un faible degré de ramification des chaînes alkyles. La forte intensité du signal à 30 ppm reflète l'aliphaticité du kérogène ; cette forte aliphaticité apparente est cohérente avec la forte valeur du rapport

atomique H/C des kérogènes de *aBS top* et de *f top*, en revanche elle est peu en accord avec la faible valeur de ce même rapport dans le kérogène de *aBS base*. Il a été récemment montré que la RMN ^{13}C tend à surestimer le degré d'aliphaticité des échantillons (Poirier *et al.*, 2000). Ceci est dû à une meilleure réponse des carbones aliphatiques par rapport aux carbones plus condensés. Nos observations sur le kérogène de *aBS base* sont en accord avec ces résultats.

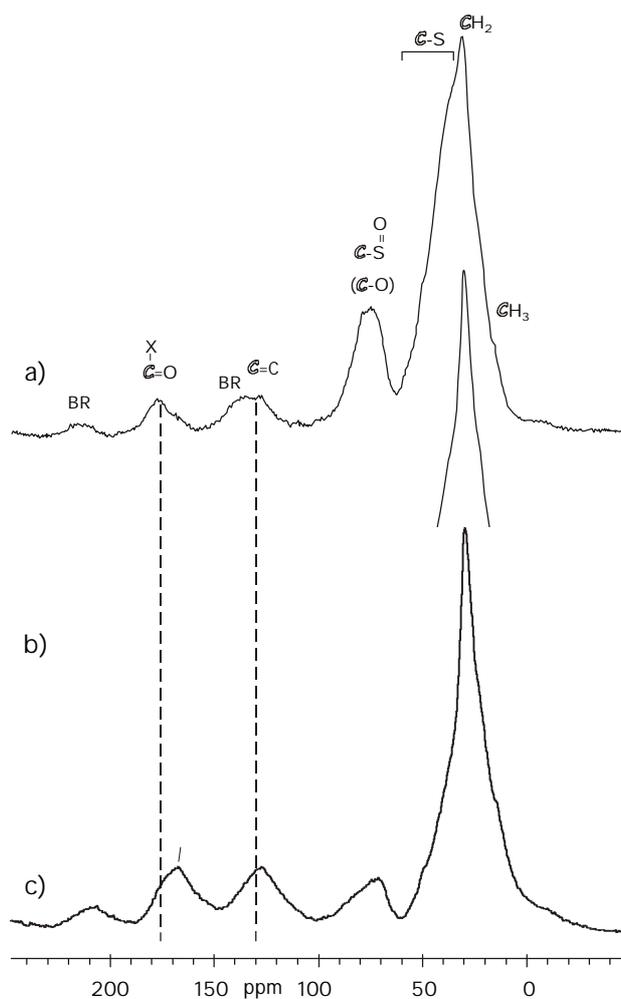


Figure IV.1 : Spectres RMN ^{13}C (4000 Hz) des kérogènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c).

Les spectres de *aBS base* et *aBS top* se distinguent par l'intensité relative des pics à 75, 130 et 170-175 ppm. Le pic à 130 ppm est, comparativement, plus intense dans le spectre de *aBS base*, ce qui indique une plus forte proportion de carbones insaturés. Le signal à 170-175 ppm correspond d'une part au signal des groupements carboxyles ou amides (175ppm) et d'autre part à une bande de rotation du signal à 130 ppm (170ppm¹). La contribution des carboxyles ou amides est similaire pour les deux

¹ A 4000 Hz, vitesse d'enregistrement des spectres présentés sur la Figure IV.1, les bandes de rotation se situent à $n \times 40$ ppm de part et d'autre du pic. Le pic à 130 ppm présente donc des bandes de rotation à 170 et 210 ppm.

kérogènes, cependant, du fait de la forte intensité du signal à 130 ppm, la bande de rotation à 170 ppm présente une plus forte intensité dans le kérogène de *aBS base* (Figure IV.1c). Le pic à 75 ppm montre une évolution parallèle au rapport S_{org}/C des kérogènes : très intense dans le spectre de *f top*, il est moyennement intense dans le spectre de *aBS top* et faible dans le spectre de *aBS base*. Dans le cas de *f top*, ce pic pouvait être attribué majoritairement à la présence de sulfoxydes. Du fait de la plus faible teneur en soufre organique du kérogène de *aBS base*, ce pic semble préférentiellement attribuable à des carbones impliqués dans des liaisons C-O. Le kérogène de *aBS top* présentant une teneur en soufre organique intermédiaire, cette bande à 75 ppm pourrait marquer une contribution similaire des deux types de fonctions (C-O et C-S=O).

Sur le spectre de *aBS top*, un léger épaulement est noté sur le pic à 30 ppm entre 40 et 50 ppm (Figure IV.1b). Cet épaulement est moins intense que celui observé sur le spectre de *f top*. L'attribution de cet épaulement est identique à *f top*, à savoir qu'il correspond à des carbones aliphatiques impliqués dans des liaisons C-S, et/ou à des carbones situés en β des sulfoxydes. Dans le cas de *aBS base*, le pic à 30 ppm montre également une largeur à mi-hauteur assez importante. Ceci ne nous semble pas majoritairement attribuable au soufre organique, présent en assez faible quantité dans le kérogène de *aBS base*. Cet élargissement pourrait être lié à la présence de pyrite dans le résidu d'attaque acide (30 %), qui a pour effet de disperser le signal et d'élargir l'ensemble des pics, en particulier le pic à 30 ppm.

Le faible signal à 210-215 ppm observé sur l'ensemble des spectres, correspond à une bande de rotation du pic à 170 ppm ainsi qu'un pic de rotation secondaire du pic à 130 ppm.

IV.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier des kérogènes de *aBS base* et *aBS top* sont présentés sur la Figure IV.2, en comparaison de celui de *f top*. Le spectre IRTF de *aBS top* est proche de celui de *f top*. Le spectre de *aBS base* montre en revanche une allure générale assez différente, il présente des absorptions similaires mais d'intensités différentes.

Le kérogène de *aBS top* montre des absorptions intenses à 2920 et 2850 cm^{-1} et 1445 et 1375 cm^{-1} correspondant aux groupements aliphatiques CH_2 et CH_3 , en accord avec la forte valeur du rapport atomique H/C. Ces absorptions sont en revanche faibles dans le spectre de *aBS base*, en accord avec son faible rapport atomique H/C. La bande à 1630 cm^{-1} observée sur le spectre de *aBS top* indique que les carbones insaturés détectés en RMN ^{13}C , sont principalement des carbones oléfiniques. Cette bande est plus intense et déplacée vers 1615 cm^{-1} dans le spectre de *aBS base*, ce qui indique que les carbones insaturés détectés en RMN ^{13}C , sont ici un mélange de carbones oléfiniques et aromatiques, également en accord avec le faible rapport atomique H/C du kérogène. Les fonctions oxygénées sont

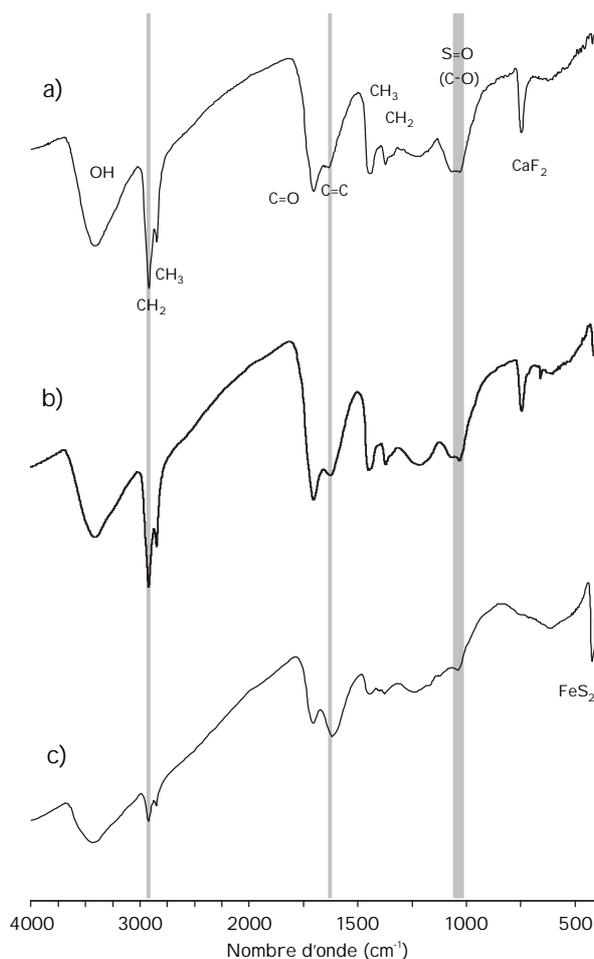


Figure IV.2 : Spectres IRTF des kéroènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c).

marquées dans les deux spectres par une large bande à 3400 cm^{-1} correspondant aux liaisons O-H ainsi qu'une bande à 1700 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O.

La large bande intense centrée à 1050 cm^{-1} observée dans le spectre de *f top* et attribuée majoritairement aux liaisons S=O, est également présente dans le spectre de *aBS top*, mais elle présente une plus faible intensité. Cette bande est en revanche beaucoup plus faible dans le spectre de *aBS base*. L'évolution de la bande à 1050 cm^{-1} est similaire à celle du pic à 75 ppm observée en RMN ^{13}C , également lié aux sulfoxydes.

La fine bande à 425 cm^{-1} , intense dans le spectre de *aBS base* et plus petite dans le spectre de *aBS top*, est due à la pyrite. La fine bande à 750 cm^{-1} observée dans le spectre de *aBS top* correspond à de la fluorite, néoformée pendant le traitement acide d'isolement du kéroène.

En accord avec l'analyse élémentaire, l'étude spectroscopique indique que le kérogène de *aBS top* est proche de celui de *f top* et présente un caractère aliphatique marqué. Il se distingue cependant par une plus faible teneur en soufre organique. En se basant principalement sur la spectroscopie IRTF, le kérogène de *aBS base* apparaît en revanche très différent des deux précédents par son caractère aromatique marqué et sa plus faible teneur en soufre organique.

IV.4. Etude pyrolytique

IV.4.1. Pyrolyse "flash"

Les pyrolysats "flash" de *aBS base* et *aBS top* sont présentés dans la Figure IV.3, en regard de celui de *f top*. Ces deux pyrolysats sont assez complexes et, tout comme celui de *f top*, montrent des "bosses" de coélution. Les trois pyrolysats apparaissent néanmoins assez différents. Nous avons vu au chapitre précédent que le pyrolysats de *f top* est très largement dominé par les produits soufrés alors que les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène sont à peine visibles sans l'aide de la détection sélective d'ions caractéristiques. Les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base* montrent, en revanche, une importante contribution de ces doublets (Figure IV.13). De nombreux composés ont de plus été identifiés dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*.

Doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène

Les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène sont dominants dans le pyrolysats de *aBS base*. Ils présentent une répartition similaire dans les deux pyrolysats mais sont légèrement moins abondants dans le pyrolysats de *aBS top*. La présence de ces doublets dans les pyrolysats est liée à la rupture sous stress thermique de longues chaînes linéaires d'origine lipidique présentes dans le kérogène (van de Meent *et al.*, 1980). Ils sont généralement abondants dans les pyrolysats de matériel très aliphatiques tels que les algaenanes (Derenne *et al.*, 1992b ; Gelin *et al.*, 1996), les kérogènes ou matériels dérivant d'algaenanes (par exemple Largeau *et al.*, 1986 ; Douglas *et al.*, 1991 ; Gatellier *et al.*, 1993 ; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993 ; Gillaizeau *et al.*, 1996 ; Stankiewicz *et al.*, 1996 ; Kruge *et al.*, 1997 ; Carmo *et al.*, 1997). La présence des doublets peut donc être considérée comme reflétant l'aliphatité du kérogène. Dans le pyrolysats de *aBS top*, la forte présence des doublets est cohérente avec le caractère aliphatique du kérogène, marqué tant en analyse élémentaire que par spectroscopie. En revanche, la dominance de ces mêmes doublets dans le pyrolysats de *aBS base* est surprenante du fait de la faible aliphatité du kérogène. Il apparaît donc que la pyrolyse, tout comme la RMN ^{13}C , n'est pas un bon marqueur de l'aliphatité du kérogène mais qu'elle tend à la surestimer. Cette surestimation de l'aliphatité par

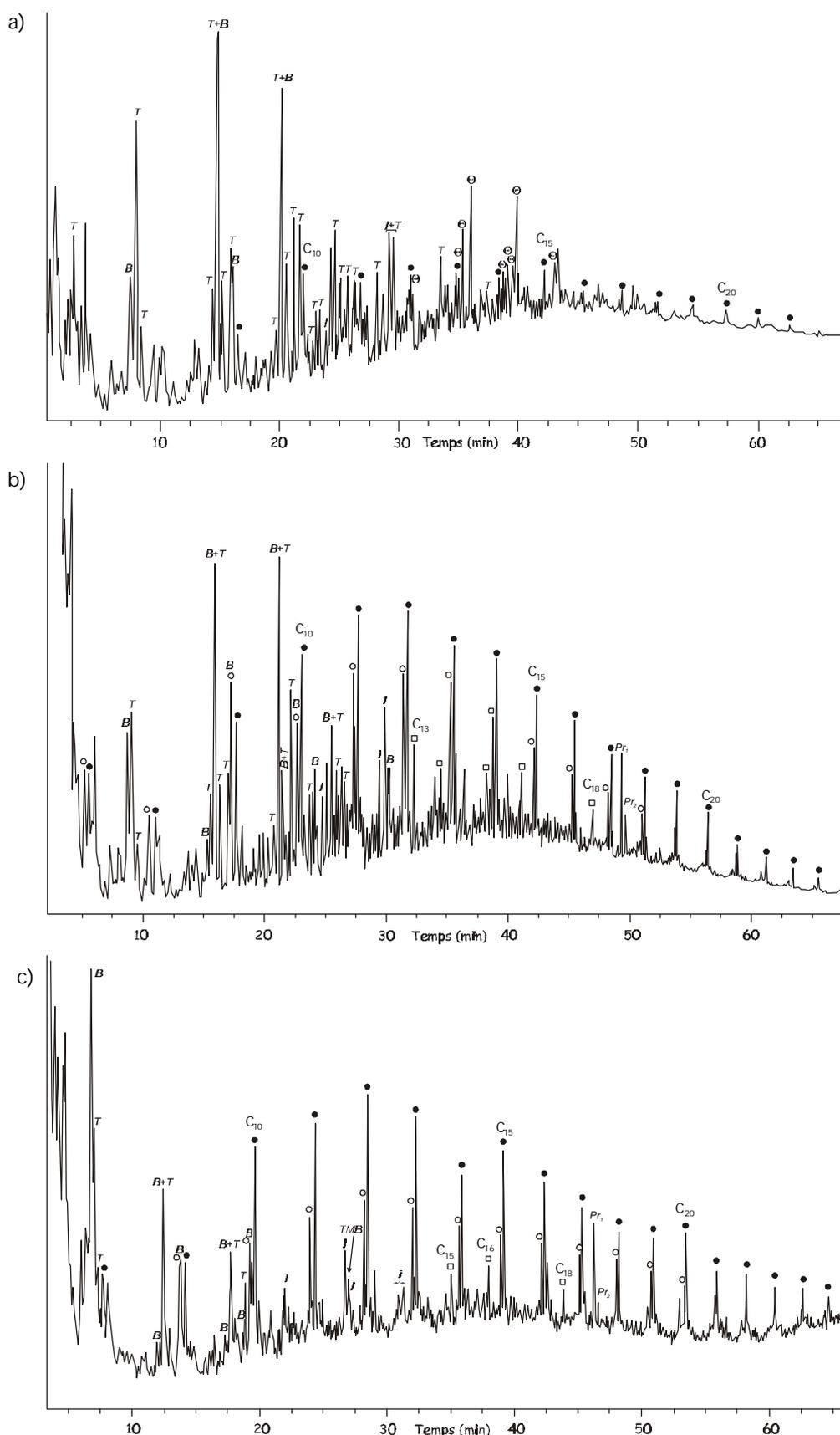


Figure IV.3 : Pyrochromatogrammes à 610°C des kérogènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c).
 T: alkylthiophènes, B: alkylbenzènes, i: indanes et indènes, q: bezothiophènes, \ominus : alc-1-ènes, \bullet : alcanes,
 \square : isopréniques réguliers, Pr₁, Pr₂: Prist-1- et -2-ène, TMB: 1,2,3,4 tétraméthylbenzène.

pyrolyse a été récemment vérifiée sur des mélanges synthétiques de mélanodines et polyéthylène (Poirier *et al.*, 2000). Ces auteurs ont montré que les doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène sont très largement dominants dans les pyrolysats de mélanges mélanodines/polyéthylène : 50/50 (masse). La surestimation de l'aliphatité est liée au meilleur rendement de pyrolyse des chaînes linéaires par rapport aux molécules plus réticulées que sont les mélanodines (Poirier *et al.*, 2000). Les doublets observés dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base* sont liés à la présence de longues chaînes aliphatiques dans le kérogène. Ces chaînes peuvent provenir d'algaénanes sélectivement préservés dans les kérogènes, en accord avec l'observation d'ultralaminae en MET dans les deux kérogènes, ou de lipides incorporés au kérogène par d'autres processus qui seront abordés plus loin. Cependant, si ces chaînes aliphatiques sont abondantes dans le kérogène de *aBS top*, l'analyse élémentaire et l'étude spectroscopique nous indiquent qu'elles ne le sont pas dans le kérogène de *aBS base*.

Alkylbenzènes

Les alkylbenzènes sont présents en assez grande quantité dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*. Leur répartition est présentée sur les Figure IV.4 et IV.5 et comparée à celle des alkylbenzènes du pyrolysat de *f top*. Les alkylbenzènes ont été identifiés d'après les spectres de masse et temps d'éluion publiés par Hartgers *et al.* (1992).

On peut voir sur les Figure IV.4 et IV.5 que *aBS base* présente une répartition des alkylbenzènes très largement dominée par le toluène, les composés de plus longue chaîne étant très peu abondants. *aBS top*, en revanche présente une répartition proche de celle de *f top*, dominée par les composés en C₂ et présentant une diminution progressive des composés avec l'allongement de la chaîne (Figure IV.5, gauche).

Lorsque l'on considère à longueur de chaîne égale (Figure IV.5, droite), il apparaît que les composés en C₂ présentent pour les trois kérogènes des répartitions similaires, une augmentation de la proportion d'éthylbenzène de *aBS base* à *f top* est cependant notée. La distribution des composés en C₃ est également assez proche, néanmoins on note une augmentation de la contribution des isomères 1,3,5 (n°11) et 1,2,3 (n°14) triméthylbenzènes de *f top* à *aBS base*. Les composés en C₄ montrent des distributions très différentes pour les trois kérogènes. Alors que les composés à squelette linéaire (*n*-butylbenzène et 1-*n*-propyl-2méthylbenzène) sont abondants dans le pyrolysat de *f top*, ces isomères sont peu abondants dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*. Les alkylbenzènes en C₄ de *aBS top* sont dominés par les composés en diméthyléthyl, alors que le composé dominant chez *aBS base* est le 1,2,3,4 tétraméthylbenzène (1,2,3,4 TMB, n°26). Ce dernier composé est également présent en grande proportion dans le pyrolysat de *aBS top* alors qu'il est peu abondant dans celui de *f top*. Le 1,2,3,4 TMB est généralement considéré comme un produit de pyrolyse de l'isoréniératane, équivalent saturé de l'isoréniératène, caroténoïde diaromatique biosynthétisé par les Chlorobiacées (Hartgers *et al.*, 1994). Les

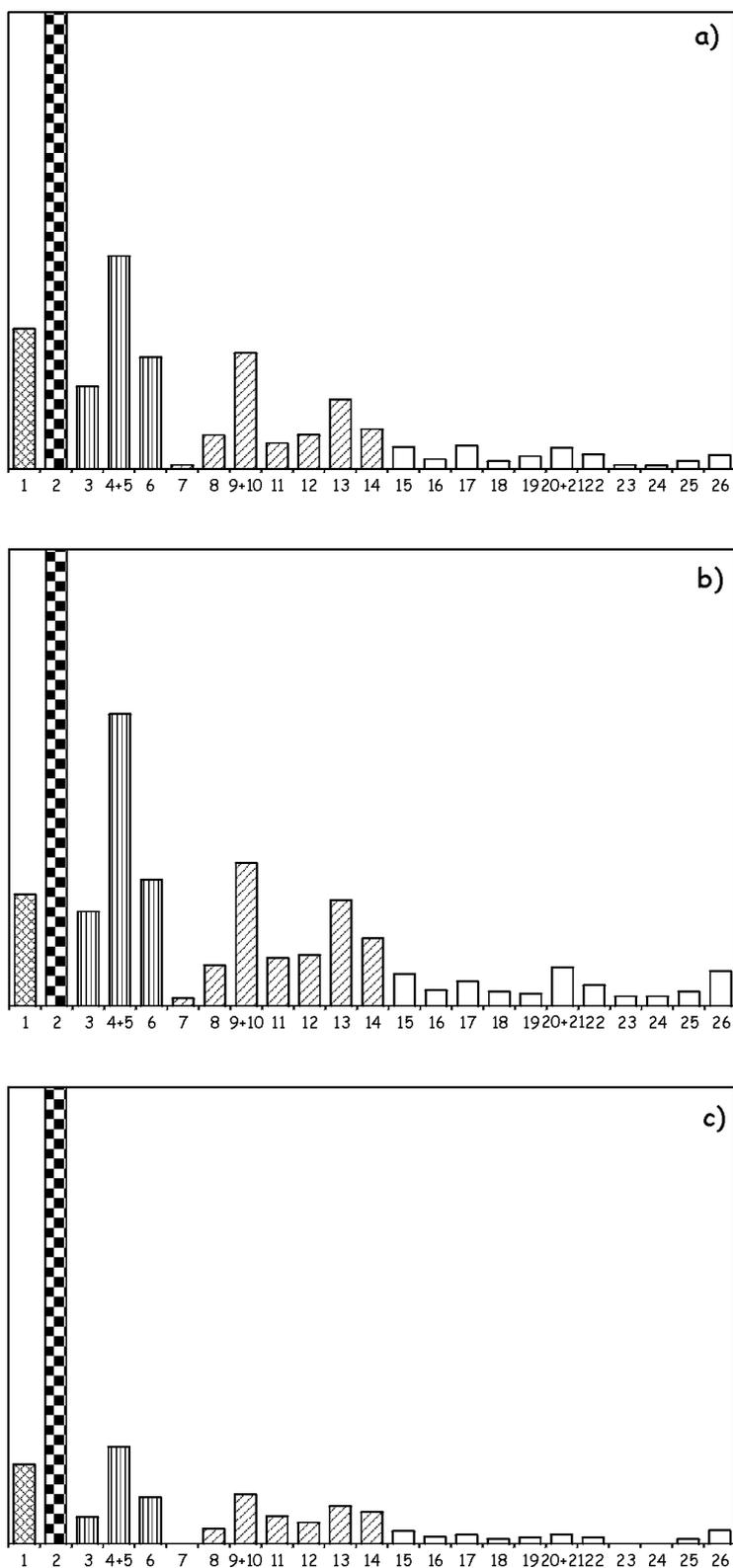


Figure IV.4 : Distribution des alkylbenzènes à courte chaîne (C₀-C₄) dans les pyrolysats "flash" des kérogènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c), obtenue par intégration des pics à $m/z=78+91+92+105+106+119+120+133+134$ et normalisée au composé C₁. L'identification des composés est donnée dans le Tableau IV-2.

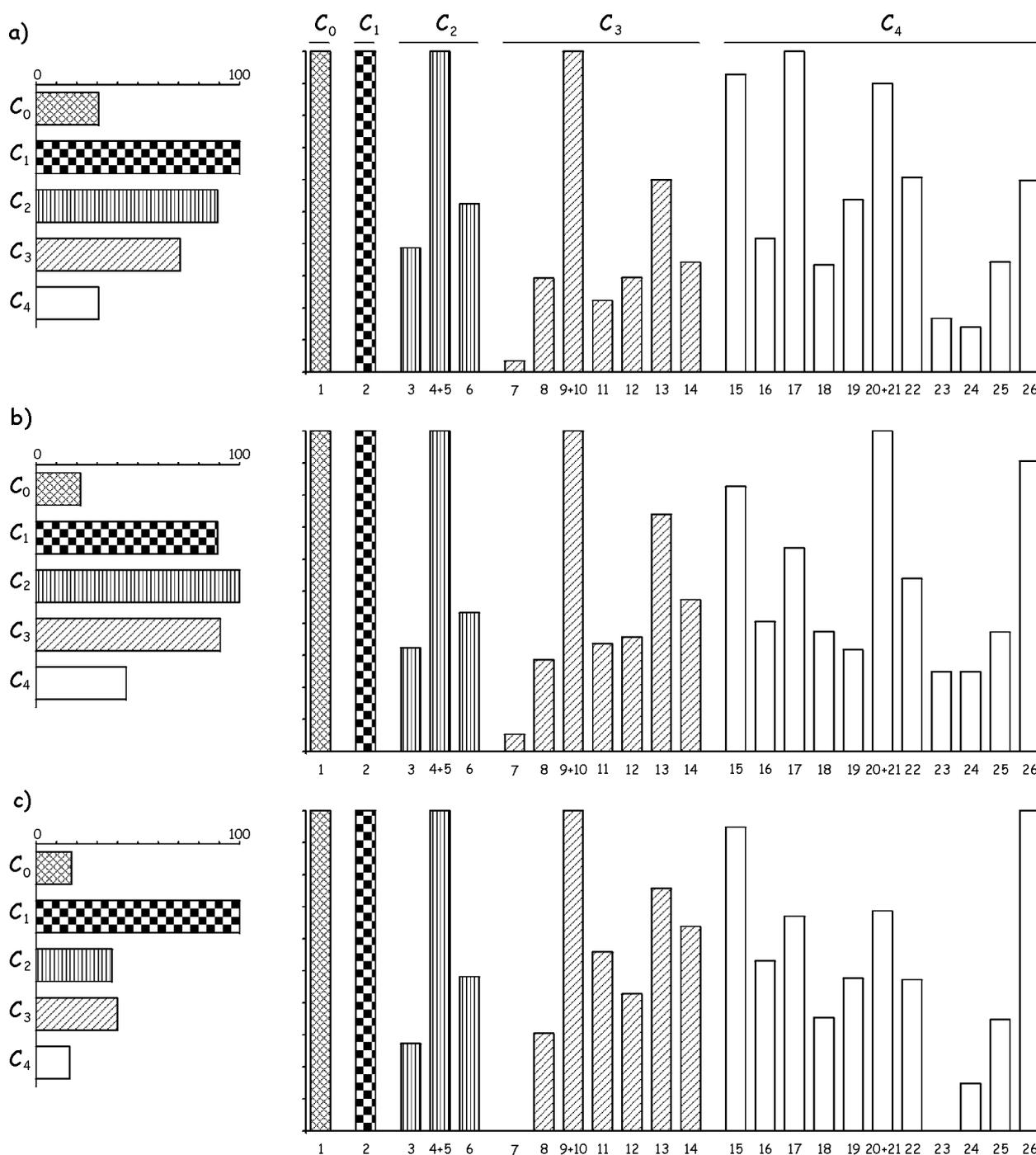


Figure IV.5 : Abondance relative des alkylbenzènes pour les différentes longueur de chaîne (C_0 - C_4) dans les pyrolysats "flash" des kérogènes de f top (a), aBS top (b) et aBS base (c). L'identification des composés est donnée dans le Tableau IV-2.

Chlorobiacées étant des bactéries anaérobies photosynthétiques qui vivent dans les milieux enrichis en H_2S , la présence en grande proportion de 1,2,3,4 TMB dans les pyrolysats est généralement considérée comme un marqueur d'anoxie de la colonne d'eau jusqu'à la zone photique (Hartgers *et al.*, 1994). Il a cependant été récemment montré qu'une autre origine pouvait être considérée : le 1,2,3,4 TMB pourrait également provenir du réarrangement de caroténoïdes et son origine pourrait être microalgale (Hoefs *et*

al., 1995). Dans le cas de *aBS base* et *aBS top*, une anoxie de la tranche d'eau à grande échelle est peu envisageable du fait de l'abondance de la bioturbation et des marques d'oxygénation du sédiment. Une anoxie épisodique de la tranche d'eau pourrait être envisagée, cependant, on remarque que dans le pyrolysats de *f top*, niveau qui s'est déposé sous des conditions anoxiques et probablement euxiniques (propices à la sulfuration naturelle), le 1,2,3,4 TMB est peu abondant. Une origine microalgairé semble donc plus probable dans le cas présent.

On note globalement de *f top* à *aBS base* en passant par *aBS top*, une diminution de la contribution des composés à squelette linéaire.

Numéro	Composé	Numéro	Composé
1	benzène	14	1,2,3-triméthylbenzène
2	toluène	15	1-méthyl,3-propylbenzène
3	éthylbenzène	16	1-méthyl,4-propylbenzène
4	1,3-diméthylbenzène	17	<i>n</i> -butylbenzène
5	1,4-diméthylbenzène	18	1,3-diméthyl,5-éthylbenzène
6	1,2-diméthylbenzène	19	1-méthyl,2-propylbenzène
7	isopropylbenzène	20	1,4-diméthyl,2-éthylbenzène
8	<i>n</i> -propylbenzène	21	1,3-diméthyl,4-éthylbenzène
9	1-méthyl,3-éthylbenzène	22	1,2-diméthyl,4-éthylbenzène
10	1-méthyl,4-éthylbenzène	23	1,2-diméthyl,3-éthylbenzène
11	1,3,5-triméthylbenzène	24	1,2,4,5-tétraméthylbenzène
12	1-méthyl,2-éthylbenzène	25	1,2,3,5-tétraméthylbenzène
13	1,2,4-triméthylbenzène	26	1,2,3,4-tétraméthylbenzène

Tableau IV-2: Alkylbenzènes à courte chaîne observés dans le pyrolysats flash des trois kérogènes.

Alkylthiophènes

Nous avons vu au chapitre précédent que les alkylthiophènes étaient très abondants dans le pyrolysats de *f top*. Ces thiophènes sont également relativement abondants dans le pyrolysats de *aBS top* (Figure IV.3b). Ils ne sont, en revanche, présents qu'en faible proportion dans le pyrolysats de *aBS base* (Figure IV.3c) où ils ne peuvent être observés que par détection sélective d'ions caractéristiques. Ces observations sont en accord avec les valeurs respectives du rapport S_{org}/C des trois kérogènes. La répartition des alkylthiophènes dans les pyrolysats "flash" de *aBS top* et *aBS base* est présentée sur la Figure IV.6, où elle est comparée à la répartition des thiophènes du pyrolysats de *f top*.

En terme de longueur de chaîne, on note pour les trois pyrolysats une répartition similaire, à savoir en cloche, avec un maximum pour les composés en C_2 . On note cependant dans le pyrolysats de *aBS base*, une légère augmentation de la contribution relative des thiophènes en C_0 et C_1 (Figure IV.6, gauche).

Quelle que soit la longueur de chaîne considérée, la distribution des alkylthiophènes est dominée par les 2-*n*-alkyl,5-méthylthiophènes, composés à squelette linéaire (Figure IV-6, gauche). Pour les trois pyrolysats, à longueur de chaîne égale, la répartition des alkylthiophènes est très proche. Une

augmentation de la proportion de composés à squelette non linéaires tels que le 3-méthyl-thiophène, le 2,3,5-triméthyl-thiophène et le 2,3,4,5 tétraméthylthiophène est cependant notée de *f top* à *aBS base* en passant par *aBS top*.

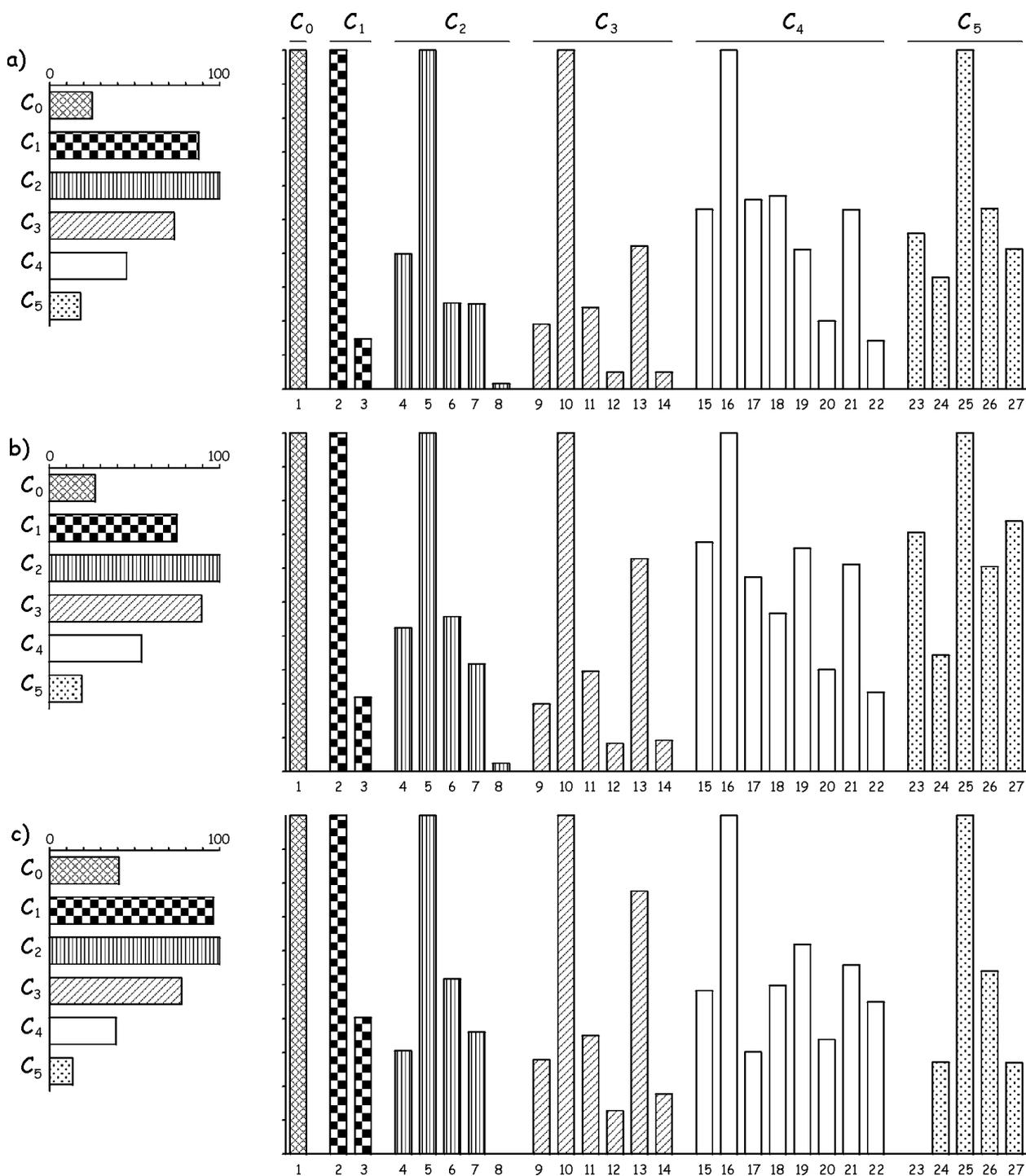


Figure IV.6 : Abondance relative des alkylthiophènes à courte de chaîne (C₀-C₅) dans les pyrolysats flash des kérogènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c), obtenue par intégration des pics à $m/z=84+97+98+111+112+125+126+139+140+153+154$. L'identification des composés est donnée dans le Tableau IV-3.

Numéro	Composé	Numéro	Composé
1	thiophène	15	isopropylméthylthiophène
2	2-méthylthiophène	16	2-méthyl,5-propylthiophène
3	3-méthylthiophène	17	2,5-diéthylthiophène
4	2-éthylthiophène	18	2-butylthiophène
5	2,5-diméthylthiophène	19	2-éthyl,3,5-diméthylthiophène
6	2,4-diméthylthiophène	20	éthyl-diméthylthiophène
7	2,3-diméthylthiophène	21	5-éthyl,2,3-diméthylthiophène
8	3,4-diméthylthiophène	22	2,3,4,5-tétraméthylthiophène
9	2-propylthiophène	23	2-éthyl,5-propylthiophène
10	2-éthyl,5-méthylthiophène	24	C ₅ -thiophène
11	2-éthyl,4-méthylthiophène	25	2-butyl,5-méthylthiophène
12	éthyl-méthylthiophène	26	2-pentylthiophène
13	2,3,5-triméthylthiophène	27	2,3-diméthyl,5-propylthiophène
14	2,3,4-triméthylthiophène		

Tableau IV-3: Alkylthiophènes à courte chaîne observés dans le pyrolysats flash des trois kérogènes.

Eglinton *et al.* (1992) proposent une méthode d'évaluation rapide de la teneur en soufre organique des kérogènes, basée sur le rapport 2-méthylthiophène/toluène. Nous avons appliqué cette méthode dans le cas des trois échantillons étudiés ici. Eglinton *et al.* (1992) basent leur calcul de l'intensité du 2-méthylthiophène sur l'intégration du pic obtenu en détection sélective des composés soufrés par photométrie de flamme (FPD). Ne disposant pas de la FPD, notre calcul est basé sur les rapports d'intégration des pics caractéristiques en spectrométrie de masse, à savoir $m/z=91$ pour le toluène et $m/z=97$ pour le 2-méthylthiophène. Un calcul basé sur l'intégration des pics correspondants sur le TIC a également été effectué. Nos valeurs ne sont pas directement comparables à celles de la littérature, cependant la Figure IV-7 montre que, en accord avec Eglinton *et al.* (1992), nous observons une bonne corrélation entre le rapport 2-méthylthiophène/toluène et le rapport atomique S_{org}/C déterminé en analyse élémentaire.

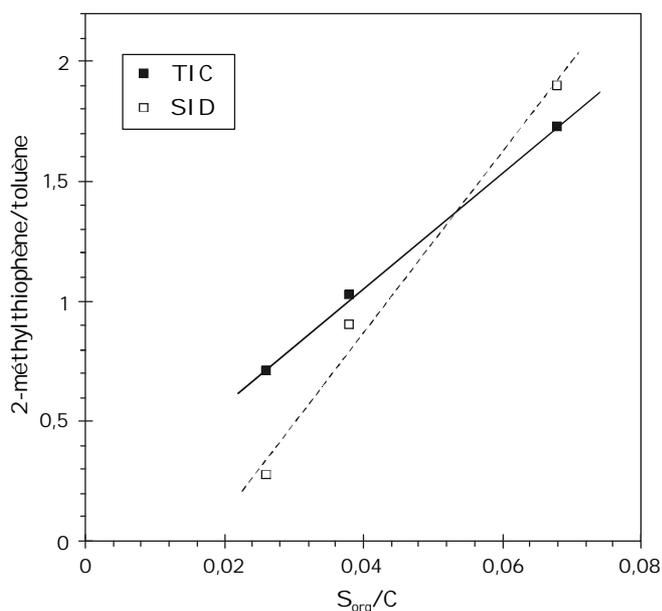


Figure IV.7 : Corrélation entre le rapport 2-méthylthiophène/toluène libérés en pyrolyse flash et le rapport S_{org}/C pour les trois kérogènes. ■ : Calculé par intégration des pics sur le TIC, □ : calculé par intégration des pics à $m/z=91$ pour le toluène et $m/z=97$ pour le 2-méthylthiophène.

En plus des alkylthiophènes, d'autres composés soufrés ont également été détectés dans le pyrolysats de *aBS top* ; ils sont présents en très faible quantité dans le pyrolysats de *aBS base*. Ces composés sont principalement des alkylbenzothiophènes (C_8 - C_{12}), des alkylthiolanes (C_4 - C_{17}), des phénylthiophènes (C_{10} - C_{14}) et des bithiophènes (C_9 - C_{12}). Les séries de thiénothiophènes (ion moléculaire $140+14n$, fragments 153 et 167) observées en grande quantité dans les pyrolysats "flash" et "off-line" de *f top* sont également observées dans le pyrolysats de *aBS top* avec une répartition similaire.

Indanes-indènes

Des séries d'indanes et d'indènes sont observées en faible proportion dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*. Ces composés sont mieux observés par détection sélective d'ions caractéristiques ($115+14n$ pour les indènes, $117+14n$ pour les indanes). La répartition de ces composés s'étend de C_0 à C_3 et est similaire dans les trois pyrolysats. Ces composés ont été précédemment observés avec une répartition similaire dans des pyrolysats de MO réfractaire de l'upwelling Maroc-Mauritanie (Zegouagh *et al.*, 1999) et de sédiments récents de la Mer Noire (Garcette-Lepecq *et al.*, 2000a).

Composés oxygénés

Des composés oxygénés à courte chaîne ont également été observés dans les pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*. Ces composés sont des alkylphénols et des alkylfurannes. Les alkylphénols de C_0 à C_3 n'ont été observés que dans le pyrolysats de *aBS top* où ils présentent une répartition similaire à ceux observés dans le pyrolysats de *f top*, en revanche ils sont présents en beaucoup plus faible proportion. Des alkylfurannes de C_2 à C_9 et les benzofurannes de C_1 à C_2 sont observés dans les deux pyrolysats et présentent des répartitions proches de celles du pyrolysats de *f top*. Ils sont également présents en plus faible proportion.

La pyrolyse "flash" ne permet qu'une caractérisation limitée de la structure du kérogène. En effet, les composés observés dans le pyrolysats "flash" sont principalement des produits courts. Les produits à longue chaîne et les composés oxygénés sont en revanche difficilement observables. De plus, les nombreux produits présents dans la "bosse" de coélution n'ont pu être identifiés. Afin de pousser plus loin l'étude pyrolytique, une pyrolyse "off-line" a donc été effectuée sur les deux kérogènes.

IV.4.2. Pyrolyse "off-line"

IV.4.2.1. Bilan de pyrolyse

Après le traitement à 300°C, les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* montrent des bilans de pyrolyse très proches (voir Tableau IV-4). On note que la perte de poids à 300°C est légèrement plus importante pour les deux échantillons que lors du traitement de *f top*. La quantité de pyrolysate obtenue après ce premier traitement est croissante de *f top* à *aBS top* et à *aBS base*, alors que la quantité de produit récupéré par extraction du résidu est décroissante (Figure IV.8).

	Perte de poids	Volatils	Piégés	Résidu insoluble	Extrait
<i>a BS top</i> 300°C	20,8	18,7	2,03	77,5	1,7
<i>a BS top</i> 400°C	47,7	31,2	16,6	29,5	0,3
<i>a BS base</i> 300°C	20,4	17,7	2,6	78,8	0,8
<i>a BS base</i> 400°C	34,1	19,6	14,5	44,7	0,0

Tableau IV-4 : Bilans de pyrolyse pour les échantillons *aBS top* et *aBS base*, en % massique par rapport à la MO pyrolysée.

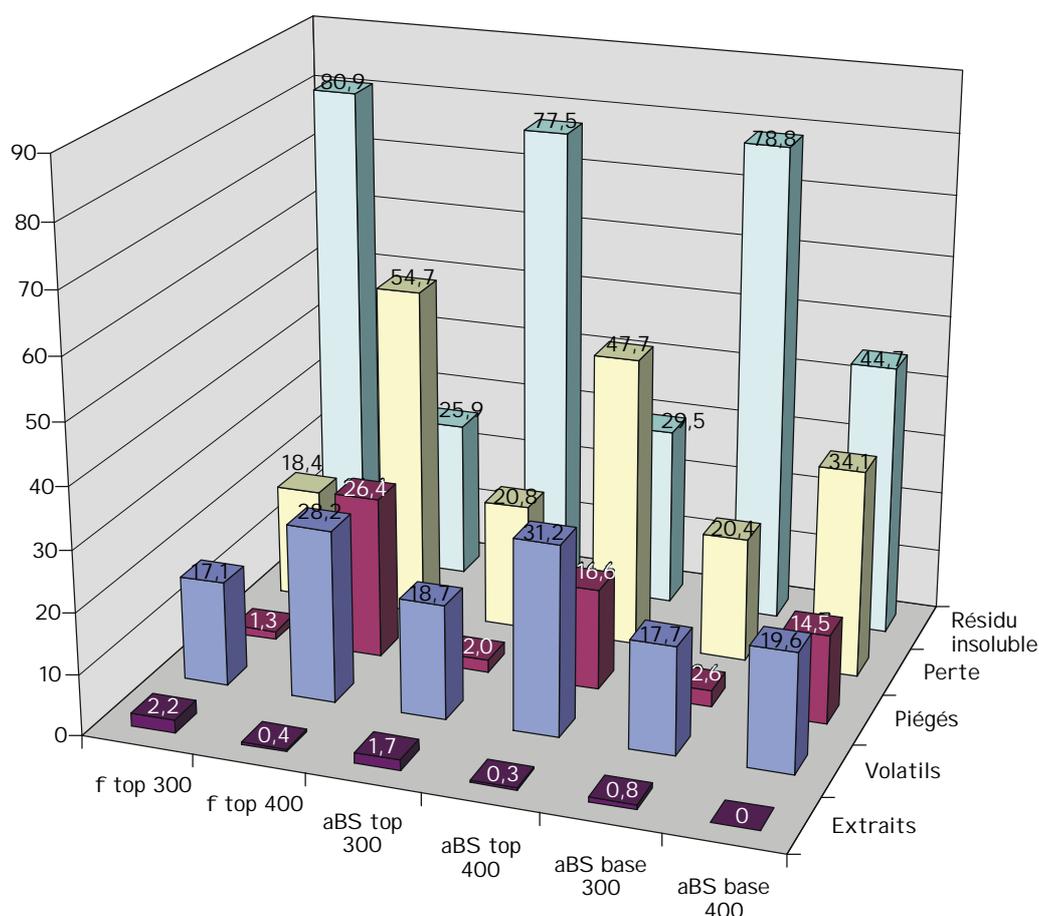


Figure IV.8 : Comparaison des bilans de pyrolyse "off-line" 300 et 400°C pour les trois kérogènes (% par rapport à la MO pyrolysée).

Lors du traitement à 400°C, la perte de poids ne représente que 34 % de la MO initiale pour *aBS base* alors qu'elle est de l'ordre de 48 % pour *aBS top*. Ces valeurs sont inférieures à la perte de poids observée pour *f top* lors du même traitement, qui était de 54 %. Le matériel piégé lors de la pyrolyse à 400°C représente un peu plus de 16 % de la MO originale dans le cas de *aBS top* et 14,5 % dans le cas de *aBS base*. Ces rendements sont également inférieurs au rendement observé pour l'échantillon *f top* (Figure IV.8). On note qu'il existe une très bonne corrélation linéaire entre la perte de masse à 400°C et les paramètres S2 et IH obtenus au Rock-Eval ($r^2=0,99$ et $r^2=1$, respectivement).

Les rendements de pyrolyse observés pour les trois échantillons sont en bon accord avec leurs différences en terme d'aliphaticité et de teneur en soufre organique. L'échantillon *aBS base* montre le plus faible rendement de pyrolyse, en accord avec son caractère aromatique marqué. Les molécules aromatiques ou fortement réticulées telles que les mélanodines sont en effet connues pour avoir de mauvais rendements de pyrolyse (Poirier *et al.*, 2000). Au contraire, les longues chaînes linéaires sont connues pour fournir des rendements de pyrolyse élevés (Wampler et Levy, 1986). *F top* et *aBS top* montrent des rendements de pyrolyse plus élevés, en accord avec leur caractère aliphatique, mais relativement différents, ce qui semble peu cohérent avec la valeur très proche de leurs rapports atomiques H/C. La différence de rendement de pyrolyse entre *aBS top* et *f top*, de même que de valeurs d'IH obtenues au Rock-Eval, est à relier à leurs teneurs respectives en soufre organique. Le soufre organique est en effet connu pour faciliter le craquage thermique, du fait de la faible énergie de la liaison C-S (Baskin and Peters, 1992 ; Tomic *et al.*, 1995). Ainsi, un plus fort rendement de pyrolyse, lié à un meilleur craquage thermique, est observé pour *f top*, du fait de sa plus forte teneur en soufre organique.

IV.4.2.2. Etude des résidus de pyrolyse

Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse "off-line" pour les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* sont présentés dans le Tableau IV-5. La tendance observée est la même pour les deux kérogènes, à savoir une légère diminution du rapport H/C au cours du traitement à 300°C puis une diminution plus importante après la pyrolyse à 400°C. On remarque qu'après pyrolyse, les résidus présentent un rapport H/C assez proche, alors que les kérogènes présentaient des rapports initiaux assez différents. La même tendance est observée pour le rapport S_{org}/C , avec une diminution assez faible lors du traitement à 300°C et une diminution très importante au cours du traitement à 400°C. Les deux résidus à 400°C présentent également des rapports atomiques S_{org}/C proches. Ils sont très différents cependant, du S_{org}/C du résidu à 400°C de *f top* (0,002 pour *aBS top* contre 0,030 pour *f top*). Ceci révèle que le soufre organique est, relativement, beaucoup plus labile dans *aBS base* et *aBS top* que dans le kérogène de *f top*. Aucune étude au XANES du kérogène et des résidus de pyrolyse de *aBS base* et *aBS top* n'a été effectuée. Celle-ci nous aurait sans doute permis de caractériser directement cette différence de

comportement en terme de nature des liaisons chimiques du soufre. Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que dans les kérogènes de *aBS top* et *aBS base*, le soufre se trouve essentiellement sous une forme thermiquement instable telle que des polysulfures et dans une moindre mesure des sulfures, en plus grande proportion que dans le kérogène de *f top*.

Le rapport atomique N/C montre une évolution similaire pour les deux kérogènes avec une augmentation progressive au cours des deux traitements thermiques. Cette évolution est identique à celle observée pour *f top* et est en accord avec les résultats de Barth *et al.* (1996) et de Gillaizeau *et al.* (1997) indiquant la concentration préférentielle de l'azote dans les résidus de pyrolyse de kérogène.

		H/C	S _{org} /C	N/C
<i>aBS top</i>	kérogène	1,35	0,038	0,023
	résidu 300°C	1,19	0,028	0,024
	résidu 400°C	0,51	0,002	0,033
<i>aBS base</i>	kérogène	0,96	0,026	0,021
	résidu 300°C	0,86	0,022	0,024
	résidu 400°C	0,46	0,006	0,026

Tableau IV-5 : Analyse élémentaire des résidus de pyrolyse à 300 et 400°C de *aBS top* et *aBS base*.

Spectroscopie RMN ¹³C

Les spectres RMN ¹³C des résidus à 300°C de *aBS top* et *aBS base* sont comparés au spectre de leur kérogène respectif sur les Figures IV.9 et IV.10.

Les résidus de pyrolyse présentent des spectres proches de ceux du kérogène, dominés par le pic à 30 ppm et son épaulement à 15 ppm correspondants aux groupements aliphatiques CH₂ et CH₃. Pour les deux résidus, on note une légère augmentation du signal à 130 ppm correspondant aux carbones insaturés. La bande des carboxyles à 175 ppm est également légèrement augmentée. Pour les deux échantillons, la caractéristique majeure des spectres des résidus de pyrolyse à 300°C est l'évolution du signal à 75 ppm. Dans le cas de *aBS top* (Figure IV.9), le pic à 75 ppm, relativement important, diminue fortement après le traitement thermique et se déplace légèrement vers 80 ppm. Cette bande étant attribuée pour partie au soufre organique, ce comportement est cohérent avec l'analyse élémentaire indiquant la perte préférentielle de soufre au cours de la pyrolyse. En accord avec cette diminution du pic à 75 ppm, on note également une diminution de l'épaulement entre 40 et 50 ppm. Dans le cas de *aBS base*, le signal à 75 ppm, peu intense dans le kérogène et à l'origine attribué aux liaisons C-O, montre également une diminution et un léger déplacement vers 80 ppm après le traitement thermique à 300°C (Figure IV.10). Cette évolution du pic à 75 ppm, parallèle à celle du rapport atomique S_{org}/C, indique que malgré la faible teneur en soufre du kérogène de *aBS base*, le pic à 75 ppm observé dans le spectre du kérogène reflétait

une contribution de sulfoxydes. Ce pic est légèrement élargi par la présence, à 90 ppm, d'une bande de rotation du signal à 130 ppm.

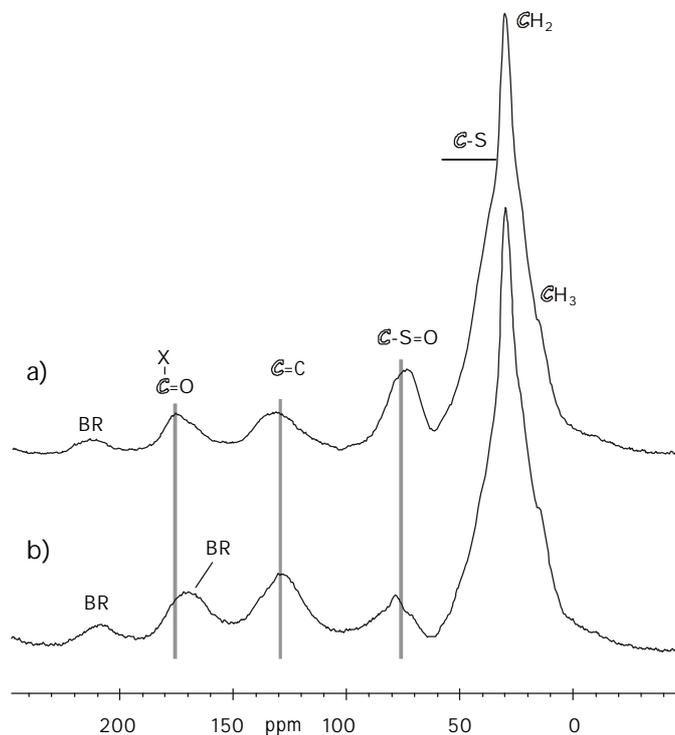


Figure IV.9 : Spectres RMN ^{13}C (4000 Hz) du kéroène de *aBS top* (a) et de son résidu de pyrolyse à 300°C (b). BR : bandes de rotation.

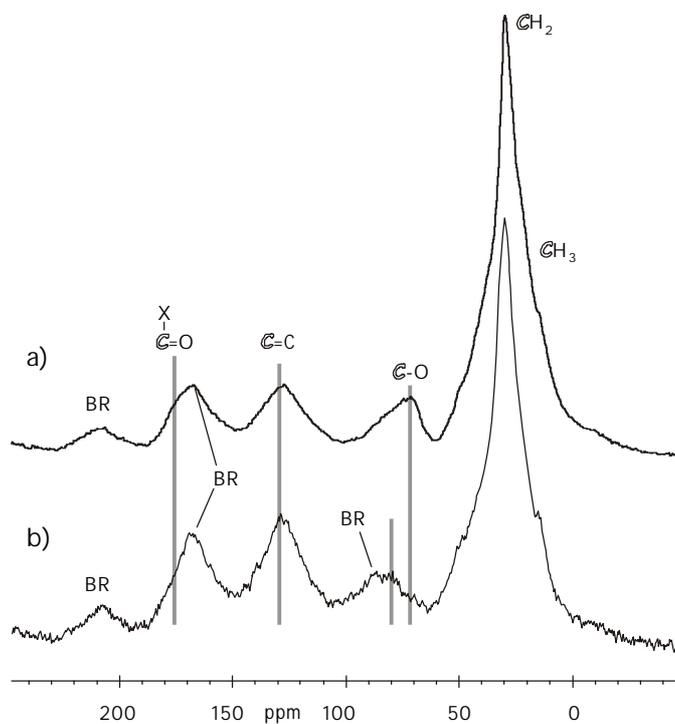


Figure IV.10 : Spectres RMN ^{13}C (4000 Hz) du kéroène de *aBS base* (a) et de son résidu de pyrolyse à 300°C (b). BR : bandes de rotation.

Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF des résidus à 300 et 400°C de *aBS top* et *aBS base* sont présentés sur les Figures IV.11 et IV.12 respectivement.

Le spectre IRTF du résidu à 300°C de *aBS top* présente des bandes aliphatiques (2920, 2850, 1445 et 1375 cm^{-1}) de forte intensité, ce qui est en accord avec la valeur encore élevée du rapport H/C du résidu (Figure IV.11b). La bande des C=O à 1700 cm^{-1} présente également une forte intensité. La bande des C=C s'est en revanche élargie et est à présent centrée vers 1620 cm^{-1} ce qui indique la contribution de carbones aromatiques, en accord avec la légère diminution du rapport H/C après ce premier traitement. La bande à 1050 cm^{-1} des sulfoxydes a en revanche très fortement diminué. Ceci est à rapprocher de la forte diminution de la bande à 75 ppm observée en RMN ^{13}C . Le spectre IRTF du résidu de pyrolyse à 400°C indique la forte aromatisation du matériel : les bandes aliphatiques sont à peine discernables et le spectre est dominé par une bande centrée vers 1590 cm^{-1} correspondant aux carbones aromatiques (Figure IV.11c).

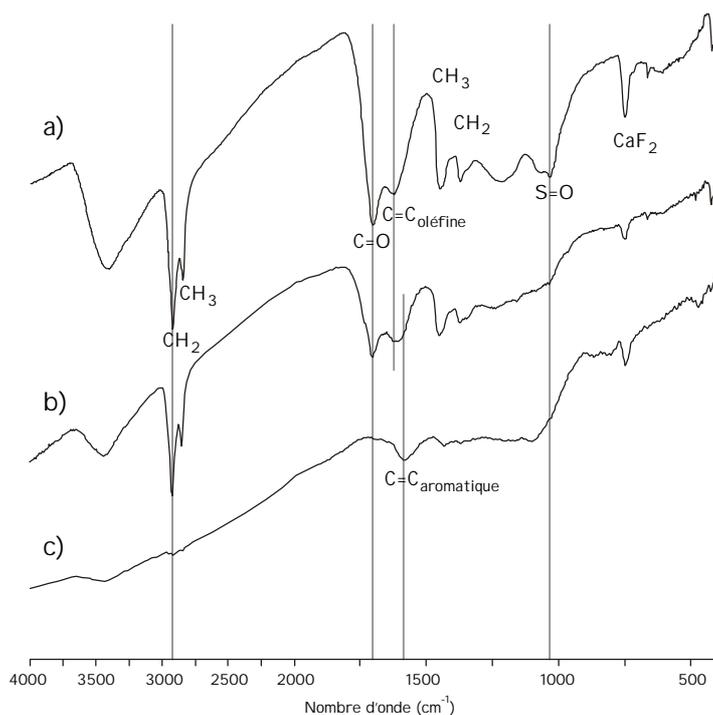


Figure IV.11 : Spectres IRTF du kérogène de *aBS top* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c).

Le spectre IRTF du résidu à 300°C de *aBS base* montre une diminution des bandes aliphatiques cohérente avec la diminution du rapport H/C observée en analyse élémentaire (Figure IV.12b). La bande des C=O a fortement diminué alors que la bande des C=C s'est légèrement déplacée vers 1600 cm^{-1} en accord avec la diminution du rapport atomique H/C. La forte intensité de la bande à 3400 cm^{-1} est en partie liée à l'adsorption d'eau sur la pastille de KBr. Après pyrolyse à 400°C, le résidu montre un

caractère fortement aromatique, marqué par la faible intensité des bandes aliphatiques et la présence de la large bande centrée vers 1590 cm^{-1} correspondant aux carbones aromatiques (Figure IV.12c).

L'aromatisation des deux résidus observée en spectroscopie infrarouge est en accord avec la diminution progressive du rapport H/C au cours de la pyrolyse.

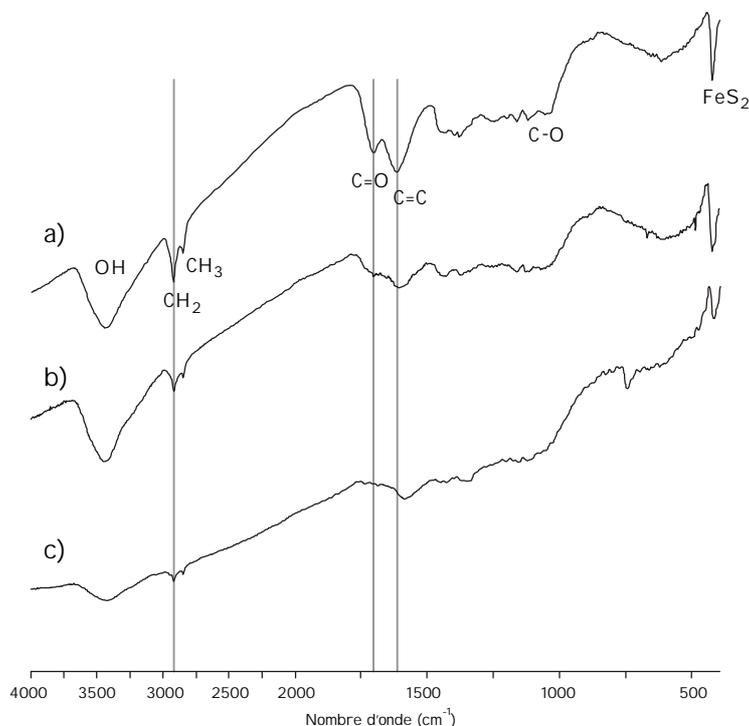


Figure IV.12 : Spectres IRTF du kérogène de *aBS base* (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et 400°C (c).

IV.4.2.3. Produits de pyrolyse "off-line" des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*

Les pyrolysats à 400°C de *aBS top* et *aBS base* sont tous deux assez complexes. Ils montrent une importante "bosse" de coélution, les seuls pics résolus correspondant à des doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène. Afin de faciliter l'identification de ces nombreux produits de pyrolyse, le pyrolysats a été séparé sur colonne d'alumine en trois fractions de polarité croissante, éluées à l'heptane, au toluène et au méthanol, respectivement. Une dernière élution au chloroforme a été effectuée, les produits obtenus ont été ajoutés à la fraction éluee au méthanol. Le bilan de séparation sur colonne est donné dans le Tableau IV-6.

Après séparation sur colonne on observe que le taux de récupération du pyrolysats de *aBS top* est légèrement supérieur à celui de *f top* (74 contre 72 %), alors que celui de *aBS base* est inférieur avec 66 % (Tableau IV-6). Le taux de récupération relativement faible des produits du pyrolysats de *aBS base* peut indiquer une plus forte teneur en composés polaires, ou la présence d'agrégats de haut poids moléculaire. Un fort degré de réticulation des produits de pyrolyse est cependant en accord avec le caractère aromatique du kérogène de *aBS base*.

Fraction	<i>aBS base</i>	<i>aBS top</i>	<i>f top</i>
heptane	10,6	15,6	16,2
toluène	16,5	18,8	21,7
méthanol-chloroforme	39,3	39,4	34,5
total	66,4	73,8	72,4

Tableau IV-6 : Bilan de séparation sur colonne des trois pyrolysats étudiés.

Fraction heptane

La fraction heptane représente 16 et 11% des pyrolysats de *aBS top* et *aBS base* respectivement. Cette différence observée entre les deux échantillons indique que les composés polaires et/ou de haut poids moléculaire sont plus abondants dans le pyrolysate de *aBS base*. Ceci est globalement cohérent avec la différence d'aliphatité des deux kérogènes, les kérogènes les plus aliphatiques libérant généralement une plus grande proportion de produits non polaires (Largeau *et al.*, 1986 ; Derenne *et al.*, 1991). Les TIC des deux fractions heptanes, présentés sur la Figure IV-13, sont très semblables, ils montrent une enveloppe non résolue due à la coélution, surmontée par deux séries régulières correspondant aux doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène. En accord avec les observations faites lors de la pyrolyse "flash", la distribution des doublets est assez proche pour les deux échantillons et est également proche de celle observée par détection sélective dans la fraction heptane du pyrolysate de *f top*.

Afin de faciliter l'identification des produits contenus dans la "bosse" de coélution, les deux fractions ont été séparées sur plaque mince de silice (10 % AgNO₃) en trois sous-fractions.

En plus des doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène, les composés identifiés après séparation sur couche mince se répartissent en plusieurs groupes (Tableau IV-7):

- des hydrocarbures acycliques ramifiés (méthyl-alcane, diméthyl-alcane) ainsi que des isoprénés (isopréniques réguliers et hopanés)
- des hydrocarbures mono- et polycycliques substitués par des chaînes *n*-alkyles ou un nombre variable de groupes méthyles (cycloalcane, benzène, indane, naphthalène)
- des composés organosoufrés (thiophènes, benzothiophènes, phénylthiophènes...)

Hydrocarbures acycliques ramifiés et isoprénés

Des alcanes ramifiés, principalement des 2-, 3- et 4-méthyl-alcane, ainsi que des diméthyl-alcane sont observés en faible proportion dans la fraction heptane des deux échantillons. Un assemblage similaire de monométhyl-alcane a précédemment été observé dans le pyrolysate de *f top* après

	Ion caractéristique	<i>aBS base</i>	<i>aBS top</i>
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₃ -C ₃₃ (C ₁₇)	C ₁₃ -C ₃₅ (C ₁₉)
<i>n</i> -alc-1-ènes	55	C ₁₂ -C ₃₁ (C ₁₇)	C ₁₃ -C ₃₄ (C ₁₇)
isoprénoides réguliers	57, 183	C ₁₅ -C ₂₅ (C ₁₈)	C ₁₅ -C ₂₆ (C ₁₈)
isoprénoides insaturés	69-70	C ₁₉	C ₁₉ -C ₂₀ (C ₁₉)
2-méthyl-alcanes	57, M ⁺ -15	C ₁₄ -C ₂₂	C ₁₄ -C ₂₂
3-méthyl-alcanes	57, M ⁺ -29	C ₁₆ -C ₃₀ (C ₂₀)	C ₁₄ -C ₂₅
4-méthyl-alcanes	57, M ⁺ -71	C ₁₄ -C ₂₂	C ₁₄ -C ₂₂
2,2-diméthyl-alcanes	57	C ₁₆ -C ₃₀ (C ₂₂)	---
3,ω7- ou 3,7-diméthyl-alcanes	127, M ⁺ -29, M ⁺ -57	C ₁₉ -C ₃₃ (C ₂₃)	C ₂₁ -C ₃₁ (C ₂₃)
hopanes et hopènes	191	C ₂₇ -C ₃₂	C ₂₇ -C ₃₂
alkyl-cyclohexanes	82-83	C ₁₃ -C ₂₈ (C ₁₉)	C ₁₄ -C ₂₅ (C ₁₈ -C ₂₀)
<i>n</i> -alkylcyclohexènes	81-95	C ₁₃ -C ₂₅ (C ₁₇)	C ₁₂ -C ₂₆ (C ₁₇)
<i>n</i> -alkyl-cyclopentanes	68-69	C ₁₃ -C ₂₆ (C ₂₀)	C ₁₄ -C ₂₅ (C ₁₈)
<i>n</i> -alkylbenzènes	91	C ₁₂ -C ₃₀ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₃₁ (C ₁₅)
ω-alkényl-benzènes	104	C ₁₂ -C ₃₀ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₁₅ -C ₁₇)
o-méthyl- <i>n</i> -alkylbenzène	105	C ₁₃ -C ₃₀ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₁₇)
p-méthyl- <i>n</i> -alkylbenzène	105	C ₁₃ -C ₃₀ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₁₅)
m-méthyl- <i>n</i> -alkylbenzène	106	C ₁₃ -C ₃₀ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₃₂ (C ₁₅)
C ₂ -alkylbenzènes ^a	119	C ₁₂ -C ₂₆ (C ₁₄)	C ₁₂ -C ₂₈ (C ₁₅ , C ₁₆)
1- <i>n</i> -alkyl,2-éthylbenzènes	119	C ₁₃ -C ₂₆ (C ₁₆)	C ₁₃ -C ₂₈ (C ₁₆)
<i>n</i> -alkylindanes ^b	117, 131-132	C ₁₃ -C ₂₇ (C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₉)	C ₁₃ -C ₃₃ (C ₁₆)
naphtalènes substitués	128+14n	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₁₂)	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₁₂)
1 et 2 <i>n</i> -alkylnaphtalènes	141, 155	C ₁₀ -C ₂₄ (C ₁₅)	C ₁₀ -C ₂₆ (C ₁₁)
fluorènes substitués	166+14n	---	C ₁₃ -C ₁₆ (C ₁₄)
anthracènes substitués	178+14n	---	C ₁₄ -C ₁₆ (C ₁₄)
2- <i>n</i> -alkyl thiophènes	97	C ₁₀ -C ₂₇ (C ₁₅)	C ₁₇ -C ₂₉ (C ₁₈)
2- <i>n</i> -alkyl, 5 méthyl-thiophènes	111	C ₁₁ -C ₂₉ (C ₁₄)	C ₁₁ -C ₃₂ (C ₁₅)
2- <i>n</i> -alkyl, 5 éthyl- thiophènes	125	C ₁₁ -C ₂₈ (C ₁₅)	C ₁₁ -C ₃₂ (C ₁₅)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-propyl-thiophènes	139	C ₁₂ -C ₂₅ (C ₁₆)	C ₁₁ -C ₃₀ (C ₁₅)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-butyl-thiophènes	153	C ₁₃ -C ₂₂ (C ₁₆)	C ₁₂ -C ₂₈ (C ₁₄)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-pentyl-thiophènes	167	---	C ₁₄ -C ₂₈ (C ₁₅)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-hexyl-thiophènes	181	---	C ₁₆ -C ₂₈ (C ₁₆)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-heptyl-thiophènes	195	---	C ₁₈ -C ₂₈ (C ₁₈)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-octyl-thiophènes	209	---	C ₂₀ -C ₂₈ (C ₂₀)
2- <i>n</i> -alkyl, 5-nonyl-thiophènes	223	---	C ₂₂ -C ₃₀ (C ₂₂)
2,3-diméthyl, 5-alkylthiophènes	125	C ₁₀ -C ₁₈ (C ₁₃)	C ₉ -C ₂₀ (C ₁₃)
2- <i>n</i> -alkyl thiolanes	87	---	C ₉ -C ₂₈ (C ₁₄)
2- <i>n</i> -alkyl thianes	101	---	C ₉ -C ₁₉ (C ₁₄)
<i>n</i> -alkylbenzothiophènes ^c	147	C ₉ -C ₁₈ (C ₉ , C ₁₀)	C ₉ -C ₁₉ (C ₁₀)
<i>n</i> -alkyl-méthylbenzothiophènes ^d	161	C ₁₀ -C ₁₈ (C ₁₁)	C ₁₀ -C ₂₂ (C ₁₁)
phénylthiophènes	173, 187		C ₁₁ -C ₂₁ (C ₁₁)
dibenzothiophènes	184+14n	---	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₁₂)
bithiophènes	179, 193	---	C ₉ -C ₁₂ (C ₁₀)
benzodithiophène	190	---	C ₁₀
Séries en 203-217	203, 217	---	C ₁₁ -C ₁₅ (C ₁₁)
Séries en 167-181	167, 181	C ₈ -C ₁₁ (C ₉)	C ₈ -C ₁₁ (C ₉)

^a Plusieurs séries isomères sont observées, ainsi que des C₃ alkylbenzènes détectés par détection de l'ion m/z=133.

^b Trois séries isomères sont observées : une caractérisée par l'ion m/z=117 et deux par l'ion m/z=131.

^c Deux séries isomères sont détectées : 2-*n*-alkylbenzothiophènes et 4-*n*-alkylbenzothiophènes.

^d Plusieurs séries isomères sont détectées dont des 2-*n*-alkyl, 4-méthyl-benzothiophènes et des 4-*n*-alkyl, 2-méthyl-benzothiophènes.

Tableau IV-7 : Composés identifiés dans la fraction heptane des pyrolysats à 400°C des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*. Le nombre de carbones indiqué est le nombre total, (maximum).

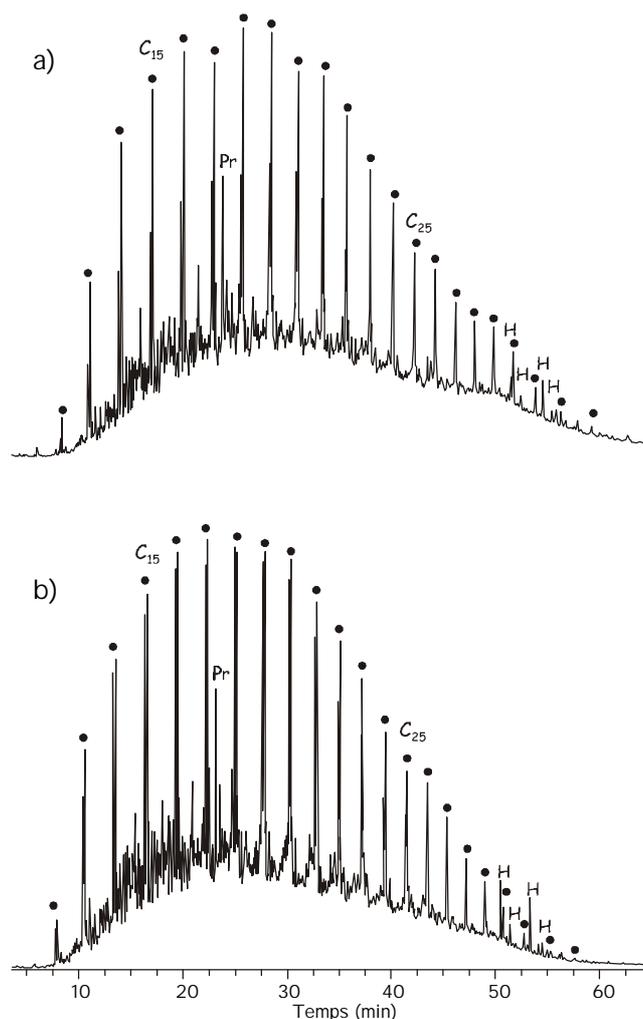


Figure IV.13 : TIC de la fraction éluee à l'heptane du pyrolysats à 400°C des kérogènes de *aBS top* (a) et *aBS base* (b). :doublets n-alcane/n-alc-1-ène, Pr : prist-1-ène, H : hopanoïdes

désulfuration de la fraction heptane. Cet assemblage est proche de celui fréquemment observé dans les pyrolysats de kérogènes et dans des pétroles (voir références citées par Kenig, 2000) et a été récemment attribué à des cyanobactéries (Kenig, 2000). Les deux séries de diméthyl-alcanes observées correspondent à des 2,2-diméthyl-alcanes à nombre de carbones exclusivement pair, et des 3,7- ou 3, ω -7-diméthyl-alcanes à squelette impair. La série de 2,2-diméthyl-alcanes est observée dans le pyrolysats de *aBS base* mais pas dans celui de *aBS top*. Une série identique a été précédemment observée dans la fraction méthanol du pyrolysats de *f top*. Les 3,7- ou 3, ω -7-diméthyl-alcanes sont caractérisés par un fragment intense à $m/z=127$ et des pics à M^+-29 et M^+-57 (Figure IV-14). Cette série est observée dans les deux échantillons alors que nous ne l'avons pas notée dans la fraction heptane de *f top*. Des diméthyl-alcanes à caractéristiques similaires ont été observés dans des extraits de roche précambrienne (Mycke *et al.*, 1988) ainsi que dans des pyrolysats de kérogènes du Toarcien du bassin de Paris (Flaviano *et al.*, 1994), de la formation de Kimmeridge Clay (Boussafir *et al.*, 1995) et du Kimméridgien d'Orbagnoux (Mongenot *et al.*, 1999). L'origine de ces diméthyl-alcanes est supposée bactérienne, cependant ils ont

également été observés dans le pyrolysats de l'algaenane isolé de l'algue marine *Chlorella marina* (Derenne *et al.*, 1996), ce qui implique qu'ils peuvent également avoir une origine algale. La contribution de lipides bactériens aux kérogènes est cependant confirmée par la présence de composés hopanés, des hopanes et hopènes de C₂₇ à C₃₂, dans les deux pyrolysats.

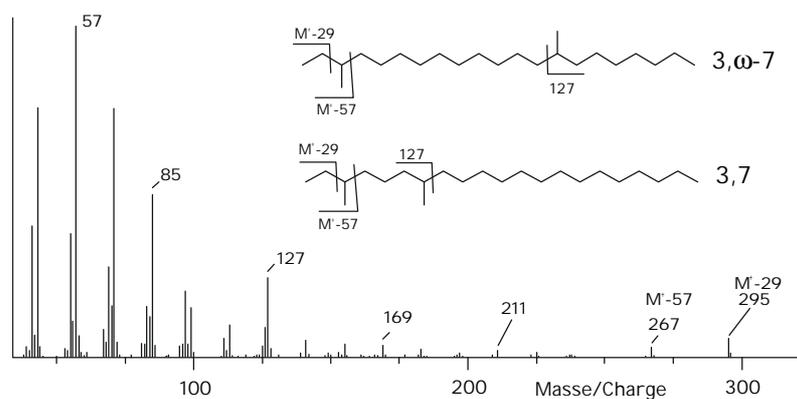


Figure IV.14 : Spectre de masse d'un 3,7- ou 3,w-7-diméthyl-alcane en C₂₃.

En plus du prist-1-ène, composé couramment observé dans les pyrolysats de kérogènes (Larter *et al.*, 1979), une grande série d'hydrocarbures isopréniques réguliers est observée dans les fractions heptane des deux échantillons. Ces composés sont relativement peu abondants mais la série est exceptionnellement longue puisque l'on détecte jusqu'au composé C₂₆ dans le pyrolysats de *aBS top* et C₂₅ pour *aBS base*, alors que les isopréniques supérieurs à C₂₀ sont rarement observés dans les pyrolysats de kérogène (Larter *et al.*, 1979). Les composés isopréniques jusqu'à C₂₀ sont généralement considérés comme issus de la chaîne latérale de biomolécules telles que les chlorophylles a et b, les α et γ tocophérols ou les caroténés, composés qui sont synthétisés par un grand nombre d'organismes (voir revue dans Volkman et Maxwell, 1986). Des isoprénés acycliques réguliers à plus longue chaîne ont été précédemment observés dans des huiles brutes du Crétacé inférieur du Montana (Han et Calvin 1969), du Costa Rica (Haug et Curry, 1974), du Miocène de Californie (Moldowan et Seifert, 1979) ainsi que dans des extraits de sédiments hypersalins (Grice *et al.*, 1998 et références citées). Leur origine dans les sédiments hypersalins a été attribuée à des archaebactéries halophiles (Grice *et al.*, 1998), cependant dans les autres contextes, leur origine est encore inconnue. Des algaenanes isopréniques ont par ailleurs été reconnus dans la race L de *Botryococcus braunii* (Derenne *et al.*, 1990b, 1994) et des produits de pyrolyse d'algaenanes isopréniques ont été identifiés pour des kérogènes d'âges et d'origines variés (Behar *et al.*, 1995 ; Derenne *et al.*, 1997).

Hydrocarbures mono- et polycycliques

Les composés monocycliques identifiés dans les deux fractions heptane correspondent à des alkylcyclohexanes, alkylcyclohexènes, alkylcyclopentanes et alkylbenzènes. Les alkylcyclohexanes et les alkylbenzènes sont des composés fréquemment observés dans les pyrolysats de kérogène (Hoffmann *et al.*, 1987 ; Hartgers, 1994). Les alkylcyclopentanes sont, semble-t-il, moins répandus ; ceux observés dans les pyrolysats des deux kérogènes présentent la particularité de montrer une légère prédominance paire à partir de C₁₈ (CPI₁₈₋₂₆ = 0,26 pour *aBS base* et 0,58 pour *aBS top*). Des alkylcyclopentanes ont été précédemment identifiés dans la fraction heptane du pyrolysat de *f top* mais sans prédominance paire notable.

Les alkylbenzènes identifiés correspondent à des séries de *n*-alkylbenzènes, ω -alkénylbenzènes, méthylalkylbenzènes et C₂-alkylbenzènes. Les séries qui composent cette famille montrent des répartitions identiques dans les deux fractions heptane et montrent entre elles des répartitions proches. Cette famille est dominée par les *n*-alkylbenzènes et les 1-alkyl,2-méthyl-benzènes. Ces composés à squelette linéaire sont susceptibles de s'être formés par cyclisation et aromatisation d'une chaîne linéaire. Les C₂-alkylbenzènes sont présents en moindre proportion, on observe parmi eux une série de 1-alkyl,2-éthylbenzènes également susceptibles de s'être formés à partir d'une chaîne linéaire.

Les hydrocarbures polycycliques observés correspondent à plusieurs séries isomères d'alkyl- et de méthyl-alkyl-indanes, ainsi que des 1- et 2- alkyl-naphtalènes. Des fluorènes et anthracènes substitués sont également observés en faible proportion dans la fraction heptane de *aBS top*.

Composés organosoufrés

Des composés organosoufrés (COS) ont été observés dans les fractions heptane des deux échantillons mais en proportions très différentes, comme par exemple illustré sur la Figure IV.15. De nombreuses séries de 2,5-di-*n*-alkyl-thiophènes ont été observées dans les deux fractions ; elles diffèrent par la position du cycle thiophénique par rapport aux substituants alkyles : dans les 2-*n*-alkylthiophènes, le cycle thiophénique est en position "bout de chaîne" tandis que dans les autres séries, le cycle est en position "milieu de chaîne" (Figure IV.16). On note une plus grande diversité de séries dans le pyrolysat de *aBS top* où le substituant alkyle le plus court va de C₂ à C₉ alors que dans le pyrolysat de *aBS base* ces séries ne s'étendent que jusqu'aux 2-*n*-alkyl-5-butyl-thiophènes (Tableau IV-7).

En plus des alkylthiophènes et des benzothiophènes observés dans les deux pyrolysats, des alkylthiolanes de C₉ à C₂₈, des alkylthianes de C₉ à C₁₉, des phénylthiophènes de C₁₁ à C₂₁, des dibenzothiophènes de C₁₂ à C₁₅ et des bithiophènes de C₉ à C₁₂ sont observés dans la fraction heptane de *aBS top*. Le composé en 190 et les séries en 203 et 217 précédemment observés dans le pyrolysat de *f top* et identifiés comme des benzodithiophènes ou thiénobenzothiophènes, sont également présents dans la fraction heptane de *aBS top* et présentent une répartition proche (Figure IV.17a,b à comparer avec la

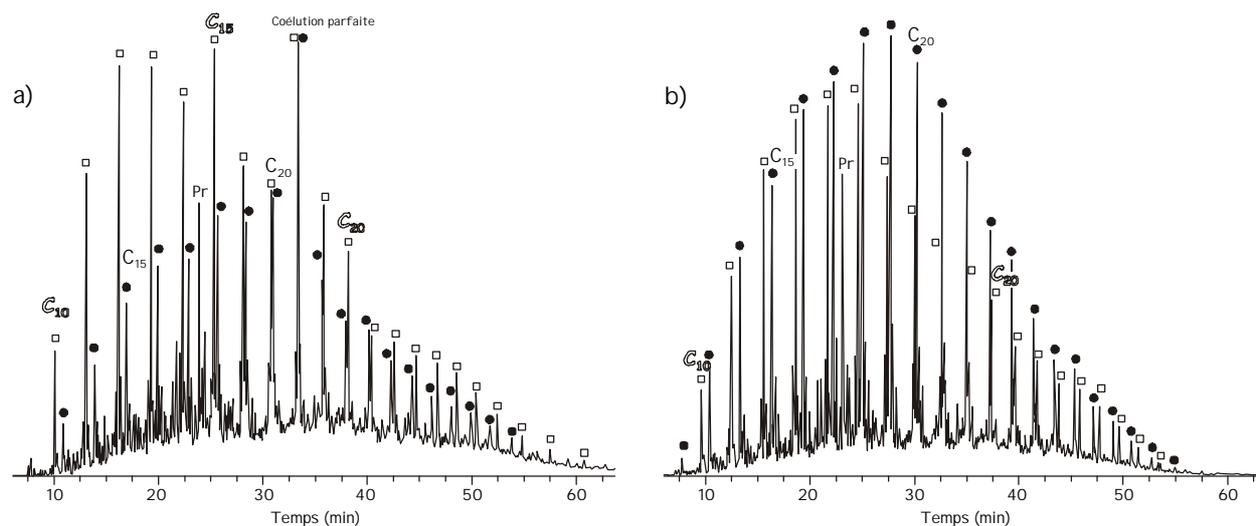


Figure IV.15 : Détection sélective de l'ion $m/z=111$ de la fraction éluée à l'heptane du pyrolysats à 400°C du kéroène de aBS top (a) et aBS base (b), montrant la répartition des 2-méthyl,5-n-alkylthiophènes (●) et des n-alc-1-ènes (□).

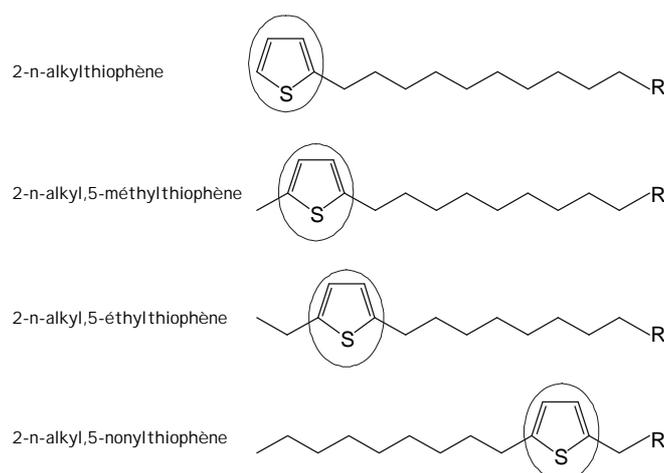


Figure IV.16 : Diversité de position du groupement thiophène le long de la chaîne alkyle rencontré dans le pyrolysats de aBS top.

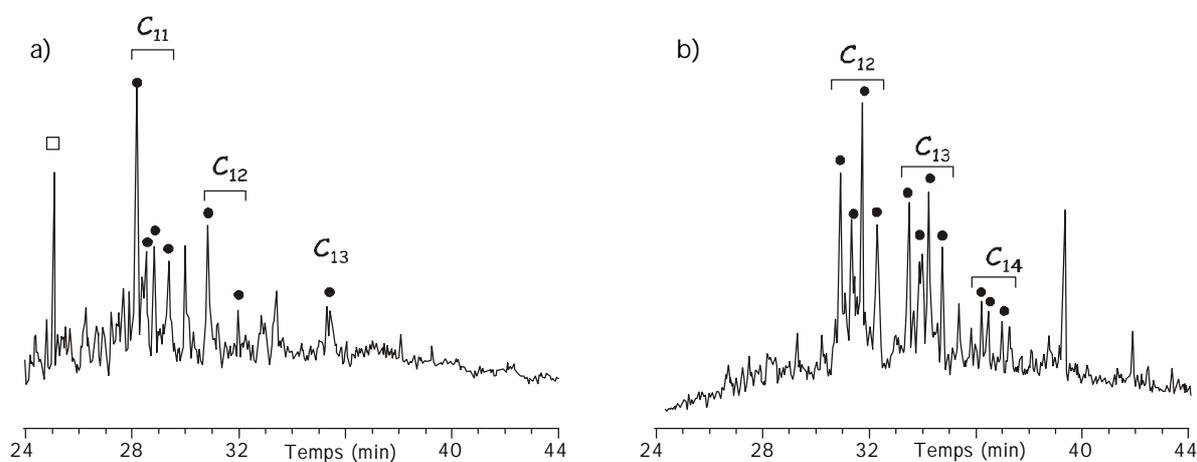


Figure IV.17 : Detections sélectives de l'ion $m/z=190+203$ (a) et de l'ion $m/z=217$ (b) de la fraction éluée à l'heptane du pyrolysats à 400°C du kéroène de aBS top.

Figure III.19a,c). Les thiénothiophènes, caractérisés par l'ion $m/z=167$ et 181 , sont observés dans la fraction heptane des deux échantillons. Ils présentent des répartitions proches mais légèrement différentes de celle observée dans la fraction heptane de *f top*. Il semble surprenant que des composés aussi complexes et "rares" que des thiénothiophènes puissent être observés dans le pyrolysats d'un échantillon relativement pauvre en soufre comme *aBS base*.

Au bilan, les COS sont moins abondants et moins diversifiés dans la fraction heptane de *aBS base* que dans celle de *aBS top* (Tableau IV-7). Cette observation est en accord avec les valeurs respectives du rapport atomique S_{org}/C des deux kérogènes. Pour les deux échantillons, les COS sont dominés par les composés à squelette linéaire, ce qui indique que, de façon similaire à *f top*, ces composés se sont formés par sulfuration de lipides principalement linéaires.

Fraction toluène

Cette fraction représente respectivement 19 et 16 % des pyrolysats de *aBS top* et *aBS base*. Pour les deux échantillons, la fraction toluène apparaît complexe en CG et montre une importante "bosse" de coélution, à peine surmontée par quelques pics résolus (Figure IV.18). De nombreux composés ont cependant été identifiés grâce à la détection sélective d'ions caractéristiques. Ces composés se divisent en trois classes : les cétones, les composés organosoufrés et les polyaromatiques (Tableau IV-8).

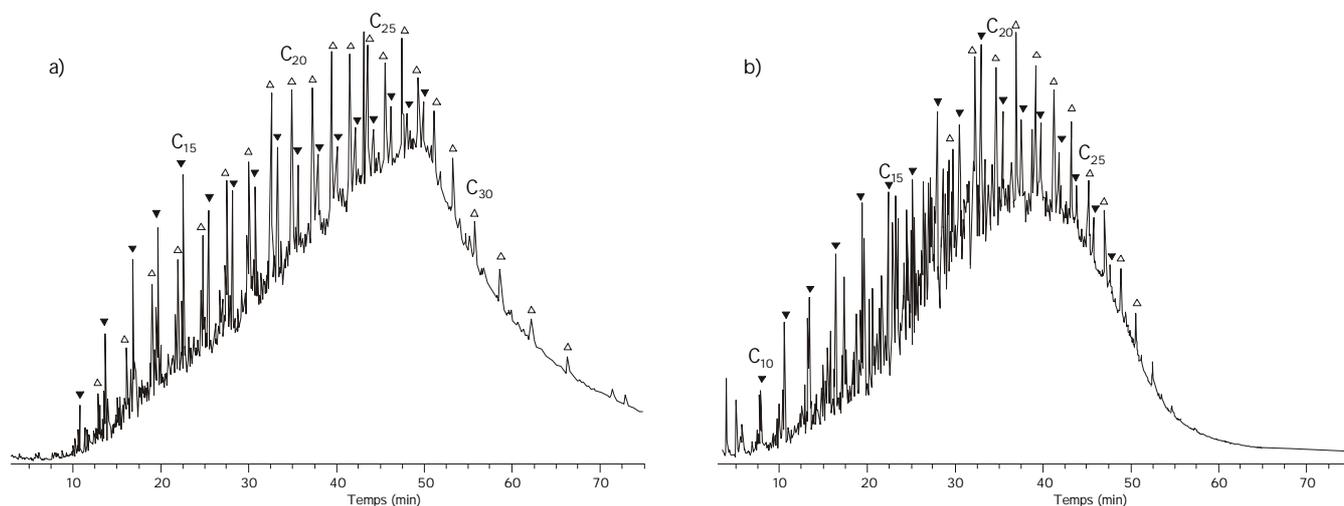


Figure IV.18: TIC de la fraction éluée au toluène du pyrolysats à 400°C des kérogènes de *aBS top* (a) et *aBS base* (b). \blacktriangledown : n-alcan-2-ones ; \triangle : cétones milieu de chaîne.

	Ion	<i>aBS base</i>	<i>aBS top</i>
<i>n</i> -alcan-2-ones	58	C ₉ -C ₂₉ (C ₁₄ , C ₁₉)	C ₁₀ -C ₃₁ (C ₁₅ -C ₁₉)
<i>n</i> -alcan-3-ones	72	C ₉ -C ₂₉ (C ₁₃ , C ₂₀)	C ₁₀ -C ₃₀ (C ₁₄)
<i>n</i> -alcan-4-ones	86	C ₉ -C ₂₉ (C ₁₃ , C ₁₇ , C ₂₁)	C ₁₁ -C ₃₀ (C ₁₃ , C ₁₉ , C ₂₁)
<i>n</i> -alcan-5-ones	85-100	C ₁₀ -C ₃₀ (C ₁₈ , C ₂₂)	C ₁₁ -C ₃₅ (C ₂₀)
<i>n</i> -alcan-6-ones	99	C ₁₁ -C ₂₉ (C ₁₅ , C ₂₃)	C ₁₁ -C ₃₅ (C ₁₅ , C ₂₇)
<i>n</i> -alcan-7-ones	113	C ₁₃ -C ₂₇ (C ₁₆ , C ₂₄)	C ₁₃ -C ₃₃ (C ₁₆)
<i>n</i> -alcan-8-ones	127	C ₁₅ -C ₂₉ (C ₁₇ , C ₂₅)	C ₁₅ -C ₂₉ (C ₁₅ , C ₁₇)
<i>n</i> -alcan-9-ones	141	C ₁₇ -C ₂₉ (C ₁₈ , C ₂₆)	C ₁₇ -C ₃₁ (C ₂₀ , C ₂₆)
<i>n</i> -alcan-10-ones	155	C ₁₉ -C ₂₉ (C ₁₉ , C ₂₇)	C ₁₉ -C ₃₃ (C ₂₁ , C ₂₇)
<i>n</i> -alcan-11-ones	169	C ₂₁ -C ₂₈ (C ₂₁ , C ₂₈)	C ₂₁ -C ₃₂ (C ₂₂ , C ₂₈)
<i>n</i> -alcan-12-ones	183	C ₂₃ -C ₂₉ (C ₂₃ , C ₂₉)	C ₂₃ -C ₃₀ (C ₂₃ , C ₂₉)
<i>n</i> -alcan-13-ones	197	C ₂₅ -C ₂₆ (C ₂₆)	C ₂₅ -C ₃₁ (C ₂₆ , C ₃₀)
<i>n</i> -alcan-14-ones	211	---	C ₂₇ -C ₃₁ (C ₂₇)
" <i>n</i> -alcan-18-ones"	267	C ₁₉ -C ₂₉ (C ₂₀ , C ₂₃)	C ₁₉ -C ₃₂ (C ₂₀ -C ₂₉)
<i>n</i> -alcèn-2-ones	58	C ₉ -C ₂₃ (C ₁₃)	C ₁₁ -C ₂₂ (C ₁₄)
3-méthyl-alcan-2-ones	72	C ₁₁ -C ₂₈ (C ₁₅)	C ₁₁ -C ₃₀ (C ₁₅)
alcanones isopréniques	58, 72	C ₁₈ , C ₂₀	C ₁₈ , C ₂₀
alkylcyclopentanones	84	C ₉ -C ₂₇ (C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₆)	C ₁₁ -C ₃₀ (C ₁₄ -C ₁₆)
indanones	132+14n	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₁₁)	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₁₁)
1-phényl-alcan-1-one	105-120	C ₈ -C ₂₆ (C ₁₆)	C ₁₀ -C ₂₂ (C ₁₄)
1-(méthyl-phényl)-alcan-1-one	119	C ₉ -C ₂₂ (C ₁₂)	C ₉ -C ₂₀ (C ₁₁)
1-phényl-alcan-2-one	119	C ₁₀ -C ₂₂ (C ₁₃)	C ₁₁ -C ₂₀ (C ₁₄)
naphtalénones	127, 155, 169	C ₁₂ -C ₁₃ (C ₁₃)	C ₁₂ -C ₁₃ (C ₁₃)
2- <i>n</i> -alkylthiophènes	97	---	C ₉ -C ₁₅ (C ₁₂)
2- <i>n</i> -alkyl-5-méthyl-thiophènes	111	---	C ₁₀ -C ₂₀ (C ₁₂)
alkyl-phénylthiophène	160, 173	C ₁₁ -C ₂₄ (C ₁₁)	---
méthylalkyl-phénylthiophène	187	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₁₂)	---
bithiophènes	179, 193	C ₉ -C ₁₂ (C ₁₁)	---
dibenzothiophènes	184+14n	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₁₃)	C ₁₃ -C ₁₇ (C ₁₄)
biphényles	168+14n	C ₁₂ -C ₁₄ (C ₁₃)	---
fluorènes substitués	166+14n	C ₁₃ -C ₁₇ (C ₁₃)	C ₁₅ -C ₁₇ (C ₁₅)
benzofluorènes substitués	216+14n	C ₁₇ -C ₁₉ (C ₁₇)	C ₁₇ -C ₁₉ (C ₁₇)
phénanthrènes/anthracènes substitués	178+14n	C ₁₄ -C ₁₇ (C ₁₄)	C ₁₅ -C ₁₇ (C ₂₁₆)
pyrènes substitués	202+14n	C ₁₆ -C ₁₈ , (C ₁₆)	C ₁₆ -C ₁₉ (C ₁₇)
indoles	117+14n	---	C ₉ -C ₁₃ (C ₁₀)
chrysènes/naphthacènes substitués	228+14n	C ₁₈ -C ₂₀ (C ₁₈)	C ₁₈ -C ₂₀ (C ₁₈)
benzonnitriles	117, 131	C ₈ -C ₉ (C ₉)	---
quinolines	143+14n	C ₁₀ -C ₁₂ (C ₁₁)	C ₁₀ -C ₁₃ (C ₁₁)
dibenzofurannes	168+14n	C ₁₂ -C ₁₅ (C ₁₂)	---

Tableau IV-8 : Composés identifiés dans la fraction toluène des pyrolysats off line de *aBS top* et *aBS base*. Le nombre de carbones indiqué est le nombre total.

Cétones

Tout comme dans le pyrolysat de *f top*, de nombreuses cétones ont été identifiées dans les fractions toluène de *aBS top* et de *aBS base*, elles dominent cette fraction pour les deux échantillons. Leur présence reflète la rupture thermique de ponts éther au cours de la pyrolyse (van de Meent *et al.*, 1980 ; Largeau *et al.*, 1986). Les cétones linéaires observées présentent une grande variété de positions du groupe carbonyle (C=O) le long de la chaîne : des cétones 2 à 14 sont observées dans le pyrolysat de *aBS top* et 2 à 13 pour *aBS base* (Tableau IV-8 et Figure IV.19). Cette grande variété de positions du groupe céto a été précédemment observée dans le pyrolysat de *f top* et reflète la variété de positions des ponts éther le long des chaînes alkyles. Elle est également à rapprocher de la forte variabilité de localisation des cycles thiophéniques observée dans les 2,5-di-*n*-alkylthiophènes de la fraction heptane (voir Figure IV.16).

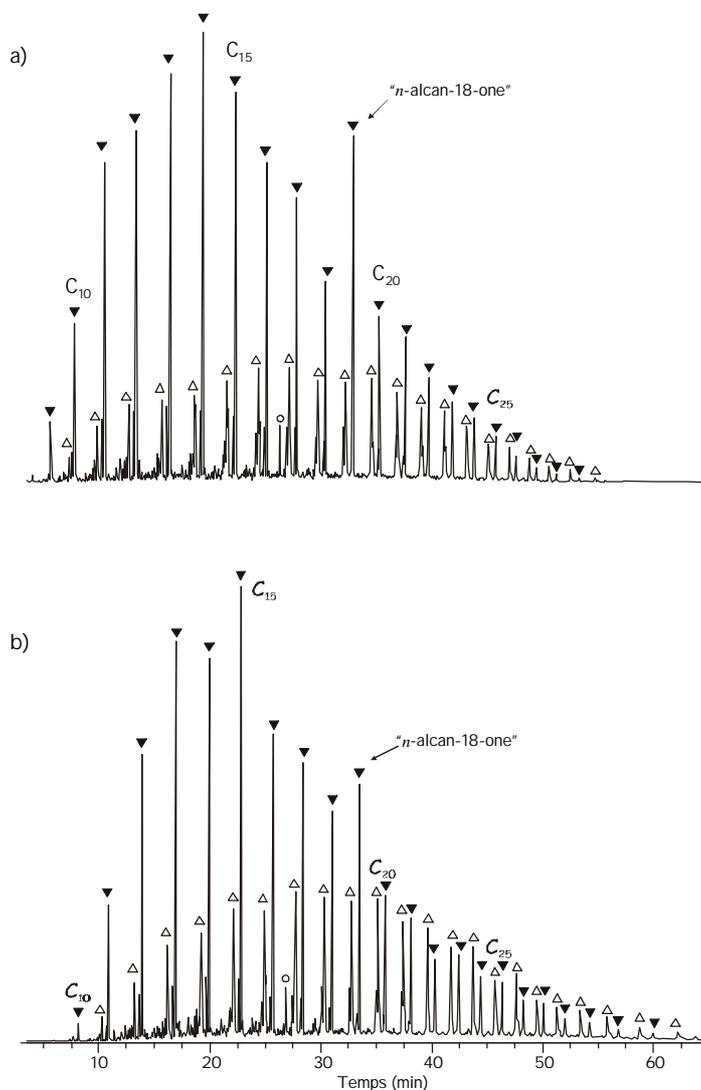


Figure IV.19 : Détection sélective de l'ion $m/z=58$ montrant la répartition des n-alcan-2-ones (\triangle) et des cétones milieu de chaîne (∇) dans la fraction éluee au toluène du pyrolysat à 400°C des kérogènes aBS base (a) et aBS top (b). \circ : Cétone isoprénique en C₁₈. Tout comme dans le pyrolysat de *f top*, le pic des cétones milieu de chaîne correspond à plusieurs composés dont la position du groupe céto varie (voir Figure III.17).

Les cétones ramifiées, 3-méthylalcan-2-ones, ainsi que les cétones isopréniques en C₁₈ et C₂₀ précédemment observées dans le pyrolysat de *f top* sont également présentes dans le pyrolysat de *aBS top* et *aBS base*. Les cétones du pyrolysat de *aBS base* se distinguent de celles observées dans *f top* par une répartition bimodale, le premier maximum étant aux alentours de C₁₆ et le deuxième correspondant aux composés dont le groupe carbonyle se trouve en position C(ω -17). Cette distribution bimodale est illustrée pour les *n*-alcan-2-ones de *aBS base* sur la Figure IV.19a et pour les autres séries (*n*-alcan-3- à -14-ones) dans le Tableau IV-8. La distribution de ces "*n*-alcan-18-ones"¹ peut être spécifiquement observée par détection sélective de l'ion $m/z=267$ correspondant à la coupure en α du groupe céto, et est présentée sur la Figure IV.20. Une série similaire de "*n*-alcan-18-ones" est observée dans la fraction toluène de *aBS top*, mais elle est présente en plus faible abondance (Figure IV.19b). La présence de ces "*n*-alcan-18-ones" indique que malgré la diversité de position des groupements céto observée, les ponts éther montrent une légère préférence pour la position C(18). De telles préférences de position des ponts éther ont été précédemment observées dans des pyrolysats d'algaenanes et de matériels issus d'algaenanes : en position C(9) et C(10) pour des kérogènes et matériels issus de *Botryococcus braunii* (Gatellier *et al.*, 1993 ; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993 ; Derenne *et al.*, 1997), en position C(11) pour l'algaenane de l'algue marine *Chlorella marina* (Derenne *et al.*, 1996) et en position C(18) pour l'algaenane de l'algue marine *Nannochloropsis sp.* (Gelin *et al.*, 1996) et pour une alginite du pliocène (Derenne *et al.*, 1997).

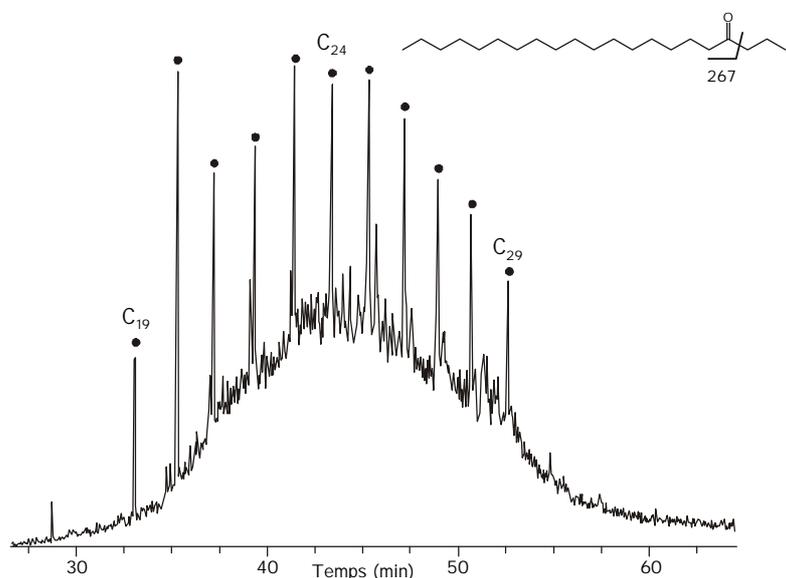


Figure IV.20 : Détection sélective de l'ion $m/z=267$ de la fraction éluée au toluène du pyrolysat à 400°C du kérogène de *aBS base* montrant la distribution des "*n*-alcan-18-ones" ().

¹ La terminologie alcan-18-one ne s'applique en théorie que pour des composés dont la longueur de chaîne est supérieure à $2 \times 18 + 1 = 37$. Les longueurs de chaîne considérées ici sont inférieures à C₃₇, cependant le nom alcan-18-one est employé par souci de simplification.

Des cétones cycliques, alkylcyclopentanones, et aromatiques (phénylalkanones, indanones et naphthalénones) sont également observées dans les deux échantillons. On note que pour *aBS base*, les 1-phényl-*n*-alkan-1-ones montrent un second maximum en C₂₄ correspondant au composé possédant le groupe carbonyle en position C(ω -17), ce qui semble indiquer que les phénylalkanones sont issues des mêmes précurseurs que les *n*-alkanones.

Composés organosoufrés

Des COS ont été détectés dans la fraction toluène de chacun des échantillons mais ils appartiennent à des familles différentes. Alors que dans la fraction toluène de *aBS top* on observe la présence d'alkylthiophènes et de dibenzothiophènes, des séries de composés plus polaires tels que des bithiophènes de C₉ à C₁₂, phénylthiophènes de C₁₁ à C₂₄ et dibenzothiophènes de C₁₂ à C₁₅ sont observés dans la fraction toluène de *aBS base*. Il semble que d'autres composés soufrés soient présents dans la fraction toluène de *aBS top*, cependant, la complexité du mélange les rend difficilement détectables, même par détection sélective d'ions.

Polyaromatiques

Les composés polyaromatiques sont présents en assez grande proportion dans la fraction toluène de *aBS base* : C₀ à C₂-biphényles, C₀ à C₄-fluorènes, C₀ à C₃-phénanthrènes/anthracènes, C₀ à C₂-pyrènes, C₀ à C₂-benzofluorènes et C₀ à C₂-chrysènes/naphtacènes. Ces polyaromatiques sont présents en moindre proportion dans la fraction toluène de *aBS top*, ce sont principalement des fluorènes (C₂-C₄), phénanthrènes/anthracènes (C₁-C₃) et pyrènes (C₀-C₃). Des composés polyaromatiques ont été précédemment détectés en grande proportion dans les produits de pyrolyse de l'algaénane de l'algue marine *Chlorella marina* (Derenne *et al.*, 1996).

Des composés aromatiques et polyaromatiques contenant de l'azote ou de l'oxygène ont été également observés en faible proportion : benzonitriles (C₈-C₉), quinolines (C₁₀-C₁₂) et dibenzofurannes (C₁₂-C₁₅) pour *aBS base*, indoles (C₉-C₁₃) et quinolines (C₁₀-C₁₃) pour *aBS top*.

Fraction toluène désulfurée de aBS top

Du fait de sa complexité et de la présence de composés soufrés, la fraction toluène du pyrolysate de *aBS top* a été désulfurée, de façon similaire à celle de *f top*. Après désulfuration, cette fraction apparaît plus simple, elle montre cependant toujours une "bosse" de coélution dominée par des pics correspondant aux *n*-alcan-2-ones et aux cétones milieu de chaîne (Figure IV.21a). Les composés soufrés présents dans la fraction avant désulfuration ne sont plus observés. De façon surprenante, aucun hydrocarbure n'a été

observé après désulfuration. Il est possible que ces composés étant peu abondants, ils ne sont pas détectables au milieu du mélange non résolu.

De même que dans la fraction toluène de *f top*, une plus grande proportion de cétones milieu de chaîne est observée après désulfuration (Figure IV.21b). Ceci indique qu'une partie des précurseurs des cétones étaient liés au réseau macromoléculaire du kéroène, à la fois par des ponts soufre et des ponts éther.

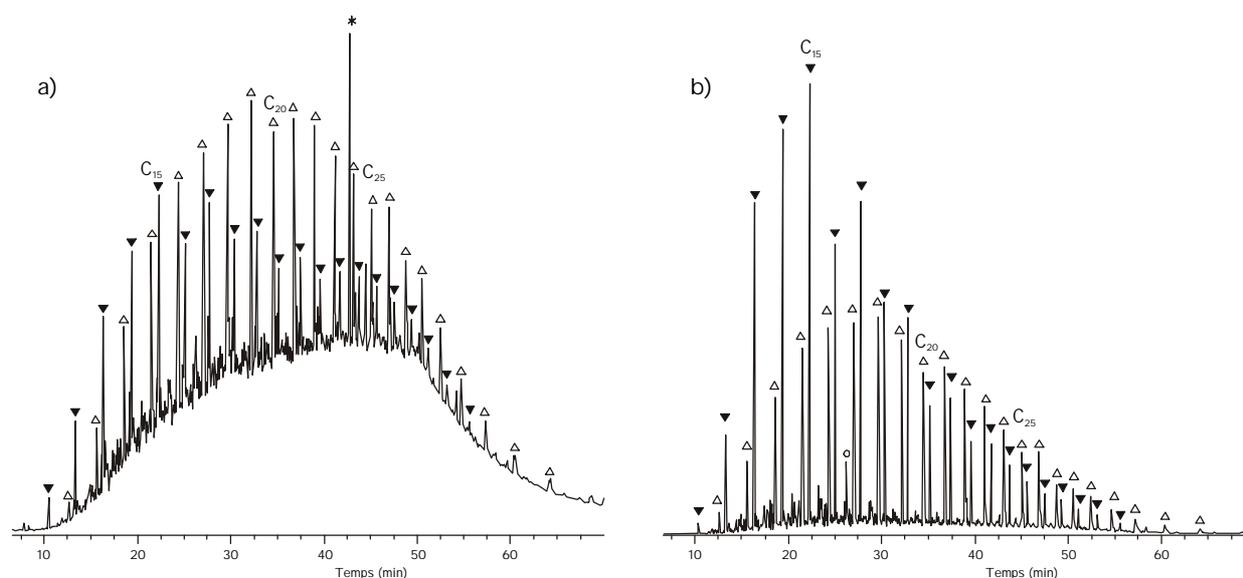


Figure IV.21 : (a) TIC de la fraction éluée au toluène du pyrolysat à 400°C du kéroène de *aBS top* après désulfuration et hydrogénation. * : pollution. (b) Détection sélective de l'ion $m/z=58$ montrant la répartition des *n*-alcan-2-ones (Δ) et des cétones milieu de chaîne (∇) dans cette fraction. Comparer avec la Figure IV.19b.

Fraction méthanol

La fraction méthanol/chloroforme représente un peu plus de 39 % du pyrolysat total pour les deux échantillons. Cette fraction a été séparée par double extraction en une fraction acide et une fraction non-acide.

La répartition des acides identifiés après estérification pour les deux échantillons est présentée sur la Figure IV.22b,c. Les répartitions obtenues sont très similaires et ressemblent également à celle des acides libérés par pyrolyse de *f top* (Figure IV.22a). Cette fraction est très largement dominée par les acides linéaires saturés de C_9 à C_{26} pour *aBS base* et de C_{12} à C_{28} pour *aBS top*. Ces acides sont dominés par l'acide palmitique ($C_{16:0}$) et l'acide stéarique ($C_{18:0}$) et présentent une forte prédominance paire ($CPI_{12-26} aBS base=0,15$ et $CPI_{12-28} aBS top=0,12$). *ABS base* se différencie de *f top* et *aBS top* par une forte contribution de l'acide $C_{12:0}$. Les acides à longue chaîne, C_{20+} , considérés comme issus de matériel terrestre (Volkman *et al.*, 1980 ; Barouxis *et al.*, 1988) ne sont présents qu'en faible proportion dans les

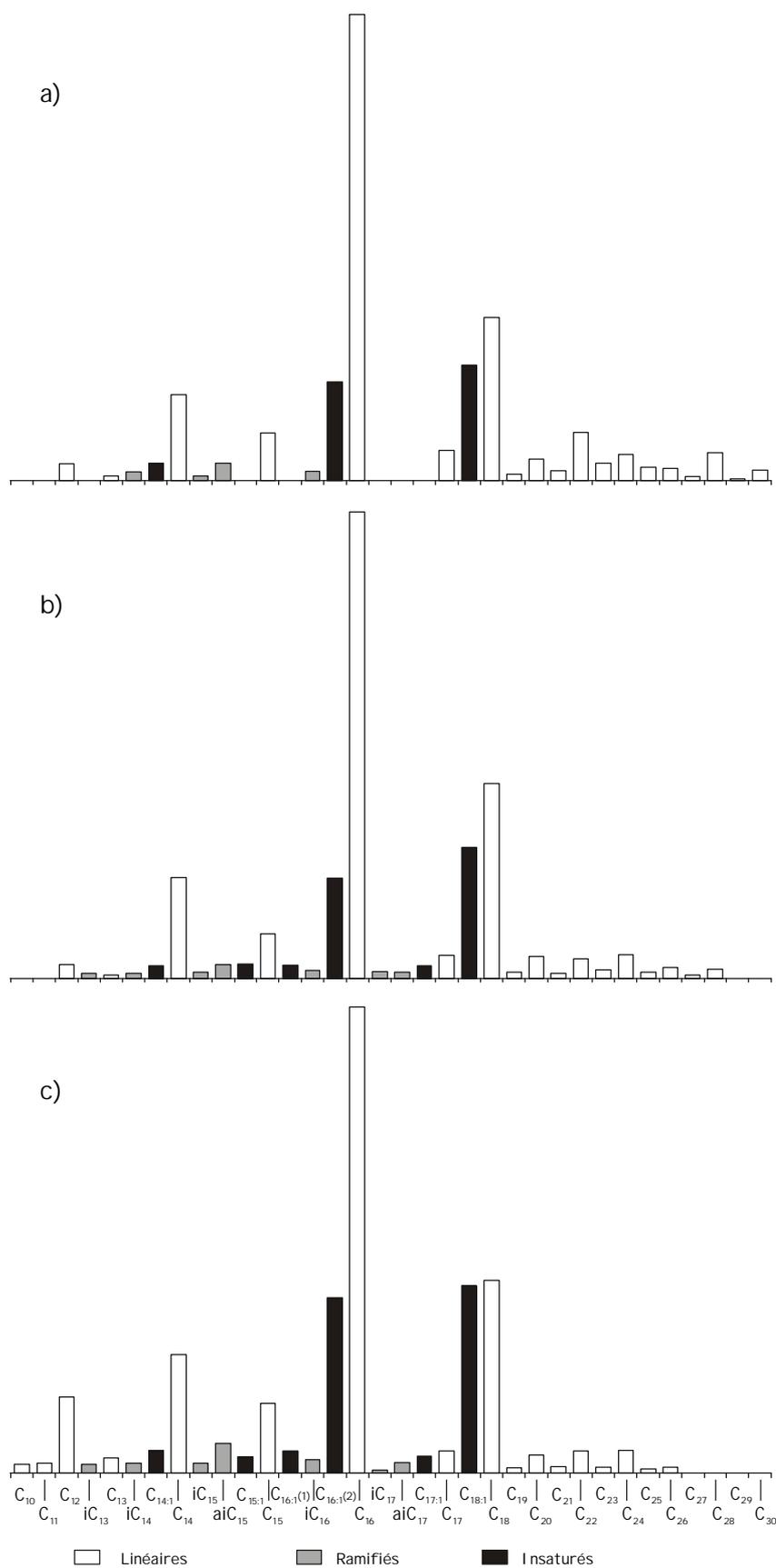


Figure IV.22 : Répartition des acides gras dans la sous-fraction méthanol acide du pyrolysât à 400°C des kérogènes de *f top* (a), *aBS top* (b) et *aBS base* (c).

deux pyrolysats, ce qui est cohérent avec l'ensemble des observations indiquant une faible contribution terrestre pour les deux kérogènes. Les acides insaturés sont dominés par $C_{16:1}$ et $C_{18:1}$ pour les deux échantillons. Une identification plus poussée de la localisation des insaturations a été effectuée sur les acides de *aBS base* par addition de DMDS (Scribe *et al.*, 1988)¹. Les acides insaturés identifiés sont les mêmes que précédemment observés dans le pyrolysat de *f top* mais ils présentent une distribution assez différente (Figure IV.23). $C_{16:1\omega 10}$, dominant les acides insaturés de *aBS base*, est considéré comme un marqueur bactérien alors que $C_{18:1\omega 9}$, également présent en grande proportion, est considéré comme d'origine phytoplanctonique (Barouxis *et al.*, 1988). Les autres acides insaturés sont présents en faible proportion. La présence d'acides insaturés, très sensibles à l'altération, atteste d'une incorporation rapide des acides gras aux deux kérogènes. Des acides ramifiés de C_{14} à C_{17} sont présents en faible proportion dans les deux échantillons. Ces composés sont généralement considérés comme des marqueurs bactériens (Perry *et al.*, 1979 ; Goossens *et al.*, 1986).

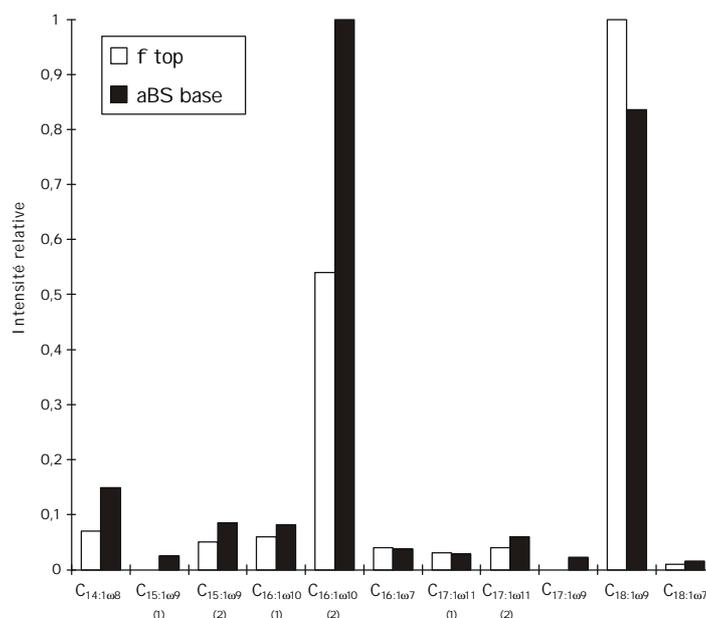


Figure IV.23 : Distribution des acides gras insaturés dans la sous-fraction méthanol acide du pyrolysat à 400°C des kérogènes de *f top* et *aBS base*, d'après la détection sélective de l'ion $m/z=61$ après dérivatisation au DMDS.

La fraction méthanol non-acide du pyrolysat de *aBS top* et *aBS base* apparaît assez complexe et montre une importante "bosse" de coélution (Figure IV.24). Les composés dominants de la fraction non-acide de *aBS base* sont les deux alcools primaires linéaires C_{16} et C_{18} précédemment observés dans la fraction non-acide de *f top*. Ces deux composés n'ont, en revanche, pas été identifiés dans la fraction non-acide de *aBS top*. Plusieurs séries de composés oxygénés précédemment observées dans la fraction non-

¹ Cette identification n'a pas été effectuée dans le cas de *aBS top* car la fraction acide s'est avérée polluée.

acide de *f top* ont été identifiés dans cette fraction pour les deux échantillons : des alkylphénols à longue chaîne de C₉ à C₂₃, des indanones de C₀ à C₄. Des tétralones de C₀ à C₂ ont également été observées dans la fraction non-acide de *aBS base*. Comme discuté précédemment ces alkylphénols à longue chaîne ne sont pas issus de lignine. Les séries caractérisées par un pic à $m/z=110$ et identifiées comme des alcoxyphénols et/ou alkylfurannones sont également présentes pour les deux échantillons. Des composés polycycliques azotés sont également présents pour les deux échantillons en faible proportion : quinolines (C₉-C₁₃) et carbazoles (C₁₂-C₁₅). Des produits de faible polarité précédemment observés dans les fractions heptane tels que des alcanes, linéaires et ramifiés, des alcènes et des *n*-alkylthiophènes sont également observés pour *aBS base* et *aBS top*. Ces composés sont issus de la dégradation thermique dans l'injecteur, de composés polaires ou de haut poids moléculaire, lors de l'injection en CG-SM.

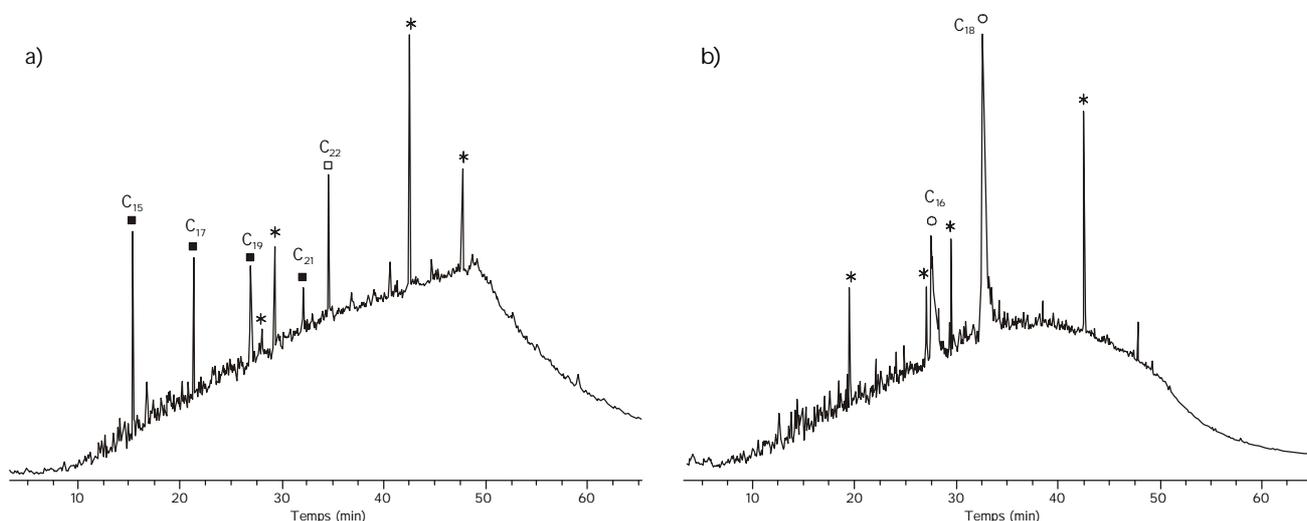


Figure IV.24 : TIC de la sous fraction méthanol non-acide du pyrolysate à 400°C des kérogènes de *aBS top* (a) et *aBS base* (b). : *n*-alcanols, : *n*-alcènes, : *n*-alcane.

IV.4.2.4. Analyse isotopique des *n*-alcanes libérés par pyrolyse

Nous avons observé au chapitre précédent qu'il existe un grand décalage entre la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ des *n*-alcanes libérés par pyrolyse de *f top* et la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du kérogène total. Afin de vérifier si un phénomène similaire est observé pour l'ensemble des échantillons, les *n*-alcanes libérés par pyrolyse off-line de *aBS base* et de *aBS top* ont été soumis à une analyse isotopique par CG-C-SMri. Pour ce, ils ont été séparés de la fraction heptane par chromatographie sur couche mince. Lors de cette séparation sur couche mince, une pollution par des *n*-alcanes de C₂₅ à C₃₃ a été observée dans le cas de *aBS base*. La quantité de fraction heptane disponible n'a cependant pas permis de renouveler l'opération. De ce fait seules les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des *n*-alcanes de longueur de chaîne inférieures à C₂₅ sont considérées pour *aBS base*.

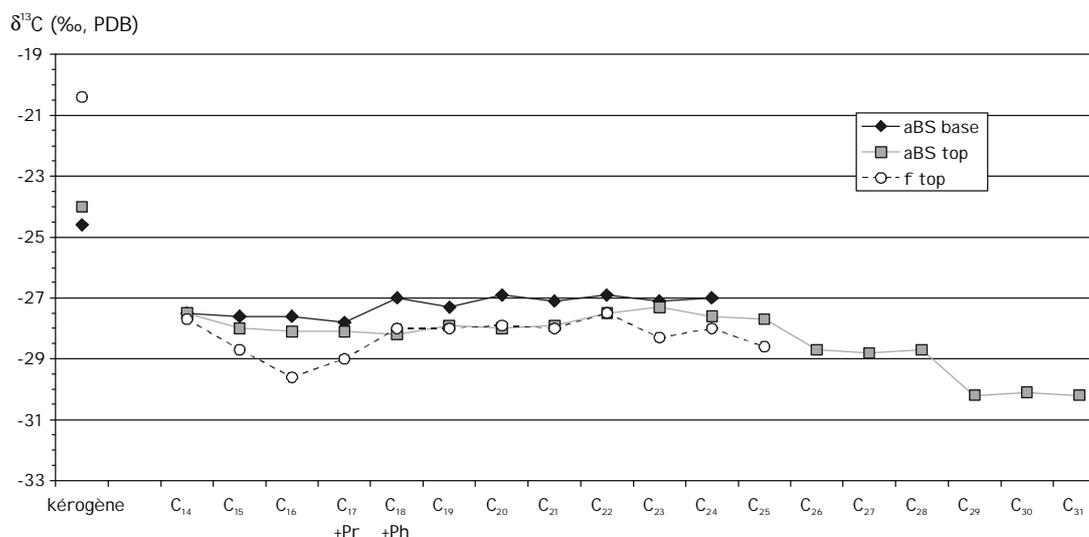


Figure IV.25 : $\delta^{13}\text{C}$ du kérogène total et des *n*-alcanes libérés par pyrolyse à 400°C des trois échantillons.

La Figure IV.25 montre les résultats d'analyse isotopique des *n*-alcanes obtenus par pyrolyse des trois échantillons. Les valeurs obtenues pour les *n*-alcanes de *aBS top* de C₁₄ à C₂₄ sont très stables avec une valeur moyenne de -27,8 ‰. On observe ensuite une diminution de la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ avec l'augmentation de la longueur de chaîne, sans tendance marquée en fonction de la parité de la chaîne. Une tendance proche a été observée pour les *n*-alcanes de *f top*. Les *n*-alcanes de C₁₄ à C₂₄ de *aBS base* montrent également une bonne stabilité du signal isotopique avec une valeur moyenne de -27,3 ‰, légèrement supérieure à celle de *aBS top* et de *f top*. Malgré la différence marquée de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$, les valeurs obtenues pour les *n*-alcanes des trois échantillons sont très proches, ce qui semble indiquer :

- une origine similaire pour les *n*-alcanes des trois échantillons (et donc des organismes sources proches),
- une stabilité du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer pendant le dépôt de ces échantillons, en accord avec les analyses de $\delta^{13}\text{C}$ sur rostrés de bélemnite (Chapitre II).

La différence entre le signal isotopique moyen des composés C₁₄ à C₂₄ et le kérogène total ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) est de 2,7 ‰ pour *aBS base*, 3,8 ‰ pour *aBS top* et 7,9 ‰ pour *f top*. On note qu'il existe une bonne corrélation linéaire entre $\Delta\delta^{13}\text{C}$ et le rapport atomique S_{org}/C pour les trois kérogènes (Figure IV.26). *ABS top* appartenant au groupe Oh A défini au Chapitre II, la bonne corrélation entre $\Delta\delta^{13}\text{C}$ et S_{org}/C pour les trois échantillons est parallèle à la corrélation observée entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et S_{org}/C (voir Chapitre II) et est en accord avec l'hypothèse d'une augmentation de la proportion de squelettes de carbohydrates préservés dans le kérogène via le processus de sulfuration naturelle. Un tel processus conduira en effet à une augmentation de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ avec le rapport S_{org}/C .

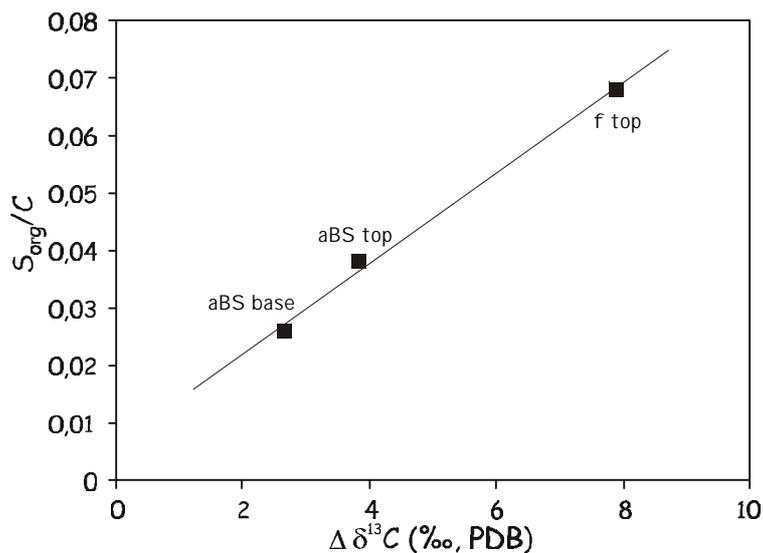


Figure IV.26 : Corrélation entre $\Delta \delta^{13}\text{C}$ et le rapport atomique S_{org}/C des trois kérogènes étudiés.

IV.5. Organismes sources et mode de préservation des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*

IV.5.1. Organismes sources

L'analyse géochimique globale (analyse élémentaire et spectroscopique—IRTF et RMN ^{13}C —) des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*, ainsi que l'étude morphologique par microscopie photonique et électronique, indiquent nettement que les deux kérogènes sont assez différents. La MOA orange hétérogène de *aBS top* est aliphatique et relativement enrichie en soufre organique alors que la MOA grise de *aBS base* est aromatique, plus pauvre en soufre organique et plus enrichie en oxygène.

L'étude pyrolytique montre, en terme de bilan, des comportements différents pour *aBS top* et *aBS base*, cohérents avec les caractéristiques géochimiques globales des deux kérogènes. Les principaux produits de pyrolyse des deux kérogènes sont cependant très proches et présentent des répartitions similaires, ce qui, au vu des caractéristiques globales contrastées de ces deux kérogènes, peut surprendre de prime abord. Une différence est notée dans la proportion relative des différentes familles, en particulier une plus grande proportion de produits soufrés est notée dans le pyrolysate de *aBS top*, en accord avec sa plus forte teneur en soufre organique. La similitude des produits de pyrolyse de *aBS base* et *aBS top*, ainsi que des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, tant du kérogène total que des *n*-alcanes libérés par pyrolyse tend à indiquer que les organismes sources de ces deux kérogènes sont similaires. La plupart des produits de pyrolyse, *n*-alcanes, thiophènes et cétones, possèdent un squelette linéaire et présentent une

distribution centrée autour de C₁₇, ce qui indique que les lipides incorporés aux kérogènes sont principalement d'origine phytoplanctonique. Une légère contribution de lipides bactériens est marquée par la présence dans le pyrolysats de composés ramifiés, alcanes et acides gras, ainsi que de hopan α des. Une légère contribution de matériel terrestre est également marquée par la présence de débris de bois, observés en microscopie, et la présence d'acides gras à longue chaîne dans le pyrolysats. Aucun des produits typiques de pyrolyse de lignine n'a cependant été identifié dans les deux pyrolysats, confirmant que cette contribution est faible.

IV.5.2. Mécanisme(s) de préservation

Sur la base des observations en microscopie, tant photonique qu'électronique, ainsi que des produits de pyrolyse, il apparaît nettement que plusieurs processus de préservation de la MO ont été impliqués dans la formation des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*. Le rôle de chacun de ces processus est discuté dans les paragraphes suivants.

IV.5.2.1. Préservation sélective

Le rôle de la préservation sélective dans la formation des kérogènes de *aBS top* et *aBS base* est mis en évidence par la présence de kystes de dinoflagellés, ainsi que d'ultralaminae et de parois épaisses observées en MET. Le caractère coalescent des ultralaminae de *aBS top* semble cependant indiquer que, tout comme dans le cas de la coorongite observée par Dubreuil *et al.* (1989), ces parois ont subi une modification chimique.

Le rôle de la préservation sélective est confirmé par la présence de produits de pyrolyse typiques d'algaenanes sélectivement préservés tels que les *n*-alcan-18-ones et, dans une moindre mesure, les doublets *n*-alcan/*n*-alc-1-ène. Les *n*-alcan-18-ones principalement observées dans le pyrolysats de *aBS base*, mais également présentes en faible proportion dans celui de *aBS top*, rappellent les séries de *n*-alcan-17- et -18-ones observées par Gelin *et al.* (1996, 1999) dans le pyrolysats d'algaenanes de *Nannochloropsis sp.* et par Derenne *et al.* (1997) dans le pyrolysats d'un kérogène de Hongrie dérivé de *Botryococcus braunii*. Ces cétones spécifiques peuvent donc être considérées comme issues d'algaenanes sélectivement préservés. En plus des composés aliphatiques, des composés aromatiques et polyaromatiques ont été observés dans des pyrolysats de parois résistantes d'algues, tels que des alkylindanes, alkylbenzènes et phénylcétones pour des kystes de dinoflagellés (Kokinos *et al.*, 1998) ou des alkylbenzènes, alkylnaphtalènes et pyrènes pour l'algaenane de *Chlorella marina* (Derenne *et al.*, 1996). De tels composés ont également été identifiés parmi les produits de pyrolyse de *aBS base* et *aBS top*, ce qui est compatible avec l'implication de la préservation sélective.

L'observation microscopique révèle cependant que les kystes de dinoflagellés et les ultralaminæ ne représentent qu'une faible proportion des kérogènes de *aBS base* et *aBS top*, ce qui plaide pour un rôle mineur de la préservation sélective. Des algaenanes actuels récemment étudiés se sont cependant révélés amorphes lors de l'observation en MET, tel que l'algaenane des microalgues marines *C. marina* (Derenne *et al.*, 1996) et *Nannochloropsis salina* (Gelin *et al.*, 1999). De tels algaenanes amorphes sélectivement préservés pourraient contribuer à la matrice amorphe des deux kérogènes observée en MET, comme il a été proposé par Flaviano *et al.* (1994) pour des kérogènes du Toarcien du bassin de Paris et du Permien de Grande Bretagne. Il est toutefois possible que les algaenanes actuels qui s'avèrent amorphes après un isolement chimique en laboratoire, conservent en fait leur morphologie après une diagenèse plus lente et plus douce sous des conditions géologiques. Dans ce cas, les algaenanes fossiles seraient systématiquement figurés, ce qui serait cohérent avec la faible proportion d'algaenanes dans les kérogènes de *aBS base* et *aBS top*, déduite tant des observations microscopiques que de l'analyse géochimique. Différents arguments attestent, de plus, du faible rôle de la préservation sélective dans les deux kérogènes. Les algaenanes étudiés jusqu'à présent, amorphes ou figurés, montrent un très haut degré d'aliphaticité, marqué tant en spectroscopie qu'en pyrolyse et en analyse élémentaire avec un rapport H/C très élevé (Largeau *et al.*, 1986 ; Gelin *et al.*, 1996). Même l'algaenane "aromatique" de *C. marina* montre un rapport atomique H/C de 1,3 (Derenne *et al.*, 1996). Les kérogènes riches en algaenanes sont ainsi caractérisés par de forts rapports atomiques H/C de 1,5 à 1,8 (Largeau *et al.*, 1986 ; Gatellier *et al.*, 1993 ; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993 ; Gillaizeau *et al.*, 1996). Si le kérogène de *aBS top* montre un rapport H/C assez élevé, celui-ci est inférieur aux valeurs couramment observées pour les kérogènes dérivés d'algaenanes, et le kérogène de *aBS base* montre quant à lui un rapport atomique H/C beaucoup trop faible pour justifier d'une grande proportion d'algaenanes. De plus, les kérogènes dérivés d'algaenanes libèrent une grande proportion d'hydrocarbures linéaires, et la fraction heptane représente généralement de 40 à 65% du pyrolysats total (Derenne *et al.*, 1991 ; Gillaizeau *et al.*, 1996). Par comparaison, la fraction heptane des pyrolysats de *aBS top* et *aBS base* ne représente que 16 et 11%, de leur pyrolysats respectif. Enfin, les *n*-alkylnitriles sont des composés très fréquemment observés dans les pyrolysats d'algaenanes et de kérogènes contenant des algaenanes (Derenne *et al.*, 1991, 1997 ; Flaviano *et al.*, 1994 ; Boussafir *et al.*, 1995 ; Gillaizeau *et al.*, 1996), alors qu'aucun *n*-alkylnitrile n'a été observé tant dans le pyrolysats de *aBS top* que de *aBS base*. Tous ces arguments tendent à démontrer que la préservation sélective n'a joué qu'un rôle mineur dans la formation de ces deux kérogènes. Cependant si l'on se fonde sur la proportion de *n*-alcan-18-ones, il apparaît que ce rôle est légèrement plus important pour le kérogène de *aBS base* que pour celui de *aBS top*.

IV.5.2.2. Sulfuration naturelle

Nous avons vu au chapitre précédent que la sulfuration naturelle est le processus qui domine la préservation de la MO du kérogène de *f top*. La sulfuration naturelle conduit à la formation de MOA de

couleur orangée en microscopie optique, nanoscopiquement amorphe en MET (Boussafir *et al.*, 1995 ; Mongenot *et al.*, 1999) et se reflète en pyrolyse par l'abondance de produits organosoufrés tels que les thiophènes et les benzothiophènes (Sinninghe Damsté *et al.*, 1988a,b).

De par leurs rapports atomiques S_{org}/C respectifs, ainsi que l'abondance et la diversité des produits organosoufrés libérés par pyrolyse, il apparaît nettement que la sulfuration naturelle n'a joué qu'un rôle mineur dans la formation du kérogène de *aBS base* alors que ce rôle est plus important dans le cas de *aBS top*. Ce rôle de la sulfuration est également marqué d'un point de vue morphologique par la couleur orangée dominante de la MOA de *aBS top*.

Il est intéressant de noter le caractère coalescent des ultralaminae ainsi que de la matrice observés en MET dans le kérogène de *aBS top*. Cette coalescence pourrait marquer la disparition progressive des caractères figurés, lors de l'intervention d'une transformation chimique telle que l'incorporation de soufre dans la structure. Une telle coalescence des parois observées en MET a été précédemment notée dans le cas de la coorongite et de la balkashite, produits issus de l'incorporation progressive d'oxygène dans des lipides (et peut être aussi dans l'algaenane) des parois externes de l'algue d'eau douce *Botryococcus braunii*, soumises à des conditions diagénétiques fortement oxiques (Gatellier *et al.*, 1993). Une incorporation de soufre se produisant de manière similaire dans les lipides libres, et peut être même l'algaenane des parois d'algues présentes dans le kérogène de *aBS top*, est compatible avec l'observation de nombreux composés soufrés à squelette linéaire dans le pyrolysate et la coalescence des ultralaminae. La sulfuration de lipides de l'algue *Nannochloropsis salina* a ainsi été observée par Gelin *et al.* (1998). Une déstructuration des algaenanes par incorporation de soufre est envisageable et pourrait conduire à la disparition de toute structure héritée pour ne laisser qu'un matériel nanoscopiquement amorphe en MET, similaire à celui observé dans le kérogène de *f top*. Cependant Gelin *et al.* (1998) ont également observé que l'algaenane de *Nannochloropsis salina* restait inerte à la sulfuration. Cette observation tend à indiquer que la coalescence des ultralaminae observées dans le kérogène de *aBS top* est liée à la sulfuration des lipides de parois plutôt qu'à la sulfuration des algaenanes eux mêmes. Ceci confirme également que la MO nanoscopiquement amorphe de *f top* s'est formée par sulfuration de lipides et non pas d'algaenanes.

IV.5.2.3. Dégradation-recondensation

En accord avec son caractère principalement amorphe en MET, la dégradation-recondensation pourrait avoir joué un rôle dans la formation du kérogène de *aBS base*. Les mélanodines sont caractérisées par de fortes teneurs en oxygène et un caractère faiblement aliphatique (Rubinsztain *et al.*, 1984), ce qui est également le cas du kérogène de *aBS base*. De plus le spectre IRTF de *aBS base* est proche de ceux de mélanodines synthétiques publiés par Rubinsztain *et al.* (1986a, b) et par Allard *et al.* (1997). Enfin, certains des produits de pyrolyse de *aBS base* sont identiques aux produits de pyrolyse de

mélanidines synthétiques et de pseudo-mélanidines de l'environnement récent tels que les indanes et indènes, les indanones, les quinolines, les benzonitriles et les naphthalènes (Engel *et al.*, 1986 ; Sicre *et al.*, 1994 ; Peulvé *et al.*, 1996 ; Zegouagh *et al.*, 1999 ; Garcette-Lepecq *et al.*, 2000a). Le pyrolysate de *aBS base* est cependant caractérisé par l'absence de certains des produits de pyrolyse typiques des mélanidines tels que les alkylphénols à chaîne courte qui sont issus de matériel d'origine protéique (Boon *et al.*, 1984 ; Engel *et al.*, 1986 ; Zegouagh *et al.*, 1999) et les dérivés de furanne qui sont issus de matériel d'origine polysaccharidique (Engel *et al.*, 1986 ; Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986). Une étude récente a cependant montré que les produits de pyrolyse d'un mélange synthétique de mélanidines et polyéthylène 1:1, sont largement dominés par des doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène et que les produits typiques de pyrolyse de mélanidines tels, que les phénols et les furannes, sont quasiment absents (Poirier *et al.*, 2000). Ceci est dû au faible rendement de composés identifiables libérés par pyrolyse des mélanidines, alors que les chaînes aliphatiques offrent de très hauts rendements de pyrolyse. La spectroscopie IRTF s'est en revanche avérée être une méthode performante pour caractériser la présence de mélanidines. Une sous-estimation des composés pseudo-mélanidines d'un sol de forêt a ainsi été mise en évidence par Poirier *et al.* (2000) et il semble qu'une situation similaire soit rencontrée dans le cas du kérogène de *aBS base*. En se basant sur les observations microscopiques, la spectroscopie IRTF et certains des produits de pyrolyse, il apparaît que des pseudo-mélanidines formées par dégradation-recondensation contribuent de manière importante au kérogène de *aBS base*.

Pour *aBS top*, nous avons vu que la sulfuration naturelle semble avoir joué un rôle important dans la formation de ce kérogène. Cependant, en se basant sur le spectre IRTF et les produits de pyrolyse, une contribution de mélanidines peut être également mise en évidence. Tout d'abord, le spectre IRTF de *aBS top* ressemble à celui des mélanges synthétiques de mélanidines et polyéthylène de Poirier *et al.* (2000). De plus, parmi les produits de pyrolyse de *aBS top*, on note la présence des indanes et indènes, indanones et naphthalènes précédemment cités, mais aussi des phénols à courte chaîne et des dérivés de furannes, produits typiques de pyrolyse de mélanidines non observés dans le pyrolysate de *aBS base*. Il est possible que la présence de ponts soufre, peu stables thermiquement, ait facilité le craquage thermique des mélanidines du kérogène de *aBS top*, d'où une meilleure observation de ces produits de pyrolyse typiques. Toutefois il est possible que, de façon similaire à *f top*, le kérogène aliphatique et soufré de *aBS top* ait permis l'encapsulation d'acides aminés. Les produits de pyrolyse de protéines marqueraient alors préférentiellement la présence de ces acides aminés encapsulés, probablement plus labiles que les acides aminés engagés dans des mélanidines. L'étude au TMAH de la fraction méthanol du pyrolysate de *aBS top* permettrait de vérifier cette hypothèse.

Les mélanidines sont connues pour se former dans des milieux relativement oxygénés (van Heemst *et al.*, 1993 ; Sicre *et al.*, 1994 ; Peulvé *et al.*, 1996 ; Zegouagh *et al.*, 1999). Leur présence dans

les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* est cohérente avec la présence de signes d'oxygénation des eaux de fond dans ces niveaux tels que les bioturbations et la faune benthique abondante.

IV.5.2.4. Origine des alcanones

Les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* sont caractérisés par de relativement fortes teneurs en oxygène, cependant toutes ces fonctions oxygénées ne peuvent être expliquées par les mélanoidines (ou les protéines encapsulées). En effet, les kérogènes de *aBS top* et *aBS base* sont caractérisés par une abondante production par pyrolyse de composés oxygénés à longue chaîne tels que les *n*-alcanones, les *n*-alkylphénylcétones et les *n*-alkylphénols à longue chaîne, qui ne peuvent pas être directement attribués à des mélanoidines. Les *n*-alcanones sont des produits de pyrolyse classiques des algaénanes (Derenne *et al.*, 1991 ; Gelin *et al.*, 1996, 1999). Cependant, une telle origine ne peut être considérée ici du fait que (i) la préservation sélective d'algaénanes n'a joué qu'un faible rôle dans la formation des kérogènes de *aBS base* et surtout de *aBS top*, (ii) les alcanones libérées par pyrolyse d'algaénanes montrent généralement une distribution spécifique alors que nous obtenons un mélange d'isomères de *n*-alcanones dont le groupe carbonyle se situe de la position C(2) à la position C(14). Comme nous l'avons vu précédemment (§ IV.5.2.1), seules les *n*-alcan-18-ones nous semblent clairement attribuables à des algaénanes. De tels mélanges d'isomères plus ou moins complexes ont été précédemment observés dans différentes huiles de schiste (voir références citées par George et Jardine, 1994), dans des pyrolysats de kérogènes et pseudo-kérogènes d'origines variées : coorongite (Gatellier *et al.*, 1993), kérogène de Göynük de l'Oligocène de Turquie (Gillaizeau *et al.*, 1996), alginite du Toarcien du bassin de Paris (Krüge *et al.*, 1997), kérogène crétacé d'Italie centrale (Salmon *et al.*, 1997), ainsi que dans des extraits de bitumes d'un sill doléritique protérozoïque (George et Jardine, 1994). L'origine de ces cétones est la rupture, au cours du traitement thermique, de ponts éther se situant à diverses positions le long des chaînes alkyles (Gillaizeau *et al.*, 1996). Dans le cas de la coorongite, l'origine de ces ponts éther est clairement diagénétique. La coorongite est une substance caoutchouteuse qui se forme après les blooms de *Botryococcus braunii* par séchage de la biomasse algale sur les rives de lacs (Dubreuil *et al.*, 1989). Elle a été principalement observée dans le district de Coorong dans le sud de l'Australie mais des équivalents ont été observés en Afrique (n'hangelite), au Brésil (marahunite) et en Sibérie (balkashite) (Cane, 1969). Lors de sa formation, la coorongite est soumise à des conditions fortement oxydantes et il a été montré que de nombreux ponts éther se forment lors de la diagenèse par réticulation oxydative des lipides de *B. braunii* (Gatellier *et al.*, 1993). Bien que les conditions de diagenèse ont été certainement différentes de celles de la coorongite, un processus similaire d'incorporation oxydative des lipides peut expliquer les nombreux ponts éther observés dans le kérogène de Göynük et de l'alginate du Toarcien du bassin de Paris (Gillaizeau *et al.*, 1996 ; Krüge *et al.*, 1997). Il peut également expliquer les observations récentes de Blokker *et al.* (2000), indiquant que les kérogènes anciens riches en algaénanes montrent un plus fort degré de réticulation par des ponts éther que les algaénanes actuels. L'incorporation oxydative est un

processus encore mal connu, cependant il a été considéré pour expliquer la formation des acides humiques et fulviques de l'eau de mer (Harvey *et al.*, 1983) et pourrait également rendre compte de l'incorporation de lipides aux mélanidines (Larter et Douglas, 1980).

Nous avons vu au chapitre précédent que de nombreuses séries d'alcanones sont observées dans le pyrolysats de *f top* indiquant également l'abondance des ponts éther dans ce kérogène riche en soufre. De manière similaire, des études sur des kérogènes riches en soufre et des fractions polaires d'extraits ont mis en évidence la contribution des ponts oxygène en plus des ponts soufre, dans la formation des structures macromoléculaires (Richnow *et al.*, 1992 ; Koopmans *et al.*, 1997 ; Schaeffer-Reiss *et al.*, 1998 ; Putschew *et al.*, 1998 ; Jenisch-Anton *et al.*, 1999). Jenisch-Anton *et al.* (1999) ont ainsi proposé que le soufre et l'oxygène soient en compétition, au niveau des interfaces oxiq/anoxiq, pour l'incorporation sur des doubles liaisons. Ces insaturations peuvent être directement héritées du précurseur lipidique biologique ou être issues de processus diagénétiques tels que la déshydratation, l'isomérisation ou la migration latérale des insaturations. Dans le cas des matériels riches en soufre précédemment cités ainsi que de *f top* et *aBS top*, les composés sont reliés à la structure macromoléculaire par des ponts soufre et/ou oxygène, l'incorporation oxydative des lipides aura joué un rôle de préservation de la matière organique au même titre que la sulfuration naturelle, en accord avec les conclusions de Jenisch-Anton *et al.* (1999). Dans le cas de *aBS base*, l'incorporation d'oxygène a été dominante par rapport à celle de soufre, en accord avec sa forte teneur en oxygène et sa faible teneur en soufre. La grande variété de localisation du groupement carbonyle de la position C(2) à C(13) observée dans les pyrolysats des trois kérogènes reflète probablement la migration latérale des doubles liaisons au cours de la diagenèse, résultant en une localisation aléatoire des ponts éther. Ceci est également en accord avec la variété de localisation des noyaux thiophéniques sur les chaînes linéaires observés dans les pyrolysats (du 2-*n*-alkylthiophène, position "bout de chaîne", aux différents 2,5-di-*n*-alkylthiophènes, position "milieu de chaîne", comme illustré sur la Figure IV.16). La position préférentielle des groupes carbonylés en ω -17 observée dans le pyrolysats de *aBS base* et en moindre proportion chez *aBS top* indique soit des ponts éther directement présents dans les algaénanes, soit l'incorporation d'oxygène dans des insaturations spécifiques héritées des lipides, avant la migration aléatoire diagénétique.

IV.6. Conclusions

L'étude microscopique, spectroscopique et pyrolytique des kérogènes de *aBS top* et *aBS base* a permis de mettre en évidence les organismes sources et les modes de préservation de la MO. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Les deux kérogènes présentent des caractéristiques contrastées mais leurs principaux produits de pyrolyse sont identiques et présentent des répartitions similaires. Ces produits de pyrolyse sont également proches de ceux observés dans le pyrolysats de *f top*. Ceci indique que les organismes sources, d'origine phytoplanctonique, sont très certainement identiques pour les trois kérogènes.

- Différents processus de préservation ont contribué à la formation des kérogènes de *aBS top* et *aBS base*: (i) La dégradation-recondensation domine dans *aBS base*, en accord avec son caractère faiblement aliphatique ; elle a également contribué à la formation de *aBS top* mais en moindre proportion.

(ii) La préservation sélective de macromolécules intrinsèquement résistantes de parois de microalgues a été mise en évidence dans le kérogène de *aBS base* par les observations en MET et par la présence de *n*-alcan-18-ones. La contribution de matériel sélectivement préservé au kérogène de *aBS base* est cependant faible. Elle est plus faible encore pour le kérogène de *aBS top*.

(iii) La sulfuration naturelle n'a joué qu'un rôle mineur dans le kérogène de *aBS base*. son rôle est en revanche important dans la formation du kérogène de *aBS top*, comme attesté par les composés organosoufrés libérés par pyrolyse.

(iv) L'incorporation oxydative de composés lipidiques a joué un rôle dans la formation des deux kérogènes comme attesté par les nombreuses cétones présentes dans les deux pyrolysats.

- Les différents processus de préservation mis en jeu et la nature des unités constitutives des deux kérogènes impliquent (i) une colonne d'eau relativement oxygène pour permettre le processus d'incorporation oxydative, (ii) des conditions d'oxygénation des eaux de fonds et des flux de MO métabolisable différentes pour les deux kérogènes : eaux de fond oxygénées et peu de MO métabolisable atteignant le sédiment dans le cas de *aBS base* pour ne permettre de préserver que du matériel résistant tel que les algaenanes, les mélanā dines et les lipides réticulés par incorporation oxydative ; eaux de fond parfois anoxiques et présence de MO métabolisable dans le cas de *aBS top* pour permettre une activité sulfato-réductrice assez importante.

Chapitre V. Discussion

V.1.PALÉOENVIRONNEMENT DE DÉPÔT DE GO 11	198
V.1.1. Origine du dépôt riche en MO (Go 11)	198
V.1.2. Paléoenvironnement de dépôt de chaque type de MOA.....	200
V.1.3. Evolution du bassin.....	211
V.2.COMPARAISON AVEC LA FORMATION DE KIMMERIDGE CLAY.....	214
V.2.1. Contexte sédimentaire.....	216
V.2.2. Cyclicité sédimentaire et organique	218
V.2.3. Organismes sources et modes de préservation de la MO	219
V.2.4. Bilan de la comparaison	220

Chapitre V. Discussion

L'étude globale des échantillons de la coupe de Gorodische, présentée au Chapitre II a permis, en se basant sur les critères morphologiques et géochimiques, de distinguer trois groupes d'échantillons :

- les échantillons dominés par la MOA grise. Ils sont peu aliphatiques ($H/C < 1,15$), relativement pauvres en soufre organique ($S_{org}/C < 0,04$) et appauvris en carbone 13 ($\delta^{13}C_{ker} < -24,5 \text{ ‰}$, l'échantillon *c top* mis à part)
- les échantillons dominés par la MOA orange pure. Ils sont aliphatiques ($H/C > 1,35$), enrichis en soufre organique ($S_{org}/C > 0,05$) et enrichis en carbone 13 ($\delta^{13}C_{ker} > -21,5 \text{ ‰}$)
- les échantillons dominés par la MOA orange hétérogène. Ils sont relativement aliphatiques ($1,2 < H/C < 1,4$) et enrichis en soufre ($0,030 < S_{org}/C < 0,052$). D'après les analyses isotopiques deux sous-groupes se distinguent : un sous-groupe présentant des valeurs de $\delta^{13}C_{ker}$ intermédiaires ($-24,2 < \delta^{13}C_{ker} < -23,2 \text{ ‰}$, MOA orange hétérogène A) et un sous-groupe très appauvri en carbone 13 ($\delta^{13}C_{ker} < -25 \text{ ‰}$, MOA orange hétérogène B).

Un quatrième type de MOA, appelé MOA brune, a été mis en évidence pour le kérogène du niveau *j top*. Les études tant microscopiques que géochimiques ont cependant montré que le niveau *j top* est très altéré. La MOA brune correspondant à de la MO altérée ne sera donc pas discutée par la suite.

Les chapitres III et IV ont été consacrés à l'étude géochimique détaillée de trois échantillons, *f top*, *aBS base* et *aBS top*, chacun représentatif respectivement de la MOA orange pure, de la MOA grise et de la MOA orange hétérogène A. Cette étude a permis de déterminer la nature des organismes sources

et les modes de préservation de la matière organique dans chacun de ces échantillons. Les principaux résultats ainsi obtenus sont résumés dans les tableaux V-1 et V-2.

En se fondant à la fois sur les analyses géochimiques globales et l'analyse géochimique détaillée des trois échantillons, une interprétation, en terme de paléoenvironnement de dépôt, est proposée dans ce chapitre pour chaque type de MOA. L'évolution temporelle du paléoenvironnement à Gorodische et dans la région moyenne de la Volga seront également discutés. Une comparaison de la formation du Volgien moyen de la plate-forme russe avec la Formation de Kimmeridge Clay est finalement proposée.

organismes sources	<i>aBS base</i>	<i>aBS top</i>	<i>f top</i>
débris de bois (palyno+produits de pyrolyse de lignine)	faible	faible	faible
bactéries (alcanes et acide gras ramifiés, hopan α des)	assez faible	faible	faible
phytoplancton	dominant	dominant	dominant

Tableau V-1 : Organismes sources de la matière organique dans les échantillons *aBS base*, *aBS top* et *f top* déduits de l'étude détaillée.

Processus de préservation	Microscopie électronique	Pyrolyse	<i>aBS base</i>	<i>aBS top</i>	<i>f top</i>
Préservation sélective	Ultrastructures (ultralaminae, parois)	<i>n</i> -Alcan-18-ones	+	+ / —	—
Sulfuration naturelle	Amorphe	Produits soufrés	—	++	++++
Dégradation-recondensation	Amorphe	Dérivés de polysaccharides ou protéines	+++	+	—
Incorporation oxydative	Non caractérisé	<i>n</i> -alcanones	présent ^a	présent ^a	présent ^a

^a Les nombreuses familles d'alcanones observées dans les trois pyrolysats attestent du rôle significatif de ce processus dans la formation des kérogènes ; sa contribution ne peut cependant pas être quantifiée.

Tableau V-2 : Processus de préservation de la matière organique dans les échantillons *aBS base*, *aBS top* et *f top* déduits de l'étude géochimique détaillée. — : processus présent mais mineur.

V.1. Paléoenvironnement de dépôt de Go 11

V.1.1. Origine du dépôt riche en MO (Go 11)

Avant de pouvoir discuter plus amplement des conditions de dépôt et de préservation de la MO déduites de l'étude de chaque type de MOA pour les sédiments de Gorodische, il est important de replacer cette formation dans un contexte plus global, en particulier en terme d'eustatisme et de paléoclimat. Ces deux facteurs sont en effet déterminants dans la préservation de MO (Demaison et Moore, 1980 ; Hallam 1987) et leur évolution au cours du Volgien permet d'expliquer l'épisode de dépôt

de MO du Volgien moyen sur la plate-forme russe, alors que les sédiments sous-jacents, depuis le Kimméridgien supérieur, sont dépourvus de MO (Hantzpergue *et al.*, 1998).

Sur la base d'arguments sédimentologiques, il est généralement considéré que le milieu de dépôt des sédiments de la plate-forme russe était peu profond (inférieur à 100 m, Sahagian *et al.*, 1996, V. Zakharov, communication personnelle). Ces hypothèses sont par ailleurs confirmées par les études paléoécologiques sur des ostracodes et des foraminifères de Gorodische (Lord *et al.*, 1987 ; Rocher, 1998). La présence de dépôts riches en MO a cependant conduit Sahagian *et al.* (1996) à considérer la zone à *Dorsoplanites panderi* comme un épisode de haut niveau marin, indiquant pour le bassin de Moscou une montée du niveau de 15 à 35 m par rapport aux zones d'ammonites qui l'encadrent. Le relief de la plate-forme russe est très faible et on peut supposer qu'une telle montée du niveau marin aura pu conduire à des conditions plus favorables à la préservation de MO, d'une part en permettant une augmentation de la productivité primaire du fait de l'apport de nutriments en provenance des terres nouvellement immergées, d'autre part en favorisant la stratification de la colonne d'eau (Hallam, 1987). Hallam (1985) et Rees *et al.* (2000), sur la base de la répartition de la flore et des sédiments sensibles au climat tels que les évaporites et les dépôts de charbon, placent la plate-forme russe sous un climat chaud tempéré pour le Volgien. De telles conditions climatiques alliées au faible relief de la plate-forme sont, selon Demaison et Moore (1980), favorables à l'instauration d'une stratification de la colonne d'eau. La diminution de la proportion de kaolinite et d'illite dans la partie inférieure de Go 11 est de plus cohérente avec l'hypothèse d'une montée du niveau marin.

Un marqueur intéressant de l'évolution de la tranche d'eau est la présence de foraminifères planctoniques observée par Rocher (1999) dans le niveau *ABS base*, alors que les niveaux sus-jacents qui ont été étudiés en sont dépourvus. La présence de ces foraminifères planctoniques a été interprétée comme marquant l'arrivée d'un courant qui aurait conduit à une augmentation de la productivité planctonique. Cette observation à la base du dépôt de black shales pourrait indiquer une modification de la courantologie sur la plate-forme russe et la mise en place de circulations plus favorables à la préservation de MO. Une telle modification des courants peut avoir eu lieu à la faveur d'une montée du niveau marin. Du fait de l'isolement paléogéographique de la plate-forme en direction du sud marqué depuis le début du Volgien par le caractère endémique des faunes (Hantzpergue *et al.*, 1998), ce courant pourrait être préférentiellement d'origine arctique.

L'analyse isotopique de rostrales de bélemnites montre pour Go 11 des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ légèrement inférieures à celles obtenues au Kimméridgien et au Volgien inférieur (Figure V.1). Une telle diminution peut être liée soit à une augmentation de la température des eaux de surface, soit à un apport d'eau douce. Un réchauffement atmosphérique conduisant à une augmentation de la température des eaux de surface peut être favorable au développement du plancton et pourrait également être à l'origine de l'aridification du climat marquée par les argiles. En revanche, une augmentation des apports d'eau douce semble *a priori* incompatible avec l'évolution des teneurs en Mg et Sr de rostrales de bélemnites qui indique plutôt

une augmentation de la salinité au cours du Volgien (Riboulleau *et al.*, 1998). De plus, des apports d'eau douce dus à des précipitations plus abondantes ne sont pas envisageables du fait de l'évolution du cortège argileux qui montre une diminution de la kaolinite et indique une aridification du climat.

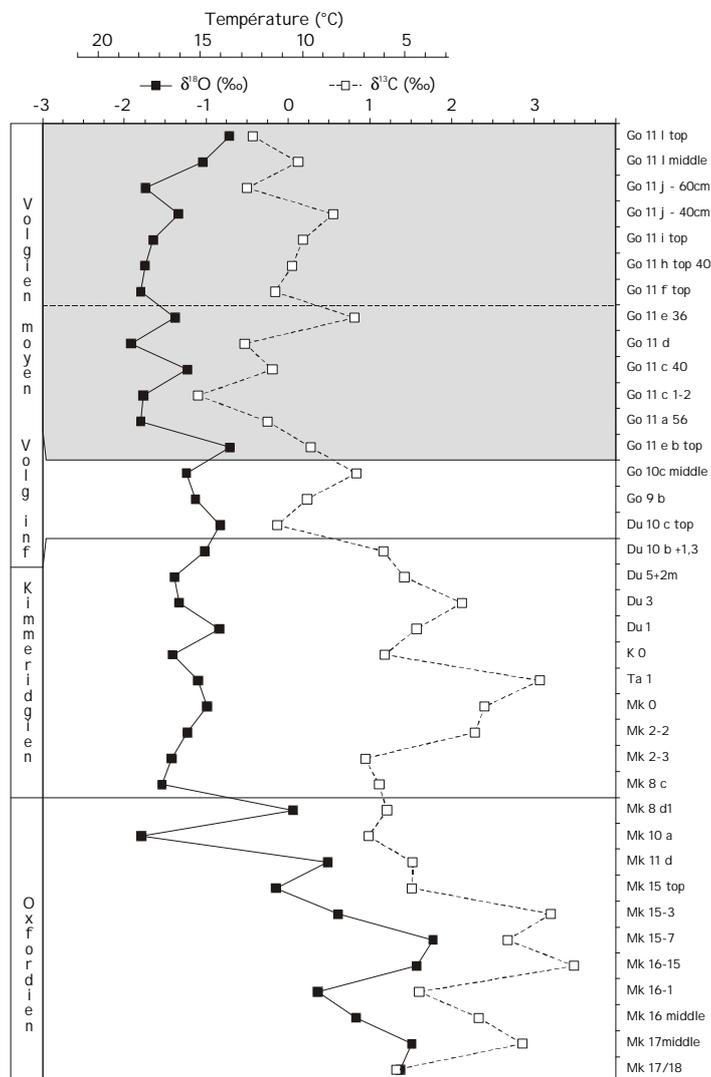


Figure V.1 : Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ sur la plate-forme russe au cours du Malm à partir de l'analyse isotopique de rostrs de bélemnites (d'après Riboulleau *et al.*, 1998 et ce travail).

V.1.2. Paléoenvironnement de dépôt de chaque type de MOA

V.1.2.1. Isotopie

Nous avons vu au Chapitre II que l'on peut mettre en évidence l'existence de 4 groupes de kérogènes au sein des échantillons de Gorodische : Gris (G), Orange pur (Op), Orange hétérogène A et Orange hétérogène B (Oh A et Oh B). Les corrélations positives globalement observées entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et le rapport atomique $\text{S}_{\text{org}}/\text{C}$, similaires aux corrélations obtenues par van Kaam-Peters *et al.* (1998a) sur la

Formation de Kimmeridge Clay, nous ont permis d'émettre l'hypothèse du rôle de l'incorporation de squelettes de carbohydrates par la sulfuration naturelle dans le signal isotopique des kérogènes de Gorodische. L'étude géochimique détaillée et l'analyse isotopique des *n*-alcane libérés par pyrolyse présentées aux Chapitres III et IV nous ont permis de confirmer cette hypothèse. Il apparaît cependant (i) que les corrélations observées ne sont pas aussi bonnes que dans le cas de la Kimmeridge Clay, ce qui indique que cette tendance n'est que globale et que d'autres facteurs jouent sur le signal isotopique de chaque échantillon, (ii) que le groupe Oh B bien que participant à la corrélation d'ensemble entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ et $\text{S}_{\text{org}}/\text{C}$ est caractérisé par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ très faibles pour des valeurs de $\text{S}_{\text{org}}/\text{C}$ moyennes à élevées (voir Figure II.28).

Corrélation des paramètres globaux

Les différents facteurs susceptibles d'influer sur la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ sont nombreux et potentiellement différents pour chaque échantillon, de ce fait il semble inutile de chercher une explication pour chaque échantillon qui sort de la corrélation. La première raison d'une mauvaise corrélation des paramètres géochimiques globaux peut être liée à la précision des mesures, en particulier pour l'analyse élémentaire. Il est en effet connu que l'analyse élémentaire n'est pas précise pour les kérogènes contenant une certaine proportion de minéraux (Durand et Monin, 1980). Ceci peut alors expliquer que ponctuellement certains échantillons sortent de la corrélation. Les autres facteurs sont liés à la variation intrinsèque du signal isotopique. Bien que réfutés pour expliquer en totalité les variations du signal isotopique pour l'ensemble de la série, les facteurs évoqués au Chapitre II (variations de température de l'eau de surface, enfouissement–recyclage de C léger, productivité planctonique–vitesse de croissance, variations taxonomiques du plancton) sont susceptibles d'avoir influé sur le signal isotopique de chaque échantillon. Les phénomènes de réoxydation de la MO peuvent également avoir joué un rôle en modifiant la proportion de lipides, carbohydrates et protéines préservés au sein du kérogène. Ainsi le kérogène *a+0,30* est aliphatique et enrichi en soufre mais appauvri en isotope lourd, ce qui peut indiquer que les molécules isotopiquement lourdes (carbohydrates soufrés, protéines encapsulées) probablement préservées dans le proto-kérogène au cours de la diagenèse précoce, ont été par la suite dégradées lors d'un retour à des conditions plus oxygénées (voir § V.1.2.2).

Groupe Orange hétérogène B

Au vu des facteurs qui influent sur la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ des échantillons de Gorodische, deux hypothèses peuvent expliquer les faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$ des échantillons du groupe Oh B : soit les organismes sources de la MO sont, à la base, isotopiquement plus légers que ceux des autres kérogènes, soit ces kérogènes sont principalement composés de lipides et ne contiennent que très peu de carbohydrates et/ou protéines.

L'appauvrissement isotopique des organismes sources des kérogènes du groupe Oh B peut être liée à une modification taxonomique du plancton ou à une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau du bassin. Les analyses isotopiques sur rostre de bélemnite tendent à indiquer que la composition isotopique du bassin est restée relativement stable, si ce n'est, peut être, dans le niveau *c* où l'on observe une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ assez faible (Figure V.1). Au vu de la répartition sur l'ensemble de la coupe des échantillons du groupe Oh B et de leur similitude en palynologie avec les autres échantillons dominés par la MOA orange hétérogène, un changement radical des organismes sources de la MO apparaît également peu plausible. Il faudrait cependant une analyse géochimique détaillée pour le confirmer.

L'augmentation de la proportion de lipides dans les kérogènes du groupe Oh B pourrait être due à une augmentation de la proportion d'algaénanes dans ces kérogènes. L'observation en MET du kérogène *j base* montre cependant qu'il ne présente pas d'ultralaminas en proportion supérieure à celle des autres échantillons dominés par la MOA orange hétérogène. De plus les kérogènes du groupe Oh B sont relativement enrichis en soufre ($0,030 < S_{\text{org}}/C < 0,052$), ce qui implique que les lipides qu'ils contiennent soient soufrés. Gelin *et al.* (1998) ont cependant montré que la sulfuration des algaénanes est virtuellement impossible, ce qui confirme que la proportion d'algaénanes n'est pas plus élevée dans les échantillons du groupe Oh B. Un phénomène d'oxydation tardive des carbohydrates et protéines similaire à celle évoquée pour le niveau *a+0,30* (voir plus loin) pourrait peut-être expliquer une présence dominante de lipides dans ces kérogènes.

Actuellement nous avons peu d'arguments en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse. Une analyse géochimique détaillée de l'un de ces kérogènes couplée à une analyse isotopique des *n*-alcanes similaire à celle effectuée pour *aBS base*, *aBS top* et *f top*, permettra d'avoir une réponse. Quelle que soit la cause du décalage isotopique du groupe Oh B, il semble cependant que les conditions de dépôt et de préservation de la MO dans les deux sous-groupes de la MOA orange hétérogène sont identiques. La discussion du paléoenvironnement de dépôt peut donc se limiter aux trois types visuels de MOA.

V.1.2.2. MOA grise

L'analyse géochimique détaillée de l'échantillon *aBS base* présentée dans le Chapitre IV a permis de mettre en évidence la nature et les processus de formation de la MOA grise. Celle-ci est dominante dans les échantillons à plus faible teneur en COT. Elle apparaît de ce fait comme principalement représentative des conditions de sédimentation que l'on peut qualifier de "normales". Les échantillons dominés par la MOA grise sont de deux types :

- principalement des niveaux marneux (*a+0,08*, *a+0,30*, tous les sous-niveaux dénommés "top" de *a* à *e*, ainsi que le niveau *h top*)
- quelques black shales de la partie inférieure de Go 11: *b base*, *d base* et *e base*.

Ces échantillons présentent cependant des caractéristiques géochimiques globales assez proches (COT, IH, analyse élémentaire et $\delta^{13}\text{C}$, voir Chapitre II) ; de ce fait, les conclusions obtenues sur le kérogène de *aBS base* peuvent être étendues à l'ensemble des ces échantillons.

Nous avons mis en évidence au Chapitre IV que la MOA grise est principalement d'origine phytoplanctonique. Elle se forme par le processus de dégradation-recondensation, ce qui lui confère un caractère aromatique, ainsi que par incorporation oxydative de lipides. Le premier processus atteste d'une importante dégradation de la MO, sous des conditions qui peuvent être oxygénées ou anoxiques, et dont seule une faible proportion aura échappé à la reminéralisation. Le processus d'incorporation oxydative, quant à lui, atteste préférentiellement d'une diagenèse de la MO sous des conditions oxygénées. La présence de matériel sélectivement préservé (algaenanes) dans le kérogène de *aBS base* est également cohérente avec une diagenèse sous des conditions oxygénées. En effet, sous de telles conditions le matériel résistant, même peu abondant par rapport à la production primaire, est concentré dans le sédiment. Les processus de préservation de la MO mis en évidence convergent donc pour indiquer des conditions de diagenèse précoce principalement oxygénées. Une faible contribution de MO terrestre, ou MO détritique, est de plus attestée par les observations palynologiques.

Les échantillons dominés par la MOA grise présentent une corrélation positive entre COT/COT_{OR} et IH (voir § II.2.1.2 et Figure V.2). D'après Vetö *et al.* (1994) et Lückge *et al.* (1999) ceci indique que la sulfato-réduction a également joué un rôle dans la dégradation de cette MO. La présence de pyrite dans ces niveaux atteste par ailleurs de la dégradation anoxique de la MO. Une meilleure corrélation est cependant notée, pour ces échantillons, entre COT et IH qu'entre COT/COT_{OR} et IH

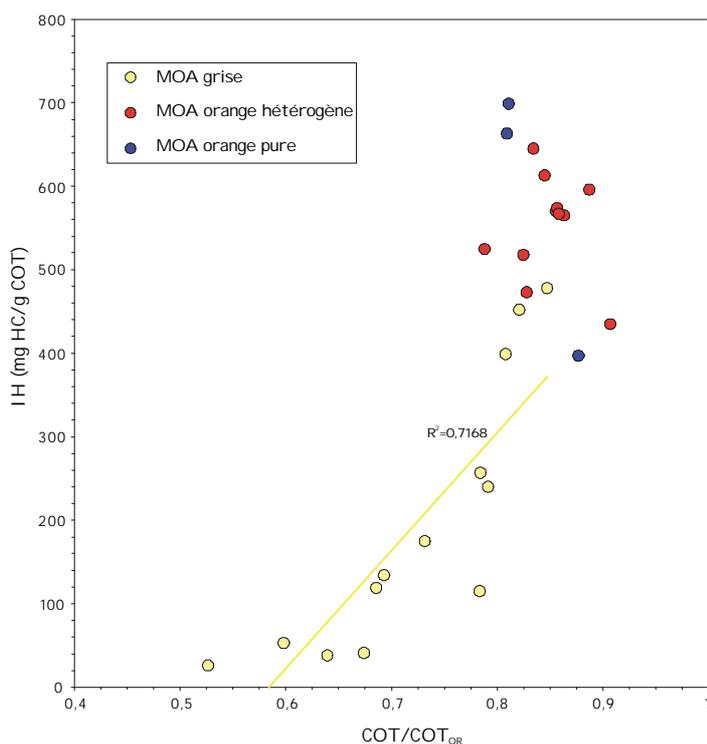


Figure V.2 : Relation entre IH et COT/COT_{OR} en fonction du type de MOA dominant dans les échantillons. En jaune : droite de corrélation linéaire pour les échantillons dominés par la MOA grise.

($r^2=0,95$ contre $0,72$) ce qui d'après Vetö *et al.* (1994) indique le rôle prédominant de l'oxydation aérobie sur la dégradation de la MO et/ou une fuite importante de H_2S hors du sédiment du fait, par exemple, de la bioturbation.

Toutes ces données concordent pour indiquer que les niveaux dominés par la MOA grise se sont formés sous des conditions relativement oxygénées, avec une intense activité oxydante de la MO, tant dans la colonne d'eau que dans le sédiment de surface, en accord avec les valeurs globalement faibles de COT (<5 %) et d'IH (< 300 mg HC/g COT) présentés par ces niveaux. En se basant sur les critères lithologiques et la teneur en COT, une différence peut cependant être faite, en terme de conditions de dépôt entre les niveaux marno-argileux et les black shales.

Niveaux marno-argileux

Les données paléocéologiques sur la coupe de Gorodische sont peu nombreuses mais viennent compléter et globalement confirmer les conclusions obtenues par la géochimie, à savoir que les niveaux marno-argileux se sont déposés sous des conditions relativement oxygénées :

- Zakharov (communication personnelle) observe globalement dans les niveaux marno-argileux, une macrofaune benthique relativement variée (bivalves, scaphopodes, brachiopodes) dominée par les bivalves suspensivores (Figure V.3),
- Rocher (1999) a étudié les petits foraminifères (50-100 μm) dans cinq échantillons du bas de Go 11. Les niveaux marno-argileux *aBS base* et *a top* montrent une abondance et une diversité élevées indiquant des conditions de vie favorables (Figure V.4).

Malgré le manque d'étude paléocéologique complète, nous pouvons supposer que ces niveaux sont proches de l'environnement aérobie défini par Oschmann (1988, 1990) pour la Formation de Kimmeridge Clay (voir Figure V.5). Les conditions de dépôt de ces niveaux, que l'on peut considérer comme "normales", sont schématisées sur la Figure V.6. Il est possible qu'il y ait eu des épisodes d'anoxie à dysoxie lors de leur dépôt, en accord avec les valeurs de COT élevées par rapport aux roches sédimentaires moyennes (0,7 à 5%), mais ces épisodes étaient de durée et/ou d'intensité faible.

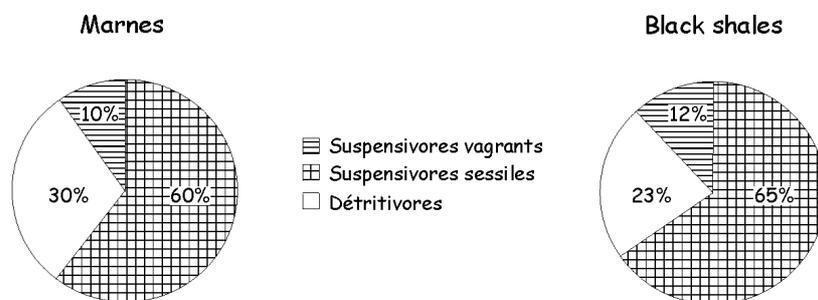


Figure V.3 : Composition moyenne de la faune de bivalves dans le niveau Go 11 dans les niveaux marneux et dans les black shales dominés par la MOA grise et par la MOA orange hétérogène (d'après V. Zakharov, communication personnelle).

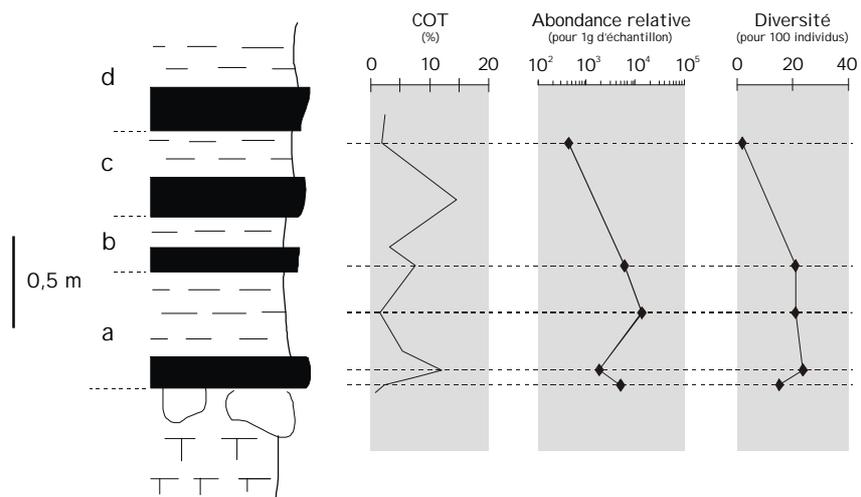


Figure V.4 : Abondance et diversité des petits foraminifères étudiés par Rocher (1999) dans le bas du niveau Go 11.

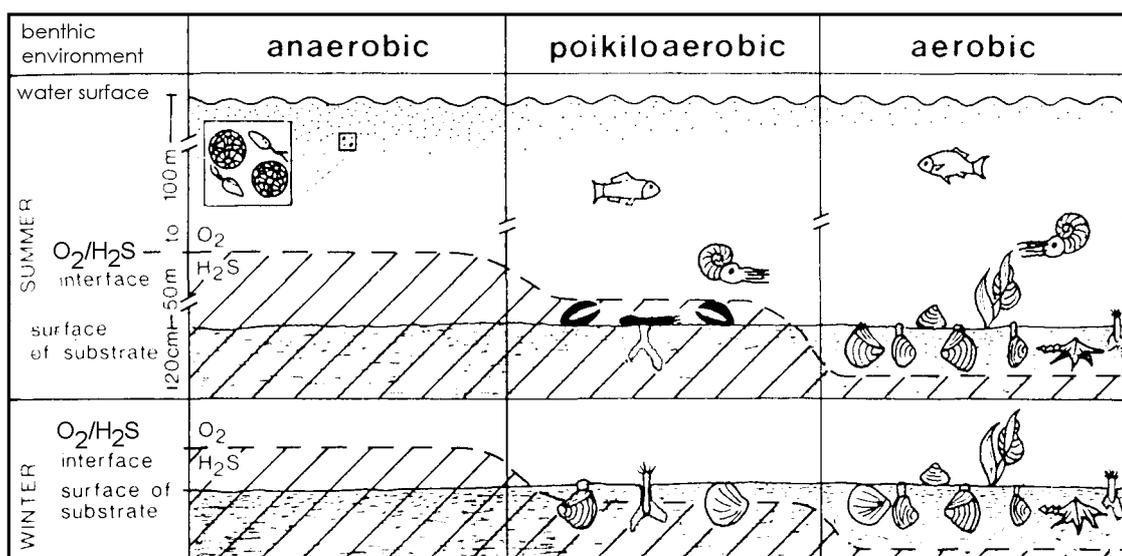


Figure V.5 : Classification des environnements de plate-forme en fonction de l'oxygénation des eaux de fond de Oschmann (1990).

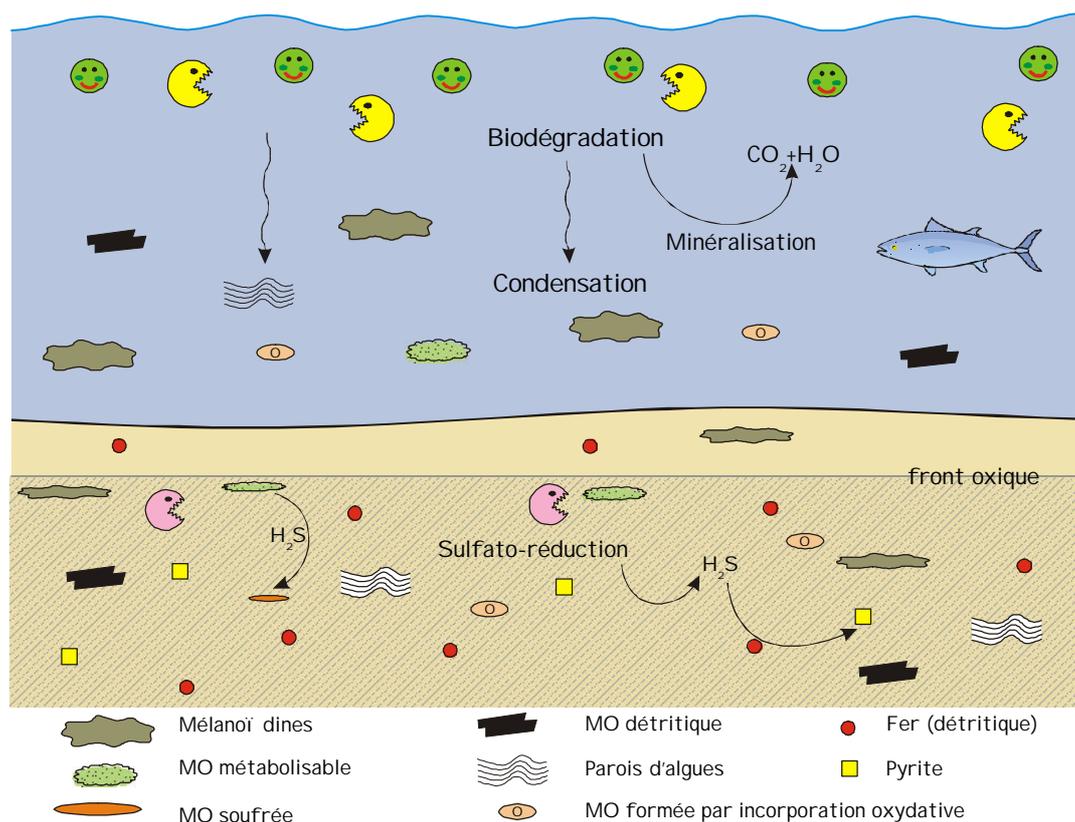


Figure V.6 : Paléoenvironnement de dépôt des niveaux dominés par la MOA grise.

Black shales

Les échantillons des black shales dominés par la MOA grise, *b base*, *d base* et *e base* prélevés en 1995 présentent des valeurs de COT et d'IH assez faibles, parfois inférieures à celles des niveaux marneux qui les encadrent. Leurs équivalents récoltés en 1999 présentent cependant systématiquement des valeurs de COT et d'IH supérieures, plus en accord avec la dénomination "black shale" et avec le caractère plus massif de ces niveaux par rapport aux marnes qui les encadrent (Voir Figure II.1). Ces niveaux se sont certainement formés sous des conditions plus favorables à la préservation de matière organique et probablement moins oxygénées (voir § suivant). La domination de la MOA grise dans ces échantillons et les valeurs variables de COT et d'IH peuvent cependant indiquer une certaine hétérogénéité de la MO due à des processus de réoxydation lors de retours à des conditions plus oxygénées dans le sédiment. On note de plus, que les black shales des niveaux *b* et *d* sont peu épais, ce qui favorise la pénétration de l'oxygène dans ces niveaux, tant par bioturbation que par diffusion.

Une illustration de cette réoxydation de la MO est donnée dans le niveau *a+0,30*. Le kérogène de *a+0,30*, bien que dominé par la MOA grise est assez aliphatique et enrichi en soufre ($H/C=1,36$ et $S_{org}/C=0,036$), de plus une assez grande proportion de MOA orangée (15%) est notée dans le kérogène.

Observé en lame mince, le niveau $a+0,30$ apparaît particulièrement intéressant car on peut y observer, à partir d'un fond enrichi en lentilles de MO orangée —probablement aliphatique et soufrée—, plusieurs générations de bioturbations qui s'appauvrissent en MO (voir Planche II-2 a). Ceci indique que le niveau $a+0,30$ s'est formé sous des conditions anoxiques et propices à la préservation de MO alors que les différentes générations de bioturbations révèlent la remobilisation du sédiment au fur et à mesure que les conditions d'oxygénation des eaux de fond se sont améliorées. Il apparaît donc que $a+0,30$ s'est formé sous des conditions de dépôt de MOA orangée, décrites ci-dessous, mais la MOA grise abondante atteste de la remobilisation du sédiment et de l'oxydation de la MO lors de la réoxygénation des eaux de fond. Une oxydation semblable de la MO après son dépôt est supposée pour les black shales *b base*, *d base* et *e base*.

V.1.2.3. MOA orange hétérogène

Sur la base des principaux paramètres géochimiques (COT, IH, H/C, S_{org}/C), les échantillons dominés par la MOA orange hétérogène forment un groupe assez uniforme. Les conclusions obtenues sur le kérogène de *aBS top* peuvent donc être étendues à l'ensemble de ces échantillons, à savoir:

- le black shale du niveau *a* (*aBS middle* et *aBS top*) et *c base* pour la partie inférieure de Go 11,
- la majorité des niveaux étudiés de la partie supérieure de Go 11 : *g base*, *g top*, *h base*, *i base*, *i top*, *j base*, *k base* et *l base*.

Les processus de préservation de la MOA orange hétérogène mis en évidence par l'étude du kérogène de *aBS top* attestent de conditions de dépôt variant de peu oxygénées à anoxiques (Tableau V-2). Tout comme dans le cas de la MOA grise, la préservation sélective et l'incorporation oxydative indiquent un certain taux de dégradation et de diagenèse de la MO sous des conditions oxiques. Le rôle important de la sulfuration naturelle indique cependant une forte dégradation sous des conditions anoxiques ayant conduit à une importante libération de H_2S dans le milieu. Une partie de ce H_2S a été piégée dans le sédiment sous forme de pyrite, cependant, contrairement à la MOA grise, une partie importante de ce H_2S (env. 50 à 80% du H_2S piégé dans le sédiment) a été piégée dans la MO. La Figure V.7 montre que la limite entre MOA grise et MOA orange hétérogène apparaît au moment où $S_{org} > S_{pyr}$. Ceci indique que la MOA orangée apparaît lorsque la quantité de H_2S produit par sulfato-réduction excède nettement la capacité de piégeage du sédiment par le fer détritique.

Les plus forts taux de dégradation anoxique observés pour les échantillons dominés par la MOA orange hétérogène (et donc la plus forte production de H_2S) sont liés une dysoxie plus intense et/ou des périodes d'anoxie plus longues que lors du dépôt de la MOA grise. En accord avec l'observation des plates-formes actuelles (voir Tyson et Pearson, 1991) et celle des sédiments de plates-formes anciennes (Oschmann, 1988, 1990), l'anoxie sur la plate-forme russe a certainement été "dynamique". Au lieu d'être

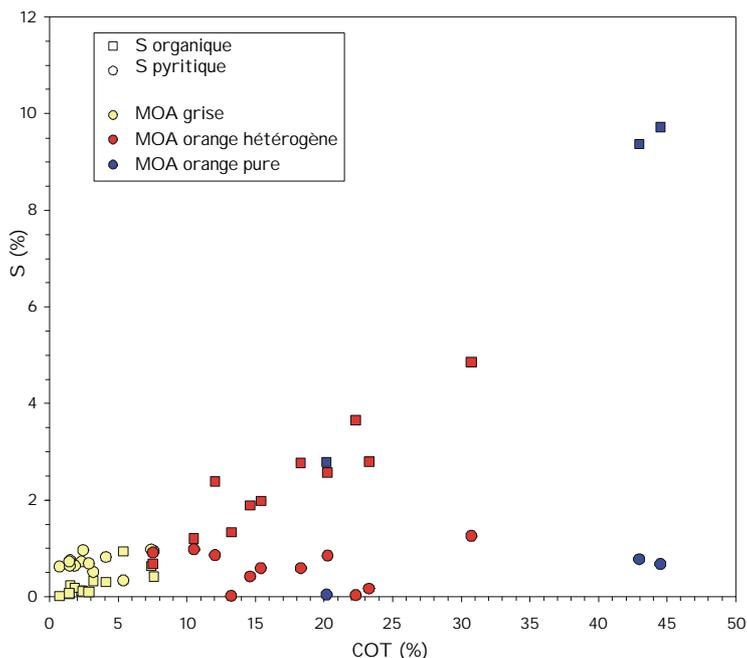


Figure V.7 : Pourcentage de S organique et pyritique dans la roche totale en fonction du COT et du type de MOA dominant dans les échantillons.

permanente comme dans le cas de la Mer Noire, l'anoxie était saisonnière, une stratification de la tranche d'eau s'installant probablement l'été à la faveur du réchauffement de la tranche d'eau supérieure et d'une intensification de la productivité phytoplanctonique (Oschmann, 1988, 1990). L'existence de périodes de relativement bonne oxygénation des eaux de fond au cours du dépôt des black shales est attestée par les petits foraminifères étudiés par Rocher (1999) dans les niveaux *aBS top* et *b base*, qui montrent une abondance et une diversité élevées qui semblent indiquer des conditions d'oxygénation favorables (Figure V.4). La macrofaune benthique est peu différente de celle des niveaux marno-argileux et est dominée par les bivalves suspensivores (Zakharov, communication personnelle). Une légère diminution de la proportion de détritivores est cependant notée, en accord avec l'existence de conditions plus faiblement oxygénées dans le sédiment (Figure V.3). La macrofaune benthique est, de plus, principalement concentrée selon des plans, ce qui confirme le caractère épisodique de son développement. Dans la classification de Oschmann (1990) on peut placer les niveaux de black shale dans le faciès poikiloaérobie (du grec *ποικιλος* = variable, Figure V.5) qui selon l'auteur correspond à un milieu où l'anoxie des eaux de fond dure jusqu'à trois mois. On peut supposer que ce qui différencie les black shales dominés par la MOA grise (*b base*, *d base* et *e base*) de ceux dominés par la MOA orange hétérogène est une saison oxygénée plus longue au cours de laquelle la MO du sédiment aura été plus facilement réoxydée.

Les conditions de dépôt des niveaux dominés par la MOA orange hétérogène sont résumées sur la Figure V.8.

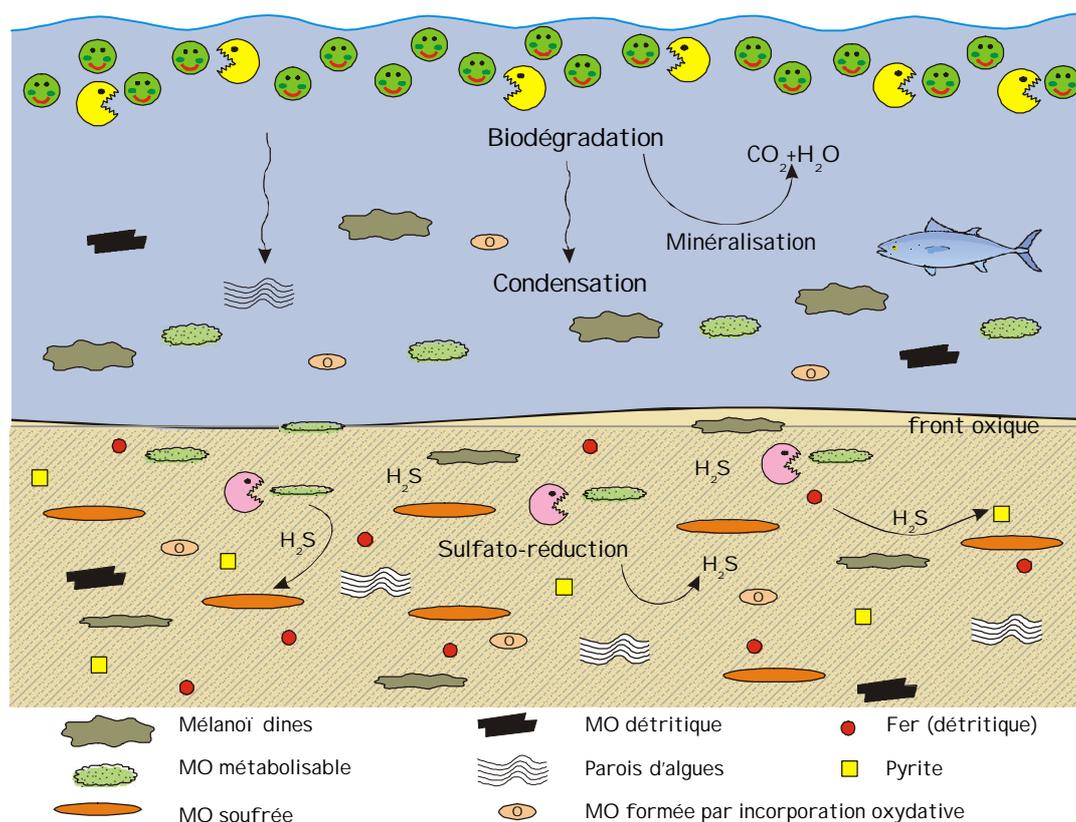


Figure V.8 : Paléoenvironnement de dépôt des niveaux dominés par la MOA orange hétérogène.

V.1.2.4. MOA orange pure

Comme rappelé dans le tableau V-2, le processus de préservation très largement dominant dans la MOA orange pure de *f top* est la sulfuration naturelle. La MOA orange pure n'est dominante que dans trois échantillons: *f base*, *f top* et *l middle*. Les deux premiers sont caractérisés par de très fortes valeurs de COT et de forts rapports atomiques H/C. Comme discuté précédemment (voir Chapitre II), le niveau *l middle* a subi une altération superficielle, ce qui a probablement diminué la teneur en carbone organique ainsi que l'IH de la roche. Cependant l'observation en lame mince ainsi que les fortes valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{ker}}$, indiquent que les modes de dépôt et de préservation de la MO ont été très certainement similaires dans ces trois niveaux. Bien qu'aucune analyse élémentaire n'ait été effectuée sur le niveau laminé de la mine de Kashpir, en se basant sur l'aspect de la MO observée en lame mince, il semble que ce niveau soit également dominé par la MOA orange pure.

Les conditions de dépôt de ces niveaux sont considérées comme étant le paroxysme des conditions de dépôt des niveaux dominés par la MOA orange hétérogène exposées ci-dessus. La très forte proportion de MO dans ces niveaux (COT > 40 % soit MO > 70 % en volume) indique un très fort taux de sédimentation organique, et donc très certainement une très forte productivité primaire. Cette forte

productivité primaire aura induit une très forte consommation d'oxygène et donc une anoxie sévère des eaux de fond, en accord avec la quasi absence de bioturbations et l'absence de faune benthique dans ces niveaux. La très forte productivité primaire induit une très forte exportation de MO métabolisable dans la zone anoxique et donc un très fort taux de sulfato-réduction. La présence de H_2S , en quantité très largement supérieure à la capacité de piégeage par le fer du sédiment, et de MO réactive en grande quantité conduit à la sulfuration massive de la MO. La présence de coquilles d'organismes nectoniques telles que des coquilles d'ammonites et des rostres de bélemnites confirment la bonne oxygénation des eaux de surface, en accord avec l'absence de marqueurs de Chlorobiacées dans les produits de pyrolyse (voir Chapitre IV). Dans la classification de Oschmann (1990) ces niveaux appartiennent nettement au faciès anaérobie (Figure V.5).

Un schéma représentatif des conditions de dépôt de ces niveaux est présenté sur la Figure V.9. La MO détritique constituant un fond continu est présente mais en accord avec les résultats géochimiques et les observations microscopiques ne contribue que très faiblement à la MO du sédiment. La synthèse des résultats obtenus en fonction des variations de l'IH et du COT est présentée sur la Figure V.10.

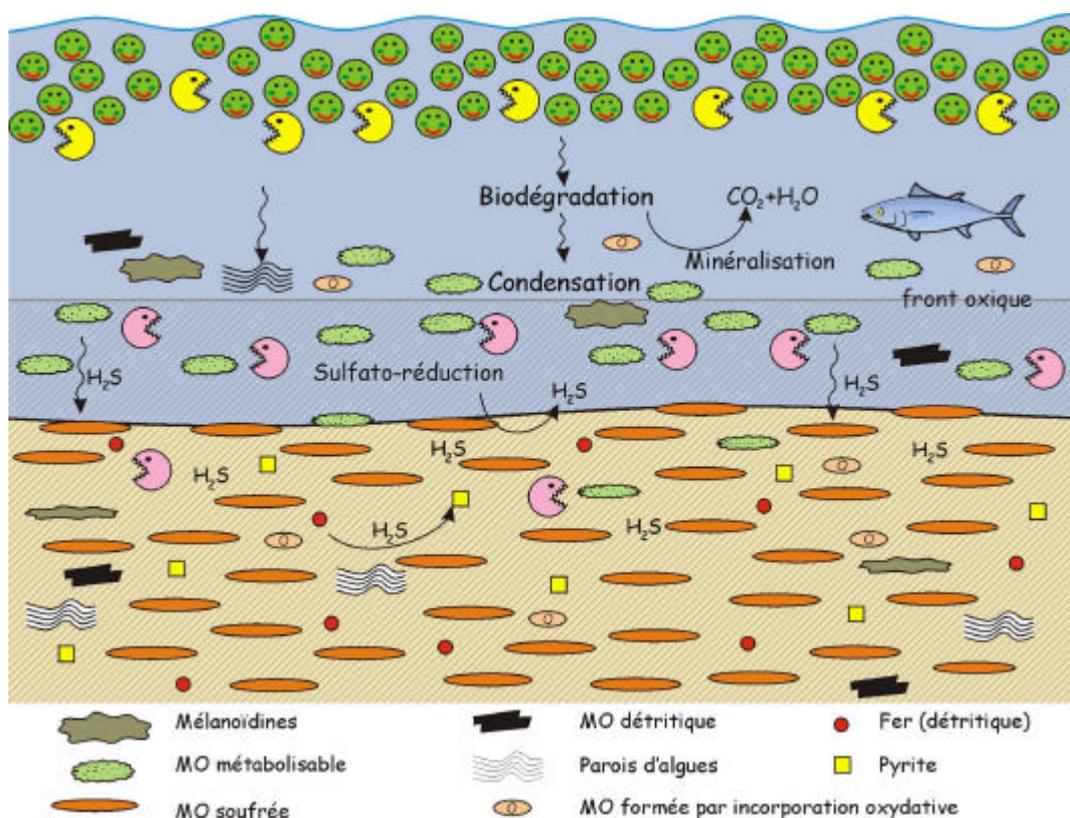


Figure V.9 : Paléoenvironnement de dépôt des niveaux dominés par la MOA orange pure.

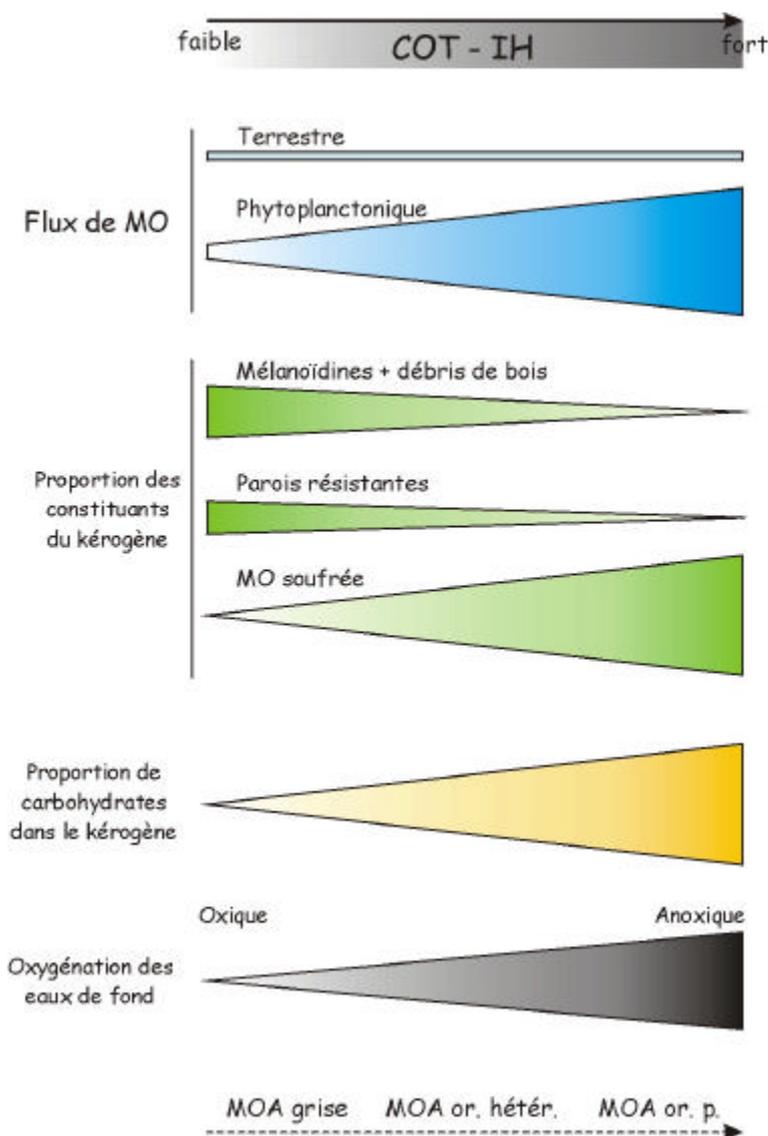


Figure V.10 : Variation du flux de MO, de la composition du kérogène, de la proportion de carbohydrates et de l'anoxie des eaux de fond en fonction des paramètres IH-COT des échantillons.

V.1.3. Evolution du bassin

De cette discussion sur les conditions de dépôt de chaque type de MOA, il apparaît nettement que les paramètres géochimiques globaux, COT et IH, des échantillons de Gorodische sont directement liés aux processus de préservation de la MO. Ceux-ci dépendent quant à eux du degré d'oxygénation des eaux de fond. De ce fait la courbe de variation du COT le long de la coupe de Gorodische peut servir de base pour l'établissement d'une courbe de variation de l'oxygénation moyenne des eaux de fond. Une telle courbe, basée sur les deux courbes de variation du COT, la courbe établie en 1999 étant susceptible de marquer plus finement les variations, est proposée sur la Figure V.11.

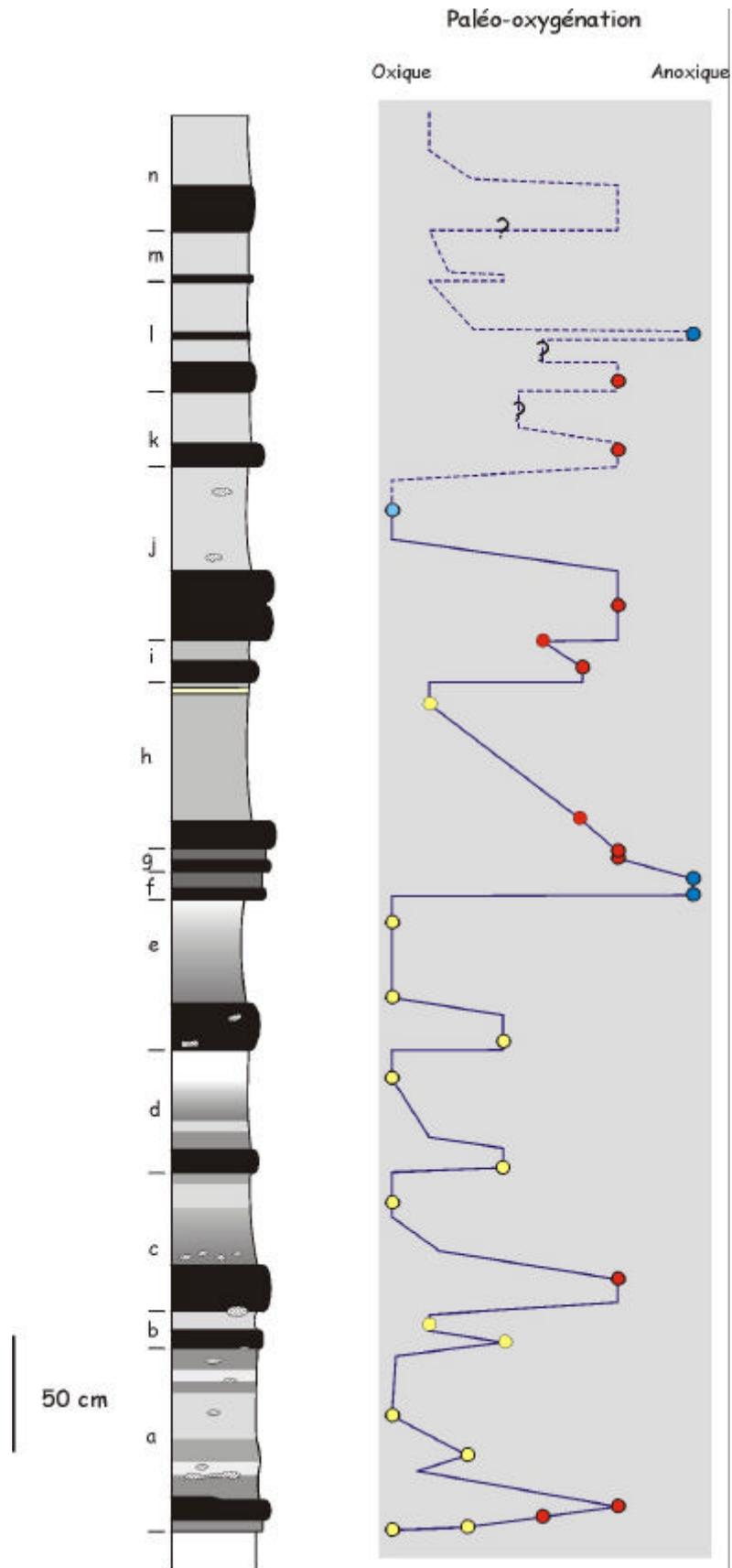


Figure V.11 : Reconstruction de l'évolution de l'oxygénation des eaux de fond lors du dépôt du niveau Go 11.

La courbe de variation de la paléo-oxygénation (Figure V.11) peut être divisée en trois parties. La première des niveaux *a* à *e* montre des conditions globalement bien oxygénées avec deux épisodes d'anoxie plus marquée dans les niveaux *a* et *c*. La seconde partie s'étend du niveau *f* au niveau *j*. Elle débute par un épisode d'anoxie très intense dont la mise en place paraît soudaine. Le retour aux conditions oxygénées est en revanche très progressif au cours du dépôt des niveaux *g* et *h*. Les niveaux *i* et *j* se déposent à nouveau sous des conditions d'anoxie assez intense. Le retour aux conditions de bonne oxygénation se fait certainement progressivement au cours du dépôt du niveau *j top*. Ce n'est cependant qu'une supposition car nous n'avons qu'une analyse dans ce niveau. Celui-ci ayant de plus subi une altération météorique, il est possible que la valeur de COT mesurée ne soit pas représentative. La troisième partie de la courbe, des niveaux *k* à *n* n'est qu'une estimation. Elle n'est en effet établie qu'à partir de quelques mesures effectuées en 1995 et des variations lithologiques. Ces niveaux ayant, de plus, subi l'altération météorique, les valeurs de COT mesurées ne reflètent pas précisément les conditions d'oxygénation. La courbe ainsi obtenue présente des valeurs absolues peu certaines ; les variations de la courbe sont néanmoins significatives. Dans cette troisième partie, la courbe débute par des épisodes relativement peu oxygénées dans les niveaux *k* et *l*. Le niveau *l* connaît d'ailleurs un épisode d'anoxie très sévère mais très bref, correspondant au dépôt du niveau *l middle*. Il semblerait que les conditions d'oxygénation s'améliorent à la fin du niveau *l* et pendant le dépôt du niveau *m*. Elles pourraient être à nouveau anoxiques lors du dépôt du niveau *n*.

Cette courbe, en accord avec la lithologie montre clairement que les conditions d'oxygénation des eaux de fond de Gorodische ont varié de façon relativement cyclique. On note cependant, qu'en plus de la cyclicité élémentaire black shale/argiles, une cyclicité d'ordre supérieure peut être mise en évidence. Celle-ci permet de découper la série en deux voire trois cycles d'ordre supérieur qui correspondent à peu près aux trois parties décrites ci-dessus. Ces différents ordres de cyclicité rappellent les variations climatiques liées aux paramètres orbitaux observées dans de nombreuses séries (voir Fischer, 1986) et conduisent à envisager une origine climatique pour ces variations d'oxygénation. Aucun autre argument ne peut cependant actuellement venir appuyer cette proposition car, comme observé au Chapitre II, les indices sédimentologiques ne sont pas systématiques : on ne note pas de corrélation entre COT et teneur en carbonates ou silicates, ce qui ne permet pas de relier le signal organique à un autre paramètre sédimentologique connu pour être lié au climat (productivité du plancton calcaire ou siliceux, apports détritiques...). De plus, contrairement à Ramdani (1996) qui observe une augmentation de la proportion de kaolinite en parallèle à celle du COT au sein de cycles élémentaires de la Kimmeridge Clay, nous ne voyons pas de modification claire du signal argileux au sein des alternances black shale/argiles.

Une caractéristique de la dynamique de l'anoxie-productivité primaire dans le bassin est qu'elle semble se mettre en place d'autant plus brutalement qu'elle est sévère. Ainsi, l'anoxie des niveaux *c*, *f-g* et *i-j* est intense et se met en place très soudainement : en quelques centimètres le sédiment passe d'un COT faible (2-3%) à de très fortes valeurs, supérieures à 20% (voir Figure II.1). Pour expliquer un tel

changement des conditions d'oxygénation des eaux de fond, on peut envisager un effet de seuil climatique où soudainement les conditions basculent pour passer, en très peu de temps de conditions "normales" à des conditions plus favorables au développement du plancton tel que des températures plus élevées et/ou un plus grand apport de nutriments. Le retour aux conditions "normales" semble se faire en revanche beaucoup plus lentement. Ce type de comportement rappelle les cycles glaciaire-interglaciaire que l'on observe actuellement, où l'entrée en période interglaciaire, est rapide alors que l'entrée en période glaciaire est très lente. Le parallèle est d'autant plus intéressant que la période interglaciaire est globalement plus chaude et plus humide et donc, dans une optique de dépôt et préservation de MO, *a priori* plus propice au développement du plancton. Jusqu'à récemment, l'existence de calottes glaciaires, même saisonnières, n'était pas envisagée pour le Mésozoï que (voir Bowen, 1991). Des dépôts d'origine glaciaire ont cependant été recensés au Volgien-Ryazanien dans l'Arctique canadien, en Alaska, au Spitzberg et en ex-URSS (Frakes et Francis, 1988). par ailleurs, des variations climatiques rapides au cours du Mésozoï que sont de plus en plus reconnues (par exemple Allen, 1998). Le rôle des glaciers de haute latitude sur ces variations climatiques n'est cependant pas encore connu.

Comme discuté au Chapitre II, les résultats obtenus sur la coupe de Gorodische peuvent être étendus à la région moyenne de la Volga. Les courbes de variation du COT le long de la coupe et de la mine de Kashpir —le niveau laminé mis à part— doivent donc certainement refléter les variations d'oxygénation des eaux de fond. Malgré le manque de corrélation des différentes coupes, on note que c'est un même processus cyclique, et donc encore une fois probablement d'origine climatique, qui a dirigé le dépôt de MO sur l'ensemble du bassin.

V.2. Comparaison avec la Formation de Kimmeridge Clay

La Formation de Kimmeridge Clay est une formation argilo-détritique enrichie en MO qui, prise au sens large, s'est déposée entre le Jurassique supérieur et le début du Crétacé dans les bassins du domaine nord-ouest européen : Manche, Grande-Bretagne, Paléo-Atlantique Nord et Mer du Nord où elle constitue la roche mère des champs pétroliers (voir Wignall, 1994, Figure V.12). Les formations offshore de la Kimmeridge Clay ont été relativement peu étudiées de par leur faible accessibilité, en revanche les formations affleurantes de Grande Bretagne (bassins de Wessex et de Cleveland) ont été très étudiées (par exemple Farrimond *et al.*, 1984 ; Herbin *et al.*, 1991 ; Huc *et al.*, 1992 ; Herbin et Geysant, 1993 ; Lallier-Vergès *et al.*, 1993b, 1995 ; Boussafir *et al.*, 1995 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1997, 1998a). La Formation de Kimmeridge Clay a été citée plusieurs fois au cours de ce travail et il a pu apparaître que sur de nombreux points, elle présente des similitudes avec la formation riche en MO du Volgien moyen de la plate-forme russe. La comparaison de ces deux formations permet en particulier de discuter de

l'application des modèles de sédimentologie de la MO proposé pour la Kimmeridge Clay, à la formation du Volgien moyen de la plate-forme russe.

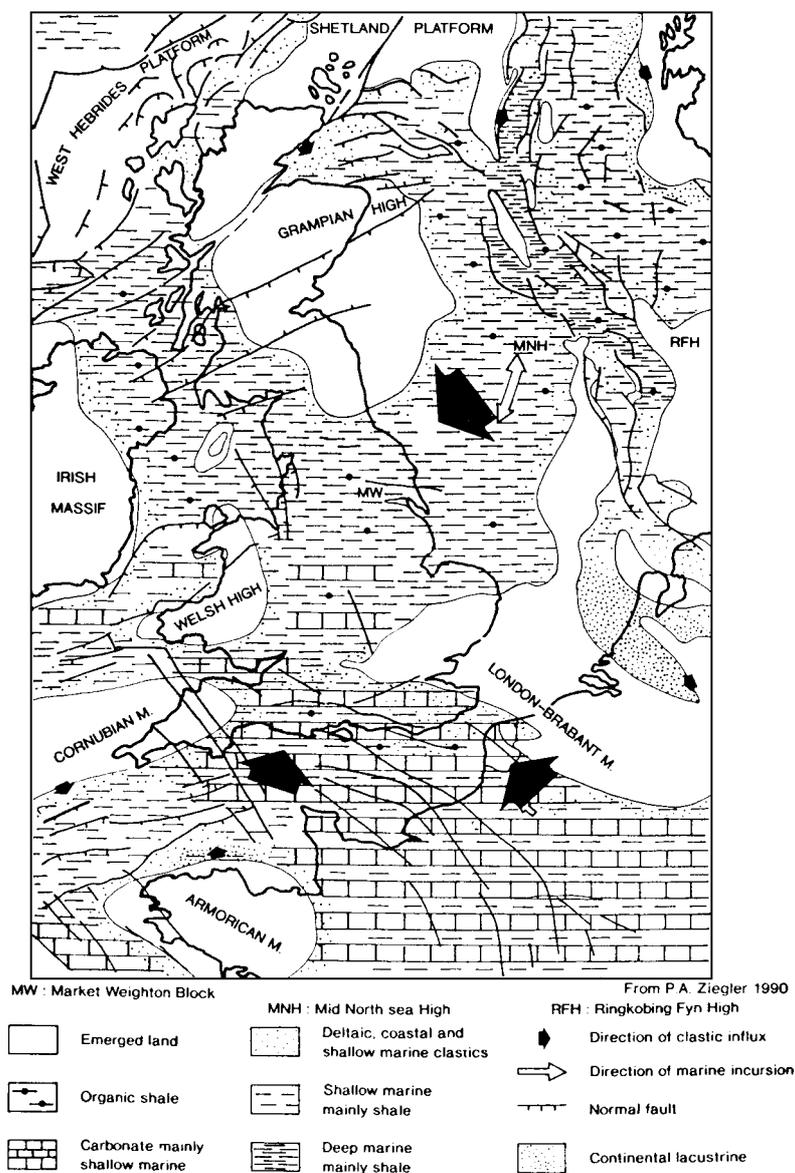


Figure V.12 : Carte de localisation des dépôts de la Formation de Kimmeridge Clay (d'après Herbin et al., 1995)

V.2.1. Contexte sédimentaire

La Formation de Kimmeridge Clay de Grande Bretagne, sur laquelle est basée cette comparaison, s'est déposée du Kimméridgien au milieu du Tithonien moyen (zone à *Pavlovia pallasoides*) ; l'enrichissement en MO n'apparaît cependant qu'au sommet de la zone à *Aulacostephanus mutabilis* (Cox et Gallois, 1981 ; Herbin *et al.*, 1991 ; voir Figure V.13). Dans les autres bassins concernés par ces dépôts, les faciès enrichis en MO sont parfois décalés par rapport à la Grande Bretagne (voir figure V.14). L'épaisseur de la Kimmeridge Clay varie de 300 à 500 m dans le Dorset à 100-200 m dans le Yorkshire (Cox et Gallois, 1981 ; Herbin *et al.*, 1991). L'extension dans le temps du dépôt enrichi en MO, estimée à 6,5 Ma (Herbin *et al.*, 1991), est très supérieure à celle de la formation du Volgien moyen de la plate-forme russe qui ne s'est déposée que le temps d'une sous-zone d'ammonite (durée approximative 0,5 Ma). Herbin et Geysant (1993) ont reconnu l'existence de 5 époques préférentielles de préservation de MO au sein de la Kimmeridge Clay, appelées "ceintures organiques" (voir figure V.13). Hantzpergue *et al.* (1998) ont cependant montré que, d'après les corrélations possibles entre les deux domaines, il n'y a aucune simultanéité dans le dépôt de ces "ceintures organiques" de la Kimmeridge Clay et celui des formations riches en MO de la plate-forme russe (Figure V.13).

Le contexte de dépôt des deux formations apparaît relativement proche : la plate-forme russe était une vaste bassin épicontinental à faible relief dont la partie Volga-Petchora pourrait avoir été très légèrement subsidente du fait d'une phase de rifting jurassique (voir référence dans Vishnevskaya *et al.*, 1999). La Kimmeridge Clay s'est également déposée dans un contexte de plate-forme, cependant les principaux dépôts se trouvent dans des rifts (Bassins du Wessex et de Cleaveland, Mer du Nord) donnant aux bassins une morphologie en sillon certainement plus propice au développement de l'anoxie des eaux de fond (Demaison et Moore, 1980 ; Wignall et Hallam, 1991). Hantzpergue *et al.* (1998) proposent que le milieu de dépôt sur la plate-forme russe était légèrement moins profond que pour la Kimmeridge Clay. Ceci pourrait expliquer pourquoi les conditions favorables à la préservation de MO ont persisté en Europe de l'Ouest alors qu'elles n'ont été que de courte durée sur la plate-forme russe.

La Kimmeridge Clay de Grande Bretagne et la plate-forme russe sont également caractérisées par un contenu sédimentaire proche : la sédimentation est argilo-détritique, les bassins étant relativement éloignés des sources sédimentaires. Le cortège argileux étudié par Ramdani (1996) est d'ailleurs proche de celui observé sur la plate-forme russe : dominé par la smectite, l'illite et la kaolinite. Les gammes de variation du COT et de l'IH sont de plus relativement proches dans les deux formations : la Kimmeridge Clay présente des valeurs maximales de 50 % COT pour un IH atteignant 800 mg HC/g COT, dans le Blackstone, célèbre banc repère de la zone à *P. wheatleyensis*. Ces valeurs sont assez proches de celles du niveau *f* de Gorodische.

	ENGLAND				VOLGA BASIN			
	Stages	Sub-stages	Zones	OSB	OSB	Zones	Sub-stages	
135	BERRIAS	?	Lamplughii			Nodiger	U. Volgian	CRETACEOUS
			Preplicomphalus			Subditus		
			Primitivus			Fulgens		
	TITHONIAN	Portlandian s.a.	Oppressus			?	Middle Volgian	
			Anguiformis					
			Kerberus					
			Okusensis			Nikitini		
			Glaucolithus					
			Albani			Virgatus		
		Upper Kimmeridgian s.a.	Fittoni					
			Rotunda			Panderi		
			Pallasioides					
			Pectinatus			Pseudoscythica		
			Hudlestoni					
			Wheatleyensis			Sokolovi		
141	KIMMERIDGIAN	U. Kim.	Elegans			Klimovi	Lower Volgian	
			Scitulus					
			Autissiodorensis			Autissiodorensis		
		U. Kim.	Eudoxus		not seen	Eudoxus	U. Kim.	
			Mutabilis			Mutabilis		
146	L. Kim.	Cymodoce			Cymodoce	L. Kim.		
		Baylei			Baylei			
Ma 154	OXFORDIAN	U. Oxf.	Pseudocardatum			Rosenkrantzi	U. Oxf.	
			Cautisnigrae			Regulare		
		M. Oxf.	Pumilus			Serratum		
			Plicatilis			Glosense		
		L. Oxf.	Cordatum			Tenuiserratum		M. Oxf.
Mariae			Densiplicatum		L. Oxf.			

Figure V.13 : Répartition stratigraphique des niveaux enrichis en MO de la Formation de Kimmeridge Clay et des niveaux enrichis en MO de la plate-forme russe (d'après Hantzpergue et al., 1998). En gris : "ceintures organiques" de Herbin et Geyssant (1993)

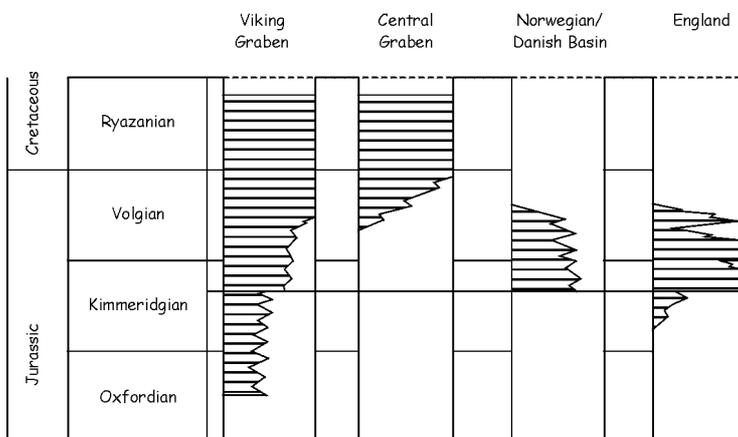


Figure V.14 : Répartition stratigraphique des dépôts riches en MO de la Formation de Kimmeridge Clay dans différents bassins du Nord-Ouest de l'Europe (d'après Wignall, 1994).

V.2.2. Cyclicité sédimentaire et organique

La Kimmeridge Clay est caractérisée par une sédimentation cyclique. A l'affleurement elle montre des alternances à l'échelle métrique de bancs marno-argileux gris clair à gris foncé et de black shales, similaires aux alternances du Volgien de la plate-forme russe ; cependant des bancs calcaires enrichis en coccolithes sont également observés dans la Kimmeridge Clay. La cyclicité élémentaire (marnes/black shales) est marquée par des variations de COT, du contenu argileux et de la géochimie des éléments traces (Boussafir, 1994 ; Ramdani, 1996 ; Tribouvillard *et al.*, 1994). Cette cyclicité élémentaire s'intègre de plus dans une cyclicité à plus grande échelle (les "ceintures organiques"), également marquée par les variations de COT et de contenu argileux (Herbin *et al.*, 1991 ; Herbin et Geysant, 1993 ; Ramdani, 1996 ; Figure V.15). Ramdani (1996), en accord avec Herbin *et al.* (1995), attribue ces ceintures organiques à des variations eustatiques de 3^{ème} ordre.

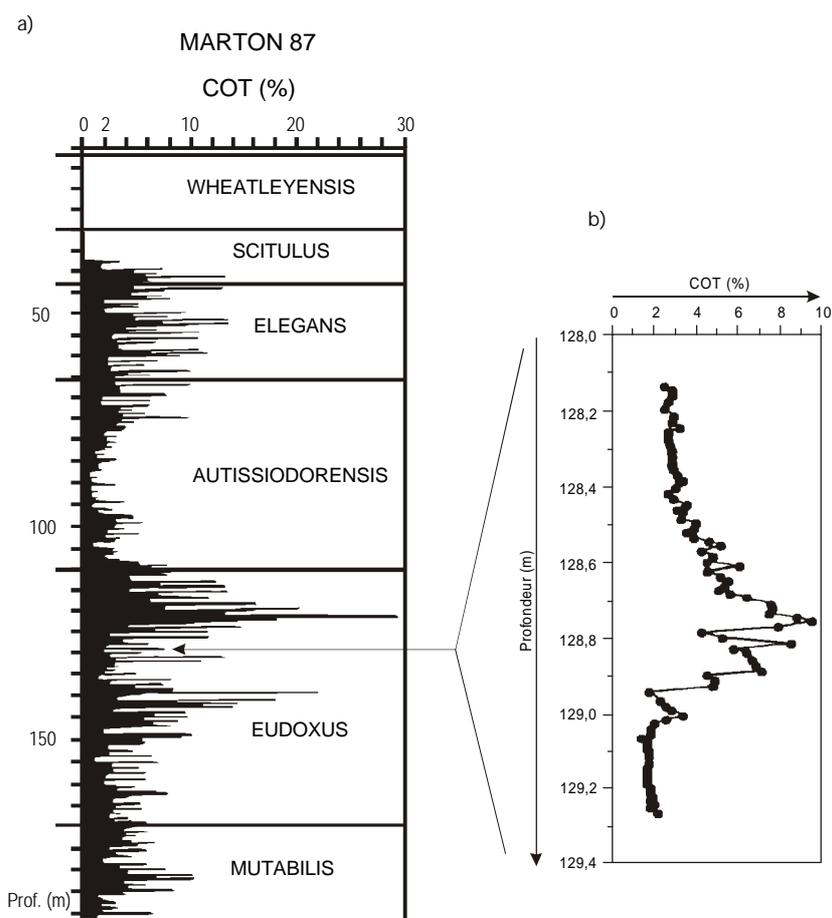


Figure V.15 : Variabilité du COT dans la Kimmeridge Clay à l'échelle du forage de Marton (a, d'après Herbin *et al.*, 1991) et le long d'un cycle élémentaire (b, d'après Pradier et Bertrand, 1992).

Du fait de la variation en parallèle des teneurs en MO et du cortège argileux, Ramdani (1996) a interprété les cycles élémentaires de la Kimmeridge Clay comme des cycles climatiques d'origine certainement orbitale. Waterhouse (1999) aboutit à une conclusion similaire à partir de l'étude du palynofaciès sur plusieurs coupes de la Kimmeridge Clay. Comme discuté précédemment —et bien que le pas d'échantillonnage utilisé dans le Volgien de la plate-forme russe soit différent— aucune corrélation de ce type, susceptible de marquer une origine climatique de ces cycles organiques, n'est notée au sein des cycles élémentaires de Gorodische. Une telle origine n'est cependant pas exclue. Lallier-Vergès *et al.* (1993b) et Tribovillard *et al.* (1994) ont cependant montré que les cycles organiques de la Kimmeridge Clay sont des cycles de productivité phytoplanctonique, ce qui est également le cas sur la plate-forme russe, comme il a été montré précédemment.

Une différence majeure entre les cycles organiques élémentaires de la Kimmeridge Clay et ceux de la plate-forme russe est que, sur la base des variations de COT, les premiers sont relativement symétriques et l'enrichissement en MO est assez progressif (voir Figure V.15b), alors que comme nous avons vu précédemment, ceux de la plate-forme russe sont asymétriques. Bien que l'origine de l'anoxie semble similaire dans les deux bassins, la dynamique de sa mise en place se révèle différente, celle-ci apparaissant assez brutalement sur la plate-forme russe et alors qu'elle est mise en place progressivement dans la Kimmeridge Clay.

V.2.3. Organismes sources et modes de préservation de la MO

Des études géochimiques détaillées des organismes sources et des processus de préservation de la MO au sein de la Kimmeridge Clay ont été effectuées par de nombreux auteurs (par exemple Farrimond *et al.*, 1984 ; Huc *et al.*, 1992 ; Lallier-Vergès *et al.*, 1993b ; Boussafir *et al.*, 1995 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1997,1998a).

L'analyse des extraits (Farrimond *et al.*, 1984 ; Huc *et al.*, 1992) et la pyrolyse de kérogènes (Boussafir *et al.*, 1995) de différents niveaux de la Kimmeridge Clay ont montré que la MO était principalement d'origine phytoplanctonique et que la contribution de MO de plantes supérieures est faible et principalement observée dans les échantillons de faible COT. Des résultats similaires sont obtenus sur les échantillons de Gorodische (Chapitres III et IV). Van Kaam-Peters *et al.* (1997) ont cependant observé sur des extraits qu'au sein de niveaux de lithologies différentes (dolomite, oil shale et bituminous shale), les organismes sources de la MO sont relativement différents.

Les études pétrographiques, microscopiques et géochimiques au sein de cycles élémentaires ou d'échantillons présentant des caractéristiques contrastées, ont permis de mettre en évidence au sein de la

Kimmeridge Clay, une grande variabilité des processus de préservation de la MO et de la nature des constituants des kérogènes (Lallier-Vergès *et al.*, 1993b, 1995 ; Boussafir, 1994 ; Boussafir *et al.*, 1995 ; van Kaam-Peters *et al.*, 1998a). Les principaux résultats obtenus par ces auteurs peuvent être résumés ainsi:

- En début et fin de cycle élémentaire (faibles COT et IH) la productivité primaire est assez faible. Les eaux de fond sont dysoxiques à anoxiques. La MO est peu abondante et fortement dégradée. Seule la MO intrinsèquement résistante : débris ligneux et parois d'algues sélectivement préservées, est préservée dans le sédiment.

- Au fur et à mesure que la productivité primaire augmente, la dégradation de la MO conduit à une anoxie sévère. Le flux de MO métabolisable d'origine phytoplanctonique en direction du fond augmente et conduit à une intense activité sulfato-réductrice. Le H₂S produit surpasse la capacité de piégeage du fer contenu dans le sédiment et est piégé par la sulfuration de la MO réactive. Plus le flux de MO augmente plus la sulfuration de MO réactive, en particulier de carbohydrates, est intense.

Cette évolution est similaire à celle observée à Gorodische et est globalement bien résumée par le schéma synthétique de la Figure V.10. Un point semble cependant différencier les deux formations : sur la base de la présence de bioturbations et d'une faune benthique abondante, il apparaît que les eaux de fond étaient relativement oxygénées à Gorodische ; Lallier-Vergès *et al.*, 1993b et Tribovillard *et al.* (1994) ont montré que les eaux de fond de la Kimmeridge Clay sont restées dysoxiques à anoxiques, et ce, même lors du dépôt des niveaux de faible COT. Sur la base d'arguments paléocéologiques, Oschmann (1988) indique cependant, en contradiction avec ces auteurs, des eaux de fond variant de oxygénées à anoxiques.

Le rôle de la dégradation-recondensation et de l'incorporation oxydative dans la préservation de MO n'a pas été envisagé pour la Kimmeridge Clay (voir Boussafir *et al.*, 1995). Il est possible qu'une partie de la matrice amorphe observée en MET par Boussafir *et al.* (1995) dans les échantillons de faible COT, et interprétée comme des bactérans, corresponde en fait à des mélanöidines.

V.2.4. Bilan de la comparaison

La comparaison entre la Kimmeridge Clay et la formation du Volgien moyen de la plate-forme russe montre qu'il existe de nombreux points communs entre ces deux formations. La nature de la cyclicité organique n'a pas pu être totalement identifiée dans le cas de la plate-forme russe, cependant elle apparaît très proche des cycles élémentaires d'origine climatique de la Kimmeridge Clay. Ces cycles, dans les deux formations sont liés à une variation de la productivité phytoplanctonique et s'expriment de façon similaire en terme de contenu organique et de processus de préservation de la MO. Les modèles de

préservation de la MO de la Kimmeridge Clay proposés par Lallier-Vergès *et al.* (1993b) pour la géochimie organique globale et par Boussafir *et al.* (1995) et van Kaam-Peters *et al.* (1998a) pour les processus de préservation de la MO s'appliquent relativement bien au Volgien de la plate-forme russe. Cependant les rôles de la dégradation-recondensation et de l'incorporation oxydative restent encore à évaluer pour la Kimmeridge Clay.

D'un point de vue plus global, les mécanismes climatiques, océanographiques et courantologiques ayant conduit au dépôt riche en MO de la Kimmeridge Clay sont l'objet de nombreux débats (Oschmann, 1988 ; Wignall et Hallam, 1991). Il semble délicat d'essayer d'appliquer directement ces modèles au cas de la plate-forme russe dont les conditions globales de dépôt ont été moins étudiées. Les points communs entre les deux formations sont cependant : un dépôt au cours d'une période globalement propice à la préservation de MO, certainement du fait d'un gradient thermique latitudinal plus faible, favorable à la productivité primaire et à des circulations océaniques plus faibles, ainsi qu'à un haut niveau marin permettant plus facilement la stratification et l'anoxie de fond des bassins.

Conclusion générale

Conclusion générale

La plate-forme russe a été le siège d'un important dépôt de matière organique au cours du Volgien moyen. La formation qui en résulte, d'épaisseur inférieure à 10 m et réputée pour sa grande constance sur l'ensemble de la plate-forme russe, montre des alternances décimétriques de niveaux marneux et de black shales. Nous avons étudié cette formation sur deux sites, Gorodische et Kashpir, situés dans la région moyenne de la Volga et distants de près de 150 km, afin de déterminer les processus de sédimentation et de préservation de la matière organique. Une première étude globale du sédiment et de la matière organique (pétrographie, calcimétrie, minéralogie du cortège argileux, pyrolyse Rock-Eval et palynologie) a été menée sur un grand nombre d'échantillons provenant de la coupe de Gorodische et de la coupe et la mine de Kashpir. Les résultats obtenus nous ont permis de sélectionner trois échantillons de Gorodische pour une étude détaillée de la MO par des méthodes spectroscopiques et pyrolytiques.

Les résultats obtenus par les deux types d'approches nous ont permis d'aboutir aux principales conclusions suivantes :

- Les échantillons de Gorodische et de la coupe et la mine de Kashpir présentent des caractéristiques géochimiques globales proches (IH, COT, CaCO_3 ...), ce qui indique que les conditions de dépôt et de préservation de la MO ont été similaires sur l'ensemble du bassin de la moyenne Volga.
- Les variations verticales d'IH et COT le long de la coupe de Gorodische ne sont pas liées à des variations dans la contribution relative de MO terrestre et de MO marine.

- Les variations du signal argileux le long de la coupe de Gorodische sont interprétées comme indiquant une montée du niveau marin lors du dépôt de la formation riche en MO et une aridification du climat. La conjugaison de ces deux facteurs aura favorisé le développement du phytoplancton.

- Les échantillons de Gorodische peuvent être répartis en trois groupes présentant des caractéristiques morphologiques (microscopie photonique et électronique) et géochimiques différentes: (i) MOA grise constituée de kérogènes peu aliphatiques, pauvres en soufre organique et présents dans les échantillons de plus faible COT (COT < 7,5 %, groupe G), (ii) MOA orange hétérogène correspondant à des kérogènes relativement aliphatiques, moyennement enrichis en soufre, présents dans les échantillons de COT intermédiaire (7,5 < COT < 35 %, groupe Oh) et (iii) MOA orange pure correspondant à des kérogènes très aliphatiques et enrichis en soufre organique, présents dans les niveaux de plus fort COT (> 35 %, groupe Op)

- L'analyse géochimique détaillée des trois échantillons représentatifs de ces trois groupes confirme l'origine phytoplanctonique (algues + cyanobactéries) de la MO puisque les produits de pyrolyse sont principalement des composés à squelette linéaire. Une faible contribution de matériel bactérien est marquée par la présence dans les pyrolysats de hopan α des et de composés à squelette ramifié (alcanes et acides gras). La contribution de matériel terrestre est en revanche pas à peu marquée en pyrolyse.

- La combinaison de méthodes microscopiques et pyrolytiques a permis de mettre en évidence le rôle des différents processus de préservation de la MO dans la formation des kérogènes des trois échantillons : - la MOA orange pure s'est essentiellement formée par sulfuration naturelle de lipides et de sucres sous des conditions anoxiques, - la MOA grise s'est principalement formée par dégradation-recondensation et dans une moindre mesure par préservation sélective de parois d'algues sous des conditions principalement oxygénées, - la MOA orange hétérogène est intermédiaire entre les deux autres types et est principalement constituée de mélan α dines et de matériel soufré; elle s'est formée sous des conditions variables, d'oxiques à anoxiques. Les trois kérogènes ont également été en partie formés par incorporation oxydative.

- Une reconstruction du paléoenvironnement et de son évolution au cours du dépôt de la formation a été proposée. Le passage des conditions oxygénées (marnes) aux conditions dysoxiques (black shales) apparaît brutale alors que le retour aux conditions oxygénées est progressif.

- Les conditions de sédimentation et de préservation de la MO dans la formation du Volgien de la plate-forme russe apparaissent, tant du point de vue du contexte sédimentaire (minéralogie, cyclicité...) que des processus d'accumulation et de préservation de la MO très proches de la formation de Kimmeridge Clay.

Au delà de la détermination des processus d'accumulation et de préservation de la MO du Volgien moyen de la plate-forme russe, cette étude a permis de mettre en évidence :

- La contribution de matériel d'origine protéique préservé par encapsulation dans le kérogène. Jusqu'à présent, la préservation de matériel protéique n'avait jamais été observée dans des sédiments plus anciens que le Quaternaire. Des études complémentaires seront nécessaires pour mieux appréhender la contribution du matériel protéique aux kérogènes, ce qui ouvre de nombreuses perspectives de recherche.

- L'intervention du processus de préservation de la MO par réticulation oxydative dans la formation de kérogène. Ce processus se caractérise en pyrolyse par une grande diversité de cétones milieu de chaîne et a été mis en évidence dans les trois kérogènes étudiés. Ce processus est encore peu connu et n'avait été mis en évidence que dans du matériel ayant subi des conditions de diagenèse très oxydantes (coorongite). Dans le cas présent il est observé à la fois dans un kérogène ayant subi une diagenèse oxydative et dans un kérogène s'étant formé par sulfuration naturelle. Il sera intéressant à l'avenir de tenter d'identifier ce processus dans d'autres kérogènes et de caractériser l'origine de cette réticulation oxydative.

Au cours de ce travail est apparue la complémentarité des différentes approches, sédimentologie, géochimie globale et géochimie détaillée. Chacune de ces approches permet d'envisager le sédiment à des échelles différentes. Les méthodes globales ont permis d'extrapoler verticalement les résultats des études détaillées et ainsi de mieux contraindre la connaissance du paléoenvironnement et de son évolution. En ayant des coupes bien corrélées, une telle extrapolation au 3D est également envisageable.

Annexes

Annexe I. Appareillage et protocoles analytiques

Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval est effectuée sur des échantillons de roche brute. La plupart des analyses ont été effectuées par Rock-Eval OSA, cycle 1 (300°C pendant 3 mn et montée en température jusqu'à 600°C à 25°C/mn sous flux d'hélium, puis oxydation à 600°C pendant 7mn sous oxygène). Les valeurs d'IO ont été obtenues par Rock-Eval 6 à l'Université d'Orléans (Programme d'analyse : 200°C pendant 2 mn et montée en température jusqu'à 650°C à 30°C/mn sous atmosphère inerte puis oxydation sous programmation de température, 2 mn à 400°C et montée en température jusqu'à 850°C à 30°C/mn).

Analyse du cortège argileux

L'analyse du cortège argileux (particules inférieures à 2 µm) a été effectuée à l'Université de Lille par diffraction des rayons X sur pâtes orientées selon la méthode décrite par Holtzapffel (1985).

Isolement du kérogène

La roche brute est une première fois extraite avec un mélange CHCl₃/MeOH (2:1, v/v) à température ambiante. La MO est ensuite isolée de la matrice minérale par traitement acide classique : HCl, HF puis HCl chaud. Le kérogène est finalement obtenu après extraction (conditions décrites précédemment) du résidu d'attaque acide.

Microscopie électronique

Les observations du kérogène en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées au CIME Jussieu, avec un microscope JEOL 840, après déshydratation en utilisant la technique du point critique de CO₂ et une métallisation au carbone ou à l'or.

Les observations du kérogène en microscopie électronique à transmission ont (MET) ont été réalisées sur les échantillons fixés à l'acide osmique OsO₄ à 2%; les sections ont été colorées avec de l'acétate d'uranyle et du citrate de plomb. La préparation des sections ultrafines et les observations ont été effectuées au Laboratoire des Biomembranes Végétales de l'Ecole Normale Supérieure. Le microscope utilisé est un Hitachi HU11B.

Analyse élémentaire

Les compositions élémentaires C, H, N, S, Fe et cendres ont été déterminées par le Service Central d'Analyse du CNRS par combustion à 1050°C sous oxygène. L'analyse de l'oxygène a été effectuée par coulométrie par les laboratoires Wolff.

Analyse isotopique du kérogène

La mesure du δ¹³C du kérogène a été effectuée au Laboratoire de Géochimie Isotopique de l'Université de Paris VI. L'appareil utilisé est un CHN Carlo-Erba couplé avec un spectromètre de masse VG-SIRA

10. Du fait de la présence de soufre dans les échantillons, susceptible de fausser l'analyse, un standard (tyrosine) a été analysé entre chaque échantillon. La marge d'erreur sur la mesure est $\pm 0,1\%$.

Spectroscopie IRTF

Pour cette analyse, quelques milligrammes de kérogène sont broyés dans du KBr. Ce matériel est ensuite pressé en une pastille de 5mm de diamètre sur laquelle est faite la mesure. Les spectres IRTF des kérogènes et de leurs résidus de pyrolyse ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker IFS 48.

Les indices utilisés au Chapitre II ont été calculés à partir de la hauteur des pics mesurée comme suit : pour chaque pic, a été tracée une droite correspondant approximativement à la ligne de base (sauf pour C=C et C=O, voir Figure 1). La hauteur de chaque pic a été mesurée par rapport à cette droite. Pour le pic des C=C dont la position du sommet varie entre 1635 et 1600cm^{-1} , deux hauteurs ont été mesurées, une à 1600cm^{-1} pour $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{aro}}$ et une à 1635cm^{-1} pour $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{oléfine}}$.

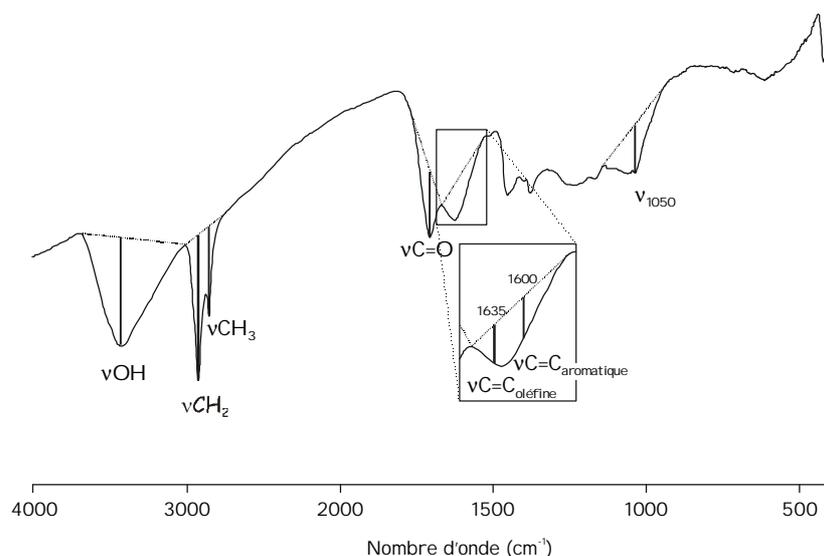


Figure 1 : Mode de détermination de la hauteur des pics pour le calcul des indices d'IRTF

Spectroscopie RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des kérogènes et de leur résidus de pyrolyse ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Pierre et Marie Curie, sur un Bruker MSL 400, à 100 MHz, en utilisant le découplage à haute puissance, la polarisation croisée et une rotation à l'angle magique à 3, 3,5, 4 et 4,5 kHz. Un temps de contact de 1 ms et un temps de répétition de 10 s ont été utilisés.

Spectroscopie XANES

Les analyses par spectroscopie XANES ont été effectuées sur kérogène au Chemistry Department de l'University of Western Ontario, Canada. Les détails expérimentaux sont donnés dans Kasrai *et al.* (1994). Tous les spectres ont été enregistrés en utilisant le mode de détection "total electron yield". La ligne de base a été soustraite en utilisant une fonction linéaire extrapolée de la région pré-seuil. La procédure analytique, l'interprétation et la comparaison avec les spectres de composés de référence sont décrites dans Sarret *et al.* (1999).

Pyrolyse off-line

La pyrolyse off-line a été réalisée selon le protocole décrit par Largeau *et al.* (1986). Les échantillons sont chauffés successivement à 300°C pendant 20 min. et à 400°C pendant une heure sous un flux d'hélium. Après chaque traitement thermique, les kérogènes sont extraits avec un mélange CHCl₃/MeOH (2: 1, v/v) à température ambiante. Les produits de pyrolyse de volatilité moyenne sont piégés dans du chloroforme froid (-10°C) puis séparés par chromatographie sur colonne d'alumine (Al₂O₃ d'activité II) en trois fractions éluées respectivement à l'heptane, au toluène et au méthanol.

La désulfuration des différentes fractions a été effectuée selon le protocole décrit par Sinnighe Damsté *et al.* (1988b).

La fraction heptane a été séparée par chromatographie sur couche mince (SiO₂, AgNO₃10%) développée avec un mélange heptane/éther (95:5, v/v).

La fraction méthanol a été séparée en deux sous-fractions par double extraction basique puis acide. La sous-fraction acide a ensuite été estérifiée (MeOH/MeOCl). Les acides insaturés ont été identifiés après dérivatisation au DMDS (Scribe *et al.*, 1988)

Les identifications CG/SM ont été effectuées en utilisant un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 (colonne capillaire DBI de 60 m, épaisseur du film 0,4 µm, programme de température 100 à 300°C à 4°C/mn, injecteur et détecteur à 320°C) couplé à un spectromètre de masse HP 5989 opérant à 70 eV.

Pyrolyse flash

Les pyrolyses flash ainsi que la thermochemolyse au TMAH ont été réalisées dans un pyrolyseur au point de Curie Fischer 0316. Les échantillons sont pyrolysés pendant 10 s sur un fil ferromagnétique de température de Curie de 358 ou 610°C. Le pyrolyseur est directement couplé au système chromatographe en phase gazeuse / spectromètre de masse décrit précédemment.

Analyses isotopiques des *n*-alcane

Les analyses isotopiques des produits de pyrolyse individuels ont été effectuées au Laboratoire de Géochimie Isotopique de l'Université de Paris VII, par CG-C-SMri : un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 (colonne capillaire DPX de 50 m, épaisseur du film de 0,5 µm, programme du four de 100 à 300°C à 3°C/mn. injecteur splitless à 320°C) couplé à un four CuO (850°C), un piège à eau cryogénique et un spectromètre de masse VO Optima. La marge d'erreur sur les valeurs obtenues est de ±0,5 ‰.

Annexe II. Analyses globales

Tableau I : Analyses sur les échantillons de Gorodische prélevés en 1995

échantillon	CaCO ₃ (%)	Rock-Eval						Leco	"Silicates" (calculé)
		Tmax	S1 mg HC/g de roche	S2 mg HC/g de roche	COT (%)	IH mg HC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	S _{tot} (%)	
Go 11 a+0,08	43	411	0,01	0,19	0,71	26	136	0,64	56
Go 11 a BS base	10	420	0,11	4,08	2,32	175	66	0,85	86
Go 11 a BS middle	2	417	0,81	38,92	7,51	518	37	1,60	87
Go 11 a BS top	34	416	1,60	63,27	12,04	525	41	3,25	48
Go 11 a+0.30m	32	422	0,34	21,44	5,37	399	61	1,28	60
Go 11 a top	25	423	0,04	0,79	1,48	53	107	1,00	73
Go 11 b base	10	413	0,71	36,23	7,57	478	43	1,37	79
Go 11 b top	27	423	0,16	7,61	3,17	240	71	0,84	68
Go 11 c base	35	411	2,78	82,55	14,60	565	45	2,32	43
Go 11 c top	30	425	0,08	2,17	1,81	119	85	0,83	67
Go 11d base	29	424	0,09	3,27	2,43	134	66	1,08	68
Go 11 d top	17	420	0,68	33,50	7,40	452	54	1,62	72
Go 11 e base	32	420	0,20	10,55	4,09	257	62	1,13	62
Go 11 e base de top	44	417	0,03	0,61	1,46	41	104	0,71	54
Go 11 e top	40	418	0,02	0,55	1,43	38	93	0,81	58
Go 11 f base	2	396	15,40	285,13	42,97	663	32	10,16	34
Go 11 f top	2	396	21,30	311,21	44,51	699	39	10,40	31
Go 11 g base	4	402	12,10	198,50	30,73	645	40	6,12	50
Go 11 g top	18	407	4,22	115,57	20,25	570	45	3,42	51
Go 11 h base	12	412	0,88	49,76	10,50	473	49	2,19	72
Go 11 h top	25	425	0,09	3,30	2,85	115	81	0,79	70
Go 11 i base	17	408	4,10	112,38	18,31	613	41	3,37	56
Go 11 i top	24	411	2,53	88,35	15,39	574	37	2,58	53
Go 11 j base	18	403	8,16	138,80	23,27	596	48	2,97	47
Go 11 j top	33	428	0,02	0,19	0,59	32	329	0,06	66
Go 11 k base	9	410	5,80	126,66	22,30	567	63	3,69	57
Go 11 l base	9	418	2,50	57,57	13,23	435	97	1,36	71
Go 11 l middle	0	420	4,01	80,21	20,18	397	106	2,84	70
Go 11 l top	7	427	0,02	0,18	0,51	35	423	0,10	92
Go 11 m base	13	430	0,15	2,86	2,46	116	200	0,14	83
Go 11 m top	8	427	0,04	0,23	0,74	31	355	0,07	91
Go 11 n base	0	425	1,29	32,67	14,75	221	132	2,13	78
Go 11 n top	0	430	0,06	0,55	1,18	46	218	0,09	98

Tableau II : Analyses sur les échantillons de Gorodische récoltés en 1999

échantillon	CaCO ₃ (%)	Rock-Eval						"Silicates" (calculé)
		Tmax	S1 mg HC/g de roche	S2 mg HC/g de roche	COT (%)	IH mg HC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	
Go 10 top	43	400	0,09	0,14	0,49	28	---	56
Go 11 a 1-2 cm	12	421	0,14	3,83	1,93	198	---	85
Go 11 a 7-8 cm	5	407	3,49	97,6	15,88	614	---	71
Go 11 a 11-12 cm	27	407	3,1	83,07	15,32	542	---	50
Go 11 a 19-20 cm	3	424	0,46	6,25	3,19	195	---	92
Go 11 a 29-30 cm	29	418	0,37	14,87	4,59	323	---	64
Go 11 a 35-36 cm	15	415	0,59	23,7	5,83	397	---	76
Go 11 a 43-45 cm	26	422	0,08	1,18	1,36	86	---	72
Go 11 a 50-51 cm	28	422	0,15	1,45	1,55	93	---	70
Go 11 a 56-57 cm	26	425	0,08	1,77	1,6	110	---	72
Go 11 a 64-65 cm	15	422	0,12	1,39	1,43	97	---	83
Go 11 a 69-68 cm	23	421	0,15	2,74	1,61	170	---	75
Go 11 a 74-75 cm	23	422	0,36	6,62	3,13	211	---	72
Go 11 b 2-5 cm	16	410	2,25	85,86	15,55	552	---	61
Go 11 b 10-11 cm	31	416	0,28	6,46	3	215	---	65
Go 11 b 15-16 cm	25	423	0,26	9,46	3,06	309	---	70
Go 11 c 1-2 cm	24	406	4,3	123,07	20,03	614	---	46
Go 11 c 6-7 cm	36	410	2,37	75,11	13,7	548	---	43
Go 11 c 11-12 cm	24	414	1,07	48,17	9,76	493	---	61
Go 11 c 22-23 cm	21	423	0,23	4,13	2,88	143	---	75
Go 11 c 31-32 cm	24	423	0,5	1,17	1,79	65	---	73
Go 11 c 40 cm	31	420	0,23	0,8	1,37	58	---	67
Go 11 c 50-51 cm	34	416	0,1	0,82	1,17	70	---	64
Go 11 c 56-57 cm	32	421	0,28	1,03	1,24	83	---	66
Go 11 d 1-2 cm	32	417	0,34	12,55	3,8	330	---	63
Go 11 d 8-9 cm	28	396	2,42	45,16	9,41	479	---	58
Go 11 d 12-13 cm	34	422	0,17	4,81	2,67	180	---	62
Go 11 d 17-18 cm	37	421	0,13	3,08	2,05	150	---	60
Go 11 d 25-26 cm	33	422	0,06	1,95	1,76	110	---	65
Go 11 d 30-31 cm	29	424	0,12	2,8	2,08	134	---	68
Go 11 d 35-36 cm	39	424	0,26	2,25	2,09	106	---	58
Go 11 d 40-41 cm	42	407	0,08	0,52	1,03	50	---	56
Go 11 d 46-47 cm	36	421	0,12	4,72	2,32	203	---	61
Go 11 e 2-3 cm	27	408	1,01	37	7,82	473	---	61
Go 11 e 9-10 cm	26	421	0,43	12,39	4,11	301	---	68
Go 11 e 14-15 cm	21	409	1,92	51,69	10,8	478	---	63
Go 11 e 19-20 cm	30	417	0,56	27,86	6,62	420	---	60
Go 11 e 24-25 cm	34	426	0,13	3,17	2,49	127	---	62
Go 11 e 32-33 cm	35	420	0,46	3,39	2,51	135	---	61
Go 11 e 40-41 cm	38	423	0,16	1,53	1,76	86	---	59
Go 11 e 52-53 cm	46	405	0,12	0,18	0,83	21	---	53
Go 11 e 57-58 cm	42	412	0,05	0,27	0,86	31	---	57
Go 11 e 62-64 cm	45	414	0,1	0,11	0,71	15	173	54
Go 11 f base	33	425	0,35	10,57	3,72	284	46	61
Go 11 f top	32	416	3,5	95,66	15,56	614	35	45
Go 11 g base	19	408	6,18	157,12	24,15	650	31	45
Go 11 g top	14	406	5,54	151,36	23,95	631	35	50
Go 11 h base	8	402	3,96	99,4	19,06	521	45	63
Go 11 h top 5-6 cm	14	410	2,36	79,09	15,84	499	---	62

Tableau II (suite)

échantillon	CaCO ₃ (%)	Tmax	S1	S2	COT	IH	IO	"Silicates" (calculé)
			mg HC/g de roche	mg HC/g de roche	(%)	mg HC/g COT	mg CO ₂ /g COT	
Go 11 h top 13-14 cm	16	409	1,1	53,56	10,95	489	---	68
Go 11 h top 34-36 cm	18	414	0,55	17,81	5,38	331	---	74
Go 11 h top 50-53 cm	30	423	0,31	1,52	1,86	81	---	67
Go 11 h top 57 cm	26	425	0,2	0,42	0,93	45	---	73
Go 11 i 1-3 cm	9	409	4,87	118,86	19,85	598	---	61
Go 11 i 8-9 cm	13	402	4,25	114,77	18,44	622	---	59
Go 11 i 15-16 cm	31	412	2,43	82,87	14,85	558	---	47
Go 11 j 2-3 cm	17	412	3,2	103,1	18,08	570	---	56
Go 11 j 16-17 cm	21	417	1,96	40,42	10,39	389	---	63
Go 11 j 22-23 cm	19	405	7,71	115,88	20,01	579	---	51
Go 11 j 28-29 cm	36	406	4,83	82,23	16,17	508	---	40
Go 11 j 50 cm	36	426	0,12	1,75	1,86	94	---	61
Go 11 k base	3	399	12,55	133,2	26,69	498	---	57

Tableau III : Analyses sur les échantillons de l'affleurement de Kashpir

	CaCO ₃ (%)	Tmax	S1	S2	COT	IH	IO	"Silicates" (calculé)
			mg HC/g de roche	mg HC/g de roche	(%)	mg HC/g COT	mg CO ₂ /g COT	
KAS 1	38	417	0,55	0,05	1,03	4	106	60
KAS 2	16	413	0,87	64,65	12,94	501	37	65
KAS 3	21	409	0,51	12,55	4,34	289	68	72
KAS 4	13	410	3,97	129,62	20,75	624	26	56
KAS 5	25	415	0,51	29,83	7,19	414	39	64
KAS 6 base	9	405	9,74	202,45	31,36	645	32	44
KAS 6 top	7	409	5,09	140,64	21,45	655	27	61
KAS 7	40	419	0,26	0,38	0,99	38	105	59
KAS 8	11	408	5,66	144,08	23,37	616	34	54
KAS 9	30	416	0,66	0,16	0,62	25	214	69
KAS 10	5	405	1,212	192,12	30,36	632	33	49

Tableau IV : Analyses sur les échantillons de la mine 3 de Kaspir

échantillon	CaCO ₃ (%)	Tmax	S1	S2	COT	IH	IO	"Silicates" (calculé)
			mg HC/g de roche	mg HC/g de roche	(%)	mg HC/g COT	mg CO ₂ /g COT	
Min 3-1	24	418	0,54	26,86	6,71	400	58	66
Min 3-2	21	417	0,75	37,09	8,04	461	34	67
Min 3-3	18	412	2,48	93,92	15,56	603	35	59
Min 3-4	46	403	8,76	138,57	23,47	590	42	19
Min 3-7	52	400	9,64	115,5	19,27	599	39	19
Min 3-5	69	396	5,94	86,16	14,18	607	43	10
Min 3-6	13	403	10,98	130,66	22,38	583	41	53
Min 3-8	44	416	0,1	0,1	0,63	15	145	55
Min 3-9	35	417	0,09	0,22	0,74	30	159	64
Min 3-10	12	407	6,53	174,53	27,43	636	42	47
Min 3-11	51	417	0,29	0,31	0,8	38	121	48
Min 3-12	7	412	2,43	80,37	13,56	592	43	73
Min 3-13	14	410	2,94	116,63	19,3	604	41	57

Tableau V : Analyse détaillée du niveau laminé de la mine 3 de Kashpir

<i>échantillon</i>	<i>CaCO₃</i> (%)	<i>Tmax</i>	<i>S1</i> mg HC/g de roche	<i>S2</i> mg HC/g de roche	<i>COT</i> (%)	<i>IH</i> mg HC/g COT	<i>IO</i> mg CO ₂ /g COT	<i>S tot</i> (%)
<i>Roche totale</i>								
Lam 1	70	401	5,25	95,08	13,51	703	28	---
Lam 2	37	398	11,46	207,69	28,89	718	30	---
Lam 3	47	398	7,25	159,35	22,75	700	32	---
Lam 4	55	400	3,5	142,33	21,13	673	29	---
Lam 5	50	395	9,95	172,78	24,39	709	30	---
Lam 6	33	393	11,345	218,43	31,27	698	29	---
Lam 7	33,5	400	9,66	209,4	28,94	723	28	---
Lam 8	32,5	402	8,55	208,6	28,15	740	28	---
Lam 9	55	397	47,27	140,27	19,87	705	30	---
Lam 10	37,5	395	9,57	196,36	27,33	699	26	---
Lam 11	22	402	11,4	218,2	29,68	735	29	---
Lam 12	15	399	14,3	252,8	35,87	704	27	---
<i>Roche décarbonatée</i>								
Lam 1	---	392	19,57	362	47,52	761	28	9,15
Lam 2	---	394	24,88	370,22	51,08	724	29	9,8
Lam 3	---	396	25,85	384,57	51,37	748	25	7,1
Lam 4	---	392	17,3	338,9	46,89	724	29	9,94
Lam 5	---	402	19,44	373,11	47,36	787	26	9,63
Lam 6	---	395	18,65	327,4	47,35	690	31	---
Lam 7	---	399	16,05	341,3	46,49	734	28	8,89
Lam 8	---	400	16,5	332,9	44,03	756	28	7,79
Lam 9	---	396	19,42	334,2	48,1	694	26	9,54
Lam 10	---	397	17,05	333,7	45,93	726	29	8,67
Lam 11	---	400	18,73	307,6	40,55	758	24	7,09
Lam 12	---	399	19,88	330,66	45,21	731	26	8,44

Tableau VI : Analyse des argiles dans les échantillons de Gorodische récoltés en 1995

<i>échantillon</i>	<i>Smectite</i> ¹	<i>Illite</i> ¹	<i>Kaolinite</i> ¹	<i>Chlorite</i> ¹	<i>Smect/Illite</i>	<i>Kaol/Smect</i>	<i>Kaol/Illite</i>
Go 9 a	50	20	25	5	1,36	1,50	2,04
Go 9 b	50	20	30	2	1,25	1,57	1,96
Go 9 c base	45	20	30	5	1,23	1,62	2,00
Go 10 a mid	45	20	30	5	1,36	1,44	1,96
Go 10 b	50	20	25	5	1,58	1,33	2,11
Go 10 c mid	45	25	30	2	1,11	1,53	1,70
Go 10 c top	50	20	25	5	1,48	1,25	1,85
Go 11 a+0,08	50	20	25	5	1,71	1,16	1,98
Go 11 aBS mid	35	30	30	5	0,58	2,88	1,67
Go 11 b base	50	20	25	5	1,72	1,23	2,12
Go 11 b top	55	15	25	5	2,05	0,97	1,98
Go 11 c base	50	20	25	5	1,53	1,38	2,12
Go 11 c top	60	15	20	5	2,13	0,93	1,98
Go 11 d base	65	10	20	5	3,09	0,70	2,15
Go 11 d top	65	15	15	5	2,16	0,73	1,58
Go 11 e base	65	15	15	5	3,15	0,56	1,75
Go 11 e base de top	70	15	15	2	3,14	0,59	1,86
Go 11 e top	80	10	10	2	4,19	0,35	1,45
Go 11 f base	60	20	20	2	1,6	0,62	1
Go 11 g base	40	20	10	5	1,125	0,73	0,82
Go 11 g top	70	20	10	2	1,76	0,48	0,84
Go 11 h base	70	15	10	5	2,22	0,34	0,76
Go 11 h top	80	15	5	2	3,18	0,25	0,80
Go 11 i base	65	25	10	2	1,36	0,31	0,42
Go 11 i top	65	25	5	5	1,50	0,36	0,54
Go 11 j top	90	10	2	0	4,73	0,04	0,17
Go 11 k base	75	20	5	0	2,20	0,13	0,28
Go 11 l base	75	25	2	2	1,94	0,16	0,31
Go 11 l top	80	20	2	0	2,21	0,03	0,08

¹ Les valeurs ne bouclent pas à 100% car chaque teneur est arrondie au multiple de 5, et lorsque un minéral est présent en trace, sa contribution est comptée pour 2%.

Tableau VII : Analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) et élémentaire sur les résidus d'attaque acide (Kérogène)

<i>n° échantillon</i>	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$	C^1	H^1	N^1	Stot^1	Fe^1	Cendres^1	$\text{FeS}_2^{1,2}$	$S_{\text{org}}^{1,2}$	H/C^2	O/C^2	$S_{\text{org}}/\text{C}^2$	N/C^2	$S_{\text{org}}^{2,3}$	$S_{\text{pyr}}^{2,3}$
a 0.08	-25,2	30,04	2,53	0,87	17,42	14,94	31,87	32,01	0,35	1,01	0,59	0,004	0,025	0,01	0,63
a BS base	-24,6	38,09	3,05	0,92	18,28	13,71	30,12	29,38	2,61	0,96	0,27	0,026	0,021	0,12	0,73
a BS middle	-23,4	56,69	6,02	1,69	9,96	5,00	10,43	10,71	4,25	1,27	0,19	0,028	0,026	0,68	0,92
a BS top	-24,0	61,63	6,91	1,62	8,58	2,00	4,15	4,28	6,30	1,35	0,18	0,038	0,023	2,39	0,86
a 0.30m	-24,6	61,46	6,96	1,68	7,99	1,85	3,99	3,96	5,88	1,36	0,19	0,036	0,023	0,94	0,34
a top	-24,8	45,14	3,36	0,85	16,63	11,06	28,31	23,70	3,99	0,89	0,13	0,033	0,016	0,24	0,76
b base	-25,5	53,27	4,68	1,17	9,68	5,89	15,82	12,62	2,95	1,05	0,21	0,021	0,019	0,42	0,95
b top	-24,7	56,59	5,23	1,29	10,35	5,59	12,04	11,98	3,96	1,11	0,18	0,026	0,020	0,32	0,52
c base	-25,2	62,08	6,86	1,41	8,21	1,32	2,67	2,82	6,71	1,33	0,19	0,041	0,019	1,90	0,42
c top	-23,8	49,91	4,5	1,07	13,18	8,96	18,19	19,20	2,94	1,08	0,22	0,022	0,018	0,19	0,65
d base	-25,2	37,47	3,19	1,06	16,42	12,84	23,31	27,51	1,75	1,02	0,47	0,017	0,024	0,11	0,97
d top	-24,9	56,98	5,88	1,62	10,34	5,48	10,86	11,74	4,08	1,24	0,18	0,027	0,024	0,64	0,98
e base	-24,8	51,50	4,26	1,07	13,87	8,85	16,49	18,95	3,76	0,99	0,20	0,027	0,018	0,31	0,82
e base de top	-25,2	39,24	2,91	0,98	17,51	13,92	27,49	29,83	1,60	0,89	0,31	0,015	0,021	0,06	0,64
e top	-25,1	43,86	3,13	1,03	17,72	14,1	26,28	30,21	1,61	0,86	0,20	0,014	0,020	0,07	0,74
f base	-20,5	60,2	7,02	1,17	11	0,74	1,52	1,59	10,15	1,40	0,20	0,063	0,017	9,38	0,78
f top	-20,4	60,30	6,99	0,99	11,69	0,67	0,98	1,44	10,92	1,39	0,20	0,068	0,014	9,72	0,68
g base	-23,5	60,87	7	1,37	9,98	1,8	3,11	3,86	7,92	1,38	0,19	0,049	0,019	4,86	1,26
g top	-24,0	60,82	6,39	1,37	9,32	2,04	4,02	4,36	6,99	1,26	0,19	0,043	0,019	2,57	0,85
h base	-25,6	61,28	6,31	1,72	8,42	3,31	5,9	7,09	4,64	1,24	0,17	0,028	0,024	1,21	0,98
h top	-25,4	49,11	3,13	1,1	13,58	10,42	20,41	22,33	1,67	0,76	0,22	0,013	0,019	0,10	0,69
i base	-25,7	62,91	6,83	1,59	7,85	1,22	8,27	2,60	6,46	1,30	0,11	0,039	0,022	2,77	0,60
i top	-25,3	63,51	6,8	1,71	7,62	1,54	3,55	3,30	5,86	1,28	0,16	0,035	0,023	1,98	0,60
j base	-25,7	60,61	6,87	1,29	8,35	0,42	2,37	0,90	7,87	1,36	0,22	0,049	0,018	2,80	0,17
j top	-24,5	47,52	3,49	1,46	1,97	0,3	18,72	0,64	1,63	0,88	0,40	0,013	0,026	0,05	0,01
k base	-23,3	61,12	6,85	1,2	8,33	0,07	0,35	0,15	8,25	1,34	0,23	0,051	0,017	3,65	0,04
l base	-23,8	61,37	6,49	1,37	7,44	0,09	1,59	0,20	7,34	1,27	0,23	0,045	0,019	1,34	0,02
l middle	-21,3	57,61	6,54	1,06	8,06	0,12	0,41	0,26	7,92	1,36	0,31	0,052	0,016	2,79	0,05

¹ En % massique par rapport au résidu d'attaque acide.² Calculé.³ En % massique par rapport à la roche totale.

Tableau VIII : Indices IRTF des kérogènes de Gorodische.

<i>échantillon</i>	I_{ox}	i_1	i_3	i_4
Go 11 a+0,08	4,78	0,757	0,055	0,126
Go 11 a BS base	1,63	0,425	0,347	0,269
Go 11 a BS middle	0,48	0,338	0,560	0,529
Go 11 a BS top	0,55	0,269	0,615	0,514
Go 11 a+0.30m	0,55	0,313	0,500	0,393
Go 11 a top	1,67	0,365	0,400	0,250
Go 11 b base	1,40	0,340	0,488	0,359
Go 11 b top	0,77	0,347	0,467	0,403
Go 11 c base	0,45	0,263	0,617	0,520
Go 11 c top	0,85	0,304	0,533	0,339
Go 11d base	1,77	0,575	0,345	0,250
Go 11 d top	0,64	0,317	0,488	0,359
Go 11 e base	1,10	0,310	0,444	0,318
Go 11 e base de top	3,80	0,545	0,421	0,183
Go 11 e top	1,95	0,566	0,393	0,136
Go 11 f base	0,44	0,378	0,578	0,604
Go 11 f top	0,36	0,305	0,705	0,710
Go 11 g base	0,54	0,335	0,606	0,561
Go 11 g top	0,48	0,294	0,544	0,486
Go 11 h base	0,62	0,338	0,483	0,366
Go 11 h top	1,17	0,494	0,313	0,353
Go 11 i base	0,45	0,281	0,563	0,472
Go 11 i top	0,54	0,299	0,592	0,468
Go 11 j base	0,51	0,305	0,612	0,573
Go 11 j top	3,33	0,682	0,439	0,126
Go 11 k base	0,60	0,333	0,662	0,581
Go 11 l base	0,66	0,309	0,585	0,477
Go 11 l middle	0,81	0,396	0,710	0,574

$$I_{ox} : \frac{\dot{I}C=O + \dot{I}C=C_{aro} + \dot{I}C=C_{oléf}}{\dot{I}CH_2 + \dot{I}CH_3}$$

$$i_1 : \frac{\dot{I}O-H}{\dot{I}O-H + \dot{I}CH_2 + \dot{I}CH_3}$$

$$i_3 : \frac{\dot{I}C=O}{\dot{I}C=O + \dot{I}C=C_{aro} + \dot{I}C=C_{oléf}}$$

$$i_4 : \frac{\dot{I}1050}{\dot{I}C=O + \dot{I}C=C_{aro} + \dot{I}C=C_{oléf}}$$

Annexe III. Structure des composés cités

Les composés sont classés en quatre groupes (hydrocarbonés, organo-soufrés, oxygénés et azotés) et par ordre alphabétique à l'intérieur de chaque groupe. Les composés ayant le même indice (^a, ^b, ...) ne se différencient pas par spectrométrie de masse.

Composés hydrocarbonés

n-alcane :



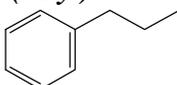
n-alc-1-ènes :



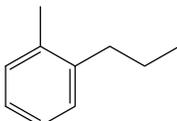
anthracène^a :



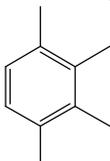
benzène (alkyl) :



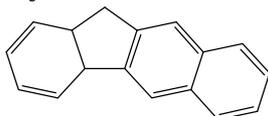
méthyl-alkylbenzène, isomère *ortho*



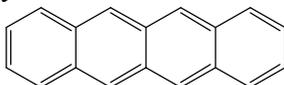
1,2,3,4 tétraméthylbenzène



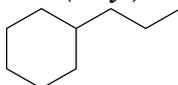
benzofluorène :



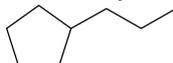
chrysène^b :



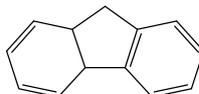
cyclohexane (alkyl) :



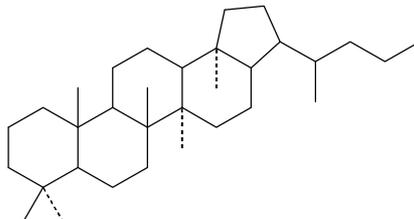
cyclopentane (alkyl) :



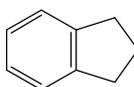
fluorène :



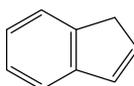
hopanoïdes : Exemple de structure



indane :

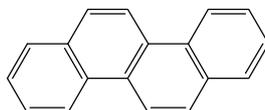


indène :

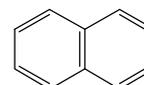


isoprénoïde : voir prist-1-ène

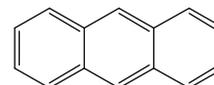
naphthacène^b :



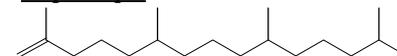
naphtalène :



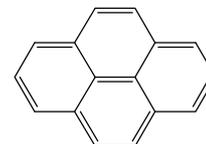
phénanthrène^a :



prist-1-ène : hydrocarbure isoprénique insaturé

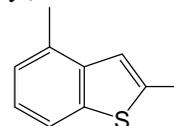


pyrène :

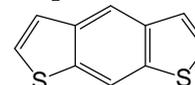


Composés soufrés

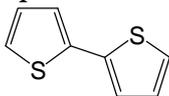
benzo[b]thiophène (2,4-diméthyl) :



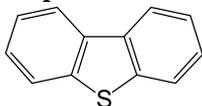
benzodithiophène^c :



5,5'bithiophène :

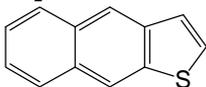


dibenzothiophène^d :

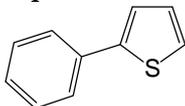


mercapto : voir thiol

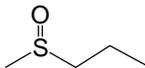
naphthothiophène^d :



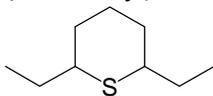
phénylthiophène :



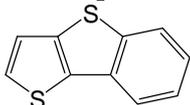
sulfoxyde :



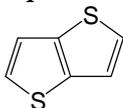
thiane (2,6 di-n-alkyl):



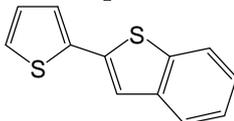
thiénobenzothiophène^c :



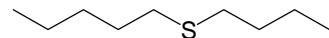
thiénothiophène :



thiénylbenzothiophène :



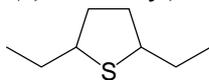
thioéther :



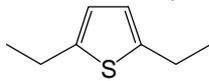
thiol : préfixe mercapto-



thiolane (2,5 di-n-alkyl) :



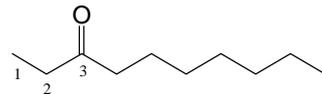
thiophène (2,5 di-n-alkyl) :



Composés oxygénés

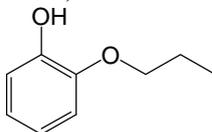
n-alcanone :

n-alcan-3-one



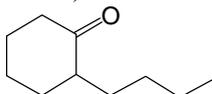
n-alcoxyphénol :

(isomère *ortho*)



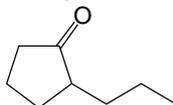
cyclohexanone : (alkyl)

(isomère *ortho*)

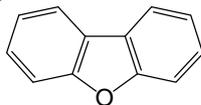


cyclopentanone (alkyl) :

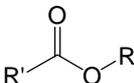
(isomère *ortho*)



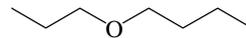
dibenzofuranne :



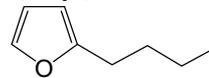
ester :



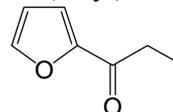
éther :



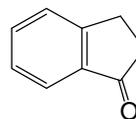
furanne (alkyl) :



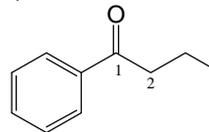
furannone (alkyl) :



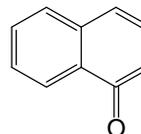
indanone :



1-phényl,n-alcan-1-one :

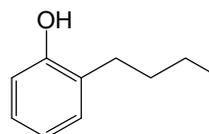


naphthalénone :

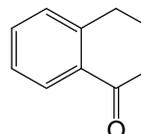


phénol (n-alkyl) :

(isomère *ortho*)

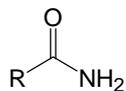


tétralone :

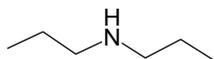


Composés azotés

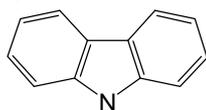
amide :



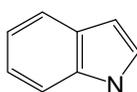
amine :



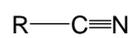
carbazole :



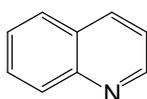
indole :



nitrile :



quinoline :



Références bibliographiques

- Adam P. (1991) *Nouvelles structures organo-soufrées d'intérêt géochimique: Aspect moléculaires et macromoléculaires*. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Albro P.W. (1976) Bacterial waxes. In: P.E. Kolattukudy (Ed.) *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. Elsevier, Amsterdam, pp. 419-445.
- Allard B., Templier J. et Largeau C. (1997) Artfactual origin of mycobacterial bacteran. Formation of melanoidin-like artifact macromolecular material during the usual isolation process. *Organic Geochemistry*, **26**, 691-703.
- Allen P. (1998) Purbeck-wealden (early Cretaceous) climates. *Proceedings of the Geologists' Association*, **109**, 197-236.
- Aller R.C., Mackin J.E. et Cox R.T.J. (1986) Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. *Deep Sea Research*, **6**, 263-289.
- Anderson K.B. et Winans R.E. (1991) Nature and fate of natural resins in the geosphere. Evaluation of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinates. *Analytical Chemistry*, **63**, 2901-2908.
- Arthur M.A., Jenkyns H.C., Brumsack H.J. et Schlanger S.O. (1990) Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. In : R.N. Ginsburg et B. Beaudoin (Eds.) *Cretaceous resources, events and rhythms*. Kluwer Academic Publishers, pp. 75-119.
- Barouxis A., Scribe P., Dagaut J. et Saliot A. (1988) Free and bound lipids from equatorial surficial sediments separated as a function of particle size. In: L. Mattavelli et L. Noveli (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **13**, 773-783.
- Barth T., Rist K., Huseby B. et Ocampo R. (1996) The distribution of nitrogen between bitumen, water and residue in hydrous pyrolysis of extracted Messel oil shale. *Organic Geochemistry*, **24**, 889-895.
- Baskin D.K. et Peters K.E. (1992) Early generation characteristics of a sulphur-rich Monterey kerogen. *AAPG Bulletin*, **76**, 1-13.
- Baudin F. (1998) *Paléogéographie et sédimentologie de couches mésozoïques riches en matière organique*. Thèse d'Habilitation, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Behar F., Derenne S. et Largeau C. (1995) Closed pyrolyses of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race : Geochemical implications for derived kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2983-2997.
- Bein A., Almogi-Labin A. et Sass E. (1990) Sulfur sinks and organic carbon relationships in Cretaceous organic-rich carbonates: implications for evaluation of oxygen poor depositional environments. *American Journal of Science*, **290**, 882-911.
- Bellamy L.J. (1958) *Infra-red spectra of complex molecules*. Wiley & Sons, New York, 2nde édition.
- Benaliouh S. et Trichet J. (1990) Comparative study by infrared spectroscopy of the organic matter of phosphate-rich (Oulam Abdoum basin) and black shale (Timahdit basin) series. *Organic Geochemistry*, **16**, 649-660
- van Bergen P.F., Bull I.D., Poulton P.R. et Evershed R.P. (1997) Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiment-I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. *Organic Geochemistry*, **26**, 117-135.
- Berger W.H., Smetacek V.S. et Wefer G. (1989) *Productivity of the ocean: present and past*. Wiley & Sons, Londres.
- Berner R.A. et Raiswell R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 855-862.
- Beznosov N.V., Gorbachik T.N., Michailova I.A. et Pergament M.A. (1978) Soviet Union. In : M. Moullade et A.E.M. Nairn (Eds.) *The phanerozoic geology of the World, II, The Mesozoic*. Elsevier, Amsterdam, pp. 5-53.
- Blom G.I., Kuznetsova K.I. et Mesezhnikov M.S. (1984) Excursion 060, Jurassic and Cretaceous boundary beds in the middle Volga river area and Ryazan district. In : *Central region of the European part of the RSFSR, Moscow syneclise, Voronezh and Volgo-Ural anteklises*. Guidebook for excursions 059, 060, 066. XXVIIth International Geological Congress, Moscou.
- Blokker P., Schouten S., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S. et van den Ende H. (2000) A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2055-2065.

- Boon J.J., de Leeuw J.W., Rubintzain Y., Aizenshtat Z., Ioselis P. et Ikan R. (1984) Thermal evaluation of some model melanoidins by Curie point pyrolysis-mass spectrometry and chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, **6**, 805-811.
- Boon J.J. et de Leeuw J.W. (1987) Amino acid sequence information in proteins and complex proteinaceous material revealed by pyrolysis-capillary gas chromatography-low and high resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **11**, 313-327.
- Bocherens H., Friis E.M., Mariotti A. et Pedersen K.R. (1994) Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: Palaeoecological implications. *Lethaia*, **26**, 347-458.
- Boreham C.J., Summons R.E., Roksandic Z. et Dowling L.M. (1994) Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Tertiary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia. *Organic Geochemistry*, **21**, 685-712.
- Boussafir M. (1994) *Microtexture et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrolières : Nature et mode de fossilisation de la matière organique dans les séries organosédimentaires cycliques du Kimméridgien d'Angleterre*. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Bertrand P. et Largeau C. (1995) Electron microscopy and pyrolysis of kerogen from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of the microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3731-3747.
- Bowen R. (1991) *Isotopes and climates*, Elsevier, Amsterdam.
- Bray E.E. et Evans E.D. (1961) Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 2-15.
- Calvert S.E. et Karlin R.E. (1991) Relationships between sulphur, organic carbon, and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2483-2490.
- Cane R.F. (1969) Coorongite and the genesis of oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 257-265.
- Canfield D.E. (1989) Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Research*, **36**, 121-138.
- Carmo A.M., Stankiewicz B.A., Mastalerz M. et Pratt L.M. (1997) Factors controlling the abundance of organic sulfur in flash-pyrolysates of Upper Cretaceous kerogens from Sergipe Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, **26**, 587-603.
- Chalansonnet S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Peniguel G. et Couderc R. (1988) Cyanobacterial resistant biopolymers. Geochemical implications of the properties of *Schizothrix* sp. resistant material. In : L. Mattavelli et L. Novelli (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Pergamon press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **13**, 1003-1010.
- Challinor J.M. (1989) A pyrolysis-derivatization-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **16**, 323-333
- Chamley H. (1989) *Clay sedimentology*. Springer Verlag, Berlin.
- Chimkyavichus P.I. (1986). Lithology and clay minerals of Upper Jurassic deposits of the central part of East European Platform. In: M.S. Mesezhnikov, *Jurassic deposits of the Russian Platform*. Leningrad Oil and Gas Institute, pp. 180-192. (En russe)
- Collister J.W., Lichtfouse E., Hieshima G. et Hayes J.M. (1994) Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green river Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). *Organic Geochemistry*, **21**, 645-659.
- Combaz A. (1980) Les kérogènes vus au microscope. In: B. Durand (Ed.) *Kerogen*. Technip, Paris, pp. 55-111.
- Cox B.M. et Gallois R.W. (1981) The stratigraphy of the Kimmeridge Clay of the Dorset type area and its correlation with some other Kimmeridgian sequences. *Institute of Geological Sciences Report* **80**(4), 1-44.
- Daoudi L., Deconinck J.F., Beauchamp J. et Debrabant P. (1989) Minéraux argileux du bassin d'Agadir (Maroc) au Jurassique supérieur-Crétacé. Comparaison avec le domaine est-atlantique voisin. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **58**, 15-24.

- Daoudi L. et Deconinck J.F. (1994) Contrôles paléogéographique et diagénétique des successions sédimentaires argileuses du Bassin Atlasique au Crétacé (Haut-Atlas Occidental, Maroc). *Journal of African Earth Sciences*, **18**, 123-134.
- Deconinck J. F. (1987) Minéraux argileux des faciès purbeckiens: Jura suisse et français, Dorset (Angleterre) et Boulonnais (France). *Annales de la Société Géologique du Nord*, **56**, 285-297.
- Deconinck J.F. (1993) Clay mineralogy of the Late Tithonian-Berriasian deep-sea carbonates of the Vocontian Trough (SE France): relationships with sequence stratigraphy. *Bulletin des centres de recherches Exploration-Production, Elf-Aquitaine*, **17**, 223-234.
- Deconinck J.F., Beaudoin B., Chamley H., Joseph P. et Raoult J.F. (1985) Contrôles tectonique, eustatique et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, **26**, 311-320.
- Degens E.T., Behrendt M., Gotthardt B. et Reppmann E. (1968) Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton-II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep Sea Research*, **15**, 11-20.
- Demaison G.J. et Moore G.T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. *AAPG Bulletin*, **64**, 1179-1209.
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E. et Berkaloff C. (1989) Occurrence of a resistant biopolymer in the L race. *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry*, **28**, 1137-1142
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Sinninghe Damsté J.S., Tegelaar E.W. et de Leeuw J.W. (1990a) Characterisation of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, Marine, type II/I kerogen. In: B. Durand et F. Behar (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1989*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **16**, 873-888.
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E. et Sellier N. (1990b) Direct relationship between the resistant biopolymer and the tetraterpenic hydrocarbon in the lycopadiene-race *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry*, **29**, 2187-2192.
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C. et Rousseau B. (1991) Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1041-1050.
- Derenne S., Metzger P., Largeau C., van Bergen P.F., Gatellier J.P., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1992a). Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry*, **19**, 299-313.
- Derenne S., Largeau C., Berkaloff C., Rousseau B., Wilhelm C. et Hatcher P. (1992b) Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum*. *Phytochemistry*, **31**, 1923-1929 .
- Derenne S., Largeau C. et Behar F. (1994) Low polarity pyrolysis products of Permian to Recent *Botryococcus*-rich sediments : First evidence for the contribution of an isoprenoid algaenan to kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3703-3711.
- Derenne S., Largeau C. et Berkaloff C. (1996) First example of an algaenan yielding an aromatic-rich pyrolysate. Possible geochemical implications on marine kerogen formation. *Organic Geochemistry*, **24**, 617-627.
- Derenne S., Largeau C., Hetényi M., Brukner-Wein A., Connan J. et Lugardon B. (1997) Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1879-1889.
- Douglas A.G., Sinninghe Damsté J.S., Fowler M.G., Eglinton T.I. et de Leeuw J.W. (1991) Unique distribution of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilised alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 275-291.
- Dubreuil C., Derenne S., Largeau C., Berkaloff C. et Rousseau B. (1989) Mechanism of formation and chemical structure of Coorongite-I. Role of the resistant biopolymer and of the hydrocarbons of *Botryococcus braunii*. Ultrastructure of Coorongite and its relationship with torbanite. *Organic Geochemistry*, **14**, 543-553.
- Durand B. (1980) *Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris.

- Durand B. et Monin J.C. (1980) Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). *In*: B. Durand (Ed.) *Kerogen*. Technip, Paris, pp. 113-142.
- Durand B. et Nicaise G. (1980) Procedures for kerogen isolation. *In*: B. Durand (Ed.) *Kerogen*. Technip, Paris, pp. 33-53.
- Eglinton T.I. (1994) Carbon isotopic evidence for the origin of macromolecular aliphatic structures in kerogen. *Organic Geochemistry*, **21**, 721-735.
- Eglinton T.I., Sinnighe Damsté J.S., Pool W., de Leeuw J.W., Eijkel G. et Boon J.J. (1992) Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. II. Analysis of distributions of sulphur-containing pyrolysis products using multivariate techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1545-1560.
- Eglinton T.I., Irvine J.E., Vairavamurthy A., Zhou W. et Manowitz B. (1994). Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *In*: N. Telnæs, G. van Graas et K. Øygard (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1993*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **22**, 781-799.
- Engel M.H., Rafalska-Bloch J., Schiefelbein C.E., Zumberge J.E. et Serban, A. (1986). Simulated diagenesis and catagenesis of marine kerogen precursors: melanoidins as model system for light hydrocarbon generation. *In*: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **10**, 1073-1079.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A. et Urey H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*, **64**, 1315-1326.
- Espitalié J., Madec M., Tissot B., Menning J.J. et Lepit P. (1977) Source Rock characterisation method for petroleum exploration. *Proc. 9th Annual Offshore Technol. Conference, Houston*, pp. 439-448.
- Espitalié J., Deroo G. et Marquis F. (1985-1986) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} parties. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, **40**, 563-579 ; **40**, 755-784 ; **41**, 73-89.
- Farrimond P., Comet P., Eglinton G., Evershed R.P., Hall M.A., Park D.W. et Wardroper A.M.K. (1984) Organic geochemical study of the Upper Kimmeridge Clay of the Dorset type area. *Marine and Petroleum Geology*, **1**, 340-354.
- Fisher A.G. (1986) Climatic rhythms recorded in strata. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **14**, 351-376.
- Fisher I.S.J. et Hudson J.D. (1987) Pyrite formation in Jurassic shales of contrasting biofacies. *In*: J. Brooks et A.J. Fleet (Eds.) *Marine petroleum source rocks*. The Geological Society Special Publications, London, **Vol. 26**, pp. 69-78.
- Flaig W. (1964) Effects of micro-organisms in the transformation of lignin to humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **28**, 1523-1535.
- Flaviano C., Le Berre F., Derenne S., Largeau C. et Connan J. (1994) First indication of the formation of kerogen amorphous fraction by selective preservation. Role of non-hydrolysable macromolecular constituents of Eubacterial cell wall. *In*: N. Telnæs, G. van Graas et K. Øygard (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1993*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **22**, 759-771.
- Frakes L.A. et Francis J.E. (1988) A guide to Phanerozoic cold polar climates from high-latitude ice-rafting in the Cretaceous. *Nature*, **33**, 547-549.
- Francois R. (1987) A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 17-27.
- Freeman K.H., Hayes J.M., Trendel J.-M. et Albrecht P. (1990) Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, **343**, 254-256.
- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I. et Saliot A. (2000a) Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in Recent sediments off the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Organic Geochemistry*, sous presse.
- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I. et Saliot A. (2000b) Thermally assisted Hydrolysis and Methylation of kerogen-like organic matter in a Recent sediment off the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, soumis.

- Gatellier J.-P.L.A., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S., Derenne S., Largeau C. et Metzger P. (1993) A comparative study of macromolecular substances of a Coorongite and cell walls of the extant alga *Botryococcus braunii*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2053-2068.
- Gelin F., Boogers I., Nooderloos A.A.M., Sinninghe Damsté J.S., Hatcher P.G. et de Leeuw J.W. (1996) Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink in the marine environment ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1275-1280.
- Gelin F., Kok M.K., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1998) Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Organic Geochemistry*, **29**, 1837-1848.
- Gelin F., Volkman J.K., Largeau C., Derenne S., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1999) Distribution of aliphatic, non-hydrolyzable biopolymers in marine microalgae. *Organic Geochemistry*, **30**, 147-159.
- George G.N. et Gorbaty M.L. (1989) Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy of petroleum asphaltenes and model compounds. *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 3192-3186.
- George S.C. et Jardine D.R. (1994) Ketones in a Proterozoic dolerite sill. *Organic Geochemistry*, **21**, 829-839.
- Gerasimov P.A. et Mikhailov N.P. (1966) Volgian stage and the geostatigraphical scale for the Upper series of the Jurassic system. *Izvestiya Akademiy Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, **2**, 118-138. (En russe)
- Gillaizeau B., Derenne S., Largeau C., Berkaloff C. et Rousseau B. (1996) Source organisms and formation pathway of the kerogen of the Göynük Oil Shale (Oligocene, Turkey) as revealed by electron microscopy, spectroscopy, and pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **24**, 671-679.
- Gillaizeau B., Behar F., Derenne S. et Largeau C. (1997) Nitrogen fate during maturation of a type I kerogen (Oligocene, Turkey) and related algaenans: Nitrogen mass balances and timing of N₂ production versus other gases. *Energy & Fuels*, **11**, 1237-1249.
- Gong C. et Hollander D.J. (1997) Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry*, **26**, 545-563.
- Goossens H., Rijpstra W.I.J., Düren R.R. et de Leeuw J.W. (1986) Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and Recent sediments. In: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **10**, 683-696.
- de Graaf W., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J. (1992) Laboratory simulation of natural sulfurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulfides by low-temperature reactions of inorganic polysulfides with phytol and phytadienes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 4321-4328.
- Grice K., Schouten S., Nissenbaum A., Charrach J. et Sinninghe Damsté J.S. (1998) Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry*, **28**, 349-359.
- Hallam A. (1987) Mesozoic marine organic-rich shales. In: J. Brooks et A.J. Fleet (Eds.) *Marine petroleum source rocks*. The Geological Society Special Publications, London, **Vol. 26**, pp. 251-261.
- Hallam A., Grose J.A. et Ruffel A.H. (1991) Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic-Cretaceous boundary in England and France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **81**, 173-187.
- Hallam A. (1985) A review of Mesozoic climates. *Journal of the Geological Society, London*, **142**, 433-445.
- Han J. et Calvin M. (1969) Occurrence of C₂₂-C₂₅ isoprenoids in Bell Creek crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 733-742.
- Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., Olfieriev A. et Zakharov V. (1998) The Upper Jurassic of the Volga basin: ammonite biostratigraphy and occurrence of organic carbon-rich facies. Correlations between boreal-subboreal and submediterranean provinces. In: S. Crasquin-Soleau et E. Barrier (Eds.) *Peri-Tethys Memoir 4: epicratonic basins of Peri-Tethyan platforms*. Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle Paris, **179**, pp. 9-33.
- Hartgers W.A. (1994) *Aromatic moieties in geomacromolecules: structure, origin and significance*. Thèse de l'Université de Delft.
- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1991) Flash pyrolysis of silicon-bound hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **20**, 141-150.

- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1992) Identification of C₂ to C₄ alkylated benzenes in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography*, **606**, 211-220.
- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., Requejo A.J., Allan J., Hayes J.M. et de Leeuw J.W. (1994) Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. *Nature*, **369**, 224-226.
- Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A. et Tokar J.M. (1983) The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, **12**, 119-132.
- Haug P. et Curry J.D. (1974) Isoprenoids in a Costa Rican seep oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 601-610.
- Hayes J.M. (1993) Factors controlling ¹³C content of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology*, **113**, 111-125.
- Hayes J.M., Freeman K.H., Popp B.N. et Hoham C.H. (1990) Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, **16**, 1115-1128.
- Hedges J.I. et Keil R.G. (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, **49**, 81-115.
- van Heemst J.D.H., Baas M., de Leeuw J.W. et Renner R. (1993) Molecular characterization of marine dissolved organic matter (DOM). In: O.K. Øygard (Ed.) *Organic Geochemistry*. Folch Hurtigtryhk, pp. 694-698.
- Herbin J.P., Muller C., Geysant J., Mélières F., Penn I.E. et le Groupe Yorkim (1991) Hétérogénéité quantitative et qualitative de la matière organique dans les argiles du Kimméridgien du val de Pickering (Yorkshire, UK). *Revue de l'Institut français du Pétrole*, **46**, 675-712.
- Herbin J.P. et Geysant J. (1993) "Ceintures organiques au Kimméridgien/Tithonien en Angleterre (Yorkshire, Dorset) et en France (Boulonnais). *Comptes Rendus de l'Accadémie des Sciences, Paris, Série II*, **317**, 1309-1316.
- Herbin J.P., Fernandez-Martinez J.L., Geysant J.R., El Albani A., Deconinck J.F., Proust J.N., Colbeaux J.P. et Vidier J.P. (1995) Sequence stratigraphy of source rocks applied to the study of the Kimmeridgian/Tithonian in the north-west European shelf (Dorset/UK, Yorkshire/UK and Boulonnais/France). *Marine and Petroleum Geology*, **12**, 177-194.
- Hoefs M.J.L., van Heemst J.D.H., Gelin F., Koopmans M.P., van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1995). Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysates of kerogen. *Organic Geochemistry*, **23**, 975-979.
- Hoffmann C.F., Foster C.B., Powell T.G. et Summons R.E. (1987) Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalesky 1917. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2681-2697.
- Höld I.H., Brusee N.J., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. (1998) Changes in the molecular structure of a type II-S kerogen (Monterey Formation, U.S.A.) during sequential chemical degradation. In: B. Horsfield, M. Radke, R.G. Schaefer et H. Wilkes (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1997*. Pergamon press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **29**, 1403-1417.
- Hollander D.J., Sinninghe Damsté J.S., Hayes J.M., de Leeuw J.W. et Huc A.Y. (1993) Molecular and bulk isotopic analyses of organic matter in marls of the Mulhouse Basin (Tertiary, Alsace, France). *Organic Geochemistry*, **20**, 1253-1263.
- Houze A. (1996) *Les argiles du Kimmeridgien de la plate-forme russe*. Mémoire de Maîtrise de Sciences de la Terre, Université de Lille, non publié.
- Huc A.-Y., Lallier-Verges E., Bertrand P., Carpentier B. et Hollander D.J. (1992) Organic matter response to change of depositional environment in Kimmeridgian shales, Dorset, U.K. In: J.K. Whelan et J.W. Farrington (Eds.) *Organic matter: Productivity and preservation in recent and ancient sediments*. Columbia university press, pp. 469-486.
- Ikan R., Baedeker M.J. et Kaplan I.R. (1973) C₁₈-isoprenoid ketone in recent marine sediment. *Nature*, **244**, 244-245.
- Jenisch-Anton A., Adam P., Schaeffer P. et Albrecht P. (1999) Oxygen-containing subunits in sulfur-rich nonpolar macromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 1059-1074.

- Jogin D.Y., Voropanov G.E., Stelimakh G.P. et Ioroudas K.A. (1998) Obtention de thiophènes à partir des produits issus des schistes bitumineux. *Chimiya Tverdogo Topliva*, **1998-1**, 111-116. (En russe)
- Jørgensen B.B. (1982) Mineralisation of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. *Nature*, **296**, 643-645.
- van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1997) A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogen pyrolysates of the Kimmeridge Clay Facies: palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*, **27**, 399-422.
- van Kaam-Peters H.M.E. et Sinninghe Damsté J.S. (1997) Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*, **27**, 371-397.
- van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Köster J. et Sinninghe Damsté J.S. (1998a) Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfuration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3259-3284.
- van Kaam-Peters H.M.E., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1998b) A high resolution biomarker study of different lithofacies of organic sulfur-rich carbonate rocks of a Kimmeridgian lagoon (French southern Jura). *Organic Geochemistry*, **28**, 151-177.
- Kashirsky V.G. et Varnakova G.V. (1985) Obtention du concentrat de thiophène aromatique par pyrolyse des schistes soufrés de la Volga. *Oil Shale*, **1985-2/3**, 300-303. (En russe)
- Kasrai M., Bancroft G.M., Brunner R.W., Jonasson R. G., Brown J.R., Tan K. H. et Feng X. (1994) Sulfur speciation in bitumens and asphaltenes by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2865-2872.
- Kasrai M., Brown J. R., Bancroft G.M., Yin Z. et Tan K.H. (1996a) Sulfur characterization in coal from X-ray absorption near edge spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, **32**, 107-135.
- Kasrai M., Lennard W.N., Brunner R.W., Bancroft G.M., Bardwell J.A. et Tan, K.H. (1996b). Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*, **99**, 303-312.
- Katz B.J. (1983) Limitations of 'Rock-Eval' pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry*, **4**, 195-199.
- Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B.J. et Kaplan I.R. (1986) Long chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen. In: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **10**, 1059-1065.
- Kenig F. (2000) C₁₆-C₂₉ homologous series of monomethylalcanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat. *Organic Geochemistry*, **31**, 237-242.
- Kenig F., Hayes J.M., Popp B.N. et Summons R.E. (1994) Isotopic biogeochemistry of the Oxford Clay Formation (Jurassic), UK. *Journal of the Geological Society, London*, **151**, 139-152.
- Kenig F., Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W. et Huc A.Y. (1995) Occurrence and origin of mono- di- and trimethyl alkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu d'Habi, United Arab Emirates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2999-3015.
- Kleimenova I.I., Soboleva L.V. et Soukhova V.N. (1987) Caractéristiques énergétiques et techniques des produits de combustion de plusieurs gisements de la Volga, Chaganskoye, Perelioubskoye et Kotsebinskoye. *Oil Shale*, **1987-4/1**, 88-93. (En russe)
- Knicker H. et Hatcher P.G. (1997) Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften*, **84**, 231-234.
- Kok M.D., Schouten S. et Sinninghe Damsté J.S. (2000) Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2689-2699.
- Kokinos J.P., Eglinton T.I., Goñi M.A., Boon J.J., Martoglio P.A. et Anderson D.M. (1998) Characterization of a highly resistant biomacromolecular material in the cell wall of a marine dinoflagellate resting cyst. *Organic Geochemistry*, **28**, 265-288.
- Koopmans M.P., de Leeuw J.W., Lewan M.D. et Sinninghe Damsté J.S. (1996) Impact of dia- and catagenesis on sulphur and oxygen sequestration of biomarkers as revealed by artificial maturation of an immature sedimentary rock. *Organic Geochemistry*, **25**, 391-426.

- Koopmans M.P., Schaeffer-Reiss C., de Leeuw J.W., Lewan M.D., Maxwell J.R., Schaeffer P. et Sinninghe Damsté J.S. (1997) Sulphur and oxygen sequestration of *n*-C₃₇ and *n*-C₃₈ unsaturated ketones in an immature kerogen and the release of their carbon skeletons during early stages of thermal maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2397-2408.
- Kralert P.G., Alexander R. et Kagi R.I. (1995) An investigation of polar constituents in kerogen and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with *in situ* methylation. *Organic Geochemistry*, **23**, 627-639.
- Kruege M.A., Landaid P., Bensley D.F., Stankeiwicz B.A., Elie M. et Ruau O. (1997) Separation and artificial maturation of macerals from type II kerogen. *Energy and fuels*, **11**, 503-514.
- Kump L.R. et Garrels R.M. (1986) Modelling atmospheric O₂ in the global sedimentary redox cycle. *American Journal of Science*, **286**, 337-360.
- Lallier-Vergès E., Bertrand P. et Desprairies A. (1993a) Organic matter composition and sulfate reduction intensity in Oman Margin sediments. *Marine Geology* **112**, 57-69.
- Lallier-Vergès E., Bertrand P., Huc A.Y., Bückel D. et Tremblay P. (1993b) Control of the preservation of organic matter by productivity and sulphate reduction in Kimmeridgian shales from Dorset (UK). *Marine and Petroleum Geology*, **10**, 600-605.
- Lallier-Vergès E., Tribouvillard N.-P. et Bertrand P. (1995) *Organic matter accumulation. The organic cyclicities of the Kimmeridge Clay Formation (Yorkshire, GB) and the Recent Maar sediments (Lac du Bouchet, France)*. Lecture notes in earth sciences, **57**, Springer, Berlin.
- LaLonde R.T. (1990) Polysulfide reactions in the formation of organosulfur and other organic compounds in the geosphere. In: W.L. Orr et C.M. White (Eds.) *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*. ACS symposium series, **429**, pp. 68-82.
- Largeau C., Casadevall E., Kadouri A. et Metzger P. (1984) Formation of *Botryococcus braunii* kerogens. Comparative study of immature Torbanite and of the extant alga *Botryococcus braunii*. In: P.A. Schenck, J.W. de Leeuw et G.W.M. Lijmbach (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1983*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* **6**, 327-332.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A. et Sellier N. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of torbanite. In: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* **10**, 1023-1032.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Berkaloff C., Corolleur M., Lugardon B., Raynaud J.-F. et Connan J. (1990) Occurrence and origin of "ultralaminar structures in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales. In: B. Durand et F. Behar (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* **16**, 889-895.
- Larter S.R., Solli H., Douglas A.G., de Lange F. et de Leeuw J.W. (1979) Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates. *Nature*, **279**, 405-408.
- Larter S.R. et Douglas A.G. (1980) Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 2087-2095.
- de Leeuw J.W., Sinninghe damsté J.S., Klok J., Schenck P.A. et Boon J.J. (1985) Biogeochemistry of Gavish Sabkha sediments I. Studies on neutral reducing sugars and lipid moieties by gas chromatography-mass spectrometry. In: G.M. Friedman et W.E. Krumbein (Eds.) *Hypersaline ecosystems, the Gavish Sabkha*, Ecological studies 53, Springer-Verlag, Berlin, pp. 350-367.
- Lewan M.D. (1986) Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1583-1591.
- Leythäuser D. (1973) Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 113-120.
- Littke R., Klusmann U., Kroos B. et Leythäuser D. (1991a) Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3369-3378.
- Littke R., Baker D.R., Leythäuser D. et Rullkötter J. (1991b) Keys to the depositional history of the Posidonia Shale (Toarcian) in the Hils Syncline, northern Germany. In: R.V. Tyson et T.H. Pearson (Eds.) *Modern and ancient continental shelf anoxia*. The Geological Society Special Publications, London, **58**, pp. 311-333.

- Lord A.R., Cooper M.K.E., Corbett P.W.M., Fuller N.G., Rawson P.F. et Rees A.J.J. (1987) Microbiostratigraphy of the Volgian stage (Upper Jurassic), Volga river, USSR. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monash.*, **10**, 577-605.
- Lückge A., Ercegovac M., Strauss H., and Littke R. (1999) Early diagenetic alteration of organic matter by sulfate reduction in Quaternary sediments from the northeastern Arabian Sea. *Marine Geology*, **158**, 1-13.
- Maillard L.C. (1913) Formation de matières humiques par action de polypeptides sur sucres. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **156**, 148-149.
- Mango F.D. (1983) The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1433-1441.
- Markovskii A. P. (1959) *Structure géologique de l'URSS*. CNRS.
- Mayer L.M. (1994) Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 1271-1284.
- McKinney D.E., Bortiatynski J.M., Carson D.M., Clifford D.J., de Leeuw J.W. et Hatcher P.G. (1996) Tetramthylammonium hydroxyde (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry*, **24**, 641-650.
- van de Meent D., Brown S.C. et Philp R.P. (1980) Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 999-1013.
- Moldowan J.M. et Seifert W.K. (1979) Head to head linked isoprenoid hydrocarbons in petroleum. *Science*, **204**, 169-171.
- Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.-P., Lallier-Vergès E., Dessort D. et Connan J. (1999) Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry*, **30**, 39-56.
- Mongenot T., Tribovillard N.-P., Arbey F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Largeau C., Pichon R., Dessort D. et Connan J. (2000) Comparative studies of a high resolution sampling of the different facies of the organic-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura): petrographic and bulk geochemical approach. Extant and origin of interfacies and intrafacies variations. *Bulletin de la Société géologique de France*, **171**, 23-36
- Mycke B., Michaelis W. et Degens E.T. (1988) Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. In: L. Mattavelli et L. Novelli (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Pergamon Press. *Organic Geochemistry*, **13**, 619-625.
- Nakanishi K. (1964) *Infrared absorption spectroscopy-practical*. Holden-Day, San Fransisco, 2nde Edition.
- Nguyen R.T. et Harvey H.R. (1998) Protein preservation during early diagenesis in marine waters and sediments. In : B.A. Stankiewicz et P.F. van Bergen (Eds.) *Nitrogen-containing Macromolecules in the Bio- and Geosphere*. ACS symposium series, **707**, pp. 89-112.
- Orr W.L. (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry*, **10**, 499-516.
- Orr W.L. et Sinninghe Damsté J.S. (1989) Geochemistry of sulfur in petroleum systems. In: W.L. Orr et C.M. White (Eds.) *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, ACS Symposium Series, **429**, pp. 2-29.
- Oschmann W. (1988) Kimmeridge Clay sedimentation – a new cyclic model. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **65**, 217-251.
- Oschmann W. (1990) Environmental cycles in the late Jurassic northwestern European epeiric basin : interactions with atmospheric and hydrospheric circulations. *Sedimentary Geology*, **69**, 313-332.
- Payzant J.D., McIntyre D.D., Mojelsky T.W., Torres M., Montgomery D.S. et Strausz O.P. (1989) The identification of homologous series of thiolanes and thianes possessing a linear framework from petroleums and their intreconversion under simulated geological conditions. *Organic Geochemistry*, **14**, 461-473.
- Perry G.J., Volkman J.K. et Johns R.B. (1979) Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1715-1725.
- Persoz F. et Remane J. (1976) Minéralogie et géochimie des formations à la limite Jurassique-Crétacé dans le Jura et le Bassin vocontien. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **69**, 1-38.

- Peters K.E. (1986) Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, **70**, 318-329.
- Petsch S.T., Berner R.A. et Eglinton T.I. (2000) A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, **31**, 475-487.
- Peulvé S., de Leeuw J. W., Sicre M.-A., Baas M. et Saliot A. (1996) Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1239-1259.
- Poirier N., Derenne S., Rouzaud J.-N., Largeau C., Mariotti A., Balesdent G. et Maquet J. (2000) Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, South-west France). *Organic Geochemistry*, **31**, 813-827.
- Popov A.I., Shuparsky A.I., Yerofeeva V.I. et Artemiev S.V. (1986) Harmful outburst during combustion of the Volga oil shales. *Oil Shale*, **3**, 205-209.
- Pradier B. et Bertrand P. (1992) Etude à haute résolution d'un cycle du carbone organique de roche-mère du Kimméridgien du Yorkshire : Relation entre composition pétrographique du contenu organique observé *in situ*, teneur en carbone organique et qualité pétrolière. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II*, **315**, 187-192.
- Putschew A., Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P., Koopmans M. P., de Leeuw J. W., Lewan M. D., Sinninghe Damsté J. S. et Maxwell J. R. (1998) release of sulfur- and oxygen-bound components from a sulfur-rich kerogen during simulated maturation by hydrous pyrolysis. *organic Geochemistry*, **29**, 1875-1890.
- Raiswell R. et Berner R.A. (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1967-1976.
- Ramdani A. (1996) Les paramètres qui contrôlent la sédimentation cyclique de la "Kimmeridge Clay Formation", dans le Bassin de Cleveland (Yorkshire, Grande-Bretagne). Comparaison avec le Boulonnais (France). Thèse de l'Université d'Orsay, Paris XI.
- Raynaud J.F., Lugardon B. et Lacrampe-Couloume G. (1989) Structures lamellaires et bactéries, composants essentiels de la matière organique amorphe des roches mères. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*, **13**, 1-21.
- Rees P.M., A.M. Ziegler et P.J. Valdes (2000). Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. In: B.T. Huber, K.G. Macleod et S.L. Wing (Eds.) *Warm Climates in Earth History*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 297-318
- Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M. et 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, Série II*, **326**, 239-246.
- Richnow H.H., Jenisch A. et Michaelis W. (1992) Structural investigations of sulfur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by *sequential* chemical degradation. In: C.B. Eckardt, J.R. Maxwell, S.R. Larter et D.A.C. Manning (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1991*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **19**, 351-370.
- Richnow H. H., Jenisch A. et Michaelis W. (1993) The chemical structure of macromolecular fractions of a sulfur-rich oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2767-2780.
- Rocher M. (1998) *Etude micropaléontologique et paléoenvironnementale du Volgien Moyen sur la plate-forme russe. Influence de la matière organique*. Mémoire de Maîtrise de Sciences de la Terre, Université Paris 6, non publié.
- Rohmer M., Bouvier-Nave P. et Ourisson G. (1984) Distribution of hopanoid triterpenes in procaryotes. *Journal of General Microbiology*, **130**, 1137-1150.
- Rubintain Y., Ioselis P., Ikan R. et Aizenshtat Z. (1984) Investigations on the structural units of melanoidins. *Organic Geochemistry*, **6**, 791-804.
- Rubintain Y., Yariz S., Ioselis P., Aizenshtat Z. et Ikan R. (1986a) Characterization of melanoidins by IR spectroscopy-I. Galactose-glycine melanoidins. *Organic Geochemistry*, **9**, 117-125.

- Rubintzain Y., Yariz S., Ioselis P., Aizenshtat Z. et Ikan R. (1986b) Characterization of melanoidins by IR spectroscopy-II. Melanoidins of galactose with arginine, isoleucine, lysine and valine. *Organic Geochemistry*, **9**, 371-374.
- Ruffel A.H., Price G.D., Mutterlose J., Kessels K., Baraboshkin E. et Gröcke D.R. (in prep) Palaeoenvironmental sensitivity of clay minerals, stable isotopes and calcareous nannofossils: evidence for palaeoclimatic change during the Late Jurassic-Early Cretaceous, Volga Basin, SE Russia. *Manuscrit en préparation*.
- Russell P.L. (1990) *Oil shales of the world, their origin, occurrence and exploitation*. Pergamon Press, Oxford.
- Sælen G., Doyle P. et Talbot M.R. (1996) Stable-isotope analyses of belemnite rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: Surface water conditions during deposition of a marine black shale. *Palaios*, **11**, 97-117.
- Sahaghian D., Pinous O., Olfieriev A. et Zakharov V. (1996) Eustatic curve for the Middle Jurassic-Cretaceous based on Russian Platform and Siberian stratigraphy: zonal resolution. *AAPG Bulletin*, **80**, 1433-1458.
- Saiz-Jimenez C. (1995) Reactivity of the aliphatic humic moiety in analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **23**, 955-961.
- Saiz-Jimenez C. et de Leeuw J. W. (1986a) Lignin pyrolysis products: their structure and their significance as biomarkers. In: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **10**, 869-876.
- Saiz-Jimenez C. et de Leeuw J. W. (1986b) Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **9**, 99-119.
- Sakata S., Hayes J.M., Mc Taggart A.R., Evans R.A., Leckrone K.J. et Togosaki R.K. (1997) Carbon isotopic fractionation associated with lipid biosynthesis by a cyanobacterium: relevance for interpretation of biomarker records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 5379-5389.
- Salmon V., Derenne S., Largeau C., Beaudoin B., Bardoux G. et Mariotti A. (1997) Kerogen chemical structure and organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy) – Indications for an important role of the "sorptive protection" pathway. *Organic Geochemistry*, **27**, 423-438.
- Salmon V., Derenne S., Lallier-Vergès E., Largeau C. et Beaudoin B. (2000) Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry*, **31**, 463-474.
- Sarret G., Connan J., Kasrai M., Bancroft G.M., Charrié-Duhaut A., Lemoine S., Adam P., Albrecht P. et Eybert-Bérard L. (1999) Chemical forms of sulfur in geological and archeological asphaltenes from Middle East, France and Spain determined by sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3767-3779.
- Sarret G., Mongenot T., Connan J., Derenne S., G.M. B., Kasrai M. et Largeau C. (2000) Combined study via XANES spectroscopy and pyrolysis of sulfur-rich kerogens of the Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). Sulfur speciation in kerogen from the five facies. Comparison of "direct" and "indirect" pyrolyses of kerogen from the dark parallel laminae facies. *Organic Geochemistry*, soumis
- Schaeffer P. (1993) *Marqueurs biologiques de milieux évaporitiques*. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P., Putschew A. et Maxwell J.R. (1998) Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Vena del Gesso (Italy). *Organic Geochemistry*, **29**, 1857-1874.
- Schmidt J.C. (1986) *Marqueurs biologiques soufrés dans les pétroles*. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Schouten S., de Graaf W., Sinninghe Damsté J.S., van Driel G.B. et de Leeuw J.W. (1993) Laboratory simulation of natural sulfurization: II. Reaction of multi-functionalised lipids with inorganic polysulfides at low temperatures. *Organic Geochemistry*, **22**, 825-834.
- Schouten S., van Driel G.B., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1994) Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5111-5116.
- Scribe P., Guezennec J., Dagaut J., Pepe C. et Saliot A. (1988) Identification of the position and the stereochemistry of the double bond in monounsaturated fatty acid methyl esters by gas chromatography/mass spectrometry of dimethyl disulfide derivatives. *Analytical Chemistry*, **60**, 928-931.

- Shiea J., Brassell S.C. et Ward D.M. (1990) Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? *Organic Geochemistry*, **15**, 223-231.
- Sicre M.-A., Peulvé S., Saliot A., de Leeuw J. W. et Baas M. (1994) Molecular characterization of the organic fraction of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **21**, 11-26.
- Sinninghe Damsté J.S., ten Haven H.L., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1986) Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy). II Isoprenoid and *n*-alkyl thiophenes and thiolanes. In: D. Leythäuser et J. Rullkötter (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* **10**, 791-805.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Guoying S. et Brassell S.C. (1987) The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-(4,8,12-trimethyldecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2393-2400.
- Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1987) The origin and fate of isoprenoid C₂₀ and C₁₅ sulphur compounds in sediments and oils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **8**, 1-19.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1988a) Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of Chromatography*, **435**, 435-452.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1988b) Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. In: L. Mattavelli et L. Noveli (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, **13**, 593-606.
- Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1989) Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 873-889.
- Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I., Rijpstra W.I.C. et de Leeuw J.W. (1990) Characterization of organically bound sulfur in high-molecular-weight, sedimentary organic matter using flash pyrolysis and Raney Ni desulfurization. In: W.L. Orr et C.M. White (Eds.) *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. ACS symposium series, **429**, pp. 486-528.
- Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*, **16**, 1077-1101.
- Sinninghe Damsté J.S., de las Heras F.X.C. et de Leeuw J.W. (1992) Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. The Type III-S kerogen. *Journal of Chromatography*, **607**, 361-376.
- Sinninghe Damsté J.S., de las Heras F.X.C., van Bergen P. et de Leeuw J.W. (1993) Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 389-415.
- Sinninghe Damsté J.S. et Schouten S. (1997) Is there evidence of substantial contribution of prokaryotic biomass to organic carbon in Phanerozoic carbonaceous sediments? *Organic Geochemistry*, **26**, 517-530.
- Sinninghe Damsté J.S., Kohnen M.E.L. et Horsfield B. (1998) Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **29**, 1891-1903.
- Stankiewicz B.A., Kruger M.A., Mastalerz M., Salmon G.L. 1996. Geochemistry of the alginite and amorphous organic matter from Type II-S kerogens. *Organic Geochemistry* **24**, 495-510.
- Stothers J.B. (1972) *Carbon-13 NMR spectroscopy*. Academic Press, Londres.
- Tanoue E., Ishii M. et Midorikawa T. (1996) Discrete dissolved and particulate proteins in oceanic waters. *Limnology Oceanography*, **41**, 1334-1343.
- Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Derenne S. et Largeau C. (1989) A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3103-3106.

- Thierry, J. *et al.* (41 co-auteurs) (2000) Early Tithonian. In : Dercourt J., Gaetani M. *et al.* (Eds.) *Atlas Peri-Tethys, palaeogeographical maps*. CCGM/CGMW, Paris, carte 11.
- Tissot B.P. et Welte D.H. (1978) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag.
- Tomic J., Behar F., Vandenbroucke M. et Tang Y. (1995) Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. *Organic Geochemistry*, **23**, 647-660.
- Tribovillard N.P., Desprairies A., Lallier-Vergès E., Bertrand P., Moureau N., Ramdani A. et Ramanampisoa L. (1994) Geochemical study of organic-rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **108**, 165-181.
- Tsuge S. et Matsubara H. (1985) High resolution pyrolysis-gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **8**, 49-64.
- Tyson R.V. (1987) The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. In: J. Brooks et A.J. Fleet (Eds.) *Marine petroleum source rocks*. The Geological Society Special Publications, London, **26**, pp. 47-67.
- Tyson R.V. (1995) *Sedimentary organic matter*. Chapman & Hall. London.
- Tyson R.V. et Pearson T.H. (1991) Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: R.V. Tyson et T.H. Pearson (Eds.) *Modern and ancient continental shelf anoxia*. The Geological Society Special Publications, **58**, pp. 1-24.
- Ulmishek G.F. et Klemme H.D. (1990) Depositional controls, distribution, and effectiveness of world petroleum source rocks. *U.S. Geological Survey bulletin*, 1931.
- Urey H.C., Lowenstam H.A., Epstein S. et McKinney C.R. (1951) Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bulletin of the Geological Society of America*, **62**, 399-416.
- Vetö I., Hetényi M., Demény A. et Hertelendi E. (1994) Hydrogen index as reflecting intensity of sulphidic diagenesis in non bioturbated, shaly sediments. *Organic Geochemistry*, **22**, 299-310.
- Vinogradov A.P. (1968) *Atlas of the lithological and paleogeographical maps of USSR. Vol. III: Triassic, Jurassic and Cretaceous*. Ministry of Geology of the USSR, academy of Sciences of the USSR.
- Vishnevskaya V.S. (1998) The Domanikoid facies of the Russian Platform and bassin paleogeography. In: S. Crasquin-Soleau et E. Barrier (Eds.) *Peri-Tethys Memoir 3: stratigraphy and evolution of Peri-Tethyan platforms*. Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, **177**, pp. 45-69.
- Vishnevskaya V.S., de Wever P., Baraboshkin E.Y., Bogdanov N.A., Bragin N.Y., Bragina L.G., Kostyuchenko A.S., Lambert E., Malinovsky Y.M., Sedaeva K.M. et Zukova G. A. (1999) New stratigraphic and palaeogeographic data on Upper Jurassic to Cretaceous deposits from the eastern periphery of the Russian Platform (Russia). *Geodiversitas*, **21**, 347-363.
- Volkman J.K., Johns R.B., Gillan F.T. et Perry G.J. (1980) Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1133-1143.
- Volkman J. K. and Maxwell J. R. (1986) Acyclic isoprenoids as biological markers. In: R.B. Johns (Ed.) *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-42.
- Wakeham S.G., Sinninghe Damsté J.S., Kohlen M.E.L. et de Leeuw J.W. (1995) Organic sulphur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 521-533.
- Wakeham S.G. et Lee C. (1993) Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In: M.H. Engel et S.A. Macko (Eds.) *Organic geochemistry, principles and applications* Plenum press, pp. 145-169.
- Wampler T.P. et Levy E.J. (1986) Effects of slow heating rates on products of polyethylene pyrolysis. *Analyst*, **111**, 1065-1067.
- Waterhouse H.K. (1999) Orbital forcing of palynofacies in the Jurassic of France and the United Kingdom. *Geology*, **27**(6), 511-514.
- Whitaker M.F. (1984) The usage of palynology in definition of Troll Field geology. In: Reduction of uncertainties in innovative reservoir geomodelling. *6th Offshore Northern Seas Conference and Exhibition*.

-
- Weete, J.D. (1976) Algal and fungal waxes. In: P.E. Kolattukudy (Ed.) *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. Elsevier, Amsterdam. pp. 349-418.
- Wignall P. B. (1994) *Black shales*. Oxford University press.
- Wignall P.B. et Hallam A. (1991) Biofacies, stratigraphic distribution and depositional models Of British onshore Jurassic black shales. In : R.V. Tyson et T.H. Pearson (Eds.) *Modern and ancient continental shelf anoxia*. Geological Society special publication, **58**, pp. 291-309.
- Zang X., van Heemst J.D.H., Dria K.J. et Hatcher P.G. (2000) Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Organic Geochemistry*, **31**, 679-695.
- Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Sicre M.-A., Saliot A. et Rousseau B. (1999) Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry*, **30**, 101-118.