

UNIVERSITE LILLE I - UFR SCIENCES DE LA TERRE
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

Présentée par

Melesio Quijada

DIAGENÈSE ORGANIQUE DANS UN BASSIN EUXINIQUE, LE BASSIN DE CARIACO DEPUIS 130 KA

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE I

Soutenue le mercredi 16 mai 2012

Pierre Adam
Marie-Alexandrine Sicre
Pierre Faure
Yann Guerardel
Armelle Riboulleau
Nicolas Tribovillard

(Université de Strasbourg) -
(LSCE)
(Université de Lorraine)
(Université de Lille 1)
(Université de Lille 1)
(Université de Lille 1)

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Codirecteur de Thèse
Directeur de Thèse

A mes amours Aurore et Gaël,

A ma mère

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Géosystèmes à l'Université de Lille 1 avec un financement de la fondation Gran Mariscal de Ayacucho.

Au terme de ce travail je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Madame Armelle Riboulleau pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour son aide scientifique et le temps consacré à ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Nicolas Tribovillard pour les discussions très précieuses, ses conseils et ses qualités humaines.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Madame Armelle Riboulleau ma directrice de thèse, Madame Marie-Alexandrine Sicre et Messieurs Pierre Adam, Pierre Faure et Nicolas Tribovillard pour avoir jugé ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur de Monsieur Philippe Schaeffer et Pierre Adam, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, pour les analyses réalisés ainsi que pour le dépouillement des données. J'étend également ce sentiment pour le reste de l'équipe du Laboratoire de Géochimie Moléculaire de Strasbourg.

Je tiens également à remercier Messieurs Pierre Faure et Raymond Michels pour leur accueil au sein du laboratoire G2R, pour les pyrolyses et pour les fructueuses discussions.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs Yann Guerardel pour son accueil au sein du laboratoire de Glycobiologie Structurale, ses qualités scientifiques et humaines. De la même manière j'exprime mes remerciements à Yoan Rombouts pour son aide au laboratoire et ses agréables discussions ainsi qu'à tout le reste de l'équipe.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à la EAOG pour le soutien financier.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel technique et administratif du laboratoire Géosystèmes, pour les agréables échanges et l'accueil chaleureux.

En fin j'exprime ma profonde gratitude à ma compagne Aurore pour son soutien et son amour. A ma mère pour ses sages paroles et sa présence. A ma familia (Rai, Yola, Nana) pour me tenir toujours motivé. A Brenda pour sa disponibilité sans condition et à José pour ses mots et son appui. Je remercie également à mes amis et connaissances du laboratoire, pour avoir fait de ces années à Lille un chemin très agréable à parcourir.

Table de Matières

Chapitre 1. Cadre de L'étude	19
1.1. Généralités sur la matière organique marine	21
1.1.1. Intérêt de l'étude de la matière organique.....	21
1.1.2. Sources de la matière organique.....	21
1.1.3. Composition chimique de la matière organique	22
1.1.3.1. Protéines	22
1.1.3.2. Les glucides.....	22
1.1.3.3. Lipides	24
1.1.3.4. Les terpénoïdes ou isoprénoïdes	26
1.1.3.5. Pigments tetrapyrroliques	32
1.1.3.6. La lignine.....	33
1.1.4. Devenir de la matière organique en milieu marin	34
1.1.5. Kérogène	36
1.1.6. Mécanismes de préservation de la matière organique	38
1.1.6.1. Dégradation-recondensation.....	38
1.1.6.2. Préservation sélective	38
1.1.6.3. Sulfuration naturelle.....	39
1.1.7. Méthodes d'analyse de la matière organique	41
1.1.7.1. Analyse élémentaire	41
1.1.7.2. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse.....	41
1.1.7.3. Méthodes pyrolytiques	42
1.1.7.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
1.2. Généralités sur le Bassin de Cariaco	43
1.2.1. Situation géographique et contexte géologique	43
1.2.2. Contexte du dépôt	46
1.2.2.1. Contrôle océanographique	46
1.2.2.2. Origine de la matière organique et flux organique.....	49
1.2.2.3. Hydrographie du Bassin de Cariaco	50
Chapitre 2. Partie expérimentale	55
2.1. Présentation des échantillons	57
2.2. Modèle d'âge	59
2.3. Protocole analytique	59
2.3.1. Choix du protocole	59
2.3.2. Analyse des sucres.....	63
2.3.2.1. Extraction et hydrolyses.....	63
2.3.2.2. Dérivatisation des sucres (Alditol Acetates)	63

2.3.3. Chromatographie en phase gazeuse.....	65
2.3.4. Analyse des extraits organiques	67
2.3.4.1. Extractions organiques.....	67
2.3.5. Fractionnement des extraits organiques.....	67
2.3.5.1. Séparation des acides libres.....	68
2.3.5.2. Dérivatisations.....	69
2.3.5.3. Désulfuration des fractions polaires par le nickel de Raney	71
2.3.6. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC/MS)	71

Chapitre 3. Utilisation de l'hydrolyse séquentielle pour la caractérisation des monosaccharides dans les sédiments du bassin de Cariaco73

3.1. Introduction	74
3.2. Methods	75
3.2.1. Study area	75
3.2.2. Sampling	76
3.2.3. Experimental.....	77
3.2.3.1. Rock-Eval analysis	77
3.2.3.2. Carbohydrate analysis.....	77
3.3. Results and discussion.....	79
3.3.1. Porewater monosaccharides.....	79
3.3.2. Total hydrolysable Carbohydrates (THYCH)	80
3.3.2.1. Fraction 2N.....	84
3.3.2.2. Fraction 4N.....	86
3.3.2.3. Fraction 6N.....	87
3.3.3. Significance of hydrolysable carbohydrates.....	89
3.3.4. Origin of carbohydrates in the sediments of Cariaco Basin	90
3.4. Conclusions.....	92

Chapitre 4. Suivi du processus de sulfuration de la matière organique dans le bassin de Cariaco au cours des derniers 130 ka. Etude pyrolytique et spectroscopique des kérogènes95

4.1. Introduction	97
4.2. Methods	98
4.2.1. Geological context.....	98
4.2.2. Sampling	99
4.2.3. Analytical methods	100
4.2.3.1. Rock Eval analysis	100
4.2.3.2. Elemental analysis of sediments.....	100
4.2.3.3. Elemental Analysis of kerogens.....	100

4.2.3.4. Kerogen Isolation.....	101
4.2.3.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy	101
4.2.3.6. Flash Pyrolysis (PY-GC/MS)	101
4.2.3.7. Thermally assisted hydrolysis methylation (THM-GC/MS)	102
4.2.3.8. Identification of compounds	102
4.2.4. Results and discussion.....	102
4.2.4.1. Bulk composition	102
4.2.4.2. Fourier transformed infrared spectroscopy.....	104
4.2.4.3. Origin and significance of Py-GC-MS products.....	105
4.2.4.4. OM deposition conditions	117
4.2.4.5. Role of degradation	120
4.2.4.6. Mechanisms for OM accumulation	120
4.2.4.7. Following OM sulfurization in time	123
4.3. Conclusions.....	126

Chapitre 5. Caractérisation moléculaire des extraits organiques des sédiments.....129

5.1. Marqueurs biologiques apolaires libres	131
5.1.1. Hydrocarbures saturés.....	131
5.1.1.1. Les alcanes linéaires (n-alcanes)	131
5.1.1.2. Les isoprénoïdes acycliques	133
5.1.1.3. Les stéranes.....	137
5.1.1.4. Les hopanes	140
5.1.1.5. Les triterpanes tetracycliques.....	144
5.1.2. Les alcènes.....	145
5.1.2.1. Les alcènes linéaires (n-alcènes)	145
5.1.2.2. Les stérènes	145
5.1.2.3. Les hopènes	148
5.1.2.4. Le fernène.....	151
5.1.2.5. Les triterpenes tricycliques.....	152
5.1.2.6. Les triterpenes tetracycliques non stéroïdes	154
5.1.3. Les hydrocarbures aromatiques	157
5.1.3.1. Les stéroïdes monoaromatiques du cycle B (anthrastéroïdes).....	157
5.1.4. Les composés organo-soufrés	159
5.1.4.1. Les thiophenes isoprénoïdes	159
5.1.4.2. Le triterpenoïde thiane.....	161
5.2. Marqueurs biologiques polaires libres	163
5.2.1. Les composés oxygenés	163
5.2.1.1. Les cétones	163
5.2.1.2. Les alcools	170
5.3. Marqueurs polaires fraction esterifiée	176
5.3.1. Les acides carboxyliques.....	176
5.3.1.1. Les acides acycliques.....	176
5.3.1.2. Les acides hopaniques.....	177

5.4. Analyse des fractions macromoléculaires soufrées par dégradation chimique (Nickel de Raney)	178
5.5. Discussion et conclusion	184
Chapitre 6. Conclusions générales	187
Bibliographie	193

Figures

Figure 1.1.- Condensation de deux acides aminés pour la formation d'un dipeptide avec libération d'eau.....	22
Figure 1.2.- Structure et exemples de mono et polysaccharides	23
Figure 1.3.- Réaction du glycérol avec des acides gras pour former un glycéride avec libération d'eau	25
Figure 1.4.- Exemples des glycérides. a) phospholipide (lécithine) ; b) lipide éther d'archée ; c) glycolipide. Modifié de Killops et Killops, 2005	26
Figure 1.5.- Biosynthèse des terpénoïdes via la route du mélanovate et déoxyxylulose, d'après Killops et Killops (2005).....	27
Figure 1.6.- Exemples de terpénoïdes	29
Figure 1.7.- Exemples de triterpénoïdes pentacycliques (plantes supérieures).	30
Figure 1.8.- Schéma de formation des stérols à partir du squalène. D'après Killops et Killops (2005) et références citées.....	31
Figure 1.9.- Exemples de chlorophylle-a et -b. R = chaîne phytyle	32
Figure 1.10.- Exemples de pigments tetrapyrroliques non-chlorophylliens.	33
Figure 1.11.- Devenir de la matière organique en milieu marin. Modifié d'après Wakeham et Lee, 1993	35
Figure 1.12.- Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II a) en début de diagenèse, b) à la fin de la diagenèse. D'après Behar et Vandembroucke (1987). Modifié de Killops et Killops (2005).....	36
Figure 1.13.- Diagramme de van Krevelen montrant les différents chemins de l'évolution des principaux types de kérogène.	37
Figure 1.14.- Schéma de réaction d'incorporation du soufre réduit dans (17E)-13 β (H)-malabarica-(14)27, 17, 21-triène. D'après Werne et al., 2000	39
Figure 1.15.- Schéma du rôle bactérien dans le cycle du soufre, d'après Killops et Killops (2005)	40
Figure 1.16.- Structure d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG-SM).	42

Figure 1.17.- Emplacement du bassin de Cariaco.....	44
Figure 1.18.- Colonne stratigraphique du bassin de Cariaco d'après Ysacsis (1997). Section sismique NS du bassin de Cariaco montrant les différentes unités structurales, d'après Carnevali et al (2000).	45
Figure 1.19.- Comparaison de la réflectance mesurée à 550 nm dans les sédiments du bassin de Cariaco (site ODP 165 1002), avec les valeurs de $\delta^{18}O$ de la carotte de glace GIPS II. D'après Peterson et al. (2000).	47
Figure 1.20.- Variations du niveau marin dans le golfe de Cariaco, d'après van Daele et al. (2011).	48
Figure 1.21.- Variations latitudinales de la position de la ZCIT. Modifié de Haug et al. (2003)	51
Figure 1.22.- Profil de la concentration du sulfure d'hydrogène au sein du bassin de Cariaco pendant la période 1973-82. Modifié de Scranton et al. (1987)	52
Figure 2.1.- a) Position des carottes sédimentaires dans le bassin de Cariaco, b) Evolution du pourcentage du COT du composite et corrélation avec la courbe colorimétrique L* (résultats ODP).	57
Figure 2.2.- Protocoles pour l'isolement des kérogènes: a) protocole libre d'artefacts, b) ancien protocole.	60
Figure 2.3.- a) Concentrations en azote des kérogènes isolés par les deux méthodes. b) Spectre IRTF des kérogènes.	61
Figure 2.4.- Chromatogramme montrant une distribution des alditoles acétates des échantillons de Cariaco. Rha = rhamnitol ; Fuc = fucitol ; Rib = ribitol ; Ara = arabinitol ; Xyl = xylitol ; Man = mannitol ; Gal = galactitol ; Glu = glucitol.....	64
Figure 2.5.- Injecteur-évaporateur "Ross" van den Berg et Cox (1972). A gauche le dispositif en position de charge, à droite, le dispositif en position d'injection. 1. Aiguille, 2. Capuchon vissé, 3. Septum 4. Connecteur collé au verre et muni d'un filetage, 5. Tube support en verre 6. Piston en fer, 7. Joint en polytétrafluoroéthylène, 8. Aiguille en verre ou quartz 9. Tube support en verre. Partie étirée du tube support, 11. Partie étirée en forme d'aiguille, 12. Joint (de dilatation) en polytétrafluoroéthylène, 13. Colonne capillaire en verre, 14. Paroi du four, 15. Manchon de refroidissement, 16. Aimant.	66
Figure 2.6.- Protocole analytique utilisé pour le fractionnement des extraits organiques des échantillons de Cariaco.....	68
Figure 2.7.- A-) Montage pour la préparation du diazométhane. 1. ampoule d'addition ; 2. Ballon de distillation ; 3. Bain marie ; 4. Agitateur magnétique ; 5. Vigreux ; 6. Condensateur Friedrich ; 7. Erlenmeyer ; 8. Bain de glace-sel. B-) Réaction d'obtention du diazométhane à partir de la N-méthyl-N-nitroso-p-toluènesulfamide	70
Figure 3.1.- Individual pore-water monosaccharides composition within different sample in mg per g of TOC.....	80
Figure 3.2.- Distribution with depth of the TOC-THYCH content (expressed in mg per g of TOC) and carbonates (expressed in % of the sample dried weight) in core sediments. Abbreviations: YD = Younger Dryas, BA = Bølling-Allerød	81
Figure 3.3.- Individual monosaccharide composition (expressed as a percentage of THYCH by fraction) within the different fractions sequentially hydrolyzed from the core sediment of Cariaco Basin	84
Figure 3.4.- Depth profile of TOC-THYCH by fraction hydrolyzed.	85

Figure 3.5.- Total carbohydrates yield within different fractions of stepwise hydrolysis in percent of THYCH.....	88
Figure 3.6.- Ternary plot of the relative abundances of glucose, galactose and mannose as a percentage of THYCH in the core sediments of Cariaco Basin. The distribution of zones indicating the origin have been established following the work of Liebezeit (1988)	91
Figure 4.1.- Distribution with depth of:(1) Rock Eval Total Organic Carbon (TOC) as a percentage of dry sediment, Hydrogen index (HI) as mgHC/gTOC.(2) Atomic ratios of the kerogens concentrates determined by elemental analysis. (3) Al-normalized abundances of Mo and U in the sediment, determined by elemental analysis.	103
Figure 4.2.- FTIR specrum of sample MDII85-89 with the bands corresponding to the main functional groups observed. The other kerogens showed similar spectra.	105
Figure 4.3.- Total Ion Current (TIC) trace of a 615°C flash pyrolysate of sample MDI0-4. Similar pyrograms were obtained from the other kerogens. Solid squares = alkylbenzenes. Solid triangles = alkylthiophenes. Solid circles = n-alkane/ n-alk-1-enes doublets. Open triangles = alkylpyrroles. Open squares = alkylphenols. Open circles = isoprenoid alkanes.	106
Figure 4.4.- Summed mass chromatogram of m/z 55+57, showing the internal distribution of the n-alkanes/n-alk-1-enes doublets, isoprenoid alkanes and alkenes, prist-1-ene and prist-2-en of the kerogens of Cariaco bassin. Solid cicrles = n-alkanes/n-alk-1-enes doublets. Open triangles = isoprenoid alkanes and alkenes. Numbers = the number of carbon of the corresponding hydrocarbons.	107
Figure 4.5.- Sumed mass chromatogram of m/z 91 + 105 + 119 + 133, showing the distribution of alkylbenzenes in the kerogens of Cariaco bassin.	109
Figure 4.6.- Summed mas chromatogram m/z 81 + 95 + 109 + 123 + 137, showing the distribution of alkylpyrroles in the kerogens of Cariaco bassin.	110
Figure 4.7.- Summed mass chromatograms m/z 107 + 121 + 122 + 136, showing the distribution of alkylphenols in the Kerogens of Cariaco Basin.	112
Figure 4.8.- Mass chromatogram of m/z 58, showing the distribution of n-alkan-2-ones in the kerogens of Cariaco bassin.	113
Figure 4.9.- Mass chromatogram m/z 74 of sample MDI-04 treated with TMAH, showing the distribution of fatty acids in the kerogens analysed. Solid circles = linear fatty acids. Solid triangles = isoprenoid fatty acids. Solid squares = iso-fatty acids. Open squares = anteiso fatty acids	114
Figure 4.10.- Summed mass chromatograms of m/s = 97 + 111 + 125, showing the distribution of alkylthiophenes in the pyrolysqt of kerogens sample MDI0-4. Peak assingments are shown in table 4	115
Figure 4.11.- Cross diagram showing the U and Mo enrichment in the sediments samples analyzed of Cariaco basin. The Mo enrichment increases exponentially with the proportion of authigenic U within the total U stock (authigenic + detrital). The authigenic U content was calculated from the relation by Jones and Manning (1994): $U_{auth} = U_{total} - Th/3$. The concentra- tions are from sediment analysis.....	118
Figure 4.12.- MoEF versus UEF for sediments samples analyzed from Cariaco bassin. dotted lines show Mo/U molar ratios equal to the seawater value (1×SW) and to fractions thereof (0.3×SW, 0.1×SW).	119

Figure 4.13.- Distribution of the relative concentrations of pyrolysis products with depth along the interval studied. Relative concentrations are calculated by dividing the abundance of each compound over the toluene abundance. Alkanes = $\sum C8-C25$. Alkenes = $\sum C8-C25$. Alkelnaphthalenes = $\sum C1-C2$. Alkylpyrroles = $\sum C1-C4$. Alkylthiophenes = $\sum C1-C5$. Isoprenoïde thiophene = 3-(4,8,12-trimethyl-tridecyl)thiophene. Alkylphenols = $\sum C1-C2$	122
Figure 4.14.- Influence of anoxic depositional conditions on preservation of carbohydrates after van Dongen et al. 2006. (a) Oxidic conditions in water column and oxidic pore waters in surface sediment; no sulfurization of carbohydrates. (b) Euxinic conditions in bottom waters; increased preservation of carbohydrate through sulfurization. (c) Photic zone euxinia; relatively great preservation of carbohydrate through sulfurization.....	124
Figure 4.15.- Distribution of the unsaturation index (USI) calculated from the relative abundance of n-alkanes and n-alk-1-enes.	125
Figure 5.1.- Fragmentogrammes de masse m/z 55+57 montrant la distribution des n-alcane et n-alcenes dans les échantillons de Cariaco. Les chiffres sur les pics font référence aux nombre de carbone.....	132
Figure 5.2.- Transformation diagénétique du phytol, d'après Tissot et Welte (1984)	134
Figure 5.3.- Spectre de masse (EI 70 eV) du lycopane observée dans les échantillons de Cariaco Echantillon MDI80-84.	136
Figure 5.4.- Evolution du rapport Lycopane/C29 avec la profondeur dans l'intervalle étudié a Cariaco. YD= Dryas Récent ; BA = Bølling-Allerød.	137
Figure 5.5.- Transformation diagénétique des stéroïdes, modifié de Simoneit (2005).	138
Figure 5.6.- Fragmentogramme de masse m/z 217 montrant la distribution des stérane des échantillons de Cariaco. Echantillon MDIV15-19 (en haut), 1002D181 (en bas).....	140
Figure 5.7.- Schéma de transformation des hopanoïdes, d'après Simoneit et al. (2005).....	141
Figure 5.8.- Fragmentogrammes de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanes dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84 (en haut), 1002D152 (en bas).	143
Figure 5.9.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du des-A-lupane, observé dans les échantillons 1002D123 et 1002D152 et 1002D181 de Cariaco.....	144
Figure 5.10.- Schéma de transformation des stéroïdes d'après Dastillung et Albrecht (1977).....	146
Figure 5.11.- Fragmentogramme de masse m/z 215 montrant la distribution des stérènes dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84.....	147
Figure 5.12.- Réaction rétro Diels-Alder dans le cycle A, caractéristique des Δ^2 -stérènes (Budzikiewicz, 1972).....	148
Figure 5.13.- Fragmentogrammes de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanoïdes dans les échantillons de Cariaco. Echantillons MDI80-84 (en haut), 1002D123 (en bas).	149
Figure 5.14.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du gammacerène, observé dans les échantillons de Cariaco. Les chiffres entre parenthèse correspondent à une coélution.....	150
Figure 5.15.- Courbe montrant l'évolution du rapport hop-13(18)-ène/hop-17(21)-ène en profondeur	151
Figure 5.16.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du fernène observé dans les échantillons de Cariaco.	152

Figure 5.17.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du malabaricatriène observé dans les échantillons de Cariaco	153
Figure 5.18.- Fragmentogramme de masse m/z 326+328 montrant la distribution des triterpénoïdes à cycle A dégradé observés dans les échantillons de Cariaco. (a) 10 α -des-A-olean-13(18)-ène (b) 10 α -des-A-olean-12-ène (c) des-A-oleana-5(10),12-diène (d) des-A-ursa-5(10),12-diène (e) des-A-lup-9-ène. Echantillon 1002D152	154
Figure 5.19.- Spectres de masse (EI, 70 eV) de (a) 10 α -des-A-olean-13(18)-ène (b) 10 α -des-A-olean-12-ène (d) des-A-ursa-5(10),12-diène (e) des-A-lup-9-ène. Les lettres font référence à la figure 5.18	155
Figure 5.20.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du des-A-olea5(10),18-diène hypothétique observé dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002D152	156
Figure 5.21.- Fragmentogramme de masse m/z 211 montrant la distribution des anthrastéroïdes observés dans les échantillons de Cariaco (en haut). Spectre de masse (EI, 70 eV) d'un anthrastéroïde en C27 (en bas). Echantillon MDI80-84	158
Figure 5.22.- Fragmentogramme de masse m/z 308 et spectres de masse (EI, 70 eV) de (a) 3-méthyl-2-(3.7.11-triméthyl-dodécyl)-thiophène (b) 3-(4.8.12-triméthyl-tridécyloxy)-thiophène. Echantillon 1002E57	159
Figure 5.23.- Fragmentogramme de masse m/z 115 montrant la distribution des isoprénoïdes hautement ramifiés observés dans les échantillons de Cariaco. Carrés = C25 isoprénoïde thiophènes. Triangles = C25 isoprénoïdes thiolanes présentant une insaturation. Cercle = C25 isoprénoïde thiane. Echantillon MDI80-84	160
Figure 5.24.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du triterpénoïde thiane observé dans les échantillons de Cariaco	161
Figure 5.25.- Distribution de la concentration relative du malabaricatriène (MT) et du triterpénoïde thiane (TT) avec la profondeur, dans l'intervalle étudié à Cariaco	162
Figure 5.26.- Fragmentogramme de masse m/z 58 montrant la distribution des méthylcétones dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84	164
Figure 5.27.- Graphique de dispersion montrant l'index UK'37 par rapport à la température de surface de l'eau marine dans différents endroits de l'océan. D'après Prahl et Wakeham (1987)	165
Figure 5.28.- Fragmentogramme de masse m/z 96 montrant la distribution des alcénonés dans les échantillons de Cariaco	166
Figure 5.29.- Température de la surface de l'eau marine à Cariaco, calculé sur la base du index UK'37 calibré pour l'océan atlantique sud (Müller et al., 1998)	167
Figure 5.30.- Fragmentogramme de masse m/z 231 et 245 montrant la distribution de cétones stéroïdiques dans les échantillons du bassin de Cariaco. Echantillon MDIV15-19	168
Figure 5.31.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des cétones hopaniques pressants dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84	169
Figure 5.32.- Fragmentogramme de masse m/z 97 montrant la distribution des n-alcools dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002D65	170
Figure 5.33.- Schéma de la formation des stérols à partir du squalène d'après Killops et Killops (2005) et références cités.	171
Figure 5.34.- Fragmentogramme de masse m/z 215 et 229 montrant la distribution des alcools stéroïdiques dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84	172

Figure 5.35.- Spectre de masse (EI 70 eV) du dinostérol observé dans les échantillons de Cariaco. Les alcools stéroïdiques sont sous la forme d'acétates.....	173
Figure 5.36.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanols dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84	174
Figure 5.37.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du tétrahymanol observé dans les échantillons de Cariaco.	175
Figure 5.38.- Fragmentogramme de masse m/z 74 montrant la distribution des acides carboxyliques acycliques des échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84.....	177
Figure 5.39.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des acides hopaniques dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002E176	178
Figure 5.40.- Chromatogramme en phase gazeuse de la fraction libérée après désulfuration par le nickel de Raney. Echantillon MDI80-84	179
Figure 5.41.- Fragmentogrammes de masse m/z 238 + 348 + 350 montrant la distribution des isoprénoïdes hautement ramifiés en C25 (en haut). Fragmentogrammes de masse m/z 416 + 418 + 420 montrant la distribution des homologues en C30 (en bas)	180
Figure 5.42.- Fragmentogramme de masse m/z 217 montrant la distribution des stéranes libérés par le traitement avec le nickel de Raney. Echantillon 1002E176.....	181
Figure 5.43.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanes libérés après le traitement par le nickel de Raney. Echantillon MDI80-84	182
Figure 5.44.- Fragmentogramme de masse m/z 191 + 415 montrant la distribution des triterpènes tricycliques de type malabaricatériène observés dans les échantillons de Cariaco.polyprénol. Echantillon MDI80-84	183

Tableaux

Tableau 2.1.- Paramètres en profondeur et d'âge de s échantillon sélectionnés pour l'étude.	58
Tableau 2.2.- Echantillons utilisés pour l'analyse de chaque fraction.....	62
Tableau 2.3.- Coefficients de réponse des alditoles par le FID calculés par rapport à un mélange équimolaire des standards d'alditol acetates.	65
Tableau 2.4.- Paramètres entrés dans l'extracteur automatique pour les méthodes d'extraction des sédiments de Cariaco.....	67
Tableau 3.1.- Concentrations of total organic carbon (TOC), total pore water carbohydrates (TPWCH), total hydrolyzable carbohydrates (THYCH), TOC fraction of total pore water carbohydrates (TPWCH-TOC), TOC fraction of total hydrolyzable carbohydrates (THYCH-TOC) and CaCO ₃ in core samples of Cariaco Basin. Rock-Eval hydrogen index (HI).	83
Tableau 4.1.- Organo sulfur compounds identified by selective ion extraction of m/z 97 + 111 + 125 + 139 of kerogens of Cariaco bassin.....	116

Introduction Générale

Depuis des dizaines d'années la matière organique sédimentaire a fait l'objet de nombreuses études. Initialement, le besoin d'une meilleure connaissance de la structure de cette matière a été l'intérêt des pétroliers, à la quête d'information pour améliorer la prospection d'hydrocarbures. L'observation des marqueurs biologiques contenus dans les pétroles a rapidement intéressé la communauté scientifique, puisque ceux-ci présentent des structures caractéristiques et complexes pouvant être liées à des processus biochimiques, menant à la détermination des organismes d'origine, ainsi qu'à leurs écosystèmes. De plus, la grande réactivité de la matière organique et sa susceptibilité aux conditions géologiques, permettent la reconstitution de son histoire. En effet, les marqueurs moléculaires (biomarqueurs) contiennent des informations concernant la nature des processus géochimiques ayant lieu dans le milieu sédimentaire. Le caractère réfractaire de certaines molécules permet leur enregistrement dans les sédiments, souvent à l'issue de réactions chimiques qui améliorent leur résistance vis-à-vis de la dégradation dans les environnements géologiques.

Ces processus appelés « processus de préservation » sont des processus qui améliorent la résistance chimique de la matière organique, qu'elle soit par condensation avec d'autres molécules organiques, ou par la réaction avec du soufre réduit, formant ainsi des complexes macromoléculaires réfractaires insolubles dans des solvants organiques appelés kérogènes.

Ces processus répondent à deux conditions principales : i) les caractéristiques chimiques de la matière organique elle-même qui sont à la fois dépendantes de l'écosystème et des organismes source, ii) l'environnement chimique et physico-chimique, répondant aussi à des facteurs tels que la morphologie de l'environnement géologique et les contraintes climatiques.

La sulfuration naturelle est un des processus importants contribuant à l'enfouissement de la matière organique. C'est un processus à travers lequel la matière organique réagit avec le soufre inorganique présent dans son environnement pour former des molécules comportant cet élément de façon intramoléculaire, ou en créant des ponts de soufre avec d'autres molécules (composés fonctionnalisés ou insaturés).

Le processus de sulfuration naturelle a fait l'objet de nombreuses études, car il est impliqué dans la formation de multiples kérogènes en milieu marin (voir Sinninghe Damsté and de Leeuw, 1990). Toutefois, le timing et le *modus operandi* de ce processus

n'ont pas été totalement dévoilés.

Le bassin de Cariaco au nord du Venezuela présente des conditions propices à ce processus de sulfuration naturelle. Cependant, des travaux précédents (Aycard *et al.*, 2003) proposent que la sulfuration naturelle ne contribue que très peu à la préservation de la matière organique dans ce bassin.

Pour aider à une meilleure compréhension de ce processus de préservation, nous avons étudié des sédiments récents du Bassin de Cariaco, avec l'objectif principal de déterminer les processus qui conduisent à la préservation de la matière organique, ainsi que les facteurs qui peuvent affecter la sulfuration (contraintes climatiques, changements dans les organismes source, variations dans les conditions rédox du bassin, entre autres). Un autre facteur important que nous espérons contraindre est le rôle du temps dans le processus de sulfuration naturelle, ce qui nous a emmené à étudier une période de temps sans précédant d'approximativement 130 ka.

Pour ce faire, plusieurs approches ont été choisies. Tout d'abord nous nous sommes investis dans une comparaison des protocoles analytiques de préparation du kérogène, afin d'utiliser un protocole fiable nous permettant de contraindre les processus naturels sans l'ajout d'artefacts pouvant fausser nos interprétations. Deuxièmement, nous avons caractérisé les monosaccharides solubles et hydrolysables présents dans le sédiment, dans le but d'étudier la forme des carbohydrates présents dans les sédiments et leur possible implication avec le processus de sulfuration. Troisièmement, nous avons analysé les kérogènes par des méthodes spectroscopiques et pyrolytiques, ainsi que des méthodes propres à la sédimentologie comme l'analyse des éléments inorganiques et la pyrolyse Rock-Eval. Ceci dans le but de déterminer les modes de préservation et la qualité de la matière organique macromoléculaire, ainsi que les implications des facteurs externes. Finalement, une analyse des fractions solubles dans des solvants organiques, afin de déterminer les sources de la matière organique, ainsi que de compléter l'information sur les modes de préservation de la matière organique.

Nous avons donc divisé ce travail en 6 chapitres abordant les sujets suivants:

Chapitre 1 : Présentation des généralités autour du bassin de Cariaco, et de la matière organique.

Chapitre 2 : Présentation des échantillons et des méthodes employées.

Chapitre 3 : Etude des carbohydrates dans les fractions hydrolysées par attaques acides. Rédigé sous forme d'article en anglais.

Chapitre 4 : Etude pyrolytique et spectroscopique des kérogènes. Rédigé sous forme d'article en anglais.

Chapitre 5 : Etude des biomarqueurs présents dans les fractions solubles dans des solvants organiques.

Chapitre 6 : Conclusions générales.

Chapitre 1
Cadre de L'étude

1.1. Généralités sur la matière organique marine

1.1.1. Intérêt de l'étude de la matière organique

La matière organique (MO) des sédiments constitue un important réservoir de carbone et l'étude des processus qui amènent à sa préservation sont d'un grand intérêt, puisque, sous certaines conditions, le produit de sa transformation (pétrole, gaz, charbon) représente une source importante d'énergie ainsi que de matière première (Tissot and Welte, 1984). En outre, la MO représente une source d'informations sur des processus du passé. Celle-ci fournit en effet une série d'indicateurs qui peuvent être utilisés pour reconstruire des registres des conditions paléoenvironnementales et paléoclimatiques en domaine marin et continental. La paléoproduktivité, les conditions paléocéanographiques et paléolimnologiques qui reflètent la circulation des masses d'eau, ainsi que les types d'organismes tant continentaux qu'océaniques, peuvent être déterminés par l'étude de la MO (Meyers, 2003).

1.1.2. Sources de la matière organique

La productivité photosynthétique à la surface de la colonne d'eau en milieu marin représente la plus grande source de carbone organique dans ce système (Lee and Wakeham, 1992). Ce processus a lieu dans la zone photique principalement grâce aux diatomées, dinoflagellés, cyanophycées et phytoflagellés. Les facteurs qui jouent sur la productivité primaire sont principalement la lumière, la température et la salinité ainsi que la composition chimique de l'eau (teneur en nutriments). Ces paramètres sont à leur tour liés à certaines caractéristiques de l'océan, parmi lesquelles la morphologie des bassins océaniques, les courants, les upwellings, etc. (Tissot et Welte, 1984).

Les bactéries sont d'autres grands producteurs de matière organique en milieu marin, contribuant dans certains cas à hauteur de 20% de la MO sédimentaire. Les plantes supérieures qui peuvent être transportées par suspension dans l'eau ou l'air jusqu'aux bassins océaniques ou lacustres, sont d'autres sources de MO en domaine marin (Tissot et Welte, 1984).

La MO peut donc être d'origine autochtone (produite dans la colonne d'eau ou dans

le sédiment où elle se trouve), ou d'origine allochtone (produite hors de son environnement de dépôt) sous forme des particules, vivantes ou mortes ainsi que sous forme dissoute dans le bassin sédimentaire où elle est préservée (Tissot et Welte, 1984).

1.1.3. Composition chimique de la matière organique

1.1.3.1. Protéines

Les protéines sont des polymères formés à partir des acides aminés individuels. Un acide aminé peut réagir avec un autre pour former des polyamides, plus couramment appelés polypeptides. Le groupe amide par lequel deux acides aminés sont unis est appelé lien peptidique (figure 1.1). Le processus de condensation d'acides aminés peut continuer jusqu'à la formation de molécules à haut poids moléculaire appelés polypeptides. Les protéines sont de polypeptides qui peuvent contenir plus de 8000 monomères. Ce sont des composés qui font partie de matériaux divers au sein des êtres vivants comme les fibres musculaires, les cuticules et les parois cellulaires. Sous forme d'enzymes, elles catalysent des réactions biochimiques dans et hors de la cellule. En présence d'eau, les protéines peuvent être décomposées par l'action d'enzymes et converties en monomères (acides aminés) solubles dans l'eau. (Tissot et Welte, 1984).

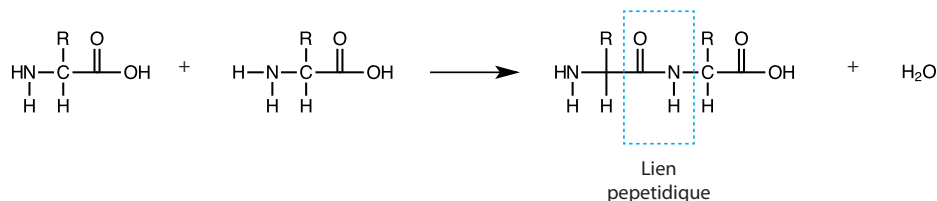


Figure 1.1.- Condensation de deux acides aminés pour la formation d'un dipeptide avec libération d'eau.

1.1.3.2. Les glucides

Les glucides ou hydrates de carbone est le nom utilisé pour désigner des sucres individuels et leurs polymères. Le terme *hydrate de carbone* dérive du fait que la plus part des membres de ce groupe de composés présente la formule $C_n(H_2O)_n$, l'oxygène et l'hydrogène ayant le même ratio que dans l'eau. Les sucres se trouvent parmi les composés biologiques les plus abondants dans les plantes et dans certains animaux et donc jouent un rôle très important dans le cycle du carbone. Un sucre simple (monosaccharide) peut être constitué de trois à sept carbones, nommés en fonction à leur

nombre: trioses (glycérol), tetroses, pentoses, hexoses, heptoses. Les glucides sont constitués d'un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) et plusieurs groupes hydroxyles (-OH; figure 1.2).

Les monosaccharides neutres se différencient les uns et les autres par l'orientation des groupes hydroxyle dans les positions N° 2 et N° 3 et/ou N° 4. Les sucres communément trouvés dans l'environnement sédimentaire sont principalement les hexoses (glucose, mannose, galactose), les deoxy-sucres (fucose, rhamnose) appelés ainsi a cause de l'absence de groupe hydroxyle attaché au carbone N° 6 et les pentoses, (xylose, ribose et arabinose). Les *acides uroniques* et les *sucres aminés* sont aussi des sucres très fréquemment rencontrés dans les sédiments. Les acides uroniques présentent une substitution d'un hydroxyle pour un groupe carboxyle en position N° 6, et les sucres aminés présentent un groupe -NH₂ substituant un groupe hydroxyle situé dans les positions (2, 3, 4, 5 ou 6).

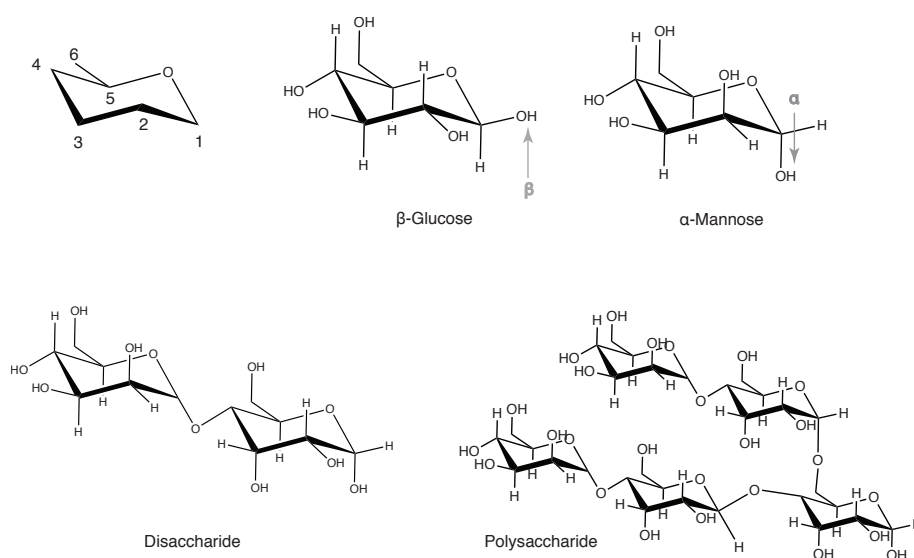


Figure 1.2.- Structure et exemples de mono et polysaccharides

Les monosaccharides se lient par une liaison appelée *lien glycosidique*. Deux monosaccharides liés sont appelés un disaccharide, et les polymères qui comportent de trois à dix monosaccharides sont appelés oligosaccharides. Quand il s'agit d'un nombre supérieur à dix, le complexe est appelé polysaccharide (figure 1.2). Du fait que les monosaccharides peuvent se combiner de façons différentes (trois monosaccharides

peuvent se combiner d'au moins 384 façons différentes), les caractéristiques inhérentes à ces liaisons vont imposer aux composés résultants un hydrodynamisme et une résistance particulière, affectant des propriétés comme la solubilité et la réactivité vis-a-vis d'autres espèces marines y compris les enzymes hydrolytiques.

1.1.3.3. Lipides

Les lipides sont des composants produits par tous les organismes vivants qui sont solubles uniquement dans des solvants organiques, tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, des hydrocarbures aliphatiques, etc. Les lipides font partie des substances grasses comme la graisse animale, les huiles végétales et les cires et sont utilisés comme réservoir d'énergie. Ces composés sont constituants aussi des membranes cellulaires et substrats métaboliques (Tissot et Welte, 1984). Le terme lipide englobe une grande variété de familles de composés et ne se restreint pas seulement aux huiles et les graisses. En réalité le terme lipide englobe aussi des composés simples comme les acides gras et les alcools, et la combinaison de ces derniers avec d'autres composés apolaires (triglycérides, stéryl esters et phospholipides) ou avec des composés polaires tels que les sucres ou les protéines (glycolipides, lipoprotéines)(Killops et Killops, 2005). Ici bas nous développons les principales familles de lipides.

- *Les Glycérides*

Ce sont des esters de l'alcool glycérol. Un glycérol présente trois groupes hydroxyle et il peut donc réagir avec un, deux, ou trois acides carboxyliques pour ainsi former des mono-, di- ou triglycérides. Parmi les familles les plus importants de glycérides se trouvent les graisses, les huiles et les phospholipides, les glycolipides et les lipides éther .

- *Les graisses et les huiles*

Ce sont des triglycérides formés à partir des acides gras à chaîne linéaire. Chacun des acides gras peut être différents et présente entre 12 et 15 atomes de carbone (figure 1.3). Chez les animaux, les acides gras sont essentiellement saturés (acides alcaniques) présent sous forme solide (graisses) et es isomères les plus courants sont les acides présentant 16 et 18 atomes de carbone, alors que chez les plantes les acides gras sont insaturés (acides alquenoïques), sont souvent liquides (huiles) et la forme la plus abondante est la version en C₁₈ mono-, di-, et tri-insaturé. Chez les algues, plus courant

c'est de trouver des acides poly-insaturés.

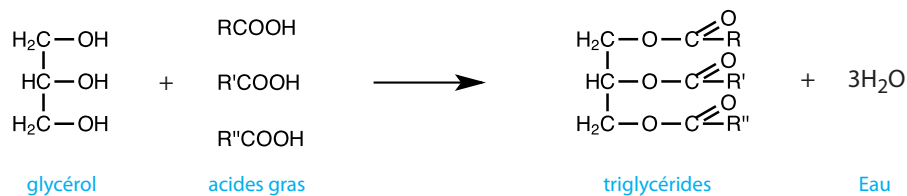


Figure 1.3.- Réaction du glycérol avec des acides gras pour former un glycéride avec libération d'eau

- Phospholipides, glycolipides et lipides éther

Ces lipides sont des constituants membranaires ayant pour fonction l'isolation du matériel cellulaire de l'environnement qui l'entoure.

Les phospholipides sont des triglycérides comportant un groupe phosphaté souvent lié à une base azoté et deux acides gras (figure 1.4). Les phospholipides sont parmi les constituants les plus importants présents dans les membranes cellulaires et ils sont disposés en double couche avec une extrémité hydrophobe (acides gras) rangée vers l'intérieur de la cellule et une partie hydrophile (groupe phosphaté) rangée vers l'extérieur de la cellule.

Les glycolipides sont des composés formés par un lipide et un sucre (figure 1.4). Certains glycolipides sont des composés semblables aux phospholipides où le groupe phosphate a été substitué par un sucre. Ceux-ci sont trouvés dans les membranes cellulaires des plantes et dans les bactéries Gram-positives.

Les lipides éther sont des triglycérides qui au lieu d'être formés par des acides gras sont formés par des alcools donnant lieu a une liaison éther au lieu d'une liaison ester. Les membranes des archées sont constitués par des éthers contenant des chaines phytanyl (figure 1.4).

- Les cires et composés proches

Les cires sont des mélanges de composés ayant une fonction de couverture protectrice, comme celles présents dans les cuticules des feuilles. Les principaux composés présents dans les cires sont des esters d'acides et d'alcools gras présentant entre 24 et 28 atomes de carbone (nombre de carbone pair) ainsi que des *n*-alcane présentant entre 23 et

35 atomes de carbone (nombre de carbone impaire). Les homologues en C₂₇, C₂₉ et C₃₁ sont généralement prédominants.

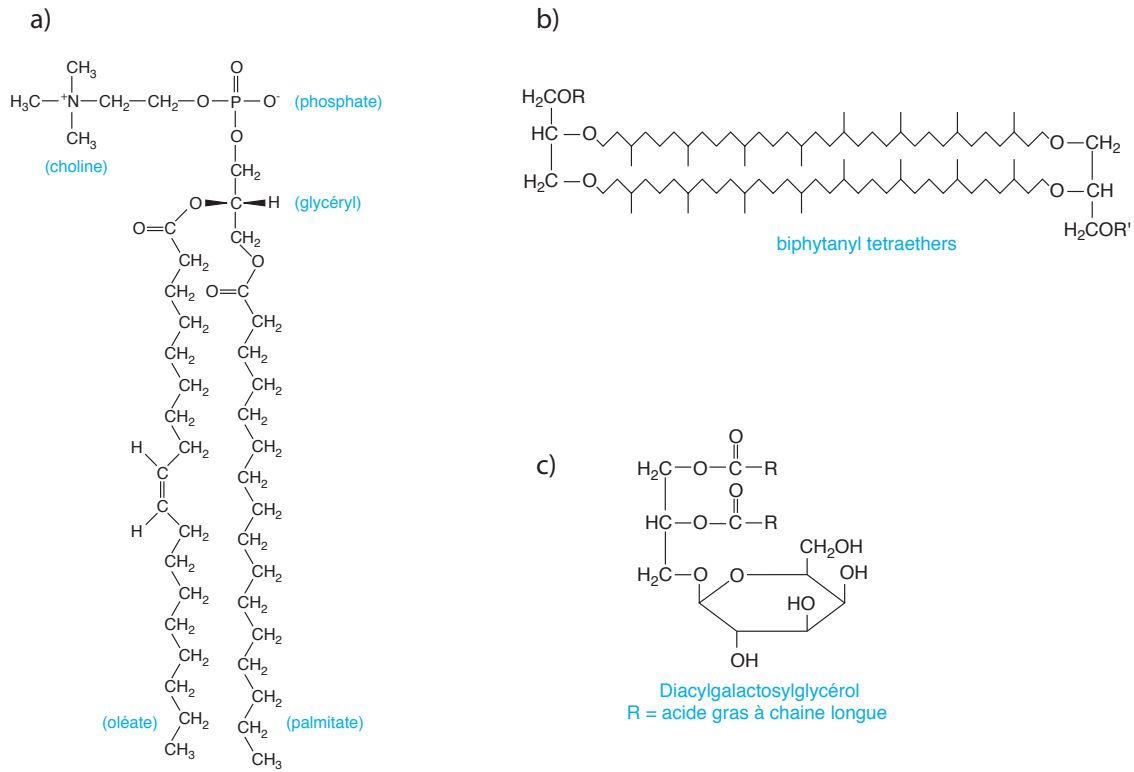


Figure 1.4.- Exemples des glycérides. a) phospholipide (lécithine) ; b) lipide éther d'archée ; c) glycolipide. Modifié de Killops et Killops, 2005

Les cutines et subérines sont des structures polymérisées et entrecroisés très résistantes à l'oxydation et aux attaques enzymatiques. Ces substances sont formées par des unités d'hydroxy-acides gras possédant principalement de chaînes paires entre 16 et 26 atomes de carbone dont les homologues en C₁₆ et C₁₈ sont prédominants (Killops et Killops, 2005 et références citées).

1.1.3.4. Les terpénoïdes ou isoprénoïdes

Les terpénoïdes ou isoprénoïdes sont des polymères formés par la condensation d'unités de C₅ isoprène (figure 1.6). Leur classification est donc faite en fonction du nombre d'unités d'isoprène (règle de l'isoprène). Cependant, les isoprénoïdes ne contiennent pas obligatoirement un nombre d'atomes de carbone qui soit un multiple

exact de 5 car la structure des composés peut être modifiée au cours de la biosynthèse. Les terpénoïdes sont biosynthétisés à partir d'unités d'acetate dérivés du métabolisme des acides gras, des sucres et de certains acides aminés. La route la plus répandue de biosynthèse des terpénoïdes est *la route du mévalonate*, affiché dans la figure 1.5. Les terpénoïdes sont une famille de lipides présentant une grande diversité des structures pouvant présenter des nombreux et divers groupes fonctionnels ainsi que de fonctions biochimiques. Chez les organismes producteurs les isoprénoïdes sont souvent sous forme cyclique.

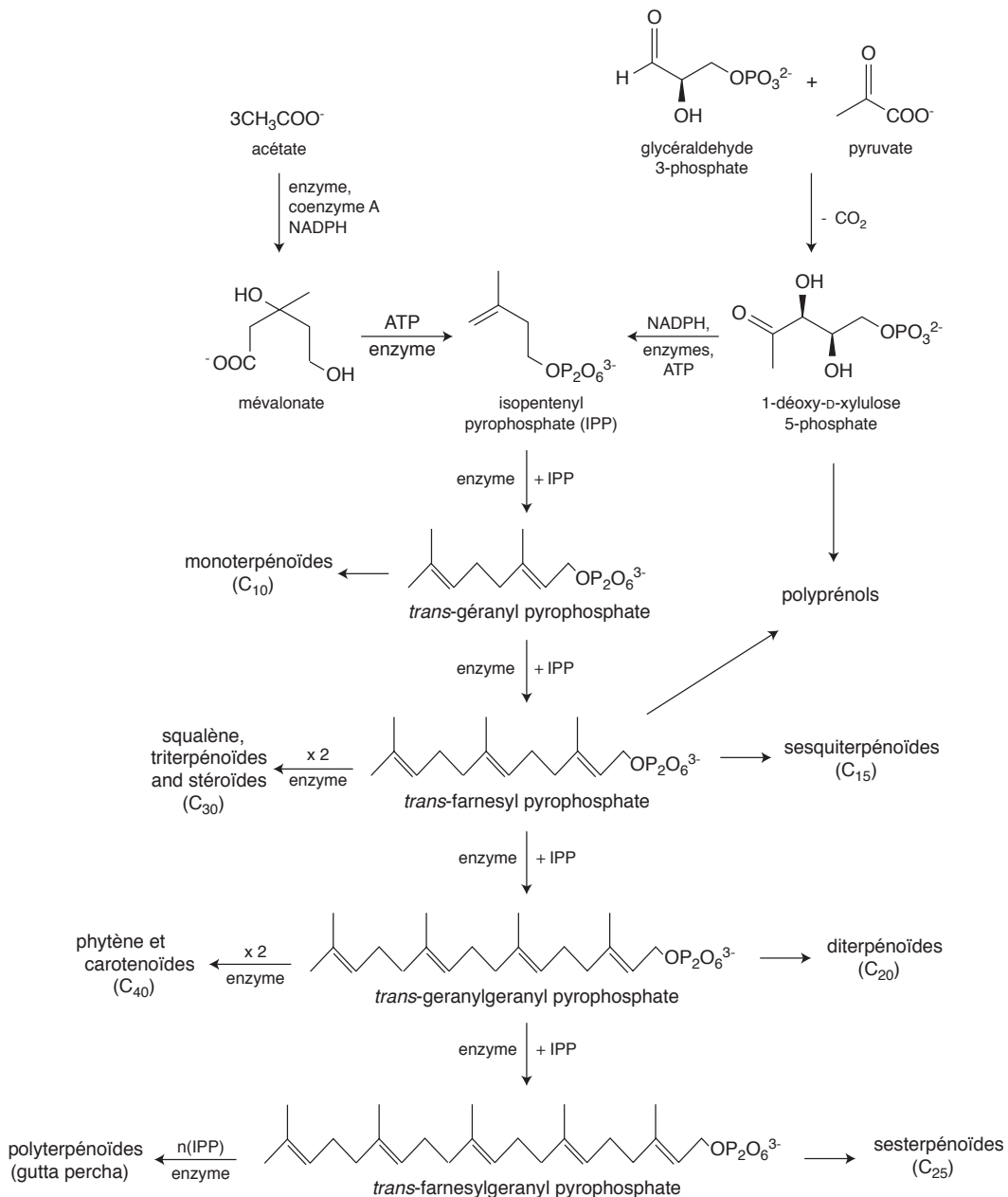


Figure 1.5.- Biosynthèse des terpénoïdes via la route du mévalonate et déoxyxylulose, d'après Killops et Killops (2005)

- Les monoterpénoïdes (C_{10})

Les monoterpénoïdes sont des composés formés par la condensation de deux unités d'isoprène (figure 1.6). Ils sont principalement rencontrés chez les plantes et les algues et leurs volatilité les confère des propriétés odorantes. Chez les plantes ce sont des composés majeurs des huiles essentielles et chez certains insectes des phéromones (Tysot et Welte, 1984).

- Les sesquiterpénoïdes (C_{15})

Les sesquiterpénoïdes sont des composés formés par la condensation de trois unités d'isoprène. Ce sont des constituants des huiles essentielles végétales. Le farnesol (figure 1.6), est un sesquiterpénoïde très répandu dans la nature rencontré dans des nombreuses plantes et chez certaines bactéries.

- Les diterpénoïdes (C_{20})

Les diterpénoïdes sont des composés formés par la condensation de quatre unités d'isoprène. Ce sont des constituants très souvent rencontrés chez les plantes supérieures. La plupart des diterpénoïdes sont présents sous forme cyclique présentant deux ou trois anneaux. Parmi les diterpénoïdes acycliques le phytol est le plus répandu dans la nature puisqu'il fait partie de la chlorophylle-*a* ainsi que dans beaucoup d'autres chlorophylles. Il est aussi présent dans certaines bactéries faisant partie des glycérides lipides éther .

- Les sesterterpénoïdes (C_{25})

Mis à part les isoprénoïdes hautement ramifiés dont un exemple est affiché dans la figure 1.6, les sesterterpénoïdes (terpénoïdes à 5 unités d'isoprène) ne sont pas très bien représentés dans la nature. Les isoprénoïdes hautement ramifiés sont quant à eux présents chez les diatomées et certaines algues vertes et peuvent présenter de trois, quatre ou cinq doubles liaisons (Rowland *et al.*, 1985 ; Robson and Rowland 1986 ; Rowland and Robson, 1990).

- Les triterpénoïdes (C_{30})

Les triterpénoïdes sont composés de 6 unités d'isoprène et sont pour la plupart

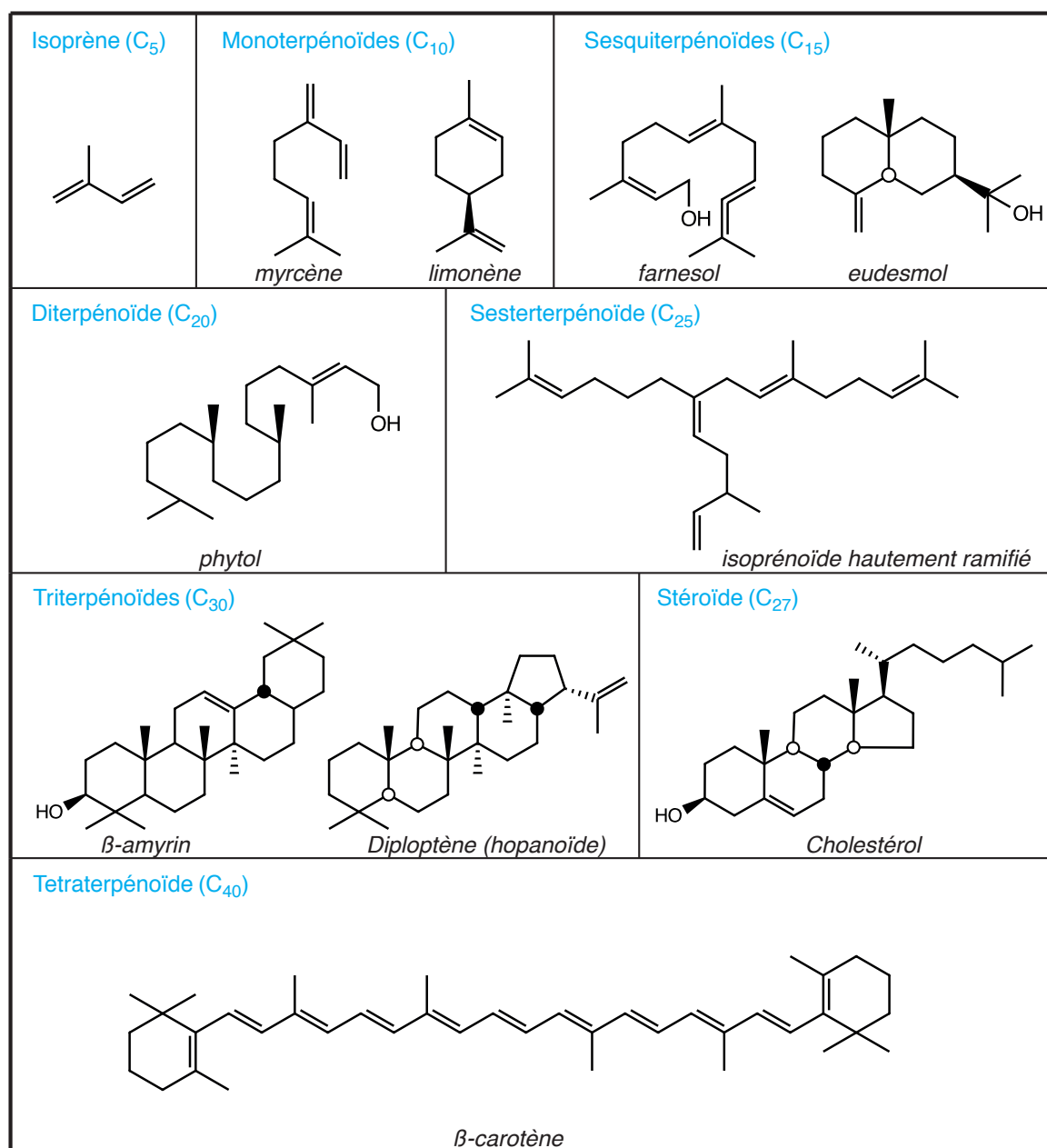


Figure 1.6.- Exemples de terpénoïdes

tetra- ou pentacycliques. Les triterpénoïdes tetracycliques correspondent principalement à la classe des stéroïdes, mais ces composés sont souvent considérés à part car ils ne suivent pas tout à fait la règle de l'isoprène. Les triterpénoïdes pentacycliques contiennent conformés de cycles de 6 atomes de carbone, à l'exception du dernier cycle (E) qui peut présenter 5 atomes de carbone (figure 1.6). Les triterpénoïdes à six atomes de carbone dans le

cycle E sont synthétisés exclusivement par des plantes supérieures, et se trouvent dans les résines végétales. Parmi ces triterpénoïdes se trouvent trois séries, la série des ursanoïdes, la série des oléanoïdes et une troisième série présentant 5 atomes de carbone dans le cycle E, les lupanoïdes (figure 1.7). Parmi les triterpénoïdes pentacycliques à 5 atomes de carbone dans le cycle E, les hopanoïdes sont les plus abondants. Les hopanoïdes sont des produits synthétisés par les procaryotes comme rigidifiants des parois cellulaires (Ourisson *et al.*, 1979). Ces composés se trouvant dans la nature sous la forme des bactériohopaneols ou d'autres structures de type hopane portant diverses fonctions organiques (amine, éther, etc.) sont les produits naturels les plus abondants sur terre (voir cf. § 5.1.1.4)

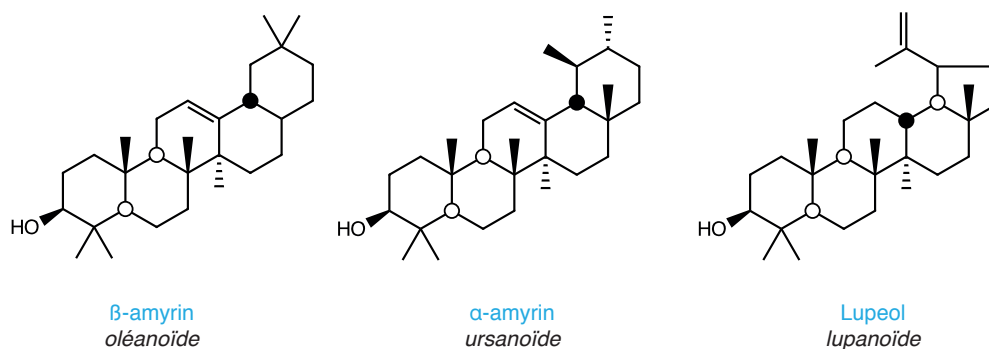


Figure 1.7.- Exemples de triterpénoïdes pentacycliques (plantes supérieures).

- Les tetraterpénoïdes (C_{40})

Les tetraterpénoïdes sont formés par la condensation de huit unités d'isoprène. Les membres les plus importants de cette classe de terpénoïdes sont les caroténoïdes, se trouvant très répandus dans la nature. Les caroténoïdes sont des composés très diversifiés qui présentent des nombreuses insaturations. Ils sont divisés dans deux classes, les hydrocarbures et les xanthophylles, qui sont des composés possédant des groupes oxygénés. Les caroténoïdes sont présent dans la plupart des organismes avec des fonctions très diverses. Chez les mammifères les caroténoïdes sont trouvés sous la forme de précurseurs essentiels de la vitamine A. Chez les organismes photosynthétiques, ces composés se trouvent

souvent associés à des pigment tetrapyrroliques dans la structure chargée de la récolte de lumière dans le processus photosynthétique.

- Les stéroïdes (C₃₀)

Les stéroïdes sont des composés formés par l'oxydation enzymatique du squalène suivi de cyclisation. De cette cyclisation les produits principaux sont : le cycloartenol, qui est le précurseur de la plupart des stéroïdes des plantes et le lanostérol, le précurseur des stéroïdes des champignons et des animaux (figure 1.8). Du fait qu'ils empruntent ce schéma de formation ils sont parfois considérés comme des triterpénoïdes. Cependant, les stéroïdes ne suivent pas tout à fait la règle de l'isoprène, raison pour laquelle ils sont considérés comme une classe à part.

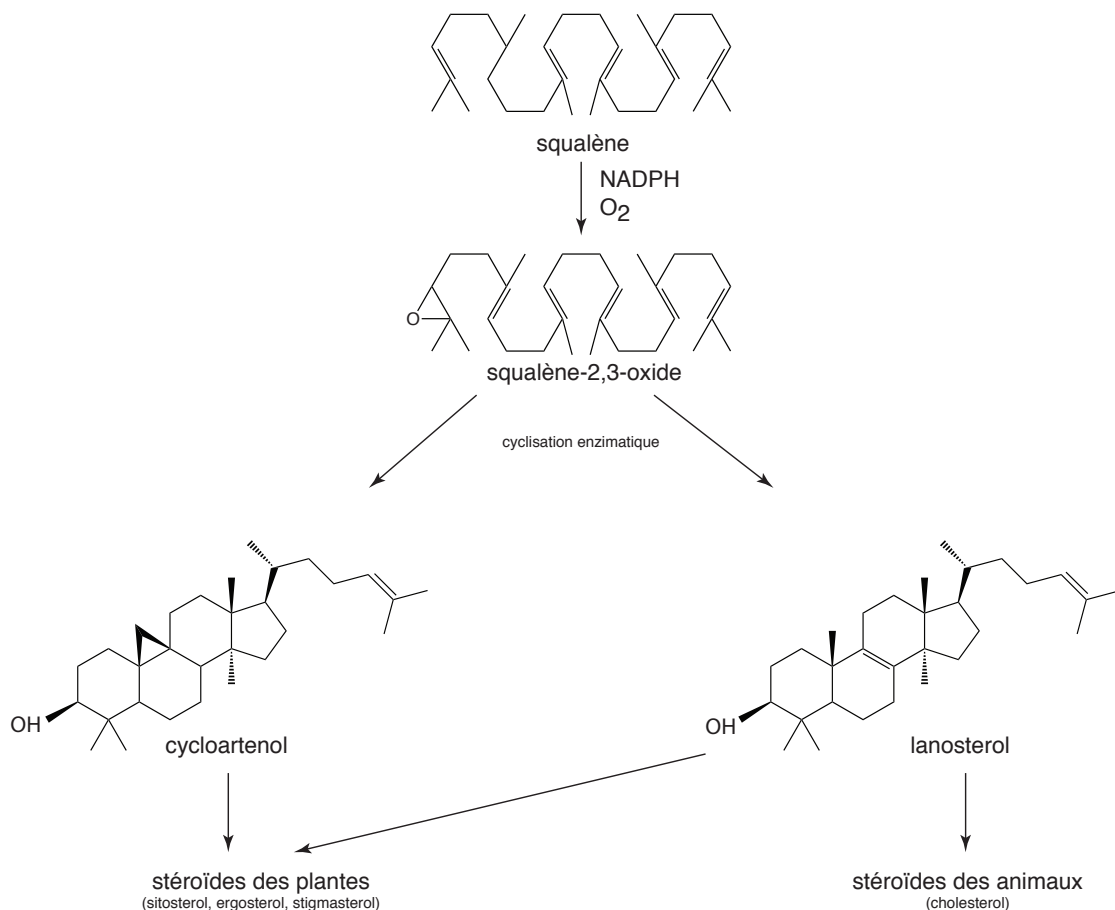


Figure 1.8.- Schéma de formation des stérols à partir du squalène. D'après Killops et Killops (2005) et références citées.

Les stéroïdes sont synthétisés en grand majorité par les eucaryotes qui les utilisent comme rigidifiant des parois cellulaires se situant entre les chaînes adjacentes d'acides gras des phospholipides. Chez les bactéries l'équivalent des stéroïdes sont les hopanoïdes.

Les stéroïdes d'intérêt géochimique présentent pour la plupart entre 27 et 30 atomes de carbone (figure 1.6). Ces structures sont spécifiques d'un nombre plus ou moins large de taxons. Les stérols en C_{27} , sont présents chez les animaux et les algues (e.g. cholestérol), tandis que les stérols en C_{28} sont fréquents chez les champignons, les diatomées et plusieurs familles de microalgues (e.g. ergostérol). Finalement les stérols en C_{29} sont présentes chez les plantes terrestres (e.g. sitostérol).

1.1.3.5. Pigments tétrapyrroliques

Ces composés présentent quatre unités pyrroliques liées entre elles par des groupes allyle. Certaines formes macrocycliques tels que la chlorophylle sont des pigments intervenant dans la photosynthèse pour récolter de l'énergie lumineuse et la transformer en énergie chimique. Il existe plusieurs types de chlorophylle suivant la nature des chaînes latérales et des substituants localisés dans le cycle (figure 1.9). La Chlorophylle-*a* est la plus largement répandue dans la nature, faisant partie des chloroplastes des algues, des cyanobactéries et plantes supérieures.

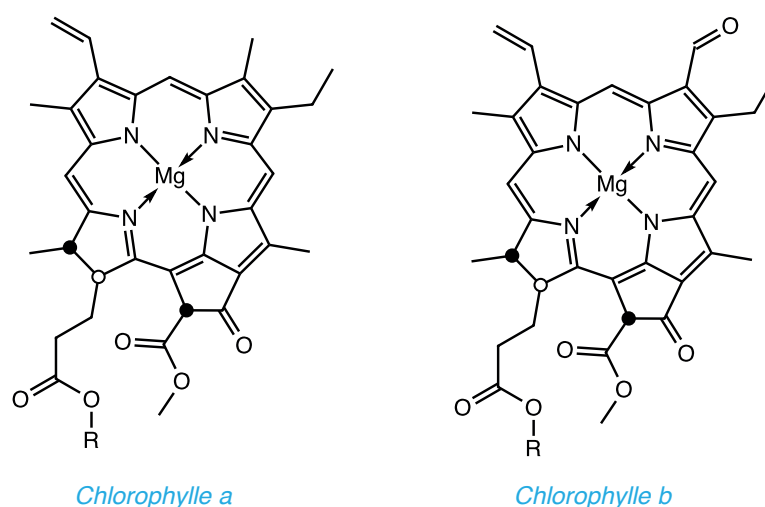


Figure 1.9.- Exemples de chlorophylle-a et -b. R = chaîne phytyl

Le transport de l'oxygène chez les mammifères est effectué par des pigments semblables à la chlorophylle, tel que l'hème (figure 1.10). Celui-ci est associé à la globine dans l'hémoglobine et à la différence de la chlorophylle, le métal responsable du transfert électronique est le fer au lieu du magnésium.

D'autres pigments tetrapyrroliques présentent une structure acyclique. Les exemples les plus importants sont les phycobilines, rencontrés chez les cyanobactéries (phycocyanobylin) et les algues rouges (phycoérythrobiline; figure 1.10) dont la fonction principale est de récupérer l'énergie lumineuse qui va ensuite être transférée aux chlorophylles pour accroître le rendement de la photosynthèse.

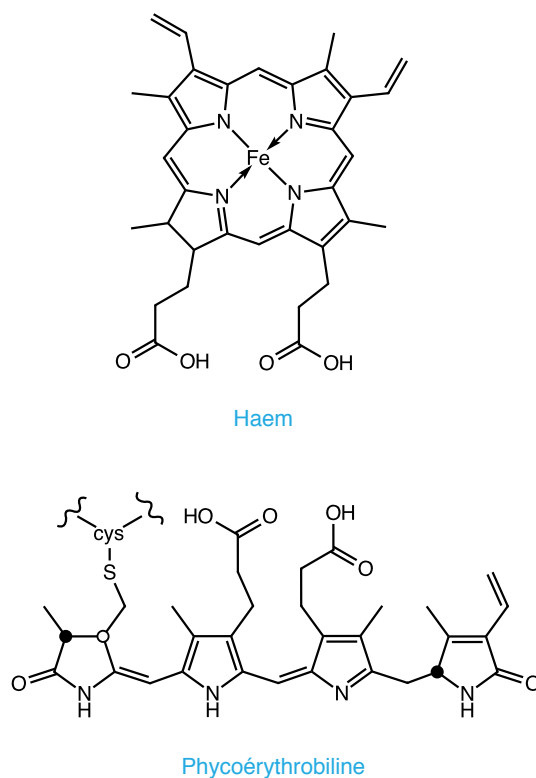


Figure 1.10.- Exemples de pigments tetrapyrroliques non-chlorophylliens.

1.1.3.6. La lignine

Composé communément rencontré dans les complexes de MO d'origine terrestre. La lignine est avec la cellulose, un des constituants principaux du bois. Sa structure est basée sur un arrangement tridimensionnel des noyaux aromatiques liés par des ponts oxygénés. La molécule de lignine est très résistante à la biodégradation, raison pour

laquelle elle est très abondante dans les sédiments riches en MO terrestre (Tissot et Welte, 1984).

1.1.4. Devenir de la matière organique en milieu marin

Une partie de la MO produite est rapidement recyclée dans la partie superficielle de la colonne d'eau par l'action du zooplancton et des bactéries (Carlucci *et al.*, 1984; Hagstrom *et al.*, 1984; Lee et Wakeham, 1992). Le zooplancton et les poissons transforment le phytoplancton en pelotes fécales et en MO dissoute par leur métabolisme (Copping et Lorenzen, 1980). La MO dissoute peut être transformée en MO particulaire par différents processus comme, par exemple, l'adsorption sur des particules minérales (grains détritiques, coquilles, etc.) ou dans les pelotes fécales (Tissot et Welte, 1984), ainsi que sa consommation par les bactéries (Azam *et al.*, 1983). Ce processus favorise l'exportation de la MO vers le sédiment, puisque les agrégats (neige marine) présentent un hydrodynamisme qui favorise le transit à travers la colonne d'eau.

Les protéines et les carbohydrates qui représentent respectivement 40-60% et 20-60% du carbone organique dans le phytoplancton (Tissot et Welte, 1984), sont métabolisés par le zooplancton et les bactéries, pour être transformés en monomères dans les premiers 200 m de la tranche d'eau dans l'océan (Pakulski and Benner, 1994).

Les lipides qui représentent 5-20% de la MO du phytoplancton (Killops et Killops, 2005), peuvent rester inaltérés et devenir enrichis dans les pelotes fécales (Prahl, 1985), ou bien peuvent être assimilés lors de la consommation par le zooplancton et les bactéries (Neal *et al.*, 1986). La résistance des certains lipides et le mécanisme d'incorporation par les bactéries et le zooplancton peut déterminer le fait que les composés soient reminéralisés ou préservés.

Une très faible quantité de MO particulaire produite dans la zone photique peut donc échapper à la minéralisation complète dans les eaux superficielles pour atteindre le fond marin. La plupart de la MO est recyclée dans les premières centaines de centimètres de la diagenèse précoce (Lee et Wakeham 1989). De ce fait, seulement entre 1 et 10% de la MO produite en la zone photique peut être transporté au dessous de 400 m de la colonne d'eau (Bishop *et al.*, 1978), et seulement 1 % peut arriver à être préservé dans le sédiment (Tissot et Welte, 1984).

Une fois dans le sédiment, l'avenir de la MO va dépendre du taux de sédimentation

et de la quantité d'oxygène présent dans la surface du sédiment et dans les eaux interstitielles. En présence d'oxygène la MO est consommée par les organismes benthiques et les bactéries fermentatives, processus rapide dans des conditions oxygènes. Les microorganismes aérobies qui vivent dans les couches les plus superficielles du sédiment consomment l'oxygène libre et des conditions suboxygènes voire anoxiques peuvent s'installer. Dans les conditions de faible oxygénation, la reminéralisation de la matière organique est prise en charge par les bactéries anaérobies (taux de dégradation moins importants), dont les bactéries dénitrifiantes, les sulfatoréductrices et les méthanogènes sont les plus importantes. Les biopolymères (provenant de protéines, carbohydrates) sont presque entièrement détruits par l'activité microbienne, mais une partie de ces composants est partiellement défonctionalisée et transformée progressivement en structures polycondensées appelées géopolymères, précurseurs du kérogène. Ce processus a lieu par le biais de la condensation oxydative des phénols, la réaction avec d'autres composés pour former des complexes insolubles, ou la réaction du soufre libre avec la matière organique (mécanismes de préservation de la MO, cf. § 1.1.6).

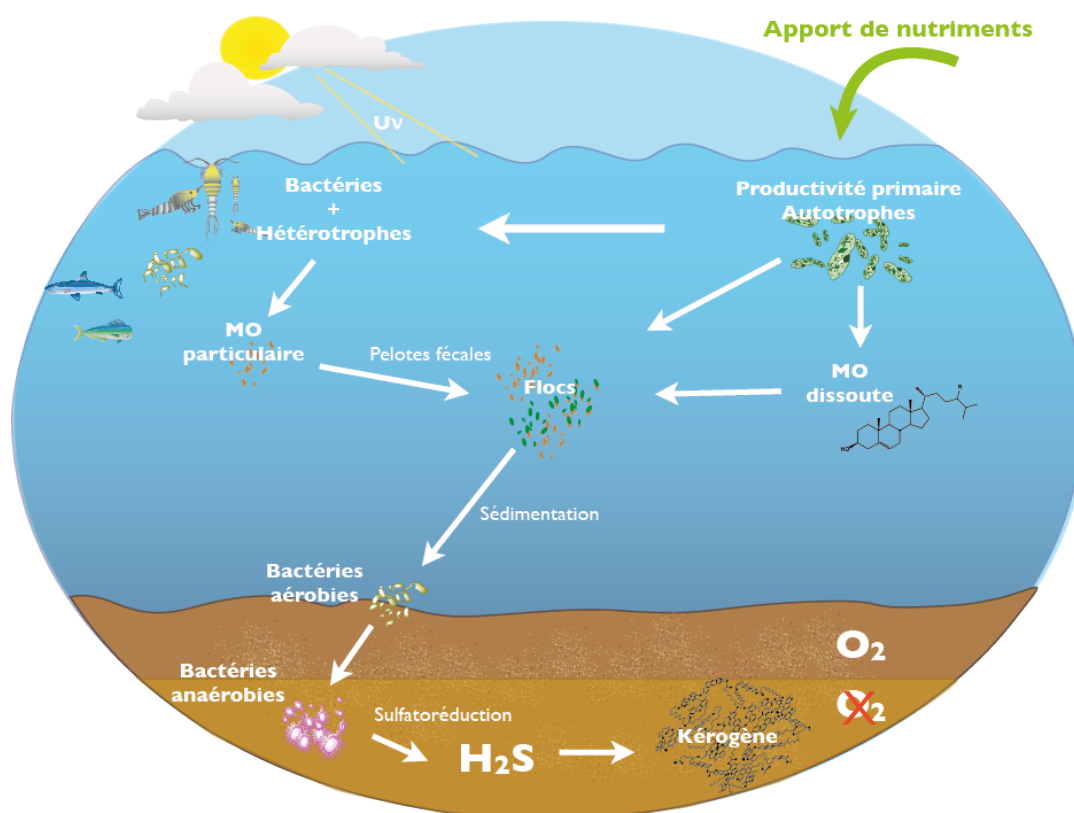


Figure 1.11.- Devenir de la matière organique en milieu marin. Modifié d'après Wakeham et Lee, 1993

1.1.5. Kérogène

Le kérogène est la forme la plus abondante et la plus importante de carbone sur Terre (Tissot and Welte, 1984). D'après Vandenbroucke & Largeau (2007; et références citées), le kérogène est défini comme la MO dispersée ou à l'état pur des roches et sédiments, insoluble dans des solvants aqueux alcalins et dans des solvants organiques communs. Le kérogène (figure 1.12) est une macromolécule tridimensionnelle composée de :

a) Un noyau qui est conformé par des piles qui contiennent des noyaux aromatiques et

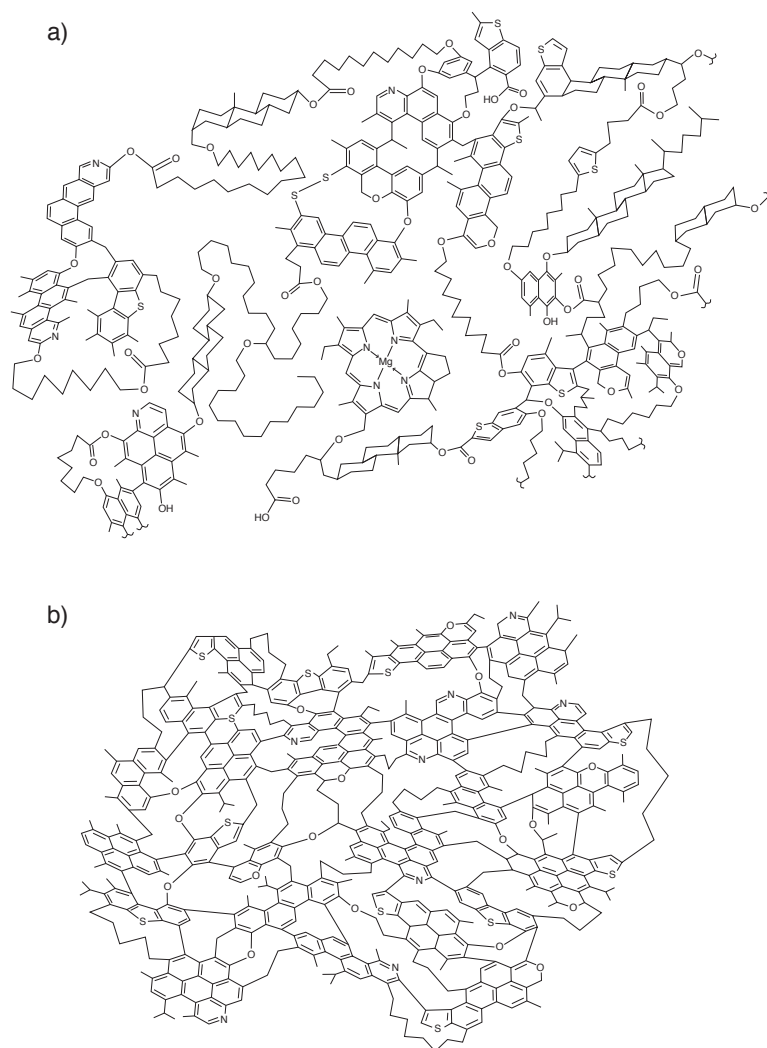


Figure 1.12.- Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II a) en début de diagenèse, b) à la fin de la diagenèse. D'après Behar et Vandenbroucke (1987). Modifié de Killops et Killops (2005).

qui incluent de l'azote, du soufre et probablement de l'oxygène, d'un diamètre d'environ 10 Å, b) des ponts constitués par des chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées attachées au noyau comme substituants, et des liens fonctionnels de soufre et d'oxygène comme les esters, les cétones, les sulfures, et les esters aliphatiques (Tissot et Welte, 1984).

Le kérogène présente des rapports atomiques qui varient en fonction de son origine et de son degré d'évolution. Ces rapports reflètent des variations dans l'abondance des chaînes hydrocarbonées linéaires et le degré de cyclisation et d'aromatisation. En fonction des rapports atomiques H/C, O/C, les kérogènes sont classifiés comme de type I, II et III, à l'aide du diagramme de Van Krevelen (figure 1.13). Les kérogènes du type I immatures sont caractérisés structurellement par des longues chaînes aliphatiques et une faible proportion en structures cycliques. Leur origine est principalement algaire ou bactérienne dans des environnements de dépôt lacustres confinés (Tissot et Welte, 1984). Les kérogènes de type II se différencient des kérogènes du type I pour la présence de beaucoup moins de structures aliphatiques, ce qui est reflété dans des valeurs de H/C moins élevés, et des valeurs de O/C plus fortes. Ces kérogènes sont typiques des milieux marins. Les kérogènes de type III immatures présentent les valeurs de H/C les plus faibles contrairement aux valeurs de O/C s'avérant très fortes. Ces valeurs sont caractéristiques d'un édifice possédant une forte abondance en structures cycliques.

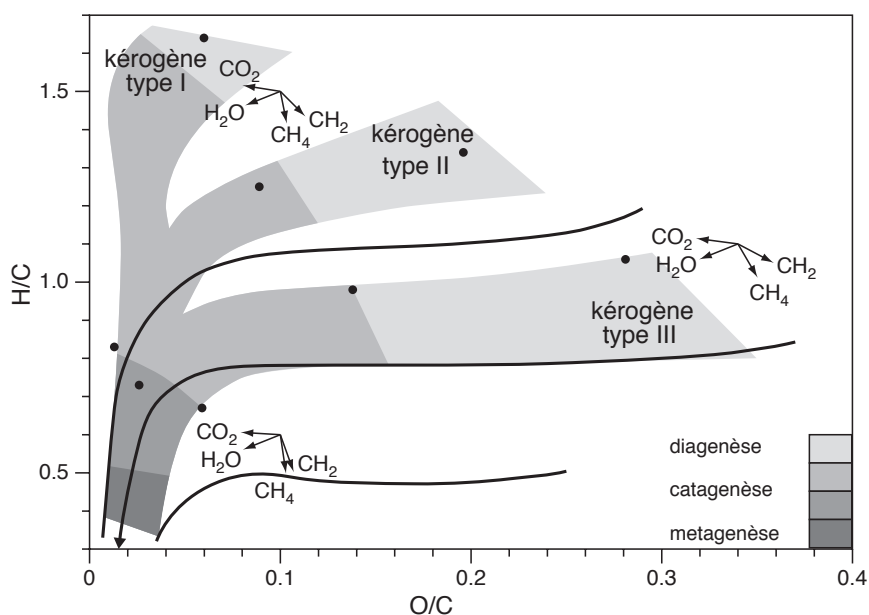


Figure 1.13.- Diagramme de van Krevelen montrant les différents chemins de l'évolution des principaux types de kérogène.

La MO continentale qui possède des fortes teneur en lignine, et cellulose provenant des végétaux supérieurs est à l'origine de ce type de kérogènes. Un plus de ces trois types les kérogène kerogènes riches en soufre (I-S, II-S, III-S) sont notables lorsque les valeurs de S_{org}/C atteignent des valeurs supérieures à 0,04 (Orr, 1986). Ces kérogènes proviennent de conditions de dépôt très réductrices en présence de sulfure libre (euxiniques).

1.1.6. Mécanismes de préservation de la matière organique

1.1.6.1. Dégradation-recondensation

Ce processus a été considéré pendant longtemps comme le seul mécanisme de préservation de la MO (Tissot et Welte, 1984). Il est basé sur la dépolymérisation par les bactéries des biomacromolécules telles que les protéines et polysaccharides suivi d'une recombinaison aléatoire par le biais de réactions de type réaction de Maillard (Maillard, 1912). Les produits de cette réaction sont des molécules résistantes à la dégradation appelés mélanoïdines. Les lipides ne sont pas concernés par ce processus mais certains peuvent être piégés dans la structure macromoléculaire (Larter et Douglas, 1980).

1.1.6.2. Préservation sélective

La découverte des microalgues coloniales *Botryococcus braunii* dans les roches telles que les torbanites, a conduit à envisager ce mécanisme de préservation. Il est basé sur la présence de molécules extrêmement résistantes (non-hydrolysables) dans les parois de certains organismes (Tegelaar *et al.*, 1989). L'étude de certaines microalgues actuelles (*B. braunii*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chorella fusca*...) a montré que les parois externes de ces organismes sont constituées par des algenanes (biopolymères aliphatiques hautement résistants à l'hydrolyse) et d'autres biopolymères intrinsèquement résistants aux dégradations bactériennes et physico-chimiques. Ces composés sont préservés de façon sélective dans les sédiments, contrairement aux contenus cellulaires correspondant à du matériel organique facilement biodégradable (Largeau *et al.*, 1986; Derenne *et al.*, 1992). Les caractéristiques morphologiques des parois des microalgues sont aussi préservées lors de l'enfouissement de la MO. Ainsi, les parois d'algues peuvent être observées dans les kérogènes par microscopie électronique à transmission. Lors qu'elles sont peu épaisses, les parois s'accolent en faisceaux appelés *ultralaminae* (Derenne *et al.*, 1991; Boussafir *et al.*, 1995). La pyrolyse des algenanes et des kérogènes contenant ces structures est caractérisée par la prédominance de doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ene (Derenne *et al.*, 1991; Gelin *et al.*,

1996). D'autres molécules tel que la lignine et la sporopollénine (nom utilisé pour désigner les constituants des parois de certaines spores et pollens) ainsi que la chitine sont aussi sélectivement préservés dans les sédiments (Tegelaar *et al.*, 1989).

1.1.6.3. Sulfuration naturelle

La quantité de soufre contenue dans la MO fossile est souvent très élevée, elle varie en poids entre <0,05 et 14% (Orr, 1986). Le soufre de la MO fossile est beaucoup plus élevé que celui trouvé dans la biomasse (e.g. le soufre des protéines correspond au maximum à 2,4 % en poids). De plus, les structures des molécules soufrées présentes dans le pétrole, bitumes et charbon, sont différentes de celles qui sont biosynthétisées par sulfato-réduction assimilative comme la cystéine, méthionine ou la coenzyme A. La notion de sulfuration de la matière organique a été émise par différents auteurs (Tissot et Welte, 1984 et références citées) et ultérieurement vérifiée par des expériences de laboratoire à partir des sucres (Mango, 1983) et des lipides (Bisseret et Rohmer, 1993; Schouten *et al.*, 1994).

Il est maintenant généralement accepté que la plupart des molécules organiques soufrées présentes dans les sédiments sont produites par des réactions de la MO avec des composés inorganiques de soufre réduit (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990; Adam *et al.*, 1998; 2000; Werne *et al.*, 2000; Werne *et al.*, 2008).

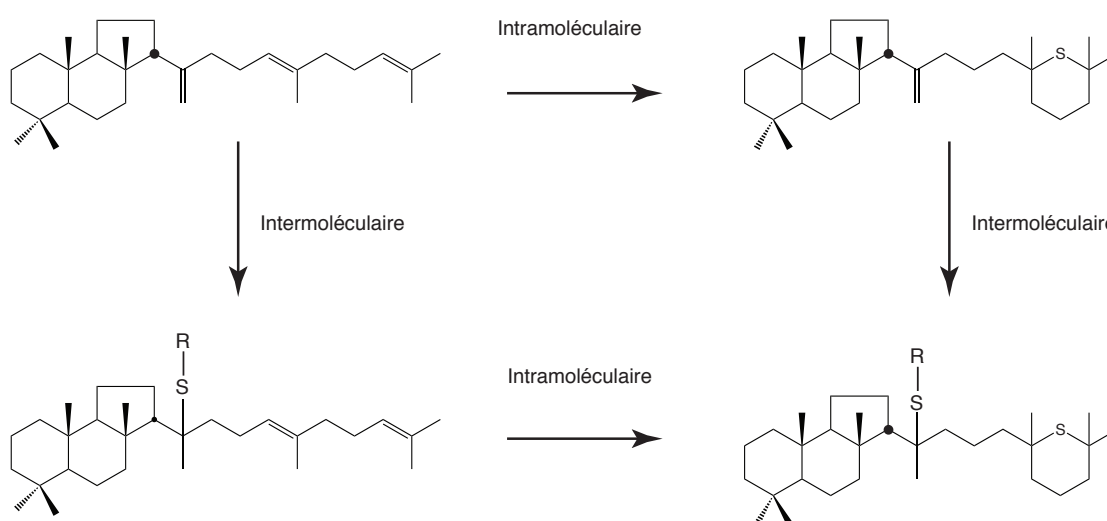


Figure 1.14.- Schéma de réaction d'incorporation du soufre réduit dans (17E)-13β(H)-malabari-ca-(14)27, 17, 21-triène. D'après Werne *et al.*, 2000

Bien que les mécanismes d'incorporation du soufre dans les lipides soient encore mal connus, cette incorporation peut se faire suivant un mode intramoléculaire pour former des composés organo-soufrés de type thiophènes ou thiolanes (Brassell *et al.*, 1986; Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990) ou bien de manière intermoléculaire pour former des macromolécules, de haut poids moléculaire, résistantes à la biodégradation (figure 1.14).

La sulfuration naturelle est un processus favorisé dans des conditions euxiniques. Ces conditions sont atteintes grâce à l'action des bactéries sulfato-réductrices qui transforment le sulfate présent dans l'eau de mer en soufre réduit (H_2S) lors de la dégradation de la MO. Ce processus est appelé sulfato-réduction non assimilative, menée strictement par les bactéries sulfato réductrices anaérobies (*Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacter*). La figure 1.15, montre un schéma du rôle bactérien dans le cycle du soufre en milieu marin.

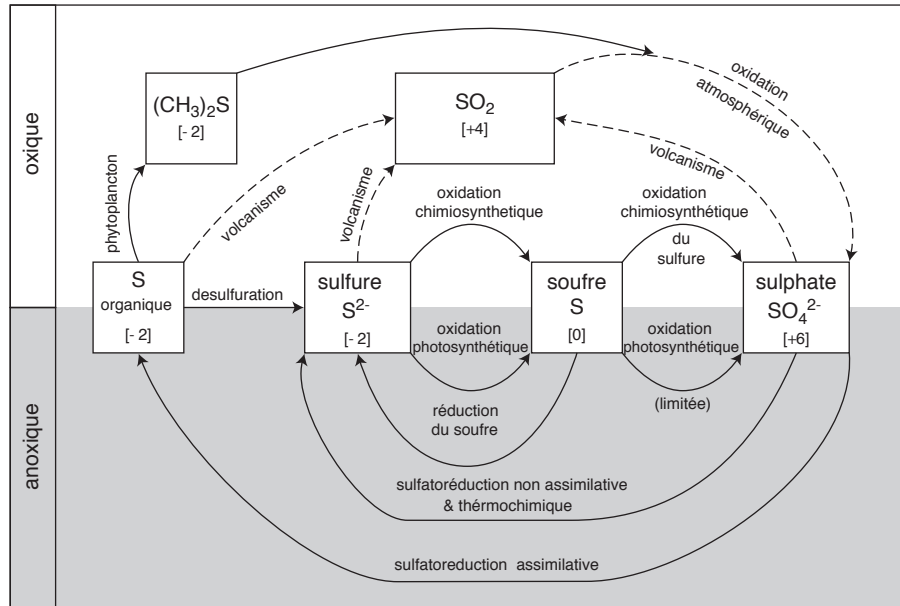


Figure 1.15.- Schéma du rôle bactérien dans le cycle du soufre, d'après Killops et Killops (2005)

1.1.7. Méthodes d'analyse de la matière organique

1.1.7.1. Analyse élémentaire

Cette analyse permet de caractériser le contenu en éléments (C, H, O, N, S) des kérogènes. Cette caractérisation globale permet le calcul des rapports atomiques H/C, O/C et Sorg/C, permettant ainsi de caractériser le type de kérogène (cf. § 1.1.5). Le rapport C/N, permet quant à lui de typer la source de la MO.

1.1.7.2. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation d'un mélange de molécules, applicable principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. La séparation est faite grâce à l'affinité des molécules pour la phase stationnaire présente dans la colonne de séparation qui peut être remplie ou capillaire. L'affinité des molécules par la phase stationnaire peut augmenter des facteurs comme le poids moléculaire, la configuration moléculaire et la nature et le nombre de groupes fonctionnels. Pour améliorer la séparation du mélange de molécules, il est possible d'adapter plusieurs facteurs comme la température, la nature des phases stationnaires et le débit du gaz vecteur. Les composés séparés sont intégrés par un détecteur qui représente sous forme graphique l'abondance relative de chaque molécule en fonction de son temps d'élution.

Les chromatographes en phase gazeuse peuvent être couplés à des spectromètres de masse pour ainsi identifier les molécules provenant d'un mélange complexe. Celui-ci permettra d'identifier les molécules séparées par mesure de leur masse monoisotopique. Le principe consiste en l'ionisation des molécules à l'aide d'une source ionisatrice qui chargera les molécules en phase gazeuse, ensuite les molécules chargées seront séparées en fonction de leur rapport masse *vs* charge (m/z). L'énergie cinétique apportée aux molécules lors de leurs ionisation produira la rupture de molécules en fragments qui dépendront du type d'ionisation et des conditions de la méthode. Dans des conditions précises la fragmentation est reproductible permettant ainsi d'identifier des molécules par comparaison avec des spectres de masse présents dans la littérature, puisque chaque molécule a tendance à se fractionner d'une façon spécifique.

Un spectromètre de masse est composé d'une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport masse/charge (m/z). Finalement un détecteur compte les ions et amplifie le signal afin d'être traité par un système informatique qui représente graphiquement l'abondance relative de chaque ion en fonction de leurs rapport m/z (spectre de masse; figure 1.16).

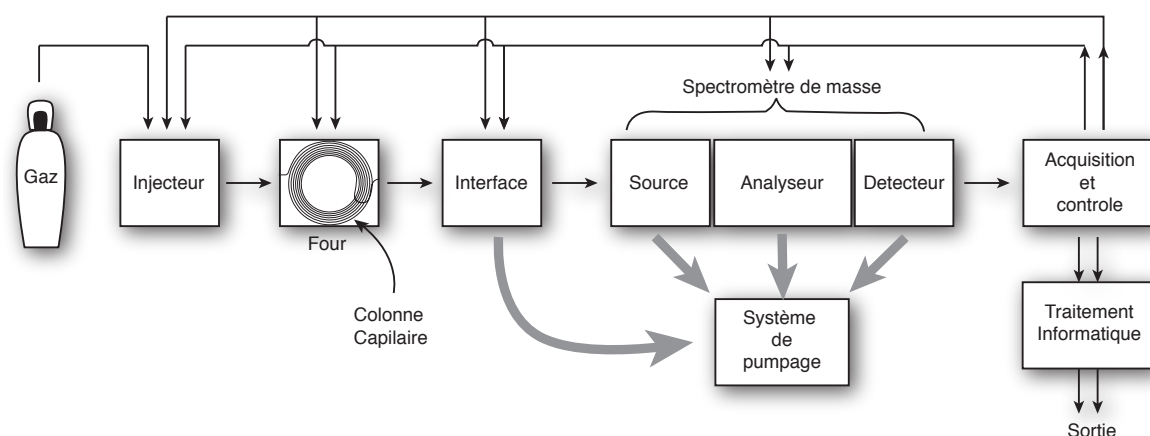


Figure 1.16.- Structure d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG-SM).

1.1.7.3. Méthodes pyrolytiques

- Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval est une méthode de caractérisation globale des roches et du sédiment permettant de déterminer la teneur en MO (COT - Carbone Organique Total exprimé en %). Cette méthode a été mise au point par l'Institut Français du Pétrole (Espitalié *et al.*, 1985-1986). La méthode consiste à soumettre un échantillon de roche brute broyée à une pyrolyse, sous courant d'hélium puis d'oxygène, selon un programme de température croissant ($30^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Les effluents émis au cours de la montée de température sont récupérés et quantifiés. Outre la teneur en matière organique, cette méthode permet d'évaluer le degré d'aliphatité de la MO (IH : Index d'Hydrogène en mg HC/g COT), le degré d'oxydation de la MO (IO : Index d'Oxygène en mg CO_2 /g COT) et la maturité thermique (paramètre appelé Tmax) permettant ainsi de déterminer le potentiel pétrolier.

- Pyrolyse on-line (flash)

La pyrolyse est une méthode destructive qui fournit des informations sur la structure macromoléculaire du kérogène. La méthode consiste en l'introduction de l'échantillon dans un tube de quartz qui est chauffé par un filament ferromagnétique à une température d'environ 600°C pendant quelques secondes permettant de libérer les composés constitutifs de l'échantillon en forme gazeuse. La chambre est directement couplée à un chromatographe en phase gazeuse, lequel est aussi couplé à un spectromètre de masse. Cette technique a l'avantage de nécessiter très peu d'échantillon (~1 mg) ainsi que de détecter tous les produits de pyrolyse. Cependant, les pyrogrammes obtenus sont souvent très complexes comportant de nombreuses coélutions.

1.1.7.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est basée sur la capacité des molécules d'absorber les radiations infrarouges pour les convertir en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption apparaît sous formes des bandes qui traduisent des vibrations d'élongation et de déformations angulaires de la molécule. La position des bandes dans un spectre IR se présente sous la forme de nombre d'onde dont l'unité est l'inverse du centimètre (cm^{-1}). La technique utilise un spectre de fréquence des ondes compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , et permet dans cet intervalle d'identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans les kérogènes. Chaque liaison des groupes fonctionnels répond à des longueurs d'ondes spécifiques qui sont liées à la nature de la liaison ainsi que son environnement.

1.2. Généralités sur le Bassin de Cariaco

1.2.1. Situation géographique et contexte géologique

La côte nord du Venezuela a été identifiée comme une zone limitrophe entre la Plaque des Caraïbes et la Plaque Sud-américaine (Minster et Jordan, 1978). Cette limite est marquée par un système de failles décrochantes dextres dont font partie la faille Oca-Ancón, la faille San Sebastián et la faille El Pilar (Audemard, 2007; figure 1.18).

Le Bassin de Cariaco est situé le long de la marge nord-orientale du Venezuela et s'étend sur environ 200 km entre la Péninsule d'Araya et le cap Codera avec une largeur variant entre 0 et 70 km pour une surface totale de 17760 km² (Schubert, 1981). Les coordonnées géographiques approximatives du bassin sont : 64° 10' et 66° 05' W, 10° 20' et 11° 00' N (figure 1.17).

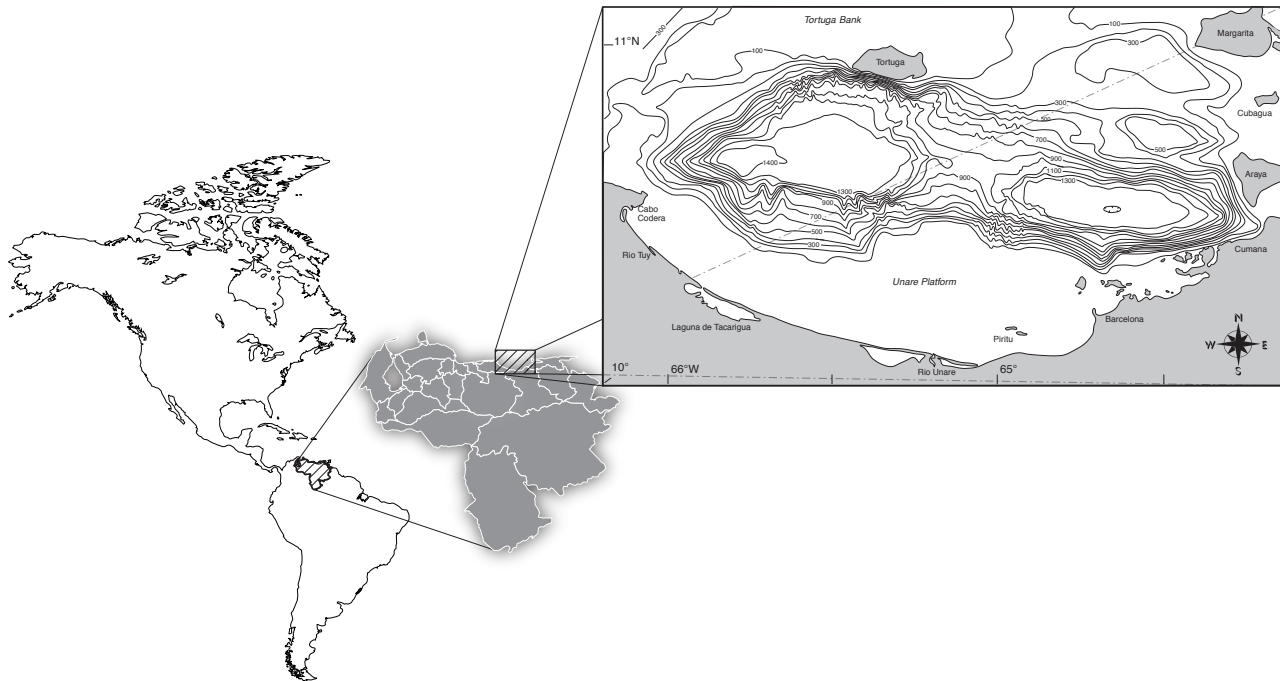


Figure 1.17.- Emplacement du bassin de Cariaco.

Le bassin correspond à une dépression structurale formée par la convergence de la plaque des Caraïbes de façon oblique sur la plaque Sud-américaine. Cette convergence pendant le Miocène moyen, a causé l'activation des failles San Sebastien et El Pilar produisant la génération d'un bassin de type « pull apart » (Schubert, 1981).

La configuration actuelle du bassin est constituée de deux fosses d'environ 1400 m de profondeur, séparées par une barrière de profondeur 900 m. Du côté sud, le bassin est délimité par la plate-forme de Unare, par l'Est par la plate-forme de Margarita (qui émerge formant les îles Margarita et Cubagua) et par la péninsule d'Araya. Du côté ouest le bassin est délimité par la chaîne de montagnes côtières (Cordillera de la Costa) et la frontière côtière vénézuélienne. Au nord il est séparé de la Mer de Caraïbes par la marge « La Tortuga » qui émerge au niveau de l'île de Tortuga (figure 1.18).

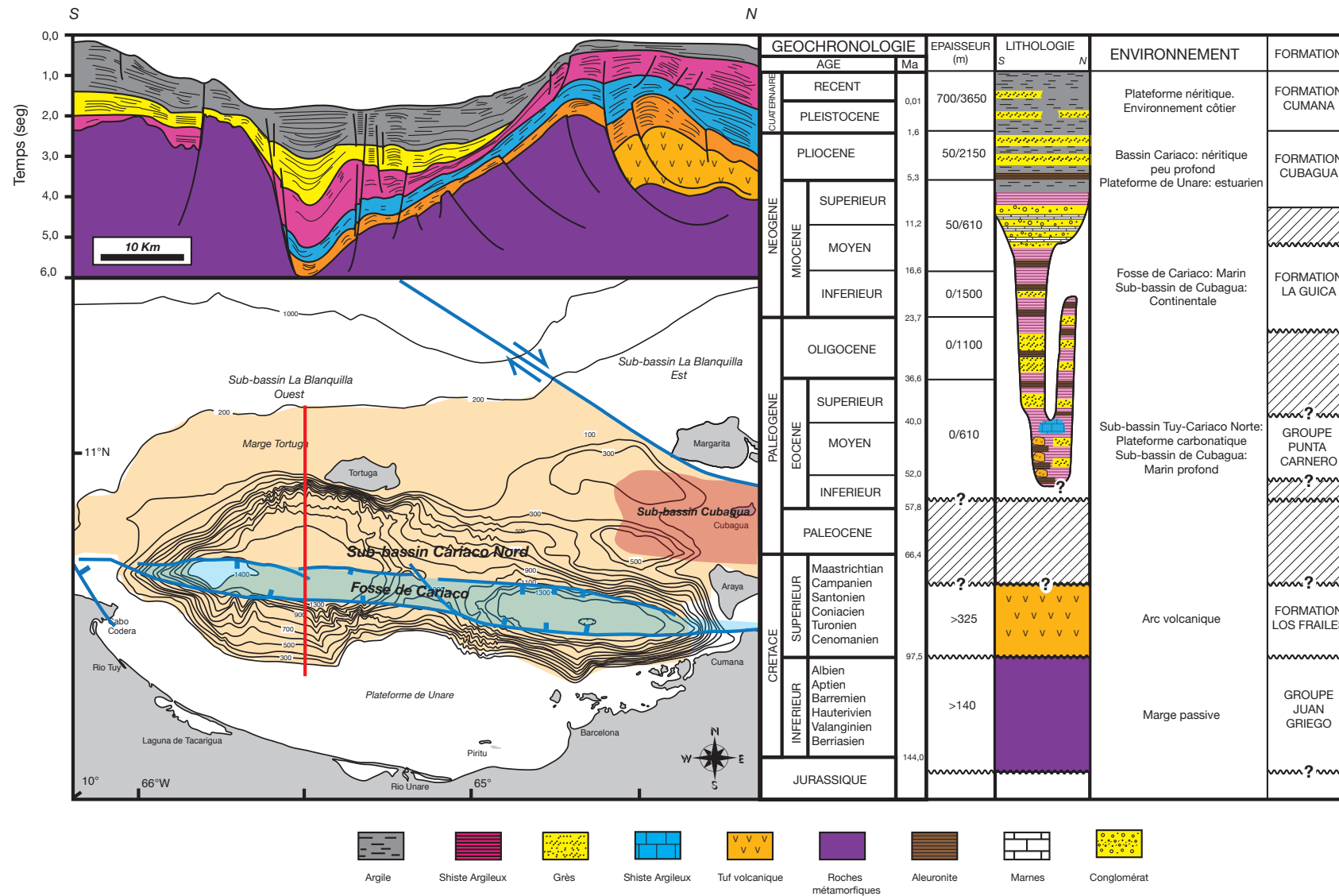


Figure 1.18.- Colonne stratigraphique du bassin de Cariaco d'après Ysacsis (1997). Section sismique NS du bassin de Cariaco montrant les différentes unités structurales, d'après Carnevali et al (2000).

Les sédiments du bassin de Cariaco reposent sur un socle daté du Crétacé, constitué principalement de roches ignées et métamorphiques allochtones, formées lors de la création de l'arc océanique des Antilles Mineures (Escalona *et al.*, 2009). Sur ce socle, s'édifient des roches sédimentaires d'épaisseur et faciès variable, décrites schématiquement dans la figure 1.18.

La couverture sédimentaire non consolidée du bassin de Cariaco présente une épaisseur de 1250 m d'âge pleistocène-récent corrélés avec la formation Cumaná dans l'est du Venezuela (Ysaccis, 1997)

1.2.2. Contexte du dépôt

Grâce à ses conditions morphologiques et sa situation géographique, le bassin de Cariaco accueille un épais enregistrement de sédiments qui peut aller jusqu'à 9000 m de profondeur, couvrant une période de 57 ma Carnevali *et al.*, (2000).

L'enregistrement sédimentaire au sein du Bassin de Cariaco est composé d'une large fraction de sédiments terrigènes (35 - 90%) en raison de la proximité du bassin à la côte nord du Venezuela (Peterson *et al.*, 2000). Les taux de sédimentation atteignent 40 cm/ka et présentent des contributions de nanofossiles, foraminifères, diatomées, coccolithophoridés et ptéropodes (Peterson *et al.*, 1991).

Dans le site 1002 (10° 42,73'N, 65°10,18'W) (site de l'étude, cf. § 1.2.1), les sédiments sont pour la plupart laminés, dépourvus de traces de bioturbations et de micro-faune benthique reflétant des conditions anoxiques en profondeur. Cependant, certains intervalles contenant des bioturbations, attestent d'oscillations entre des conditions anoxiques et oxiques (Peterson *et al.*, 1991; 2000).

Les intervalles laminés (varvés) du sédiment, reflètent les variations saisonnières dans la production du sédiment et les régimes de dépôt, ces dernières étant contrôlées par les variations climatiques (Hughen *et al.*, 1996).

1.2.2.1. Contrôle océanographique

Les variations du niveau eustatique, la force des vents, la position de la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT), ainsi que la température de la surface de l'eau marine ont eu une influence significative dans l'hydrographie et l'enregistrement sédimentaire du bassin de Cariaco, sur les derniers 580 ka documentés grâce au forage ODP et

probablement sur l'ensemble du Quaternaire.

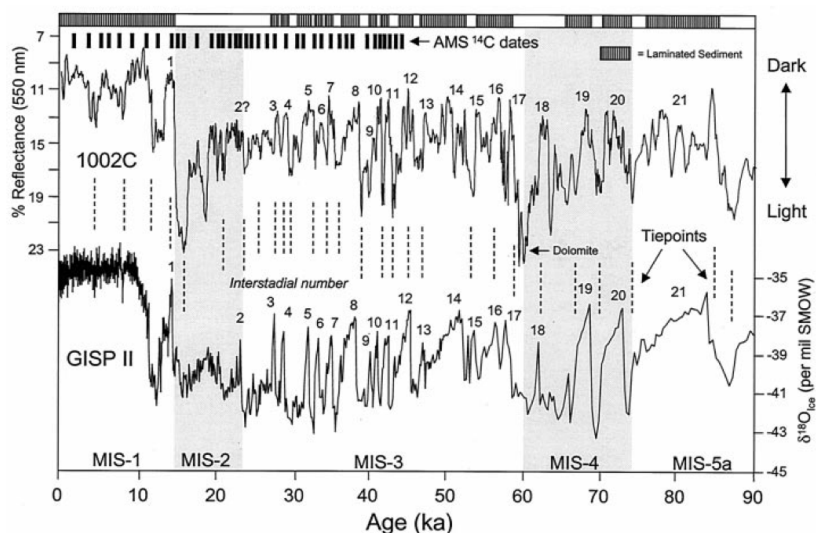


Figure 1.19.- Comparaison de la réflectance mesurée à 550 nm dans les sédiments du bassin de Cariaco (site ODP 165 1002), avec les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte de glace GISP II. D'après Peterson *et al.* (2000).

Des mesures de la couleur des sédiments faites par réflectance (niveau de gris, 550 nm) au site ODP 1002 à Cariaco, ont révélé une très forte corrélation avec l'évolution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées dans des carottes de glace du *Greenland Ice Sheet Project* (GISP) (Peterson *et al.* 2000; figure 1.19). Les niveaux des sédiments laminés avec forte teneur en MO et coloration plus foncée, sont corrélés avec les périodes interglaciaires et interstadias chauds au cours de la dernière période glaciaire. En revanche, les périodes froides en Groenland, sont corrélées avec l'accumulation de sédiments de couleur plus claire, moins riches en MO et présentant des bioturbations dans le bassin de Cariaco (Peterson *et al.*, 2000). Les variations de couleur dans les sédiments de Cariaco répondent principalement à la teneur en carbone organique totale (TOC), la plus forte teneur associée avec une coloration plus foncée. Les fluctuations de la coloration et donc de la teneur en TOC ont été interprétées comme un enregistrement historique du flux de carbone associé à la productivité primaire et dépendant dans une grande mesure du niveau eustatique (Haug *et al.*, 1998).

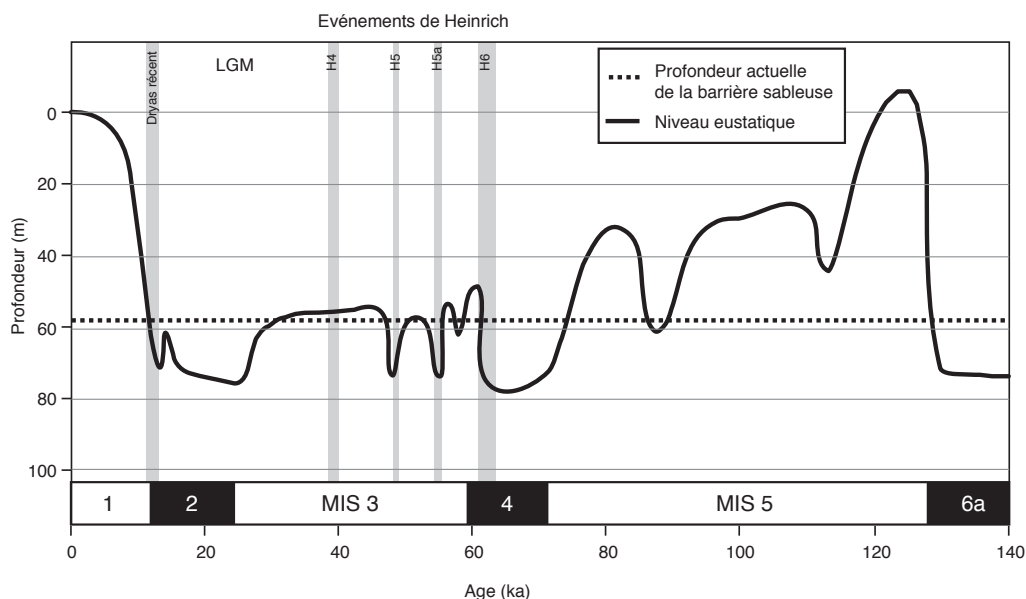


Figure 1.20.- Variations du niveau marin dans le golfe de Cariaco, d'après van Daele et al. (2011).

Du fait des variations du niveau eustatique le bassin de Cariaco varie entre deux conditions extrêmes. La première est un isolement du bassin de la mer de Caraïbes, causé par une baisse du niveau marin durant les périodes glaciaires. L'entrée limitée des eaux riches en nutriments à l'intérieur du bassin aurait causé une diminution de la production primaire et par conséquent une diminution de la consommation d'oxygène (Peterson *et al.*, 1991; Peterson, *et al.*, 2000). De plus, la mise en place de conditions plus arides entraînant une hausse de la salinité (Lin *et al.*, 1997) et l'installation d'un processus de downwelling causé par la plongée des eaux de surface plus froides auraient maintenu des conditions oxiques dans la colonne d'eau (Haug *et al.*, 1998). A l'opposé, des niveaux des eaux élevés pendant les interglaciaires permettent l'entrée des nutriments provenant de la mer des Caraïbes et stimulent la productivité primaire. Il en résulte une consommation d'oxygène, provoquant des conditions anoxiques (Peterson *et al.*, 2000). L'évolution du niveau marin dans le Golfe de Cariaco (situé à la limite Est du bassin de Cariaco) au cours des derniers 140 ka est représentée dans la figure 1.20.

Pendant les périodes glaciaires et interglaciaires, la température de la surface de l'eau marine a aussi joué un rôle très important dans l'enregistrement sédimentaire dans le bassin, renforçant les effets des variations eustatiques. Les variations de température ont une influence dans la position de la ZCIT (Hastenrath et Greischar, 1993), tant au niveau saisonnier qu'au niveau millénaire. D'ailleurs, Peterson *et al.* (1991) ont proposé un

modèle pour expliquer les changements de productivité et océanographiques comme conséquences des changements climatiques. Dans ces travaux, Peterson et collaborateurs proposent que durant les périodes froides (e.g. stadiaires, Younger Dryas) le climat autour du bassin de Cariaco était semblable à celui de l'hiver de nos jours, caractérisé par une position encore plus au sud de la ZCIT et des vents très intenses sur le bassin. L'augmentation des vents a causé une très forte aridité et une augmentation de l'apport des sédiments éoliens et une hausse de salinité (Lin *et al.*, 1997). En revanche, durant les périodes chaudes, (interglaciaires et interstadières chauds) la position de la ZCIT ressemblait à celle de l'été de nos jours, avec des pluies plus prononcées autour du bassin, lesquelles approvisionnaient le bassin en nutriments provenant du continent et générant une augmentation de productivité primaire.

1.2.2.2. Origine de la matière organique et flux organique

Après avoir étudié le contenu en biomarqueurs moléculaires et la minéralogie du sédiment, plusieurs auteurs ont conclu que la MO dans le bassin de Cariaco est quasi essentiellement d'origine marine (Wakeham and Ertel, 1988; Hughen *et al.*, 1996; Peterson *et al.*, 2000; Thunell *et al.*, 2000). Cependant, étant donnée la proximité de la marge continentale il existe la possibilité d'apport continental (Deuser, 1973).

Les restes biogènes présents dans les sédiments du bassin de Cariaco sont principalement d'origine marine, et sont dominés par les diatomées, coccolithophoridés, silicoflagellés et foraminifères (Hughen, *et al.*, 1996).

La productivité primaire dans le bassin de Cariaco est très dépendante des processus d'upwelling et en fluctue en conséquence (Goñi *et al.*, 2009). Les valeurs de productivité primaire dans les périodes d'upwellings sont comprises entre 582 gC.m⁻².a⁻¹ en décembre et 1570 gC.m⁻².a⁻¹ en février (Thunell *et al.*, 2000). La moyenne annuelle de la productivité primaire dans le bassin est de 525 gC.m⁻².a⁻¹ (Muller-Karger *et al.*, 2004). Ces valeurs de productivité primaire sont globalement élevées par rapport à la moyenne dans les eaux côtières.

Les diatomées ont été reportées comme les contributeurs les plus importants à la productivité primaire dans le bassin (Thunell *et al.*, 2000; Goñi *et al.*, 2003). Ces dernières se développent en réponse à des processus d'upwelling saisonniers, produisant des flux importants d'opale. Cependant, les diatomées ne sont pas les principales responsables de

l'enregistrement de la matière organique dans le bassin. Les organismes à paroi cellulaire organique (dinoflagellés, cyanobactéries, bactéries *et* algues vertes) sont apparemment responsables de la formation de sédiments les plus riches en matière organique, atteignant jusqu'à 80% de la MO durant l'Holocène (Riboulleau *et al.*, 2011). Ces organismes se développent pendant les périodes de relaxation des upwellings et l'emplacement d'une stratification des eaux. Ainsi, le développement des algues vertes et haptophytes est inversement corrélé au développement des diatomées (Goñi *et al.*, 2003).

Dans le bassin de Cariaco, le flux de carbone organique diminue avec l'augmentation de la profondeur de la tranche d'eau, grâce aux effets de la dégradation par les communautés bactériennes au-dessous de la chimiocline. La MO des sédiments représente seulement le 3% de la totalité de la MO produite en surface (Thunell *et al.*, 2000; Goñi *et al.*, 2003).

1.2.2.3. Hydrographie du Bassin de Cariaco

Les plate-formes de La Tortuga et Margarita qui présentent une profondeur moyenne de 100 m, séparent le bassin de la Mer des Caraïbes en empêchant les échanges horizontaux de masses d'eau. Cette limitation horizontale est renforcée par la présence d'une forte pycnocline à 275 m de profondeur qui empêche aussi les échanges verticaux. Deux chenaux permettent tout de même la connexion du bassin avec l'océan : le chenal Centinela au nord-ouest du bassin avec une profondeur moyenne de 146 m et La Tortuga au nord-est situé à 135 m de profondeur (Richards, 1975). La ventilation du bassin se déroule donc dans les premiers 150 m de la tranche d'eau. De ce fait, la faible oxygénation du bassin, couplée à l'utilisation de l'oxygène dissout par les processus de respiration microbienne, conduisent à l'établissement de conditions anoxiques dans les eaux profondes. Cependant, l'hydrographie du bassin, ainsi que sa composition chimique et la sédimentation sont aussi influencées par les changements climatiques (Scranton *et al.*, 1987; Holmén et Rooth, 1990; Astor *et al.*, 2003) qui peuvent promouvoir l'intrusion d'eau oxygénée dans la zone anoxique.

- *Upwellings*

Les upwellings sont des phénomènes naturels complexes produits par la tension du vent sur l'océan, qui dans certaines conditions favorisent une divergence des eaux superficielles (proximité d'une ligne de la côte ou de l'équateur). Ceux-ci induisent localement le mouvement ascendant d'eaux profondes de plus basse température et riches en nutri-

ments vers la surface approvisionnant les communautés phytoplanctoniques et déclenchant un vigoureux développement (bloom).

Les upwellings, peuvent être affectés par des processus régionaux complexes comme la circulation océanique et la formation et le transit des tourbillons. A Cariaco, les tourbillons peuvent entraîner l'intrusion des eaux provenant de la Mer des Caraïbes générant des upwellings indépendants des actions des vents, jouant sur la distribution de la salinité et la température dans les eaux superficielles du bassin (Scranton *et al.*, 1987; Holmén et Rooth, 1990; Astor *et al.*, 2003).

Actuellement dans le Bassin de Cariaco, l'upwelling d'eaux riches en nutriments se développe comme résultat de la migration saisonnière de la ZCIT. Par exemple, durant l'hiver boréal (janvier et février), la ZCIT est située dans sa position plus au sud (figure 1.21) ce qui entraîne des vents soutenus en direction est. Ces vents qui se développent sur la marge nord du Venezuela, sont responsables du transport d'Ekman qui entraîne le phénomène d'upwelling, ainsi que des conditions de sécheresse dans les alentours du bassin (Muller-Karger *et al.*, 2001; Astor *et al.*, 2003; Goñi *et al.*, 2003). En revanche, pendant l'été boréal (juin et juillet), la ZCIT migre vers le nord et l'intensité des vents diminue, ce qui produit la relaxation des processus d'upwelling et en même temps emmène des précipitations relativement hautes (> 1mm/j) aux alentours du bassin. La migration de la ZCIT est donc aussi responsable de l'installation des saisons des pluies et de sécheresse autour du Bassin de Cariaco (Muller-Karger *et al.*, 2001; Astor *et al.*, 2003; Goñi *et al.*, 2003).

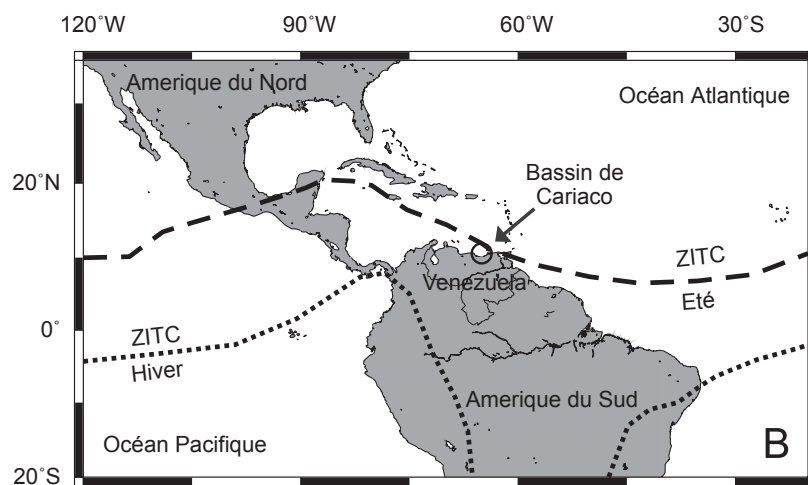


Figure 1.21.- Variations latitudinales de la position de la ZCIT. Modifié de Haug *et al.* (2003)

Actuellement, Cariaco connaît des conditions d'upwelling pendant les mois de décembre, janvier et février et plus brièvement au mois de juillet (Muller-Karger *et al.*, 2004).

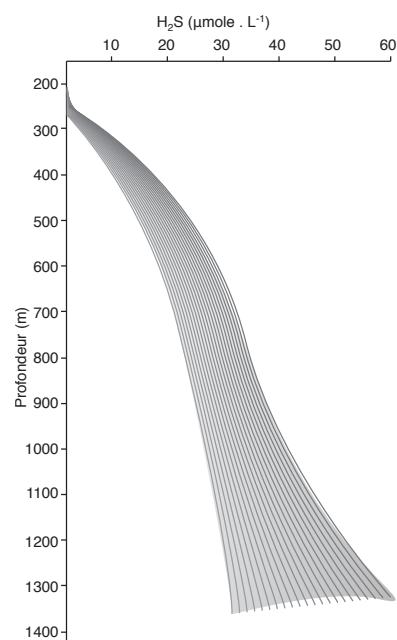
- Salinité et température

Les eaux profondes du Bassin de Cariaco présentent très peu de changements annuels de température et salinité, limités à une augmentation de moins de 0,0075 °C/an et 0,0016 %, respectivement (Scranton *et al.*, 1987; Astor *et al.*, 2003). En revanche, la variation des propriétés des eaux de surface est la conséquence de la création de cellules d'upwelling saisonnier qui causent une remontée des isophlèthes de température et salinité pendant les périodes d'activation, et une descente apparente pendant les périodes de relaxation (Astor *et al.*, 2003).

- Sulfure

Contrairement au comportement des paramètres de température et salinité, la teneur en soufre réduit change beaucoup plus dans les eaux de fond que dans les eaux se trouvant près de la pycnocline, grâce à des processus de diffusion provenant des sédiments (Scranton *et al.*, 1987). La figure 12 montre le profil de concentration H₂S dans la tranche d'eau du bassin de Cariaco, où l'on peut constater l'augmentation dans la teneur en cette espèce avec la profondeur. La faible teneur en oxygène issue de la dégradation aérobie de la MO, accompagnée des fortes concentrations de H₂S (plus de 1 µmol.L⁻¹) montrent la formation de conditions euxiniques dans les eaux de fond du bassin.

Figure 1.22.- Profil de la concentration du sulfure d'hydrogène au sein du bassin de Cariaco pendant la période 1973-82. Modifié de Scranton *et al.* (1987)



La distribution de soufre réduit dans les eaux du Bassin de Cariaco présente une forte variabilité qui reflète un équilibre très complexe entre la production abiotique du soufre réduit et la consommation biotique (bactéries sulfato-oxidatives) ou abiotique (réaction avec de l'oxygène des eaux intrusives; Li *et al.*, (2008)).

Chapitre 2
Partie expérimentale

2.1. Présentation des échantillons

Les échantillons choisis pour réaliser nos travaux ont été obtenus de trois carottages sédimentaires prélevés au sein bassin de Cariaco, pour couvrir une série sédimentaire de 45 m de profondeur (figure 2.1).

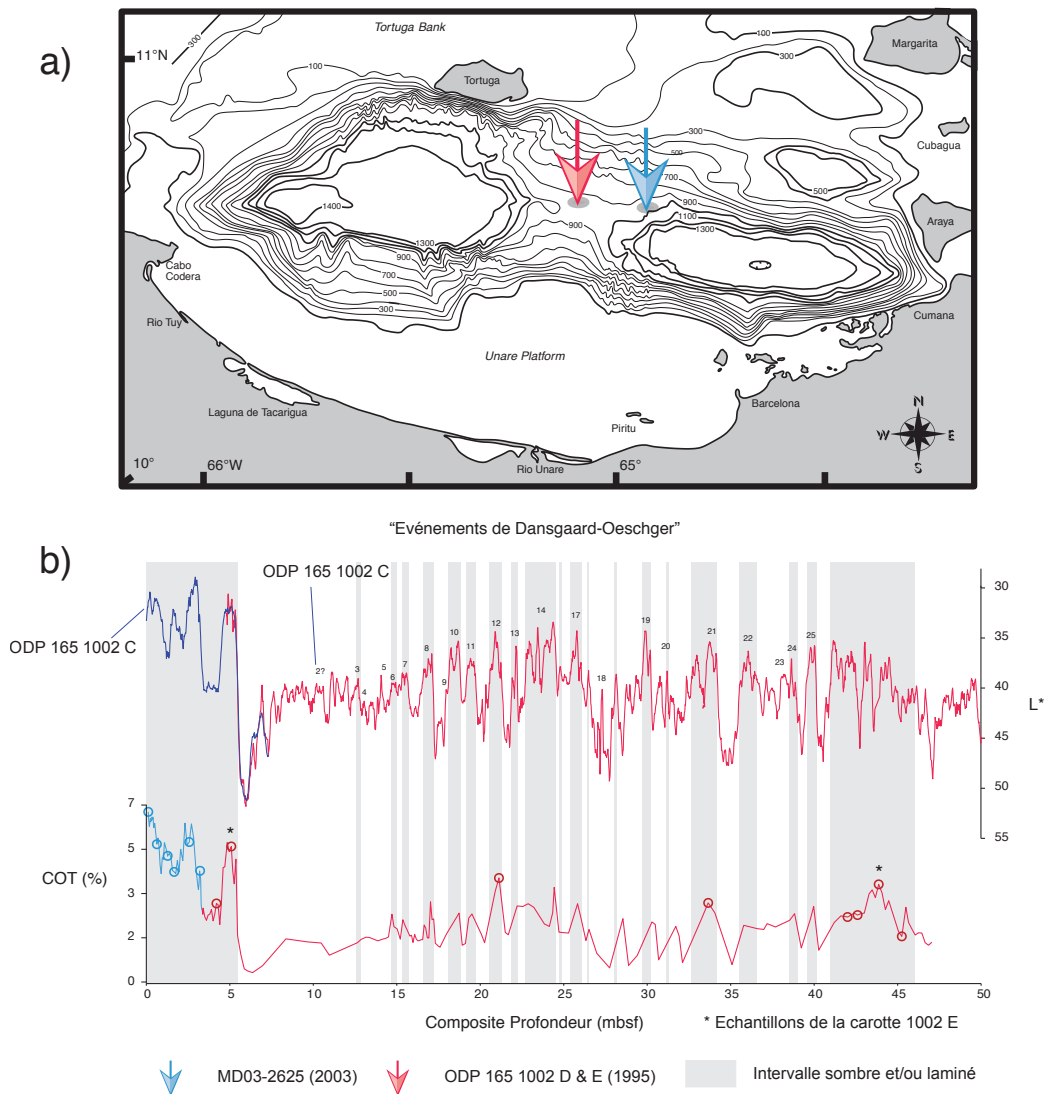


Figure 2.1.- a) Position des carottes sédimentaires dans le bassin de Cariaco, b) Evolution du pourcentage du COT du composite et corrélation avec la courbe colorimétrique L* (résultats ODP).

La prémisses que nous nous sommes imposés pour le choix des échantillons a été de sélectionner des niveaux présentant des fortes teneurs en carbone organique au sein de chaque période géologique (glaciaire et interglaciaire) sur une période de temps de 127 ka. Ce choix nous permettra d'évaluer le rôle du temps sur le processus de sulfuration naturelle.

La première des carottes (MD03-2625) a été prélevée en mai de l'année 2003 au cours de la campagne PICASSO (programme IMAGES XI) au bord du Marion Dufresne. Il s'agit d'un carottage par gravité du type Calypso square "QASC" réalisé à une profondeur moyenne de 850 m de coordonnées géographiques 10°40.390' N et 64°58.145' O. La carotte récupérée couvre environ de 5,3 m. Six échantillons ont été pris de cette carotte couvrant environ 11,5 ka, déposés pendant l'Holocène et à la limite avec le Dryas Récent (figure 2.1).

La deuxième et troisième carotte (165 1002 D & E) ont été prélevées en 1996 au cours du Leg ODP 165, sur le site 1002. Ses coordonnées géographiques sont 10°42.368'N, 65°10.161'O pour la carotte "D" et 10°42.364'N, 65°10.155'O pour la carotte "E". Elles ont été forées par des carottages de type Advanced Piston Core (APC) et Extended Core Barrel (XCB), à une profondeur moyenne de 893 m. Les carottes récupérées couvrent environ 120 m. Les 8 échantillons analysés proviennent des premiers 40 m. Ces échantillons ont été déposés au cours du Dryas Récent, le Bølling-Allerød, la dernière période glaciaire et finalement au cours de l'Eemien. Les paramètres de profondeur et âge des échantillons sont présentés dans le tableau 2.1.

Echantillon	Carotte	Profondeur (m)	Age (Ka BP)	Période
MDI0-4	MD03-2625	0,11	0,426	Holocène
MDI80-84	MD03-2625	0,627	2,321	Holocène
MDII25-29	MD03-2625	1,274	5,166	Holocène
MDII85-89	MD03-2625	1,662	6,860	Holocène
MDIII70-74	MD03-2625	2,836	10,384	Holocène
MDIV15-19	MD03-2625	3,215	11,488	Holocène
1002E57	ODP 1002 E	4,196	12,576	Dryas Récent
1002D65	ODP1002 D	5,086	14,153	Bølling-Allerød
1002D123	ODP1002 D	21,121	46,933	Glaciaire
1002D152	ODP1002 D	33,656	84,200	Glaciaire
1002D168	ODP1002 D	42,006	118,218	Eemian
1002D170	ODP1002 D	42,606	120,303	Eemian
1002E176	ODP 1002 E	43,871	124,699	Eemian
1002D181	ODP1002 D	45,255	127,587	Eemian

Tableau 2.1.- Paramètres en profondeur et d'âge de s échantillon sélectionnés pour l'étude.

2.2. Modèle d'âge

Pour la carotte MD03-2625 le modèle d'âge a été déterminé par comparaison du paramètre calorimétrique a^* , qui décrit la couleur du sédiment dans une gamme de rouge à vert (Laj and Shipboard Scientific Party, 2004), avec un paramètre équivalent (niveau de gris) de la carotte PL07-56PC publiée par Hughen *et al.* (2000). La carotte PL07-56PC a été prélevée en 1990 au cours de la campagne PLUME-07 de coordonnées 10°41'13'' N et 64°58'04'' O. L'âge cette carotte a été faite sous la base de 51 points de datations ^{14}C AMS sur un assemblage monospécifique de *Globigerina bulloides*, espèce très abondante dans l'intervalle. La corrélation a été faite à l'aide du logiciel AnalySeries 1.1 (Paillard *et al.*, 1996).

Pour les carottes ODP 1002 D et E, le modèle d'âge a été déterminé par une corrélation basée sur des photos, le paramètre L^* et la susceptibilité magnétique obtenus à bord (Shipboard Scientific Party, 1997), qui ont permis d'obtenir une échelle de profondeur composite (A. Riboulleau, communication personnelle). Avec cette échelle, le modèle d'âge de l'intervalle de 10 à 75ka a été déterminé à partir du modèle établi par Hughen *et al.* (2006) pour la carotte 1002 D. Au delà de 75 ka l'âge a été déterminé à partir de du modèle établi par Drenzek (2007) sur la carotte 1002 D.

2.3. Protocole analytique

2.3.1. Choix du protocole

Le protocole analytique utilisé habituellement pour l'étude de la matière organique implique des hydrolyses avec HCl pour la destruction du matériel carbonaté et HF pour la destruction des silicates. Dans leurs travaux, Allard *et al.* (1997) ont démontré que des méthodes utilisant des attaques acides fortes pour l'étude des échantillons biologiques pourraient occasionner la génération de produits artificiels de type melanoïdine issus de la réaction des sucres avec les acides aminés par réaction de Maillard (Maillard, 1912). Ce processus peut être évité grâce à des attaques acides séquentielles qui permettent d'extraire de façon douce les sucres contenus dans la matrice moléculaire pour les empêcher

de réagir avec les acides aminés (Allard *et al.*, 1998). Dans ce travail nous avons utilisé un protocole d'extraction similaire à celui utilisé par Allard *et al.* (1998), mais adapté pour l'isolement des kérogènes (Riboulleau *et al.*, 2005). Le protocole analytique «libre d'artefacts" (a) et l'ancien protocole (b) sont représentés dans la figure 2.2.

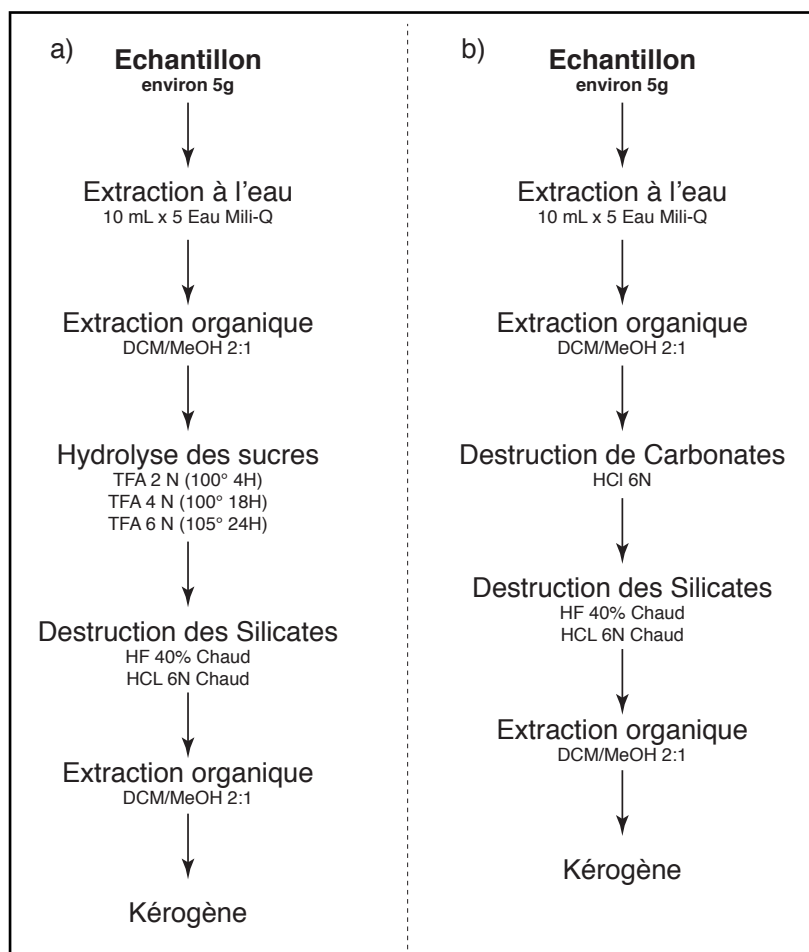


Figure 2.2.- Protocoles pour l'isolement des kérogènes: a) protocole libre d'artefacts, b) ancien protocole.

Nous avons comparé les kérogènes obtenus par les deux méthodes sur la base du contenu en azote (déterminé par analyse élémentaire) et les fonctions azotées présentes dans le kérogène observées par IRTF. Les kérogènes isolés par le protocole « classique » montrent des valeurs plus fortes en azote que ceux isolés par la nouvelle méthode (figure 2.3a). En outre, les spectres infrarouge des deux kérogènes présentent des différences très marquées liées à la présence de groupes aminés attestant la présence de mélanoïdines artificielles (figure 2.3b). Les groupes azotés sont représentés par des bandes d'absorption

situés à 1540 et 1650 cm^{-1} (groupes fonctionnels observés dans l'analyse des protéines; voir chapitre IV). Ces résultats sont en accord avec les observations de Allard *et al.* (1998).

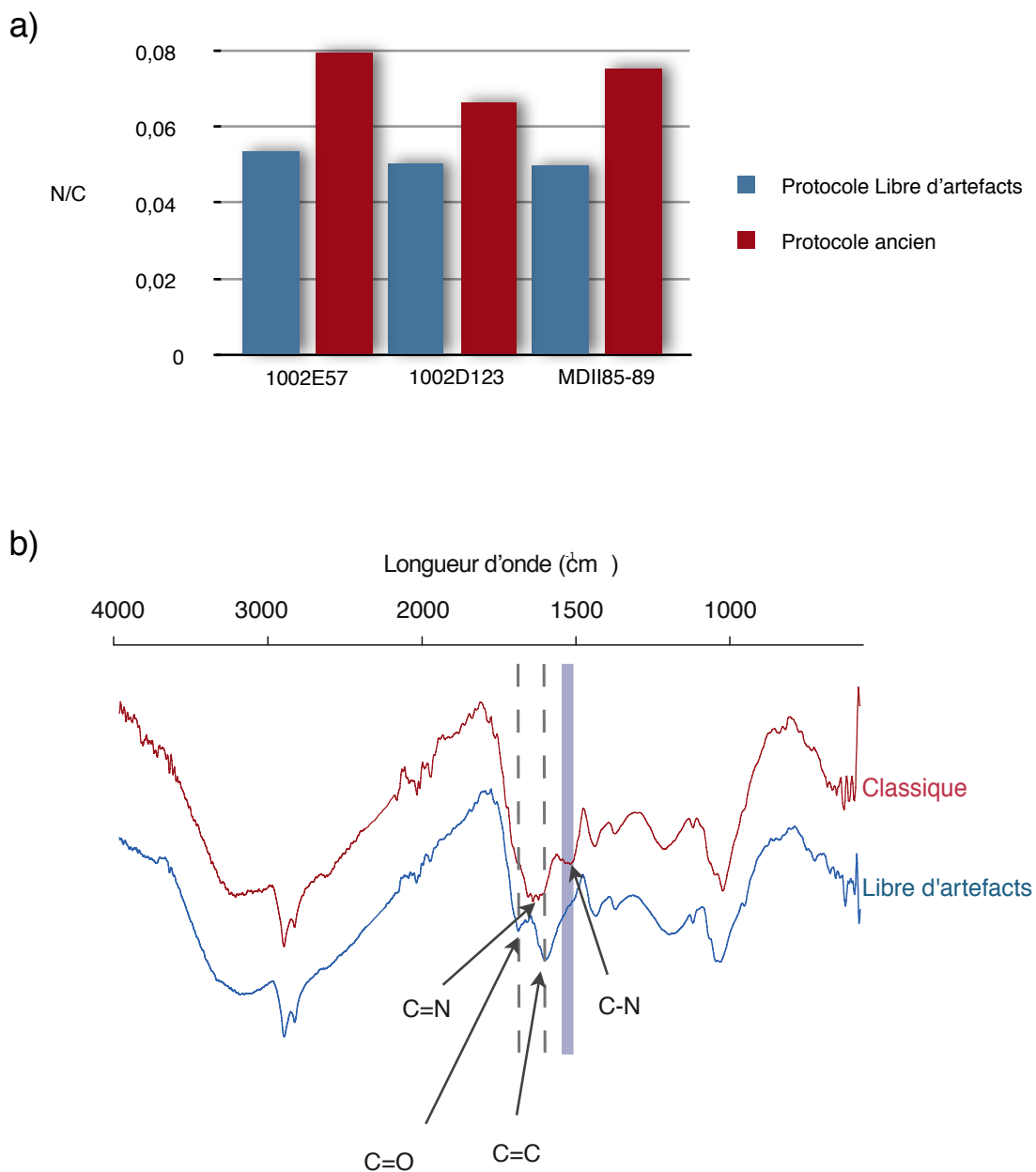


Figure 2.3.- a) Concentrations en azote des kérogènes isolés par les deux méthodes. b) Spectre IRTF des kérogènes.

Etant donné les résultats obtenus par cette comparaison, nous avons choisi d'utiliser le protocole comportant des hydrolyses séquentielles « libre d'artefacts » pour l'analyse de la matière organique des sédiments de Cariaco.

A partir de ce protocole analytique nous avons obtenu 4 fractions que nous avons analysé afin de caractériser chimiquement les échantillons de Cariaco :

- a) La fraction hydrosoluble (analyse des carbohydrates)
- b) La fraction hydrolysable (analyse des carbohydrates)
- c) La fraction extractible dans des solvants organiques (analyse des biomarqueurs par GC-MS)
- d) La fraction insoluble non hydrolysable (kérogène; analysé par PY-GC/MS).

Pour des raisons diverses l'ensemble des analyses faites au cours de ces travaux n'a pas pu être réalisé dans tous les échantillons sélectionnés initialement. Dans le tableau 2.2 sont donc affichés les analyses faites sur chaque échantillon.

Echantillon	Analyse de Carbohydrates	Analyse des extraits organiques	Analyse des kérogènes
MDI0-4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MDI80-84	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MDII25-29	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MDII85-89	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MDIII70-74	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
MDIV15-19	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002E57	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D65	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D123	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D152	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D168	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D170	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002E176	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1002D181	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Tableau 2.2.- Echantillons utilisés pour l'analyse de chaque fraction

2.3.2. Analyse des sucres

2.3.2.1. Extraction et hydrolyses

- Fraction hydrosoluble

La fraction hydrosoluble a été obtenue après rinçage des sédiments (environ 5g, voir Annexe) avec de l'eau ultrapure Milli-Q. Cette opération a été réalisée 5 fois et le volume résultant a été mélangé pour un volume final de 50 mL. De ce volume final nous avons prélevé des aliquotes de 10 mL qui ont été ensuite lyophilisées. Pour obtenir les monosaccharides solubles dans l'eau, cette fraction a été traitée avec de l'acide trifluoroacétique (TFA) 4N pendant 4 heures afin d'hydrolyser les polysaccharides et obtenir des monomères. Suite à l'hydrolyse, l'excès d'acide a été évaporé par co-distillation avec du méthanol à l'aide d'un évaporateur rotatif. Pour cette dernière opération nous avons réglé l'évaporateur rotatif à 50 °C, et procédé jusqu'à l'évaporation de la totalité de l'acide. Les sucres ont été finalement récupérés avec 3 mL de méthanol et préservés jusqu'au traitement.

- Fraction hydrolysable

Les sédiments préalablement lyophilisés ont été mis à réagir avec 25 mL de TFA 2N à 100 °C pendant 4 heures. Ensuite, le sédiment restant a été traité avec du TFA 4N pendant 18 heures et finalement avec du TFA 6N pendant 24 heures. Des aliquotes de 10 mL ont été prélevés après chaque hydrolyse pour l'analyse.

2.3.2.2. Dérivatisation des sucres (Alditol Acetates)

- Complexation du fer

Etant donnée la forte teneur en fer de nos hydrolysats (700 ppm de Fe), nous avons utilisé la méthode de dérivation proposée par Eder *et al.* (2010). Celle-ci est une adaptation de la méthode de Blakeney et collaborateurs (1983), où l'on réalise une complexation du fer avec de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) pour éviter la précipitation d'oxy-hydroxydes de fer qui peuvent attraper les molécules organiques amenant à une sous-estimation de la teneur en sucres.

Suivant le protocole de Eder *et al.* (2010) nous avons préparé des solutions à concentration de EDTA de concentration 72 g.L⁻¹ à partir d'une sel di-sodique d'EDTA di-hy-

draté. Des aliquotes de 2 mL d'hydrolysats ont été finalement complexés avec 1 mL de la solution d'EDTA préalablement préparée. Pour éviter la photolyse des ligands complexes, nous avons protégé les tubes de la lumière avec du papier aluminium.

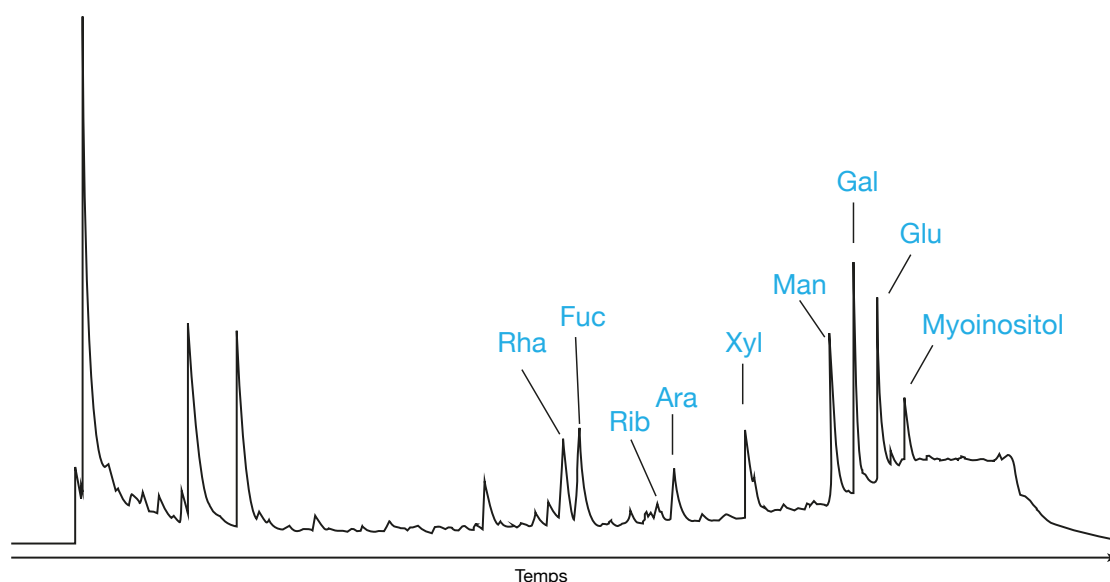


Figure 2.4.- Chromatogramme montrant une distribution des alditoles acétates des échantillons de Cariaco. Rha = rhamnitol ; Fuc = fucitol ; Rib = ribitol ; Ara = arabinitol ; Xyl = xyli-
tol ; Man = mannitol ; Gal = galacitol ; Glu = glucitol.

- Derivatisation

La derivatisation a été faite dans des tubes d'essai soviel avec bouchons recouverts de Téflon. Après la complexation des oxy-hydroxydes de fer, 200 μL de solution complexé ont été prélevés pour la dérivation. Les aldoses ont été réduites en alditoles en les traitant avec 1 mL de NaBH_4 (20 g.L^{-1}) dans du diméthyl sulfoxyde (DMSO) pendant 1h30 à 40°C . 10 μL de myoinositol $100 \mu\text{g/mL}$ a été rajouté comme standard interne. Les alditoles ont été peracétylés avec 2 mL d'anhydride acétique en présence de 0,2 mL d'acide acétique glacial et 0,2 mL de 1-méthylimidazole (catalyseur). Après 10 min, la réaction a été arrêtée avec 7 mL d'eau ultra-pure glacée. Les alditol-acétates ont été repris dans 2 mL de chloroforme et lavés 5 fois par 1 mL d'eau. Les dérivés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

2.3.3. Chromatographie en phase gazeuse

Les analyses de sucres en phase gazeuse ont été réalisées sur un chromatographe Shimadzu 14-A (Shimadzu Europe) équipé d'un injecteur-évaporateur (van den Berg et Cox 1972; figure 2.5), d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) maintenu à 300 °C et d'une colonne capillaire BPX 70 (30m x 0,32 mm, 0,25 µm; SGE, Melbourne, Australie) comme décrit par Lau and Bacic (1993). L'hydrogène a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit constant de 2,5 mL/min.

Le four a été programmé de la façon suivante:

- I. 180°C (constant pendant 3 min)
- II. 180°C - 230°C (5°C/min)
- III. Isotherme à 230°C pendant 23 min.

Pour la quantification nous avons utilisé des coefficients de réponse préalablement déterminés pour les 7 monosaccharides que nous avons étudié (tableau 2.3).

Monosaccharide	Coefficient de Réponse
Rhamnitol	0,82
Fucitol	0,96
Ribitol	0,82
Arabinitol	0,87
Xylitol	0,82
Mannitol	0,78
Galacitol	0,89
Glucitol	0,85
Myoinositol	1

Tableau 2.3.- Coefficients de réponse des alditols par le FID calculés par rapport à un mélange équimolaire des standards d'alditol acetates.

Injecteur-évaporateur "Ross"¹

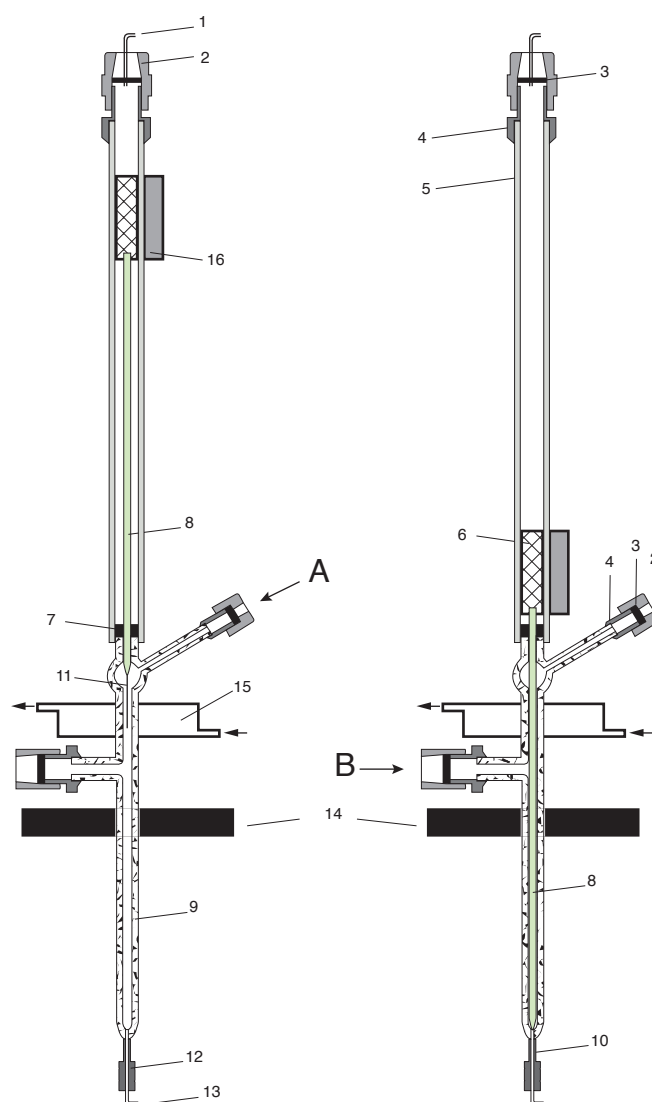


Figure 2.5.- Injecteur-évaporateur "Ross" van den Berg et Cox (1972). A gauche le dispositif en position de charge, à droite, le dispositif en position d'injection. 1. Aiguille, 2. Capuchon vissé, 3. Septum 4. Connecteur colé au verre et muni d'un filetage, 5. Tube support en verre 6. Piston en fer, 7. Joint en polytétrafluoroéthylène, 8. Aiguille en verre ou quartz 9. Tube support en verre. Partie étirée du tube support, 11. Partie étirée en forme d'aiguille, 12. Joint (de dilatation) en polytétrafluoroéthylène, 13. Colonne capillaire en verre, 14. Paroi du four, 15. Manchon de refroidissement, 16. Aimant.

1 Dans ce système d'injection le mélange portant le composé à analyser est déposé au bout d'une tige de verre ou quartz fixée sur un aimant et insérée dans un tube de verre où il circule un courant de gaz vecteur. Le solvant est éliminé avec le gaz vecteur. L'aiguille est amenée à l'aide d'un aimant extérieur, dans l'injecteur où elle est chauffée et les produits vaporisés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur.

2.3.4. Analyse des extraits organiques

2.3.4.1. Extractions organiques

Les sédiments finement broyés ont été extraits au moyen d'un extracteur automatique Dionex ASE 300. Les conditions de l'extraction sont affichées dans le tableau 2.4.

Echantillon	
Poids	~ 5g
Appareil	
Température	50 °C
Pression	80 Bar
Temps d'échauffement	5 minutes
Temps statique d'extraction	10 minutes
Préchauffage	1 minute
Solvants	
DCM	65 %
MeOH	35 %

Tableau 2.4.- Paramètres entrés dans l'extracteur automatique pour les méthodes d'extraction des sédiments de Cariaco

2.3.5. Fractionnement des extraits organiques

Le protocole de fractionnement des extraits organiques est représenté dans la figure 2.6.

Les extraits organiques des différents sédiments ont été dissouts dans du CH_2Cl_2 puis déposés sur une colonne remplie avec de la silice. A partir d'une première élution avec un mélange de hexane/ CH_2Cl_2 (8:2 v/v) nous avons obtenus la fraction des hydrocarbures apolaires libres (APOLAIRES; figure 2.6), constituée d'hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques ainsi que de composés soufrés à l'état libre. La seconde élution est réalisée avec un mélange CH_2Cl_2 /AcOet (8:2 v/v), contenant essentiellement

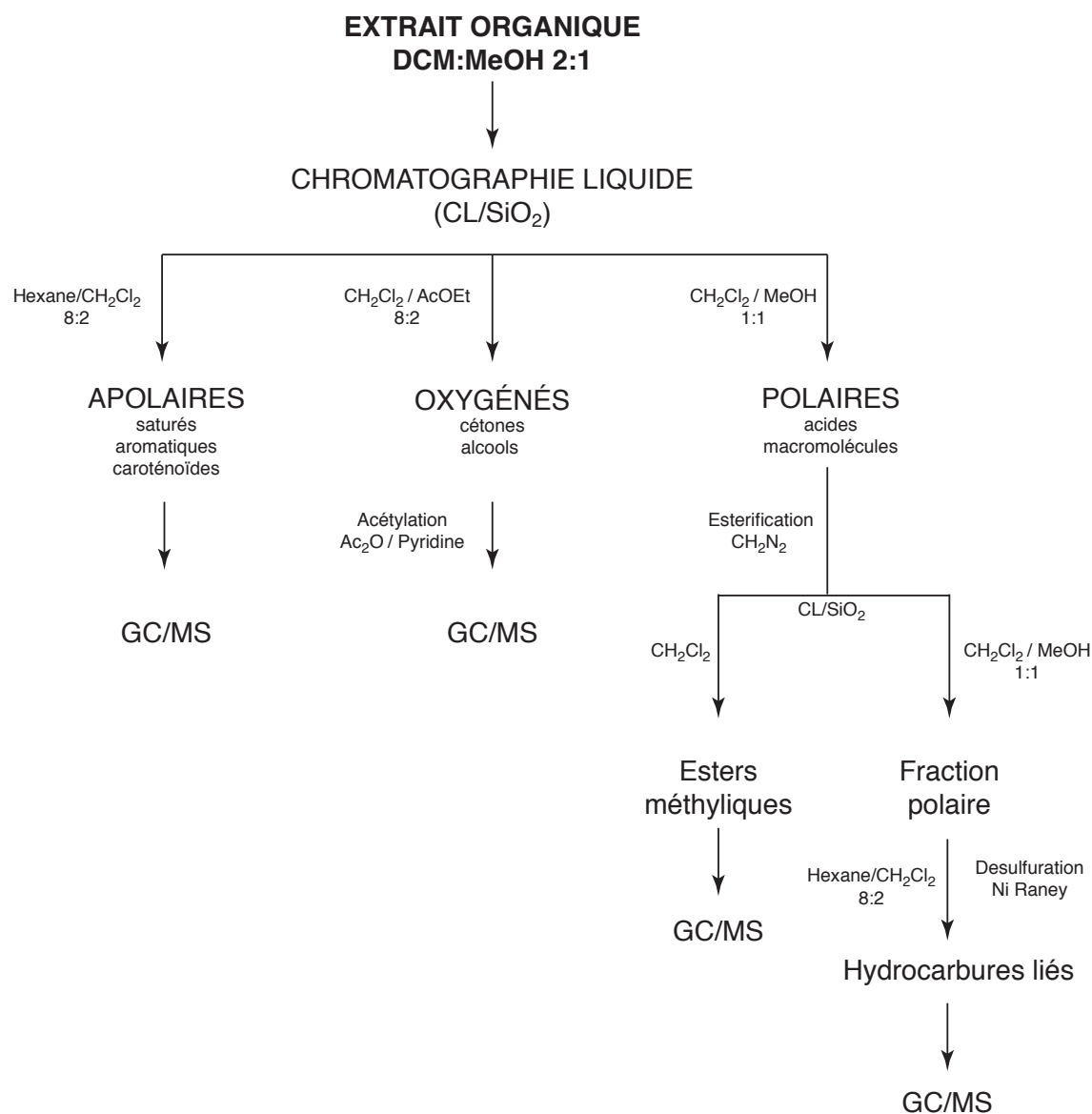


Figure 2.6.- Protocole analytique utilisé pour le fractionnement des extraits organiques des échantillons de Cariaco

des composés "OXYGÉNÉS" (cétones *et* alcools). Une troisième élution a été réalisée avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1 v/v) qui fournit la fraction la plus "POLAIRE" contenant les acides libres et les macromolécules.

2.3.5.1. Séparation des acides libres

La fraction "POLAIRES" (figure 2.6), a été solubilisée dans du CH_2Cl_2 , puis du diazométhane (CH_2N_2) distillé dans l'éther est additionné en excès. Un heure après, le

diazométhane et le solvant sont évaporés sous flux d'azote. Les acides gras désormais sous la forme d'esters de méthyle, sont récupérés par élution avec du CH_2Cl_2 . Les composés plus polaires sont récupérés par élution avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1 v/v).

2.3.5.2. Dérivatisations

- Acétylation d'alcools

Pour l'acétylation des alcools, la fraction "OXYGENES" (figure 2.6) a été solubilisée dans 500 μL de pyridine, puis un volume équivalent d'anhydride acétique a été ajouté. Ce mélange est laissé à température ambiante pendant 12h. Les solvants ont été ensuite évaporés sous flux d'azote.

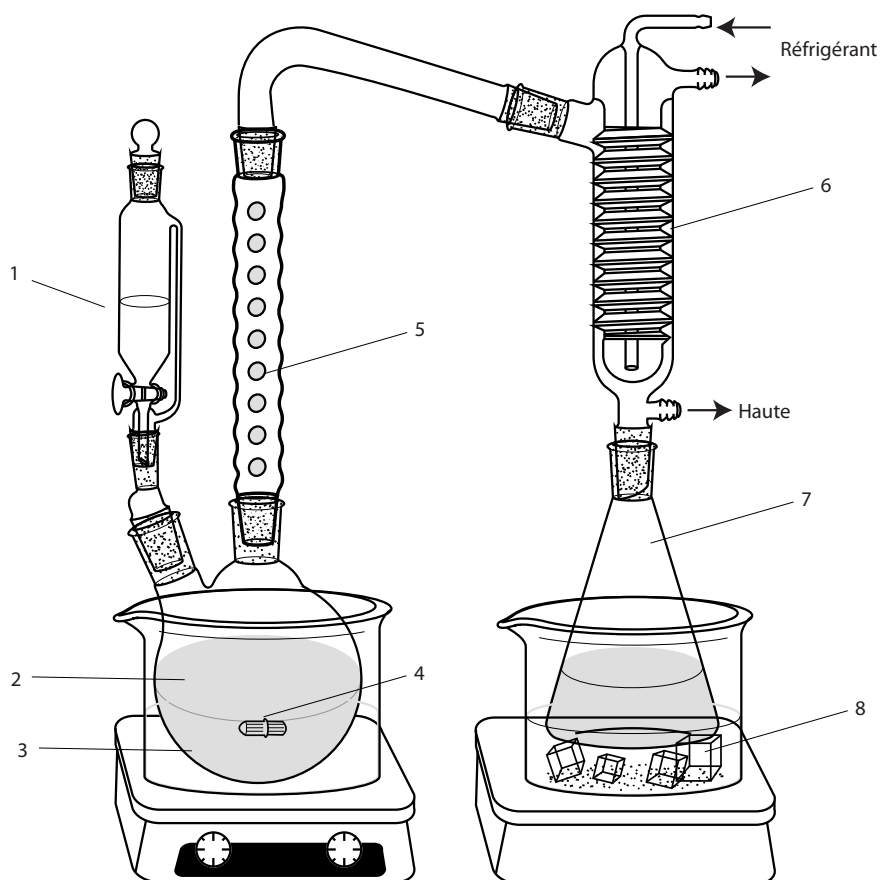
- Préparation du diazométhane pour l'étérification d'acides gras

Une solution de 21,5 g de N-méthyl-N-nitroso-p-toluènesulfamide dans 125 mL d'éther est préparée dans l'ampoule d'addition. Dans le ballon de distillation une solution de 10 mL d' H_2O , 6g de KOH (en pastilles) 35 mL d'éthylène glycol monoéthyléther, 10 mL d'éther distillé. Le montage pour la préparation du diazométhane (CH_2N_2) est représenté dans la figure 2.7

Régler le bain marie entre 70 et 75°C, jusqu'à ébullition de l'éther en agitation. La solution présente dans l'ampoule d'agitation est additionnée rapidement goutte à goutte sur une durée environ 15 min. Au delà de cette durée le rendement du diazométhane peut diminuer. A la fin de l'addition environ 50 mL d'éther sont introduits dans l'ampoule jusqu'à l'obtention d'un distillat incolore. Le diazométhane et l'éther sont distillés simultanément (couleur jaune). Le distillat est recueilli dans un erlen avec 20mL d'éther distillé et refroidi par un bain de glace-sel.

Lorsque le distillat est incolore (fin de la distillation) le bain marie est refroidi par l'addition de glace. L'erlen contenant le diazométhane est bouché et stocké au congélateur. Le résidu du ballon est neutralisé par l'addition lente de 100 mL d'acide acétique 20%.

A



B

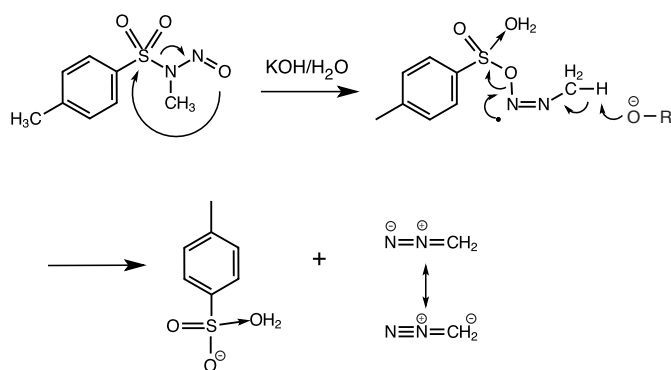


Figure 2.7.- A-) Montage pour la préparation du diazométhane. 1. ampoule d'addition ; 2. Ballon de distillation ; 3. Bain marie ; 4. Agitateur magnétique ; 5. Vigreux ; 6. Condensateur Friedrich ; 7. Erlenmeyer ; 8. Bain de glace-sel. B-) Réaction d'obtention du diazométhane à partir de la N-méthyl-N-nitroso-p-toluènesulfamide

- Précautions particulières

- I. Le diazométhane est toxique et explosif.
- II. Installation de l'appareillage sous une hotte.
- III. Utiliser un montage spécial pour la distillation du diazométhane pour éviter les rodages car toute aspérité favorise la décomposition du réactif.
- IV. Saturer le montage en vapeurs d'éther avant de commencer l'addition du réactif.
- V. S'assurer du bon fonctionnement du réfrigérant et de la hotte.

2.3.5.3. Désulfuration des fractions polaires par le nickel de Raney

Les fractions polaires contenant des macromolécules soufrées, sont dissoutes dans un mélange toluène/méthanol 1:1. Puis un excès de nickel de Raney (précédemment lavé à l'eau distillée et à l'éthanol distillé) est ajouté. Ce mélange est chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant trois heures. Le liquide surnageant contenant l'échantillon est récupéré et fractionné par colonne de silice. La fraction "hydrocarbures liés" est obtenue par élution avec un mélange Hexane/CH₂Cl₂ 8:2.

- Précautions particulières

- I. Le nickel de raney est un réactif explosif en contacte avec de l'air. Il faut éviter qu'il soit totalement sec.

2.3.6. Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Les analyse des extraits organiques ont été réalisées dans un chromatographe en phase gazeuse Thermo Trace couplé à un spectromètre de masse Thermo TSQ Quantum en mode impact électronique (IE) avec une énergie d'ionisation de 70 eV, température de la source 180°C. Les séparations chromatographiques ont été faites à l'aide d'une colonne apolaire en (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane HP-5ms 30m x 0,32mm x 0,25µm (épaisseur de film). L'hélium à été utilisé comme gaz vecteur à une vitesse de 32 cm/s. La température du four était programmée à 70-320°C (10°C/min) isotherme à 320°C. La température de l'injecteur était programmée à 75-300°C (250°C/min).

Chapitre 3

**Utilisation de l'hydrolyse séquentielle pour la
caractérisation des monosaccharides dans les
sédiments du bassin de Cariaco**

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

3.1. Introduction

Carbohydrates are major constituents in marine sediments accounting for a considerable fraction of the organic carbon (OC) (Burdige *et al.*, 2000; Oakes *et al.*, 2010). They are storage and structural components in aquatic organisms representing 20-40 wt% of plankton OC (Parsons *et al.* 1984) and also a very important fraction of terrestrial organisms representing more than 70 wt% of the OC in vascular plants (Moers *et al.*, 1993).

In sediments, carbohydrates are a mixture of in situ production and degradation products resulting from the activity of aquatic organisms. Given their abundance, carbohydrates may be an important source of information about organic matter (OM) sources and degradation in marine environments. Despite the frequent assumption that carbohydrates are only minor contributors to the total carbon budget in sediments, as they are rapidly degraded upon sediment burial (Tissot and Welte, 1984; van Duyl *et al.*, 1999), in the last decades they have been the center of a large number of studies, where they were used as tracers of sources and OM fate in the ocean (Cowie and Hedges, 1984b; Pakulski and Benner, 1994; Kerhervé *et al.*, 2002; Marchand *et al.*, 2005; Khodse *et al.*, 2008; Oakes *et al.*, 2010). Furthermore, during diagenesis carbohydrates are susceptible to be incorporated into a macromolecular matrix through several pathways : sulfurization (Mango, 1983; 1983; van Dongen *et al.*, 2006) or degradation recondensation (Moers *et al.*, 1988; Peulvé *et al.*, 1996; Zegouagh *et al.*, 1999; Aycard *et al.*, 2003) and thus be preserved from degradation.

In marine environment the particulate OM is degraded to CO₂ and CH₄ by the action of diverse microbial communities. The polymeric carbohydrates present in particulate OM are hydrolyzed by bacterial exoenzymes to oligo/monomeric carbohydrates that can be integrated into bacterial membranes. Bacteria take up hydrolytic substrates like carbohydrates with a size limit of 600 daltons, which is equivalent to the size of a trisaccharide (Weiss *et al.*, 1991). On that basis, the degradation of polysaccharides is restricted to a type of bacteria capable to produce hydrolytic exoenzymes. The terminal members of the microbial food chain (sulfate reducers and methanogens) generally utilize short carbohydrates and simple substrates. It is interesting to observe that hydrolytic microbes are not ubiquitous in marine sediments, and the degradation of polysaccharides is

often restricted to the oxic/anoxic interface in the water column. Pakulski & Benner(1994) observed a drastic decrease in the concentration of polysaccharides above the oxygen minima with minor variations in deep ocean. Moreover, in Cariaco Basin the β -Glucose (an enzyme that hydrolyzes many forms of polysaccharides) sees its major activity over the chemocline situated at water depths of ~ 300 m (Taylor *et al.*, 2009). Thus the carbohydrate composition in marine sediments is a complex mixture of four fractions: i) intact polysaccharides that escape degradation during transport through the water column, ii) oligomeric and monomeric carbohydrates issued from bacterial degradation that in turn also escape complete turnover by the terminal members of the food chain and iii) newly produced carbohydrates coming from bacteria living in sediment iv) complex macromolecular carbohydrates newly formed upon diagenesis in sediment. Although numerous studies have been made to analyze the carbohydrates in sediments, little is known about the nature and proportion of these fractions in marine sediments. From the different sizes and reactivities of these carbohydrate fractions, it appears likely that they can be recovered by stepwise hydrolysis. In this way we will be able to characterize the nature of the carbohydrates fractions in Cariaco Basin and the horizontal transport between them, in order to shed insights about the fate of carbohydrates in the marine environment.

Based on the above cited, the purpose of this work is to apply a stepwise hydrolysis to characterize the carbohydrate content in Cariaco Basin, and the distribution patterns of the monosaccharides in a time interval of 125ky.

3.2. Methods

3.2.1. Study area

The Cariaco Basin is an interesting setting to constrain the dynamics of carbohydrates, not only for its intrinsic characteristics but also because only a few studies have been made to characterize carbohydrates in tropical environments. The Cariaco Basin is the second largest anoxic-sulfidic marine basin after the Black Sea. It is a pull-apart basin located in a system of active right-lateral strike-slip faults in northwestern Venezuelan shelf (Audemard, 2007). This basin is isolated from the Caribbean Sea by a shallow sill which restricts the renewal of bottom waters, where organic matter consumption induce a

depletion of oxygen. The Cariaco basin has presented anoxic conditions for about 16ky (Peterson *et al.*, 1991), and climate induced fluctuations from oxic to anoxic conditions are known for the last 580 ky. The region is controlled by the migration of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) which determines the annual dry and rainy seasons. Thus, during the boreal winter the ITCZ is located in southernmost position, inducing the development of trade winds along the venezuelan coast producing a seasonal upwelling which is recorded in sediments as a light colored carbonate- and opal-rich biogenic lamination. Conversely, the northernmost position of the ITCZ induces increase in rainfall which affects the surrounding riverine system increasing the input of terrestrial material. Similar variations are also observed in a millennial scale, with a southward migration of ITCZ during the cooler periods, e.g., Little Ice Age, Younger Dryas (YD), cold stadials of the last glacial, and a northward migration during the warm interstadials and interglacial periods e.g., Holocene and Eemian.

3.2.2. Sampling

The sediment samples studied were collected from dark and laminated intervals and originate from three cores. The first five samples were taken from a marine piston core (10° 40' 39" N and 64° 58' 14.5194" W; water depth 850 m) collected during the PICASSO (IMAGES XI) campaign of the RV Marion Dufresne in May 2003, covering the Holocene. The other eight samples were collected from the cores (165 1002 D&E) recovered on the central saddle of the Cariaco Basin during the ODP Leg 165 at site 1002 (10°42.3660 N and 65°10.1660 W; water depth 873 m). Table 2.1 presents the depths and ages of the corresponding samples.

Sample age was determined as follows: for core MD03-2625, the age model was determined by correlating the colorimetric parameter a^* , describing sediment color in the range from red to green (Laj and Shipboard Scientific Party, 2004), with gray scale data for core PL07-56PC for which a recent age model has been generated (Hughen *et al.*, 2000). The software used for the correlation was AnalySeries (Paillard *et al.*, 1996). For holes ODP 1002D and E the age model was established after correlation of the two cores based on pictures, L^* , and magnetic susceptibility parameters acquired on board (Shipboard Scientific Party, 1997), allowing to establish a composite depth scale. Using this composite depth scale, the age model for the interval between 10 to 75 ky, was derived from the age model established by (Hughen *et al.*, 2006) on hole 1002D. Beyond 75 ky, the age model

was derived from that established by (Drenzek, 2007) on core 1002D.

The sediment samples from core MD03-2625 are relatively homogeneous. They consist in olive grey micro-laminated to laminated silty clay with presence of coccolithophorid nannofossils and scattered foraminifers and pteropods. Diatoms are present in variable proportion. Sample MDII85-89 presents a slight bioturbation. White diatom laminae are clearly visible in sample MDIV15-19. The sample 1002E57 corresponds to the Younger Dryas (YD) interval, and is characterized by diatom nannofossil clayey mixed sediment. The sediment is dark olive gray in colored, distinctly laminated throughout. The sample 1002D65 from the Bølling-Allerød interval (BA), is characterized by laminated olive gray to light olive gray nannofossil silty clay. In the glacial section the sample 1002D123 presents a well laminated dark olive sediment while for 1002D152 the sediment present a lighter olive tone with faint type laminations. The lower part of the ODP core corresponds to the last interglacial (Eemian) period which sediment presents different aspects. The sample 1002D168 shows a yellowish brown colored non laminated silty clay. The olive gray colored sediments from sample 1002D170 presents a fine lamination with scattered foraminifers, the 1002E176 sample exhibits a well and fine laminated olive gray sediment and the bottom sample 1002D181, presents an ochre colored silty clay with no laminations.

3.2.3. Experimental

3.2.3.1. Rock-Eval analysis

Organic carbon content were obtained by Rock-Eval pyrolysis, which were performed on 100 mg aliquots of bulk sediment. Standard conditions on an OSA (Rock-Eval2) apparatus were used for samples containing recent OM as described in Espitalié *et al.*, (1985, 1986) i.e. at 180 °C for 3 min for initial temperature, followed by programmed pyrolysis at 30° C/min up to 550°C under an He flow and then oxidation at 600 °C for 7 min under an oxygen flow. The analyses were carried out at the Université P.&M. Curie (Paris 6).

3.2.3.2. Carbohydrate analysis

The carbohydrate analyses were performed at the *Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle, UMR 8576 at Université de Lille 1, Lille-France.*

To obtain the corresponding sugars, approximately 5 g portions of desiccated sediments were treated sequentially to obtain the pore-water and the hydrolyzable carbohydrates.

The pore water carbohydrates (PWCH) were obtained by sequential water extraction using 10 mL of triple distilled water (5 times to a total pull of 50 mL), aliquots of 10 mL were lyophilized prior to hydrolysis using 4N trifluoroacetic acid (TFA) for 4h at 100°C.

The hydrolyzable carbohydrates (HYCH) were obtained by « sequential acid attack » using 25 mL of trifluoroacetic acid, permitting to characterize three fractions: the *labile carbohydrates* (TFA) 2N (100°C, 4h); *semi-refractory cellulosic-type carbohydrates* 4N (100°C, 18h); *the refractory carbohydrates* 6N (105°, 24h).

Between the water extraction and the acid treatment, the dry desalted sediments were extracted 2 times for 10 min using CH₂Cl₂/CH₃OH 2:1, v/v in a Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor at 50°C and 80 bar. This extraction does not influence the neutral monosaccharide yield excepting glycerol as previously reported in (Moers *et al.*, 1990)

Purification of hydrolyzed samples was done by filtration over glass fiber membrane (Whatman GF/C, diameter 1.2l m, Maidstone, Great Britain). The hydrolysates were dried using a rotary evaporator (40 °C) and co-distillation with methanol HPLC grade. The dry products were re-dissolved in 2 mL triple distilled water. The pH of the final solutions was between 4 and 5.

The analysis of molecular aldose compositions was performed after derivatization to their corresponding alditol acetates according to the EDTA method in (Eder *et al.*, 2010). The GC analyses were performed using a GC Shimadzu 14-A (Shimadzu Europe), equipped with a flame ionization detector. The separations of alditol acetates were carry out using a 30 m fused silica capillary column (BPX 70, internal diameter 320 lm, film thickness 0.25 lm, SGE GmbH, Griesheim, Germany). 1 µL of the sample was injected following a temperature program starting at 180 °C (steady for 3 min) and increased to 230 °C at 5 °C min⁻¹, 23 min isothermal at 230 °C. The quantification of individual alditol concentrations (rhamnitol, fucitol, ribitol, arabitol, xylitol, mannitol, galacitol and glucitol) was determined integrating the peak areas and by comparison to myo-inositol hexaacetate (internal standard).

3.3. Results and discussion

3.3.1. Porewater monosaccharides

The total recovery of PWCH is listed in Table 3.1 (TPWCH). The value represents the addition of the eight individual monosaccharides in pore waters reported in $\mu\text{mol/L}$. The TPWCH shows variation with depth in a range of 61.9 to 173.5 $\mu\text{mol/L}$. The total monosaccharide concentration contributing to TOC (TOC-TPWCH) presents a maximum at sample 1002D170 (1.127 mg/g TOC; Table 3). The lowest values correspond to sample MDIV15-19 (0.333 mg/gTOC).

The TOC-TPWCH shows relatively high values in sample 1002D181. These values do not present correlation with TOC, such correlation when observed might indicate preferential degradation. Figure 3.1, shows the distribution with depth of individual monosaccharide contributing to the TOC expressed in mg/gTOC. Galactose and glucose are the dominant monosaccharides in all samples followed by mannose and xylose.

The concentrations of PWTCH match with previous data reported from Chesapeake Bay-USA (Burdige *et al.*, 2000), and are high compared to data reported by Seifert *et al.* (2000) for sediments of Peru upwelling area.

Compared with the total organic matter, the abundance of carbohydrates in pore water does not show a decreasing trend along the sequence studied, as inferred from the TOC-PWTCH values. These results suggest that PWTCH represent an almost constant fraction of the organic matter in the sediment. Furthermore, compared with data reported from surface traps in open ocean (Pakulski and Benner, 1994) the values of TPWCH are high, which might indicate in-situ production of carbohydrates by bacteria. This observation is supported by the increasing trend of rhamnose with depth (Figure 3.1), classically attributed to bacterial production (Biersmith and Benner, 1998b). Moreover, the monosaccharide distribution observed in the sediments of Cariaco Basin is different to that of previously reported for water column in other marine environments (D'Souza and Bhosle, 2001). Glucans are common algal storage products (Painter *et al.* 1983; Smith and Underwood 1998) and glucose accounts for ~58% of particulate carbohydrate plankton (Cowie and Hedges, 1984b). In previous studies, glucose has been used as indicator of OM fresh-

ness (Cowie and Hedges, 1984a; Kerhervé *et al.*, 2002). The observations of the carbohydrate distribution throughout the sequence studied reflects that glucose account for 16 to 20 % of TPWTCH. The normalized distribution of monosaccharides observed in our study, might indicate a preferential reworking of glucose and newly produced monosaccharides from bacteria.

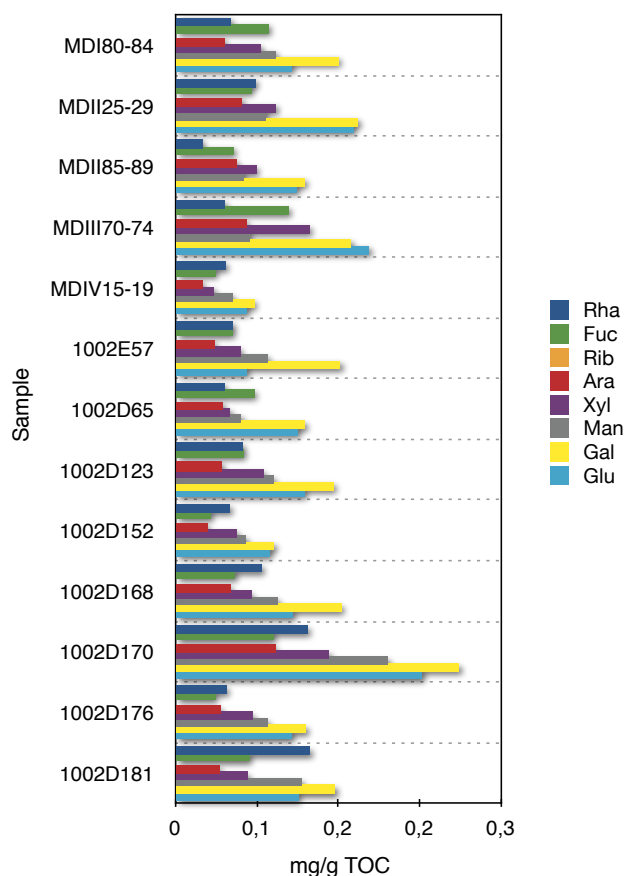


Figure 3.1.- Individual pore-water monosaccharides composition within different sample in mg per g of TOC

3.3.2. Total hydrolysable Carbohydrates (THYCH)

The total hydrolyzed carbohydrates (THYCH) concentration of all samples are listed in Table 3.1. The THYCH is calculated from the addition of the three fractions obtained by the sequential hydrolysis. Concentration of THYCH ranges from 1.02 to 3.33 mg/g of dry sediment. The TOC-THYCH values are positively correlated to sediment TOC, presenting a global decrease in the time/depth interval (from 0.61 to 0.41 mg/g TOC), excepting the

extremes samples. The highest content are found in sample 1002D170 (1.13 mg/g TOC).

A global decrease is found from the samples 1002D65 to sample 1002E176, then, new increase in TOC-THYCH values is observed in sample 1002D181.

Despite the different hydrolysis procedures used in the literature, the total neutral monosaccharides contribution to TOC is consistent with the mean values found in surface sediments in the ocean, ranging from 5 to 20% of TOC (Cowie *et al.*, 1992; Kerhervé *et al.*, 2002; Amon and Benner, 2003).

The global decrease of THYCH values in the time/depth interval is possibly related with OM degradation within the sediment. The HI values which reflects the degree of aliphaticity of OM, also presents this global decrease. However, the fluctuations of the TOC-THYCH values reflect that changes in OM input and the quality of the primary produced OM have a partial control on the behavior of carbohydrates.

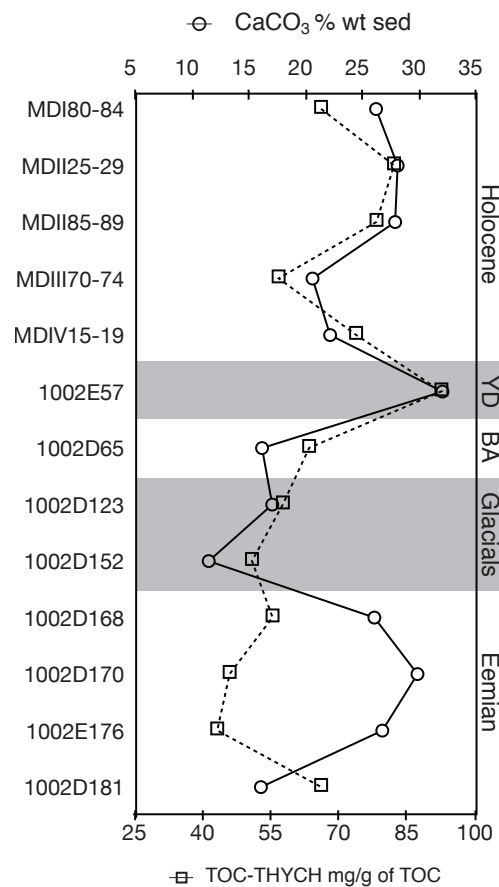


Figure 3.2.- Distribution with depth of the TOC-THYCH content (expressed in mg per g of TOC) and carbonates (expressed in % of the sample dried weight) in core sediments. Abbreviations: YD = Younger Dryas, BA = Bølling-Allerød

Changes in the planktonic community are well documented in the literature (Peterson *et al.*, 2000; Werne *et al.*, 2000) and may have influenced the preservation/degradation of carbohydrates in Cariaco Basin sediments. Indeed, the structure of poly and oligosaccharides produced by phytoplanktonic communities varies from one to another, producing more or less resistant structures *vis-a-vis* enzymatic degradation of bacteria. Furthermore, the composition of phytoplankton shells may have an influence in the selective degradation of carbohydrates acting as protective shields. Hernes *et al.* (1996), pointed out that neutral carbohydrates are well preserved in calcareous oozes due to sorption on shells. Some carbohydrates (e.g. galactose) are associated with the mineral matrix of phytoplankton cell walls (Handa and Yanagi, 1969). These observations may help to understand the fluctuation in the depth profiles of total carbohydrates where the major phytoplanktonic contributors change as result of variation in environmental conditions.

The primary producers in later pleistocene of Cariaco Basin, present a combination of organic-walled organisms (dinoflagellates, green algae, cyanobacteria and bacteria), carbonate plankton (mostly coccolithophorids) and silicious plankton (diatoms). According to (Riboulleau *et al.*, 2011), during the holocene, the organic-walled organisms accounted for more than 70% of the total TOC flux. The carbonate plankton and diatoms account for less than 10%. Accordingly, most of the carbohydrates produced during this period have probably been produced by organic-walled organisms. However, the bacterial communities may rapidly decompose the storage carbohydrates after death of the organisms (Ittekkot *et al.*, 1982). The mineral walled organisms that reach the sediment after death, may contain carbohydrates associated with the mineral matrix, probably helping to their preservation. These encapsulated carbohydrates within the mineral matrix might be liberated during acid attack. In this respect it can be observed that TOC-THYCH shows a good parallel with CaCO_3 (Fig. 3.2). CaCO_3 values and TOC-THYCH are however disconnected in the 4 oldest samples.

Sample	Depth (mbsf)	Age (Ky BP)	TOC ^a	TPWCH ^b	THYCH ^c	TOC-TPWCH ^d	TOC-THYCH ^d	HI ^e	CaCO ₃ ^a
MDI80-84	0,63	2,32	4,87	61,912	3,223	0,608	66,187	373	26,15
MDII25-29	1,27	5,17	4,45	106,497	3,661	0,710	82,267	354	28,05
MDII85-89	1,66	6,86	3,87	79,524	3,034	0,501	78,406	336	27,83
MDIII70-74	2,84	2,32	4,95	170,226	2,813	0,745	56,836	371	20,55
MDIV15-19	3,22	11,49	3,91	66,423	2,890	0,333	73,902	435	22,10
1002E57	4,20	12,58	2,73	62,561	2,531	0,502	92,703	266	32,00
1002D65	5,09	14,15	4,79	97,929	3,044	0,502	63,557	355	16,10
1002D123	21,12	46,93	3,65	173,533	2,109	0,602	57,771	220	17,00
1002D152	33,66	84,20	2,75	97,161	1,402	0,410	50,967	203	11,40
1002D168	42,01	118,22	2,24	102,720	1,243	0,608	55,495	222	26,00
1002D170	42,61	120,30	2,31	170,760	1,064	1,127	46,046	259	29,80
1002E176	43,87	124,70	3,42	119,305	1,481	0,507	43,307	281	26,70
1002D181	45,26	127,59	1,54	85,531	1,019	0,674	66,200	182	16,00

^a as a percentage of dry sediment

^b µmol/L

^c mg/g of dry sediment

^d mg/g of TOC

^e mg HC/g TOC

Tableau 3.1.- Concentrations of total organic carbon (TOC), total pore water carbohydrates (TPWCH), total hydrolyzable carbohydrates (THYCH), TOC fraction of total pore water carbohydrates (TPWCH-TOC), TOC fraction of total hydrolyzable carbohydrates (THYCH-TOC) and CaCO₃ in core samples of Cariaco Basin. Rock-Eval hydrogen index (HI).

3.3.2.1. Fraction 2N

The detail of the distribution of individual monosaccharides is shown in Figure 3.3. The fraction hydrolyzed by TFA 2N probably reflects the labile carbohydrates (Uzaki and Ishiwatari, 1977). The distribution of this fraction in all samples is dominated by galactose followed by xylose and glucose. Arabinose, ribose and deoxysugars (fucose and rhamnose) are present in minor concentrations.

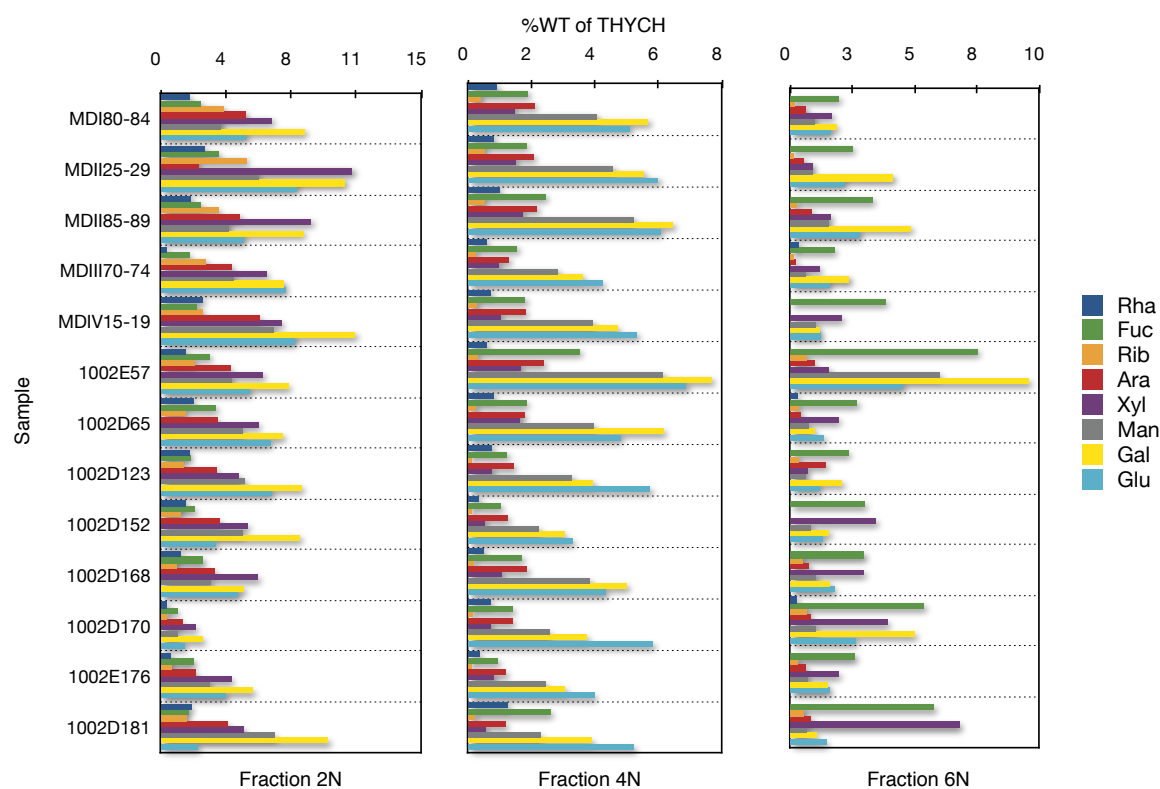


Figure 3.3.- Individual monosaccharide composition (expressed as a percentage of THYCH by fraction) within the different fractions sequentially hydrolyzed from the core sediment of Cariaco Basin.

In plankton, glucose is commonly the major sugar accounting for ~ 58% of particulate carbohydrate (Cowie and Hedges, 1984b). In the sequence studied, glucose only accounts for 6.80 to 21.57 % of the total yield of monosaccharides in the fraction, while galactose accounts for 18.92 to 30.30%. According to Pakulski and Benner (1994), the particulate carbohydrates in the ocean suffer degradation changing from polymeric to

monomeric forms with increasing depth in the water columns. In particular storage monosaccharides are rapidly degraded above the oxygen minimum zone. Consistently in Cariaco Basin the β -glucosidase, an ectoenzyme capable to hydrolyze many forms of polysaccharides produced by microalgae and vascular plants (Chrost and Velimirov, 1991), present its highest activity above the oxygen minimum zone (~400m) suggesting that labile polysaccharides are rapidly depleted with depth (Taylor *et al.*, 2009).

Since glucose may be used as an indicator of carbohydrate freshness, the relatively low content of glucose in our samples (compared with the content in living organisms), is consistent with the fact that carbohydrates reaching the sediments in Cariaco Basin have suffered degradation along their transport in the water column.

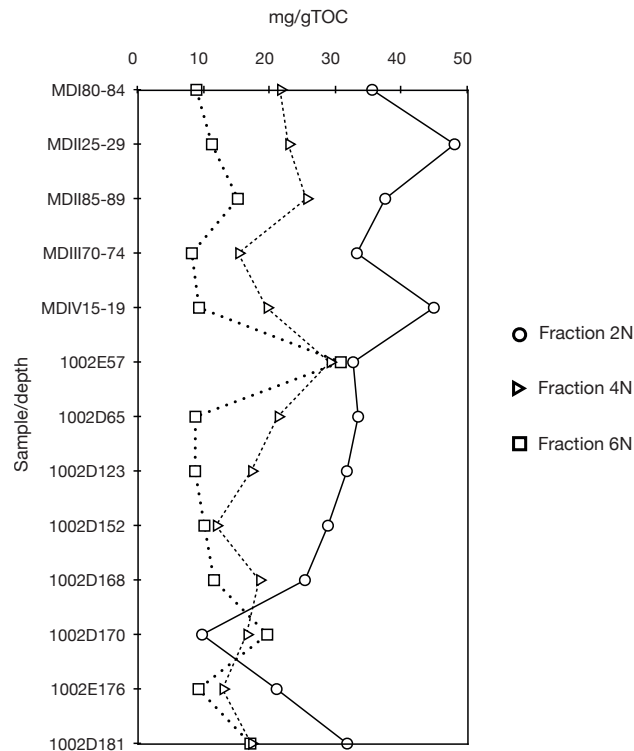


Figure 3.4.- Depth profile of TOC-THYCH by fraction hydrolyzed.

The labile carbohydrates in sediments, present a decreasing trend in the time and depth interval as shown in Figure 3.4. The more straightforward explanation for this decrease is bacterial remineralization. Werne *et al.* (2003), highlighted the occurrence of sulfate reducing bacteria in the sediments of Cariaco Basin, based on the systematic decrease

of porewater sulfate content with depth from 0 to 6 m. This decrease in sulfate is also accompanied by a decrease in porewater reduced sulfur below 3 m, indicating incorporation of sulfur into OM. The observations of these authors support our observations considering the marked decrease of THYCH content with depth. However, the sulfurization of the OM may also play an important role in the uptake of the hydrolyzable carbohydrates, according to the increasing trend of indicators of sugars sulfurization in Cariaco Basin as inferred from the short-chain alkylthiophenes distribution (cf. § Chapter 4).

3.3.2.2. Fraction 4N

The fraction 4N yielded from 27.6 to 36.0 % of THYCH (Fig. 3.5). The monosaccharides of this fraction present a minor fluctuation in contribution to THYCH along the sequence (Fig. 3.4). In this fraction the hexoses (glucose, galactose and mannose) account for 66 to 79% of the total monosaccharide yield. Arabinose and fucose account for ~10% and the other monosaccharides contributed only for 5% each (Fig. 3.3).

On the basis of the information found in literature, we suggest that this second fraction is mostly composed of cellulosic and hemicellulosic polysaccharides. TFA 2N is recommended to hydrolyse non-cellulosic carbohydrates and considered to hydrolyze only a minor fraction of cellulosic carbohydrates (Amelung *et al.*, 1996). According to Fengel and Wegner (1979), increasing molarity from 2 to 5M and prolonged reaction time increase the hydrolysis of cellulosic-carbohydrates in 20%. In our treatment we used 18h to hydrolyze the carbohydrates of this fraction in order to improve the effectivity of hydrolysis of polysaccharides.

The carbohydrates distribution also corresponds to a common storage polysaccharides composition. The hexoses glucose and galactose are abundant in cellular storage products of phytoplankton (β -glucan, galactan; Handa, 1969). Mannose is also present in water soluble storage glucan (Laminaran, has a mannitol end group) present in brown algae. Also, the coccolith polysaccharides are formed by a polymannose main chain. Bier-smith and Benner (1998a) reported hexoses (mannose, galactose and glucose) as major compounds in cell structural OM and extracellular secretions of four taxonomically diverse phytoplankton cultures (*Phaeocystis sp.*, *Emiliana huxleyi*, *Synechococcus bacillaris* and *Skeletonema costatum*). The latter observations may support the hypothesis that this fraction is formed mainly by structural cellulosic-like and hemicellulosic polysaccharides.

Phytoplankton exudates extracellular polymeric secretion (EPS) rich in polysaccharides during and after their bloom (Mykkestad, 1995). These exudations are rich in mucopolysaccharides, as previously reported by Alderkamp *et al.* (2007) for phaeocystis EPS. The EPS are capable to stick to each other due to their physico-chemical characteristics. These characteristics are responsible for the formation of fibrils, transforming to size of particulate OM (Leppard, 1995). Even more, in some cases, the low nutrient content of the EPS exudation may lead to a nutrient limitation of microbial degradation, prolonging degradation time, permitting the mucopolysaccharides to transform into hydrogels which size is subject to sedimentation. Thus, the exopolymer particles formed after the aggregation of EPS, may be involved in the export of carbon in marine environment. Recent work on coccolithophorid blooms on the northern Bay of Biscay (Harlay *et al.*, 2009) reported a this scenario. On this basis we suggest that the polysaccharide distribution observed in this fraction may have a relation with the abundance and activity of mineral plankton in the surface waters. In fact structural polysaccharides may also be associated with the mineral shells of coccolithophorids and diatoms, forming a coating that inhibits the dissolution of frustules (Hecky *et al.*, 1973). The export of even EPS and coated frustules may thus be associated with the polysaccharides composition of Cariaco basin sediments.

3.3.2.3. Fraction 6N

The fraction 6N accounts in average for 20% of the total yield of hydrolyzable carbohydrates (Fig. 3.5). Samples 1002E57 and 1002D170 present the highest concentrations of carbohydrates (33.1 and 42.9% respectively of THYCH). The THYCH in this fraction shows a slight increase with depth (Fig. 3.2). Detailed investigation of individual monosaccharides reflect that the total yield is dominated by fucose, galactose and xylose (Fig.3.3). The distribution of individual monosaccharides with depth indicates an increase in the content of xylose and fucose, while the hexoses (glucose, mannose and galactose) remain stable. Sample 1002E57 presents a rather high values of hexoses, which account for ~60% of the total THYCH/6N yield. Arabinose, ribose and rhamnose are minor products in this fraction.

The fraction 6N, yielded after a very strong hydrolysis with a time of exposure of 24h. The other fractions obtained by sequential acid hydrolysis may have yielded the labile carbohydrates and the polysaccharides contained in the sediment. Thereby, the carbohydrates resulting from this hydrolysis may correspond to a more resistant refractory

material.

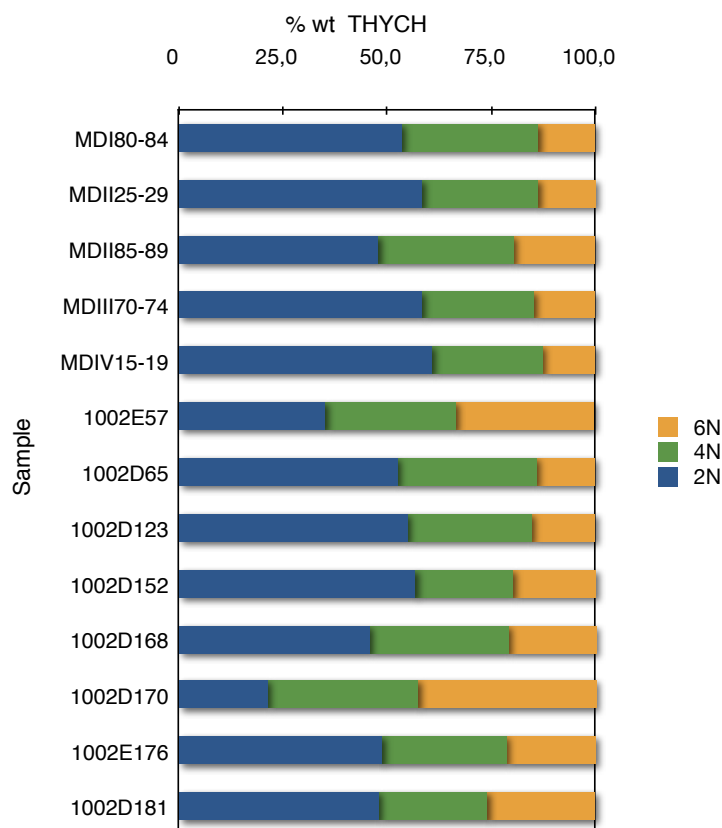


Figure 3.5.- Total carbohydrates yield within different fractions of stepwise hydrolysis in percent of THYCH

Rogers et (1965) proposed that carbohydrates may be preserved through the formation of large molecular or colloidal complexes with humin or kerogen. It is well constrained that sugars and amino acids can react to form brown colored polymer called melanoidin (Maillard, 1912). These complex randomized chemical structures have been suggested to be an important pathway for the preservation of the OM in the ocean (Vandenbroucke and Largeau, 2007). The melanoidins cannot be biodegraded, since they are not recognizable by degradative enzymes, escaping biological cycle. During the last decades some studies have proposed melanoidins as precursors of kerogen, e.g. the sediments of northwestern Mediterranean Sea (Peulvé *et al.*, 1996), the northwestern African upwelling system (Zegouagh *et al.*, 1999) and also including Cariaco Basin (Aycard *et al.*, 2003). The acid hydrolysis used in the present study could have hydrolyzed a random polymerized melanoidin-like structure, containing intact carbohydrates. Recent studies

have shown that acid hydrolysis of melanoidins, can release mono and oligosaccharides, since a relevant part of carbohydrates are not completely degraded to heterocycles such as furans and pyranes, during the formation of melanoidins (Cämmerer *et al.*, 2002). The macromolecular structure can thus be re-degraded by hydrolytic methods yielding intact monosaccharides. This observation supports our hypothesis, where the strong hydrolytic method used in this fraction could have hydrolyzed the glycosidic bond by which the sugars are attached in the macromolecular structures of sedimentary melanoidin-like material. The increasing trend with depth may be related with gradual incorporation of sugars in these structures. Cammerer *et al* (2002) based on laboratory experiments, observed that prolonging the reaction times and the degree of polymerization of carbohydrates, the final melanoidins present a much larger carbohydrate side chain. This may explain the increase in carbohydrates with depth.

Other workers have also noted that dissolved low molecular weight carbohydrates originating from degraded polysaccharides, may undergo abiotic geopolymerization reactions and form low molecular weight particulates (Burdige and Gardner, 1998). Supporting on this assumption, there is the possibility that a portion of the labile carbohydrates (fraction 2N), have reacted to form the macromolecular complex found in this fraction. When regarded the distribution with depth of xylose and fucose in the 2N fraction is considered, their global decrease with depth may in part be related with the enrichment of these monosaccharides in the refractory fraction through geopolymerization reactions. Unfortunately, with the available data we are unable to examine this possibility and a more detailed investigation on the structure of the separated fractions is needed to have more insights on this hypothesis.

3.3.3. Significance of hydrolysable carbohydrates.

In the present study we paid special interest in the hydrolytic attack for monosaccharide release. The glycosidic bonds by which monosaccharides are attached to each other forming oligo and polysaccharides and to other structures like amino acids (glycopeptides) proteins (glycoproteins) and lipids (glycolipids), present different behavior upon acid attack. The hydrolysis strength is thus crucial to any investigation of sugars in sediments since it can affect recovery of carbohydrates (Mopper, 1977). The TFA attack is recommended since this acid can be easily removed from the substrate due to its volatility (Fengel and Wegener, 1979). It has also been reported that the use of TFA 4N gives higher

yields of all neutral monosaccharides than 12M H₂SO₄ in soil samples (Amelung *et al.*, 1996). A similar hydrolytic protocol has been used in our study to hydrolyze the labile monosaccharides from the sediment samples of Cariaco Basin (e.g. TFA 2N). Nevertheless, not all carbohydrates in sediments are in a labile form. Aquatic organisms produce polysaccharides as structural and storage polymers (e.g., glucan) and extracellular secretions. Part of these freshly produced planktonic polysaccharides may escape total hydrolysis and decomposition during its transport through the water column to reach bottom sediments. These polymeric carbohydrates may resist hydrolysis with 2N TFA attack (Amelung *et al.*, 1996). Consequently to readily analyze this fraction of the total carbohydrate pool in sediments, we have chosen to increase the strength of the acid attack by rising the acid strength and prolonging the time of exposure (4N TFA, 18h), since strong hydrolysis completed the extraction of polysaccharides (α -cellulose; Cowie and Hedges, 1984a). The resulting fraction is what we have considered to interpret as cellulosic-type and hemicellulosic carbohydrates. A later hydrolytic step using TFA 6N, 24h/105°C may finally extract a more refractory material composed of stable heteropolysaccharides or diagenetically polycondensed carbohydrates.

3.3.4. Origin of carbohydrates in the sediments of Cariaco Basin

Carbohydrates are the structural and storage components of both marine and terrestrial organisms. They may account for 20 to 30% of OC in phytoplankton. Micro and macro-organisms like phytoplankton, prokaryotes, and macroalgae, may produce water soluble muco-polysaccharides during their growth (Myklestad, 1995; Biersmith and Benner, 1998a). These polymeric carbohydrates undergo degradation and translocation in the water column transforming to monomeric carbohydrates after bacterial lysis. Previous studies in the Cariaco Basin observed that hydrolytic ectoenzyme (β -glucosidase) activities decrease rapidly with depth (Taylor *et al.*, 2009), indicating that degradation of polysaccharides occurs chiefly in the first layers of the water column, this observations are consistent with the shift from polymeric to monomeric carbohydrates in the ocean with increasing depth observed by Pakulski and Benner (1994). Also monosaccharides concentration presents minor variations with depth in water column (Pakulski and Benner, 1994). The bacterial and benthic community of microorganisms are also an additional source of carbohydrates. The carbohydrate composition in marine sediments is thus a

complex mixture of degradation residues and freshly produced compounds. Hence the determination of the origin of OM on the basis of individual monosaccharides cannot be used (Cheshire, 1979). However, the distribution pattern and the use of combined parameters, may indicate a certain kind of input. Oades *et al.* (1984) observed that the pentoses arabinose and xylose were not major products of soil microbes and by contrast major products in terrestrial plants. Cowie and Hedges (1984b), used a two dimensional plot of wt% ribose+fucose to xylose to separate marine to terrigenous input. Hexose composition (galactose, glucose and mannose), may provide a discrimination between macroalgal, planktonic and terrestrial input (Liebezeit, 1988).

We applied the latter analysis to the samples from Cariaco Basin (Figure 3.6), and despite variations on the distribution of neutral monosaccharides throughout the analyzed interval the samples plotted in the range of planktonic material in the ternary plot.

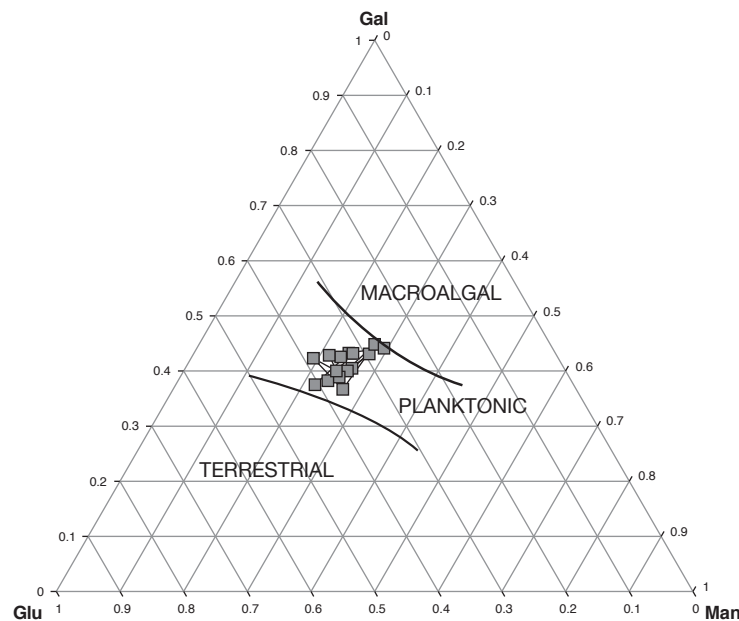


Figure 3.6.- Ternary plot of the relative abundances of glucose, galactose and mannose as a percentage of THYCH in the core sediments of Cariaco Basin. The distribution of zones indicating the origin have been established following the work of Liebezeit (1988)

Through the analyzed sequence we were able to follow the carbohydrates distribution of Cariaco Basin from the last interglacial to the present time. During this time interval of 125 ky, the environmental conditions near Cariaco Basin have presented intense changes. The migration of the mean position of the Inter-tropical Convergence Zone (ITCZ) from the glacial to interglacial times, is accompanied by changes in the

upwelling intensity and terrigenous input. Moreover, during interglacials, the migration of the ITCZ imposes the wet and dry season on the region, generating seasonal upwelling. Terrigenous input is also controlled by this environmental factor, reflected in the varved sediments of Cariaco Basin. Although all the cited variations in the conditions around this setting, we can infer from the carbohydrate distribution, that planktonic organisms have remained the most important contributors to the sedimentary OM. However, the subtle changes in the carbohydrate distribution may indicate variations in the type and number of primary planktonic producers, which is consistent with previous observations on the basis of lipid biomarkers (Werne *et al.*, 2000) and sedimentological data (Peterson *et al.*, 2000).

3.4. Conclusions

The pore-waters carbohydrates in the sediments of Cariaco Basin represented from 61.91 to 170.76 μM . These values are relatively high compared with literature data. The normalized distribution of individual monosaccharides suggests the degradation of planktonic material followed by in-situ production of bacterial-derived carbohydrates.

The sequential hydrolysis of sugars employed in the present study had two major advantages: in first place, the strong acid attack of the total pool of carbohydrates that induces losses of labile monosaccharides (Pakulski and Benner, 1994) has been avoided. Several steps hydrolysis have released the hydrolytically concerned carbohydrates without damaging the less resistant ones. We have also avoided the formation of melanoidins since sequential acid attack prevents the reaction of sugars and amino acids (Allard *et al.* 1998).

The total yield was dominated by labile carbohydrates showing degradation during the studied time/depth interval. In contrast, the fraction corresponding to polysaccharides, does not reflect a decrease with depth and no signs of microbial turnover. We ascribed these observations to a lack of specific microbial communities capable to hydrolyze the polysaccharides to simple substrates accessible for end members of the trophic chain like sulfate reducers and methanogens. The increasing trend of the monosaccharide yields of the fraction corresponding to refractory carbohydrates may be related with the forma-

tion of macromolecular structures. Unfortunately, these results are not fully concluding, further investigations on the structure of this fraction must be realized, to better understand the nature and significance of these refractory carbohydrates and the possible implication of the degradation-recondensation process.

Chapitre 4

Suivi du processus de sulfuration de la matière organique dans le bassin de Cariaco au cours des derniers 130 ka. Etude pyrolytique et spectroscopique des kérogènes

Following the sulfurisation of organic matter in Cariaco Basin for the last 130ky.

A pyrolytic and spectroscopic study of kerogens

4.1. Introduction

The Cariaco Basin presents the ideal conditions for studying the natural sulfurization process. Located on the continental shelf of the northern coast of Venezuela is characterized by high surface productivity (Goñi *et al.*, 2003). The limited exchange and the high oxygen demand from organic matter decomposition, makes that waters below approximately 275 meters are poorly ventilated, and anoxic-sulfidic conditions exist at these water depths (Thunell *et al.*, 2000). These features make the Cariaco Basin the second largest euxinic basin on Earth, been widely used for studying biogeochemical processes (Deuser, 1973; Wakeham and Ertel, 1988; Werne *et al.*, 2003; 2008).

The extent of sulfurization in the sediments of Cariaco Basin is still a matter of debate. Aycard *et al.* (2003) suggested that the natural sulfurization was a minor process in the formation of the kerogens in Cariaco Basin, despite the favorable conditions. On the basis of the analysis of pyrolysis products they privileged the degradation-recondensation process as the most important pathway for organic matter (OM) preservation, since the presence of melanoidin-like moieties, associated with this process, were surprisingly abundant. However, earlier studies (Allard *et al.*, 1997) have proven that melanoidin moieties may be produced as artifacts during the acid treatment for kerogen isolation. Therefore, the conclusions of Aycard *et al.* (2003) may represent an unfortunate overestimation of the contribution of melanoidins, due to artifacts.

The Cariaco Basin has been continuously euxinic for the last 14.6 ky, allowing the study of the timing of sulfurization process within the sediment. In the free fraction, Werne *et al.* (2000) observed a precursor-product relationship and constrained the time of sulfurization of malabaricatriene to approximately 10 ky. On the basis of kerogen analysis, Aycard *et al.* (2003) observed a general increase of OM sulfurization with time, carbohydrates being sulfurized before the lipids. Their oldest studied sample was ~ 6 ky old and this kerogen was only moderately sulfurized. Taken together, these studies suggest that sulfurization of OM proceeds further in older sediments. The Cariaco Basin has presented fluctuations from oxic to anoxic-sulfidic conditions for the last 580ky (Peterson, Haug, and Murray, 2000), potentially allowing to follow the progression of OM sulfurization on much longer timescales than the mentioned studies.

Having this in mind, the aims of our study were: i) To reconsider the presence of melanoidins in the kerogens of the Cariaco basin. To this end, kerogen were prepared using an artifact free method; ii) to follow the processes involved in kerogen formation, and in particular the role of the natural sulfurisation on a long diagenetic interval. To this end we have studied the kerogens spanning the last 130 ky, supposedly deposited during periods of water column anoxia in the Cariaco basin. This approach allows to consider the role of time, however other influences such as redox conditions during sediment deposition and the origin of the OM are also considered.

4.2. Methods

4.2.1. Geological context

The Cariaco Basin is the second largest anoxic-sulfidic marine basin after the Black Sea. It is a pull-apart basin located in a system of active right-lateral strike-slip faults in northwestern Venezuelan shelf (Audemard, 2007; Fig 1.18). This basin is isolated from the Caribbean Sea by a shallow sill which restricts the renewal of bottom waters, where organic matter consumption induce a depletion of oxygen. The Cariaco basin has presented anoxic conditions for about 16ky, and climate induced fluctuations from oxic to anoxic conditions are known for the last 580 ky (Peterson *et al.*, 1991; Yarincik *et al.*, 2000). This millennial scale variability is recorded in the sediments of Cariaco Basin observed as organic rich dark-colored laminated sediments deposited during warm periods (interglacials and warm interstadials) and light colored bioturbated sediments deposited during cold periods (Younger Dryas, cold interstadials during glacials). Measurements of light reflectance (L^*) provide a view of the sediment color and consequently of the variations in oxygenation of bottom waters (Fig. 2.1b).

In order to examine the extent of the sulfurization process, we have taken into account these two factors influenced by climatic oscillations: i) the variations in oxygenation of bottom waters ii) the possible variations in productivity and planktonic communities.

4.2.2. Sampling

The sediment samples studied were collected from dark and laminated intervals from three cores. The first five samples were collected from a marine piston core (10° 40' 39" N and 64° 58' 14.5194" W; water depth 850 m) collected during the PICASSO (IMAGES XI) campaign of the RV Marion Dufresne in May 2003, covering the Holocene. The other eight samples were collected from the cores (165 1002 D & E) recovered on the central saddle of the Cariaco Basin during the ODP Leg 165 at site 1002 (10°42.3660 N and 65°10.1660 W; water depth 873 m). Table 2.1 presents the depths and ages of the corresponding samples.

Sample age was determined as follows: for core MD03-2625, the age model was determined by correlating the colorimetric parameter a^* , describing sediment color in the range from red to green (Laj and Shipboard Scientific Party, 2004), with gray scale data for core PL07-56PC for which a recent age model has been generated (Hughen *et al.*, 2000). The software used for the correlation was AnalySeries (Paillard *et al.*, 1996). For holes ODP 1002D and E the age model was established after correlation of the two cores based on pictures, L^* , and magnetic susceptibility parameters acquired on board (Shipboard Scientific Party, 1997), allowing to establish a composite depth scale. Using this composite depth scale, the age model for the interval between 10 to 75 ka, was derived from the age model established by Hughen *et al.* (2006) on hole 1002D. Beyond 75 ka, the age model was derived from that established by Drenzek (2007) on core 1002D.

The sediment samples from core MD03-2625 are relatively homogeneous. They consists in olive grey micro-laminated silty clay with presence of coccolithophorid nannofossils and scattered foraminifers and pteropods. Diatoms are present in variable proportion. MDII85-89 presents a slight bioturbation while diatom laminae are clearly visible in sample MDIV15-19. The sample 1002E57 corresponds to the Younger Dryas (YD) interval, and is characterized by a diatom nannofossil clayey mixed sediment. The sediment is dark olive gray in color, undisturbed from bioturbation, distinctly laminated throughout. The sample 1002D65 from the Bølling-Allerød interval (BA), is characterized by an olive gray to light olive gray nannofossil silty clay. In the glacial section the sample 1002D123 present a well laminated dark olive sediment while in sample 1002D152 the sediment present a lighter olive tone with faint type laminations. The lower part of the ODP core corresponds to the last interglacial period (Eemian) which sediment presents

different aspects. The sample 1002D168 shows a yellowish brown colored non laminated silty clay. The olive gray colored sediments from sample 1002D170 presents a fine lamination with scattered foraminifers, the 1002E176 sample exhibit a well and fine laminated olive gray sediment and the bottom sample 1002D181, is an ochre-colored silty clay with no laminations. MD samples were collected in 2003 and frozen until analysis. ODP samples were collected in 2006 after 10 years storage of the cores in ODP repository but showed no visible contamination by fungi. Samples were stored in a refrigerator until analysis.

4.2.3. Analytical methods

4.2.3.1. Rock Eval analysis

Dried and homogenized sediments were ground for Rock-Eval pyrolysis which were performed on 100 mg aliquots of bulk sediment. Standard conditions on an OSA (Rock-Eval2) apparatus were used for samples containing recent organic matter as described in Espitalié *et al.* (1985a; 1985b; 1986) i.e. at 180 °C for 3 min for initial temperature, followed by programmed pyrolysis at 30° C/min up to 550°C under He flow, and then oxidation at 600 °C for 7 min under an oxygen flow. The analyses were carried out at the Université P.&M. Curie (Paris 6).

4.2.3.2. Elemental analysis of sediments

Major elements in bulk sediment were analyzed at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre national de la recherche scientifique (Vandœuvre-lès-Nancy, France) using ICP-AES after fusion with LiBO₂ and HNO₃ dissolution.

4.2.3.3. Elemental Analysis of kerogens

Elemental analysis (C, H, N, S, Fe and ash) of the kerogens were performed at the « Service Central d'analyse du CNRS », Solaize. The oxygen content was estimated using the formula:

$O = 100 - [C+H+N+S+Fe+(Ash-160/112Fe)]$, assuming that pyrite present in the kerogen was transformed to Fe₂O₃ in the ash.

The S_{org} content where obtained by subtracting the pyritic sulfur (S_{pyr}) from total sulfur. S_{pyr} was calculated from Fe content assuming that Fe is exclusively present in

pyrite.

4.2.3.4. Kerogen Isolation

For kerogen isolation, samples were de-salted with triple distilled water (50mL) and lyophilized. Dried sediments were then extracted 2 times for 10min using CH₂Cl₂/CH₃OH, 2:1, v/v in a Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor at 50°C and 80 bar.

As demonstrated by Allard *et al.* (1997), the classical HF/HCl treatment (Durand, 1980) may induce the artificial formation of melanoidins, brown colored substances produced by sugars and amino acids reactions (Maillard, 1912). In order to avoid the formation of artificial melanoidins, the samples were submitted to sequential acid hydrolysis prior classical HF/HCl treatment (Allard *et al.*, 1998). The sediments were hydrolyzed with 2N trifluoroacetic acid (TFA, Sigma) at 100°C for 3h, followed by 4N and 6N TFA hydrolysis for 18 and 24h respectively. The silicates destruction was performed using 20 mL of hot HF 40% followed by hot 6N HCl. The organic residue was washed 10 times with MilliQ water to eliminate the rests of acid. The organic dried residue was then extracted for a second time with organic solvents described above.

4.2.3.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

The Fourier transform infrared (FTIR) was performed at the Unité de Catalyse et chimie du Solide UMR 8181 CNRS at the University of Lille 1. The spectra of the kerogen concentrates were recorded on a Bruker IFS48 spectrometer as 5mm KBr pellets.

4.2.3.6. Flash Pyrolysis (PY-GC/MS)

PY-GC/MS analysis were made at *Unité de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, UMR 7566, Lorraine University*. Pyrolysis of samples was performed with a CDS Analytical 2000 pyroprobe. After homogenization 1-2 mg aliquots were loaded into a quartz tube and then heated at 615 °C for 15 s. The generated products were analyzed by on-line gas chromatography-mass spectrometry (HP 5890 Series II GC coupled to a HP 5971 mass spectrometer), using a split-splitless injector, and a 60 m DB-5 J&W (0.25 mm i.d, 0.1 µm film fused silica) column. After cryofocusing (-30 °C), the GC oven was temperature programmed from -30 to 40 °C at 10 °C/min and 40 to 300 °C at 5 °C/min followed by a 10min hold at 300 °C (constant helium flow of 1.4 ml/min).

4.2.3.7. Thermally assisted hydrolysis methylation (THM-GC/MS)

The kerogen samples were mixed with tetramethylammonium hydroxide (TMAH; 1/ 10, w/w) as described in van den Berg (2001). The mixture of kerogen and TMAH was then placed into a quartz tube and the THM-GC-MS analyses were carried out using the same Py-GC/MS apparatus described in the above section.

4.2.3.8. Identification of compounds

Compounds generated during flash pyrolysis were identified from their GC retention times and from mass spectra with reference to the Wiley and US National Bureau of Standards computerized mass spectral libraries. Identification was also based on comparison with published mass spectra of pyrolysis products of proteins, polysaccharides, lipids, lignins and fossil organic matter (van de Meent *et al.*, 1980; Saiz-Jimenez and de Leeuw, 1986a; 1986b; Sinninghe Damsté *et al.*, 1987; Hatcher *et al.*, 1988; Sinninghe Damsté *et al.*, 1988).

The relative concentrations of the different compounds in the pyrolysate was determined after integration of the selected peak area from partial mass chromatogram of the characteristic fragment multiplied by a correction factor. The latter was calculated from the mass spectra of each group of compounds by taking the inverse of the percentages of the total ion current of the relevant m/z value and multiplying it by 100 as described in Hartgers *et al.* (1992). In order to compare the different samples of the entire sequence, the relative abundances were normalized to toluene.

4.2.4. Results and discussion

4.2.4.1. Bulk composition

The 13 sediments show total organic carbon (TOC) values ranging from 1.54 to 6.04% (Fig. 3.2). The maximum TOC correspond to the sample MDI0-4 and a downward decrease is noted in samples corresponding to the Holocene and YD. A return to relatively high TOC values (4.79%) is observed in sample 1002D65 corresponding to the BA interval. A general downward decrease of TOC values is then observed from sample 1002D65 to sample 1002D181, only interrupted for sample 1002E176 of Middle Eemian age. Sample 1002D181 shows the lowest TOC value.

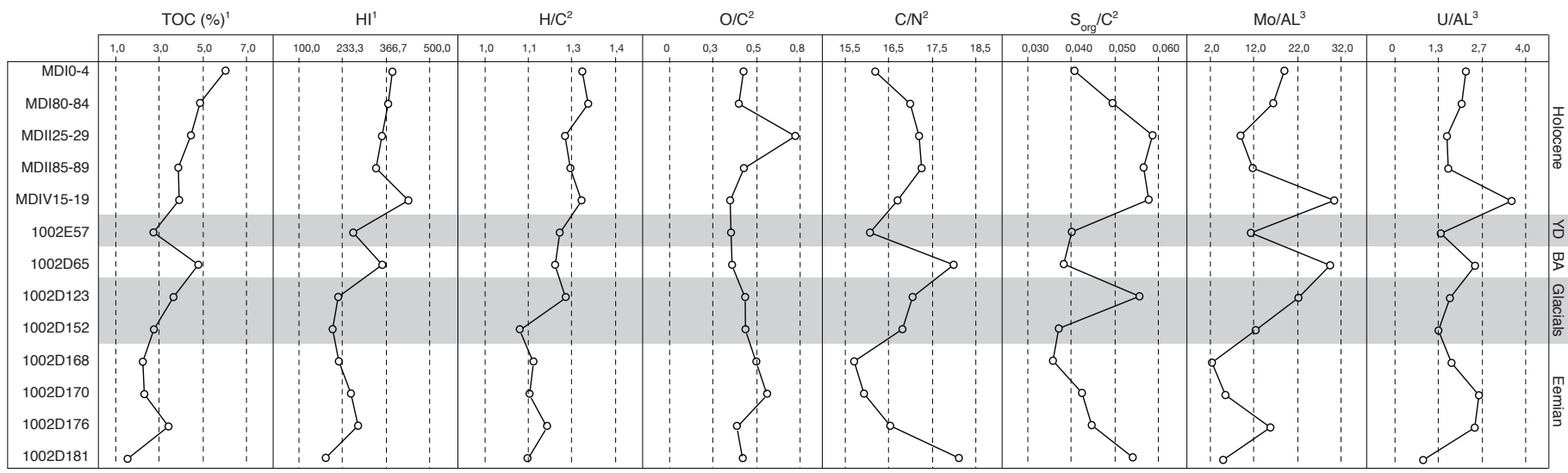


Figure 4.1.- Distribution with depth of:(1) Rock Eval Total Organic Carbon (TOC) as a percentage of dry sediment, Hydrogen index (HI) as mgHC/gTOC.(2) Atomic ratios of the kerogens concentrates determined by elemental analysis. (3) Al-normalized abundances of Mo and U in the sediment, determined by elemental analysis.

The hydrogen index (HI) presents moderate to low values between 435 and 182 mg HC/g TOC (Fig. 22). In general HI values are higher in samples from the Holocene, BA and mid Eemian age. Lower values are observed in the YD and glacial samples. Sample 1002D181 shows the lowest HI value. The H/C values obtained from kerogen elemental analysis range from 1.11 to 1.32 pointing to a moderate aliphatic character of the OM. The H/C ratio generally shows the same evolution than the HI except for the sample 1002D123. The O/C ratio ranges from 0.28 to 0.34, reflecting a high content in heteroatoms. This ratio generally decreases downward from the surface to the BA sample. Comparatively, samples from the glacial and Eemian show higher O/C ratio, except the middle Eemian sample 1002E176. From their H/C and O/C ratios, the samples plotted in the zone between immature type II and type III-kerogens, in a van Krevelen diagram (not shown). The C/N ratio shows very minor variations between 15.7 and 18.1. Minimum C/N values are observed in the late Eemian, YD and late Holocene. Maximum values are observed in the BA and Early Eemian.

The S_{org}/C ratio varies between 0.037 and 0.058. It shows a downward increasing trend in the Holocene. The YD and BA samples are characterized by lower values close to 0.04. During the glacial period the S_{org}/C values remain constant, except at sample 1002D123 where the values rise up to 0.06. Values present an increase downward in the Eemian samples reaching 0.05 in sample 1002D181.

4.2.4.2. Fourier transformed infrared spectroscopy

The FTIR spectra of the analyzed kerogen samples are all very similar (Fig. 4.2). The spectra present a wide band from 3600 to 3050 cm^{-1} , mostly corresponding to OH but possibly to NH groups. The absorption bands centered at 2920 cm^{-1} correspond mostly to asymmetrical stretching vibrations of CH_2 groups. The bands visible around 2810 cm^{-1} exhibit the contribution of symmetric stretching vibration of CH_3 and CH_2 groups. In some cases we are able to see a shoulder at 2970 cm^{-1} , corresponding to the CH_3 asymmetric stretching vibration.

The 1710 cm^{-1} bands are due to the stretching vibration of carbonyl groups ($\text{C}=\text{O}$) whilst the band at 1630 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of olefinic carbon ($\text{C}=\text{C}$). The bands at 1450 and 1390 cm^{-1} correspond to symmetric stretching vibrations of CH_3 and CH_2 groups respectively. The region between 1350 and 1000 cm^{-1} correspond to the overlapping bands of C-O and C-C stretching vibrations, and O-H bending vibrations.

Bands around $1050 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ are generally related to ether bonds.

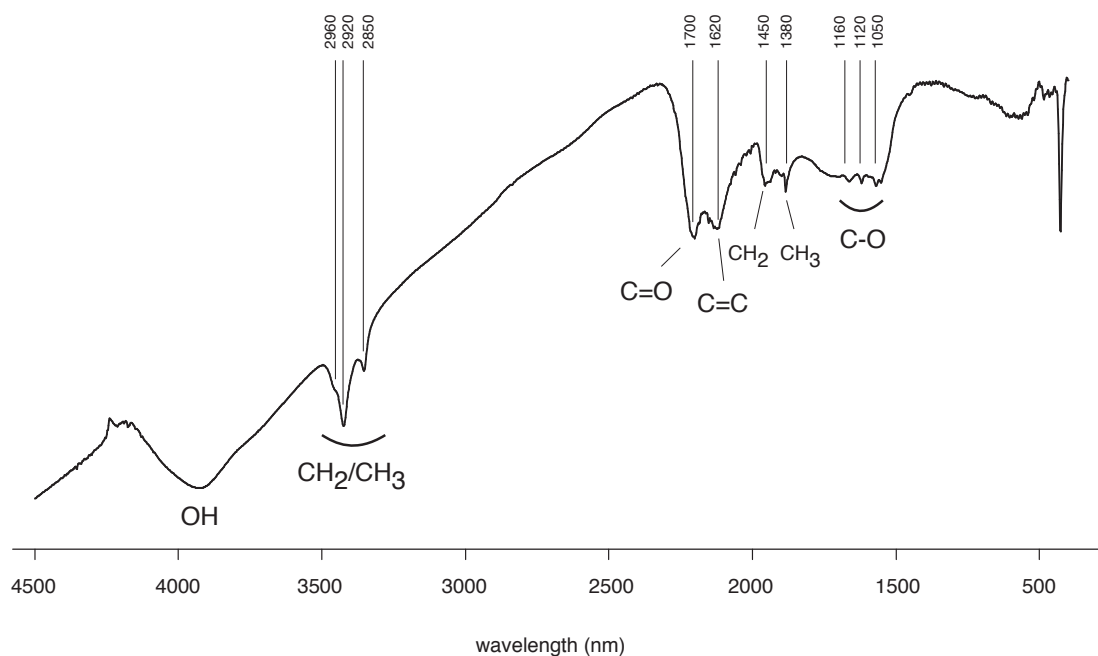


Figure 4.2.- FTIR spectrum of sample MDII85-89 with the bands corresponding to the main functional groups observed. The other kerogens showed similar spectra.

4.2.4.3. Origin and significance of Py-GC-MS products

The PY-GC/MS analysis revealed similar composition for the thirteen kerogens analyzed. As shown in Figure 4.3, the total ion current (TIC) of the pyrograms are characterized by a complex mixture dominated by alkylbenzenes, alkylthiophenes and *n*-alkanes/*n*-alk-1-enes doublets. Alkylpyrroles and branched alkanes are also present in a minor extent. Phenols, furans, alkylindanes and alkylbenzothiophenes are minors constituents of the pyrograms.

- Hydrocarbons

Hydrocarbons in the TIC of kerogen pyrolysates mainly consist in *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets, isoprenoid and branched alkanes and alkylbenzenes. The mass chromatograms of m/z 55+57 (Fig. 4.4) revealed homologous series of *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets with no odd- or even-carbon number predominance. The chain length

ranged from C₈ to C₃₀ with a maximum around C₁₂. Regular saturated and unsaturated isoprenoids are present in the kerogen pyrolysates ranging from C₁₀ to C₂₀ with a major peak at C₁₃. C₁₄ and Prist-1-ene are also present in high amounts.

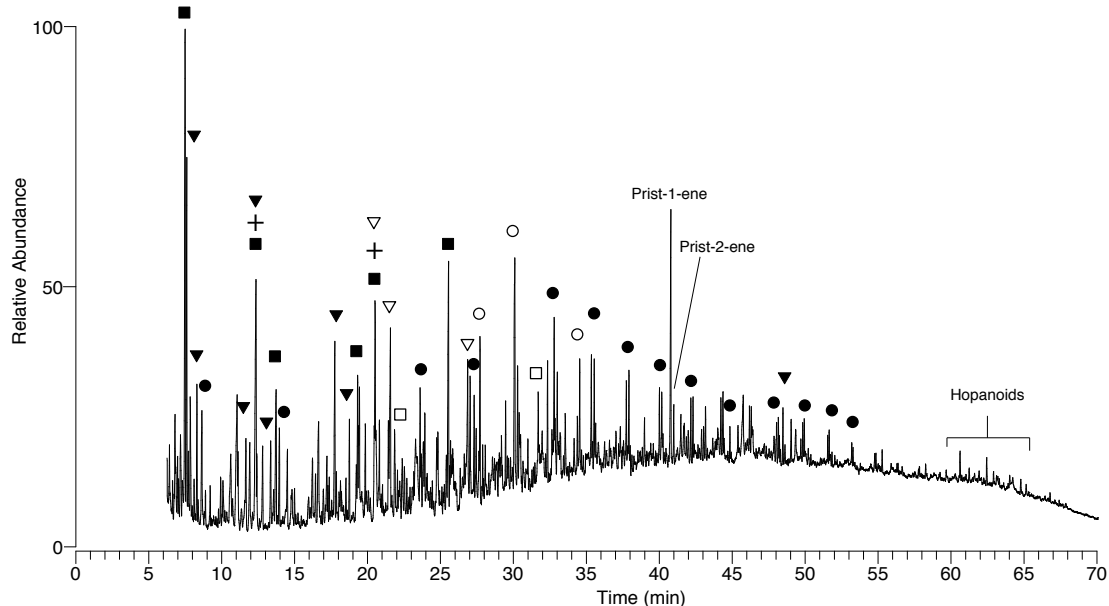


Figure 4.3.- Total Ion Current (TIC) trace of a 615°C flash pyrolysate of sample MDI0-4. Similar pyrograms were obtained from the other kerogens. Solid squares = alkylbenzenes. Solid triangles = alkylthiophenes. Solid circles = *n*-alkane/ *n*-alk-1-enes doublets. Open triangles = alkylpyrroles. Open squares = alkylphenols. Open circles = isoprenoid alkanes.

The homologous series of *n*-alkane/*n*-alk-1-ene doublets are commonly reported in the literature to be originating from homolytic cleavage of long polymeric chains upon pyrolysis. These moieties are commonly considered to be uncharacteristic since they may be originating from a multiple kind of lipids. Flash pyrolysis of fatty acids may produce *n*-alkane/*n*-alk-1-enes doublets (Saiz-Jimenez, 1994). Linear unsaturated and/or functionalized lipids might be bound to the macromolecular matrix through mono, bi and poly-sulfur linkages, and can be cleaved under pyrolysis, yielding *n*-alkanes and *n*-alkenes (Sinninghe Damsté and DE Leeuw, 1990; Adam *et al.*, 1993). However, the predominance of short chain *n*-alkanes (<C₂₀) and absence of odd predominance in long chain (>C₂₀) compounds suggest an alga-bacterial origin (van de Meent *et al.*, 1980).

A similar distribution of *n*-alkanes/*n*-alk-1-enes have been reported from pyrolysis

of algaenans (Largeau *et al.*, 1984) and algaenan-containing kerogens (Sinninghe Damsté *et al.*, 1998). Nevertheless, the flash pyrolysates of algaenan-composed kerogens are strongly dominated by *n*-alkanes/*n*-alk-1-enes doublets. In the present case the doublets represent only a 20% of the pyrolysate, consistent with the observation of low amounts of algaenan-composed ultralaminae in the kerogens of Cariaco Basin (Aycard *et al.*, 2003).

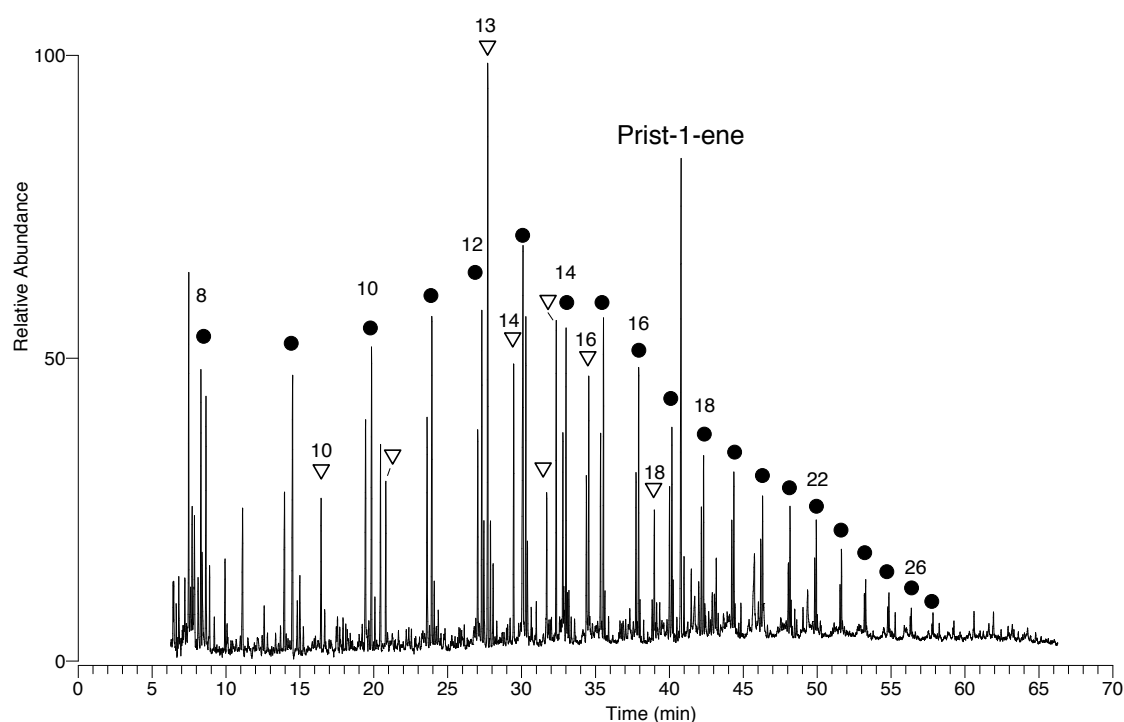


Figure 4.4.- Summed mass chromatogram of m/z 55+57, showing the internal distribution of the *n*-alkanes/*n*-alk-1-enes doublets, isoprenoid alkanes and alkenes, prist-1-ene and prist-2-en of the kerogens of Cariaco basin. Solid circles = *n*-alkanes/*n*-alk-1-enes doublets. Open triangles = isoprenoid alkanes and alkenes. Numbers = the number of carbon of the corresponding hydrocarbons.

Mongenot *et al.* (1999), described a similar distribution of these doublets and attributed them to the presence of oxygen-containing functions in the kerogen, maybe originating from the sulfurization of lipids bearing oxygen functions. The alkanes and alk-1-enes are thus easily released during pyrolysis due to a low degree of intermolecular sulphur cross-linking.

The kerogen pyrolysates of Cariaco Basin are characterized by a high abundance of

isoprenoids C₁₃ to C₁₆ isoprenoid alkanes and C₁₉ isoprenoid alkenes (prist-1-ene), consistent with the previously reported by van de Meent *et al.* (1980). The prist-1-ene is commonly attributed to be derived from the phytyl side chain of chlorophyll produced by photosynthetic organisms (Didyk *et al.*, 1978) and diphytanyl ethers present in archea (Chappe *et al.*, 1982). Also, bound tocopherols have been proposed as an alternative source of prist-1-ene (Goossens *et al.*, 1984; Höld *et al.*, 2001). These compounds are known to be abundant in photosynthetic organisms, apparently subjected to the same formation process than chlorophyll (Green *et al.*, 1959). We have noted the presence of low amounts of γ and α -tocopherols in the kerogens pyrolysates of Cariaco Basin which suggest that these moieties are possible precursors of prist-1-ene.

The other isoprenoid moieties do not have a straightforward origin. Lacustrine alga *Botryococcus braunii*, race L, produce isoprenoid algaenans based on C₄₀ isoprenoid chains with lycopane skeletons (Derenne *et al.*, 1989; 1990). However the contribution of lacustrine sediments to Cariaco basin is unlikely. Wakeham (1990) observed high concentrations of lycopane in sediments of Cariaco basin, coinciding with findings of Dastillung (1976) and this volume (cf. § Chapter 5). This compound was also found in sediments from the upwelling area of Peru from possible algal origin (Farrington *et al.*, 1988). Some of the isoprenoid compounds observed in the kerogen pyrolysate of Cariaco basin, might be pyrolysis products of lycopane.

The bacterial contribution is attested by the presence of series of C₂₇ to C₃₂ hopanes dominated by the C₂₇ homologues which were identified by the mass chromatogram of *m/z* 191. Other bacterial markers like *iso* and *anteiso* alkanes have not been observed in the kerogen pyrolysates. However some 1-methyl acids classically related with bacterial contribution, are observed in the pyrolysis yields of kerogen treated with TMAH.

Highly branched isoprenoids (HBI) and their sulfurized counterparts have been found in important amounts in the sediment extracts (cf. § 5, this volume) and in a minor extent in the kerogen pyrolysates (Fig. 4.10). The HBI's have been reported in many recent sediments (reviewed in Rowland and Robson, 1990) as being originating from diatoms and some green algae. The HBI's are readily incorporated via inter and intramolecular reactions into macromolecular sulfur containing structures present in kerogens and bitumens (Brassell *et al.*, 1986; Sinninghe Damsté and Rijpstra, 1993).

Selective ion detection at *m/z* 91 + 105 + 119 + 133, showed the distribution of short chain alkylbenzenes (C₁ to C₄- isomers; Fig. 4.5). The major peak correspond to toluene

followed by series of long chain *n*-alkyl benzenes and *n*-alkyl methyl benzenes up to C₂₈ are also present in low amount. Other series of aromatic hydrocarbons were also detected in low abundance including alkylindanes and alkyl-naphthalenes series ranging from C₀ to C₃ isomers.

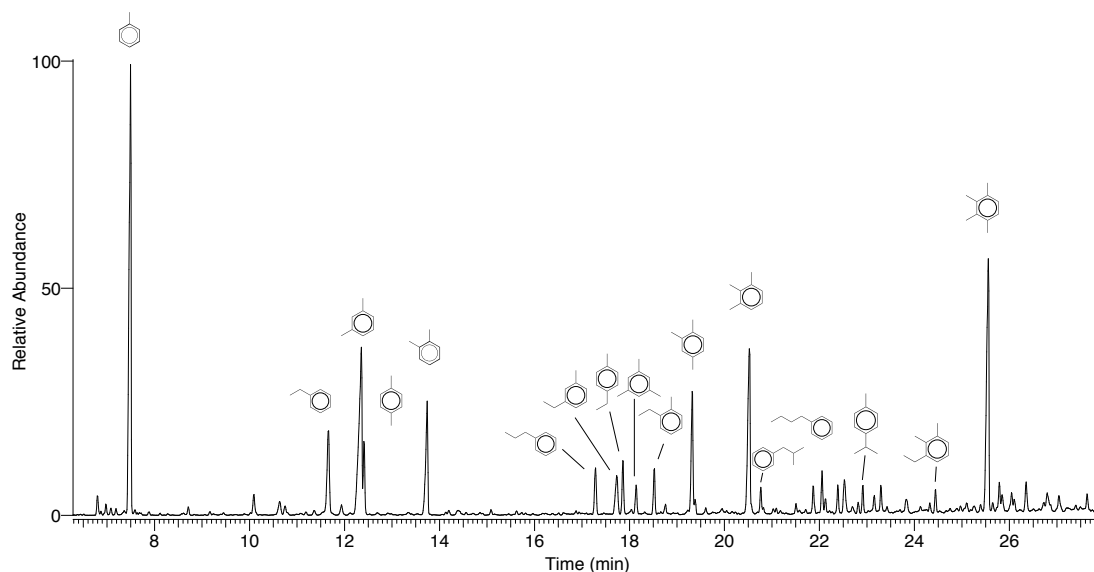


Figure 4.5.- Summed mass chromatogram of m/z 91 + 105 + 119 + 133, showing the distribution of alkylbenzenes in the kerogens of Cariaco basin.

The identified distributions of alkylbenzenes are similar to previously reported for kerogen pyrolysates of Cariaco Basin (van de Meent *et al.*, 1980; Hoefs *et al.*, 1998; Aycard *et al.*, 2003). These compounds may have two origins: i) *via* a homolytic C-C bond cleavage between the α and β -carbon atoms of the side chain by which the aromatic moieties are linked to the macromolecular structure (Hartgers *et al.*, 1992), ii) *via* cyclization and aromatization of fatty acids and other functionalised lipids during pyrolysis (Saiz-Jimenez, 1995).

The 1,2,3,4-tetramethylbenzene (TMB) figures among the main alkylbenzenes. This alkylated benzene is often considered to be originating from macromolecular bound aromatic carotenoids and in particular isorenieratene-derived products. However, no traces of such compounds have been reported in Cariaco Basin. Hoefs *et al.* (1995) suggested that marine algae is another likely precursor of TMB in the sediments of Indian Ocean. A similar origin may be suggested in the present study, given the good correlation of TMB

and prist-1-ene observed. According to Hoef *et al.* (1995) this correlation suggests that these compounds share the same algal precursor.

- Nitrogen containing compounds

The Figure 4.6 shows the distribution of alkylpyrroles in the kerogen pyrolysates. This distribution is similar for all samples and is dominated by C₁- to C₅- isomers. The main products are 3-methylpyrrole; 2,3dimethylpyrrole; 2,3,5 trimethylpyrrole; 3-ethyl-4-methylpyrrole and 4-ethyl-2,3,5-trimethylpyrrole.

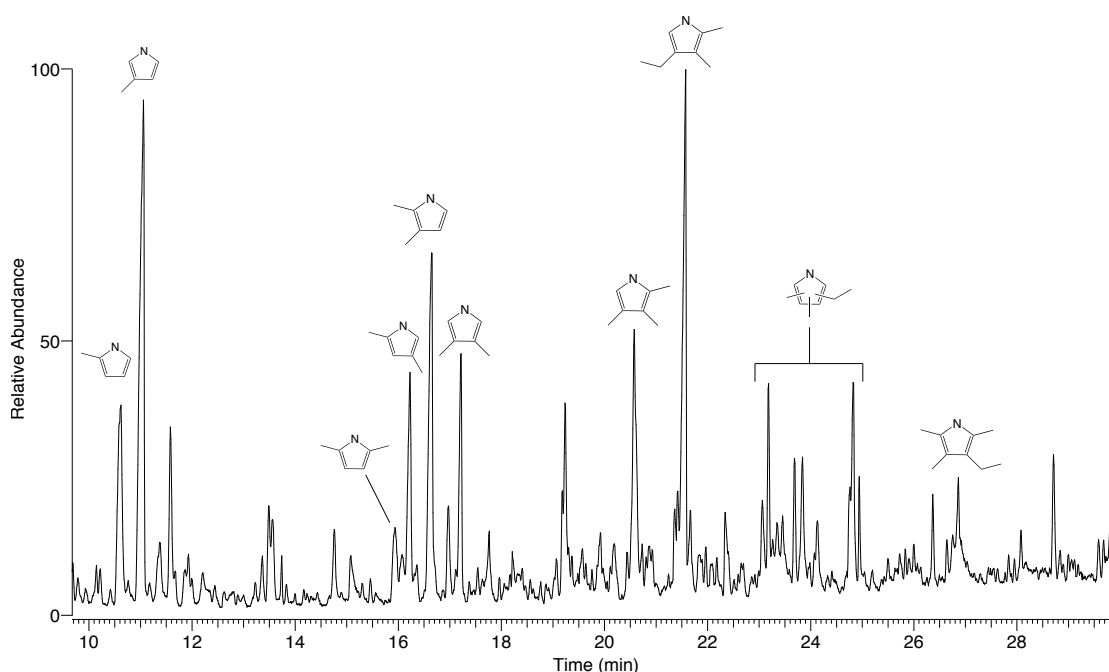


Figure 4.6.- Summed mass chromatogram m/z 81 + 95 + 109 + 123 + 137, showing the distribution of alkylpyrroles in the kerogens of Cariaco basin.

A similar distribution of alkylpyrroles in flash pyrolysis of kerogens, was reported from sulfur-rich sediments from Miocene Monterrey Formation (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992), and the sediments from the Messinian evaporitic sequence of Vena del Gesso (Gelin *et al.*, 1996). The distribution pattern is attributed to the presence of macromolecular-bound tetrapyrrole pigments derived from chlorophylls and bilirubin from algae (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992). Evidence of sulfur bound porphyrins have been reported in various sulfur rich sediments (Schaeffer *et al.*, 1993; Gelin *et al.*, 1996). A contribution of

sulfur bound porphyrins is therefore inferred in the present case.

C₀ to C₃ indoles are also present in minor amounts. Indoles may be a pyrolysis products of tryptophan units present in kerogen (Tsuge and Matsubara, 1985). During the acid attack a large part of the aminoacids present in the analyzed sediments of Cariaco have been hydrolyzed. Thus, the aminoacids present in kerogen must be bound to the macromolecular matrix. The reaction of sugars and amino acids to form melanoidins through degradation-recondensation process is known to be responsible for the formation of numerous kerogens (Vandenbroucke and Largeau, 2007). It is therefore likely that indole moieties result from this process. The minor amounts of these compounds may reflect a minor rôle of the degradation-recondensation in the formation of the kerogens of Cariaco Basin.

- Oxygenated compounds

The selection of ion m/z 107 + 121 + 122 + 136 shows the distribution of C₁- to C₃-alkylphenols (Fig. 4.7). The main peak corresponding to a co-elution between the 3- and 4-methylphenol, partially separated in some samples. 2-methylphenol and 2,4-dimethylphenol are also major products. The distribution of C₁-C₃ alkylated phenols in the kerogen pyrolysates represent a small fraction of the total pyrolysis yield (1-2 %). The distribution observed in figure 4.8 is more or less identical among the studied pyrolysates.

The phenolic products are commonly present in flash pyrolysis of lignins and lignin derived products (Saiz-Jimenez and de Leeuw, 1986b) in which case they are dominated by methoxyalkylphenol (Philp *et al.*, 1982; Saiz-Jimenez and de Leeuw, 1986b). However, no methoxyphenol homologs were found in the pyrolysates or in the THM-GC/MS yield (see below).

The origin of alkyl phenols in kerogen pyrolysate has also been ascribed to proteins (tyrosine derivate; Tsuge and Matsubara, 1985; van Heemst *et al.*, 1999). The phenolic distribution in the pyrolyses of the kerogens of Cariaco Basin, show similar distribution as alkyl phenols from marine green microalgae (Gelin *et al.*, 1997). The distribution is also similar to that of phenols in the pyrolysates of various marine kerogens, particles and macroalgae (van Heemst *et al.*, 1999 and references within). According to these authors, this distribution likely reflects a contribution of altered proteinaceous material.

Also the macroalgae may produce a similar phenolic distribution (van Heemst *et al.*,

1996). From these observations, it appears that the alkylphenols found in the present study, present a likely autochthonous origin.

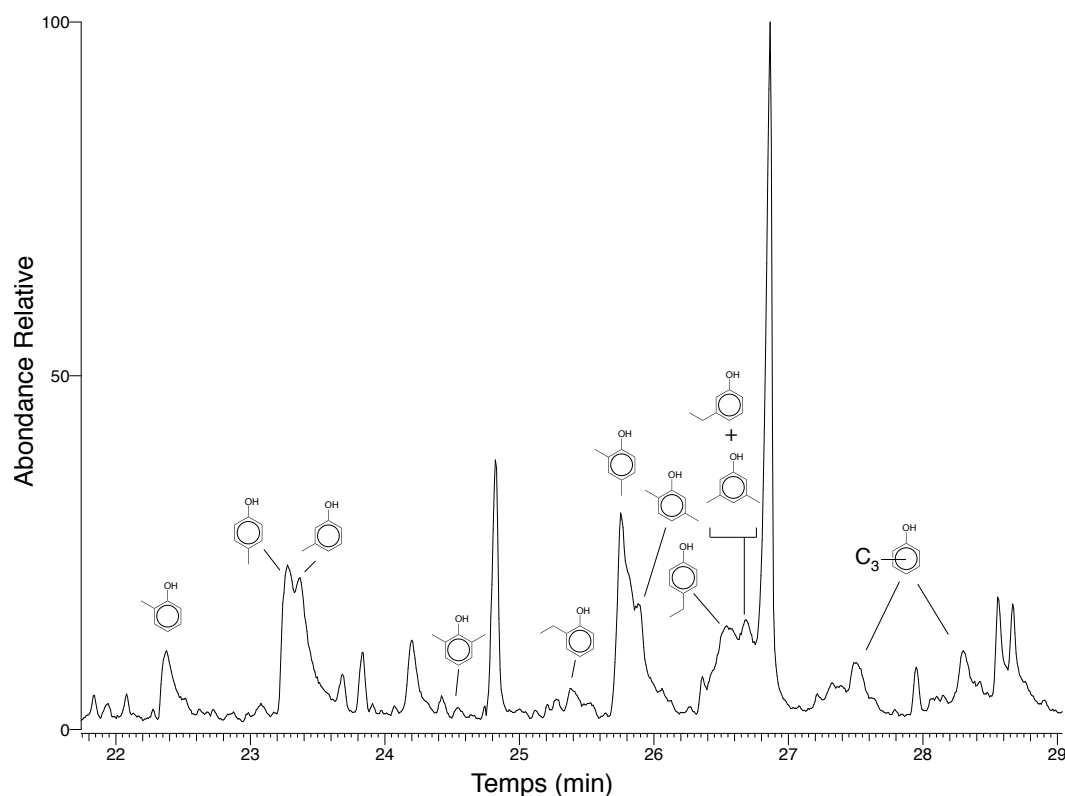


Figure 4.7.- Summed mass chromatograms m/z 107 + 121 + 122 + 136, showing the distribution of alkylphenols in the Kerogens of Cariaco Basin.

The Figure 4.8 shows the distribution of the alkan-2-ones in the pyrolysates. They comprise series extending over C_7 to C_{27} with a very slight odd over even predominance presenting a maximum in the lower carbon number range. In addition to these linear ketones, the pyrolysate also showed a C_{18} isoprenoid ketone, the 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone. A similar distribution of *n*-alkan-2-ones has been previously reported from kerogens pyrolysates of the turbidites of Madeira Abyssal plain (Hoefs *et al.*, 1998) and algaenan composed kerogens (Gelin *et al.*, 1994). These compounds are considered to be originating from homolytic cleavage of ether bonds upon pyrolysis (Largeau *et al.*, 1986; Gelin *et al.*, 1993).

Flash pyrolysis of kerogen samples methylated using TMAH, showed saturated C_8 -

C_{28} fatty acids methyl esters (FAME) (Fig. 4.9), after selective ion detection (m/z 74). These lipidic compounds present even over odd predominance with a maximum at C_{16} , indicating autochthonous input of organic material consistent with the n -alkane distribution. A slight contribution from terrestrial lipids is also indicated by the long chain FAME with maxima in C_{22} - C_{24}

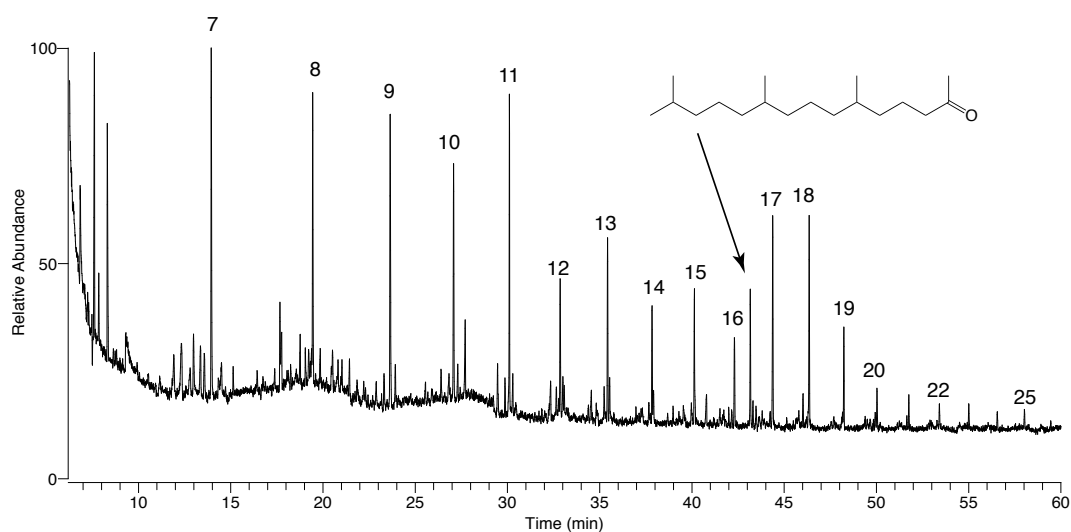


Figure 4.8.- Mass chromatogram of m/z 58, showing the distribution of n -alkan-2-ones in the kerogens of Cariaco basin.

During conventional pyrolysis, the fatty acids undergo decarboxylation and cyclization, generating n -alkanes and alkylbenzenes (Saiz-Jimenez, 1995). Therefore, the use of TMAH methylation results in a protection of carboxyl groups liberating them as methyl esters.

Fatty acids are ubiquitous compounds that fulfill a great variety of biochemical roles. Palmitic acid (C_{16}) figures as the most commonly observed fatty acid (Volkman *et al.*, 1998). Hence, this only biological marker does not bring sufficient information about the source organisms. Nevertheless, the unimodal distribution here observed, showing an even carbon number predominance and a maximum at C_{16} , has been widely used as indicator of microalgae-derived OM (Tissot and Welte, 1984; Wakeham and Lee, 1989; del Río *et al.*, 1995; Kralert *et al.*, 1995; González-Vila *et al.*, 2001). A notable contribution from long chain ($> C_{20}$) fatty acids is also observed, however the short to long chain length ratio ($\sum C_{8-18} / \sum C_{20-32}$) with values between 1,26 and 2,01 (table not shown) reflects an

autochthonous origin.

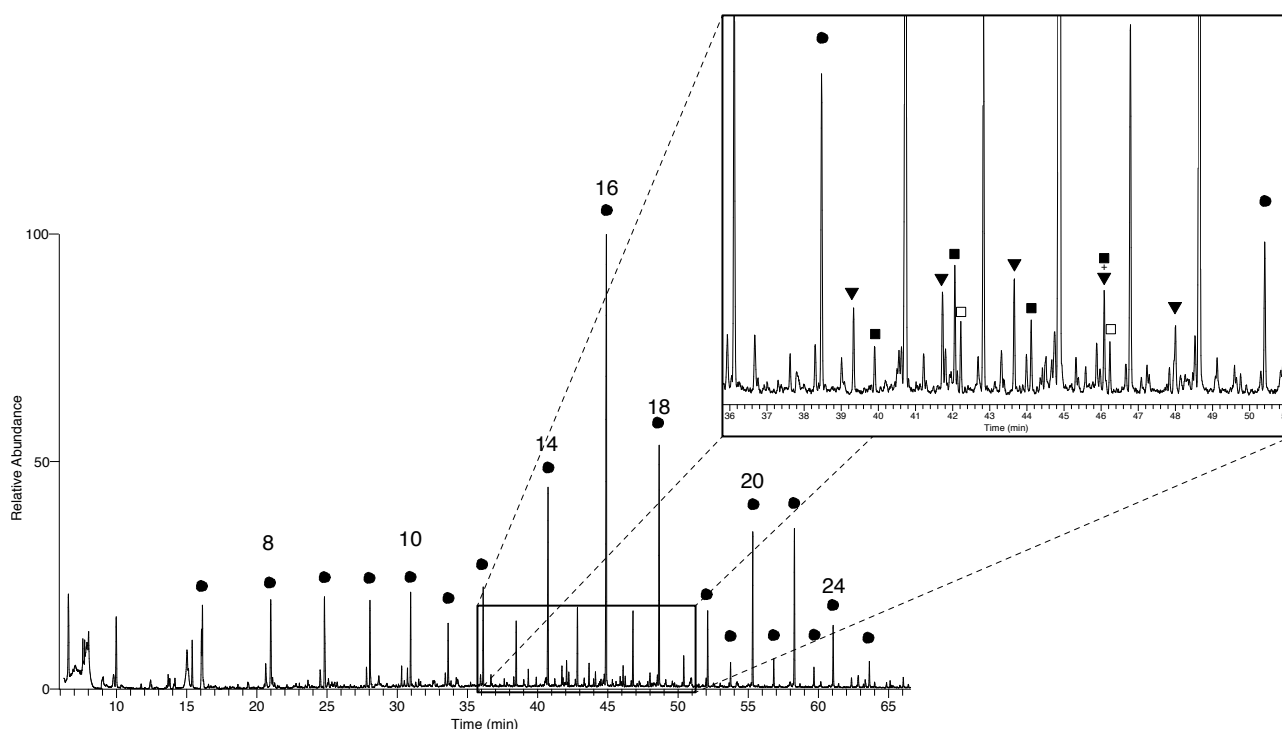


Figure 4.9.- Mass chromatogram m/z 74 of sample MDI-04 treated with TMAH, showing the distribution of fatty acids in the kerogens analysed. Solid circles = linear fatty acids. Solid triangles = isoprenoid fatty acids. Solid squares = iso-fatty acids. Open squares = anteiso fatty acids

- Organic sulfur compounds (OSC's)

Organo-sulfur compounds in marine sediments are originated from interactions of inorganic products of dissimilatory sulfate reduction with functionalized sites of organic molecules (natural sulfurization) during early diagenesis (Sinninghe and de Leeuw, 1990). It is well established that pyrolysis of sulfur rich kerogens yields a wide variety of alkylated thiophenes and benzothiophenes as a result of S-C and S-S bonds cleavage (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989). The ion current m/z 97 + 111 + 125 + 139 of the kerogen pyrolysates reports the distribution of alkylthiophenes (Fig. 4.10). The peaks assignment are listed in Table 4. The distribution is dominated by low molecular weight C_1 - to C_5 -alkylated thiophenes. 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene and 2-ethyl-5-methylthiophene figured among the most abundant isomers. Long-chain n -alkylthiophenes ($>C_{20}$) are also present in a relative lesser extent, dominated by the 2-alkyl-5-methylthiophene isomers. Several C_{20} isoprenoid thiophenes were identified: 3-(4,8,12-

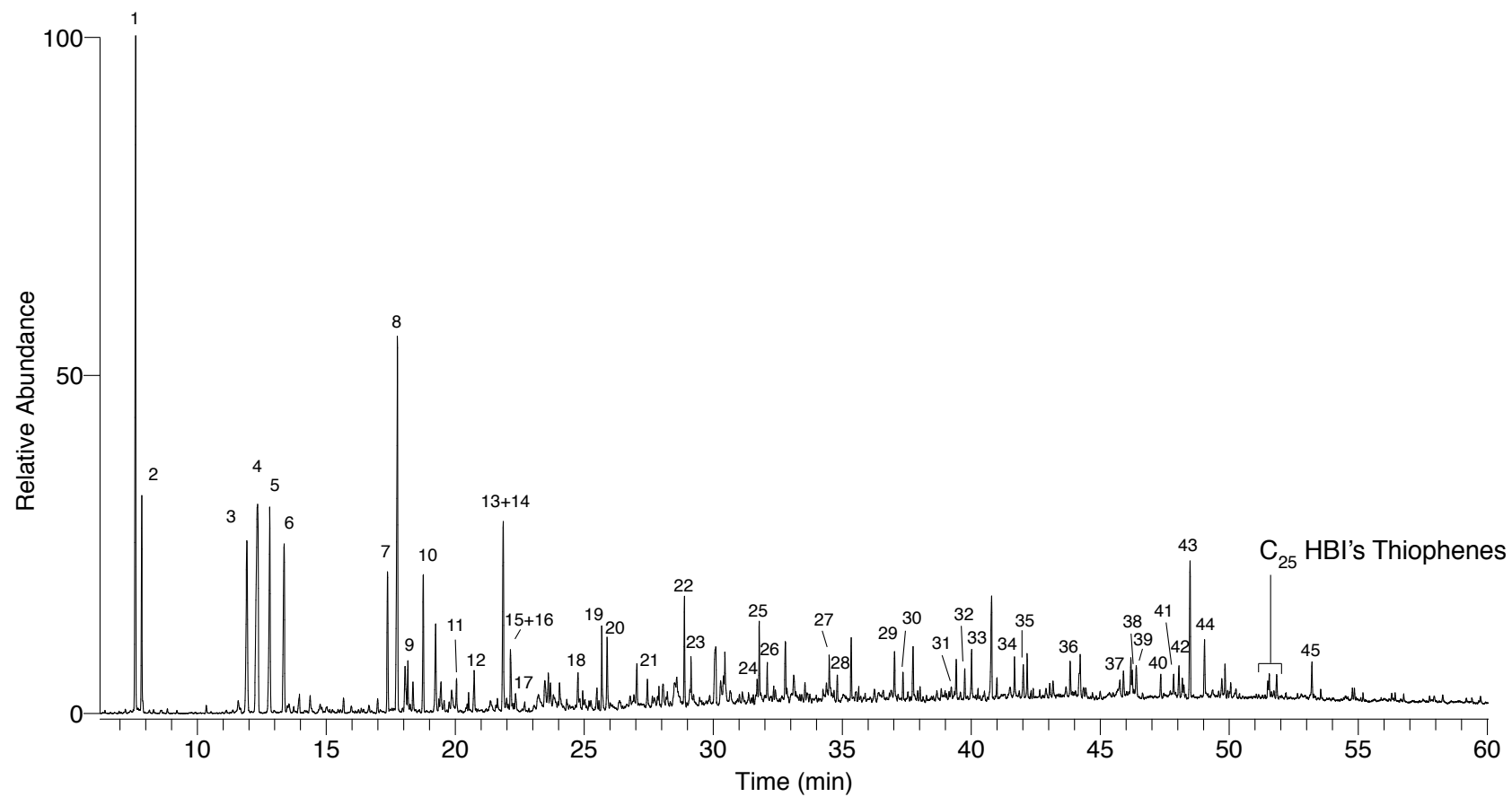


Figure 4.10.- Summed mass chromatograms of $m/s = 97 + 111 + 125$, showing the distribution of alkylthiophenes in the pyrolysate of kerogens sample MD10-4. Peak assignments are shown in table 4.

No	Compound	Ret Time
1	2-Methylthiophene	7.61
2	3-Methylthiophene	7.85
3	2-Ethylthiophene	11.92
4	2.5-Dimethylthiophene	12.34
5	2.4-Dimethylthiophene	12.81
6	2.3-Dimethylthiophene	13.37
7	2-Propylthiophene	17.37
8	2-Ethyl-5-methylthiophene	17.76
9	2-Ethyl-4-methylthiophene	18.36
10	2.3.5-Trimethylthiophene	18.76
11	2.3.4-Trimethylthiophene	20.05
12	2-Methyl-5-vinylthiophene	20.73
13	2-Methyl-5-propylthiophene	21.86
14	2.5-Diethylthiophene	21.89
15	2-Butylthiophene	22.14
16	2-Ethyl-3.5-dimethylthiophene	22.22
17	Ethyl-dimethylthiophene	22.69
18	2-Propyl-3.5-dimethylthiophene	25.18
19	2-Butyl-5-Methylthiophene	25.68
20	2-Pentylthiophene	25.88
21	Isopropylbutylthiophene	27.44
22	2-Pentyl-5-methylthiophene	28.88
23	2-Hexylthiophene	29.14
24	2-Pentyl-3.5-dimethylthiophene	31.37
25	2-Hexyl-5-methylthiophene	31.78
26	2-Heptylthiophene	32.09
27	2-Heptyl-5-methylthiophene	34.49
28	2-Octylthiophene	34.80
29	2-Octyl-5-Methylthiophene	37.02
30	2-Nonylthiophene	37.35
31	2-Octyl-3.5-dimethylthiophene	39.00
32	2-Nonyl-5-methylthiophene	39.41
33	2-Decylthiophene	39.75
34	2-Decyl-5-methylthiophene	41.68
35	2-Undecylthiophene	42.02
36	2-Undecyl-5-methylthiophene	43.83
37	2-Dodecyl-5-methylthiophene	45.90
38	2-Tridecylthiophene	46.24
39	4-Methyl-2-(2.6.10-trimethylundecyl)-thiophene	46.39
40	2-(2.6.10-trimethylundecyl)-thiophene	47.34
41	2-Tridecyl-5-methylthiophene	47.85
42	2.3-Dimethyl-5-(2.6.10-trimethylundecyl)-thiophene	47.99
43	3-methyl-2-(3.7.11-trimethyldodecyl)-thiophène	48.48
44	3-(4.8.12-trimethyltridecylthiophene)	49.04
45-46-47	C25 HBI's Thiophenes	51-52
48	2-Hexadecyl-5-methylthiophene	53.20

Tableau 4.1.- Organo sulfur compounds identified by selective ion extraction of m/z 97 + 111 + 125 + 139 of kerogens of Cariaco bassin.

trimethyl-tridecyl)thiophene is the most abundant homolog. A similar distribution was observed in several low maturity sulfur rich kerogens (van Kaam-Peters *et al.*, 1998; Riboulleau *et al.*, 2000). These authors ascribed the presence of short-chain alkylthiophenes to the natural sulfurization of sugars. Carbohydrates are one of major constituents in the biomass, and contrary to the general belief that they are preferentially degraded, it was demonstrated that they might escape from degradation through natural sulfurization during early diagenesis. Laboratory experiments also support sulfurization of carbohydrates (Kok *et al.*, 2000 ; van Dongen *et al.* 2006), showing a similar distribution of alkylthiophenes after reactions with elemental sulfur.

Isoprenoid thiophenes, among which we find the 3-methyl-2-(3-7-11-trimethyldodecyl)-thiophene, are present in a significant proportion in all kerogens here studied. These compounds are presumed to be originating from the incorporation of sulfur into chlorophyll-derived phytol, or archaeobacterial phytanes or their diagenetic products (Brassel *et al.* 1986). For phytol sulfurization, a previous step of photo-oxidation may take place forming the corresponding aldehyde under oxic conditions (Amrani, 2004). This later will react with polysulfides, under anoxic reducing conditions, to form sulfur-cross-linked polymers that will undergo to thiophenes during pyrolysis (Amrani, 2004). The same process can take place with several families of lipids (e.g. Allyl alcohols, allyl esters, unsaturated fatty acids; Amrani, 2004; Rontani *et al.*, 2001).

4.2.4.4. OM deposition conditions

In order to follow the diagenetic evolution of the OM in the Cariaco Basin, the choice of the analyzed samples have been made on the basis of similar anoxic sulfidic depositional conditions. Nevertheless, the oceanographic conditions during glacials are relatively different to those of interglacials, so that the first assumption must be verified.

Cariaco Basin has remained continuously euxinic for the last 14.5 ky and has presented fluctuations from oxic to anoxic conditions for the last 580-ky (Peterson *et al.*, 2000; Yarincik *et al.*, 2000). The oxygenation watermass within the basin has presented fluctuations influenced by climate trough time. Globally the water column is well oxygenated during cold periods (last glacial maximum, cold stadials within the glaciations) while during warm periods (interglacials, warm interstadials) the basin has presented anoxic sulfidic conditions (Peterson *et al.* 2000; Yarincik *et al.*, 2000). Anoxic periods are characterized by a dark-colored sediment presenting milimetric lamination.

By contrast, the oxic conditions are characterized by yellowish brown and bluish gray silty clays. The record of anoxic and oxic depositional conditions is visible on the basis of L* brightness (Fig. 2.1b).

Trace elements data permitted to evaluate the redox conditions under which the selected samples have been deposited. The molybdenum and uranium are commonly used as redox indicators since they are particularly enriched under anoxic to euxinic organic-rich conditions (Tribovillard *et al.*, 2006; Dean, 2007). Nevertheless the good correlation of Mo with TOC (Fig. 4.1), suggests that Mo is probably associated with the organic fraction (Lyons and Severmann, 2006). Mo is in fact susceptible to be scavenged as a result of the creation of micro-environments where sulfate-reducing bacteria reworks the particulate OM producing a local enrichment of sulfides (Tribovillard *et al.*, 2008).

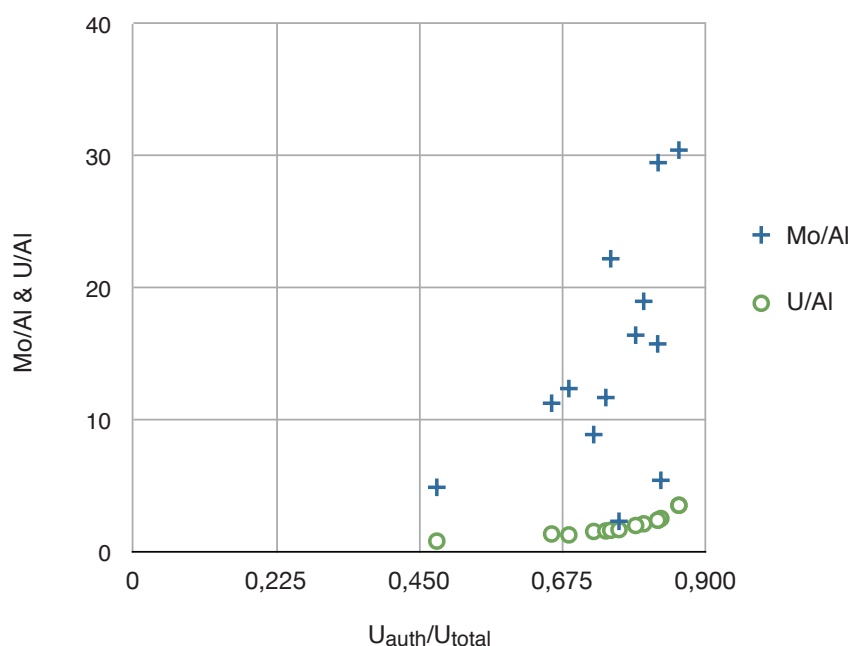


Figure 4.11.- Cross diagram showing the U and Mo enrichment in the sediments samples analyzed of Cariaco basin. The Mo enrichment increases exponentially with the proportion of authigenic U within the total U stock (authigenic + detrital). The authigenic U content was calculated from the relation by Jones and Manning (1994): $U_{auth} = U_{total} - Th/3$. The concentrations are from sediment analysis.

The analyzed samples reflect a rather higher content of U and Mo than the « Average Shales» (Algeo and Tribovillard, 2009 and references within), indicating strong reducing conditions in the sediments. The Mo/Al ratio plotted versus the authigenic U content to total U content (U_{auth}/U_{total}), permitted to assess the enrichment of Mo relative to other

redox proxies (Fig. 4.11). The exponential enrichment of Mo relative to U points to euxinic conditions. Though both U and Mo enrichment may be related to the presence of OM, anoxic non-sulfidic conditions lead to similar U and Mo enrichments. The exponential enrichment in Mo here observed indicates sulfidic conditions (Tribovillard *et al.*, 2008)

The use of the enrichment factor (EF) proposed by Algeo et Tribovillard (2009) permitted to go further. Most of the samples are characterized by a strong enrichment of Mo relative to U (ligne 10x SW, Fig. 4.12) traducing euxinic conditions within the water column. However three samples present different behavior: 1002D123 and 1002D152 are closer to the dashed line 1xSW, reflecting a minor enrichment in Mo relative to U, reflecting less extensive reducing conditions in the water column. Sample 1002D181 shows high Mo_{EF} and low U_{EF} , which could reflect anoxic depositional conditions followed by postdepositional oxidation and U removal, which is consistent with the sediment texture and color.

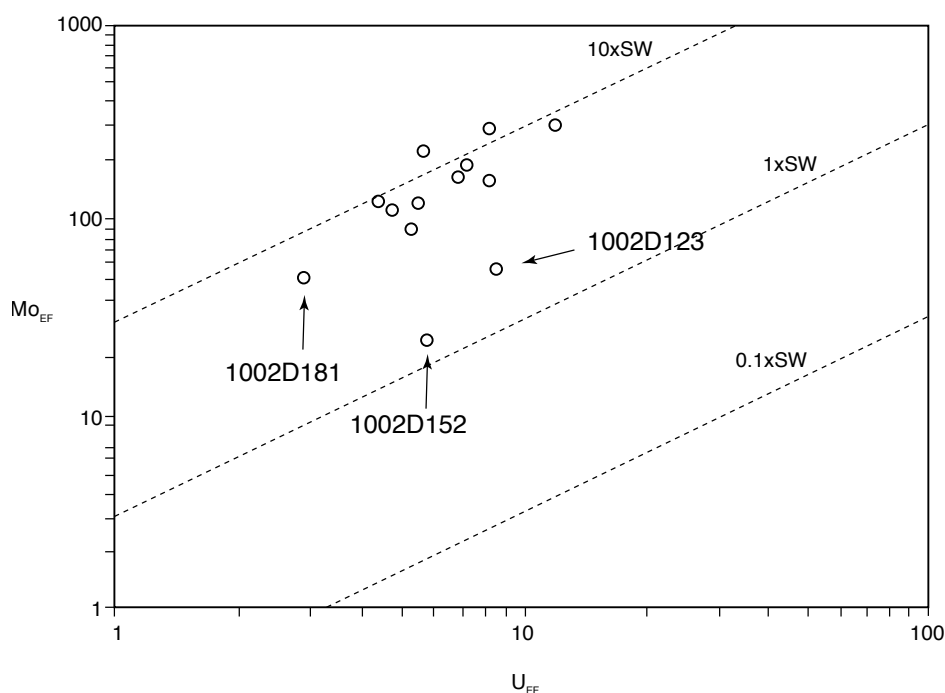


Figure 4.12.- Mo_{EF} versus U_{EF} for sediments samples analyzed from Cariaco bassin. dotted lines show Mo/U molar ratios equal to the seawater value (1xSW) and to fractions thereof (0.3xSW, 0.1xSW).

From these observations, the climatic cycles have certainly played an important role on the depositional conditions of the OM in the Cariaco basin, in particular on the reducing conditions prone to OM sulfurization. Such observation allows us to explain why the sulfurized compounds do not present an increasing trend along the time/depth interval (see discussion below), instead the sulfurisation process seems to respond to changes in climatic cycle and quality of the organic matter.

4.2.4.5. Role of degradation

The positive correlation between the HI and TOC values indicates that OM aliphaticity changes as a function of organic matter enrichment (Fig. 4.1). In the case of Cariaco Basin where the OM is mostly of marine autochthonous origin (Goñi *et al.*, 2003; Werne and Hollander, 2004), variations in HI should reflect OM degradation (Espitalie, *et al.*, 1985c). Consistently, low HI values are observed in samples 1002D123 and 1002D152 compared to Holocene and Eemian samples. From their U and Mo content, these glacial samples were deposited under conditions less reducing than interglacial samples, possibly leading to enhanced degradation of the OM. Similarly, the low HI value in the YD sample reflects a more active degradation compared to BA and Holocene. The N/C ratio shows values between fresh marine OM ($C/N < 7$) and terrestrial organic matter ($C/N > 30$). Those values may reflect a mixture of autochthonous and allochthonous OM. However the C/N value increases with the preferential degradation of proteins and amino acids. The C/N values are consistent with the moderate IH values indicating a partially degraded OM.

Though the two interglacials present similar sulfidic depositional conditions, the HI and H/C values are lower in the Eemian than in the Holocene. This feature could reflect different sources of the OM during the two interglacials. However, there is a possibility that the two interglacials present similar organic sources, in that case, the low HI and H/C values could reflect that OM is being degraded in the sediment.

4.2.4.6. Mechanisms for OM accumulation

The values of C/N observed in this study are globally lower than the values observed by Aycard *et al.* (2003). We also noted the absence of bands at 1670 cm^{-1} corresponding to amide linkages of proteins from the FTIR spectra, suggesting a low contribution of proteinaceous or other nitrogenous material to the kerogens consistent with the C/

N ratio. It also proves the low contribution of melanoidins, and confirms that the sequential acid attack employed in this study has reduced the formation of artifactual melanoidins in the kerogens of Cariaco Basin. Consistently the alkylpyrroles released during pyrolysis reflect a distribution associated with tetrapyrrole pigments (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992), rather than proteinaceous melanoidin-like materials (Tsuge and Matsubara, 1985). Accordingly, the alkylphenols in kerogen pyrolysates show a rather low abundance. In addition, according to van Heemst (1999), the distribution of these moieties is that of hydrolyzed proteins and not fresh ones, which is consistent with the sequential hydrolyses employed during kerogen isolation.

The presence of alkane/alk-1-ene doublets in kerogen pyrolysates is classically associated with the presence of highly aliphatic moieties such as algaenan and cutans selectively preserved in the macromolecular matrix. Nonetheless, the pyrograms of algaenans are dominated by these doublets, which is not the case of the pyrolysates of the kerogens analyzed. In addition the moderate aliphaticity of this kerogens inferred from the H/C ratio reflects only a minor contribution of these substances. Furthermore the morphological features of the source organisms normally observed in kerogens containing algaenans, only occur in low amount.

By contrast, the alkane/alk-1-ene doublets may be derived from the cleavage of sulfur bounds by which alkenes are bound to the macromolecular matrix. Indeed, alkane/alk-1-ene doublets can represent significant proportions of the pyrolysates of S-rich kerogens (Richnow *et al.*, 1992; 1993).

The high content in organic sulfur in the kerogens of Cariaco basin attest for an important role of natural sulfurisation. The S_{org}/C ratio ranging from 0,037 to 0,057 indicates that the kerogens of the sequence belong to Type II-S, as defined by Orr (1986) ($S_{org}/C > 0,04$). High amount of alkylthiophenes released from pyrolysis of kerogens reflects organic matter sulfurisation (Sinninghe Damsté, Kohnen, *et al.*, 1998; Sinninghe Damsté, Kok, *et al.*, 1998). The short chain alkylthiophenes have been reported in a large number of immature sulfur rich kerogens reflecting the contribution of sulfurized carbohydrates via polysulfide links (Sinninghe Damsté, Kok, *et al.*, 1998; Riboulleau *et al.*, 2000; van Dongen *et al.*, 2006). The distribution of alkylthiophenes observed in the kerogens analyzed, shows a similar distribution to the kerogens isolated from Kimmeridge Clay Formation (United

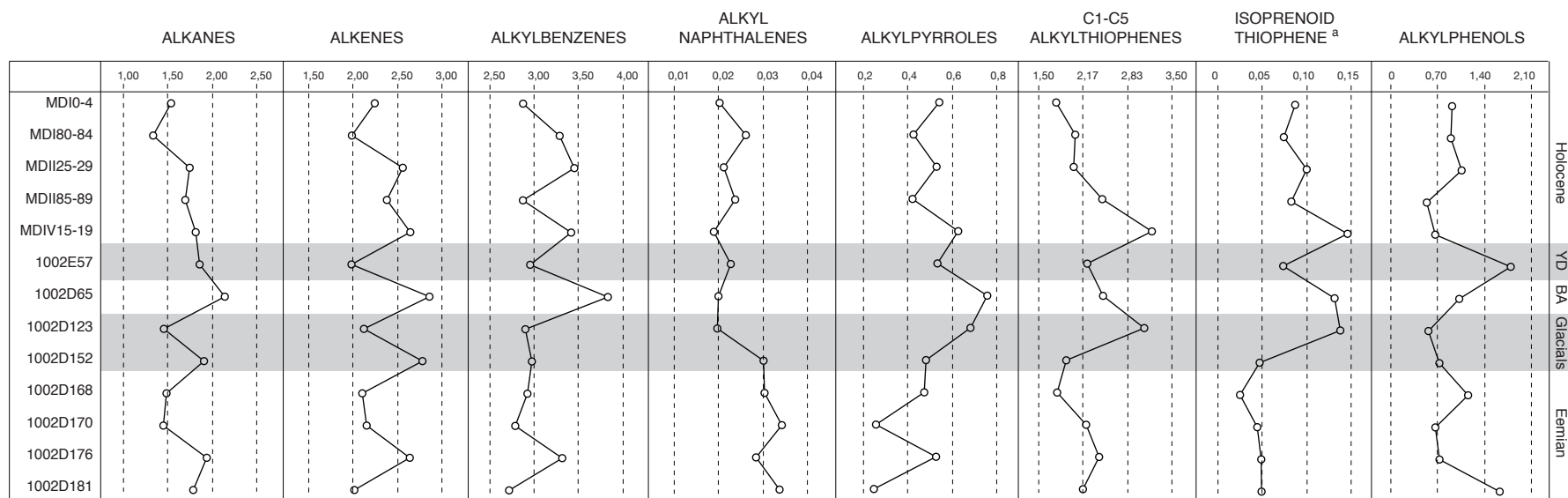


Figure 4.13.- Distribution of the relative concentrations of pyrolysis products with depth along the interval studied. Relative concentrations are calculated by dividing the abundance of each compound over the toluene abundance. Alkanes = $\sum C8-C25$. Alkenes = $\sum C8-C25$. Alkyl naphthalenes = $\sum C1-C2$. Alkylpyrroles = $\sum C1-C4$. Alkylthiophenes = $\sum C1-C5$. Isoprenoid thiophene = 3-(4,8,12-trimethyl-tridecyl)thiophene. Alkylphenols = $\sum C1-C2$

Kingdom) (van Dongen *et al.*, 2006) and Holocene sediments from the Black Sea (Kok *et al.*, 2000). On that account, the short-chain alkylthiophenes here observed indicate sulfurisation of carbohydrates. Furthermore, the sulfurisation of lipids also contribute to the formation of the kerogens analyzed. The latter on the basis of isoprenoid thiophenes and sulfurized HBI's observed.

4.2.4.7. Following OM sulfurization in time

Even if the conditions along the sequence studied have changed, the overall features of the thirteen kerogens analyzed indicate that natural sulfurization process have played a major role in the preservation of OM in Cariaco Basin. Nevertheless, the intensity of the process seems to change along the sequence studied, as reflected by the variations in the relative concentration of sulfur compounds.

The Sorg/C ratio, represents a measure of the incorporation of inorganic sulfur into OM during diagenesis. The downward increase of this ratio in Holocene sediments, is consistent with the marked increase of the relative concentration of C1-C5 alkylated thiophenes and isoprenoid thiophenes on the same interval (Fig. 4.13). Carbohydrates represent up to 40% of the total OM in marine primary producers and lipids account only for 5% (Romankevich, 1978). This implies that the contribution of sulfurized carbohydrates might represent up to 8 times the contribution of sulfurized lipids (van Dongen *et al.*, 2006). Consistently, although carbohydrates are more rapidly degraded than lipids, the Sorg/C ratio may mainly reflect the contribution of sulfurized carbohydrates. Previous studies have shown that carbohydrates may account for up to 90 % of the total organic carbon in kerogen (van Dongen *et al.*, 2006). According to these authors, carbohydrate preservation via natural sulfurisation is influenced by the redox conditions in the water column (Fig. 4.14). In Cariaco Basin, the sediments and bottom waters have remained anoxic/euxinic for about 14.6 ky(b conditions in Figure 4.14). Nevertheless, eventual intrusions of oxygenated waters coming from the Caribbean Sea could have partially ventilated the water column during this period, as a response to climate strain (Astor *et al.*, 2003). Also, fluctuation in primary producers (quality of the OM) could have influenced the extent of the sulfurization of carbohydrates (Peterson, *et al.*, 2000; Werne *et al.*, 2000).

On the basis of Sorg/C ratio, C1-C5 alkylthiophenes and isoprenoid thiophenes (Fig. 4.13), the Holocene is characterized by the downward increasing incorporation of inorganic sulfur into OM. This trend might be related to two processes. The first is related

with the early diagenetic sulfurisation, governed by primary productivity and water column oxygenation. The upward decreasing trend would therefore testify for a decrease in productivity and less reducing conditions since the beginning of the Holocene. Alternatively, this downward increase can be related with diagenetic sulfurization of OM within the sediment. Werne *et al.* (2004) observed that sulfide concentration of porewater shows a decrease during the same time and depth interval. These observations give arguments to support that the sulfurization of carbohydrates is a continuous process taking place in the water column but also in sediment.

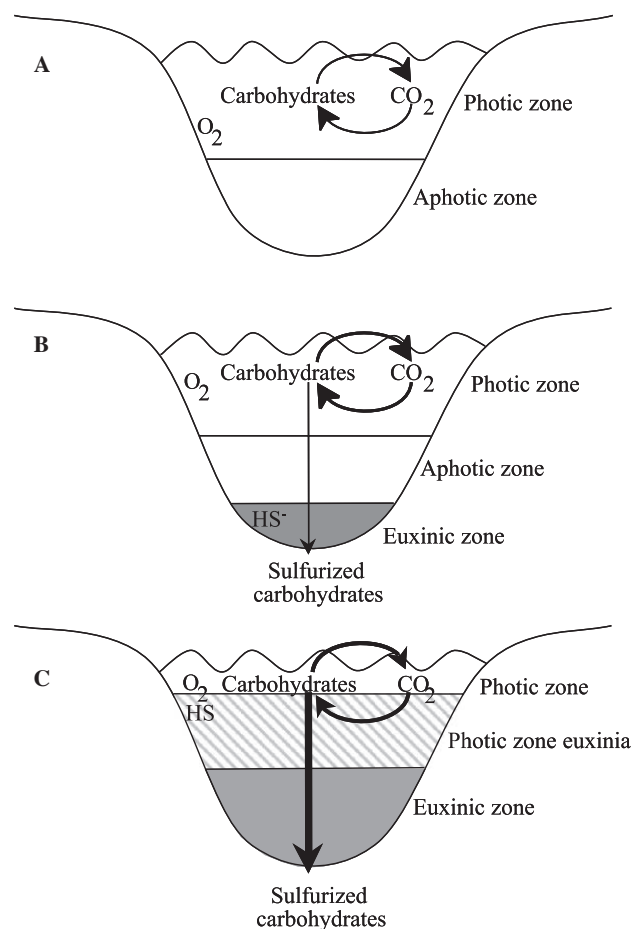


Figure 4.14.- Influence of anoxic depositional conditions on preservation of carbohydrates after van Dongen *et al.* 2006. (a) Oxic conditions in water column and oxic pore waters in surface sediment; no sulfurization of carbohydrates. (b) Euxinic conditions in bottom waters; increased preservation of carbohydrate through sulfurization. (c) Photic zone euxinia; relatively great preservation of carbohydrate through sulfurization.

The Sorg/C ratio shows a decrease during YD period. This process may be related with changes in primary producers during this period. This change has been previously

128

observed on the basis of biomarkers (Werne *et al.*, 2000) and bulk features (Riboulleau *et al.*, 2011), probably influencing the sulfurisation process. Nevertheless another process may also influence the extent of sulfurisation during this period. The unsaturation index (USI; Fig. 4.15) shows a marked increase during YD. Hoefs *et al.* (1998) observed an increase in USI related with postdepositional oxidation in Madeira abyssal plain turbidites. The increase in the USI index of the kerogen from the YD might thus indicate OM oxidation. Though the decrease of the TOC values in the YD can be mostly related to dilution by opal (Riboulleau *et al.*, 2011), a certain OM oxydation is consistent with the decrease observed in HI values during this period.

The organic sulfur content in sample 1002D123 from the interstadial interval corresponding to the Heinrich event 12 is relatively high. By contrast, sample 1002D152 present a lower content in S_{org} . Less extensive euxinic conditions inferred from Mo and U values during deposition of the later sample, but similar Fe input (figure 4.12) may have favored the production of pyrite from free sulfur rather than reaction with OM.

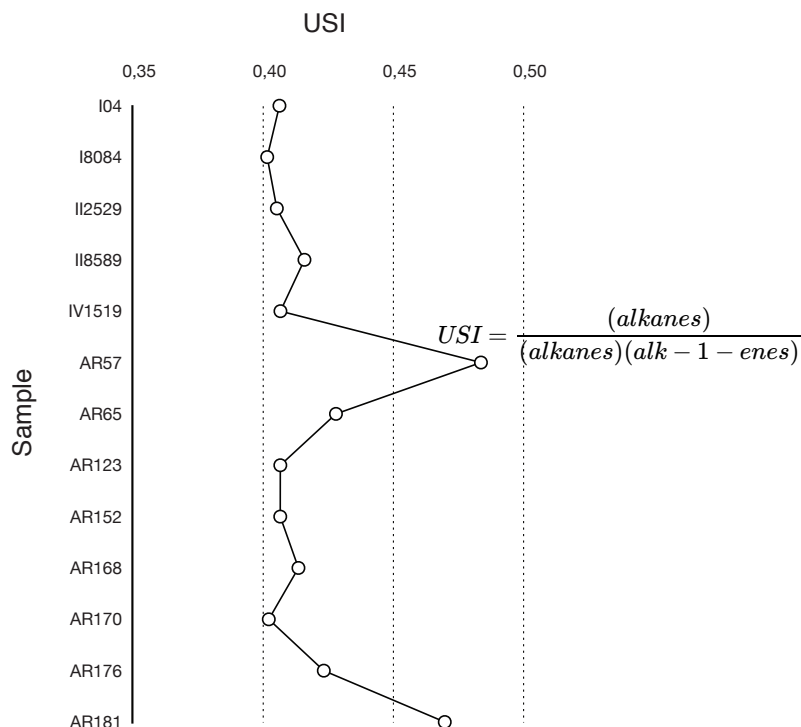


Figure 4.15.- Distribution of the unsaturation index (USI) calculated from the relative abundance of n-alkanes and n-alk-1-enes.

During the Eemian, the organic sulfur content in kerogens pyrolysates presents an increasing trend from sample 1002D168 to 1002D181, indicating an organic sulfur enrichment at the base of the sequence. Sample 1002E176 shows a higher proportion of short-chains alkylthiophenes than 1002D168 and 1002D181 indicating a more efficient carbohydrate sulfurisation. The 3-methyl-2-(3,7,11-trimethyldodecyl)-thiophene shows a moderate enrichment compared to short-chain alkylthiophenes.

Sorg/C ratio of kerogens and OSC concentrations in the pyrolysates of Eemian samples are slightly lower than those of Holocene samples. This may reflect that sulfurisation of organic was less efficient than during the Holocene, specially sulfurization of lipids as indicated by the marked lower proportion of isoprenoid thiophenes in Eemian pyrolysates (figure 4.13). The less efficient sulfurization might be explained by an increase in organic matter oxidation as inferred from the USI ratio and the increasing abundance of phenolic compounds. Together with oxidation, an increased OM degradation is observed from the atomic ratios (increase in C/N; decrease in H/C) and Rock Eval index (decrease in HI). This might indicate that organic matter degradation and/or oxidation are competing with the natural sulfurization process, limiting its extent.

In addition to microbial degradation other processes may contribute to the in situ oxidation of organic matter in the sediment. According to Faure *et al.* (2006), the OM oxidation can be catalyzed by the action of clay minerals. On the basis of laboratory experiments supposed to reproduce diagenetic transformations, they observed a progressive disappearance of aliphatic chains along with an increase in alkyl naphthalenes abundance. The increase in the proportion of naphthalene observed during the Eemian, is thus probably related with a mineral catalyzed oxidation, which may explain the weak sulfurization of isoprenoid thiophene observed during this period.

4.3. Conclusions

The kerogens from the euxinic sediments of the Cariaco basin were studied using a combination of pyrolytic and spectroscopic methods. On the basis of pyrolytic products, we are unable to observe differences in the sources of the OM. Nevertheless, consistent with previous works, the macromolecular organic matter registered in the sediments of Cariaco Basin is mostly produced by phytoplanktonic organisms. The spectroscopic analysis permitted us to corroborate the assumption that the melanoidin-like moieties observed by Aycard *et al.* (2006) are in fact an artifactual product generated during sample

treatment. Thus the degradation recondensation process have only a minor role in the formation of the kerogens of Cariaco. Conversely, we observed that the natural sulfurization is an active process during the interval studied, especially the sulfurization of carbohydrates. Nevertheless, this process is not constant. Variations in the conditions of the basing related with the climatic cycle, have direct influence in the extent of the process, because they influence the OM availability and the redox conditions: In some periods (YD, Glacials interstadials, Early Eemian), intrusions of oxygenated waters coming from the Caribbean Sea may have probably affected the carbohydrates sulfurization, inferred from the alkylthiophene relative abundance. In the sediments, the clay catalyzed oxidation may have slowed the sulfurisation process during the Eemian.

Chapitre 5

Caractérisation moléculaire des extraits organiques des sédiments

5.1. Marqueurs biologiques apolaires libres

5.1.1. Hydrocarbures saturés

Les hydrocarbures saturés représentent une famille de composés très utilisés en géochimie organique pétrolière. Les méthodes de chimie naturelle appliquées à des pétroles et des sédiments riches en MO, ont permis la découverte de composés présentant des caractéristiques semblables à des produits biologiques (structures type terpenoïde) mais ayant subi des transformations issues des processus géologiques.

Le grand nombre d'études réalisées sur ce groupe de composés a permis la caractérisation d'une très grande quantité de structures et leur association à des processus biochimiques. De ce fait, ces produits ayant subi des transformations diagénétiques (déshydratation, hydrogénation, isomérisation) peuvent être rattachés à un organisme source, permettant ainsi d'inférer l'environnement de dépôt. En outre, les molécules telles que les hopanes et les stéranes subissent des transformations diagénétiques qui modifient leurs structures, changements qui fournissent de l'information au sujet de la maturité de la MO et les processus de dégradation. Ces informations sont très utiles pour l'exploration pétrolière et pour la reconstruction du climat passé.

Concernant les 9 échantillons du bassin de Cariaco étudiés (cf. § 2.1), les hydrocarbures saturés représentent une très faible fraction de la totalité des composés présents dans les extraits organiques. Ceci est dû au caractère immature de la MO associée aux sédiments de l'intervalle étudié.

5.1.1.1. Les alcanes linéaires (*n*-alcanes)

La distribution des *n*-alcanes varie avec la profondeur passant d'une distribution monomodale pour les échantillons se trouvant en haut de la colonne (MDI80-84, MDIV15-19, 1002E57, 1002D65), à bimodale pour les échantillons se trouvant en bas de la colonne (1002D123, 1002D152, 1002D170, 1002D181), à l'exception de l'échantillon 1002E176 (figure 5.1).

Les échantillons à distribution monomodale présentent une prédominance paire dans la gamme C₁₄ à C₂₄ avec un pic majoritaire en C₁₆. Ce type de distribution est asso-

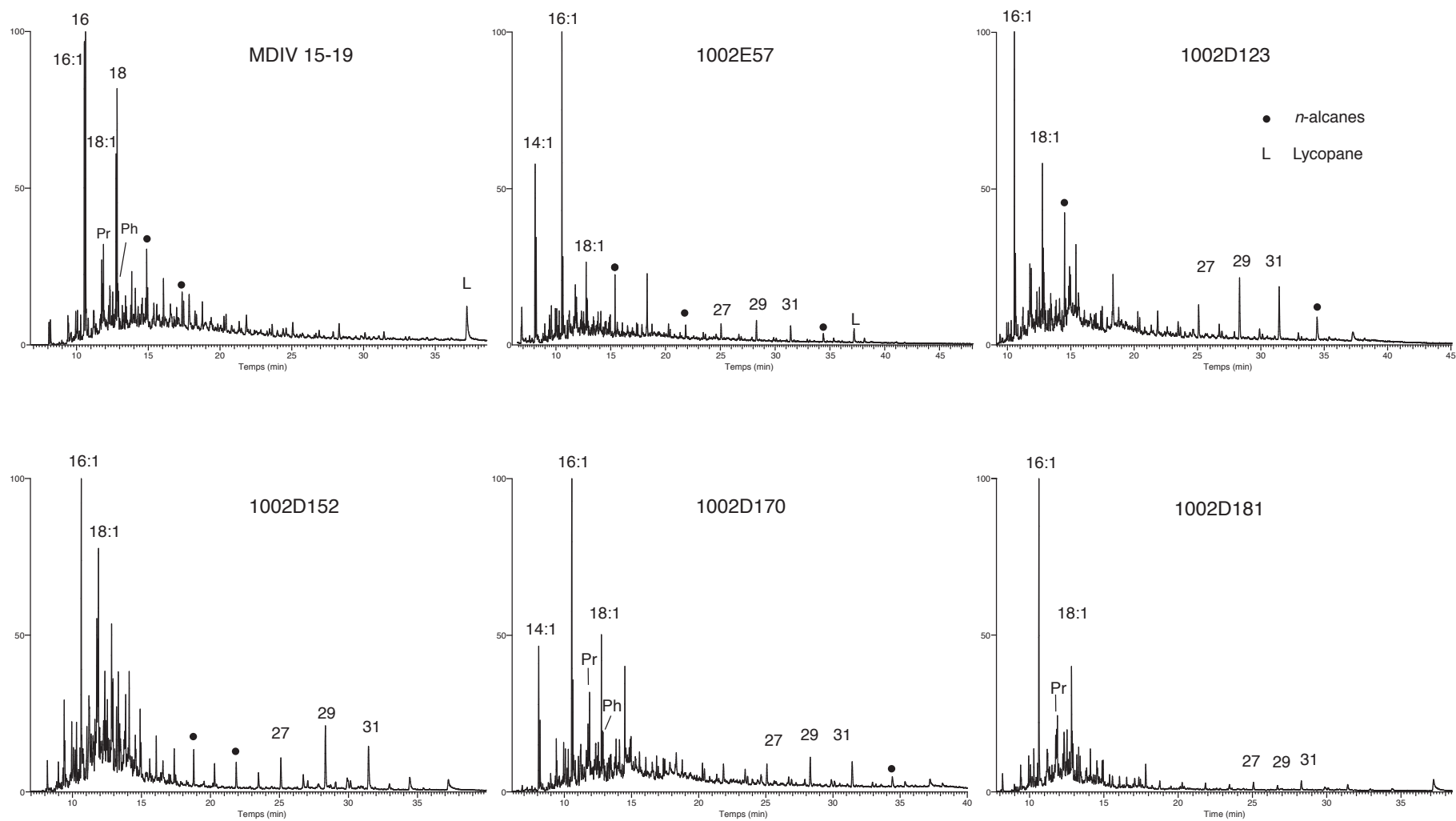


Figure 5.1.- Fragmentogrammes de masse m/z 55+57 montrant la distribution des n-alcane et n-alcene dans les echantillons de Cariaco. Les chiffres sur les pics font réference aux nombre de carbone.

cié à une origine algale et/ou à la présence des cyanobactéries (Cranwell, 1984; Tissot and Welte, 1984; Cranwell *et al.*, 1987). La distribution présentant une prédominance paire suggère, d'après Welte and Waples (1973), un milieu de dépôt très réducteur. Ces auteurs ont proposé que dans des conditions très réductrices, la réduction des acides gras et des alcools provenant des cires est favorisée face à la decarboxylation, résultant en une prédominance paire. Selon Albaigés et Torradas (1974), la prédominance paire serait aussi associée à des milieux hypersalins. Cependant, dans leur travail, Grimalt *et albaigés* en (1987), indiquent que cette distribution de *n*-alkanes (C_{12} à C_{22}) ne provient pas d'une transformation diagénétique d'un précurseur lipidique (qu'elle soit par réduction ou decarboxylation), mais quelle est héritée en tant que telle d'un précurseur biologique se trouvant dans toutes sortes de milieux, autant marins que lacustres. La notion d'un précurseur microbien a été citée ultérieurement dans les sédiments estuariens de Hooghly par Ghosh et collaborateurs (1990; 2001) et dans des sédiments lacustres du Bassin Linxia dans le plateau Tibétain par Wang *et al.* (2010).

Les échantillons à distribution bimodale présentent : une gamme C_{14} - C_{24} à prédominance paire et une entre C_{23} et C_{31} à prédominance impaire, la plus légère étant majoritaire. Les alcanes dans la gamme C_{23} - C_{31} à prédominance impaire sont largement répandus dans les extraits de sédiments présentant un apport détritique important provenant des continents. Ceux-ci sont originaires des cires protectrices des plantes supérieures (Tissot and Welte, 1984). Toutefois, certaines algues comme *Botryococcus braunii* A (milieu lacustre), peuvent produire des *n*-alcènes dans la gamme C_{25} - C_{31} (Metzger *et al.*, 1985; Derenne *et al.*, 1997).

5.1.1.2. Les isoprénoïdes acycliques

Toutes les fractions d'hydrocarbures saturés du bassin de Cariaco présentent les isoprénoïdes phytane et pristane en très faible abondance. Il est généralement accepté que ces composés dérivent dans la plupart des cas de la chaîne latérale phytyle de la chlorophylle-*a*. Cette dernière étant la source la plus abondante de structures isopréniques acycliques dans la biosphère (Tissot and Welte, 1984). Cependant, le pristane peut aussi avoir comme source la chaîne latérale des tocophérols (Goossens *et al.*, 1984), et le phytane provient également de diphytanyl éthers produits par des archées (Chappe *et al.*, 1982).

Les conditions redox de l'environnement de dépôt exercent une influence très importante dans l'abondance relative de ces deux composés. D'après Didyck (1978), la

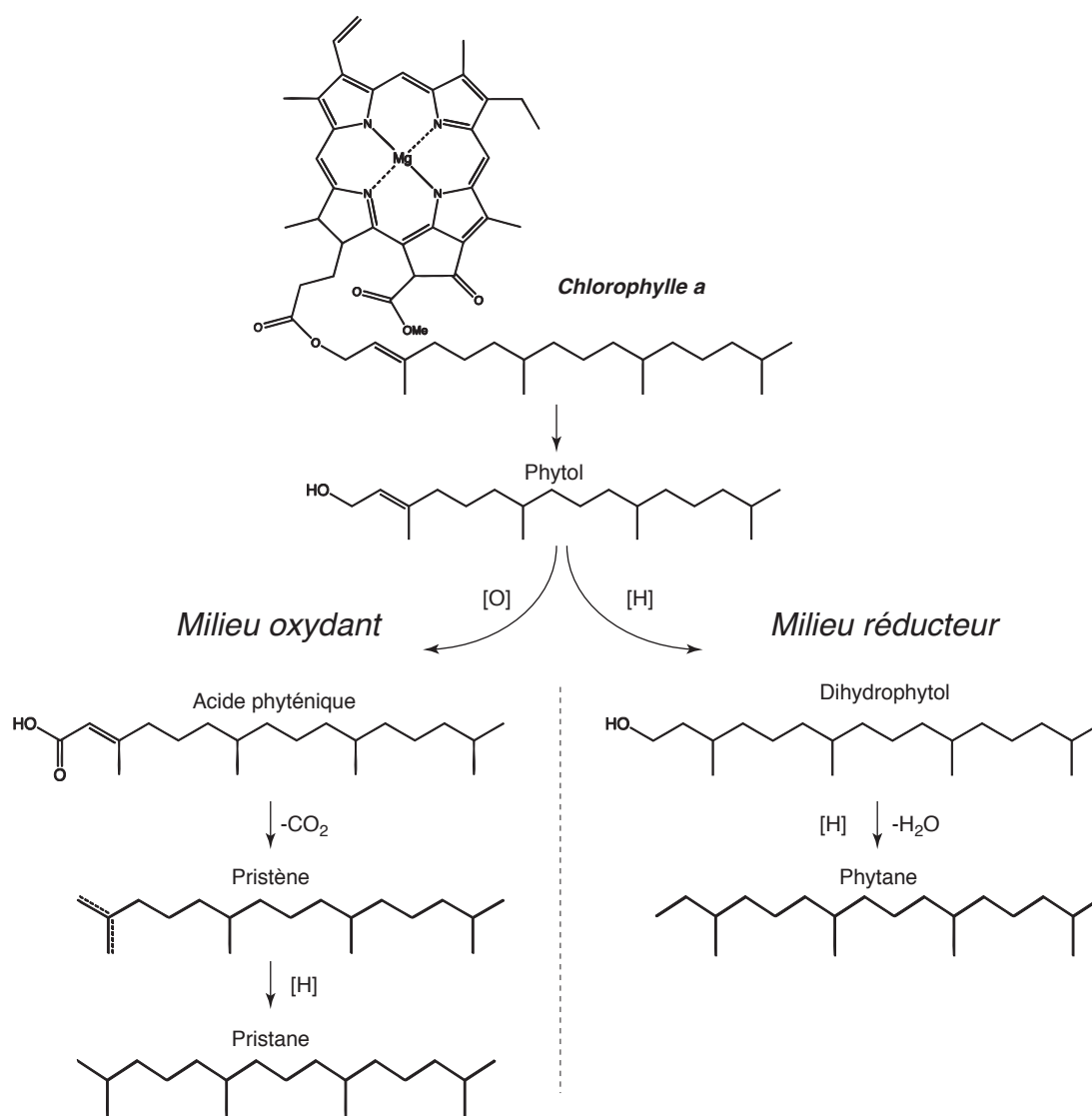


Figure 5.2.- Transformation diagénétique du phytol, d'après Tissot et Welte (1984)

chaîne phytol est oxydé en acide phyténique dans des conditions oxydantes, lequel subira une décarboxylation puis une réduction donnant un squelette de type pristane. En revanche, dans des conditions réductrices la chaîne phytol sera réduite en dihydrophytol pour donner un squelette de type phytane après déshydratation et réduction (figure 5.2). Cependant toutes les étapes de ce processus n'ont pas été dévoilées, le processus de dégradation du phytol en milieu marin reste très complexe, des facteurs comme la température peuvent influencer le chemin métabolique choisi par les bactéries pour la dégradation du phytol (Rontani et Acquaviva, 1993). De plus, la formation du phytane à

partir du phytol ne semble pas avoir lieu dans des conditions anoxiques, d'après des expériences dans des microcosmes faites par Grossi et collaborateurs (1998). Le chemin de biotransformation du phytol dans des milieux anoxiques impliquera plutôt la formation de phytadiène et ensuite du phytène dans des sédiments récents.

Le rapport pristane/phytane (Pr/Ph) a été longuement utilisé dans la littérature et notamment dans l'industrie pétrolière pour la détermination de l'état redox des conditions de dépôt de la matière organique dans les sédiments. Les valeurs de Pr/Ph supérieures à 3,0 attestent des conditions oxydantes, tandis que les valeurs inférieures à 0,8 reflètent des conditions réductrices. Cependant d'après des mesures réalisées dans des multiples sources (Peters *et al.*, 2005), un grand nombre de pétroles se trouvent dans l'intervalle entre 0,8 et 3,0, indiquant d'autres sources de pristane et le phytane. D'autres facteurs comme la préservation de ces composés par les biais de la sulfuration naturelle sont aussi importants dans le budget de ces composés dans les sédiments (Koopmans *et al.*, 1996 ; Grossi *et al.*, 1998).

Les valeurs du Pr/Ph des échantillons de Cariaco, oscillent pour la plus part entre 1,4 et 1,7 (conditions oxydantes). Seuls deux échantillons 1002D65 et 1002D181 présentent des valeurs plus basses (0,86 et 0,79 respectivement). Ces valeurs ne sont pas en accord avec les conditions redox observés à Cariaco. Plusieurs facteurs peuvent influencer ces valeurs inattendues :

1. L'immaturation des échantillons. A ce stade d'avancement de la diagenèse les phytènes n'ont pas encore abouti à la formation des homologues saturés.
2. La sulfuration des phytadiènes. La sulfuration de ces composés est responsable de la diminution des homologues insaturés à l'état libre. En effet, dans la section cf. 5.1.4 on observe une forte abondance de thiophènes phytaniques à l'état libre ainsi que dans les kérogènes (cf. chapitre 4).
3. La présence d'autres contributeurs de phytyle tels que les tocophérols observés parmi les produits de pyrolyse des kérogènes étudiés dans le *chapitre 4*.
4. Contamination d'origine pétrolière ou de matière organique ancienne liée aux apports détritiques.

- Le lycopane

Le lycopane (figure 5.3) est un biomarqueur communément trouvé dans la MO en suspension dans la tranche d'eau, ainsi que dans des sédiments marins récents et certaines roches mères lacustres du Tertiaire (Peters *et al.*, 2005). Le lycopane a déjà été reporté

comme étant un composé très abondant dans des pièges situés dans la colonne d'eau du bassin de Cariaco par Wakeham (1990), attribuant son origine à des organismes phytoplanctoniques. D'autres sources possibles du lycopane sont le lycopène, caroténoïde présent dans des nombreux microorganismes comme les bactéries anaérobies hétérotrophes (Kimble *et al.*, 1974), ainsi que dans des plantes supérieures (Peters *et al.*, 2005) et les microalgues d'eau douce *Botryococcus braunii* L (Metzger and Casadevall, 1987), mais ces derniers sont peu probables à Cariaco.

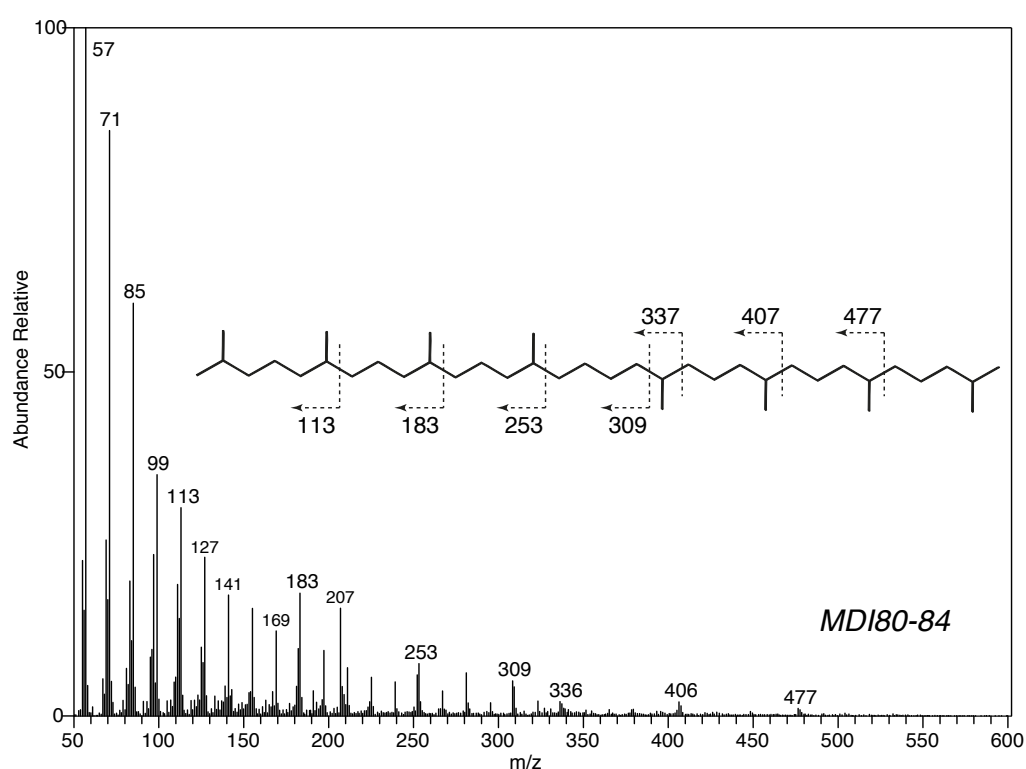


Figure 5.3.- Spectre de masse (EI 70 eV) du lycopane observée dans les échantillons de Cariaco
Echantillon MDI80-84.

Des études récentes (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003) ont dévoilé que le lycopane peut être utilisé en paléocéanographie pour estimer des variations dans l'intensité de la zone de minimum d'oxygène en milieu marin. Ces études réalisées dans la région de l'upwelling du Pérou et dans la zone nord de la mer d'Arabie, montrent que le lycopane est enrichie dans la zone anoxique par rapport à la zone oxique. D'après ces auteurs, du fait que les *n*-alcane à chaîne longue sont plus susceptibles d'être sorbés dans des particules, ils présentent une plus grande résistance relative à la dégradation dans des conditions oxygénées par rapport au lycopane (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003). De ce fait, le ratio *n*-alcane Lyco-

pane/C₃₁ est utilisé pour estimer des changements d'oxygénation. Dans la mer d'Arabie, les valeurs du ratio tournent au tour de 0,4 pour les conditions oxygénés et autour de 1,3 au sein de la zone de minimum d'oxygène.

A Cariaco les échantillons présentent une très faible pic en C₃₁ faisant impossible d'utiliser ce rapport. Cependant en utilisant le *n*-alcane en C₂₉ nous arrivons à des résultats très en accord avec les autres caractéristiques géochimiques du sédiment (cf. Chapitre 4) montrant des fluctuations dans l'oxygénation des eaux du bassin au cours du temps, avec des eaux plus oxygénées durant les périodes froides (dernière glaciation) que dans les périodes chaudes (Holocène, Eemian; figure 5.4) . Puisque la normalisation du lycopane par rapport à l'alcane en C₂₉ est complètement arbitraire, dépendant de la présence ou absence du producteur du lycopane et de l'abondance de l'alcane en C₂₉, ces valeurs doivent être interprétés comme des variations relatives dans l'oxygénation des eaux de fond.

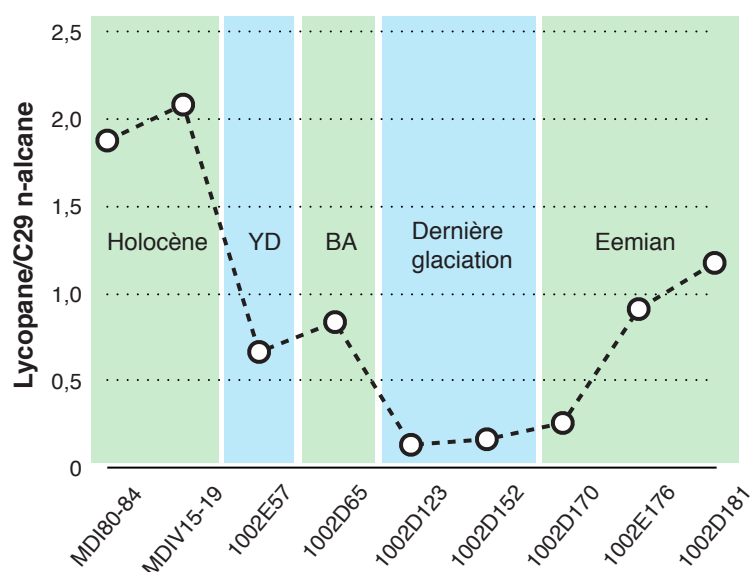


Figure 5.4.- Evolution du rapport Lycopane/C₂₉ avec la profondeur dans l'intervalle étudié à Cariaco. YD= Dryas Récent ; BA = Bølling-Allerød.

5.1.1.3. Les stéranes

Les stéroïdes sont des composés présents dans une grande diversité d'organismes principalement dans des eucaryotes où ils agissent comme agents rigidifiants des membranes cellulaires. Dans les organismes vivants, les stéroïdes se présentent sous forme d'alcool et le nombre des carbone semble permettre la distinction entre la

contribution de certains groupes d'organismes (Killops et Killops, 2005). Le phytoplancton contient souvent des stérols présentant 27 et 28 atomes de carbone. Cependant, les diatomées contiennent des quantités égales de stéroïdes en C₂₇, C₂₈ et C₂₉, tandis que le zooplancton, en particulier les copépodes présentent des stérols en C₂₇ (cholest-5-en-3β-ol). Dans les plantes supérieures les stérols les plus abondants sont les homologues en C₂₉ (e.g. sitostérol, et stigmastérol), toutefois, des stérols en C₂₈ peuvent aussi être présents (Killops et Killops, 2005).

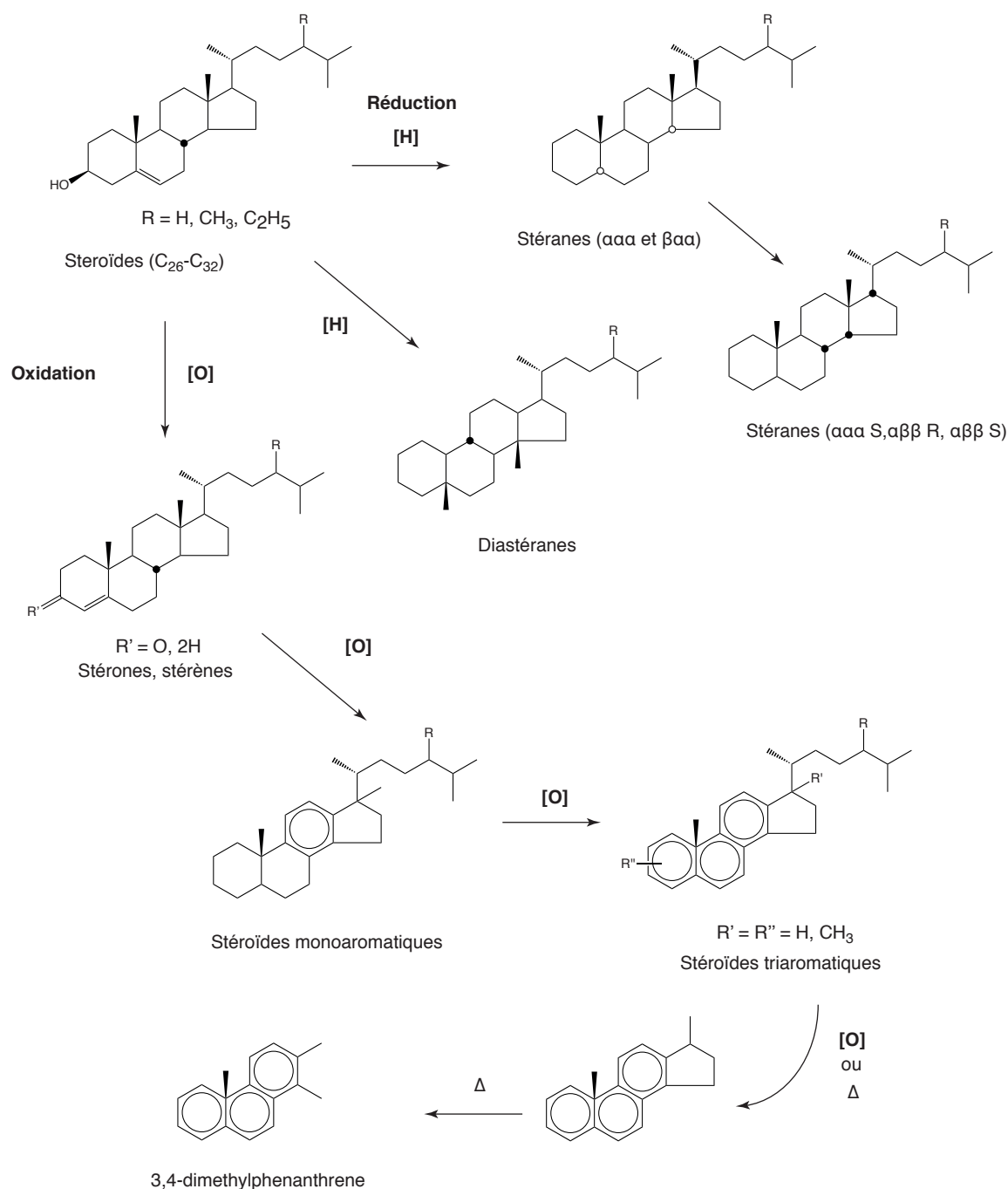


Figure 5.5.- Transformation diagénétique des stéroïdes, modifié de Simoneit (2005).

Pendant la sédimentation, les stérols sont transformés par l'action de certains organismes dont le métabolisme ne permet pas la synthèse. Par exemple, les copépodes ne peuvent pas biosynthétiser toutes les formes de stérol, ce qui les amène à les ingérer et les transformer en composés du type cholestérol. Mise à part la biotransformation, les stérols vont subir des transformations diagenétiques pour atteindre des formes thermodynamiquement plus stables tels que des stérènes, stéranes, diastéranes et stéroïdes aromatiques (Mackenzie *et al.*, 1982 ; Simoneit, 2005 ; figure 5.5).

Les stéranes lors de la diagenèse subissent des transformations de la stéréochimie des centres chiraux passant d'une configuration « biologique » à une configuration « géochimique ». Ces transformations vont affecter les carbones 5, 14, 17 et 20 dont la configuration biologique est $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R$ ($\alpha\alpha\alpha R$) et $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R$ ($\beta\alpha\alpha R$), pour les transformer en une forme plus stable dans les nouvelles conditions géologiques, $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ ($\alpha\beta\beta$) ainsi qu'une augmentation relative de l'isomère à centre 20 à configuration « S » (Seifert et Moldowan, 1978; 1979). Ainsi, l'information du point de vue géochimique qu'apportent les stéroïdes est précieuse puisque ils fournissent des indications non seulement sur l'origine de la matière organique mais aussi sur le parcours géochimique au cours de l'enfouissement.

Dans les échantillons de Cariaco, les stéranes sous forme libre sont très peu abondants comme on peut constater dans la figure 5.6, où le fragmentogramme de masse m/z 217 montre la distribution des stéranes dans deux échantillons représentatifs de l'ensemble. La faible abondance des stéranes est probablement liée à la forte immaturité des sédiments étudiés. La plupart des stéroïdes observés dans les sédiments de Cariaco se trouvent sous formes insaturés et fonctionnalisés

Parmi les stéranes observés dans les extraits des sédiments de Cariaco, on trouve des homologues en C_{27} à configuration $\alpha\alpha\alpha$ ainsi que des stéranes en C_{28} et C_{29} à configuration et $\alpha\beta\beta$. La prédominance des configurations thermodynamiquement stables ($\alpha\beta\beta R$, $\alpha\beta\beta S$) suggèrent un degré de maturité très avancé, ce qui est paradoxal étant donnée l'âge des échantillons dans cet intervalle ainsi que l'assemblage moléculaire présent. Il est probable que les stéranes observés soient issues d'une contamination d'origine pétrolière ou de matière organique ancienne liée aux apports détritiques et donc pas issues de la biomasse présente dans les eaux de surface.

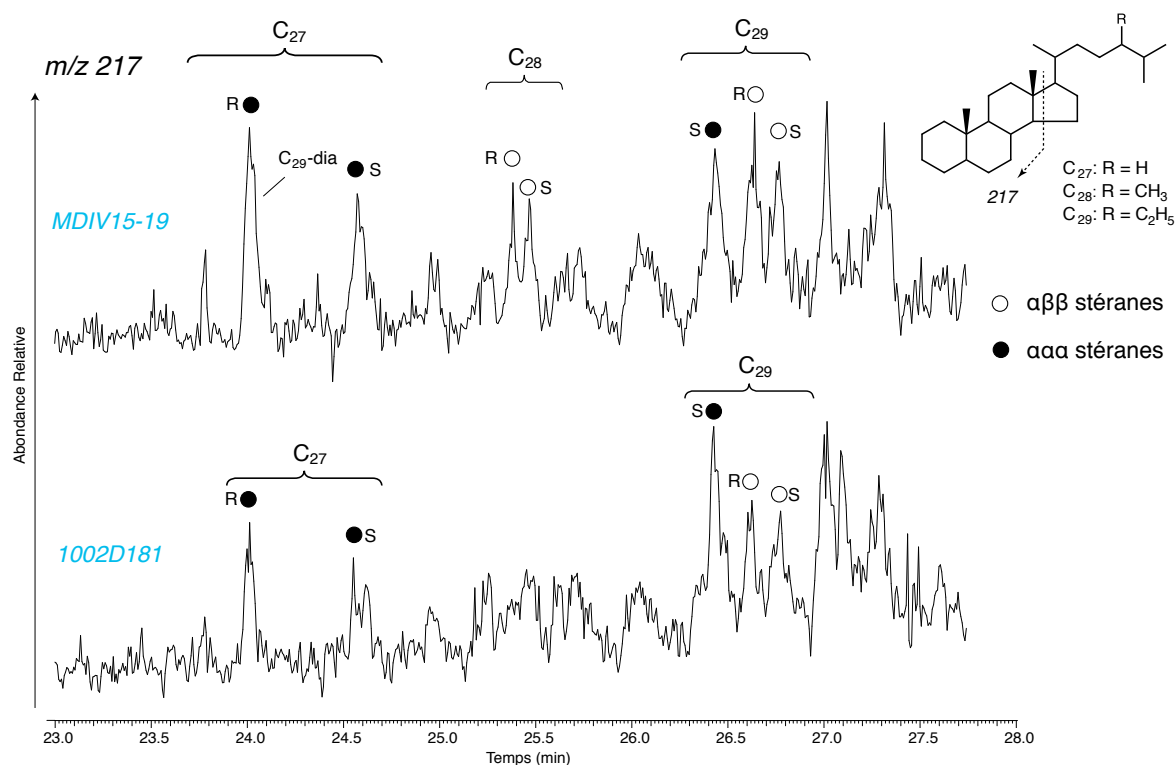


Figure 5.6.- Fragmentogramme de masse m/z 217 montrant la distribution des stéranes des échantillons de Cariaco. Echantillon MDIV15-19 (en haut), 1002D181 (en bas).

5.1.1.4. Les hopanes

Les hopanoïdes sont la famille la plus abondante des composés polycycliques complexes à la surface de la Terre. Ces composés proviennent essentiellement des organismes procaryotes, et sont aussi très largement répandus dans les milieux sédimentaires. Dans les bactéries, les hopanoïdes (tout comme les stéroïdes chez les eucaryotes), permettent d'améliorer la résistance mécanique et l'imperméabilité des membranes cellulaires (Ourisson *et albrecht*, 1992; Ourisson *et Rohmer*, 1992).

Le bactériohopane-tetrol, premier composé étant accepté comme précurseur biologique des hopanoïdes, a été identifié par Förster (1973) à partir d'une culture de la bactérie productrice de cellulose *Acetobacter xylinum*. De nos jours une très grande variété des biohopanoïdes a été identifiée, provenant de cyanobactéries, bactéries méthanotrophes et certains membres des α -protéobactéries. Les hopanoïdes n'ont pas été trouvés dans des animaux, ni dans les archées, mais les fougères, les lichens, les mousses et les champi-

gnons en présentent des faibles quantités d'homologues à nombre de carbone inférieur à trente (Ourisson and Rohmer, 1992; Peters *et al.*, 2005).

Lors de la diagenèse, les biohopanoïdes, tout comme les stéroïdes, vont subir une série de transformations pour atteindre des configurations plus stables dans le milieu sédimentaire produisant un très grand nombre de dérivés hopaniques sédimentaires (figure 5.7; Ourisson *et albrecht*, 1992).

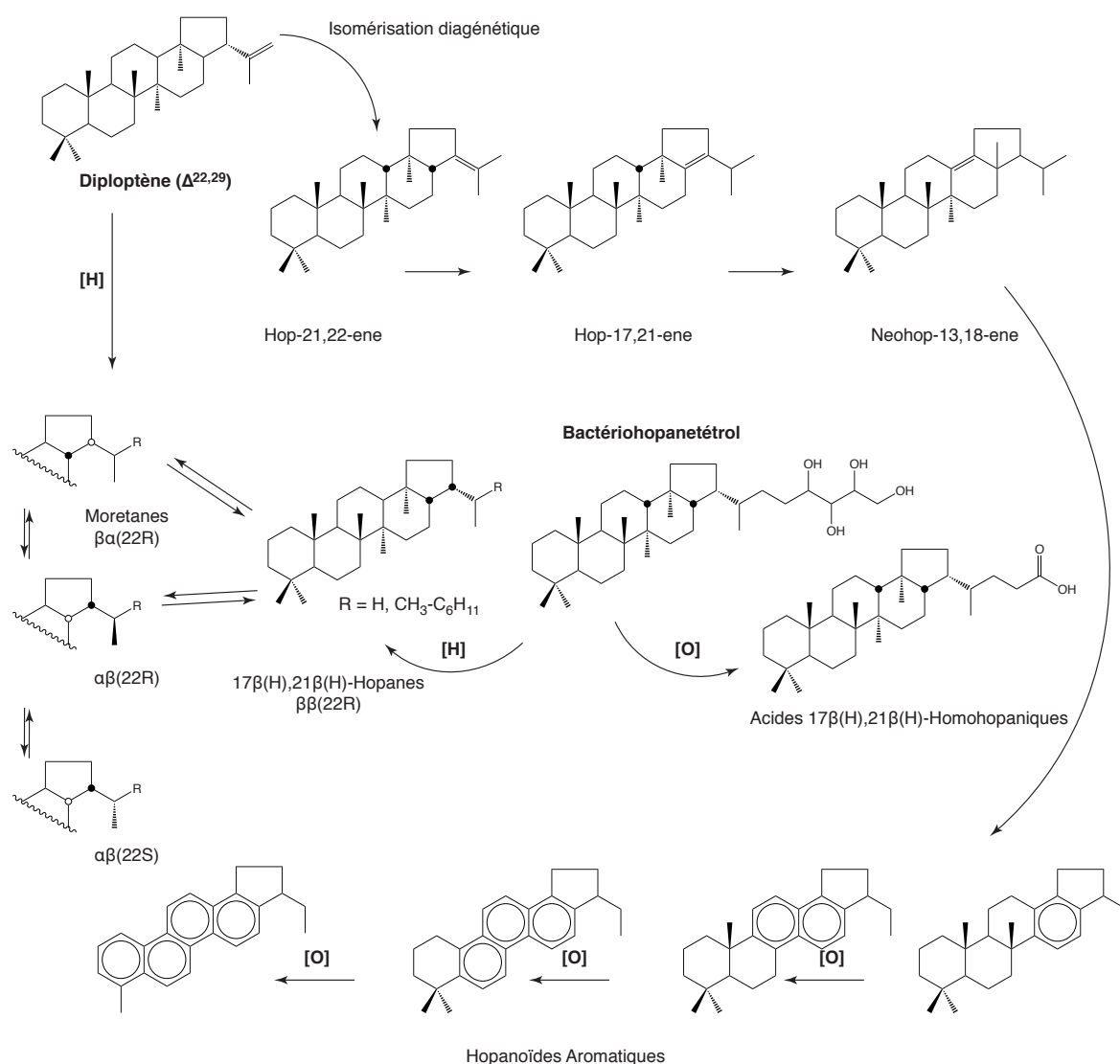


Figure 5.7.- Schéma de transformation des hopanoïdes, d'après Simoneit *et al.* (2005)

L'oxydation des polyhydroxy-bactériohopanes génère des cétones hopaniques et acides hopaniques durant la diagenèse précoce. La réduction, au cours de la diagenèse, des acides hopaniques, des polyols ainsi que du diploptène (hopanoïde très souvent ren-

contré dans des microorganismes), vont générer des hopanes sédimentaires à configuration $17\beta(H)21\beta(H)$ ($\beta\beta$). Progressivement ces dernières vont subir des changements dans la stéréochimie des centres asymétriques produisant des composés thermodynamiquement plus stables à configuration $17\beta(H)21\alpha(H)$ ($\beta\alpha$ -moretane) puis les $17\alpha(H)21\beta(H)$ ($\alpha\beta$ -hopanes) (Peters *et al.*, 2005). De la même manière, le carbone à C22 des C31-C35 hopanes, lequel originalement se présente en configuration 22R, va être transformé graduellement pour atteindre une configuration 22S, générant un mélange des diastéreoisomères 22R et 22S, ce qui permet d'avoir une estimation de la maturité thermique (Peters *et al.*, 2005).

Comme pour les stéranes, les hopanes libres présentent une très faible abondance dans les échantillons de Cariaco. Les extraits d'ions m/z 191, montrent la distribution des hopanes (figure 5.8), caractérisée par des composés en C₂₇, C₃₀ et C₃₁. Les hopanoïdes en C₂₇ (trisorhopanes) sont présents seulement dans les échantillons 1002D65 et 1002D152. De façon générale dans les échantillons de Cariaco nous observons des hopanes en C₃₀ et C₃₁ dont les isomères à configuration biologique ($\beta\beta$) sont les plus abondants. Cependant, nous observons parmi les hopanes la présence du $17\beta(H)21\alpha(H)$ -hopane (moretane) et du $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopane, ce dernier étant un isomère issu d'une transformation thermique, hors du contexte des échantillons de Cariaco.

Contrairement aux stéranes, les hopanes à configuration thermodynamiquement stable ont été observés dans des sédiments récents. Des biohopanoïdes possédant une configuration $\alpha\beta$ ont déjà été observés dans des sédiments récents. Tel est le cas des sédiments de l'Holocène provenant de Ace Lake (Antarctique) où il a été identifié du bactériohopane tétrol avec cette configuration (Talbot *et al.* 2008). Les isomères à prédominance $\alpha\beta$ du hopane ont été aussi observés dans des tourbes acides (Ries-Kautt *et albrecht*, 1989). Pancost *et al.* (2003) ont été témoins de hopanes à configuration $\alpha\beta$ dans des tourbières ombrotrophes, proposant dans ce cas qu'ils proviennent de biohopanoïdes bactériens présentant cette configuration. De tels hopanoïdes ont été mis en évidence dans le cas de *Frankia spp.* une bactérie symbiotique fixatrice d'azote présente dans les sols (Rosa Putra *et al.* 2001).

Bien que les hopanoïdes à configuration $\alpha\beta$ aient été observés dans des sédiments et des sols récents, leur présence dans les sédiments de Cariaco reste surprenante et une possible contamination par des pétroles ou sédiments anciens du continent reste possible, comme pour les stéranes observés dans la section précédente.

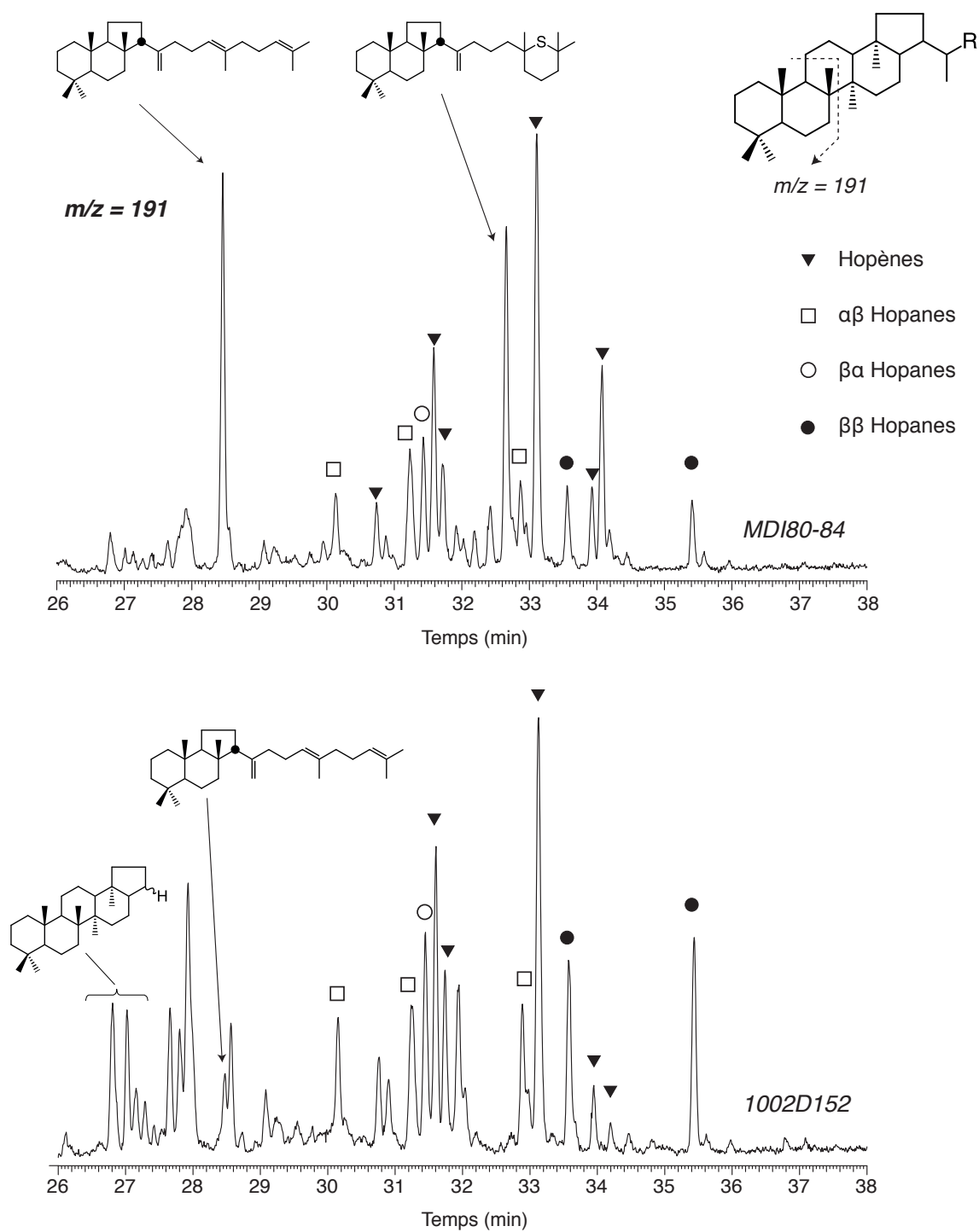


Figure 5.8.- Fragmentogrammes de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanes dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84 (en haut), 1002D152 (en bas).

5.1.1.5. Les triterpanes tetracycliques

Les échantillons 1002D123, 1002D152 et 1002D181, ont montré la présence du *des-A-lupane* (figure 5.9), produit de dégradation du lupeol, composé présent dans des fruits et des feuilles des plantes supérieures (Manguier, Acacia), présentant plusieurs propriétés pharmacologiques (Saleem *et al.*, 2005) ou de la lupanone, composé produit par l'oxydation du lupeol, et aussi présent dans des plantes supérieures. Corbet et collaborateurs (1979) ont reporté pour la première fois la présence de ces *des-A*-triterpanes dans des sédiments de surface du delta du fleuve Mahakam (Indonésie), formés par la dégradation photolytique et diagenétique du cycle A des triterpénoïdes provenant des plantes tropicales. Dans les échantillons de Cariaco cités ci-dessus, nous avons pu identifier toute une série de triterpénoïdes à cycle A dégradé (cf. § 5.1.2.6), dont le *des-A-lupane* est le seul homologue saturé. Ces composés attestent de l'apport des plantes supérieures dans le bassin de Cariaco durant les interstadias chaudes de la dernière glaciation. Cette identification semble être en accord avec l'information obtenue des *n*-alcane et présentant une distribution à prédominance impaire dans la gamme C₂₃-C₃₁.

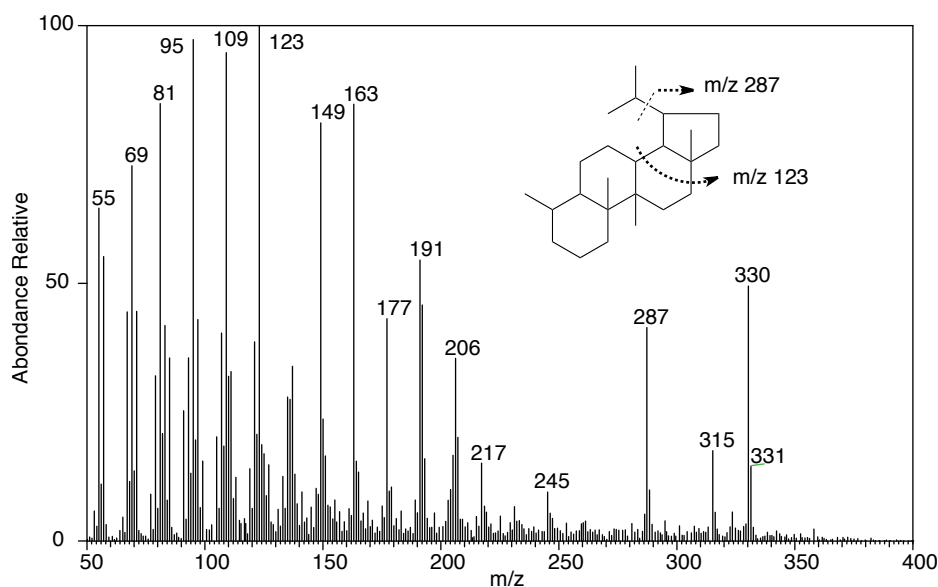


Figure 5.9.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du *des-A-lupane*, observé dans les échantillons 1002D123 et 1002D152 et 1002D181 de Cariaco.

5.1.2. Les alcènes

En milieu sédimentaire, les alcènes sont des produits restreints aux sédiments, roches et certains pétroles immatures, du fait de la présence de doubles liaisons, peu stables dans des conditions géologiques. Certains de ces produits sont présents dans les organismes vivants, gardant la même configuration lors du passage aux conditions géologiques, et dans des nombreux cas, ils sont issus de la perte des groupes fonctionnels de leurs précurseurs biologiques. Ces composés évoluent progressivement lors de la diagenèse, subissant des réductions, isomérisations, réarrangement et aromatisation. De ce fait, ces composés sont très utiles en géochimie organique, parce qu'ils donnent de l'information au sujet des précurseurs biologiques, mais aussi sur le parcours diagénétiques subi par la MO.

Dans les échantillons de Cariaco, les alcènes et plus particulièrement les *n*-alcènes, sont des composés majoritaires dans tous les échantillons.

5.1.2.1. Les alcènes linéaires (*n*-alcènes)

Les alcènes dans les échantillons de Cariaco présentent une distribution monomodale à prédominance paire, dominées par l'isomère en C₁₆ ou C₁₈ (figure 5.1). Dans la plupart des échantillons, les *n*-alcènes sont beaucoup plus abondants que les *n*-alcanes. Seuls les échantillons 1002D152 et 1002D181 ne présentent pas cette configuration. Cela pourrait être en rapport avec un plus fort apport de MO terrigène observé dans ces deux échantillons.

5.1.2.2. Les stérènes

Les stérènes sont des produits issus de la déshydratation des sténols et stanols présents dans les organismes vivants. Ils sont à mi-chemin entre les précurseurs biologiques et les stéranes, formes plus stables aux stades plus avancés de la diagenèse (Dastillung *et albrecht*, 1977; Gagosian *et al.*, 1980; Mackenzie *et al.*, 1982). La réaction avec des minéraux argileux type montmorillonite induit des transformations chimiques de déshydratation suivies des réarrangements, pour aboutir à la formation des diastérènes et finalement des diastéranes (Rubinstein *et al.*, 1975). La transformation diagénétique des 5 α -stanols peut aboutir à la formation de Δ^2 -stérènes, produits intermédiaires présents dans des sédiments à forte immaturité (Dastillung *et albrecht*, 1977). Cette double liaison migre vers les

positions Δ^4 et Δ^5 , puis aux 5α - et 5β -stérènes au cours de la diagenèse (Mackenzie *et al.*, 1982; de Leeuw *et al.*, 1989). Cependant, d'après de Leeuw(1989), les Δ^2 -stérènes ne seraient pas des intermédiaires dans la formation des Δ^4 et Δ^5 . La figure 5.10, montre le schéma d'altération des stérènes d'après Dastillung et Albrecht (1977).

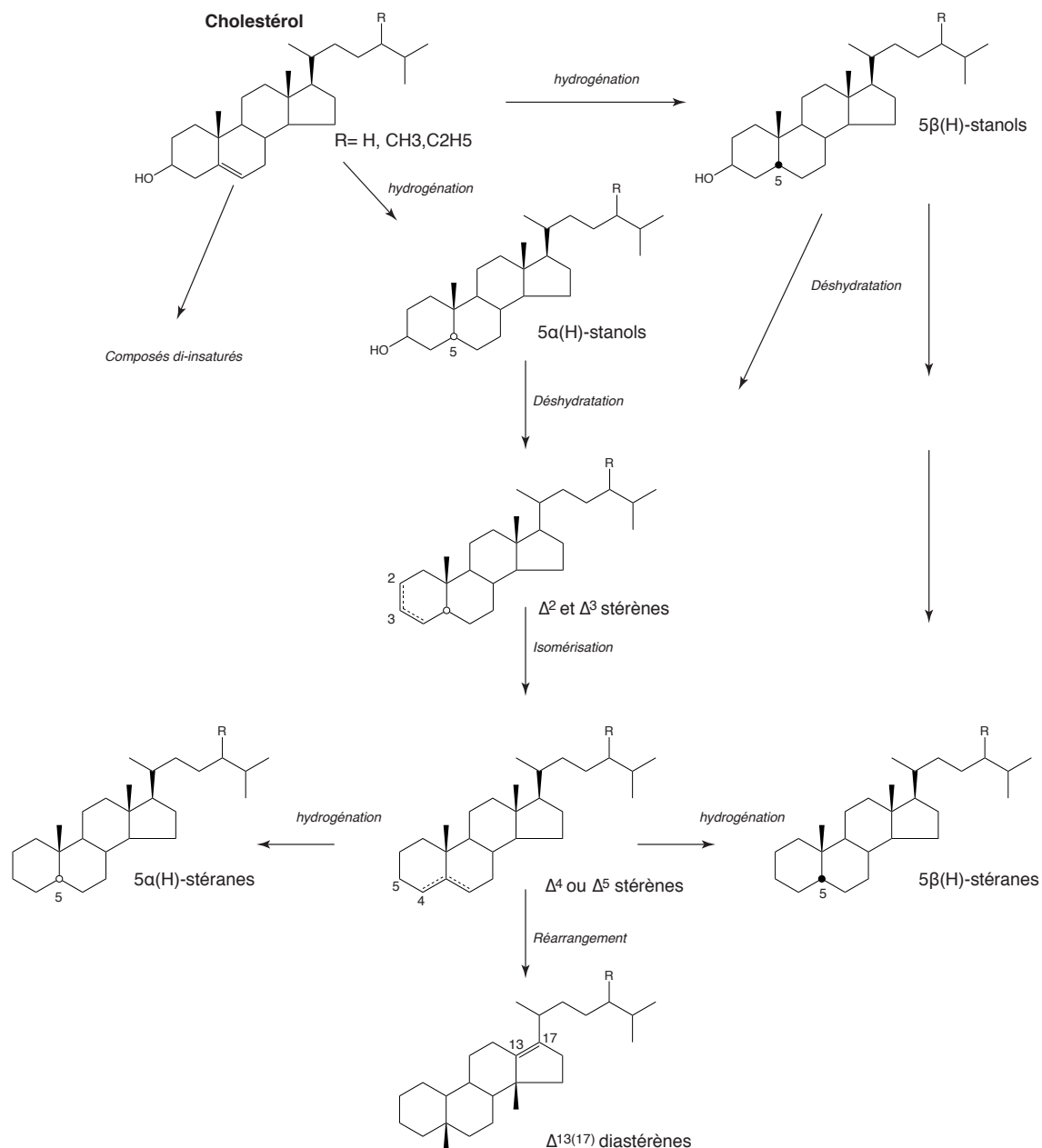


Figure 5.10.- Schéma de transformation des stéroïdes d'après Dastillung et Albrecht (1977)

Le fragmentogramme m/z 215 (figure 5.11), permet d'observer la distribution des stérènes des échantillons de Cariaco, laquelle est très similaire pour tous les échantillons étudiés. Comparés aux stéranes, les stérènes présentent une plus forte abondance et se trouvent parmi les composés polycycliques les plus abondants des fractions apolaires des échantillons de Cariaco. La distribution de ces composés est caractérisée par la présence des Δ^2 -stérènes en C_{27} , C_{28} et C_{29} .

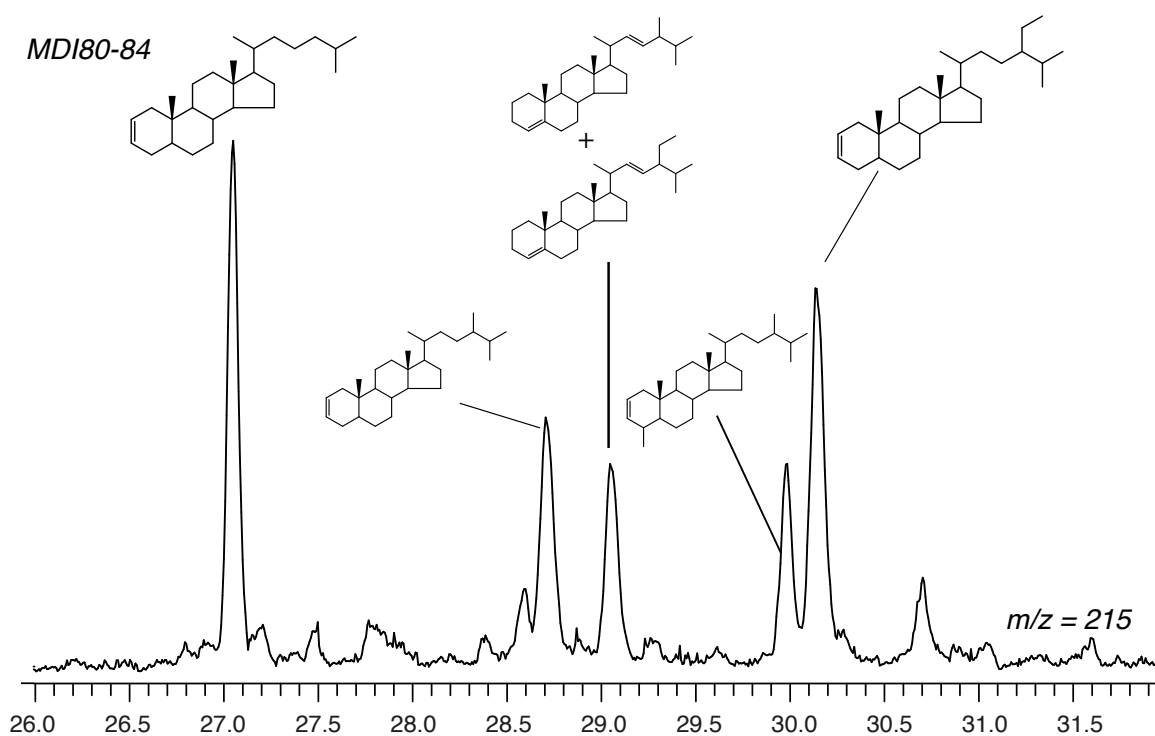


Figure 5.11.- Fragmentogramme de masse m/z 215 montrant la distribution des stérènes dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84

Les Δ^2 -stérènes ont été identifiés par rapport à leurs fragments intenses à $M^+ - 54$ correspondant à la perte du butadiène issue d'une réaction de rétro Diels -Alder dans le cycle A (figure 5.12). De la même manière, le fragmentogramme m/z 215 a révélé la présence des stéradiènes en C_{28} et C_{29} , produits formés par la déshydratation chimique et/ou biologique des stérols suivie des isomérisations des doubles liaisons (Gagosian et Farrington, 1978). Un troisième composé important dans la distribution des stérènes des échantillons de Cariaco, est un stéroïde méthylé en position 4 (4,24-diméthyl-stérène, figure 5.11).

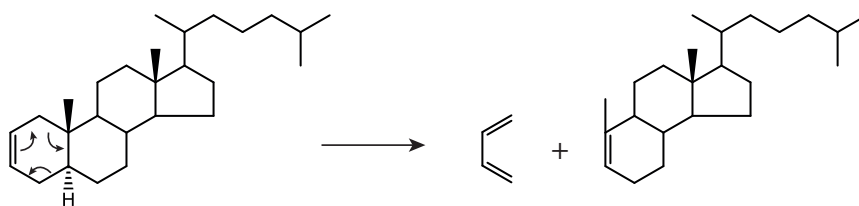


Figure 5.12.- Réaction rétro Diels-Alder dans le cycle A, caractéristique des Δ^2 -stéroïdes
(Budzikiewicz, 1972)

La présence de 4-méthyl-stéroïdes est souvent associée à la présence de dinoflagellés, le 4 α ,23,24R-triméthyl-5 α -cholest-22E-en-3 β -ol (dinostérol) étant le composé le plus abondant dans plusieurs espèces (Withers, 1987). Cependant, ces composés ne sont pas observés dans toutes les espèces de dinoflagellés et d'autres précurseurs biologiques, tels que certaines microalgues du groupe haptophyta *Pavlova* (Volkman *et al* 1990) ou certaines diatomées (*Navicula* sp, Volkman *et al.*, 1993) peuvent être envisagés.

5.1.2.3. Les hopènes

Les hopènes, sont des composés intermédiaires de la dégradation des hopenols provenant des précurseurs biologiques. La double liaison est obtenue après la déshydratation de la chaîne latérale des hopenepolyols après la coupure plus au moins longue de la chaîne latérale. Ensuite, la double liaison migre au cours de la diagenèse de la chaîne latérale vers la structure polycyclique. De cette manière les premiers hopènes obtenus sont les hop-21(22)-ènes, pour ensuite migrer vers le système cyclique et donner des hop-17(21)-ènes et finalement des hop-13(18)ènes (figure 5.7).

Certains hopènes tel que le diploptène, sont retrouvés en tant que tels dans les organismes ainsi que dans les milieux géologiques récents (Dastillung, 1976), provenant des bactéries ainsi que de fougères. D'autres proviennent de l'isomérisation du diploptène, processus diagénétique catalysé par des argiles (Ensminger, 1977), ainsi que par la réduction d'autres précurseurs tels que les bactériohopenepolyols.

Il faut remarquer que dans certains échantillons immatures provenant des environnements hypersalins où les conditions sont très réductrices, il a été observé qu'une partie des hopenes provenait directement de la réduction (précoce) des hop(17)21-ènes, aboutissant à des hopenes à configurations $\alpha\beta$ (version géologique de sédiments matures), qui ne

résultaient pas d'une maturation thermique des $\beta\beta$ -hopanes (version biologique) (Ten Haven *et al.*, 1985; Schaeffer, 1993). Cependant, les conditions des échantillons analysés dans cet étude ne sont pas à un stade de maturité suffisant pour ce type de processus de réduction de double liaisons.

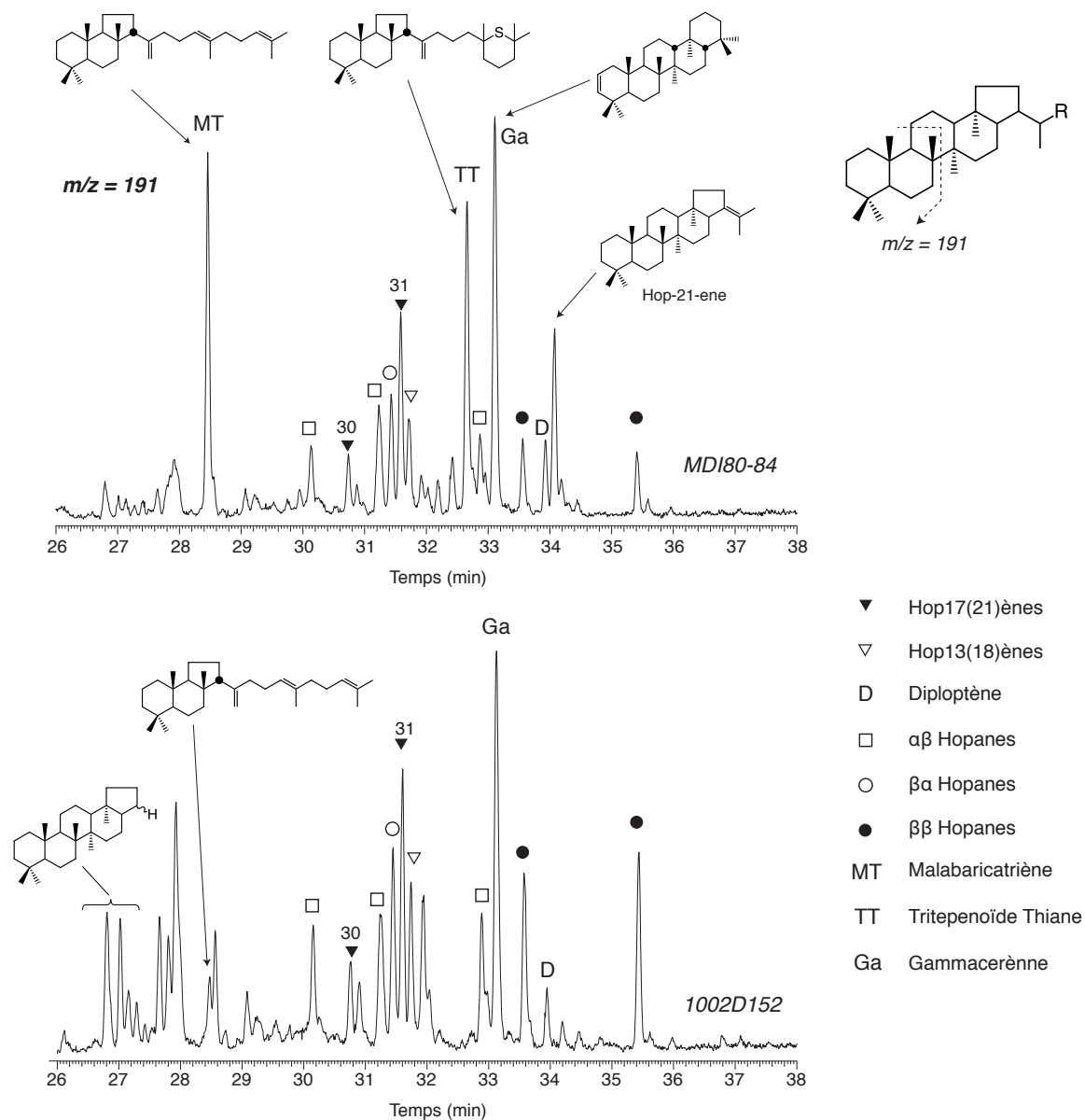


Figure 5.13.- Fragmentogrammes de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanoïdes dans les échantillons de Cariaco. Echantillons MDI80-84 (en haut), 1002D123 (en bas).

La figure 5.13, présente la distribution des hopanoïdes à l'état libre de deux échantillons représentatifs de la séquence étudiée. La distribution de hopènes est visiblement composée de hop-17(21)-ènes en C_{30} et C_{31} , se trouvant parmi les hopènes les plus abondants, suivi du neohop-13(18)-ène. De la même manière nous avons remarqué la présence du diploptène parmi les hopènes majeurs ainsi que du hop-21(22)-ène ce dernier n'étant présent que dans les échantillons MDI80-84, MDIV15-19, 1002E57 et 1002D65. Parmi les produits d'éluion dans le fragmentogramme m/z 191 nous pouvons observer un pic très intense vers 33 min correspondant sans doute à une co-élution entre un hopane en C_{31} , un hopène et ce qui semblerait être un triterpénoïde pentacyclique non hopanique (figure 5.14), le gammacerène, produit ubiquiste dans les sédiments marins provenant de la déshydratation du tetrahymanol (Ten Haven *et al.*, 1989). Le tetrahymanol a été déjà observé dans les sédiments de Cariaco par Dastillung (1976) et dans cet étude (cf. § 5.2.1.2).

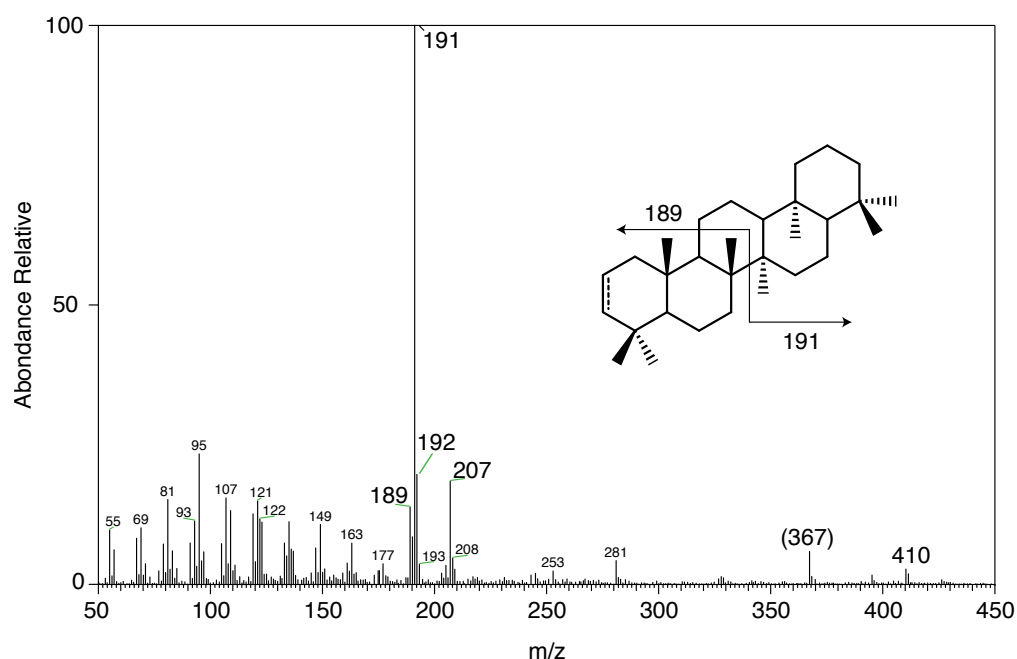


Figure 5.14.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du gammacerène, observé dans les échantillons de Cariaco. Les chiffres entre parenthèse correspondent à une coélution

La distribution des hopènes dans les échantillons de Cariaco attestent du processus avant cité d'isomérisation des hopènes. La présence du précurseur hop-17(21)-ene et du hop-13(18)-ene servent de témoins du début du processus de migration des doubles liai-

sons. Cependant, la relation précurseur produit de cette migration ne suis pas une évolution claire avec la profondeur, comme nous pouvons remarquer dans la figure 5.15. Ceci est aussi le cas des sédiments de la Fosse de Japon (Brasell *et al.*, 1980) dont la distribution des hopènes ne suis pas l'évolution attendue en profondeur. Ces auteurs expliquent ce comportement de la courbe par des fluctuations de la teneur en argiles du sédiment, étant donnée qu'elles catalysent la réaction (e.g. montmorillonite ; Ensminger, 1977), ainsi qu'a des apports directs de ces dans le sédiment puisque ceux-ci seraient aussi présents en tant que tels dans des fougères (Ageta *et al.*, 1968). Dans tout les cas de figure, nous observons la disparition de l'isomère hop-21(22)-ène en profondeur, sans doute lié à un processus d'isomérisation diagénétique.

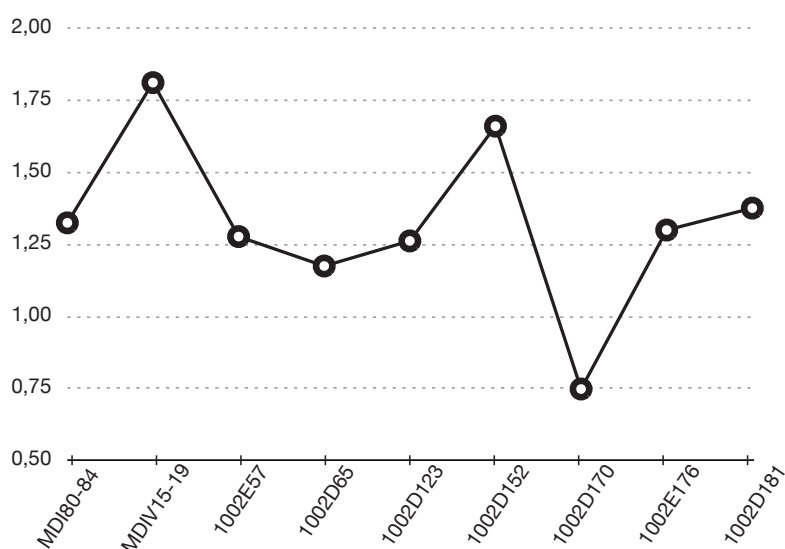


Figure 5.15.- Courbe montrant l'évolution du rapport hop-13(18)-ène/hop-17(21)-ène en profondeur

5.1.2.4. Le fernène

Issue de la dégradation du fernane, le fernène est présent dans certaines plantes terrestres (graminées) ou dans certaines fougères et lichens (Hauke *et al.*, 1992a&b). Cependant, le caractère ubiquiste de ces composés amène à croire que ces composés pourraient aussi être présent dans des bactéries (Brasell *et al.*, 1980). Ageta et collaborateurs ont identifié en (1987), le fernène comme produit de transformation du filic-3-ène (triterpe-

noïde présent dans des plantes supérieures) après traitement acide. En 1994, Hauke et collaborateurs ont identifié plusieurs isomères de fernène après le traitement du diploptène et du hop-17(21)-ène en présence de montmorillonite. Dans le bassin de Cariaco, un seul isomère, le fern-9(11)-ène a été identifié (figure 5.16). Ce composé est présent dans tous les échantillons, autant les échantillons présentant de la MO terrestre que ceux qui n'en ont pas. Cela suggère que la présence de ce composé dans les échantillons de Cariaco n'as pas une origine strictement allochtone. L'origine de ce composé reste encore inconnue.

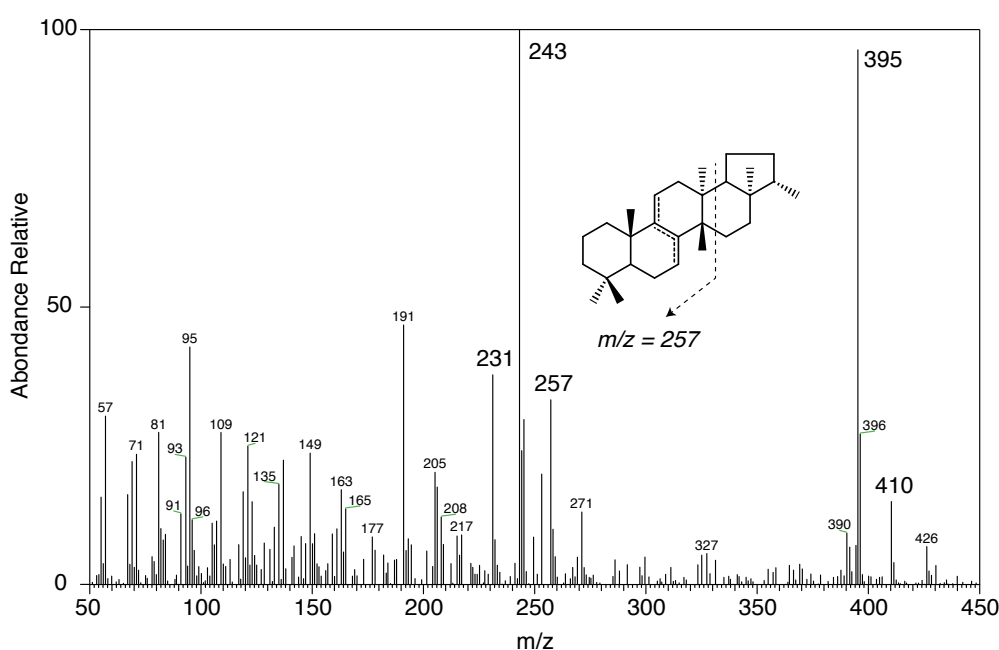


Figure 5.16.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du fernène observé dans les échantillons de Cariaco.

5.1.2.5. Les triterpènes tricycliques

Les triterpènes tricycliques identifiés dans cette fraction se composent presque exclusivement du 17(E)-13a(H)-malabarica-14(27),17,21-triène (figure 55). Ce composé a été identifié par la première fois par Behrens et collaborateurs (1999), dans des échantillons provenant du Lac Cadagno, Suisse. Des composés triterpeniques présentant cette structure dans la forme cétone ou alcool ont été identifiés dans des plantes supérieures (Paton *et al.*, 1979; Marner *et al.*, 1991), fougères (Ageta *et al.*, 1982), et certaines éponges marines (Ravi *et al.*, 2012). Le « malabaricatriène », produit probablement

provenant des algues ou de bactéries, a été identifié précédemment dans les sédiments de Cariaco par Wakeham (1990) comme un composé inconnu. Postérieurement Werne *et al.* (2000) ont révélé l'identité de ce triterpène comme étant le 17(E)-13a(H)-malabarica-14(27),17,21-triène. La particularité de ce composé, est sa réaction avec le soufre libre présent dans le bassin de Cariaco durant les premières stades de la diagenèse de façon intramoléculaire pour former un homologue soufré du type thiane. D'après Werne *et al.* (2000), la sulfuration du malabaricatriène serait plus rapide que celle des hopènes et plus lente que celle des isoprenoïdes hautement ramifiés, ayant lieu à partir de 30 cm et/ou 2000 ans (Wakeham *et al.*, 1995).

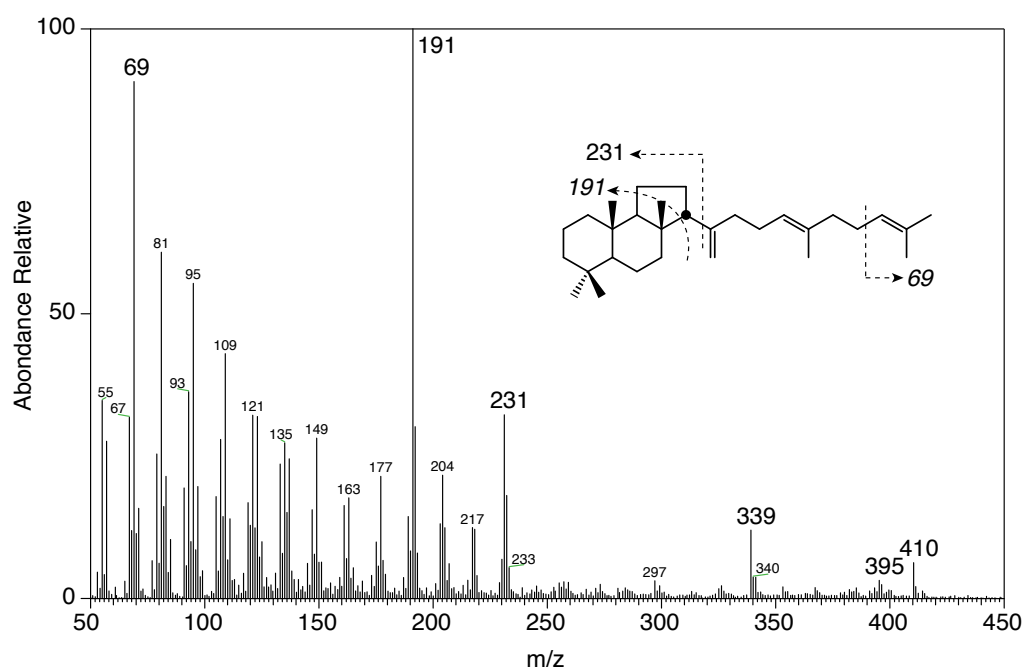


Figure 5.17.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du malabaricatriène observé dans les échantillons de Cariaco.

Dans les fractions étudiées du bassin de Cariaco, le malabaricatriène est présent dans des quantités importantes seulement dans les échantillons du haut de la colonne (MDI80-84, MDIV15-19, 1002E57, 1002D65), ainsi que son homologue soufré le triterpénoïde thiane (cf. figure 5.13). La sulfuration de ce composé semble avoir lieu avant 2000 ans puisque l'homologue soufré serait présent en très grande quantité dans l'échantillon MDI80-84 âgé de 2100 ans environ. Dans les échantillons du bas de la colonne, aucun des deux composés n'a été observé, ce qui pourrait signifier soit une

diminution d'organismes source, soit une incorporation dans la fraction macromoléculaire par sulfuration intermoléculaire.

5.1.2.6. Les triterpènes tetracycliques non stéroïdes

Une série importante de triterpènes tricycliques à cycle A dégradé provenant de végétaux supérieurs a été observée dans les échantillons 1002D123, 1002D152, et 1002D181. Une distribution similaire de des-A-triterpenoïdes a été mise en évidence par Logan et Eglinton (1994) pour des sédiments lacustres du Miocène à Clarkia (Idaho-Etats-Unis) et par Duan et Ma (2001) pour les échantillons provenant de la tourbière de Ruoergai dans l'Est du plateau de Qinghai-Tibet (Chine). Ces composés éluent dans la région des C₂₃ à C₂₅ *n*-alcanes et sont représentés dans la figure 5.18 à l'aide du fragmentogramme *m/z* 326 + 328.

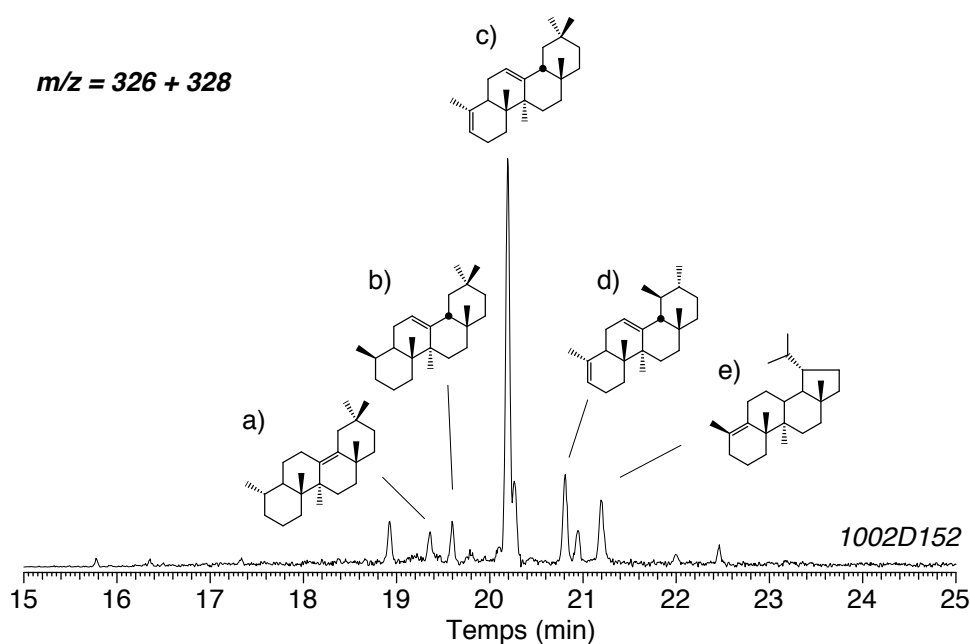


Figure 5.18.- Fragmentogramme de masse *m/z* 326+328 montrant la distribution des triterpénoïdes à cycle A dégradé observés dans les échantillons de Cariaco. (a) 10 α -des-A-olean-13(18)-ène (b) 10 α -des-A-olean-12-ène (c) des-A-oleana-5(10),12-diène (d) des-A-ursa-5(10),12-diène (e) des-A-lup-9-ène. Echantillon 1002D152

Parmi les triterpénoïdes détectés, les deux composés éluant en premier présentent des fortes ressemblances avec le 10 α -des-A-olean-13(18)-ène et 10 α -des-A-olean-12-ène (figure 5.19), identifiés par Djerassi et collaborateurs (1962) et par Logan et Eglinton (1994).

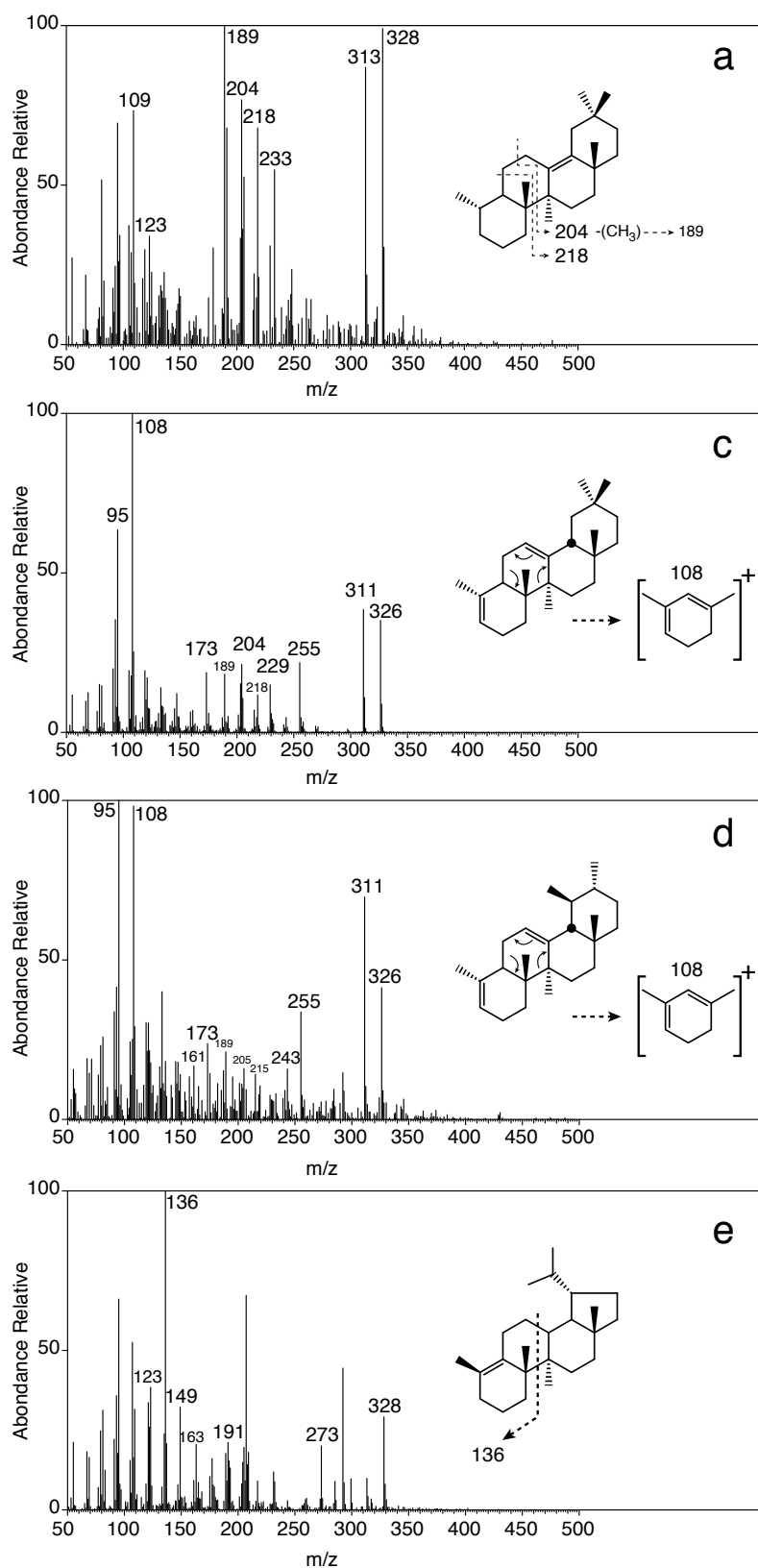


Figure 5.19.- Spectres de masse (EI, 70 eV) de (a) 10 α -des-A-olean-13(18)-ène (b) 10 α -des-A-olean-12-ène (c) des-A-ursa-5(10),12-diène (d) des-A-lup-9-ène. Les lettres font référence à la figure 5.18

Le troisième composé, présentant la plus forte concentration relative présente un spectre semblable au des-*A*-oleana-5(10),12-diène, identifié par Trendel (1985). Les deux derniers composés importants de cette série de des-*A*-triterpènes correspondent au des-*A*-ursa-5(10),12-diène et au des-*A*-lup-9-ène (Trendel, 1985; Trendel *et al.*, 1989). Un sixième composé de cette série qui élu juste après le composé "C" dans la figure 5.18, présente un spectre qui n'a pas été reporté dans la littérature, et qui pourrait hypothétiquement correspondre au des-*A*-olea-5(10),18-diène, structure proposée par Pierre Adam et Philippe Schaeffer (communication personnelle;).

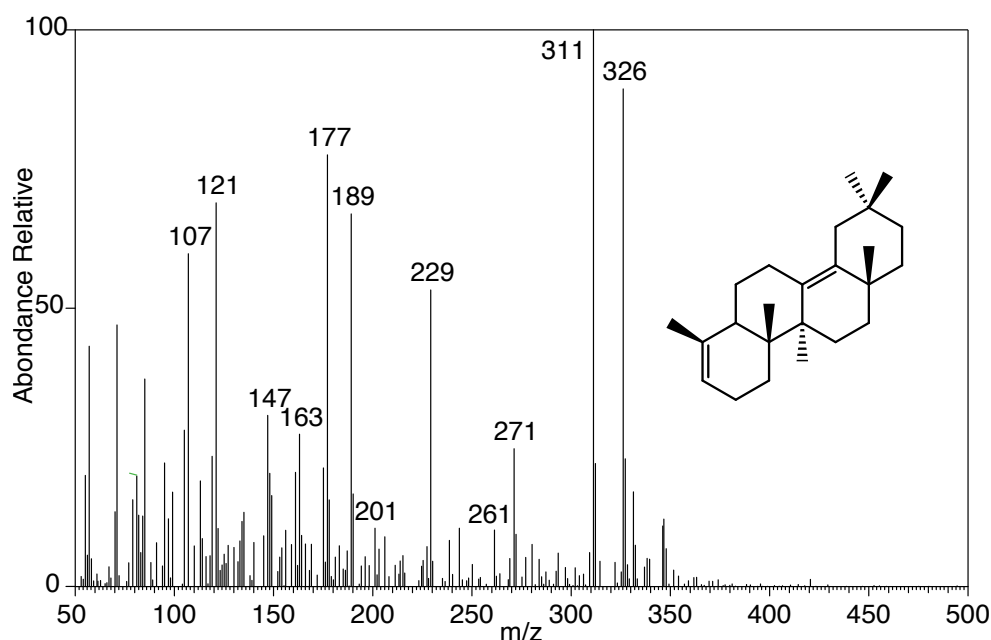


Figure 5.20.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du des-*A*-olea5(10),18-diène hypothétique observé dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002D152

Les composés de cette série proviennent de la dégradation des triterpénoïdes pentacycliques tels que la β -amyrine (des-*A*-oleananes), la α -amyrine (des-*A*-ursane) et le lupéol (des-*A*-lupène), présents dans des plantes supérieures (Rullkötter *et al.*, 1982; Haven *et al.*, 1992; Logan and Eglinton, 1994). Une telle origine serait en accord avec les conditions de dépôt de ces trois échantillons, qui présentent d'autres indications d'une probable influence continentale (distribution des *n*-alcanes). La perte du cycle A des terpénoïdes présentant une fonction oxygénée dans le carbone 3, a été attribuée à un processus de dégradation microbienne (Trendel, 1985; Trendel *et al.*, 1989), processus qui semble être

très rapide, et qui peut avoir lieu dans une période de temps de deux ans (Lohmann, 1988).

5.1.3. Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques sont une classe de composés normalement rencontrés dans les pétroles et dans la MO mature, issues de la maturation thermique de la MO dans les stades avancés de la diagenèse et la catagenèse (Mackenzie *et al.*, 1982). Cependant, l'aromatisation de certaines molécules peut commencer dans les premiers stades de la diagenèse, qu'elle soit par l'action catalytique des argiles, comme dans le cas des anthrastéroïdes (Hussler *et al.*, 1981; Hussler and Albrecht, 1983) ou par l'action des microorganismes, comme dans le cas des triterpènes végétaux (Lohmann, 1988; Lohmann *et al.*, 1990), expliquant la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les échantillons étudiés du bassin de Cariaco.

5.1.3.1. Les stéroïdes monoaromatiques du cycle B (anthrastéroïdes)

Présents dans tous les échantillons de Cariaco, les stéroïdes monoaromatiques du cycle B ou anthrastéroïdes, ont été identifiés à l'aide des fragments caractéristiques m/z 211, m/z 199 et m/z 158. Les anthrastéroïdes peuvent être différenciés des stéroïdes monoaromatiques du cycle A, grâce à l'intensité relative de ces différents fragments (Hussler and Albrecht, 1983). Les stéroïdes monoaromatiques à cycle A présentent un fragment relativement intense à m/z 158, tandis que les anthrastéroïdes sont caractérisés par un fragment relativement intense à m/z 199.

La figure 5.21, permet de visualiser la distribution des anthrastéroïdes dans les échantillons de Cariaco, laquelle est dominée par les homologues en C_{27} .

Hussler et collaborateurs (1981; 1983) ont rapporté la présence des anthrastéroïdes dans des schistes immatures du Crétacé de l'Atlantique du Nord, attribuant leur présence à une nouvelle voie d'aromatisation des stéroïdes sédimentaires, par cyclisation du cycle A ou B de précurseurs présentant des doubles liaisons. D'après ces auteurs, les stéroïdes possédant des doubles liaisons dans le cycle A (e.g. Δ^2 stérènes), pourraient générer des stéroïdes aromatiques dans le cycle A, alors que la formation des anthrastéroïdes est attribué à l'aromatisation des stéroïdes possédant des doubles liaisons dans le cycle B. La distribution des anthrastéroïdes présents dans le bassin de Cariaco est cohérente avec celle des stérènes, présentant toutes les deux une prédominance de l'homologue en C_{27} , at-

testant un origine phytoplanctonique. En revanche, la position des doubles liaisons dans le cycle A des stérènes ne semble pas être en relation avec les stéroïdes aromatisés (cycle B). Cette incohérence pourrait indiquer que les Δ^2 stérènes peuvent eux aussi être précurseurs diagénétiques des anthrastéroïdes ou que les précurseurs des anthrastéroïdes ont été complètement aromatisés.

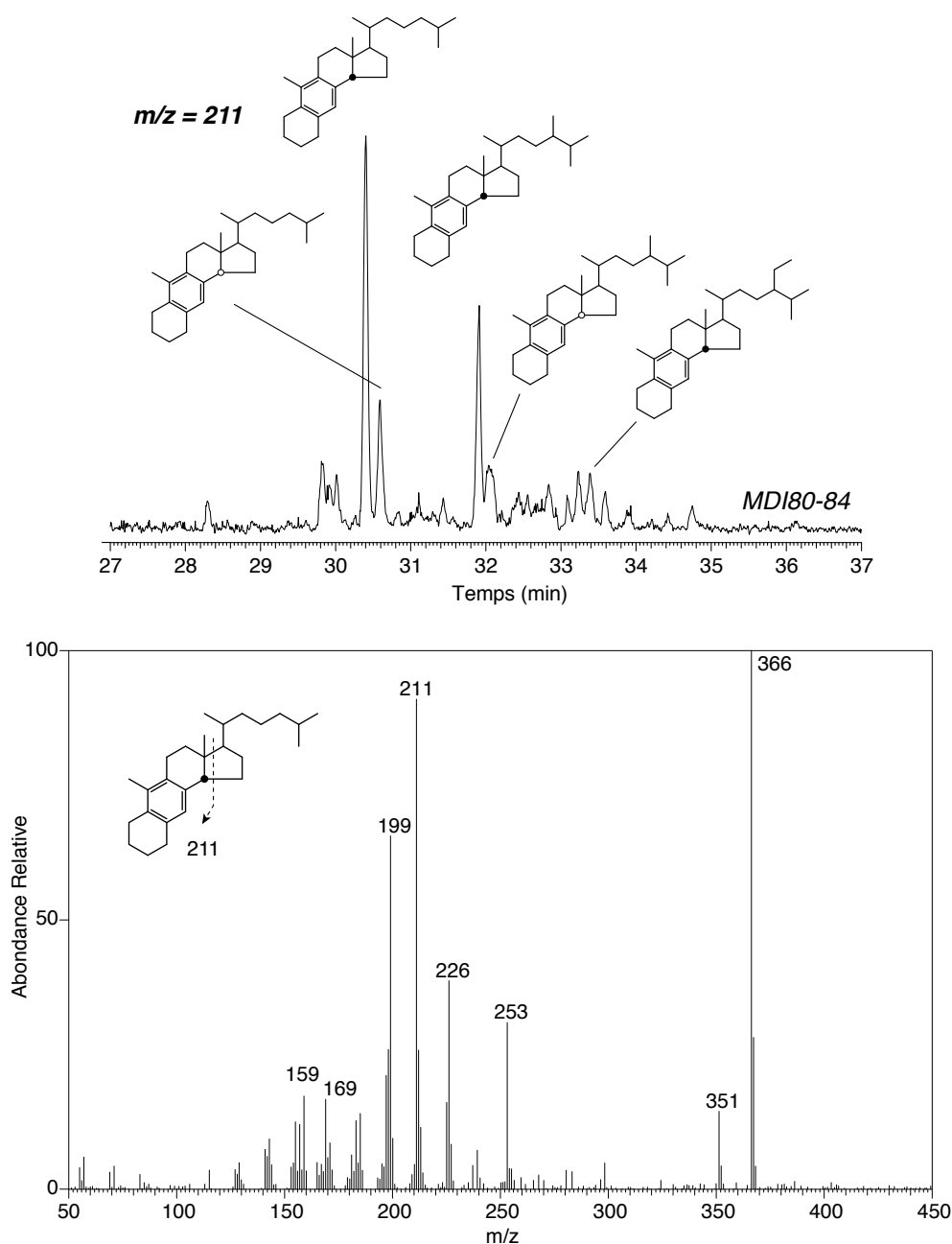


Figure 5.21.- Fragmentogramme de masse m/z 211 montrant la distribution des anthrastéroïdes observés dans les échantillons de Cariaco (en haut). Spectre de masse (EI, 70 eV) d'un anthrastéroïde en C₂₇ (en bas). Echantillon MDI80-84

5.1.4. Les composés organo-soufrés

5.1.4.1. Les thiophenes isoprénoïdes

Dans l'ensemble des échantillons étudiés du bassin de Cariaco, les composés organiques soufrés représentent une proportion très faible des extraits. Parmi les composés rencontrés, les alkylthiophènes présentant une chaîne isoprénoïde sont les plus abondants, en particulier les thiophènes possédant un squelette de type phytane. Ces composés ont été révélés par le chromatogramme de masse m/z 308 qui correspond à leur ion moléculaire où la distribution est dominée par l'isomère méthylé dans les positions 3 (figure 5.22).

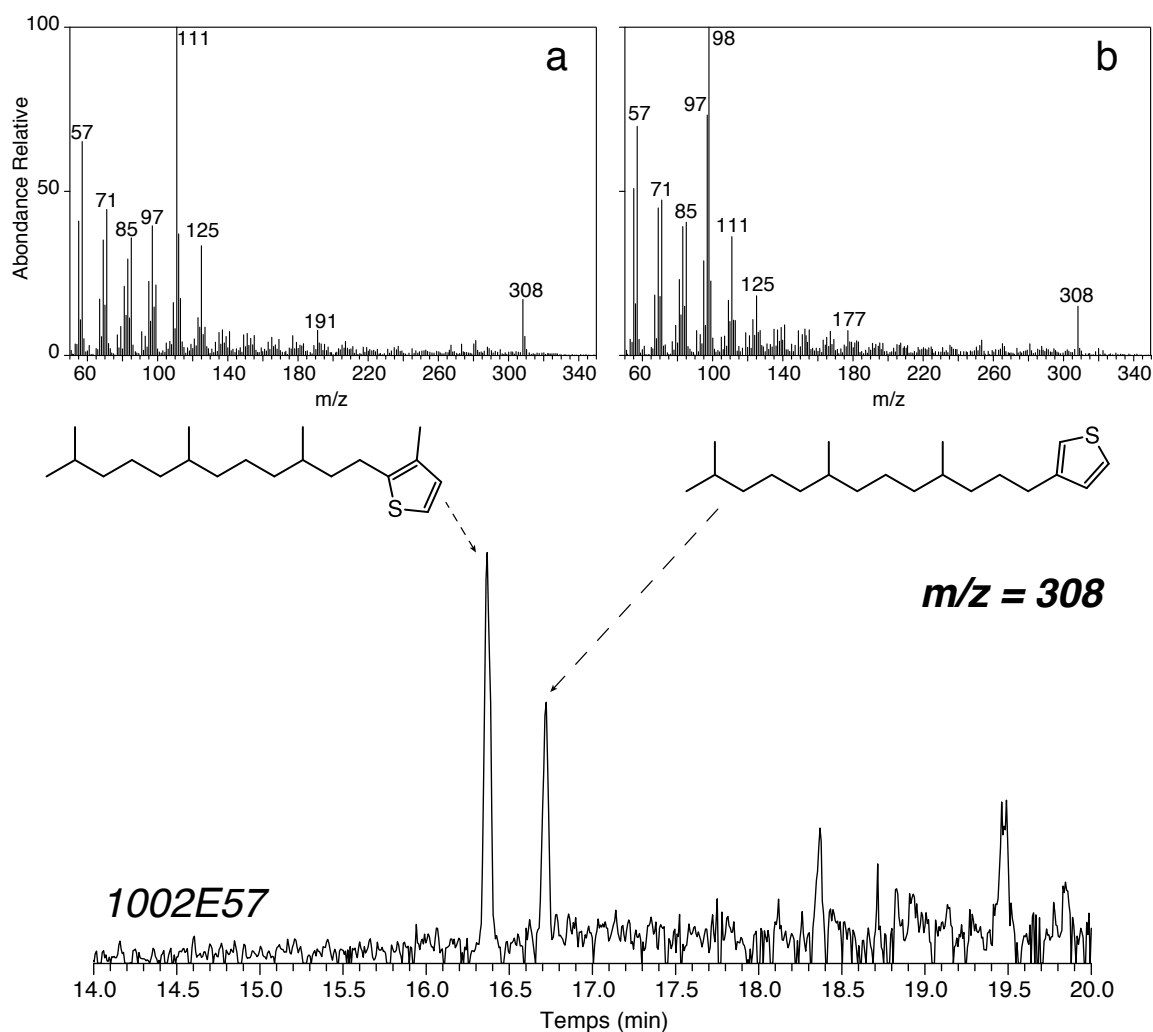


Figure 5.22.- Fragmentogramme de masse m/z 308 et spectres de masse (EI, 70 eV) de (a) 3-méthyl-2-(3.7.11-triméthyl-dodécyl)-thiophène (b) 3-(4.8.12-triméthyl-tridécy)thiophène. Echantillon 1002E57

Ces composés sont attribués à l'incorporation du soufre inorganique dans des précurseurs de type phytène et phytadiène présents dans les sédiments. L'homologue le plus abondant [2,3-diméthyl-5-(2,6,10-triméthylundécyl)thiophène], a été mis en évidence pour la première fois par Sinninghe Damsté *et al.* (1987), attribué à la sulfuration de phytadiènes, composés intermédiaires de transformation biotique ou abiotique du phytol (Grossi *et al.*, 1998). D'après Adam *et al.* (1998) ce processus est favorisé sous l'influence de la lumière qui permettrait la coupure des liens H-S. La présence des cétones (présent dans les extraits polaires de Cariaco) favoriserait la réaction.

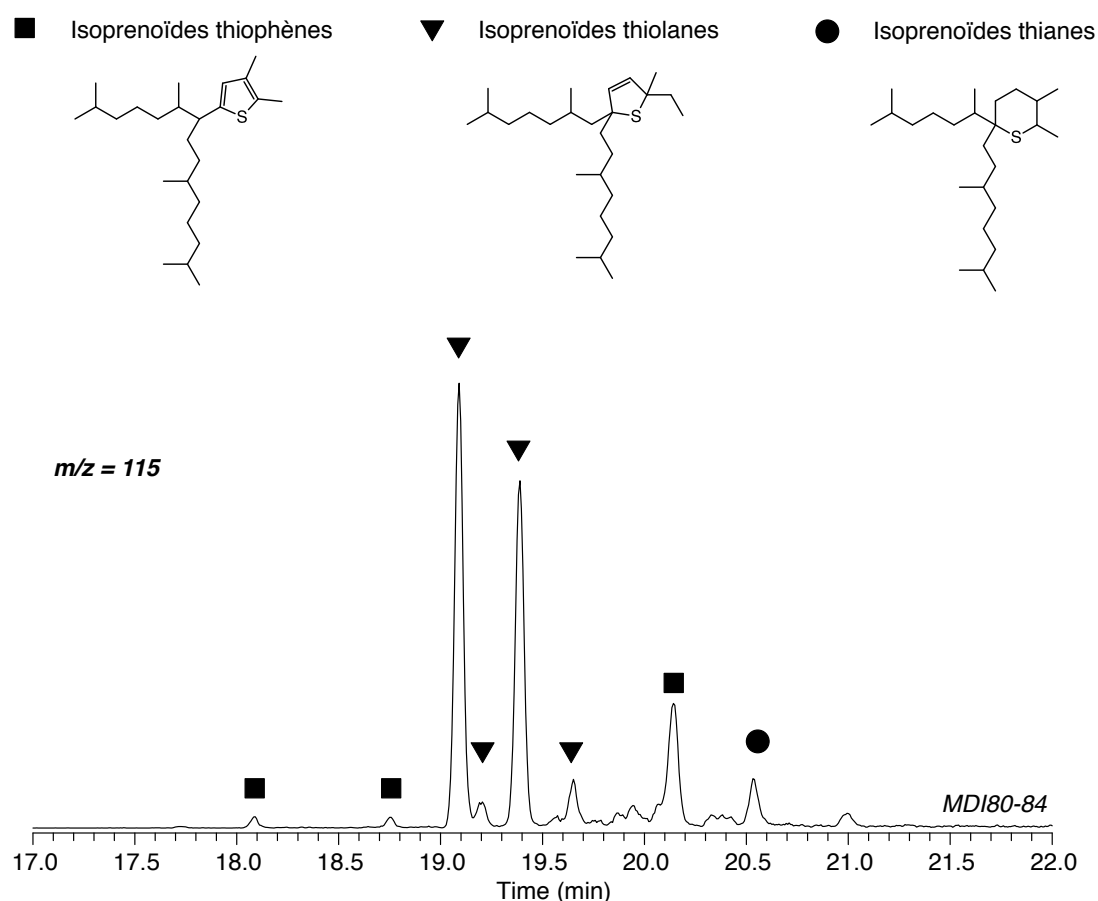


Figure 5.23.- Fragmentogramme de masse m/z 115 montrant la distribution des isoprénoïdes hautement ramifiés observés dans les échantillons de Cariaco. Carrés = C_{25} isoprénoïde thiophènes. Triangles = C_{25} isoprénoïdes thiolanes présentant une insaturation. Cercle = C_{25} isoprénoïde thiane. Echantillon MDI80-84

Parmi les composés de cette fraction, plusieurs isomères de thiophènes isopréniques hautement ramifiés en C₂₅ ont été identifiés à l'aide du fragment m/z 115. La figure 5.23, permet de visualiser la distribution de ces composés dont certaines structures ont été identifiées dans des sédiments récents (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989; Hartgers *et al.*, 1997). Ces composés proviennent de la sulfuration d'isoprénoïdes insaturés hautement ramifiés provenant des algues vertes et de certaines diatomées (Rowland *et al.*, 1985; Robson and Rowland, 1986; Rowland and Robson, 1990; Sinninghe Damsté *et al.*, 2007). D'après Wakeham *et al.* (1995) la sulfuration des isoprénoïdes hautement ramifiés dans les sédiments de la Mer Noire a lieu de façon complète dans des périodes de temps dans l'ordre de 3 mille ans. Dans les sédiments de Cariaco nous pouvons évoquer un scénario similaire. Les isoprénoïdes hautement ramifiés (HBI's) ne sont pas présents à l'état libre dans les échantillons étudiés, seuls les versions soufrées sont présentes même dans les échantillons du sommet de la séquence datés de 2300 ans. Cela est donc en accord avec les affirmations de Wakeham, indiquant que la sulfuration des HBI's a lieu dans des périodes de temps assez courtes.

5.1.4.2. Le triterpénoïde thiane

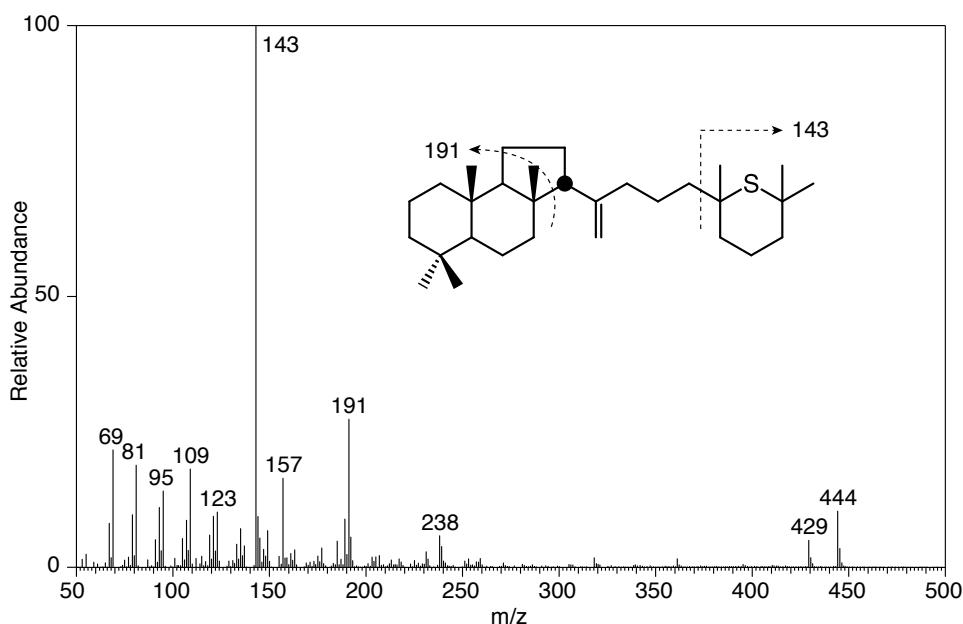


Figure 5.24.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du triterpénoïde thiane observé dans les échantillons de Cariaco

Précédemment rencontré dans les sédiments de Cariaco par Werne *et al.* (2000), le triterpénoïde thiane montré dans la figure 5.24, provient de la sulfuration du 17(E)-13 α (H)-malabarica-14(27),17,21-triène. La sulfuration du malabaricatriène pour former le triterpe-

noïde thiane est un des rares cas où l'on a identifié le précurseur et le produit d'un processus de sulfuration naturelle dans des sédiments récents. D'après Werne et collaborateurs le processus de sulfuration du malabaricatriène a lieu dans des périodes de temps assez courtes (<10 mille ans).

En ce qui concerne les échantillons étudiés dans ce travail, la transformation progressive du triterpénoïde triène en son homologue soufré, n'a pas été si évidente. Les deux composés sont présents dans tous les échantillons, mais la tendance à la diminution du précurseur poly-insaturé au profit du produit soufré n'a pas lieu dans l'intervalle étudié. Le rapport malabaricatriène/triterpénoïde thiane présente plutôt une légère tendance à l'augmentation indiquant une augmentation relative du précurseur par rapport au produit. Pour les échantillons les plus profonds (1002D123, 1002152, 1002D170, 1002E176 et 1002D181) la courbe ne reflète sans doute pas la réalité, les concentrations relatives des deux composés sont très faibles. Visiblement, les observations de Werne *et al.* (2000) sont valables pour les échantillons se trouvant dans la partie plus superficielle, mais ne semble pas s'appliquer aux échantillons plus anciens. La diminution du malabaricatriène et du triterpénoïde thiane deux composés avec la profondeur, pourrait être liée à une diminution de l'apport du précurseur insaturé, et/ou à une importante incorporation d'une dans une phase macromoléculaire. Nous serions face à une sulfuration autant intramoléculaire qu'intermoléculaire.

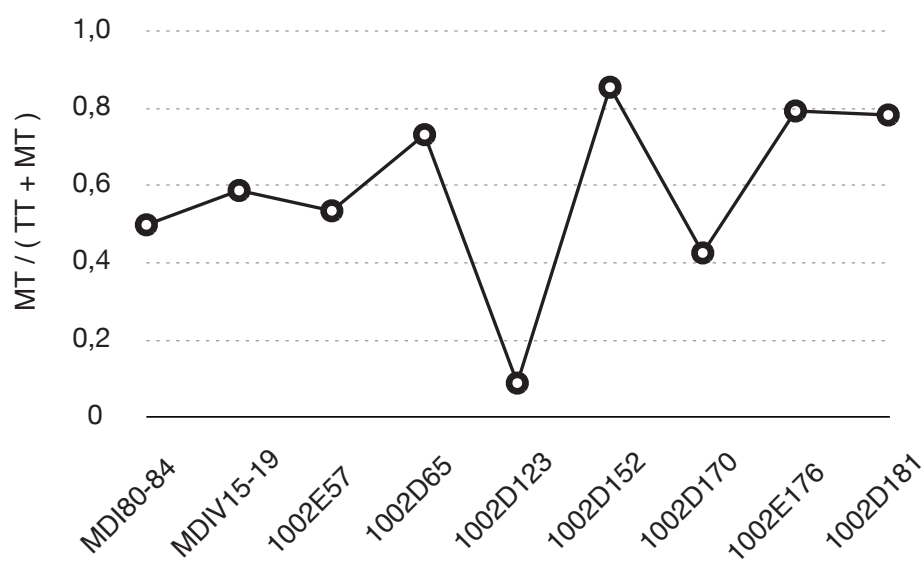


Figure 5.25.- Distribution de la concentration relative du malabaricatriène (MT) et du triterpénoïde thiane (TT) avec la profondeur, dans l'intervalle étudié à Cariaco.

5.2. Marqueurs biologiques polaires libres

5.2.1. Les composés oxygénés

Les composés oxygénés sont présents dans les sédiments actuels en tant que composés issus directement des organismes producteurs tels que les stérols, ou ayant subi très peu de transformations diagénétiques (stanols, alcools). Ce sont donc des composés intermédiaires dans le processus de diagenèse correspondant aux précurseurs fonctionnalisés qui vont, suite à différentes réactions (perte des groupes fonctionnels, réduction, déshydratation), devenir des structures plus stables dans les conditions géologiques comme le sont les alcanes, les alcènes et les hydrocarbures aromatiques.

Les géochimistes organiciens considèrent ces produits comme étant d'une très grande importance puisqu'ils permettent d'identifier les organismes source ainsi que les conditions de dépôt et les processus diagénétiques subis par la MO.

Dans le bassin de Cariaco, un grand nombre de produits oxygénés a été identifié, bien qu'ils présentent une faible abondance.

5.2.1.1. Les cétones

La distribution des composés cétoniques dans les échantillons étudiés à Cariaco s'avère très similaire d'un échantillon à l'autre. Dans l'intervalle étudié ces composés sont constitués principalement de méthylcétones linéaires, alcenones, cétones stéroïdiques et hopanones.

- *Les cétones linéaires*

Le fragment m/z 58 (figure 5.26) a mis en évidence une série de composés cétoniques linéaires présentant une distribution sans prédominance paire ou impaire qui s'étend de C14 à C22. Cette distribution est composée de *n*-alcan-2-ones et de cétones présentant le groupe carbonyle en milieu de chaîne. Les *n*-alcan-2-ones sont considérés comme provenant de la β -oxydation et décarboxylation des acides gras à prédominance paire présent dans les plantes terrestres (Tissot and Welte, 1984). Les homologues légers, pourraient tout de même provenir des algues et cyanobactéries (Peters *et al.*, 2005). Dans les échantillons de Cariaco on peut suggérer une influence mixte avec la composante terrigène plus

abondante dans le cas des échantillons avant cités. Il est tout de même important de remarquer, que les composés légers présentent une quantité importante de cétones de milieu de chaîne, composés qui de nos jours n'ont été attribués à aucun organisme. De plus, la distribution des méthyl-cétones dans la gamme de composés légers, ne présente pas de ressemblance avec la distribution des *n*-alcane (présentant une distribution paire), suggérant que leurs origines sont différentes.

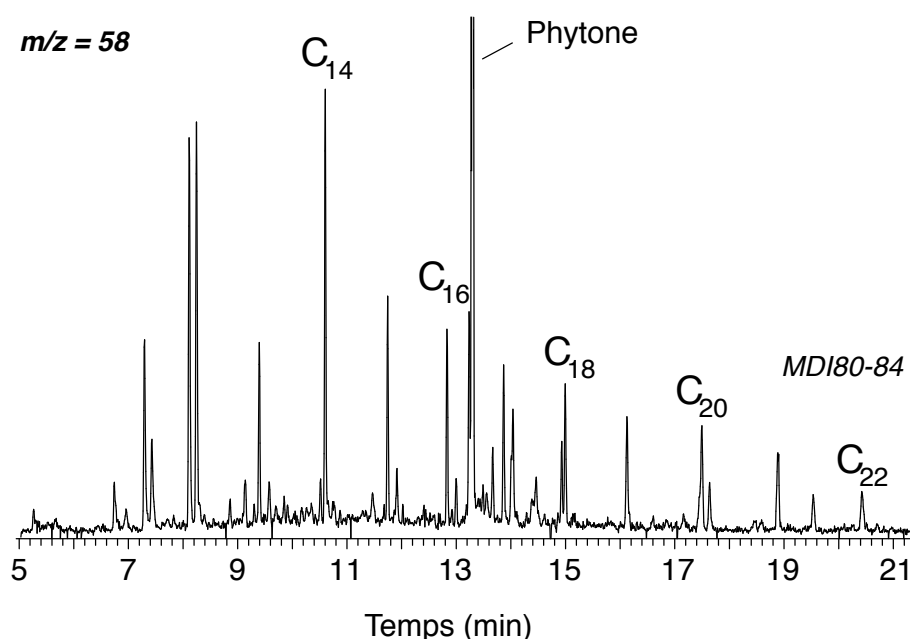


Figure 5.26.- Fragmentogramme de masse m/z 58 montrant la distribution des méthylcétones dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84

Un composé majeur présent dans tous les échantillons à été remarqué dans le fragment m/z 58, correspondant à une méthyl-cétone isoprénique en C_{18} . Ce composé, le 6,10,14-triméthylheptadecan-2-one (phytone), présent dans des nombreux sédiments (Dastillung, 1976; Dastillung *et al.*, 1980a) pourrait provenir de la dégradation bactérienne aussi bien qu'abiotique dans des conditions oxydantes, de la chaîne phytyle de la chlorophylle (Gillan *et al.*, 1983; Rontani and Volkman, 2003).

- Les alcénones

Les alcénones sont une classe de cétones linéaires à très longues chaînes carbonées (35-41 atomes de carbone) possédant de 1 à 4 doubles liaisons de configurations trans, biosynthétisés par les coccolithophoridés *Emiliana Huxleyi* et d'autres membres de la

classe *Prymnesiophyceae* (Volkman, *et al.*, 1980; Marlowe *et al.*, 1984). Identifiés pour la première fois dans les sédiments de Walvis Bay (Namibie) par Boon et collaborateurs (1975), ces composés sont désormais trouvés dans des nombreux sédiments (Brassell, *et al.*, 1986).

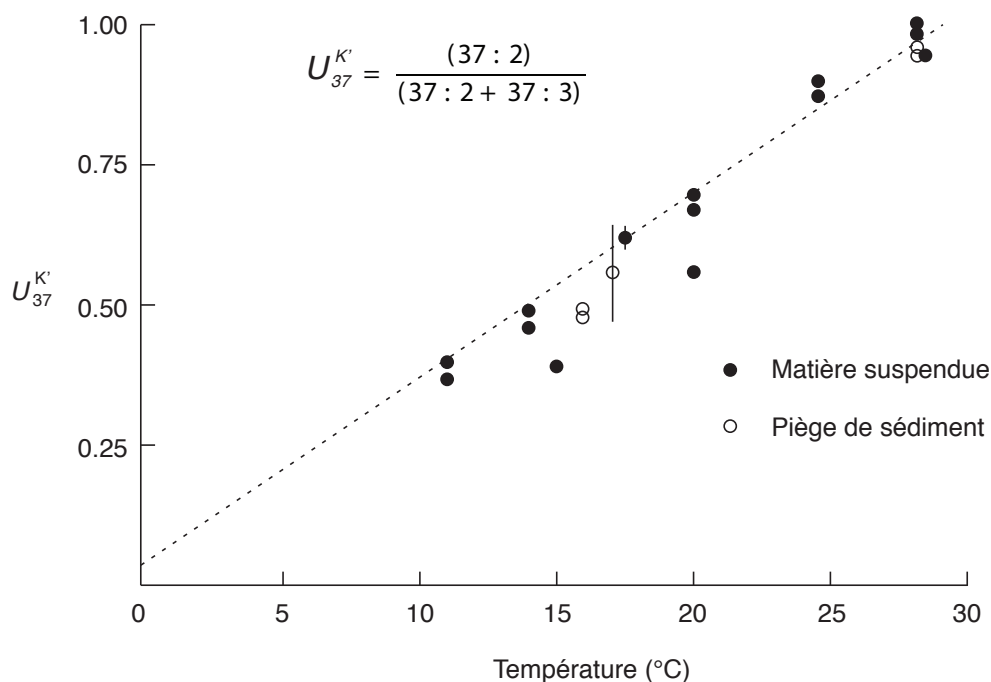


Figure 5.27.- Graphique de dispersion montrant l'index U_{37}^K par rapport à la température de surface de l'eau marine dans différents endroits de l'océan. D'après Prahl et Wakeham (1987)

Des expériences faites avec des cultures d'algues dans le laboratoire, ont montré que le degré d'insaturation des alconones biosynthétisées durant leur croissance dépend de la température du milieu (Marlowe, *et al.*, 1984; Brassell, *et al.*, 1986). Ces fluctuations se sont avérées concordantes avec les variations de températures au cours des cycles glaciaire - interglaciaire enregistré dans les sédiments de Kane Gap en Atlantique (1986). Brassell *et al.* (1986) ont suggéré que ces molécules pouvaient être utilisées pour la reconstruction de la température de la surface de l'eau marine (SST) dans des paléoenvironnements, proposant un nouvel index pour estimer les variations de température (U_{37}^k). Se servant de cultures de laboratoire des algues *Emiliana Huxleyi*, Prahl et Wakeham (1987) ont calibré l'index pour proposer une régression linéaire, permettant de convertir le ratio U_{37}^k en SST le (figure 5.27). Ultérieurement d'autres calibrations comportant d'autres souches

ont été réalisées (Sawada *et al.*, 1996; Conte *et al.*, 1998; Versteegh *et al.*, 2001; Rontani *et al.*, 2004). L'utilisation de cet index doit néanmoins se faire avec précaution, car la réponse de ces organismes semble être sensible à plusieurs autres paramètres comme des variations intra- et inter-spécifiques, les variations saisonnières, la salinité, les transports latéraux de sédiments et la dégradation par les bactéries. En outre, la fonction biochimique des alcénones dans les organismes phytoplanctoniques n'a pas encore été déterminée.

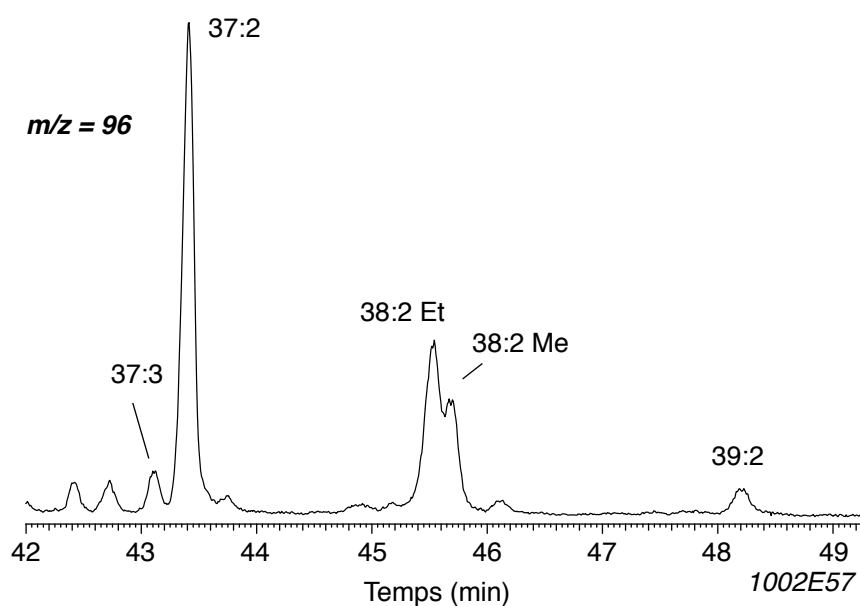


Figure 5.28.- Fragmentogramme de masse m/z 96 montrant la distribution des alcénones dans les échantillons de Cariaco

Dans les extraits polaires des échantillons de Cariaco, le fragment m/z 96 permet de visualiser une série d'alcénones en C_{37} , C_{38} et C_{39} , dont la distribution s'avère être très similaire pour tous les échantillons (figure 5.28). L'homologue en C_{37} avec deux doubles liaisons est le composé majoritaire de cette série.

Nous avons réalisé une estimation de la SST en utilisant la distribution des alcénones dans les 9 échantillons de Cariaco. Les valeurs moyennes se sont avérées très cohérentes avec celles reportées par Lea (2003), avec des valeurs oscillant entre 26 et 28 °C pour les périodes chaudes (Holocène, Eemien) et des valeurs comprises entre 24 et 25,5 °C pour les périodes froides (Younger Dryas, dernière période glaciaire) (figure 5.29).

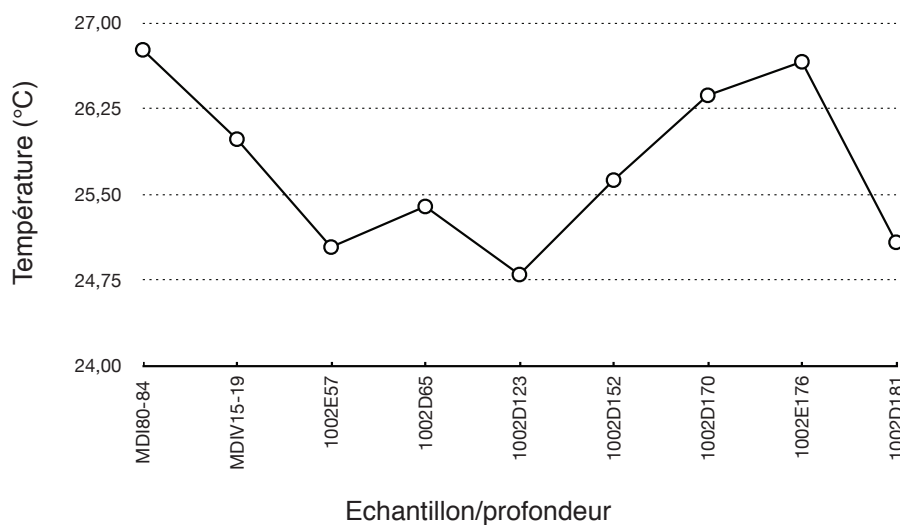


Figure 5.29.- Température de la surface de l'eau marine à Cariaco, calculé sur la base du index UK'37 calibré pour l'océan atlantique sud (Müller et al., 1998)

- Les cétones stéroïdiques

Les cétones stéroïdiques sont des composés intermédiaires issus des transformations diagénétiques des stérols (Gagosian *et al.*, 1980; Mackenzie *et al.*, 1982). Cependant, ces composés peuvent aussi être présents en tant que tels dans certains organismes marins en quantités très faibles. Withers et collaborateurs (1978) ont déterminé des quantités relatives importantes de dinostérone (jusqu'à 13 % des stéroïdes) chez les dinoflagellés hétérotrophiques *Cryptocodinium cohnii*.

Dans les échantillons de Cariaco, les cétones stéroïdiques sont présentes dans des très faibles quantités. Les fragmentogrammes caractéristiques à m/z 231 et 245 permettent de visualiser les stanones et méthylstanones dans les échantillons étudiés (figure 5.30). Concernant les stanones, trois homologues ont été identifiés (C_{27} , C_{28} et C_{29}), avec prédominance des composés en C_{27} , ce qui suggère une origine algale. Les méthylstanones sont quant à elles caractérisées par la présence de un homologue en C_{27} , deux isomères en C_{28} et un isomère en C_{29} insaturé correspondant au $4\alpha,23,24$ -triméthyl-cholest-22-en-3-one (dinostérone). Les diatomées et dinoflagellés sont connus pour biosynthétiser des 4-méthylstérols. La présence de dinostérone ainsi que de $4,23,24$ -triméthyl-cholest-3-one, suggère que ces composés proviennent probablement des dinoflagellés (Withers *et al.*, 1978; Summons *et al.*, 1987).

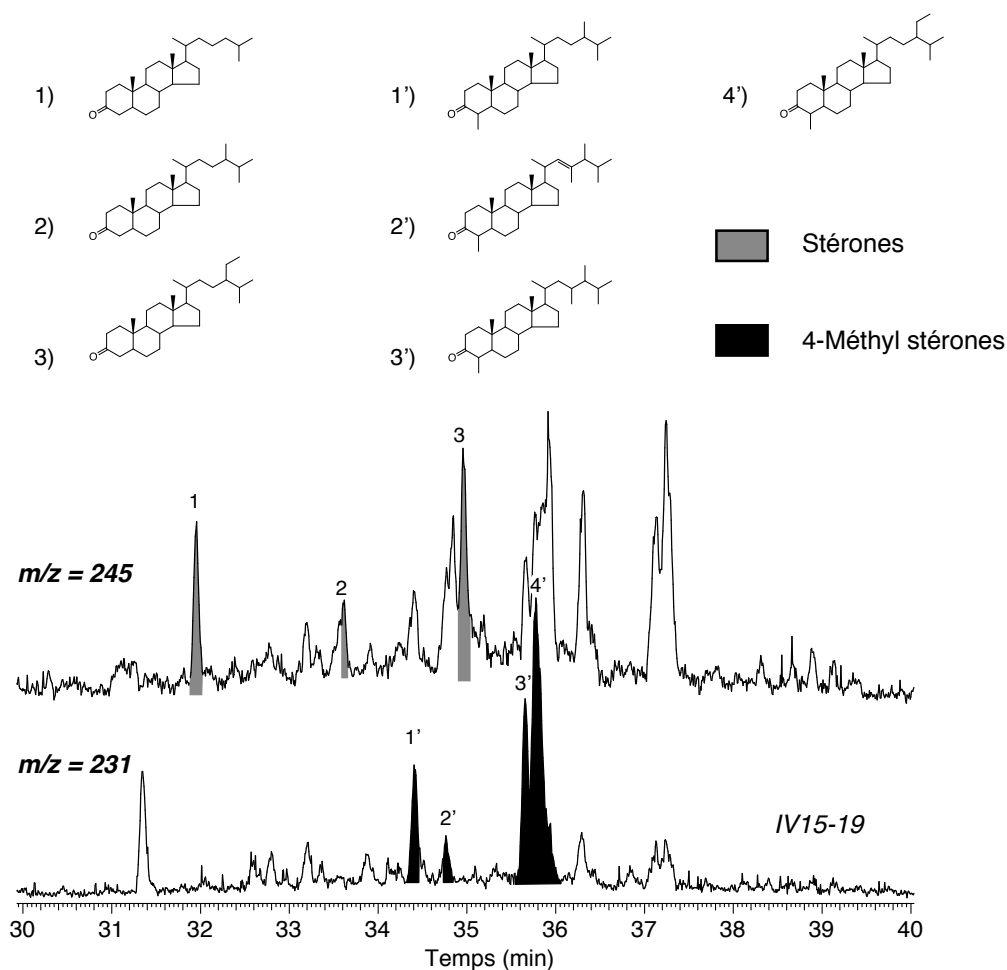


Figure 5.30.- Fragmentogramme de masse m/z 231 et 245 montrant la distribution de cétones stéroïdiques dans les échantillons du bassin de Cariaco. Echantillon MDIV15-19

- Les cétones triterpéniques

Les hopanones *et* aldéhydes hopaniques ont été identifiés pour la première fois dans les schistes immatures de Menat par Dastillung (Dastillung, 1976). Certaines cétones triterpéniques proviennent des plantes supérieures, telle que l'adiantone, répandue dans diverses espèces de fougères (Dastillung, 1976) et la taraxénone provenant des plantes supérieures (Paul *et al.*, 1974; Sakurai *et al.*, 1986). Cependant, dans le milieu sédimentaire la présence des cétones *et* aldéhydes triterpéniques peut être liée à l'oxydation des alcools présentant une structure semblable. L'origine bactérienne des cétones hopaniques est

certainement la même que celle proposée pour les alcènes et les hydrocarbures saturés qui présentent la même structure.

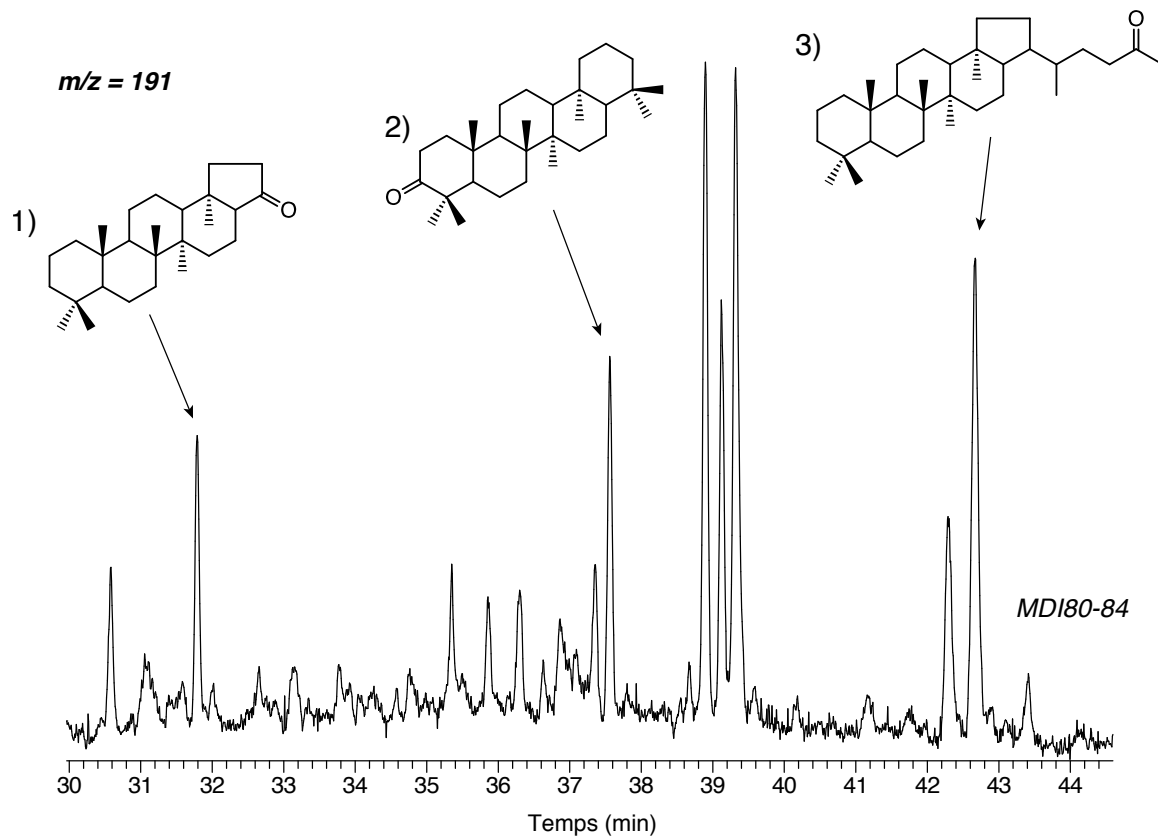


Figure 5.31.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des cétones hopaniques pressants dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84

Le fragmentogramme de masse m/z 191 permet de visualiser les cétones triterpéniques des échantillons de Cariaco (figure 5.31). Parmi les produits identifiés se trouvent le 17(H)-trisorhop-21-one (C_{27} , composé majoritaire dans tous les échantillons), et deux composés, un en C_{30} et l'autre en C_{33} . Le composé en C_{27} est manifestement le composé majoritaire de cette série de cétones triterpéniques. L'abondance relative de cet homologue augmente avec la profondeur, laissant penser à une oxydation progressive de son précurseur soit sous forme d'alcool, soit s'agissant d'un hop-21-(22)-ène. Le composé en C_{30} correspond à la gammacétone produit identifié par Ten Haven *et al.* (1989) comme étant un intermédiaire dans le processus de transformation diagénétique du tetrahymanol en gammacétane. La présence de la gammacétone dans les échantillons de Cariaco serait donc liée à la transformation du tetrahymanol également identifié dans les fractions oxygénées des échantillons de Cariaco (cf. § 5.2.1.2). De la même manière la présence du gam-

macerène observé dans la section précédente (cf. § 5.1.2.3) serait justifiée. Le gammacénone a été identifiée sous la base de son spectre de masse caractérisé par l'absence du fragment m/z 369.

L'homologue en C_{33} pourrait être lié à un précurseur de type polyol hopanique. Même si son précurseur sous forme d'alcool est absent, son homologue acide lui, est présent, ce qui pourrait impliquer un processus de dégradation de ces derniers par β -oxydation et decarboxylation microbiologique.

5.2.1.2. Les alcools

Un certain nombre d'alcools linéaires et polycycliques a été trouvé intact dans les échantillons de Cariaco. Analysés sous forme d'acétate, les alcools font partie des composés les plus abondants des fractions polaires des échantillons de Cariaco.

- Les n-alcools

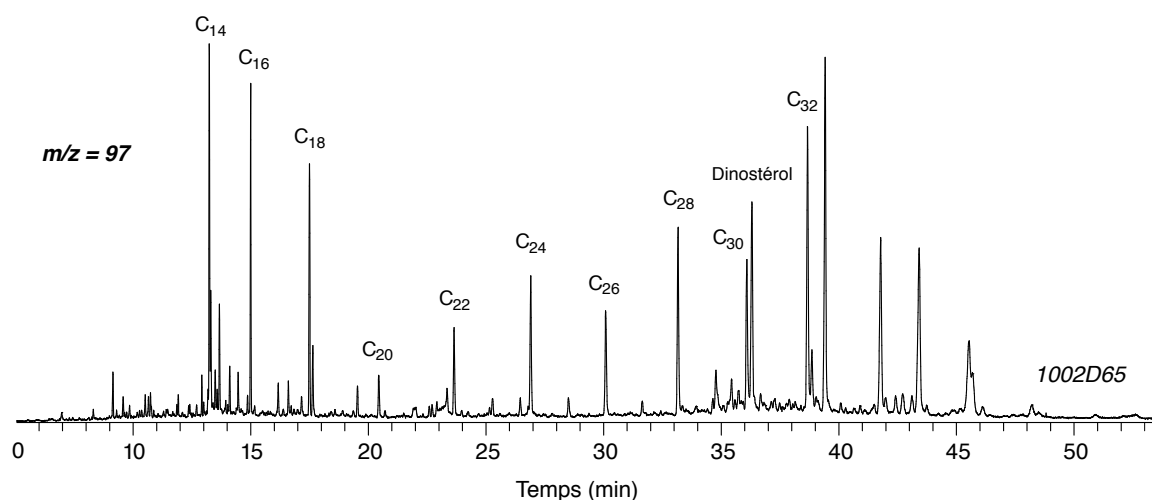


Figure 5.32.- Fragmentogramme de masse m/z 97 montrant la distribution des n-alcools dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002D65

Les alcools linéaires ont été détectés dans tous les échantillons de Cariaco à l'aide du chromatogramme à m/z 97 (figure 5.32). La distribution des alcools est très similaire d'un échantillon à l'autre, présentant deux gammes, une « légère » de C_{14} à C_{18} dominée par l'homologue en C_{14} et une plus « lourde » de C_{20} à C_{32} . Une distribution similaire a été reporté par Carrillo-Hernández (2004) pour les échantillons Jurassiques de Gorodische (plate-forme russe). Une telle distribution pourrait refléter l'apport des deux sources, une

autochtone (légère) et une traduisant la contribution des végétaux supérieurs (lourde).

- Les alcools stéroïdiques

Un très grand nombre de stanols et stérols sont présents dans les sédiments et certaines roches immatures. Ces composés sont soit des lipides intacts (stérols et certains stanols), soit résultent d'une transformation diagénétique (Gagosian *et al.*, 1980; Brassell *et al.*, 1983). Les stérols sont formés par l'oxydation enzymatique du squalène suivi de cyclisation (figure 5.33). Parmi les alcools stéroïdiques les plus répandus et ayant le plus de signification géochimique se trouvent les homologues en C₂₇ (algues et plantes) à C₂₉ (plantes supérieures).

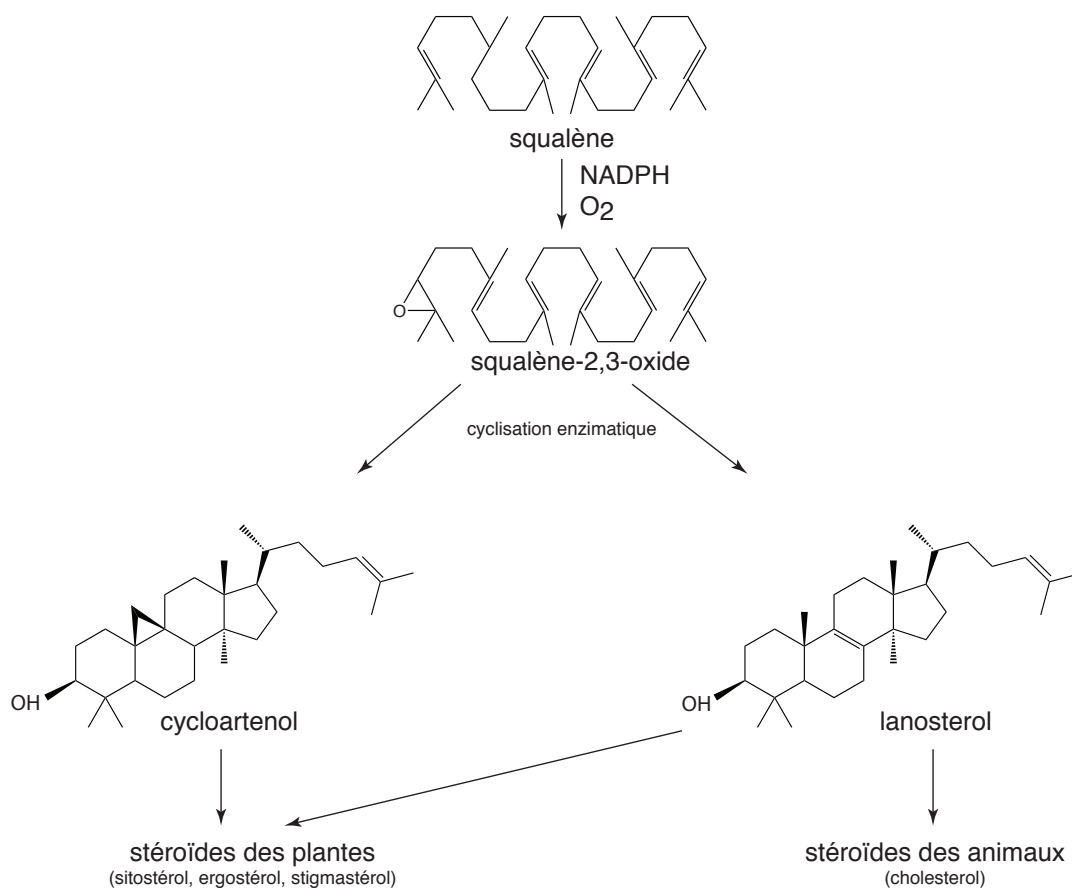


Figure 5.33.- Schéma de la formation des stérols à partir du squalène d'après Killops et Killops (2005) et références cités.

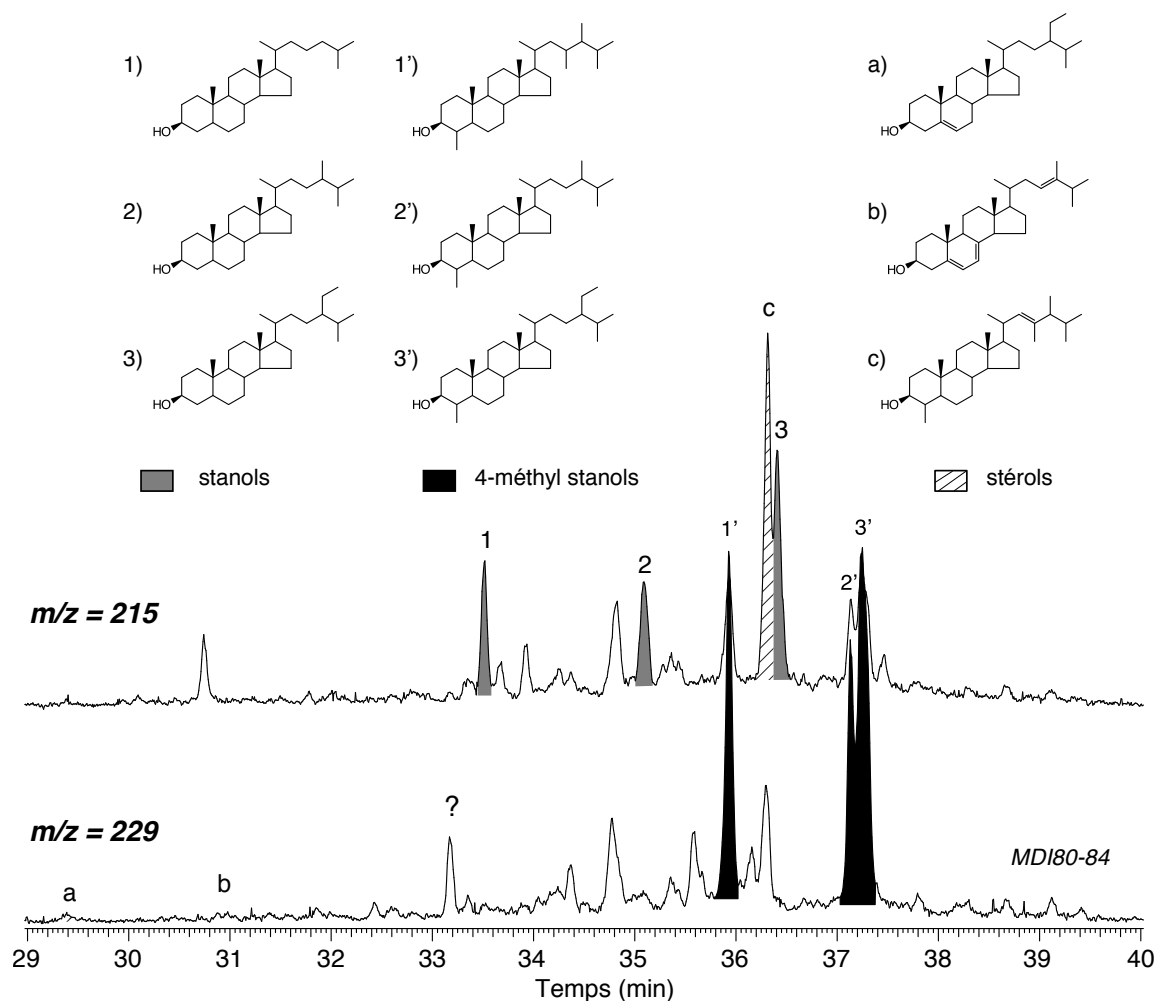


Figure 5.34.- Fragmentogramme de masse m/z 215 et 229 montrant la distribution des alcools stéroïdiques dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84

Le fragment m/z 215 montre la distribution des stanols de la fraction polaire des échantillons étudiés (figure 5.34). Les alcools stéroïdiques sont différenciés des cétones par la présence du fragment $M^+ - 60$ attribué à la perte du groupe acétyle (figure 5.35). Principalement une série de trois homologues est appréciable (C_{27} , C_{28} et C_{29}). A première vue, les isomères en C_{29} sont les plus abondants des fractions correspondant aux échantillons MDI80-84, MDIV15-19, 1002E57 et 1002D65, tandis que les isomères en C_{27} sont majoritaires dans les échantillons de la partie inférieure de la séquence. Le fait que les stanols en C_{29} soient majoritaires des échantillons du haut de la colonne pourrait impliquer un apport important de diatomées. Or la présence de dinostérol dans des concentrations relativement importantes suggère aussi la contribution de dinoflagellés. L'hydrogénation bactérienne des stérols est le processus conduisant à la formation des stanols observés dans

les sédiments de Cariaco. Une transformation des stérols en stanols pourrait être envisagée, malgré le fait que nous n'ayons pas observé en profondeur une tendance à la disparition d'un stérol au profit de l'augmentation d'un stanol (e.g. dinostérol/dinostanol). D'après des travaux précédents, il semblerait que dans des environnements anoxiques, comme c'est le cas à Cariaco, cette transformation microbienne se déroulerait rapidement (Gagosian *et al.*, 1980; Brassell *et al.*, 1983; Wakeham and Lee, 1989).

Dans les échantillons de Cariaco nous pouvons également noter la présence des 4-méthylstérols et stanols, à l'aide du fragmentogramme m/z 229. Dans la figure 5.34, on peut observer la distribution des 4-méthylstanols, dominés par le 4,24-diméthyl-cholestanol (C_{29}), le dinostanol (4,23,24-triméthylcholestanol, C_{30}) et le 4-méthyl-24-éthyl-cholestanol. Outre les stanols nous pouvons aussi remarquer la présence du dinostérol (4,23,24-triméthylcholestan-22-ène-ol; figure 5.35), nom attribué grâce à son abondance chez les dinoflagellés (Boon *et al.*, 1979). Toutefois, le dinostérol et les autres stanols peuvent aussi être biosynthétisés par des diatomées (Volkman *et al.*, 1993).

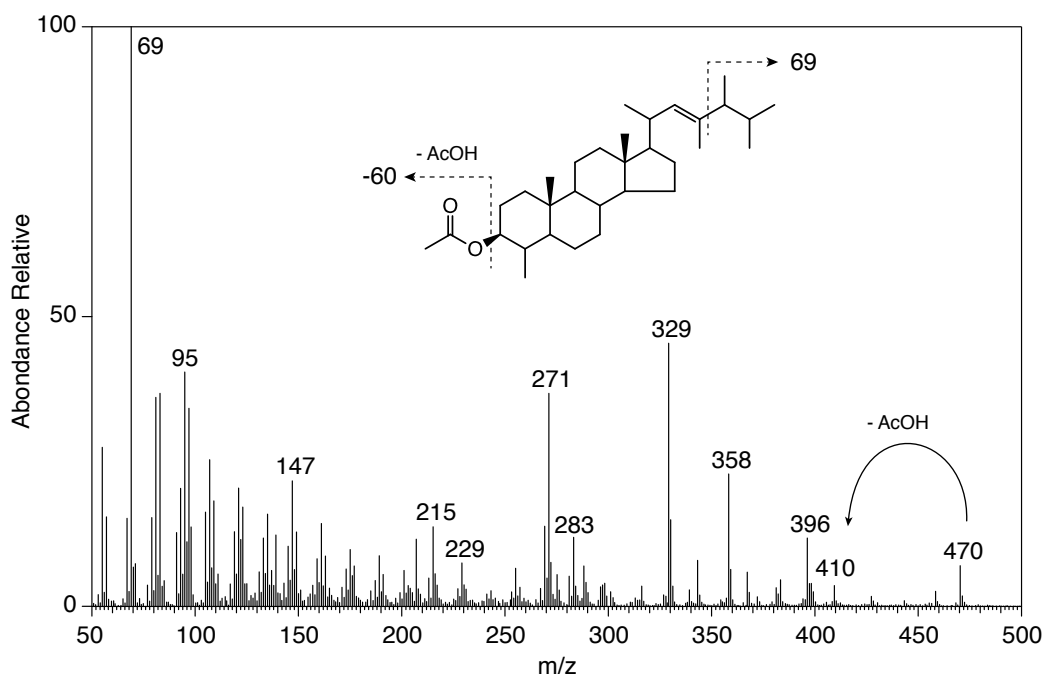


Figure 5.35.- Spectre de masse (EI 70 eV) du dinostérol observé dans les échantillons de Cariaco. Les alcools stéroïdiques sont sous la forme d'acétates

Parmi ce groupe de composés on a pu aussi constater la présence (en quantités très faibles) du ergosterdienol (composé **a**, figure 5.34), dont l'analogue monoinsaturé est présent dans les levures et certaines champignons (Weete, 1973), mais aussi dans des diatomées de la classe *Bacillariophyceae* (Volkman *et al.*, 1993). Une origine provenant de ces organismes peut être citée dans le cas présent. Nous avons aussi identifié un composé qui d'après son spectre de masse présente des fortes ressemblances avec le 24-ethyl-cholestan-5-ène-ol (sitostérol; composé **b** figure 5.34) dans des quantités très faibles, présent notamment dans les échantillons 1002D123, 1002D152 et 1002D181. Ce composé provient principalement des plantes supérieures (Killops et Killops, 2005). Certaines diatomées peuvent aussi synthétiser le sitostérol (Volkman, 1986).

- Les alcools triterpéniques

Dastillung (1976) et Dastillung et collaborateurs (1980b) ont identifié pour la première fois une série d'alcools hopaniques de C_{31} à C_{32} et un homologue méthylé en position 3 (C_{33}) dans divers sédiments récents. La distribution des hopanols de la fraction polaire des échantillons de Cariaco sont représentées dans la figure 5.36. A l'aide du fragment m/z 191, nous avons identifié une série de 2 hopanols en C_{31} et C_{32} , ainsi que un alcool triterpénique pentacyclique en C_{30} . Les hopanols, qui éluent dans la même fraction que les cétones

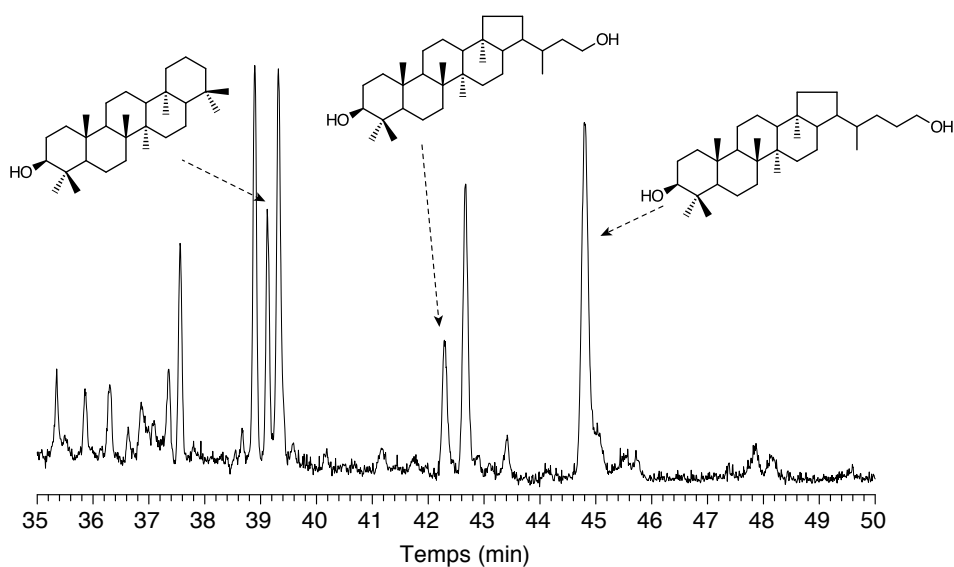


Figure 5.36.- Fragmetogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanols dans les échantillons de Cariaco. Echantillon MD180-84

hopaniques, sont différenciés de ces dernières grâce à la perte du groupe acétyle visible avec le fragment $M^+ - 60$ issue de la perte du groupe acétyle.

Les hopanols en C_{31} et C_{32} pourraient eux provenir de la coupure de la chaîne latérale des hopanoïdes de type bactériohopane-tétrol (Ourisson and Albrecht, 1992). Le bactériohopane-tétrol n'a pas été détecté, ce qui pourrait s'expliquer par un processus de dégradation au stade naissant, ou les hopanols seraient un des maillons initiaux dans la chaîne de transformation diagénétique.

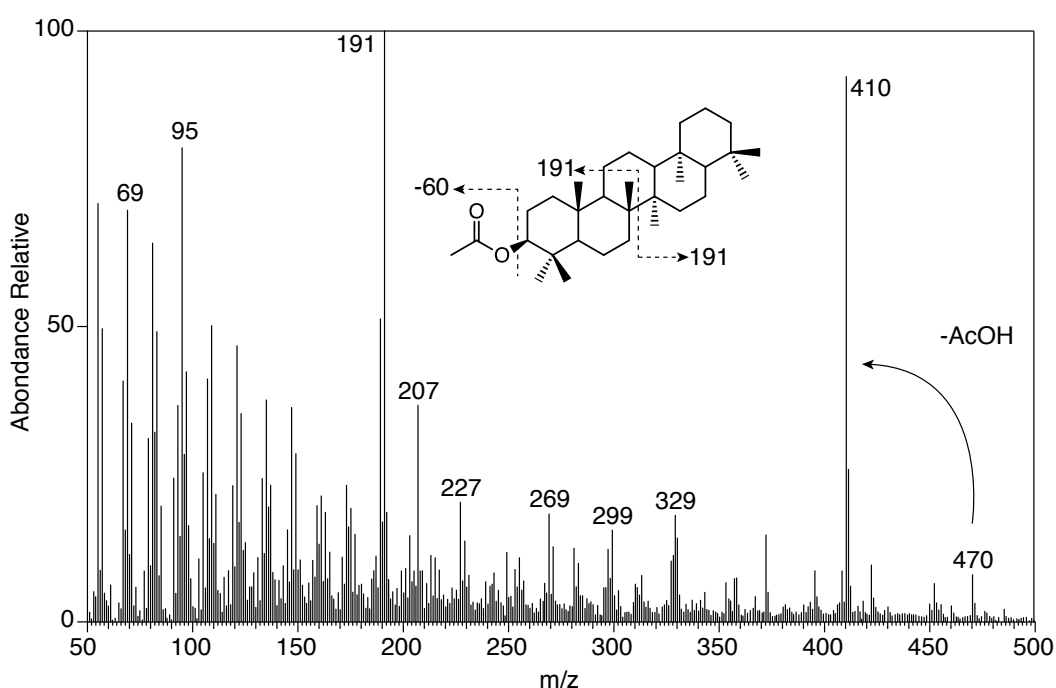


Figure 5.37.- Spectre de masse (EI, 70 eV) du tétrahymanol observé dans les échantillons de Cariaco.

Le composé en C_{30} (figure 5.37), a été identifié par Dastillung (1980b) comme un « TRITERPENE X », caractérisé par l'absence du fragment 369 (présent chez les hopanes), et présentant le groupe hydroxyle au niveau du système pentacyclique. Ce composé pentacyclique non hopanique a été identifié pour la première fois par Mallory *et al.* (1963) dans le protozoaire *Tetrahymena pyriformis* comme étant le gammaceran-3 β -ol (tétrahymanol). Depuis, ce il a été identifié comme produit majeur dans des ciliés (Harvey and Mcmanus, 1991), dans des procaryotes (Kleemann *et al.*, 1990) et dans un grand nombre de sédiments récents (Venkatesan, 1989). Ce produit a été proposé comme précurseur du Gammacerane (Haven *et al.*, 1989), ce dernier étant utilisé comme possible

indicateur de stratification de la zone photique (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Un tel scénario est très probable à Cariaco, puisque Goñi *et al.* (2003) ont reporté une forte stratification saisonnière des eaux de surface durant les périodes de relaxation d'upwellings.

5.3. Marqueurs polaires fraction esterifiée

5.3.1. Les acides carboxyliques

Présents en tant que tels dans les organismes vivants (acides linéaires) ou provenant de la dégradation des précurseurs biologiques en milieu oxydant (acide phytanique, acides hopaniques), les acides carboxyliques sont des composés très répandus dans les sédiments récents (Innes *et al.*, 1997; 1998). Aussi présents dans des échantillons anciens en moindre mesure (Farrimond *et al.*, 2002), ces composés représentent une source d'information importante au sujet de l'origine de la MO, ainsi que des processus liés à sa biodégradation (Mackenzie *et al.*, 1981) et maturation (Ensminger, 1977; Mackenzie *et al.*, 1982).

5.3.1.1. Les acides acycliques

Les acides carboxyliques acycliques sont les composés majoritaires de cette fraction dans l'ensemble des échantillons de Cariaco. Le chromatogramme m/z 74 permet de visualiser la distribution de ces composés s'avérant bimodale à prédominance paire, avec une première gamme de C_{14} à C_{18} , l'homologue en C_{16} étant majoritaire et une deuxième s'étendant de C_{22} à C_{32} . Cette dernière est beaucoup plus importante dans les échantillons 1002D123, 1002D152, 1002D170 et 1002D181 que dans le reste des échantillons étudiés (figure 5.38).

La distribution des acides acycliques ne présente pas de similarité avec la distribution des n -alcane légers (à prédominance paire). Lors de la diagenèse une partie des acides gras (à prédominance paire) subi une decarboxylation donnant des n -alcane à prédominance impaire. Dans le cas présent, les échantillons étudiés sont a un stade trop précoce de la diagenèse pour qu'il y ait decarboxylation, en outre, les n -alcane présentent une prédominance paire, ce qui suggère un origine différent. En revanche, les cétones linéaires présentent une distribution qui rappelle celle des acides gras, ce qui pourrait cor-

roborer un processus de dégradation microbiologique des acides par β -oxydation et décarboxylation.

Parmi les acides gras, une quantité importante d'acides monométhylés a été identifiée. Les iso et anteiso-acides sont reconnus comme des marqueurs d'organismes phytoplanctoniques ou bactériens, et sont largement distribués dans des sédiments récents (Tissot and Welte, 1984 et références cités).

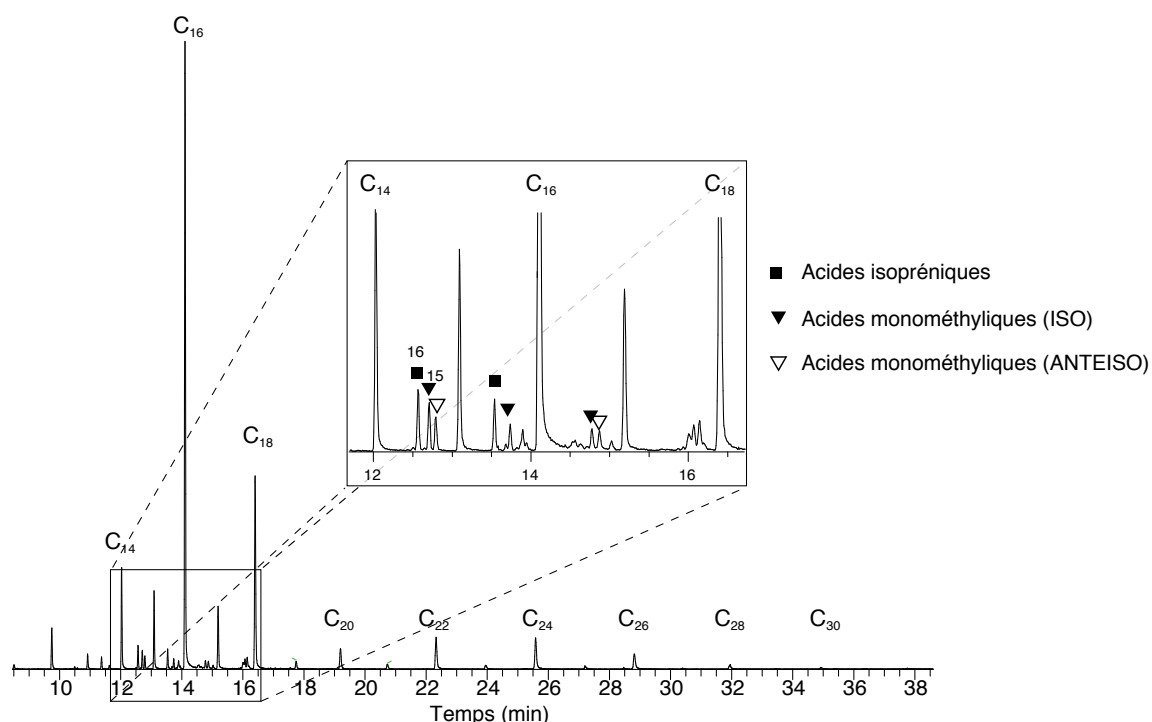


Figure 5.38.- Fragmentogramme de masse m/z 74 montrant la distribution des acides carboxyliques acycliques des échantillons de Cariaco. Echantillon MDI80-84

5.3.1.2. Les acides hopaniques

Dans tous les échantillons de Cariaco, nous avons identifié une famille d'acides hopaniques s'étendant de C_{31} à C_{33} dominés par l'homologue en C_{32} l'acide $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -hopyl-29-acétique (figure 5.39). Cette distribution d'acides hopaniques est très souvent rencontrée dans des sédiments récents et dans des roches immatures (Dastillung, 1976; Innes *et al.*, 1997; 1998; Carrillo Hernandez, 2004). Des tels composés dérivent de la coupure oxydante de la chaîne latérale des bactériohopanepolyols.

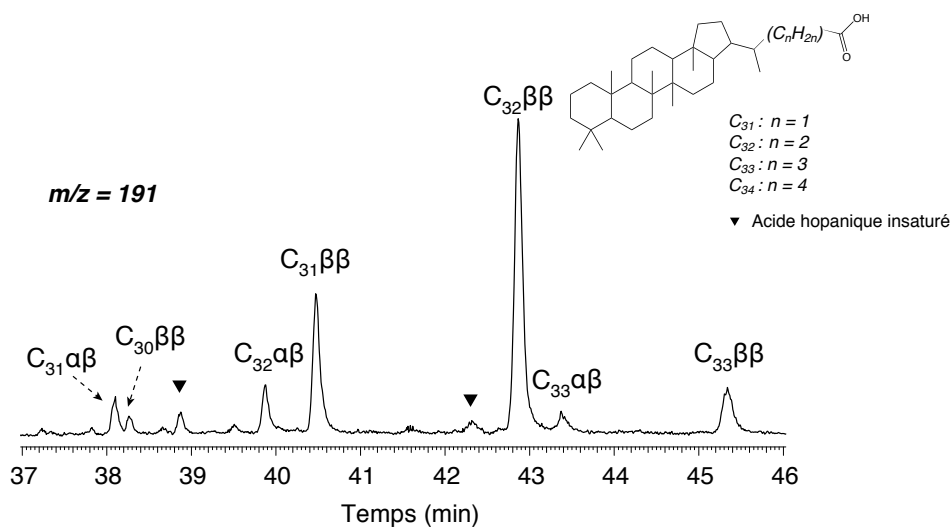


Figure 5.39.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des acides hopaniques dans les échantillons de Cariaco. Echantillon 1002E176

5.4. Analyse des fractions macromoléculaires soufrées par dégradation chimique (Nickel de Raney)

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les réactions d'incorporation du soufre inorganique dans des structures moléculaires d'origine biologique peut avoir lieu de façon intramoléculaire, donnant lieu à des composés à l'état libre avec des structures de type thiophène et thiolane, ou de façon intermoléculaire conduisant à la formation des structures réticulées à hauts poids moléculaires présentant des liaisons de type sulfure ou polysulfure.

L'étude des marqueurs biologiques à l'état libre, nous a permis de caractériser les structures soufrées formées de façon intramoléculaire, qui sont présentes dans une proportion très mineure. Vue la forte teneur en soufre organique et la grande proportion de composés soufrés issue de la pyrolyse des kérogènes, il est impératif d'étudier la fraction correspondant aux composés soufrés liés à des macromolécules présents dans les extraits polaires des échantillons de Cariaco. Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de désulfuration par Nickel de Raney, afin d'évaluer autant les diverses classes de marqueurs biologiques piégés par le soufre, que la façon dont ces molécules sont liés, ce

que permettra de mieux comprendre le rôle du processus de sulfuration naturelle dans le bassin.

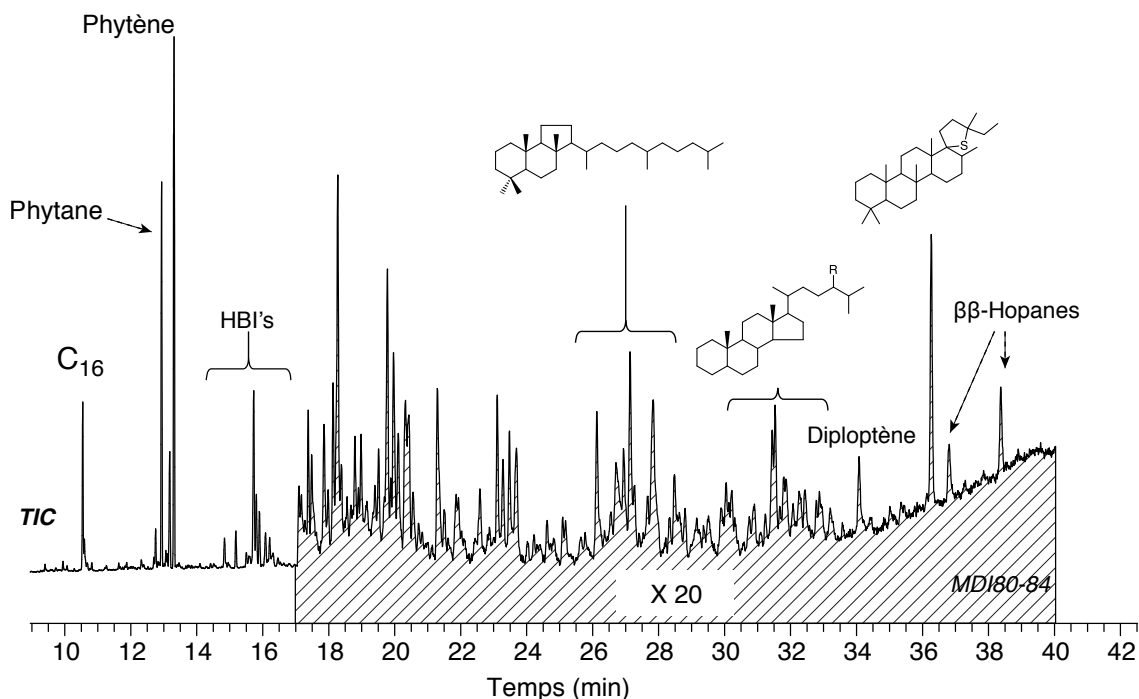


Figure 5.40.- Chromatogramme en phase gazeuse de la fraction libérée après désulfuration par le nickel de Raney. Echantillon MDI80-84

La fraction apolaire issue de la désulfuration par Nickel de Raney (NiRa) de l'ensemble des échantillons de Cariaco est constituée principalement par des *n*-alcane linéaires à prédominance paire dans la gamme C_{14} - C_{22} , l'homologue en C_{16} étant majoritaire (figure 5.40), très similaire à la distribution des hydrocarbures saturés de la fraction des hydrocarbures apolaires libres. Ces composés proviennent très certainement de la sulfuration d'alcènes ou d'aldéhydes linéaires pairs provenant d'alcools linéaires biogéniques présentant cette configuration. Cette distribution présente dans tous les échantillons étudiés, coexiste dans les échantillons 1002D123, 1002D152, 1002D170 et 1002D181, avec des alcanes linéaires à prédominance impaire dans la gamme C_{22} - C_{33} , provenant probablement de la sulfuration de méthylcétones qui peuvent avoir une telle prédominance. Ces composés ont été piégés sûrement grâce à des fonctions type double liaison ou carbonyle, nécessaires pour la réaction avec le soufre. Outre les *n*-alcane et *n*-alcène, les extraits apolaires liés sont largement dominés par le phytane, produit majeur des échantillons de désulfuration, provenant d'un part d'un précurseur de type phytène ou phytadiène, pié-

gés dans la macromolécule par sulfuration, et d'autre part de l'hydrogénolyse de la chaîne phytyle des chlorophylles ou autres tétrapyrroles dérivés présents dans les échantillons.

Les isoprénoïdes hautement ramifiés font partie des composés les plus abondants des produits de désulfuration. La distribution de ces composés présente des homologues en C₂₅ saturés, et comportant une et deux insaturations (figure 5.41). Parmi ces composés un homologue monocyclique en C₂₅ est présent, lequel a été identifié récemment par Masé *et al.* (2004) dans les diatomées *Rhizosolenia setigera*.

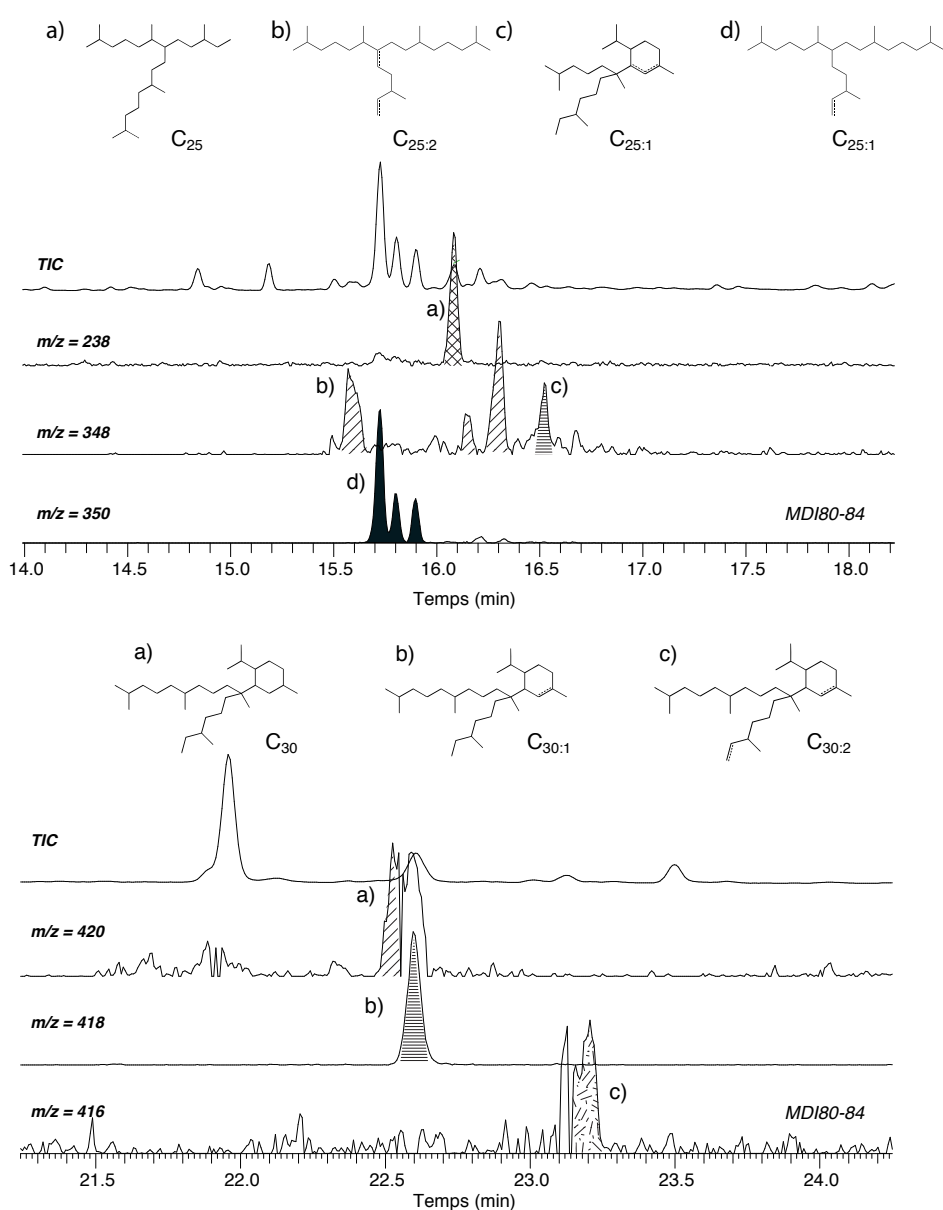


Figure 5.41.- Fragmentogrammes de masse m/z 238 + 348 + 350 montrant la distribution des isoprénoïdes hautement ramifiés en C₂₅ (en haut). Fragmentogrammes de masse m/z 416 + 418 + 420 montrant la distribution des homologues en C₃₀ (en bas)

Les stéranes sont aussi des composés majeurs des fractions apolaires de désulfuration. La figure 5.42 montre la distribution des stéranes représentative des tous les échantillons étudiés. Les stéranes présents dans les fractions liés proviennent certainement d'un piégeage par le soufre des composés de type Δ^2 -et/ou Δ^3 -sterènes par les positions C-2 et C-3 (Adam *et al.*, 1991), ou cétones stéroïdiques piégés *via* la formation de thiocétones et subséquemment des thiols par sulfuration naturelle ce qui abouti à la formation de ponts polysulfures (Adam *et al.*, 2000; Kok *et al.*, 2000 et références cités). L'homologue en C₂₇ est le composé qui présente le plus d'abondance, suggérant une origine phytoplanctonique (Volkman, 1986).

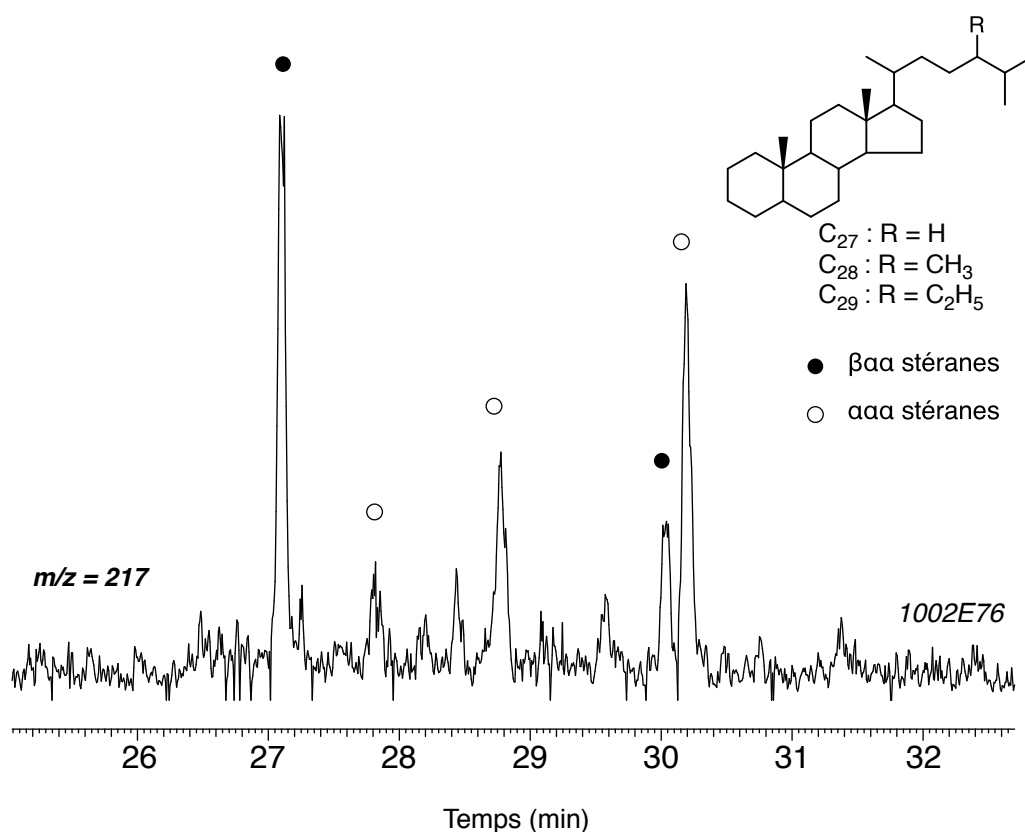


Figure 5.42.- Fragmentogramme de masse m/z 217 montrant la distribution des stéranes libérés par le traitement avec le nickel de Raney. Echantillon 1002E176

Présents dans des quantités très faibles et avec abondances relatives variables dans les extraits issues de désulfuration, les hopanoïdes se révèlent surtout sous la forme saturée. Les homologues identifiés sont constitués par l'isomère en C₂₇ (composé mineur),

et une gamme comprise entre C_{30} et C_{33} (figure 5.43). Les hopanes en C_{30} pourraient être issues de la sulfuration du diploptène, observé sous forme libre, tandis que les isomères en C_{32} et C_{33} pourraient vraisemblablement provenir de l'incorporation des hopanoïdes d'origine bactérienne de type bactériohopanepolyol, liés à la matrice macromoléculaire par les chaînes latérales, lesquels attestent une forte immaturité des échantillons, compte tenu du fait que ces composés se trouvent dans des configurations $\beta\beta$.

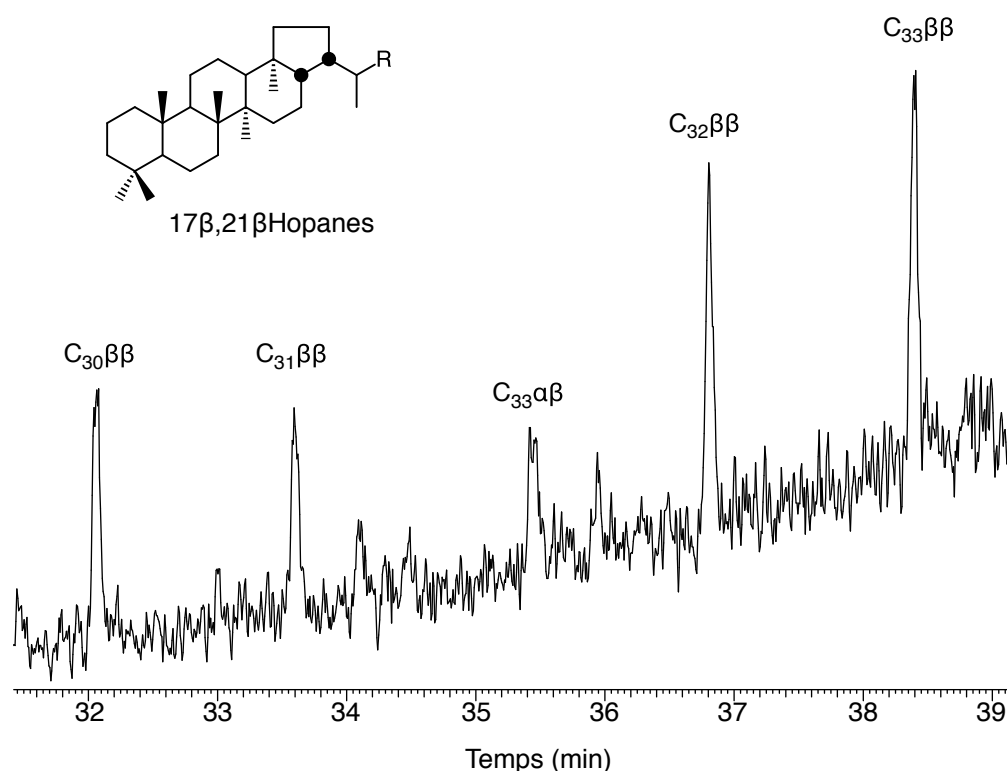


Figure 5.43.- Fragmentogramme de masse m/z 191 montrant la distribution des hopanes libérés après le traitement par le nickel de Raney. Echantillon MD180-84

Parmi les composés liés de ces fractions, plusieurs isomères des triterpènes tricycliques de type malabaricane ont été identifiés (figure 5.44). Ces composés proviennent d'un processus de sulfuration intermoléculaire qui a piégé des précurseurs fonctionnalisés de type 17(E)-13a(H)-Malabarica-14(27),17,21-triene identifiés par Werne *et al.*(2000) dans les sédiments de Cariaco.

En ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques liés, nous avons pu constater la présence d'un composé soufré polycyclique identifié pour la première fois par Poinot *et*

al.(1997) dans des sédiments du Bassin de Paris (Sémecourt). Identifié grâce au fragment caractéristique m/z 169, ce composé est issu de l'incorporation du soufre dans une structure de type polyprénol.

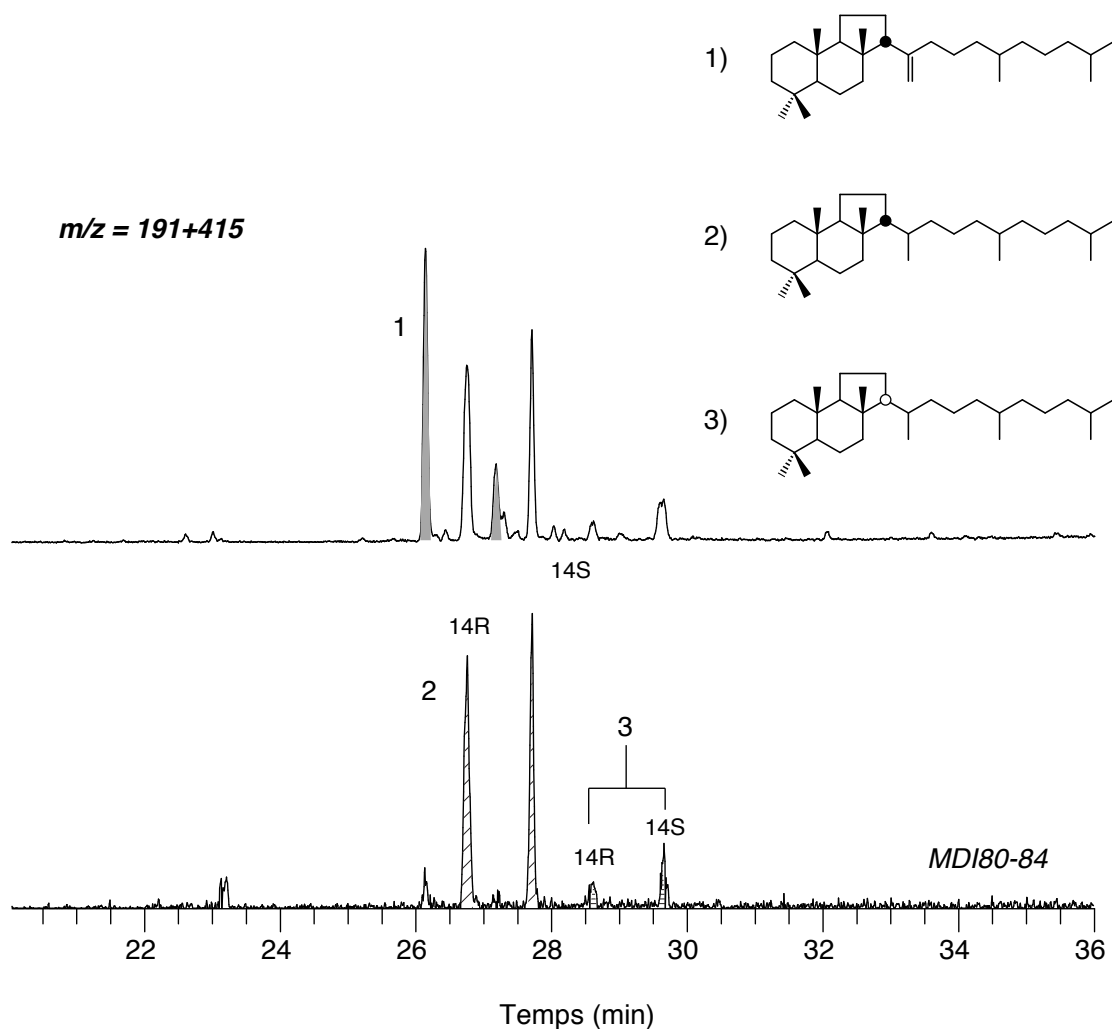


Figure 5.44.- Fragmentogramme de masse m/z 191 + 415 montrant la distribution des triterpènes tricycliques de type malabaricatriène observés dans les échantillons de *Cario-polyprénol*. Echantillon MDI80-84

5.5. Discussion et conclusion

L'étude des marqueurs biologiques des échantillons de Cariaco nous a aidé à mieux comprendre l'origine de la matière organique ainsi que dans une certaine mesure l'évolution diagénétique au cours des derniers 125 ka. D'après les analyses, plusieurs sources principales de la matière organique ont été reconnues, celles ci présentant des fluctuations d'intensité dans l'apport au cours de la période étudiée.

La première, est une source autochtone algale, inférée à partir de la distribution des alcanes *et* alcènes linéaires à l'état libre, dont la forte abondance relative de composés légers (C_{14} à C_{22}) à prédominance paire corrobore l'origine algale ou bien cyanobactérienne de la MO à Cariaco. Les isoprénoides hautement ramifiés (HBI) sont d'autres marqueurs de l'apport algale, notamment des diatomées. Ces composés n'ont pas été trouvés à l'état libre, outre dans des versions soufrées, ce qui indique des conditions euxiniques propices pour la sulfuration mais aussi à forte réactivité de ces HBI. Les alcénones sont aussi des composés majeurs, indiquant l'apport important des coccolithophoridés. La distribution des stéroïdes enrichit l'information obtenue par les lipides acycliques. Qu'elle soit de la part des stérènes ou des homologues fonctionnalisés comme les alcools ou les cétones, les stéroïdes sont dominés par des homologues en C_{27} , suggérant une origine algale. D'autres composés comme les 4-méthyl-stanols présents en tant que produits majoritaires des fractions polaires ou le dinostérol, aussi présent sous la forme de cétone et stérène, attestent d'une origine algale importante, et suggèrent la contribution des diatomées et des dinoflagellés.

La deuxième est une source autochtone bactérienne dont la contribution a été identifiée grâce à la présence des dérivés hopaniques, les homologues insaturés (type hopènes) étant les plus abondants. Les formes fonctionnalisées type alcool et cétones, se trouvent dans des proportions moins importantes suite à des phénomènes de réduction emmenant à la perte de groupes fonctionnels. Parmi d'autres marqueurs de l'apport bactérien on a trouvé des alcanes et acides monométhylés ($<C_{18}$) avec des configurations *iso* et *anteiso* présents dans des bactéries et rencontrés dans des nombreux sédiments récents.

Une troisième source allochtone (continentale) a été détectée à Cariaco, liée à la présence de biomarqueurs de plantes supérieures. Cet apport, à la différence des apports au-

tochtones n'est pas présent tout le long de la séquence étudiée, indiquant des fluctuations dans l'apport continental au cours du temps. Les échantillons correspondant à la dernière période glaciaire présentent les apports les plus abondants en marqueurs des plantes supérieures. Trois types de marqueurs terrigènes ont été rencontrés, les marqueurs acycliques caractérisés par des *n*-alcane à prédominance impaire dans la gamme C₂₂-C₃₃, des acides gras dans la même gamme ainsi que des alcools et de cétones linéaires. De plus, bien qu'ils soient dans des faibles quantités, les stéroïdes provenant des plantes supérieures tels que le sitostérol a été mis en évidence. D'autres marqueurs tels que les triterpènes à cycle A dégradé dérivés de la dégradation des substances synthétisées par des plantes supérieures (α et β , amyryne) sont présents dans certains échantillons de Cariaco attestant une origine terrestre. Les apports de MO continentale pendant la période glaciaire et en particulier pendant les interstadias ici analysés sont cohérents avec les analyses palynologiques de Gonzales et al (2008).

Les variations dans l'apport des biomarqueurs suggèrent des sources très variées de matière organique. Les contributions relatives de ces différentes sources sont sensibles aux changements environnementaux en réponse aux contraintes climatiques et aux variations du niveau marin.

Les processus de dégradation subis par certains marqueurs moléculaires sont en accord avec les conditions réductrices des sédiments du bassin de Cariaco. La dominance parmi les stérènes de ceux à double liaison en position 2 atteste d'une réduction des stérènes et par conséquent corrobore les conditions de dépôt réductrices. De même, la prédominance des hop-17(21)-ènes et des hop13(18)-ènes est souvent observée dans ces conditions.

Les marqueurs moléculaires nous ont aussi permis de faire un suivi plus en détail du processus de sulfuration des lipides. Une sulfuration intramoléculaire a été mise en évidence par les composés soufrés à l'état libre, dont la composition est dominée par des thiophènes et thiolanes isoprénés hautement ramifiés ainsi que par des thiophènes dérivés du phytène ainsi que le triterpénoïde thiane. Les HBI ne sont pas présents à l'état libre sous forme non soufrée, ce qui montre que ces composés sont rapidement soufrés grâce à leur grande réactivité. En se basant sur les HBI, il apparaît que les variations dans l'abondance relative des homologues soufrés ne sont pas seulement contrôlées par la cinétique de réaction de chaque molécule, mais aussi par la disponibilité du précurseur non soufré. Comparé avec les résultats de Werne *et al.* (2000) sur la sulfuration du malabarica-

triène, nous n'avons pas observé une relation précurseur-produit si évidente dans l'intervalle étudié par ces auteurs (11 ka), ce qui pourrait impliquer une cinétique de réaction plus complexe, liée entre autres facteurs à la disponibilité du malabaricatriène et à l'incorporation dans la fraction macromoléculaire. Sur le même principe, nous observons une diminution du malabaricatriène et de son homologue soufré dans les échantillons correspondants à la période glaciaire et à l'Eemien.

La réactivité des différents molécules face à la sulfuration joue indéniablement un rôle dans la cinétique de réaction, cependant, le type de sulfuration (intra- ou intermoléculaire) dépend également de la localisation des fonctions susceptibles d'être soufrés. Nous n'avons pas observés des hopanoïdes et stéroïdes soufrés de façon intramoléculaire. La présence de stéroïdes dans les fractions obtenues après désulfuration confirme que les stéroïdes sont plus aptes à une sulfuration intermoléculaire qu'intramoléculaire (cf. Kok et al. 2000; Adam et al. 2000). L'apparition des thianes et thiophènes libres dans les extraits organiques aurait alors eu lieu à un stade plus avancé de la l'enfouissement, au début de la maturation thermique, par la rupture des liaison C-S au niveau de la position 3. Un scénario similaire serait envisageable pour thianes hopanoïdes puisque la chaîne latérale des polyols hopaniques est très fonctionalisée. Une fois la formation d'un éventuel cycle thiane comme celui observé chez le triterpénoïde thiane (cf. § 5.1.4.2), il resteraient plusieurs autres fonctions par lesquelles ces composés sont attachés à la fraction macromoléculaire

La caractérisation des composés libérés par dégradation chimique utilisant le nickel de Raney, nous a permis de constater que la sulfuration de façon intermoléculaire est un processus agissant sur un grand nombre de molécules. En effet, nous avons aperçu composés acycliques de type isoprénoïde, des composés linéaires provenant d'homologues insaturés ou fonctionnalisés de type cétone et des ainsi que de composés polycycliques tels que les stéranes, les triterpénoïdes tricycliques et les hopanoïdes. Sur cette base, nous pouvons conclure que le processus de sulfuration intermoléculaire des lipides est un processus qui agit à un stade précoce de la diagenèse et qui contribue à la formation des complexes macromoléculaires et à la préservation de la MO dans le Bassin de Cariaco.

Chapitre 6
Conclusions générales

Les études réalisées au cours de ces travaux ont été focalisées sur les processus d'enregistrement de la matière organique dans le bassin euxinique de Cariaco. Pour mener à bien ces études nous avons tout d'abord centré notre attention sur les protocoles d'isolation de la matière organique macromoléculaire. Cet aspect a été abordé en réalisant une comparaison d'un protocole communément utilisé pour l'isolation des kérogènes et un nouveau protocole «libre d'artefacts». De cette comparaison nous concluons que l'ancien protocole induit à la formation artificielle des composés de type mélanoïdine au travers de la réaction des sucres avec des composés azotés tels que les acides aminés et/ou les protéines. Ces composés obtenus artificiellement ont donc influencé les interprétations précédemment réalisées dans le bassin de Cariaco au sujet des processus de préservation de la matière organique. Le nouveau protocole a été donc utilisé pour étudier les sédiments récents couvrant une période de temps de 130 ka, et les résultats obtenus de cet étude nous ont permis d'aboutir aux principales conclusions suivantes :

Les hydrolyses séquentielles nous ont permis de libérer des quantités importantes de sucres présents dans le sédiment, pouvant représenter jusqu'à 3% du carbone organique total. Nous avons obtenu trois fractions en fonction de la force de l'attaque acide i) une fraction labile composée de sucres de stockage d'énergie, provenant de l'addition de l'apport des sucres des organismes phytoplanctoniques et des bactéries présentes dans le milieu ii) une fraction semi-réfractaire provenant des exopolymères agglutinants sécrétés par des organismes phytoplanktoniques ainsi que des sucres structuraux piégés dans la matrice minérale des organismes à coquille (diatomées, coccolithophoridés), iii) une fraction réfractaire composée de sucres condensés formant une matrice macromoléculaire, et de polysaccharides très résistants biosynthétisés par des bactéries présentes dans le sédiment.

Ces sucres présentent une diminution dans l'abondance avec la profondeur certainement attribuée à la biodégradation et à l'incorporation de ces composés dans des complexes macromoléculaires, par des processus tels que la sulfuration naturelle.

La sulfuration de carbohydrates a été en effet mise en évidence par l'étude des kérogènes par PY-GC/MS. La présence d'alkylthiophènes dans des proportions importantes, suggère que la sulfuration de sucres est un processus très important dans la formation des kérogènes dans le bassin de Cariaco. Cependant ce processus de sulfuration n'est pas réservé que à la sulfuration de sucres, nous avons aussi mis en évidence la sulfuration de lipides, tels que les alcènes linéaires par la présence d'alkylthiophènes à chaîne longue et

les thiophenes isopréniques. La sulfuration de lipides a aussi été observée par l'étude de marqueurs moléculaires des fractions organiques solubles, où nous avons constaté l'action de la sulfuration de façon intramoléculaire par la présence à l'état libre des isoprénoïdes hautement ramifiés, des isoprénoïdes présentant un squelette de type phytane, et du triterpénoïde thiane provenant de la sulfuration du malabaricatriène. De plus, des expériences de dégradation chimique par le nickel de Raney des fractions polaires, nous ont permis de mettre en évidence la sulfuration de façon intermoléculaire d'un nombre non négligeable de composés lipidiques, tels que le phytène, les isoprénoïdes hautement ramifiés, le malabaricatriène, et certains stéroïdes et hopanoïdes. La cinétique d'incorporation du soufre dans la matière organique répond à la réactivité propre de chaque groupe de composés. Certains tels que les sucres semblent être très réactifs, réagissant des premières étapes de la diagenèse, tandis que d'autres composés tels que le malabaricatriène présentent une cinétique un peu plus longue.

Nous concluons aussi que la sulfuration de la matière organique dans le bassin de Cariaco est un processus très sensible aux variations climatiques. Des variations au cours des périodes glaciaires et interglaciaires ont affecté l'ampleur de la sulfuration, grâce à des changements dans les conditions redox ainsi que dans la qualité de la matière organique. Malgré l'origine principalement autochtone de la matière organique à Cariaco, l'étude de marqueurs moléculaires a permis de mettre en évidence la contribution de matière organique d'origine continentale. Parmi ces marqueurs, nous pouvons citer des composés très caractéristiques de végétaux supérieurs tels que les dérivés des taraxerones (des-A-oléane) du α -amiryn (des-A-ursane) et du lupénol (des-A-lupane). Ces composés ont été observés durant la dernière période glaciaire, attestant l'influence des fluctuations du niveau eustatique dans l'apport de matière organique dans le bassin.

Enfin, au cours de ce travail nous avons pu mettre en évidence le rôle important du processus de sulfuration de la matière organique, en faisant un suivi non seulement de la matière organique macromoléculaire, mais aussi des paramètres liés aux conditions de dépôt, d'apport de matière organique et les processus diagénétiques que celle-ci a subie.

Dans cette étude il était espéré mettre en évidence le rôle du temps comme facteur important pour la sulfuration de la MO. C'est pour cela que nous avons choisi un intervalle de temps de 130 ka. Les résultats obtenus ici ne permettent pas de mettre en évidence le rôle du temps sur une échelle plus longue que celle de 10 ka. Incontestablement, la

principale raison est qu'entre les deux interglaciaires les conditions globales ont été suffisamment différentes pour expliquer de différences de sulfuration.

Etant données que le bassin de Cariaco présente un registre sédimentaire de 580 mille ans présentant des variations oxiqes/anoxiques, une étude couvrant une période de temps plus longue serait envisageable pour mieux cerner le rôle et la cinétique de la sulfuration naturelle comme processus de préservation de la matière organique.

Bibliographie

1. Adam, P., Philippe, E., Albrecht, P., 1998. Photochemical Sulfurization of Sedimentary Organic Matter: A Widespread Process Occurring at Early Diagenesis in Natural Environments? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 265–271.
2. Adam, P., Schmid, J.-C., Albrecht, P., Connan, J., 1991. 2 α and 3 β Steroid thiols from reductive cleavage of macromolecular petroleum fraction. *Tetrahedron Letters* 32, 2955–2958.
3. Adam, P., Schmid, J.C., Mycke, B., Strazielle, C., Connan, J., Huc, A., Riva, A., Albrecht, P., 1993. Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3395–3419.
4. Adam, P., Schneckenburger, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., 2000. Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3485–3503.
5. Ageta, H., Masuda, K., Inoue, M., Ishida, T., 1982. Fern constituent: colysanoxide, and onoceroid having a novel carbon skeleton, isolated from colysis species. *Tetrahedron Letters* 23, 4349–4352.
6. Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1987. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. *Chemical & pharmaceutical bulletin* 35, 2705–2716.
7. Albaigés, J., Torradas, J., 1974. Significance of the even-carbon *n*-paraffin preference of a Spanish crude oil. *Nature* 250, 567–568.
8. Alderkamp, A.-C., Buma, A.G.J., Rijssel, M., 2007. The carbohydrates of *Phaeocystis* and their degradation in the microbial food web. *Biogeochemistry* 83, 99–118.
9. Algeo, T.J., Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology* 268, 211–225.
10. Allard, B., Templier, J., Largeau, C., 1997. Artifactual origin of mycobacterial bacteran. Formation of melanoidin-like artifact macromolecular material during the usual isolation process. *Organic Geochemistry* 26, 691–703.
11. Allard, B., Templier, J., Largeau, C., 1998. An improved method for the isolation of artifact-free algaenans from microalgae. *Organic Geochemistry* 28, 543–548.
12. Amelung, W., Cheshire, M., Guggenberger, G., 1996. Determination of neutral and acidic sugars in soil by capillary gas-liquid chromatography after trifluoroacetic acid hydrolysis. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 1631–1639.
13. Amon, R., Benner, R., 2003. Combined neutral sugars as indicators of the diagenetic state of dissolved organic matter in the Arctic Ocean. *Deep-Sea Research Part I* 50, 151–169.
14. Amrani, A., 2004. Photosensitized oxidation of naturally occurring isoprenoid allyl alcohols as a possible pathway for their transformation to thiophenes in sulfur rich depositional environments. *Organic Geochemistry* 35, 693–712.
15. Astor, Y., Muller-Karger, F., Scranton, M.I., 2003. Seasonal and interannual variation in

- the hydrography of the Cariaco Basin: implications for basin ventilation. *Continental Shelf Research* 23, 125–144.
16. Audemard, F.A., 2007. Revised seismic history of the El Pilar fault, Northeastern Venezuela, from the Cariaco 1997 earthquake and recent preliminary paleoseismic results. *Journal of Seismology* 11, 311–326.
 17. Aycard, M., Derenne, S., Largeau, C., Mongenot, T., Tribovillard, N., Baudin, F., 2003. Formation pathways of proto-kerogens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela. *Organic Geochemistry* 34, 701–718.
 18. Azam, F., Fenchel, T., Field, J., Gray, J., Meyer-Reil, L., Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine ecology. Progress series* 10, 257–263.
 19. Baudin, F., Tribovillard N., Trichet, J., 2006. *Géologie de la matière organique. Collection "Enseigner les sciences de la Terre" dirigée par Patrick De Wever". Ed. Vuibert.*
 20. Behrens, A., Schaeffer, P., Bernasconi, S., Albrecht, P., 1999. 17(E)-13 α (H)-Malabarica-14(27),17,21-triene, an unexpected tricyclic hydrocarbon in sediments. *Organic Geochemistry* 30, 379–383.
 21. Biersmith, A., Benner, R., 1998a. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 63, 131–144.
 22. Biersmith, A., Benner, R., 1998b. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 63, 131–144.
 23. Bishop, J.K.B., Ketten, D.R., Edmond, J.M., 1978. The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the Cape Basin in the southeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Research ...* 25, 1121–1161.
 24. Bisseret, P., Rohmer, M., 1993. Heating of hop-17(21)-ene in molten sulphur: A route to new sedimentary biomarkers of the hopane series? *Tetrahedron Letters, The International Journal for the Rapid Publication of Preliminary* 34, 5295–5298.
 25. Boon, J.J., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1975. Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze—I. Occurrence and significance of the fatty acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 1559–1565.
 26. Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Lange, F., de Leeuw, J., Yoshioka, M., Shimizu, Y., 1979. Black Sea sterol—a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature* 277, 125–127.
 27. Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Vergès, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C., 1995. Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3731–3747.
 28. Brassell, S., Eglinton, G., Marlowe, I., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129–133.
 29. Brassell, S., Eglinton, G., Maxwell, J., 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochemical Society Transactions* 575–586.

30. Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thomson, I.D., Tibbetts, P.J.C., Volkman, J.K., 1980. The origin and fate of lipids in the Japan Trench. *Physics and Chemistry of the Earth, Proceedings of the Ninth International Meeting on Organic Geochemistry* 12, 375–392.
31. Brassell, S.C., Lewis, C.A., de Leeuw, J.W., de Lange, F., Damsté, J.S.S., 1986. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? *Nature* 320, 160–162.
32. Brault, M., Simoneit, B.R.T., 1988. Steroid and triterpenoid distributions in bransfield strait sediments: Hydrothermally-enhanced diagenetic transformations. *Organic Geochemistry, Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry* 13, 697–705.
33. Burdige, D.J., Gardner, K.G., 1998. Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry* 62, 45–64.
34. Burdige, D.J., Skoog, A., Gardner, K., 2000. Dissolved and particulate carbohydrates in contrasting marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1029–1041.
35. Carlucci, A.F., Craven, D.B., Henrichs, S.M., 1984. Diel Production and Microheterotrophic Utilization of Dissolved Free Amino Acids in Waters Off Southern California. *Applied and environmental microbiology* 48, 165–170.
36. Carrillo Hernandez, T. de J., 2004. Caracérisation moléculaire et isopique de biomarqueurs de milieux de dépôt anciens très immatures (Jurassique Supérieur de la plate-forme russe. Thèse. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
37. Cämmerer, B., Jalyschko, W., Kroh, L.W., 2002. Intact Carbohydrate Structures as Part of the Melanoidin Skeleton. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 2083–2087.
38. Chappe, B., Albrecht, P., Michaelis, W., 1982. Polar Lipids of Archaeobacteria in Sediments and Petroleums. *Science* 217, 65–66.
39. Cheshire, M.V., 1979. *Nature and Origin of Carbohydrates in Soils*. Academic Press, London.
40. Chrost, R., Velimirov, B., 1991. Measurement of enzyme kinetics in water samples: Effect of freezing and soluble stabilizer. *Marine ecology progress series*. Oldendorf 70, 93–100.
41. Conte, M.H., Thompson, A., Lesley, D., Harris, R.P., 1998. Genetic and Physiological Influences on the Alkenone/Alkenoate Versus Growth Temperature Relationship in *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa Oceanica*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 51–68.
42. Copping, A.E., Lorenzen, C.J., 1980. Carbon Budget of a Marine Phytoplankton-Herbivore System with Carbon-14 as a Tracer. *Limnology and Oceanography* 25, 873–882.
43. Corbet, B., Albrecht, P., Ourisson, G., 1979. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *Journal of the American Chemical Society, Journal of the American Chemical Society* 102, 1171–1173.

44. Cowie, G., Hedges, J., 1984a. Determination of neutral sugars in plankton, sediments, and wood by capillary gas chromatography of equilibrated isomeric mixtures. *Analytical Chemistry* 56, 497-504.
45. Cowie, G.L., Hedges, J.I., 1984b. Carbohydrate sources in a coastal marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2075-2087.
46. Cowie, G.L., Hedges, J.I., Calvert, S.E., 1992. Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1963-1978.
47. Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.
48. Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
49. Dastillung, M., 1976. Lipides de sédiments récents, Thèse. Université Louis Pasteur de Strasbourg.
50. Dastillung, M., Albrecht, P., 1977. Δ^2 -Sterenes as diagenetic intermediates in sediments. *Nature* 269, 678-679.
51. Dastillung, M., Albrecht, P., Ourisson, G., 1980a. Aliphatic and polycyclic ketones in sediments. C₂₇-C₃₅ ketones and aldehydes of the hopane series. *Journal of Chemical Research* 5, 166-167.
52. Dastillung, M., Albrecht, P., Ourisson, G., 1980b. Aliphatic and polycyclic alcohols in sediments: hydroxylated derivatives of hopane and 3-methylhopane. *Journal of Chemical Research* 5, 168-169.
53. de Leeuw, J.W., Cox, H.C., Van Graas, G., van de Meer, F.W., Peakman, T.M., Baas, J.M.A., Van De Graaf, B., 1989. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 903-909.
54. Dean, W.E., 2007. Sediment geochemical records of productivity and oxygen depletion along the margin of western North America during the past 60,000 years: teleconnections with Greenland Ice and the Cariaco Basin. *Quaternary Science Reviews* 26, 98-114.
55. del Río, J.C., Martín, F., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995. Chemical structural investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation. *Organic Geochemistry* 23, 1009-1022.
56. Derenne, S., Largeau, C., Berkaloff, C., Rousseau, B., Wilhelm, C., Hatcher, P.G., 1992. Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum*. *Phytochemistry* 31, 1923-1929.
57. Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 1989. Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 28, 1137-1142.
58. Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 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.
59. Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Sellier, N., 1990. Direct relationship between the resistant biopolymer and the tetraterpenic hydrocarbon in the lycopadiene race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 29, 2187–2192.
 60. Derenne, S., Largeau, C., Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J., 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.
 61. Deuser, W.G., 1973. Cariaco Trench: Oxidation of Organic Matter and Residence Time of Anoxic Water. *Nature* 242, 601–603.
 62. Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
 63. Djerassi, C., Budzikiewicz, H., Wilson, J.M., 1962. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems unsaturated pentacyclic triterpenoids. *Tetrahedron Letters* 3, 263–270.
 64. Drenzek, N.J., 2007. The temporal dynamics of terrestrial organic matter transfer to the oceans : initial assessment and application. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA.
 65. Duan, Y., Ma, L., 2001. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruoergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China). *Organic Geochemistry* 32, 1429–1442.
 66. Durand, B., 1980. Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks.
 67. D'Souza, F., Bhosle, N.B., 2001. Variation in the composition of carbohydrates in the Dona Paula Bay (west of India) during May/June 1998. *Oceanologica acta* 24, 221–237.
 68. Eder, E., Spielvogel, S., Kölbl, A., Albert, G., Kögel-Knabner, I., 2010. Analysis of hydrolysable neutral sugars in mineral soils: Improvement of alditol acetylation for gas chromatographic separation and measurement. *Organic Geochemistry* 41, 580–585.
 69. Ensminger, A., 1977. Evolution de composés polycycliques sédimentaires. Université Louis Pasteur de Strasbourg.
 70. Escalona, A., Mann, P., Jaimes, M., 2009. Miocene to recent Cariaco basin, offshore Venezuela: Structure, tectonosequences, and basin-forming mechanisms. *Marine and Petroleum Geology, Thematic Set on: Tectonics, basinal framework, and petroleum systems of eastern Venezuela, the Leeward Antilles, Trinidad and Tobago, and offshore areas* 28, 177–199.
 71. Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications.

- Première partie. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 40, 563–579.
72. Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 40, 755–784.
 73. Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985c. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. Revue de l'institut français du pétrole.
 74. Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième partie. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 41, 73–89.
 75. Farrimond, P., Griffiths, T., Evdokiadis, E., 2002. Hopanoic acids in Mesozoic sedimentary rocks: their origin and relationship with hopanes. *Organic Geochemistry* 33, 965–977.
 76. Farrington, J.W., Davis, A.C., Sulanowski, J., McCaffrey, M.A., McCarthy, M., Clifford, C.H., Dickinson, P., Volkman, J.K., 1988. Biogeochemistry of lipids in surface sediments of the Peru Upwelling Area at 15°S. *Organic Geochemistry, Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry* 13, 607–617.
 77. Fengel, D., Wegener, G., 1979. Hydrolysis of Polysaccharides with Trifluoroacetic Acid and its Application to Rapid Wood and Pulp Analysis. In: *Advances in Chemistry*. American Chemical Society, pp. 145–158.
 78. Förster, H.J., Biemann, K., Haigh, W.G., Tattrie, N.H., Colvin, J.R., 1973. The structure of novel C35 pentacyclic terpenes from *Acetobacter xylinum*. *Biochemical Journal* 135, 133.
 79. Frank D, M., 1983. The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1433–1441.
 80. Fredrick G, P., 1985. Chemical evidence of differential particle dispersal in the southern washington coastal environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2533–2539.
 81. Gagosian, R.B., Farrington, J.W., 1978. Sterenes in surface sediments from the southwest African shelf and slope. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1091–1101.
 82. Gagosian, R.B., Smith, S.O., Lee, C., Farrington, J.W., Frew, N.M., 1980. Steroid transformations in Recent marine sediments. *Physics and Chemistry of the Earth, Proceedings of the Ninth International Meeting on Organic Geochemistry* 12, 407–419.
 83. Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A., DAMSTE, J., Riegman, R., de Leeuw, J., 1997. Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: Geochemical implications. *Organic Geochemistry* 26, 659–675.
 84. Gelin, F., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau, C., Metzger, P., 1994. Scope and limitations of flash pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry as revealed by the thermal behaviour of high-molecular-weight lipids derived from the green microalga *Botryococcus braunii*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 183–204.

85. Gelin, F., Gatellier, J.P.L.A., Damsté, J.S.S., Metzger, P., Derenne, S., Largeau, C., de Leeuw, J.W., 1993. Mechanisms of flash pyrolysis of ether lipids isolated from the green microalga *Botryococcus braunii* race A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 27, 155-168.
86. Gelin, F., Sinninghe Damsté, J.S., Harrison, W.N., Reiss, C., Maxwell, J.R., de Leeuw, J.W., 1996. Variations in origin and composition of kerogen constituents as revealed by analytical pyrolysis of immature kerogens before and after desulphurization. *Organic Geochemistry, Organic Geochemistry* 24, 705-714.
87. Ghosh, P., Choudhury, A., 2001. Seasonal variation of aliphatic hydrocarbons in sediments of Hooghly estuary, north-east coast of India. *Tropical Ecology* 42, 133-136.
88. Ghosh, P.B., Misra, S., Choudhury, A., Ghosh, A., 1990. Possible sources of aliphatic hydrocarbons in sediments of Hooghly estuary, northeast coast of India. *Indian journal of marine sciences* 19, 145-147.
89. Gillan, F.T., Nichols, P.D., Johns, R.B., Bavor, H.J., 1983. Phytol Degradation by Marine Bacteria. *Applied and environmental microbiology* 45, 1423-1428.
90. González, C., Dupont, L.M., Behling, H., Wefer, G., 2008. Neotropical vegetation response to rapid climate changes during the last glacial period: Palynological evidence from the Cariaco Basin. *Quaternary Research* 69, 217-230.
91. González-Vila, F.J., Amblès, A., del Río, J.C., L, G., 2001. Characterisation and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 315-328.
92. Goñi, M.A., Aceves, H.L., Thunell, R.C., Tappa, E., Black, D., Astor, Y., Varela, R., Muller-Karger, F., 2003. Biogenic fluxes in the Cariaco Basin: a combined study of sinking particulates and underlying sediments. *Deep-Sea Research Part I* 50, 781-807.
93. Goni, M., Aceves, H., Benitez-Nelson, B., Tappa, E., Thunell, R., Black, D., Muller-Karger, F., Astor, Y., Varela, R., 2009. Oceanographic and climatologic controls on the compositions and fluxes of biogenic materials in the water column and sediments of the Cariaco Basin over the Late Holocene. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 56, 614-640.
94. Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
95. Grantham, P.J., Wakefield, L.L., 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry* 12, 61-73.
96. Green, J., Price, S.A., Gare, L., 1959. Tocopherols in Micro-organisms. *Nature* 184, 1339-1339.
97. Grimalt, J., Albaigés, J., 1987. Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1379-1384.

98. Grossi, V., Hirschler, A., Raphel, D., Rontani, J.F., de Leeuw, J.W., Bertrand, J.C., 1998. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Organic Geochemistry* 29, 845–861.
99. Hagstrom, A., Ammerman, J., Henrichs, S., Azam, F., 1984. Bacterioplankton growth in seawater: II. Organic matter utilization during steady-state growth in seawater cultures. *Marine ecology. Progress series* 18, 41–48.
100. Handa, N., Yanagi, K., 1969. Studies on water-extractable carbohydrates of the particulate matter from the northwest Pacific Ocean. *Marine Biology* 4, 197–207.
101. Harlay, J., De Bodt, C., Engel, A., Jansen, S., d’Hoop, Q., Piontek, J., Van Oostende, N., Groom, S., Sabbe, K., Chou, L., 2009. Abundance and size distribution of transparent exopolymer particles (TEP) in a coccolithophorid bloom in the northern Bay of Biscay. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 56, 1251–1265.
102. Hartgers, W.A., Lòpez, J.F., Sinninghe Damsté, J.S., Reiss, C., Maxwell, J.R., Grimalt, J.O., 1997. Sulfur-binding in recent environments: II. Speciation of sulfur and iron and implications for the occurrence of organo-sulfur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4769–4788.
103. Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1992. Identification of C2-C4 alkylated benzenes in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography* 606, 211–220.
104. Harvey, H.R., Mcmanus, G.B., 1991. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta, The Macalpine Hills Lunar Meteorite Consortium* 55, 3387–3390.
105. Hastenrath, S., Greischar, L., 1993. Circulation Mechanisms Related to Northeast Brazil Rainfall Anomalies. *Journal of Geophysical Research* 98, 5093–5102.
106. Hatcher, P.G., Lerch, H.E., III, Kotra, R.K., Verheyen, T.V., 1988. Pyrolysis g.c. – m.s. of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal. *Fuel* 67, 1069–1075.
107. Haug, G.H., Pedersen, T.F., Sigman, D.M., Calvert, S.E., Nielsen, B., Peterson, L.C., 1998. Glacial/interglacial variations in production and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 580 kyr. *Paleoceanography* 13, 427–432.
108. Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Gülaçar, F.O., Buchs, A., Eakin, P.A., 1992. Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3595–3602.
109. Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, B.J., Peakman, T.M., 1992. Novel triterpene-derived hydrocarbons of arborane/fernane series in sediments. Part I. *Tetrahedron* 48, 3915–3924.
110. Hauke, V., Trendel, J.M., Albrecht, P., Connan, J., 1994. Spiro-triterpenes from clay-catalysed rearrangement of hopenes: NMR structural elucidation and occurrence in a recent sediment. *Tetrahedron Letters* 35, 2227–2230.

111. Haven, H.L.T., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bissere, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073–3079.
112. Haven, Ten, H.L., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2181–2191.
113. Haven, Ten, H.L., Peakman, T.M., Rullkötter, J., 1992. Early diagenetic transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2001–2024.
114. Hecky, R.E., Mopper, K., Kilham, P., Degens, E.T., 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Marine Biology* 19, 323–331.
115. Hernes, P.J., Hedges, J.I., Peterson, M.L., Wakeham, S.G., Lee, C., 1996. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Research Part II* 43, 1181–1204.
116. Hoefs, M.J.L., Sinninghe Damsté, J.S., de Lange, G.J., de Leeuw, J.W., 1998. Changes in kerogen composition across an oxidation front in Madeira Abyssal Plain turbidites as revealed by pyrolysis-GC-MS. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 157, 591–607.
117. 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., Damsté, J.S.S., 1995. Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysates of kerogen. *Organic Geochemistry* 23, 975–979.
118. Holmén, K.J., Rooth, C.G.H., 1990. Ventilation of the Cariaco Trench, a case of multiple source competition? *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 37, 203–225.
119. Höld, I.M., Schouten, S., Van der Gaast, S.J., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Origin of prist-1-ene and prist-2-ene in kerogen pyrolysates. *Chemical Geology* 172, 201–212.
120. Hughen, K., Overpeck, J., Peterson, L., 1996. Rapid climate changes in the tropical Atlantic region during the last deglaciation. *Nature* 380, 51–54.
121. Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Lehman, S.J., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L.C., Alley, R., Sigman, D.M., 1998. Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature* 391, 65–68.
122. Hughen, K., Southon, J., Lehman, S., Bertrand, C., Turnbull, J., 2006. Marine-derived ¹⁴C calibration and activity record for the past 50,000 years updated from the Cariaco Basin. *Quaternary Science Reviews, Critical Quaternary Stratigraphy* 25, 3216–3227.
123. Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Peterson, L.C., Anderson, R.F., 1996. The nature of varved sedimentation in the Cariaco Basin, Venezuela, and its palaeoclimatic significance. *Geological Society, London, Special Publications* 116, 171–183.

124. Huguen, K.A., Southon, J.R., Lehman, S.J., Overpeck, J.T., 2000. Synchronous Radiocarbon and Climate Shifts During the Last Deglaciation. *Science* 290, 1951–1954.
125. Hussler, G., Albrecht, P., 1983. C27–C29 monoaromatic anthrasteroid hydrocarbons in Cretaceous black shales. *Nature* 304, 262–263.
126. Hussler, G., Chappe, B., Wehrung, P., Albrecht, P., 1981. C27–C29 ring A monoaromatic steroids in Cretaceous black shales. *Nature* 294, 556–558.
127. Innes, H.E., Bishop, A.N., Fox, P.A., Head, I.M., Farrimond, P., 1998. Early diagenesis of bacteriohopanoids in Recent sediments of Lake Pollen, Norway. *Organic Geochemistry* 29, 1285–1295.
128. Innes, H.E., Bishop, A.N., Head, I.M., Farrimond, P., 1997. Preservation and diagenesis of hopanoids in Recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. *Organic Geochemistry, The Role of Bacteria in Processing and Sourcing Sedimentary Organic Matter* 26, 565–576.
129. Ittekkot, V., Degens, E.T., Brockmann, U., 1982. Monosaccharide Composition of Acid-Hydrolyzable Carbohydrates in Particulate Matter During a Plankton Bloom. *Limnology and Oceanography* 27, 770–776.
130. Kerhervé, P., Buscail, R., Gadel, F., Serve, L., 2002. Neutral monosaccharides in surface sediments of the northwestern Mediterranean Sea. *Organic Geochemistry* 33, 421–435.
131. Khodse, V.B., Fernandes, L., Bhosle, N.B., Sardesai, S., 2008. Carbohydrates, uronic acids and alkali extractable carbohydrates in contrasting marine and estuarine sediments: Distribution, size fractionation and partial chemical characterization. *Organic Geochemistry* 39, 265–283.
132. Killips, S., and Killips, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. 2 ed. Blackwell Publishing, Malden USA.
133. Kimble, B.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P., Eglinton, G., Albrecht, P., Ensminger, A., Arpino, P., Ourisson, G., 1974. Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1165–1181.
134. Kleemann, G., Poralla, K., Englert, G., Kjoson, H., Liaaen-Jensen, S., Neunlist, S., Rohmer, M., 1990. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: first report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *Microbiology* 136, 2551–2553.
135. Kok, M.D., Rijpstra, W.I.C., Robertson, L., Volkman, J.K., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. Early steroid sulfurisation in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1425–1436.
136. Kok, M.D., Schouten, S., 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.
137. Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers,

- W.A., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1996. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4467–4496.
138. Kralert, P.G., Alexander, R., 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.
139. Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A., Metzger, P., 1984. Formation of Botryococcus-derived kerogens—Comparative study of immature torbanites and of the extent alga *Botryococcus braunii*. *Organic Geochemistry* 6, 327–332.
140. Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., 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. *Organic Geochemistry* 10, 1023–1032.
141. Larter, S.R., 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.
142. Lea, D.W., Pak, D.K., Peterson, L.C., Hughen, K.A., 2003. Synchronicity of Tropical and High-Latitude Atlantic Temperatures over the Last Glacial Termination. *Science* 301, 1361–1364.
143. Lee, C., Wakeham, S.G., 1992. Organic matter in the water column: future research challenges. *Marine Chemistry* 39, 95–118.
144. Liebezeit, G., 1988. Early diagnosis of carbohydrates in the marine environment—II. Composition and origin of carbohydrates in Skagerrak sediments. *Organic Geochemistry, Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry* 13, 387–391.
145. Lin, H.-L., Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Trumbore, S.E., Murray, D.W., 1997. Late Quaternary climate change from δ 18O records of multiple species of planktonic foraminifera: High-resolution records from the Anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography* 12, 415–427.
146. Logan, G.A., Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Organic Geochemistry* 21, 857–870.
147. Lohmann, F., 1988. Aromatisations microbiennes de triterpènes végétaux. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
148. Lohmann, F., Trendel, J.-M., Hetru, C., Albrecht, P., 1990. C-29 tritiated β -amyrin: Chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments. *Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals* 28, 377–386.
149. Mackenzie, A., Wolff, G., Maxwell, J., 1981. Fatty acids in some biodegraded petroleum. Possible origins and significance. *Advances in organic geochemistry*.
150. Lyons, T.W., Severmann, S., 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta, A Special*

Issue Dedicated to Robert A. Berner 70, 5698–5722.

151. Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science* 217, 491–504.
152. Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Yon, D.A., Maxwell, J.R., 1982. The effect of maturation on the configurations of acyclic isoprenoid acids in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 783–792.
153. Maillard, L., 1912. Action of amino acids on sugars. Formation of melanoidins in a methodical way 156, 158–149.
154. Mallory, F.B., Gordon, J.T., Conner, R.L., 1963. The Isolation of a Pentacyclic Triterpenoid Alcohol from a Protozoan. *Journal of the American Chemical Society*, *Journal of the American Chemical Society* 85, 1362–1363.
155. Mango, F.D., 1983. The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1433–1441.
156. Marchand, C., Disnar, J.R., Lallier-Vergès, E., Lottier, N., 2005. Early diagenesis of carbohydrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 131–142.
157. Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135–141.
158. Marlowe, I.T., Green, J.C., Neal, A.C., Brassell, S.C., Eglinton, G., Course, P.A., 1984. Long chain (n -C₃₇–C₃₉) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *British Phycological Journal* 19, 203–216.
159. Marner, F.-J., Freyer, A., Lex, J., 1991. Triterpenoids from gum mastic, the resin of *Pistacia lentiscus*. *Phytochemistry* 30, 3709–3712.
160. Masse, G., Belt, S., Allard, W., Lewis, C., Wakeham, S., Rowland, S., 2004. Occurrence of novel monocyclic alkenes from diatoms in marine particulate matter and sediments. *Organic Geochemistry* 35, 813–822.
161. Meredith, W., Snape, C.E., Carr, A.D., Nytoft, H.P., Love, G.D., 2008. The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Organic Geochemistry, Advances in Organic Geochemistry 2007 Proceedings of the 23rd International Meeting on Organic Geochemistry* 39, 1243–1248.
162. Metzger, P., Berkaloff, C., Casadevall, E., Coute, A., 1985. Alkadiene- and botryococcene-producing races of wild strains of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 24, 2305–2312.
163. Metzger, P., Casadevall, E., 1987. Lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon from new strains of the green alga *Botryococcus braunii*. *Tetrahedron Letters* 28, 3931–3934.
164. Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic,

- and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213–250.
165. Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261–289.
166. Minster, J.B., Jordan, T.H., 1978. Present-Day Plate Motions. *Journal of Geophysical Research* 83, 5331–5354.
167. Moers, M.E.C., Baas, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1990. Analysis of neutral monosaccharides in marine sediments from the equatorial eastern Atlantic. *Organic Geochemistry* 15, 367–373.
168. Moers, M.E.C., de Leeuw, J.W., Cox, H.C., Schenck, P.A., 1988. Interaction of glucose and cellulose with hydrogen sulphide and polysulphides. *Organic Geochemistry, Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry* 13, 1087–1091.
169. Moers, M.E.C., Jones, D.M., Eakin, P.A., Fallick, A.E., Griffiths, H., Larter, S.R., 1993. Carbohydrate diagenesis in hypersaline environments: application of GC-IRMS to the stable isotope analysis of derivatized saccharides from surficial and buried sediments. *Organic Geochemistry* 20, 927–933.
170. Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Tribouvillard, N.-P., Lallier-Vergès, E., Dessort, D., Connan, J., 1999. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry* 30, 39–56.
171. Mopper, K., 1977. Sugars and uronic acids in sediment and water from the black sea and north sea with emphasis on analytical techniques. *Marine Chemistry, Concepts in Marine Organic Chemistry* 5, 585–603.
172. Muller-Karger, F., Varela, R., Thunell, R., Astor, Y., Zhang, H., Luerssen, R., Hu, C., 2004. Processes of coastal upwelling and carbon flux in the Cariaco Basin. *Deep-Sea Research Part II* 51, 927–943.
173. Muller-Kerger, F., Varela, R., Thunell, R., Scranton, M., Bohrer, R., Taylor, G., Capelo, J., Astor, Y., Tappa, E., Ho, T.-Y., 2001. Annual cycle of primary production in the Cariaco Basin: Response to upwelling and implications for vertical export. *Journal of Geophysical Research* 106, 4527–4542.
174. Myklestad, S.M., 1995. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *Science of the Total Environment, Marine Mucilages* 165, 155–164.
175. Neal, A.C., Prah, F.G., Eglinton, G., O'Hara, S.C.M., Corner, E.D.S., 1986. Lipid Changes During a Planktonic Feeding Sequence Involving Unicellular Algae, Elminius Nauplii and Adult Calanus. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 66, 1–13.
176. Oades, J.M., 1967. Gas-liquid chromatography of alditol acetates and its application to the analysis of sugars in complex hydrolysates. *Journal of Chromatography A* 28, 246–252.

177. Oakes, J., Eyre, B., Middelburg, J., Boschker, H., 2010. Composition, production, and loss of carbohydrates in subtropical shallow subtidal sandy sediments: Rapid processing and long-term retention revealed by ¹³C-labeling. *Limnology and Oceanography* 55, 2126–2138.
178. Orr, W.L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry* 10, 499–516.
179. Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of Chemical Research* 25, 398–402.
180. Ourisson, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Accounts of Chemical Research* 25, 403–408.
181. Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Transactions* 77, 379–379.
182. Pakulski, J.D., Benner, R., 1994. Abundance and Distribution of Carbohydrates in the Ocean. *Limnology and Oceanography* 39, 930–940.
183. Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Response of an ombrotrophic bog to a regional climate event revealed by macrofossil, molecular and carbon isotopic data. *The Holocene* 13, 921–932.
184. Paton, W.F., Paul, I.C., Bajaj, A.G., Dev, S., 1979. The structure of malabrical. *Tetrahedron Letters* 20, 4153–4154.
185. Paul, B., Rao, G.S., Kapadia, G.J., 1974. Isolation of myricadiol, myricitrin, taraxerol, and taraxerone from *Myrica cerifera* L. root bark. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 63, 958–959.
186. Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*, 2nd ed. Cambridge University Press, New York.
187. Peterson, L., Haug, G., Murray, R., 2000. 4. Late Quaternary stratigraphy and sedimentation at site 1002, Cariaco basin (Venezuela). In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. Presented at the Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results.
188. Peterson, L.C., Haug, G.H., Hughen, K.A., Röhl, U., 2000. Rapid Changes in the Hydrologic Cycle of the Tropical Atlantic During the Last Glacial. *Science* 290, 1947–1951.
189. Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Kipp, N.G., Imbrie, J., 1991. A High-Resolution Late Quaternary Upwelling Record from the Anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography* 6, 99–119.
190. Peulvé, S., Leeuw, J.W. de, Sicre, M.A., Baas, M., Saliot, A., 1996. Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Papers Originating from a Workshop on "The Formation of the Earth's Core"* 60, 1239–1259.

191. Philp, R.P., Russel, N.J., Gilbert, T.D., Friedrich, J.M., 1982. Characterization of victorian soft brown coal wood by microscopic techniques and Curie-Point pyrolysis combined with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 4, 143-161.
192. Poinsoot, J., Schneckenburger, P., Trendel, J., 1997. Novel polycyclic polyprenoid sulfides in sediments. *Chemical Communications* 2191-2192.
193. Prahl, F., Wakeham, S., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.
194. Ries-Kautt, M., Albrecht, P., 1989. Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chemical Geology* 76, 143-151.
195. Ravi, B.N., Wells, R.J., Croft, K.D., 2012. Malabaricane triterpenes from a Fijian collection of the sponge *Jaspis stellifera*. *The Journal of Organic Chemistry*, *The Journal of Organic Chemistry* 46, 1998-2001.
196. Riboulleau, A., Derenne, S., Sarret, G., Largeau, C., Baudin, F., Connan, J., 2000. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* 31, 1641-1661.
197. Riboulleau, A., Tribouvillard, N., Baudin, F., 2005. Refractory organic matter from recent sediments : All melanoidins?. *International Meeting on Organic Geochemistry*.
198. Riboulleau, A., Tribouvillard, N., Baudin, F., Bout-Roumzeilles, V., Lyons, T.W., 2011. Unexpectedly low organic matter content in Cariaco Basin sediments during the Younger Dryas: Origin and implications. *Comptes rendus-Géoscience* 343, 351-359.
199. Richards, F., 1975. The Cariaco Basin (trench). *Oceanography and Marine Biology: Annual Reviews* 13, 11-67.
200. Richnow, H.H., Jenisch, A., Michaelis, W., 1992. Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation. *Organic Geochemistry* 19, 351-370.
201. Richnow, H.H., Jenisch, A., Michaelis, W., 1993. The chemical structure of macromolecular fractions of a sulfur-rich oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2767-2780.
202. Robson, J., Rowland, S., 1986. Identification of novel widely distributed sedimentary acyclic sesterterpenoids. *Nature* 324, 561-563.
203. Romankevich, E.,A. 1984. *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer-Verlag, Berlin.
204. Rontani, J.F., Acquaviva, M., 1993. The aerobic bacterial metabolism of phytol in seawater: Temperature dependence of an abiotic intermediate step and its consequences. *Chemosphere* 26, 1513-1525.
205. Rontani, J.-F., Beker, B., Volkman, J.K., 2004. Long-chain alkenones and related compounds in the benthic haptophyte *Chrysotila lamellosa* Anand HAP 17.

- Phytochemistry 65, 117-126.
206. Rontani, J.-F., Volkman, J.K., 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry* 34, 1-35.
207. Rosa-Putra, S., Nalin, R., Domenach, A.-M., Rohmer, M., 2001. Novel hopanoids from *Frankia* spp. and related soil bacteria. *European Journal of Biochemistry* 268, 4300-4306.
208. Rowland, S.J., Robson, J.N., 1990. The widespread occurrence of highly branched acyclic C20, C25 and C30 hydrocarbons in recent sediments and biota – A review. *Marine Environmental Research* 30, 191-216.
209. Rowland, S.J., Yon, D.A., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., 1985. Occurrence of 2,6,10-trimethyl-7-(3-methylbutyl)-dodecane and related hydrocarbons in the green alga *Enteromorpha prolifera* and sediments. *Organic Geochemistry* 8, 207-213.
210. Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 1 1833-1836.
211. Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Wendisch, D., 1982. Novel 23,28-bisnorlupanes in Tertiary sediments. Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2501-2509.
212. Saiz-Jimenez, C., 1994. Production of alkylbenzenes and alkyl-naphthalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acids. *Naturwissenschaften, A model reaction to understand the origin of some pyrolysis products from humic substances?* 81, 451-453.
213. Saiz-Jimenez, C., 1995. The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples. *Organic Geochemistry* 23, 81-85.
214. Saiz-Jimenez, C., de Leeuw, J., 1986a. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 9, 99-119.
215. Saiz-Jimenez, C., de Leeuw, J.W., 1986b. Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers. *Organic Geochemistry* 10, 869-876.
216. Sakurai, N., Yaguchi, Y., Inoue, T., 1986. Triterpenoids from *Myrica rubra*. *Phytochemistry* 26, 217-219.
217. Saleem, M., Kweon, M.-H., Yun, J.-M., Adhami, V.M., Khan, N., Syed, D.N., Mukhtar, H., 2005. A Novel Dietary Triterpene Lupeol Induces Fas-Mediated Apoptotic Death of Androgen-Sensitive Prostate Cancer Cells and Inhibits Tumor Growth in a Xenograft Model. *Cancer Research* 65, 11203-11213.
218. Sawada, K., Handa, N., Shiraiwa, Y., Danbara, A., Montani, S., 1996. Long-chain alkenones and alkyl alkenoates in the coastal and pelagic sediments of the northwest North Pacific, with special reference to the reconstruction of *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* ratios. *Organic Geochemistry* 24, 751-764.

-
219. Schaeffer, P., 1993. Marqueurs biologiques de milieux évaporitiques. Thèse. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
220. Schaeffer, P., Ocampo, R., Callot, H., Albrecht, P., 1993. Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their use for reconstruction of palaeoenvironments. *Nature* 364, 133-136.
221. Schouten, S., de Graaf, W., Sinninghe Damsté, J.S., van Driel, G.B., de Leeuw, J.W., 1994. Laboratory simulation of natural sulphurization: II. Reaction of multi-functionalized lipids with inorganic polysulphides at low temperatures. *Organic Geochemistry* 22, 825-IN14.
222. Schubert, C., 1981. Origin of Cariaco Basin, southern Caribbean Sea. *Marine Geology* 47, 345-360.
223. Scranton, M.I., Astor, Y., Bohrer, R., Ho, T.-Y., Muller-Karger, F., 2001. Controls on temporal variability of the geochemistry of the deep Cariaco Basin. *Deep-Sea Research Part I* 48, 1605-1625.
224. Scranton, M.I., Sayles, F.L., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1987. Temporal changes in the hydrography and chemistry of the Cariaco Trench. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34, 945-963.
225. Seifert, W.K., Michael Moldowan, J., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
226. Seifert, W.K., Moldowan, M.J., 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111-126.
227. Simoneit, B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass spectrometry reviews* 24, 719-765.
228. Sinninghe Damsté, J.S., 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, Proceedings of the 14th International Meeting on Organic Geochemistry* 16, 1077-1101.
229. Sinninghe Damsté, J.S., Eglinton, T.I., de Leeuw, J.W., 1992. Alkylpyrroles in a kerogen pyrolysate: Evidence for abundant tetrapyrrole pigments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1743-1751.
230. Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895-1900.
231. Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1987. The identification of 2,3-dimethyl-5-(2,6,10-trimethylundecyl)thiophene, a novel sulphur containing biological marker. *Tetrahedron Letters* 28, 957-960.
232. Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1988. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of*

Chromatography A 435, 435–452.

233. Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., 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.
234. Sinninghe Damsté, J.S., Kok, M.D., Köster, J., Schouten, S., 1998. Sulfurized carbohydrates: an important sedimentary sink for organic carbon? *Earth and Planetary Science Letters* 164, 7–13.
235. Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., 1993. Identification of a novel C₂₅ highly branched isoprenoid thiophene in sediments. *Organic Geochemistry* 20, 327–331.
236. Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Coolen, M.J.L., Schouten, S., Volkman, J.K., 2007. Rapid sulfurisation of highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in sulfidic Holocene sediments from Ellis Fjord, Antarctica. *Organic Geochemistry* 38, 128–139.
237. Sinninghe Damsté, J.S., van Koert, E.R., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. Characterisation of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry* 14, 555–567.
238. Sinninghe Damsté, J.S., Kuypers, M.M.M., Schouten, S., Schulte, S., Rullkötter, J., 2003. The lycopane/C₃₁ *n*-alkane ratio as a proxy to assess palaeoxicity during sediment deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 209, 215–226.
239. Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3075–3082.
240. Talbot, H.M., Coolen, M.J.L., Damsté, J.S.S., 2008. An unusual 17 α ,21 β (H)-bacteriohopanetetrol in Holocene sediments from Ace Lake (Antarctica). *Organic Geochemistry* 39, 1029–1032.
241. Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103–3106.
242. Thunell, R.C., Varela, R., Llano, M., Collister, J., Muller-Karger, F., Bohrer, R., 2000. Organic carbon fluxes, degradation, and accumulation in an anoxic basin: Sediment trap results from the Cariaco Basin. *Limnology and Oceanography* 45, 300–308.
243. Tissot, B., Welte, D., 1984. *Petroleum formation and occurrence*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
244. Trendel, J.-M., 1985. *Dégradation de triterpènes dans les sédiments. Aspects photochimiques et microbiologiques*. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
245. Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457–4470.
246. Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox

- and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12–32.
247. Tribouvillard, N., Lyons, T.W., Riboulleau, A., Bout-Roumazielles, V., 2008. A possible capture of molybdenum during early diagenesis of dysoxic sediments. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 179, 3–12.
248. Tsuge, S., Matsubara, H., 1985. High-resolution pyrolysis-gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8, 49–64.
249. Tulloch, A., 1977. The triterpenes of ouricuri wax. *Lipids* 12, 233–234.
250. Taylor, G.T., Thunell, R., Varela, R., Benitez-Nelson, C., Scranton, M.I., 2009. Hydrolytic ectoenzyme activity associated with suspended and sinking organic particles within the anoxic Cariaco Basin. *Deep-Sea Research Part I* 56, 1266–1283.
251. Uzaki, M., Ishiwatari, R., 1977. Determination of cellulose and non-cellulose carbohydrates in recent sediments by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 260, 487–492.
252. van de Meent, D., Brown, S.C., Philp, R.P., Simoneit, B.R.T., 1980. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 999–1013.
253. van den Berg, J.D.J., Boon, J.J., 2001. Unwanted alkylation during direct methylation of fatty (di)acids using tetramethyl ammonium hydroxide reagent in a Curie-point pyrolysis unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61, 45–63.
254. van Dongen, B.E., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2006. Preservation of carbohydrates through sulfurization in a Jurassic euxinic shelf sea: Examination of the Blackstone Band TOC cycle in the Kimmeridge Clay Formation, UK. *Organic Geochemistry* 37, 1052–1073.
255. van Duyl, F., De Winder, B., Kop, A., Wollenzien, U., 1999. Tidal coupling between carbohydrate concentrations and bacterial activities in diatom-inhabited intertidal mudflats. *Marine ecology. Progress series* 191, 19–32.
256. van Heemst, J., van Bergen, P., Stankiewicz, B., de Leeuw, J., 1999. Multiple sources of alkylphenols produced upon pyrolysis of DOM, POM and recent sediments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52, 239–256.
257. van Kaam-Peters, H.M.E., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. 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.
258. Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* 38, 719–833.
259. Venkatesan, M.I., 1989. Tetrahymanol: Its widespread occurrence and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3095–3101.

260. Versteegh, G.J.M., Riegman, R., de Leeuw, J.W., Jansen, J.H.F., 2001. U37K' values for *Isochrysis galbana* as a function of culture temperature, light intensity and nutrient concentrations. *Organic Geochemistry* 32, 785-794.
261. Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
262. Volkman, J.K., Kearney, P., Jeffrey, S.W., 1990. A new source of 4-methyl sterols and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry* 15, 489-497.
263. Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* 20, 7-15.
264. Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
265. Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* 20, 7-15.
266. Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., 1980. Sterols and fatty acids of the marine diatom *biddulphia sinensis*. *Phytochemistry* 19, 1809-1813.
267. Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry* 19, 2619-2622.
268. Volkman, J.K., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry* 11, 463-477.
269. Wakeham, S.G., 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1325-1336.
270. Wakeham, S.G., Ertel, J.R., 1988. Diagenesis of organic matter in suspended particles and sediments in the Cariaco Trench. *Organic Geochemistry, Proceedings of the 13th International Meeting on Organic Geochemistry* 13, 815-822.
271. Wakeham, S.G., Lee, C., 1989. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: The role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Organic Geochemistry* 14, 83-96.
272. Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 521-533.
273. Wang, Y., Fang, X., Zhang, T., Li, Y., Wu, Y., He, D., Wang, Y., 2010. Predominance of even carbon-numbered *n*-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. *Applied Geochemistry* 25, 1478-

- 1486.
274. Weete, J.D., 1973. Sterols of the fungi: Distribution and biosynthesis. *Phytochemistry* 12, 1843–1864.
275. Weiss, M., Abele, U., Weckesser, J., Welte, W., Schiltz, E., Schulz, G., 1991. Molecular architecture and electrostatic properties of a bacterial porin. *Science* 254, 1627–1630.
276. Welte, D.H., Waples, D.W., 1973. Über die Bevorzugung geradzahlicher *n*-Alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwissenschaften* 60, 516–517.
277. Werne, J.P., Hollander, D.J., 2004. Balancing supply and demand: controls on carbon isotope fractionation in the Cariaco Basin (Venezuela) Younger Dryas to present. *Marine Chemistry, New Approaches in Marine Organic Biogeochemistry: A Tribute to the Life and Science of John I. Hedges* 92, 275–293.
278. Werne, J.P., Hollander, D.J., Behrens, A., Schaeffer, P., Albrecht, P., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1741–1751.
279. Werne, J.P., Hollander, D.J., Lyons, T.W., Peterson, L.C., 2000. Climate-Induced Variations in Productivity and Planktonic Ecosystem Structure from the Younger Dryas to Holocene in the Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography* 15, 19–29.
280. Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology, Isotopic records of microbially mediated processes* 195, 159–179.
281. Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Schouten, S., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3489–3502.
282. Withers, N.W., Tuttle, R.C., Holz, G.G., Beach, D.H., Goad, L.J., Goodwin, T.W., 1978. Dehydrodinosterol, dinosterone and related sterols of a non-photosynthetic dinoflagellate, *Cryptothecodinium cohnii*. *Phytochemistry* 17, 1987–1989.
283. Yarincik, K.M., Murray, R.W., Peterson, L.C., 2000. Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from Al/Ti and K/Al. *Paleoceanography* 15, 210–228.
284. Yssaccis, B., 1997. Tertiary evolution of the northeastern Venezuela offshore. Thesis. Rice University, Houston Texas.
285. Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bertrand, P., Sicre, M.-A., Saliot, A., Rousseau, B., 1999. Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry* 30, 101–117.