

Thèse de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE LILLE I

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE I

Présentée par

Mylène AYCARD

Sujet de la thèse

**Géochimie des sédiments du bassin de Cariaco
(Venezuela) dans le contexte de la dernière
transition glaciaire-interglaciaire. Processus de
sédimentation et préservation de la matière
organique.**

Soutenue le vendredi 1 octobre 2004

Devant le jury composé de :

Alain-Yves Huc (ENS des Pétroles et Moteurs)	_____	Rapporteur
Alain Saliot (Université Paris VI)	_____	Rapporteur
François Baudin (Université Paris VI)	_____	Directeur de Thèse
Viviane Bout-Roumazeilles (CNRS, Lille)	_____	Examineur
Claude Largeau (CNRS ENS Chimie Paris)	_____	Examineur
Nicolas. Tribovillard (Université Lille I)	_____	Directeur de Thèse

Préparée à l'UMR CNRS PBDS 8110 (Université Lille I)
et au département de Géologie Sédimentaire (Université Paris VI) et au Laboratoire de Chimie
Bioorganique et Organique Physique (ENSCP)

A mes parents
A Frédéric et notre petit bouineur Clément

Sommaire

Avant Propos	9
Résumé	11
Abstract	12
Introduction	13
Chapitre I. Cadre de l'étude	17
I.1 Les systèmes d'upwelling	19
I.2 Le bassin de Cariaco	21
I.2.1. Localisation du bassin et du site d'étude	21
I.2.2. Cadre océanologique et géologique	22
I.2.2.1. Circulation atmosphérique globale et régionale	22
<i>La circulation globale</i>	22
<i>Circulations dans la zone des Caraïbes</i>	25
<i>Impact de l'alternance d'une saison sèche et d'une saison humide sur l'enregistrement sédimentaire</i>	26
<i>Impact des oscillations climatiques rapides de type ENSO (El Niño Southern Oscillation) sur les Caraïbes</i>	26
I.2.2.2. Histoire récente	28
<i>Configuration actuelle</i>	28
<i>Le Dernier Maximum Glaciaire</i>	30
I.3 Généralités sur la matière organique	33
I.3.1. Le cycle de la matière organique en environnement marin	33
I.3.1.1. Production primaire en domaine océanique	33
I.3.1.2. Devenir de la matière organique	34
I.3.2. Préservation de la matière organique	35
I.3.2.1. La dégradation-recondensation	35
I.3.2.2. La préservation sélective	36
I.3.2.3. La sulfuration naturelle	37
I.3.2.4. L'incorporation oxydative	38
I.3.2.5. La protection physique	39
I.4 Conclusions	40
Chapitre II. Méthodes d'analyses	41
II.1. Caractérisation du sédiment	43
II.1.1. Observations visuelles par frottis	43
II.1.2. Calcimétrie	43
II.1.3. Analyseur élémentaire LECO C/S	43
II.2. Caractérisation du contenu organique	44
II.2.1. Méthodes visuelles	44
II.2.1.1. Palynofacies	44

II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.2.1.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	44
II.2.2. Analyse élémentaire	45
II.2.3. Méthodes spectroscopiques	46
II.2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	46
II.2.3.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ¹³ C)	46
II.2.4. Méthodes pyrolytiques	47
II.2.4.1. Pyrolyse Rock-Eval	47
II.2.4.2. Pyrolyse au point de Curie (650°C)	48
II.2.4.3. Pyrolyse au point de Curie assistée par l'hydroxyde de tétraméthylammoniums (TMAH)	48
Chapitre III. Contrôle climatique du stockage de matière organique dans le bassin de Cariaco depuis 16000 ans	51
III.1. Description lithologique, échantillonnage et modèle d'âge	54
III.1.1. La carotte ODP 165 1002 C 1H	54
III.1.2. Stratégie d'échantillonnage et modèle d'âge	55
III.1.2.1. Echantillonnage	55
III.1.2.2. Datation de la carotte 165 1002C 1H	56
III.2. Géochimie sur roche totale	61
III.2.1. Analyse Rock-Eval	61
III.2.1.1. Index d'hydrogène	61
III.2.1.2. Tmax	62
III.2.1.3. Teneur en carbone organique total (COT) et flux de carbone organique	62
III.2.2. Paramètres inorganiques	64
III.2.2.1. Teneurs en carbonates et flux de carbonates	64
III.2.2.2. Teneurs en soufre total	68
III.3. Implications paléoclimatologiques	71
III.3.1. Les oscillations climatiques rapides de la fin du Pléistocène	71
III.3.2. Enregistrement au sein du Bassin de Cariaco	75
III.3.2.2. Dernière transition glaciaire-interglaciaire	75
<i>Bølling-Allerød</i>	75
<i>Younger Dryas</i>	77
III.3.2.3. L'Holocène	78
III.4. Conclusions	79
Chapitre IV. Etude Géochimique détaillée du proto-kérogène	81
IV.1. Présentation de la démarche	83
1ère Partie :Etude morphologique et géochimie globale	83
IV.2. Etude morphologique de la MO isolée	83
IV.2.1. Observations palynologiques	84
I.V.2.1.1. Catégorie de MO	84
<i>Eléments figurés</i>	84

<i>Matière organique amorphe</i>	84
<i>Pyrite</i>	85
IV.2.1.2. Evolution des palynofaciès au cours de temps	85
IV.2.2. Microscopie électronique	88
IV.2.2.1. MEB	91
IV.2.2.2. MET	91
<i>Matière organique figurée</i>	91
<i>Matière Organique Amorphe</i>	96
IV.3. Analyse élémentaire	98
<i>H/C et O/C</i>	98
<i>H/C et O/C</i>	99
<i>Relation S_{pyr}-S_{org}</i>	100
IV.4. Etude spectroscopique	101
IV.4.1. RMN 13C à l'état solide	101
IV.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier	102
2ème Partie : Etude Pyrolytique	105
IV.5. Pyrolyse au point de Curie (650°C)	105
IV.5.1. Les composés hydrocarbonés	105
<i>Doublets n-alcanes/n-alcènes</i>	107
<i>Isopréniques réguliers</i>	108
<i>Alkylbenzènes</i>	108
<i>Alkylnaphtalènes et alkylindènes</i>	111
IV.5.2. Composés hétéroatomiques	112
IV.5.2.1. Composés azotés	112
IV.5.2.2. Composés oxygénés	114
IV.5.3. Implication pour le processus de dégradation-recondensation	115
IV.5.4. Composés organo-soufrés	116
IV.6. Thermochemolyse assistée par TMAH (650°C)	125
<i>Les composés azotés</i>	126
<i>Les composés oxygénés</i>	128
IV.7. Conclusions	130
Chapitre V. Synthèse et conclusions	131
V.1. Paléoenvironnement de dépôt des échantillons	134
V.1.1. Oldest Dryas	134
V.1.2. Bølling/Allerød	135
V.1.3. Younger Dryas	137
V.1.4. Holocène	138
V.2. Comparaison avec la Mer Noire	141
V.2.1. Contexte actuel	141
V.2.2. Histoire de la Mer Noire depuis la fin du dernier maximum glaciaire	142
V.2.3. Organismes sources et processus de préservation de la matière organique	143

V.2.4. Bilan de comparaison bassin de Cariaco/Mer Noire	144
V.3. Conclusions Générales	146
Références Bibliographiques	149
Annexes I	169
Annexes II	175

Figures

Chapitre I

Figure I.1. : (a) Carte de répartition du carbone organique dans les sédiments actuels (% pondéraux) et (b) carte de répartition de la productivité primaire (mg Corg/m ² .j) à la surface des océans, d'après Pelet (1985).	18
Figure I. 2 : Modèle à couche à oxygène minimum.	21
Figure I. 3 : Le bassin de Cariaco (Sigurdson et al., 1997).	22
Figure I. 4 : Carte schématique des courants de surfaces et des alizés dans la mer des Caraïbes (a) Juillet et (b) Janvier (D'après Leroux et al., 1996 ; Nyber et al., 2002).	24
Figure I. 5 : Profils des concentrations en oxygène (ml/l) et sulfures d'hydrogène (µM) dans la colonne d'eau du bassin de Cariaco (d'après Wakeham et Ertel, 1989).	28
Figure I. 6 : Régime (a) glaciaire et (b) interglaciaire de la cellule d'upwelling du bassin de Cariaco (d'après Haug et al., 1998).	31
Figure I.7. : Cycle de la matière organique en domaine océanique, d'après Tissot et Welte, 1984.	32
Figure I.8. : Evolution de la MO après enfouissement dans le sédiment, d'après Tissot et Welte, 1984.	34
Figure I. 9 : Mode de préservation de la matière organique d'après Tegelaar et al. (1989) modifié.	35
Figure I. 10: Mode d'incorporation intramoléculaire (a) et intermoléculaire (b) du soufre à la MO (d'après Mongenot, 1998).	37

Chapitre II

Figure II. 1 : (a) Diagramme de van Krevlen (1981). (b) Diagramme de van Krevlen modifié adapté à la pyrolyse Rock-Eval (Espitalié et al., 1977 ; 1985-1986).	46
Figure II. 2 : Schéma de réaction d'un acide carboxylique en présence de TMAH.	49

Chapitre III

Figure III. 1 : Description sédimentologique de la carotte 165 1002C 1H (ODP Janus Data base).	54
--	----

Figure III. 2 : Comparaison des courbes de niveau de gris (a) d'après Hughen et al., 1996 (b) d'après Sigurdson et al., 1997 pour l'élaboration de l'échelle d'âge de la carotte 165 1002C 1H.	57
Figure III. 3 : Comparaison des courbes de niveau de gris (a) d'après Hughen et al., 1996 et (b) d'après Sigurdson et al., 1997 après la mise en âge de la carotte 165 1002C 1H.	57
Figure III. 4 : (a) Datation des échantillons étudiés sur la carotte 165 1002C 1H par comparaison de la courbe des niveau de gris (Sigurdson et al., 1997) datée avec la courbe du COT. (b) corrélation des niveaux de gris (Sigurdson et al., 1997) et de la teneur en carbonate.	58
Figure III. 5 : Taux de sédimentation calculé à partir des valeurs obtenus après datation de la carotte 165 1002C 1H.	59
Figure III. 6 : Nouvelle interprétation du découpage stratigraphique de la carotte ODP 165 1002C 1H suite à l'élaboration du modèle d'âge.	59
Figure III. 7 : Enregistrement en fonction du temps du contenu en carbone organique, carbonates et soufre (exprimés en pourcentage pondérale). L'IH est exprimé en mg "d'hydrocarbures"/g de COT. Les taux d'accumulation du carbone organique et des carbonates sont exprimés en $g.cm^{-2}.ka^{-1}$. Et le rapport du flux de carbone organique sur le flux de carbonates (CO/CaCO ₃). Préboréal (PB), Inter Allerød Cold Period (IACP), Inter Bølling Cold Period (IBCP).	60
Figure III. 8 : Corrélation entre l'IH et le COT des échantillons de la carotte 165 1002C 1H.	61
Figure III. 9 : Diagramme de l'IH en fonction du paramètre Tmax.	62
Figure III. 10 : Variations des teneurs en CaCO ₃ en fonction du COT.	67
Figure III. 11 : Corrélation entre le COT mesuré par pyrolyse Rock-Eval et le soufre total (S _{tot}) mesuré avec l'analyseur élémentaire LECO CS, tous deux exprimés en pourcentage pondéraux. ■ sédiments oxygènes, □ sédiments anoxiques. Droite des sédiments marins 'normaux' d'après Berner et Raiswell (1983).	70
Figure III. 12 : (a) Reconstitution de l'étendue maximale de la calotte glaciaire de la Laurentide et de la Fennoscandie il y a 20000 ans. (b) Configuration actuelle de la calotte glaciaire de l'Hémisphère Nord. D'après Joussaume (1993).	72
Figure III. 13 : Migration de la dérive nord atlantique et du front polaire au cours différents événements climatiques de la dernière phase de déglaciation d'après Mörner (1996). (a) A 20 ka BP au dernier maximum glaciaire, la dérive nord atlantique est restreinte à sa branche sud au large de la péninsule ibérique. (b) Pendant la phase de déglaciation vers 15 ka BP. (c) Pendant le Bølling entre 13 et 12,5 ka BP la dérive nord atlantique pénètre jusque dans la mer de Barents. (d) Au moment du Younger Dryas entre 11 et 10 ka BP les conditions climatiques retournent vers des conditions plus froides. Le front polaire migre au sud jusqu'à la même position que pendant le dernier maximum glaciaire. (e) A l'Holocène inférieur la dérive nord atlantique de nouveau connaît une extension importante vers le nord. (f) A l'optimum de l'Holocène l'extension de la dérive nord atlantique est à son maximum les côtes sud du Groenland étaient libérées des glaces.	73
Figure III. 14 : Reconstitution de l'histoire du niveau marin au cours de la dernière déglaciation, d'après Bard et al. (1996).	74
Figure III. 15 : (a) Distribution des espèces <i>G. bulloides</i> et <i>G. ruber</i> (blanc) dans le bassin de Cariaco depuis 17000 ans d'après Peterson et al., (1991). (b) Comparaison entre le $\delta^{18}O$ de <i>N. dutertrei</i> et <i>G. bulloides</i> d'après Lin et al., (1997).	76
Figure III. 16 : Comparaison de courbe de l'enregistrement du COT sur la carotte 165 1002C 1H et de la courbe GISP2.	79

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Evolution des différentes classes de palynomorphes dans les échantillons.	86
--	----

Figure IV. 2 : Evolution des différentes classes de palynomorphes dans le temps, en regard de l'IH et du COT.	86
Figure IV. 3 : Corrélation entre l'IH mesuré sur roche brute et le rapport H/C des proto-kérogènes correspondants.	99
Figure IV. 4 : Répartition des échantillons dans un diagramme de van Krevelen.	99
Figure IV. 5 : Evolution des teneurs en soufre organique et en soufre pyritique dans les échantillons.	100
Figure IV. 6 : Spectre RMN ¹³ C des proto-kérogènes 1w, 2w et 4w.	102
Figure IV. 7 : Spectres IRTF des proto-kérogènes.	103
Figure IV. 8 : Chromatogrammes obtenus par analyse GC/MS (courant ionique total) des pyrolysats formés à 650°C pour les proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c). Les nombres réfèrent aux composés soufrés (cf. Tableau IV 5 pour la liste complète des thiophènes formés) ; ● : n-alcane/n-alcènes ; ○ : isopréniques ; AG acides gras ; B : alkylbenzènes ; P : alkylpyrroles ; ■ : alkylphénols ; □ : alkylnaphtalènes ; i : alkylindènes ; n : alkylindoles ; C : alkyl-2-ones.	106
Figure IV. 9 : Distribution des doublets n-alcane/n-alcènes dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes, à partir de la SID des ions m/z 55, 57.	107
Figure IV. 10 : Distribution des alkylbenzènes de courte chaîne (C ₁ -C ₃) dans les pyrolysats formés à 650°C pour les proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c), obtenue par détection sélective des ions m/z 91, 105, 119 et 120, les nombres réfèrent au tableau IV. 4.	109
Figure IV.11 : Distribution des alkylpyrroles dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c), obtenue par détection sélective des ions m/z 81, 95, 108, 122, 123 et 137, les nombres réfèrent au tableau IV. 5.	113
Figure IV. 12 : Distribution (SID des ions m/z 97, 111, 125) des alkylthiophènes dans les cinq pyrolysats formés à 650°C pour les cinq proto-kérogènes 1w (a), 1w bis (b), 2w (c), 3w (d) et 4w (e). Les chiffres réfèrent aux isomères identifiés et listés dans le tableau IV. 6, les chiffres soulignés indiquent les isomères possédant un squelette carboné linéaire.	117
Figure IV. 13 : Comparaison entre l'abondance des thiophènes dans les pyrolysats à 650°C (exprimé par le rapport 2MT/T) et le rapport atomique Sorg /C des proto-kérogènes du bassin de Cariaco.	123
Figure IV. 14 : Comparaison entre l'abondance des thiophènes dans les pyrolysats (exprimé par le rapport 2MT/T) et le rapport atomique Sorg /C des proto-kérogènes du bassin de Cariaco (□) et les kérogènes l'upwelling du Pérou (●) (d'après Eglinton et al., (1994).	123
Figure IV. 15 : Pyrochromatogrammes des thermochemolyse 650°C des proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c). Les nombres réfèrent à la liste des composés dans les tableaux IV à VI de l'annexe II. (○) méthylester d'acide gras, (●) doublets n-alcane/n-alc-1-ène.	127

Chapitre V

Figure V. 1 : Paléoenvironnement de dépôt de 5w pendant l'Oldest Dryas.	135
Figure V. 2 : Paléoenvironnement de dépôt de 4w pendant le Bølling/Allerød.	136
Figure V. 3 : Paléoenvironnement de dépôt pendant le Younger Dryas.	138
Figure V. 4 : Paléoenvironnement de dépôt des échantillons d'âge Holocène (1w, 1w bis, 2w et 3w).	140
Figure V. 5 : Coupe schématique de la Mer Noire (modifiée d'après Demaison et Moore, 1980).	142

Tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Principaux processus de préservation de la matière organique connus ainsi que leurs caractéristiques en MET et leurs produits de pyrolyse caractéristiques.....40

Chapitre III

Tableau III. 1 : Répartition des 6 échantillons sélectionnés dans la carotte 165 1002C 1H pour une étude géochimique détaillée. Profondeur exprimée à partir de la profondeur de l'interface eau-sédiment (mbsf pour meters before sea floor).....56

Tableau III. 2 : Ages des événements climatiques de la dernière phase de déglaciation au niveau de l'Atlantique Nord confrontés au modèle d'âges de Cariaco (d'après Mangerud et al., 1974, Wohlfarth, 1996, Björck et al., 1998 dans Yu et Wright Jr., 2001). GS : Greenland Stadial ; GI : Greenland Interstadial ; IACP : Inter Allerød Cold Period ; IBCP : Inter Bølling Cold Period.....71

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Analyse élémentaire des cinq proto-kérogènes. *RS : Résidu Solide.....98

Tableau IV.2. : Paramètre géochimiques globaux de la roche brute et des proto-kérogènes des échantillons. Nd. : Non déterminé.....98

Tableau : IV. 3 : Bandes d'absorption des spectres IRTF des proto-kérogènes.....103

Tableau IV. 4 : Liste de alkylbenzènes identifiés dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes par la SID m/z 91, 105, 119, 120.....110

Tableau IV. 5 : Répartition des alkylpyrroles dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes par SID des ions m/z 81, 95, 108, 122, 123 et 137.....112

Tableau IV. 6 : Composés organo-soufrés identifiés dans les pyrolysats formés à 650°C des proto-kérogènes de Cariaco. Les nombres réfèrent à la figure IV. 12. L : squelette carboné linéaire, R : squelette carboné ramifié.....118

Tableau IV. 7 : Rapport atomique Sorg/C et rapports 2MT/T, 2,5diMT/1,4-diMB obtenus à partir des pyrochromatogrammes pour chaque échantillons.....123

Chapitre V

Tableau V. 1 : Processus de préservation de la matière organique dans les échantillons 1w, 2w et 4w déduits à partir des études géochimiques.....133

Planches

Planche IV. 1 : Observations Palynologiques. (a) MOA grumeleuse associée à un fragment de végétal supérieur très altéré (1w). Barre d'échelle : 10 µm. (b) Parois d'algue (4w). Barre d'échelle : 5 µm. (c) Scolécodonte (1w). Barre d'échelle : 50 µm. (d) MOA grumeleuse (3w). Barre d'échelle : 10 µm. (e) MOA gélifiée orangée (1w). Barre d'échelle : 5 µm. (f) MOA intermédiaire (4w) . Barre d'échelle : 5 µm. (g) Pyrite isolée (P) incluse dans de la MOA grumeleuse et pyrite framboïdale (PF) (3w). Barre d'échelle : 5 µm. (h) Framboïde de pyrite (5w) : Barre d'échelle. 10 µm.....85

Planche IV.2 : Observations en microscopie électronique à balayage. (a) Amas de MOA (3w). Barre d'échelle : 5 µm. (b) Octaèdre de pyrite et baguettes de gypse (5w). Barre d'échelle : 5 µm. (c) MOA gélifiée orangée (1w). Barre d'échelle : 5 µm. (d) Particules de MOA associées à une sphérule de pyrite et un framboïde (5w). Barre d'échelle : 10µm. (e) Membrane basale de foraminifère (5w). Barre d'échelle : 100 µm. (f) Sphérules et framboïdes de pyrite (5w). Barre d'échelle : 20 µm.....90

Planche IV. 3 : Matière organique figurée. (a) Parois épaisse (4w). Barre d'échelle : 200 nm. (b) Parois fines (4w). Barre d'échelle : 100 nm. (c) Parois fines coalescentes (2w). Barre d'échelle : 350 nm (d) Détail des parois fines coalescentes (2w). Barre d'échelle : 100 nm. (e) Ultralaminae (4w). Barre d'échelle : 350 nm. (f) Détail des ultralaminae (4w). Barre d'échelle : 100 nm. (g) Parois altérées (1w). Barre d'échelle : 200 nm. (h) Parois fines coalescentes altérées (2w). Barre d'échelle : 100 nm. 92

Planche IV. 4 : Matière organique amorphe. (a) MOA filamenteuse plus ou moins coalescente (4w). Barre d'échelle : 300 nm. (b) MOA filamenteuse plus ou moins coalescente (3w). Barre d'échelle : 200 nm. (c) MOA granulaire et filamenteuse (2w). Barre d'échelle : 300 nm. (d) Détail (2w). Barre d'échelle : 60 nm. (e) MOA granulaire (4w). Barre d'échelle : 250 nm. (f) Détail (4w). Barre d'échelle : 75 nm. (g) MOA homogène (2w). Barre d'échelle : 200 nm. (h) MOA homogène (1w). Barre d'échelle : 500 nm. 94

Equation

Equation III. 1 : Réaction de sulfato-réduction par les bactéries anaérobies. 68

Avant Propos

Je tiens tout d'abord à remercier Nicolas Tribovillard, Claude Largeau et François Baudin qui sont à l'origine de ce travail. Je les remercie également chacun d'entre eux pour leur grande disponibilité dès qu'il fallait discuter des résultats et des interprétations et pour le temps que chacun a consacré à la relecture de ce manuscrit malgré d'importantes charges administratives et d'enseignement. Et surtout, de leur accueil au sein de leur laboratoire respectifs : Processus et Bilan des Domaines Sédimentaire de l'USTL codirigé par Nicolas Tribovillard, le laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de l'ENSCP dirigé par Claude Largeau et le Département de Géologie Sédimentaire de l'UPMC dirigé par François Baudin.

Je remercie Nicolas Tribovillard pour son encadrement toujours très attentif malgré la distance et sa grande disponibilité à chacun de mes coup de fils intempestifs (et il y en eu un certain nombre...).

Un merci tout particulier à Sylvie Derenne, qui s'est toujours montrée très disponible pour répondre à mes multiples questions et pour les heures passées à relire mes différentes proses.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à messieurs Alain Saliot et Alain Huc d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit ainsi qu'à Viviane Bout-Roumazeilles d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également tout particulièrement François Guillocheau et Jean-Pierre Brun qui m'ont très généreusement accueilli au sein de Géosciences Rennes afin que je puisse finir dans les meilleures conditions possibles la rédaction de ma thèse pendant et après ma grossesse.

Encore un grand merci également à Nathalie Nebout-Combourieu pour ses conseils toujours avisés et pour m'avoir si gentiment guidé dans le vaste domaine qu'est le quaternaire ainsi qu'à Viviane pour le temps passé à discuter avec moi de mes données.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance au personnel technique qui a participé au travail technique de cette thèse. Jocelyne Maquet (laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de l'UPMC) pour les spectres RMN¹³C, Yves Pouet (ENSCP) pour toutes les injections en GC/MS, Philippe Recourt (UMR PBDS, USTL) pour les observations au MEB (même si c'est pas Beau la MO), Florence Savignac (UPMC) pour les analyses Rock-Eval.

Je remercie également tout le personnel permanent du Département de Géologie Sédimentaire et du laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter ainsi que pour la bonne ambiance qu'ils ont su préserver tout au long de mon passage. Je remercie également les membres de l'UMR PBDS (permanent, doctorants ou seulement de passage) pour leur accueil toujours très chaleureux lors de mes séjours Nordiques.

Je remercie également les différents organismes dont le secours financier m'a permis de me consacrer pleinement à mon travail : la société de secours des amis des sciences, MNHN, université de Cergy Pontoise. A ce sujet, je tiens à exprimer toute ma gratitude au personnel du département de géologie de Cergy Pontoise pour leur accueil très chaleureux lors de mes vacances d'enseignement.

Je remercie également tout particulièrement mes parents pour le soutien qu'ils ont pu m'apporter, aussi bien morale que financier, tout au long de mes études et ce malgré des moments très pénibles. Je n'oublie pas non plus Maurice et Marie-Thérèse pour leur hospitalité à mes venues à Lille. J'ai une pensée toute particulière en écrivant ces lignes pour mon oncle qui n'est plus là aujourd'hui pour les lire.

Je remercie aussi les étudiants maintenant docteurs ou doctorants de l'école de Chimie (Isabelle, Katell, Anouk, Armelle, Martine, Thierry, Yahya, Laurent, Nicolas, Mohamed, et tout les autres que je n'ai pas cité) pour la bonne ambiance qu'ils on su crée, et un grand merci à Armelle pour ta gentillesse et surtout ta patience devant le monceau de questions que j'ai pu te poser, tes conseils aussi bien sur les manips que sur la bibliographie.

Enfin, je remercie tout particulièrement mes cocottes (Cathy et Mélanie) pour les bons moments passés en leur compagnie entre autre sous le nuage de fumée du quatrième palier de la Tour 15. Pour leur amitié et leur soutien pendant les moments de blues ainsi que nos moments de délires. Je n'oublie pas non plus Antoine, Vincent, Marc, Pierre-Yves, Fabrice, Loïc, Johann, Nico et les autres étudiants et permanents pour les Happy Hours du vendredi soir et les soirées punchs chez Michel.

Non je ne t'oublie pas Christina, tu as tout de même dû supporter une excitée du bocal dans son bureau. Et ce ne fut pas de tout repos pour toi d'avoir une puce sauteuse comme voisine de bureau.

Et enfin, ça commence à faire long.... Je remercie les étudiants et les permanents de l'équipe lithosphère (Denis, Jean-Pierre, Florence, Céline, ben, Xavier, Serge, Pavel, Pierre, Erwan....) ainsi que Fanch, Cécile, Delphine, Jacques et Laurie pour l'accueil très chaleureux qui m'a été fait à Géoscience Rennes.

Résumé

Parce qu'il est directement sous influence de la zone de convergence intertropicale, avec alternance de deux saisons très marquées, un upwelling se développe, pendant l'hiver boréal, dans les eaux de surface du bassin de Cariaco (Venezuela). La stagnation des eaux de fond associée à une forte production primaire, pendant le fonctionnement optimal de l'upwelling, est à l'origine d'un processus d'eutrophisation conduisant à un dégagement d'H₂S dans la colonne d'eau, sensible à partir de 300 m de profondeur. Cette dynamique s'est mise en place au moment de la remontée du niveau marin à la fin du Dernier Maximum Glaciaire et s'est aggravée au début du Younger Dryas, il y a 12600 ans cal. BP avec le développement des conditions anoxiques dans la tranche d'eau. Le bassin de Cariaco est donc actuellement caractérisé par une forte accumulation de matière organique dans ses sédiments. L'objectif était de (1) d'analyser les sédiments dans le but de comprendre l'impact des variations climatiques sur les facteurs qui contrôlent le stockage de la matière organique dans le bassin de Cariaco. Et (2) de caractériser les processus de préservation de la matière organique suivant une approche pluridisciplinaire alliant des observations microscopiques à une étude géochimique détaillée (spectroscopique et pyrolytique). Les échantillons étudiés proviennent de la carotte ODP 165 1002C 1H prélevés au cours du Leg 165.

La première partie de cette thèse est consacrée à une analyse géochimique globale des sédiments dans le but de comprendre les facteurs (océanologiques, climatiques et biogéochimiques) qui contrôlent le stockage de la matière organique dans les sédiments du bassin de Cariaco. Les résultats obtenus nous ont permis de faire une reconstitution paléoclimatique à haute résolution des 16 derniers milliers d'années à partir de l'enregistrement de la teneur et du taux d'accumulation du Corg dans le sédiment. Le résultat majeur obtenu est que dans le site exceptionnel du bassin de Cariaco la matière organique se révèle être un marqueur paléoclimatique d'aussi grande qualité que les isotopes stables de l'oxygène.

Une étude géochimique détaillée de la matière organique de cinq échantillons révèle l'origine essentiellement phytoplanctonique de la matière organique, ainsi qu'une faible contribution d'origine bactérienne, alors que la matière organique dérivée de végétaux supérieurs est négligeable. Un examen détaillé de la matière organique, par une étude spectroscopique, puis pyrolytique, a permis de montrer que le proto-kérogène, ou matière organique insoluble non hydrolysable, est essentiellement constitué de géomacromolécules, ou mélanoidines, formée par une réaction de condensation de matériel dérivé de protéines et de polysaccharides dégradés associées à des lipides fonctionnalisés. Des thermochemolyses TMAH ont également permis de montrer que des protéines avaient été préservées par encapsulation dans la fraction de la matière organique la plus réfractaire. Enfin, le processus de sulfuration naturelle est d'ampleur très modérée, et ce malgré des conditions de sédimentation *a priori* favorables, *i.e.* présence d'une anoxie de la colonne d'eau et intense sulfato-réduction. Cependant, la proportion de composés organo-soufrés tend à augmenter avec le temps. Ainsi, il apparaît que le processus de sulfuration naturelle se produit sur un intervalle de temps long, à l'inverse de la dégradation-recondensation qui paraît finie même pour l'échantillon le plus récent (ca. 800 ans). Une étude détaillée des composés organo-soufrés a permis d'approcher la cinétique de ces processus, et révèle que les polysaccharides incorporent le soufre plus rapidement que les lipides. En effet, la matière organique sulfurée identifiée dans l'échantillon le plus récent est essentiellement dérivée de carbohydrates. En revanche, la proportion de lipides sulfurés dans les proto-kérogènes tend à augmenter dans les échantillons les plus anciens traduisant une meilleure résistance des lipides à la reminéralisation par rapport aux carbohydrates.

La combinaison d'une étude géochimique globale des sédiments bruts, couplée à l'étude géochimique moléculaire approfondie de la matière organique permet de proposer un modèle de dépôt de la matière organique dans cadre climatique parfaitement contraint.

Abstract

The Cariaco basin is directly under the influence of the intertropical convergence zone (ITCZ), in the present-day climatic pattern. Climate control is induced by the annual north-south migration of the ITCZ. When it is farthest south (boreal winter) strong trade wind induce a strong upwelling. At the end of the Last Glacial Maximum, rapid sea level rise was efficient to establish a direct surface connection between the open sea and the Cariaco Basin, allowing Ekman pumping over the basin. Consequently, increase in productivity and higher rates of organic detritus rain have increased oxygen consumption in the deep water of the Cariaco basin to the point where anoxic conditions have quickly developed since 12.6 ky cal. BP. The Cariaco Basin is indeed known to be the second largest anoxic basin, in the world just after the Black Sea, characterised by a relatively high content of organic matter in the sediments and euxinic (anoxic and sulphidic) conditions in the water column under 300 m. The present study focuses on sediments samples from core 165 1002C 1H recovered by the ODP leg 165.

We first performed a detailed study of the bulk sediments and its organic content to understand the factors controlling the storage of organic matter in the Cariaco Basin sediments. The total organic carbon content and its accumulation rate afforded a high-resolution climatic reconstruction over a time interval (0-16 kys cal. BP) that encompasses the last deglaciation and the Holocene. Our major result is that the organic content in the Cariaco basin mimics the isotopic record of the Greenland ice sheet. Indeed, in the Cariaco basin the organic content was to record paleoclimatic changes as does the oxygen isotopic record.

A detailed study of the organic content of selected samples revealed an autochthonous origin of the organic matter, with a major contribution of microalgal material and a minor contribution of bacteria while continental organic matter contribution is negligible. The proto-kerogen, i.e. the insoluble and nonhydrolysable organic matter, were examined *via* a combination of microscopic, spectroscopic (FTIR, ^{13}C NMR) and pyrolytic (Curie point pyrolysis and TMAH thermochemolysis) methods. These proto-kerogens were chiefly formed *via* the random condensation of degradation products of proteinaceous and polysaccharidic components and of various functionalised lipids, including pigments-derived compounds, condensed to the resulting macromolecular structures. TMAH Thermochemolysis has also revealed the presence of proteinaceous moieties preserved by encapsulation in the macromolecular structure of the refractory organic matter. The natural sulphurisation pathway only afforded a minor contribution, in spite of the conditions prevailing in the water column and the sediments that correspond to those generally considered as especially favourable to the formation of organic sulphurised compounds. However, the contribution of sulphurised moieties in the proto-kerogens substantially increases with depth due to continued sulphurisation in the considered time interval whereas the degradation-recondensation is almost completed for the youngest samples (ca. 800 years cal. BP). Detailed studies of organic sulphur compounds revealed a major contribution of sulphured carbohydrates in the sulphur-containing moieties of the proto-kerogen of the shallowest sample. In contrast, sulphurised lipids occur in the other proto-kerogens. Moreover, their contribution relative to sulphurised carbohydrates increases with depth, probably due to the high resistance to mineralization of lipids compared to carbohydrates.

The combination of bulk and detailed molecular geochemical detailed studies allows to establish a model for organic matter sedimentation in a highly constraint climatic pattern.

Introduction Générale

Introduction

La matière organique est un constituant ubiquiste des roches sédimentaires ; elle représente en moyenne 0,3 % des roches carbonatées et 1 % des formations argileuses. Cependant, elle peut, dans certains cas, représenter un constituant majeur de certaines formations sédimentaires anciennes (roches mères d'hydrocarbures, charbons, ...) ou récentes (sapropels de la Méditerranée orientale). La matière organique sédimentaire peut provenir de deux sources, une allochtone ; le plus souvent il s'agit de matière organique continentale exportée de la zone de production vers les bassins sédimentaires. L'autre source, quant à elle, correspond à une matière organique produite *in situ* dans la zone de dépôt, elle est constituée pour l'essentiel de matériel algaire et cyanobactérien. L'étude de la matière organique sédimentaire s'est longtemps focalisée sur la prospection pétrolière et minière. Depuis quelques décennies, les problématiques liées à l'étude de la matière organique se sont orientées vers des aspects plus fondamentaux. En effet, en plus d'être une source d'énergie fossile, la matière organique est un témoin privilégié des paléo-environnements de dépôt. Plus récemment, les nouvelles problématiques liées aux variations du climat ont renouvelé l'intérêt de l'étude de la MO pour tout ce qui relève de l'amélioration de la compréhension du cycle du carbone.

La matière organique sédimentaire est à 95 %, constituée de kérogène, qui est la fraction la plus résistante et insoluble aux solvants organiques. Pendant de nombreuses années, il était considéré que le kérogène provenait essentiellement d'un processus de condensation aléatoire de molécules dérivant de matériel organique dégradé (Tissot et Welte, 1984). Une approche expérimentale basée sur des observations de l'ultrastructure, en microscopie électronique à transmission, et sur des études moléculaires, par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse, a permis de mettre en évidence d'autres processus de préservations en plus du processus classique de dégradation-recondensation. Ainsi, parmi ces nouveaux processus figurent notamment la préservation sélective de molécules intrinsèquement résistantes, la sulfuration naturelle, la protection par la matrice minérale et l'incorporation oxydative. Cependant, l'étude et la compréhension de tous ces processus sont encore loin d'être achevées.

Le processus de sulfuration naturelle est bien connu pour être à l'origine de la préservation et de l'accumulation d'un grand nombre de roches mères telles que les formations de la Kimmeridge Clay (Kimméridgien, Dorset et Yorkshire) ou encore La Luna (Crétacé, Venezuela) (Boussafir et al., 1995 ; Mongenot et al., 1996). Elle peut également être à l'origine de la formation de « schistes bitumineux » comme ceux déposés dans le paléo-lagon d'Orbagnoux (Kimméridgien supérieur, Jura français) ou de la formation des Kashpir Oil Shales (Volgien, Russie) (Mongenot et al., 1999 ; Riboulleau et al., 2000). Cependant, toutes les modalités de la sulfuration naturelle, comme la cinétique d'incorporation du soufre, sont des processus encore insuffisamment connus dans leur globalité.

Dans le cadre de cette problématique nous nous sommes intéressés au bassin de Cariaco (Venezuela). Il s'agit d'une petite dépression située au large du Venezuela et constituée de deux sous-bassins, de 1400 m de profondeur, séparés par un seuil profond de 900 m. L'une des particularités de ce bassin est sa localisation directement sous influence de la zone de convergence intertropicale à l'origine de deux saisons distinctes. Pendant l'hiver boréal un upwelling saisonnier, à l'origine d'une forte production primaire, se développe dans les eaux de surface. Le bassin de Cariaco est également connu pour une importante accumulation de matière organique dans les sédiments qui est due à la forte production primaire, vingt fois supérieure à ce qu'elle est dans le reste de la mer des Caraïbes, couplée à un temps de résidence des eaux de fond relativement long. Ces deux phénomènes combinés sont à l'origine de conditions sulfato-réductrices dès 300 m de profondeur dans la colonne d'eau accompagnées de fortes concentrations en H₂S (ca. 70 mg/l à 1400 m). Les conditions de sédimentation du bassin de Cariaco en font donc un site parfaitement adapté pour l'étude des organismes sources, des processus de préservation de la matière organique et plus particulièrement du processus de préservation par sulfuration naturelle. Les travaux antérieurs, concernant l'archivage des données paléo-climatologiques, dans les sédiments du bassin de Cariaco, nous permettent de travailler dans un cadre stratigraphique parfaitement contraint (Peterson et al., 1991 ; Hughen et al., 1996, 1998).

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Les premier et deuxième chapitres sont consacrés à la présentation du bassin de Cariaco ainsi qu'à la description des méthodes d'analyses utilisées. Le troisième chapitre est, quant à lui, consacré aux études géochimiques sur roche globale. Le chapitre suivant concerne l'étude de la matière organique séparée de la matrice minérale par une combinaison d'analyses spectroscopique et pyrolytique afin de déterminer les organismes sources ainsi que les processus de préservation. Enfin, le dernier chapitre est une synthèse couplant les données des analyses sur roche totale avec les données géochimiques détaillées de la matière organique insoluble et non hydrolysable en relation avec toutes les informations extraites de la bibliographie.

Chapitre I. Cadre de l'étude	19
I.1 Les systèmes d'upwelling	19
I.2 Le bassin de Cariaco	21
I.2.1. Localisation du bassin et du site d'étude	21
I.2.2. Cadre océanologique et géologique	22
I.3 Généralités sur la matière organique	33
I.3.1. Le cycle de la matière organique en environnement marin	33
I.3.2. Préservation de la matière organique	35
I.4 Conclusions	40

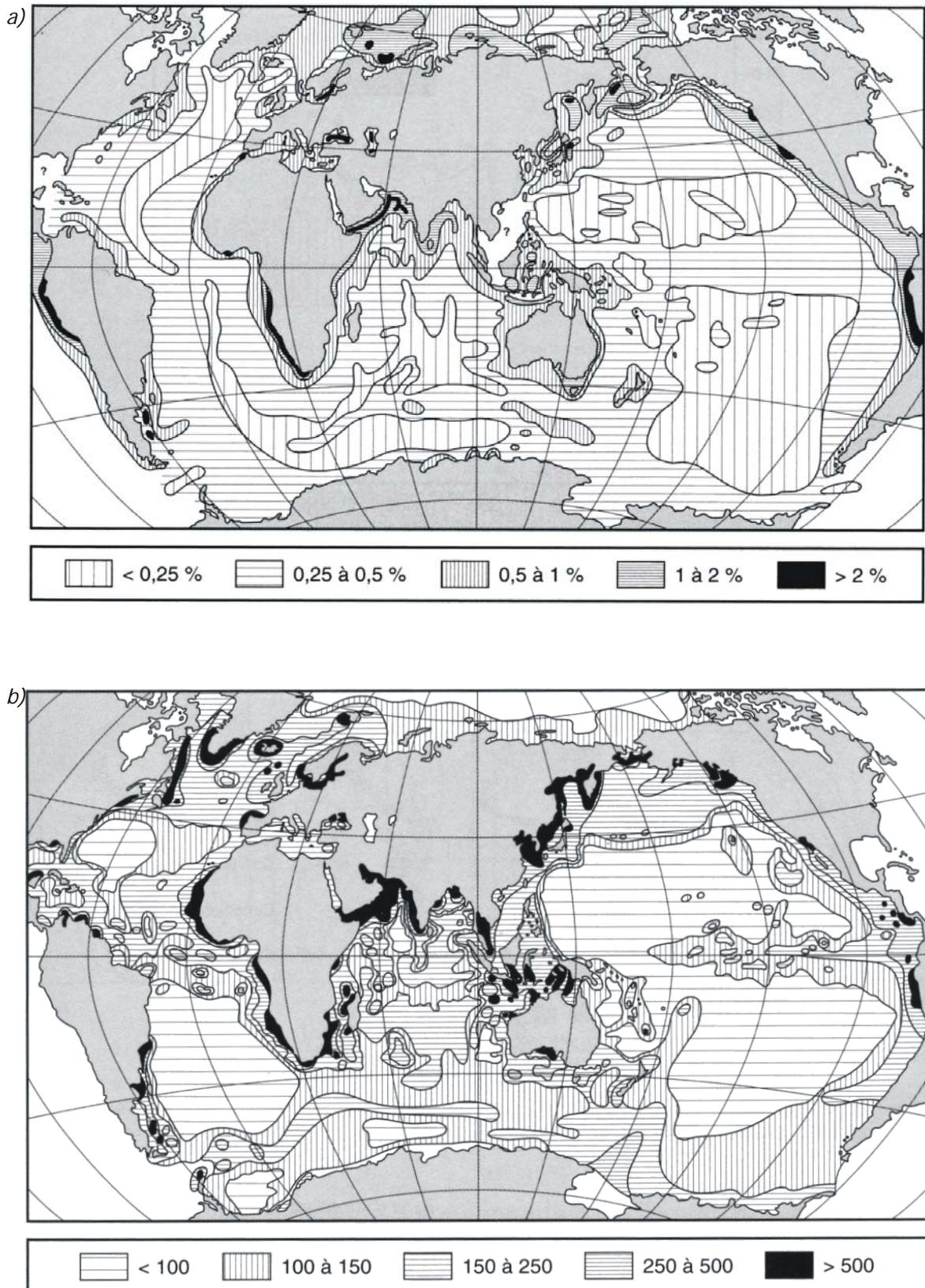


Figure I.1. : (a) Carte de répartition du carbone organique dans les sédiments actuels (% pondéraux) et (b) carte de répartition de la productivité primaire ($\text{mg Corg/m}^2.\text{j}$) à la surface des océans, d'après Pelet (1985).

Chapitre I. Cadre de l'étude

I.1. Les systèmes d'upwelling

Les upwellings sont des écosystèmes excessivement complexes régis par l'action conjointe de phénomènes physiques et biologiques. Les premiers sont à l'origine d'une fertilisation des couches exposées à la lumière (zone euphotique) par remontée d'eaux profondes riches en éléments nutritifs. D'un point de vue strictement biologique, ces remontées d'eaux froides sont à l'origine d'une forte productivité primaire ainsi que de la mise en place d'un réseau trophique complexe illustré par un fort développement du phyto- et zooplancton ainsi que des organismes macroscopiques. Cette production primaire est très élevée et peut atteindre localement des valeurs de $2 \text{ gC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ qui sont 3 à 4 fois supérieures à celles d'autres zones de la mer ouverte (Figure I. 1) (Huc 1988). Dans la mesure où les upwellings s'étendent sur une surface restreinte et où la production biologique n'y excède pas 1% de celle de l'océan mondial (Chavez et Toggweiler, 1995), toute la production biologique de ces régions peut être considérée comme mineure à l'échelle des bilans océaniques globaux. Pourtant, la forte production primaire des zones d'upwelling est à l'origine, la plupart du temps, d'un enrichissement en matière organique dans les sédiments sous-jacents. Localement cette accumulation peut aboutir à un enrichissement durable en carbone organique, et ce, même à l'échelle géologique. En conséquence, le phénomène d'upwelling intéresse aussi bien océanographes, climatologues que géologues.

On distingue deux types majeurs d'upwellings : les équatoriaux et les côtiers. Les upwellings équatoriaux sont générés par les alizés qui repoussent la couche d'eau superficielle vers l'ouest permettant une remontée des eaux intermédiaires riches en éléments nutritifs. Les upwellings côtiers, quant à eux, se développent le long de la façade ouest des continents. Leur dynamique est le résultat de la création d'un courant de dérive, orienté à 90° par rapport aux vents parallèles à la côte, qui chasse la tranche d'eau superficielle et provoque la remontée d'eaux plus profondes. Les zones majeures d'upwellings côtiers sont les cellules actives le long des côtes de la Californie et du Pérou pour l'Océan Pacifique, de la Mauritanie et de la Namibie pour l'Océan Atlantique (Figure I. 1).

A la surface de la Terre, le flux maximum d'énergie solaire se déplace des moyennes latitudes nord (été boréal) aux moyennes latitudes sud (hiver boréal). Cette zone de migration est appelée l'équateur climatique. L'intensité de fonctionnement des principaux upwellings côtiers est directement sous influence du régime des vents, et donc de la position géographique de l'équateur climatique. On a donc au cours de l'année alternance de saisons d'upwelling très actif et de saisons sans upwelling ou à activité très réduite (Bertrand, 1998). C'est le cas par exemple le long de la marge nord-ouest africaine avec l'upwelling de la zone Maroc-Mauritanie (Mittelstaedt, 1983). D'autres phénomènes climatiques, qui fonctionnent sur des échelles de temps plus importantes, peuvent également perturber l'activité des systèmes d'upwelling. C'est le cas notamment de l'upwelling du Pérou qui réduit son activité lors des phénomènes El Niño.

Les upwellings sont donc des systèmes océaniques particuliers qui se caractérisent par une vie localement très abondante. Cette productivité est soutenue par la teneur des eaux en éléments nutritifs, qui sont recyclés à partir de la matière organique précédemment dégradée et qui sont remontés par les eaux advectées. Cette explosion de vie est très fréquemment accompagnée par une très forte consommation en oxygène dissous par les organismes hétérotrophes mais surtout par la décomposition bactérienne de la matière organique. Dans certains cas, cette sur-consommation de l'oxygène dissous peut s'aggraver jusqu'à permettre le développement de conditions anoxiques dans les sédiments à l'aplomb de la cellule d'upwelling. Dans les cas les plus extrêmes, lorsque le renouvellement des masses d'eau est moins rapide que la consommation de l'oxygène dissous ou encore s'il est limité par la topographie des fonds marins, cette anoxie peut se propager à la colonne d'eau à partir du fond. Dans la tranche d'eau à l'aplomb de certaines zone d'upwelling comme celle du Pérou ou encore du Pakistan (Huc 1988 ; von Rad et al., 1995 ; Schulte et al., 2000), il peut y avoir développement dans la colonne d'eau d'une zone à oxygène minimum, ou ZOM (Figure I. 2). Cette dernière provient de la consommation en oxygène dissous par la dégradation de la matière organique au sein de la colonne d'eau. Le renouvellement de l'oxygène y est limité par un échange modéré avec les masses d'eau adjacentes et l'absence d'advection verticale suffisante pour mélanger les tranches d'eau superposées. Dans ces ZOM, les concentrations en oxygène sont très faibles sans jamais atteindre l'anoxie vraie. Actuellement, ces ZOM se développent à des profondeurs maximales comprises entre 800 et 1200 m. Les sédiments associés à ces ZOM sont souvent sombres, laminés et enrichis en matière organique. Les systèmes d'upwelling sont donc des environnements particuliers qui favorisent la plupart du temps l'accumulation de la matière organique dans les dépôts sédimentaires. La préservation de ces dépôts organiques est grandement facilitée par la faible disponibilité en oxygène dissous dans les sédiments, ce qui réduit considérablement l'agressivité du milieu en ce qui concerne les processus de dégradation de la matière organique par hydrolyse et lyse enzymatique.

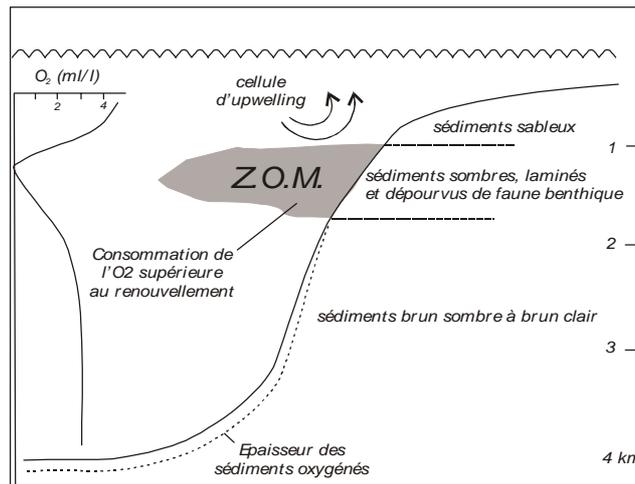


Figure I. 2 : Modèle à couche à oxygène minimum.

I.2. Le bassin de Cariaco

I.2.1. Localisation du bassin et du site d'étude

Le bassin de Cariaco est une dépression structurale située le long de la marge nord du Venezuela (Figure I. 3). Il est localisé dans la zone active entre les deux failles décrochantes dextres Moron et El Pilar. D'orientation approximativement est-ouest, ses coordonnées géographiques sont $10^{\circ}20'$ - 11° de latitude N et $64^{\circ}10'$ - $66^{\circ}05'$ de longitude W. Il s'étend sur 160 km de long et 60 km de large entre Cabo de Cordera et la péninsule d'Araya, ce qui lui donne une superficie d'environ 17760 km² (Schubert, 1982). Il est composé de deux sous-bassins qui atteignent chacun 1400 m de profondeur dans leur partie la plus profonde, et qui sont séparés par un seuil profond d'environ 900 m. Le long de sa marge nord, le bassin de Cariaco est séparé du reste de la mer des Caraïbes par la marge des Tortuga. La topographie des fonds et la faible profondeur du chenal (environ 120 m) limite sa communication avec le reste de la mer ouverte. De la même manière, le chenal de Centinela à l'ouest du bassin, qui est profond de 146 m (Richards, 1975 ; Peterson et al., 1991) rend également très difficile sa communication avec la mer des Caraïbes.

La formation du bassin de Cariaco est très certainement d'âge quaternaire, comme l'indique sa couverture sédimentaire dont l'âge n'excède pas 2 Ma (Schubert, 1982). Sa formation résulte des mouvements conjoints des failles Moron et El Pilar vers la fin du Tertiaire et le début de Quaternaire (Schubert, 1982). Ces dernières sont toujours actives à l'heure actuelle, le dernier grand séisme, de magnitude 6,8, s'est produit en 1997, suite à un mouvement de la faille de El Pilar (Villasenor et al., 1997 ; Perez-Omar, 1998).

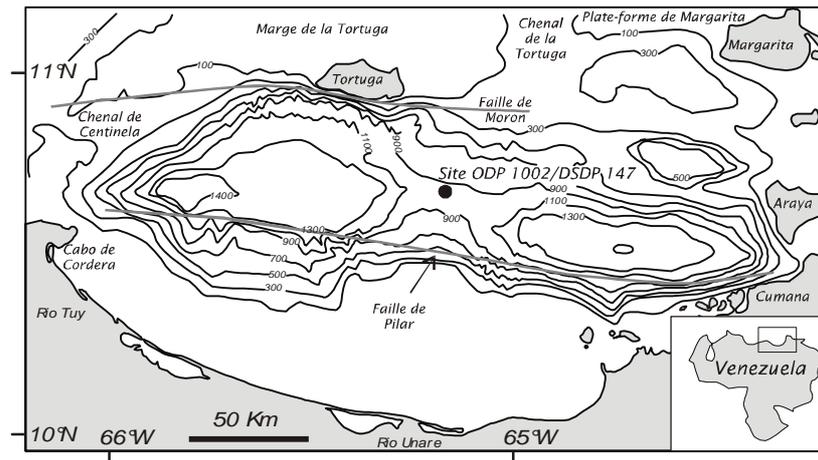


Figure I. 3 : Le bassin de Cariaco (Sigurdson et al., 1997).

Le site ODP 1002, situé à une profondeur de 893 m et dont les coordonnées géographiques sont $10^{\circ}42,366'$ N et $65^{\circ}10,166'$ W, a été foré au cours du Leg 165 en 1996 à la même localisation que le site DSDP 147 foré 25 ans plutôt (Edgards et al., 1973 ; Sigurdson et al., 1997). Les deux sites, ODP 165 et DSDP 147, sont localisés sur la partie ouest du seuil qui divise le bassin en deux sous unités (Figure I. 3). Les forages précédents confirment que l'enregistrement sédimentaire est continu dans cette zone alors que dans les parties les plus profondes des deux sous-bassins la sédimentation est fortement marquée par des turbidites et des slumps (Sigurdson et al., 1997).

I.2.2. Cadre océanologique et géologique

I.2.2.1. Circulation atmosphérique globale et régionale

La circulation globale

Le fonctionnement de la circulation atmosphérique est décrit dans un grand nombre d'ouvrages tels que celui de Berger (1992). Ce qui suit n'est qu'un résumé succinct de ce qui a pu être écrit sur ce vaste sujet.

La troposphère est la zone de l'atmosphère située entre 0 et 15 km d'altitude (17 km à l'équateur et 8 km au pôle). C'est une zone particulièrement instable à cause de la différence de température entre la base (chaude) et le sommet (froid). A la base de la troposphère, l'air est réchauffé par le rayonnement du sol, ce qui tend à augmenter le gradient thermique avec la partie sommitale. Cette différence de température génère une instabilité des masses d'air à l'origine de brassages verticaux. Au niveau de l'équateur les masses d'air chaudes sont plus légères, elles ont donc tendance à s'élever. Au cours de leur ascension, la pression diminue, elles vont se détendre et elles se refroidissent. Cette ascension se produit jusqu'à ce que les masses d'air atteignent l'équilibre avec la température ambiante. En parallèle, elles vont se décharger de leur humidité, par condensation, sous forme de précipitations. Cette condensation libère encore de la chaleur, ce qui réchauffe les masses

d'air et favorise leur ascension. L'accumulation de ces masses d'air en altitude au dessus de l'équateur provoque des gradients de pression par rapport aux latitudes un peu plus élevées des deux côtés de l'équateur. Ces gradients entraînent le déplacement des masses d'air vers les tropiques. Ces masses d'air au niveau des tropiques sont devenues plus froides, donc plus denses, et vont redescendre.

Les mouvements horizontaux de la troposphère sont engendrés par des différences de pression. Ainsi, dans les régions d'ascension, il se produit une diminution de la pression atmosphérique au niveau du sol et inversement dans les zones de subsidence, il y a augmentation de la pression atmosphérique. Les mouvements de masses d'air se produisent des zones de fortes pressions, ou anticycloniques, vers les zones de dépression. Ces mouvements sont donc à l'origine d'une circulation convective sous forme de boucle ou cellules disposées en bandes latitudinales. Le modèle de circulation général comporte six cellules de convections : deux cellules polaires, deux cellules équatoriales ou cellules de Hadley qui tournent dans le sens direct et enfin deux cellules intermédiaires ou cellules de Ferrel où la circulation atmosphérique est inverse.

- Entre les deux tropiques, ce sont les alizés qui contrôlent la circulation atmosphérique. De secteur NE dans l'hémisphère nord et de secteur SE dans l'hémisphère sud, ces vents se chargent en humidité au cours de leur long trajet océanique. Les alizés de l'hémisphère nord et de l'hémisphère sud convergent à l'équateur, où les masses d'air reprennent leur ascension. Il se forme alors une zone dépressionnaire que l'on appelle zone de convergence intertropicale ou ITCZ, forme anglophone la plus communément employée ou encore 'le pot au noir' des marins. Les masses d'air soulevées dans la convergence sont très chargées en vapeur d'eau et engendrent d'intenses précipitations toute l'année. Au niveau des tropiques, l'air sec s'est refroidi et retombe créant une zone de haute pression. L'ITCZ se déplace annuellement en fonction du maximum d'insolation. Elle se situe entre 5° et 25° N pendant l'été boréal et entre 5° N et 20° S pendant l'hiver boréal. D'une manière générale l'ITCZ se situe le plus souvent au sud de l'équateur ; elle ne migre dans l'hémisphère nord qu'au moment de l'été boréal.

- Les cellules de Ferrel, aux latitudes moyennes entre 60° et 30° N et S, ont un mécanisme plus complexe. Elles sont séparées des anticyclones polaires par le front polaire dû à un contraste thermique important des masses d'air. Dans ces régions intermédiaires, la force de Coriolis, nulle à l'équateur et maximum au pôle, provoque une forte déviation des masses d'air. La circulation de ces dernières est complexe avec création et déplacement de cellules cycloniques et anticycloniques pendant l'année, créant ainsi beaucoup d'instabilité météorologique aux moyennes latitudes.

- Au niveau des deux cellules polaires l'air froid et dense subsiste et entretient au sol une zone de haute pression. Au niveau du sol et au contact des mers, l'air se charge en humidité et sa température augmente provoquant un mouvement ascendant à l'origine d'une dépression aux latitudes 60° N et S. La boucle se referme par convergence vers les pôles.

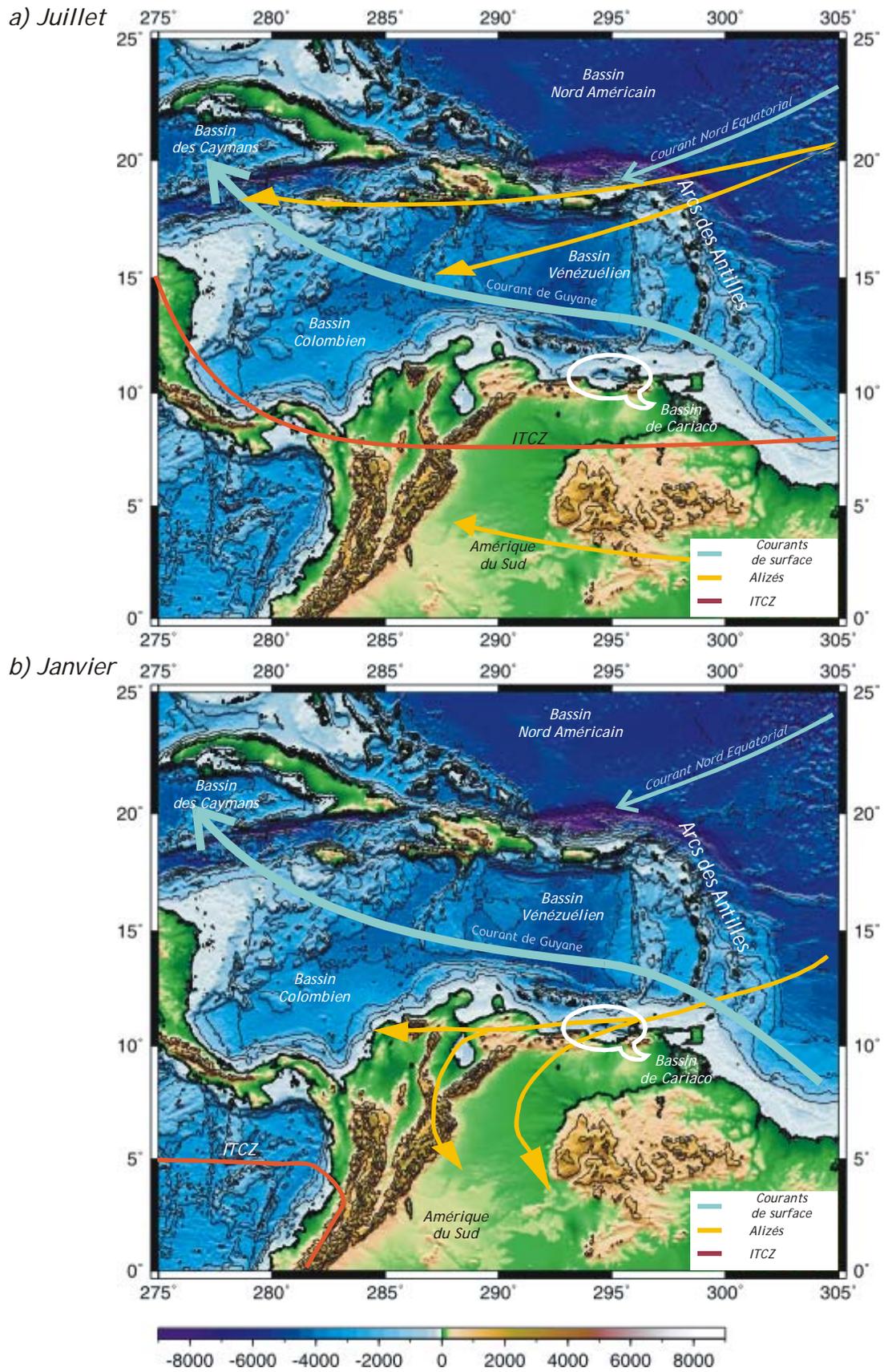


Figure I. 4 : Carte schématique des courants de surfaces et des alizés dans la mer des Caraïbes (a) Juillet et (b) Janvier (D'après Leroux et al., 1996 ; Nyber et al., 2002).

Circulations dans la zone des Caraïbes

La circulation atmosphérique et océanique de la mer des Caraïbes et du bassin de Cariaco, illustrée Figure I.4., est brièvement détaillée dans les paragraphes qui suivent. Elle est plus amplement abordée et documentée par un certain nombre d'auteurs tels que Wüst (1964) ou Hasthenrath (1978), et plus récemment Muller-Krager et al. (2001) et Astor et al. (2003) dans le cadre du programme CARIACO (CARbone , Retention In A Coloured Ocean).

La circulation des courants de surface de la mer des Caraïbes est largement dominée par l'action combinée du courant nord équatorial, situé au nord de l'arc des Antilles, du courant de Caraïbes, le long des côtes nord de l'Amérique du sud, et du courant de Guyane, qui remonte le long de la bordure est de l'Amérique du Sud. Ces courants sont d'orientation générale est-ouest et charrient les eaux de l'Atlantique équatorial vers le golfe du Mexique, avant de repartir vers l'Atlantique Nord le long des côtes de la Floride. La direction de ces courants de surface est sous le contrôle des alizés de direction nord-est/sud-ouest. Tout le système climatique, ainsi que la circulation marine de la mer des Caraïbes sont sous l'influence de l'ITCZ et de ses migrations latitudinales saisonnières.

Par conséquent, cette région ne connaît que deux saisons ; une hivernale et une estivale, de durées contrastées. La saison hivernale correspond aux mois de octobre à mars avec un paroxysme en janvier/février, c'est-à-dire pendant l'hiver boréal, la mer des Caraïbes est alors sous la domination d'une zone de basse pression atmosphérique, l'équateur climatique est plus au sud, entre les latitudes 0 et 12°N, le régime des vents est renforcé dans cette région de l'hémisphère nord (Hasthenrath, 1976). Les eaux de surface sont caractérisées par des températures avoisinant 25,5 à 27°C ; en parallèle, à cette période de l'année, la salinité des eaux de surface est plus élevée, avec des valeurs comprises entre 35,75 et 36,75‰. C'est également à cette période de l'année que le minimum des précipitations est enregistré. La position sud de l'équateur climatique, se traduit par une intensification du régime des vents. Cette modification des courants atmosphériques s'exprime par une augmentation significative du fonctionnement des cellules d'upwellings côtiers le long de la côte nord de l'Amérique du Sud (Wüst, 1964 ; Hasthenrath, et al., 1978 ; Peterson et al., 1991 et 2000 ; Lin et al., 1997).

A l'inverse, la saison estivale, correspondant à l'été boréal pendant les mois d'avril à septembre, est caractérisée par une remontée des pressions atmosphériques, qui correspond à un mouvement vers le nord de l'équateur climatique. La remontée de l'ITCZ dans l'hémisphère Nord, entre les latitudes 12 et 22°N, contribue à fortement diminuer le régime des vents. Parallèlement, il y a une intensification des pluies à cette saison (Hasthenrath, 1976). Les températures sont plus élevées, comprises entre 27 et 28,5°C mais paradoxalement la salinité diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 30‰. Cette ceinture de faible salinité qui s'étend tout le long des îles de la Jamaïque et de Cuba est due à l'effet combiné de l'ITCZ et des masses d'eau véhiculées par le fleuve Amazone. Cette chute de la salinité des eaux de surface est renforcée le long des côtes nord vénézuéliennes par l'addition des apports de l'Orénoque à l'est et du fleuve Magdalena plus à l'ouest. Une augmentation de la vitesse de

circulation du courant de Guyane, entre les mois d'avril et mai, dans cette région est à l'origine du charriage une grande quantité d'eau douce le long des côtes du Venezuela. Cet apport d'eau douce, additionné à une forte décroissance de la force des vents due à la remontée de l'ITCZ dans l'hémisphère nord, participe à la forte diminution d'activité enregistrée par les cellules d'upwelling pendant l'été boréal (Wüst, 1964 ; Hasthenrath, 1976).

Impact de l'alternance d'une saison sèche et d'une saison humide sur l'enregistrement sédimentaire

Au niveau de la mer des Caraïbes, on a donc une circulation atmosphérique et océanique qui s'enregistre en deux saisons distinctes qui correspondent à une saison pluvieuse et chaude, pendant l'été boréal et une saison un peu plus froide et sèche, pendant l'hiver boréal. Cette alternance s'enregistre au niveau sédimentaire. Pendant la saison estivale, qui correspond à la crue conjointe des fleuves Amazone et Orénoque, les dépôts sédimentaires des bassins caraïbes sont principalement composés de matériel terrigène. L'abondance de ce matériel est imputable principalement à ces deux fleuves, étant donné que les fleuves de la côte nord vénézuélienne sont trop petits pour charrier des quantités suffisantes de matières en suspension (d'autant plus que la majeure partie de ces sédiments doit être piégée au niveau des bassins marins côtiers). Il faut également prendre en compte le régime des vents des Caraïbes d'orientation dominante est-ouest ; les sédiments issus de ces fleuves mineurs doivent donc être majoritairement charriés vers l'ouest de la mer des Caraïbes. En revanche, en période hivernale le courant de Guyane a un débit plus restreint, il charrie moins de matériel terrigène dans les bassins caraïbes et les dépôts sont alors caractérisés par une augmentation des quantités de carbonates biogènes en relation avec une intensification de fonctionnement des cellules d'upwelling en réponse au renforcement de l'intensité des vents (Bowles et Fleischer., 1985).

Impact des oscillations climatiques rapides de type ENSO (El Niño Southern Oscillation) sur les Caraïbes

Au niveau de la mer des Caraïbes, les précipitations sont affectées par les variabilités de type ENSO, que se soit au niveau du Pacifique ou de l'océan Atlantique. En période dite normale les Caraïbes connaissent un climat contrôlé par la puissance des alizés, la température des eaux de surface et le mouvement nord-sud de l'ITCZ qui est à l'origine de l'alternance de deux saisons (Hasthenrath, 1976). Lorsque l'Atlantique Nord présente une anomalie négative de la salinité des eaux de surface comme cela a été le cas pendant les années 1970, la température des eaux de surface présente également une anomalie négative, ce qui a pour conséquence d'engendrer un Gulf Stream charriant des eaux plus froides et moins salées (Black et al., 1999). La première conséquence est un ralentissement de la circulation thermohaline au niveau du Groenland ainsi que l'interruption de l'Iceland-Scotland Overflow Water (ISOW) qui est très probablement liée à un déplacement vers le sud de l'advection des eaux subpolaires (Nyberg et al., 2002). La deuxième conséquence de la diminution de température des eaux de surface de l'Atlantique est de refroidir les masses d'airs, ce qui engendre un fort déséquilibre thermique entre l'hémisphère Nord et l'hémisphère Sud. Ce déséquilibre thermique est à l'origine d'une migration vers le sud de l'ITCZ, ce qui se traduit par une pénétration accrue de masses d'air froid vers

le sud, les alizés sont donc renforcés dans l'hémisphère Nord par rapport à l'hémisphère Sud. Cette migration vers le sud de la zone d'influence des alizés se traduit au niveau de la mer des Caraïbes par un assèchement des masses d'air engendrant une forte diminution des précipitations ainsi que par une augmentation de l'activité des cellules d'upwellings le long de la marge nord du continent sud américain (Black et al., 1999 ; Nyberg et al., 2002).

A l'opposé, lorsque les eaux de surface de l'Atlantique Nord connaissent des anomalies positives de température, comme dans les années 1950, les conséquences sur le climat sont inverses. En effet, le Gulf Stream charrie des eaux plus chaudes et plus denses, la première conséquence étant une intensification de la circulation profonde nord atlantique. Les eaux charriées par le courant nord équatorial vers la mer des Caraïbes sont plus chaudes. Le gradient thermique entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud est inversé, ce qui a pour conséquence de faire migrer l'ITCZ plus au nord ainsi que d'affaiblir les alizés au nord et de les renforcer au sud. Pendant ces périodes, la mer des Caraïbes connaît une pluviométrie plus importante associée à une forte diminution de l'intensité des upwellings (Black et al., 1999 ; Nyberg et al., 2002).

De manière similaire, les événements ENSO ont une incidence climatique marquée sur le climat de la mer des Caraïbes. Au cours de la durée de vie d'un cycle ENSO, les Caraïbes passent d'un extrême climatique à l'autre. Juste avant la maturité d'ENSO, la diminution de la pression en surface de l'océan (Sea Level Pressure ou SLP) est marquée par une anomalie négative à l'est et au centre du Pacifique tropical, de la même manière l'Atlantique nord tropical connaît une anomalie également négative de sa SLP, ce qui a pour effet de faire chuter les alizés au Nord et de les renforcer au Sud. La réponse en retour de l'Atlantique Nord est une augmentation de sa température de surface. Ainsi, pendant la deuxième partie de la saison des pluies qui se situe juste avant la phase de maturité maximum d'ENSO et en concomitance avec l'anomalie positive de température des eaux de surface de l'est du Pacifique, l'humidité et les vents divergent d'une part vers le sud-ouest dans le Pacifique et d'autre part vers le nord-est en direction de l'Atlantique. Ceci a pour effet d'augmenter l'aridité de manière exceptionnelle, les Caraïbes connaissent alors un déficit pluviométrique important accompagné de températures anormalement élevées pour la saison (Giannini et al., 2001). En revanche, pendant l'hiver suivant, seul le nord du bassin est affecté par une activité anormale de tempêtes d'origine extra-tropicale. Les précipitations au niveau des Caraïbes sont tout d'abord affectées par une transmission atmosphérique des anomalies de température puis par une réponse en retard de l'océan avec souvent un décalage d'une saison. A la saison des pluies suivantes, lorsqu'un phénomène ENSO arrive en concomitance avec l'anomalie de circulation atmosphérique, une augmentation conjointe des précipitations sur la mer des Caraïbes et de la convection, sont à l'origine d'une diminution des températures de surface de l'Atlantique tropical (Giannini et al., 2001). En résumé, pendant la phase chaude d'ENSO, les Caraïbes sont soumises à une aridité associée une hausse des températures moyennes saisonnières pendant l'été boréal. A l'inverse, la Niña, qui correspond à la

phase froide d'ENSO, se traduit par des précipitations plus soutenues associées à une diminution des températures moyennes saisonnières de la région pendant l'été boréal.

I.2.2.2. Histoire récente

Configuration actuelle

La configuration morphologique du bassin de Cariaco est à l'origine d'une circulation particulière des eaux du bassin. En effet, la faible profondeur des chenaux tend à restreindre les échanges horizontaux avec la mer des Caraïbes. Il en résulte non seulement des échanges très limités des masses d'eaux mais aussi en éléments nutritifs. De plus, le mélange vertical des eaux est restreint par la présence d'une forte pycnocline, située sous la zone d'échange horizontal, elle-même à peine épaisse de 100 m de profondeur (Wüst, 1964). Ceci se traduit dans les profils de température et de salinité, où l'on observe une constance des propriétés hydrologiques, à partir d'une profondeur d'environ 300 m (Richards, 1975 ; Scranton et al., 1987).

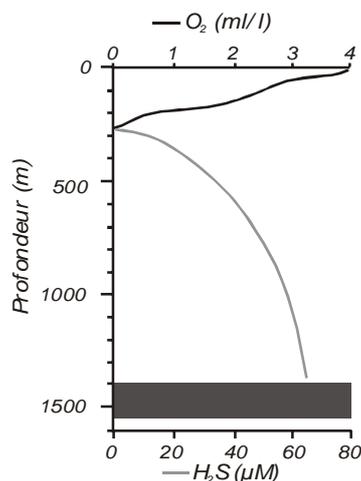


Figure I. 5 : Profils des concentrations en oxygène (ml/l) et sulfures d'hydrogène (μM) dans la colonne d'eau du bassin de Cariaco (d'après Wakeham et Ertel, 1988).

Ce phénomène conduit à un renouvellement très lent en oxygène dissous dans la tranche d'eaux profonde. Ce manque de renouvellement est amplifié par une forte consommation d'oxygène dissous par la décomposition de la matière organique, dans les eaux de surface, au moment où l'upwelling fonctionne de manière optimale. Il en résulte le développement de conditions anoxiques dès 300 m de profondeur. Ceci se traduit par une rapide diminution de la concentration en oxygène dissous dès les premiers mètres de la tranche d'eau (Figure I. 5). La concentration en oxygène tend vers zéro à mesure qu'apparaît l'hydrogène sulfuré (H_2S). La concentration de ce dernier augmente très rapidement pour atteindre quasiment $70 \mu\text{M}$ à l'interface eau-sédiment (Wakeham et Ertel, 1988) (Figure I. 5). Les eaux de fond du bassin, ainsi que les premiers mètres de sédiments, sont caractérisés par la présence d'une microflore hétérotrophe anaérobie. Cette microflore est estimée à 14.10^3 bactéries/ml dans les eaux de fond et est associée à une microflore sulfato-réductrice particulièrement

abondante ($3 \cdot 10^3$ bactéries/ml) (Bensoussan et al. 1975) comme c'est le cas dans les eaux anoxiques de la Mer Noire (Jannasch et al., 1974). Cette anoxie s'illustre au niveau sédimentaire par une absence marquée de faune benthique dès 300 m de profondeur, ainsi que par une couleur sombre et une lamination des sédiments enrichis en matière organique. D'après ces observations, le bassin de Cariaco est le deuxième plus grand bassin anoxique au monde, juste après la Mer Noire (Richards, 1975).

En plus d'être très fortement contrainte par la morphologie du bassin, la circulation des eaux de surface est également directement influencée par les courants océaniques ainsi que par la migration annuelle latitudinale de l'ITCZ (Peterson et al., 1991 ; Lin et al. 1997). Lorsque l'ITCZ est située au sud, l'intensification du régime des vents d'Est induit l'augmentation de l'advection verticale. La cellule d'upwelling est alors très active dans les eaux de surface. C'est à cette période que la production primaire est maximale, avec des valeurs pouvant atteindre $2,3 \text{ gC}_{\text{org}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ soit environ 20 fois plus que dans le reste de la mer des Caraïbes (Curl, 1960). C'est également pendant l'hiver boréal que les précipitations sont minimales (Peterson et al., 1991 ; Lin et al. 1997).

En revanche, lorsque l'ITCZ migre au nord, la saison des pluies débute. A cette période, se produit un apport important d'eau douce principalement lié à la crue du fleuve Amazone dans le courant de Guyane entre les latitudes 0° et 12° N le long des côtes sud américaines. Les fleuves Orénoque et Magdalena ont également une influence locale sur la chute de salinité. L'influence de l'Orénoque semble surtout être très marquée le long des côtes nord du Venezuela. Ceci a pour effet de renforcer la ceinture équatoriale de faible salinité. Cette ceinture de faible salinité est liée à la remontée de l'ITCZ dans l'hémisphère nord et au transport des masses d'eau faiblement salines par le courant de Guyane (Wüst, 1964). Tous ces événements conjugués ont tendance à atténuer la cellule d'upwelling localisée dans les eaux de surface du bassin de Cariaco.

La variation saisonnière très prononcée des conditions hydrographiques de surface, le long des côtes du Venezuela, et *a fortiori* dans le bassin de Cariaco, a une très grande influence sur la répartition saisonnière du plancton. Ainsi, pendant l'hiver, lorsque l'upwelling est à son intensité maximale, il y a un bloom phytoplanctonique majoritairement composé de diatomées. La faune, quant à elle, est largement dominée par un assemblage monospécifique de *Globigerina bulloides*, une espèce subpolaire de foraminifère très souvent associée aux zones d'upwelling. Inversement, lorsque l'upwelling ne fonctionne pas, pendant les mois d'été, le phytoplancton est beaucoup moins abondant et dominé par des cyanobactéries et des dinoflagellés (Ferraz-Reyes, 1983). En revanche, la faune est plus diversifiée avec un assemblage dominé par une espèce de foraminifère caractéristique d'eaux plus chaudes *Globigerinoides ruber*, tandis que *G. bulloides* est complètement absente pendant cette période de l'année. Cette variation de production de surface est à l'origine d'une lamination saisonnière des sédiments, avec une alternance de lamines claires, riches en matériel planctonique (caractérisant les mois d'hiver boréal) et de lamines sombres riches en matériel terrigène (caractérisant les mois d'été boréal) (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997).

Le Dernier Maximum Glaciaire

Au cours du Dernier Maximum Glaciaire, il y a environ 18000 ans, le niveau marin était environ 120 m au-dessous du niveau actuel (Fairbanks 1989). Dans de telles conditions, les limites du bassin de Cariaco étaient très différentes. La marge (<100 m) bordant le bassin était bien plus émergée. Les îles de la Tortuga et Margarita étaient probablement connectées et seul un passage par l'ouest subsistait au niveau du chenal de Centinela. Ce chenal actuellement profond de 146 m, ne devait pas excéder 30 m de profondeur pendant la dernière période glaciaire. Cette configuration morphologique a eu pour effet d'augmenter le confinement du bassin qui, à l'époque, devait connaître des conditions océanologiques bien plus restreintes qu'à l'heure actuelle.

La variation du niveau marin a également joué un rôle important sur l'assemblage des foraminifères planctoniques dans les eaux de surface du bassin de Cariaco. Avant 12600 ans, l'assemblage est largement dominé par le morphotype blanc du taxon *G. ruber*, aujourd'hui caractéristique des saisons sans upwelling (Peterson et al., 1991). La forte abondance de ce morphotype associée à l'absence de *G. bulloides* témoigne de la forte diminution de production primaire. Cet assemblage de foraminifères planctoniques associé à une chute de la productivité dans les eaux de surface du bassin de Cariaco est interprété par Peterson et al. (1991) comme un arrêt du fonctionnement de la cellule d'upwelling dans le bassin de Cariaco au cours du dernier maximum glaciaire.

Certains auteurs, en se basant sur une étude de carottes prélevées dans le nord de la mer des Caraïbes, ont montré que pendant le dernier maximum glaciaire, on retrouvait un assemblage dominé par *G. ruber* localement associé à *N. glutinata* (Prell et Hays, 1976 ; Prell et al., 1976 ; Peterson et al., 1991). La présence de *G. ruber* dans ces sédiments d'âge glaciaire est interprétée comme une réminiscence de l'hypersalinité et de la faible production primaire des eaux de surface du sud de la mer des Sargasses où *G. ruber* prospère actuellement. Ils en déduisent que les conditions des eaux de surface de la mer des Sargasses ont pu s'étendre à la mer des Caraïbes au cours de la dernière période glaciaire. Une telle modification des conditions paléo-océanologiques pendant le dernier maximum glaciaire est attribuée à une migration de l'ITCZ ainsi que de la zone dépressionnaire associée vers le sud (van der Hammen, 1961 ; Damuth et Fairbridge, 1970 ; Prell et Hays, 1976). Cette hypothèse est basée sur des observations qui tendent à démontrer que l'Amérique du Sud était soumise, il y a 18000 ans, à un climat bien plus aride qu'à l'heure actuelle (e.g. van der Hammen, 1974 ; Schubert, 1988 ; Markgraf, 1989). Toutefois, une diminution de la production primaire pendant la dernière période glaciaire ne prouve pas qu'il ait eu un arrêt de fonctionnement des cellules d'upwelling le long des côtes vénézuéliennes. Bien au contraire, une migration vers le sud de l'ITCZ glaciaire peut être à l'origine d'une intensification des cellules d'upwelling ou encore à une saison d'upwelling plus longue si on se réfère à la situation actuelle où l'on a intensification de la cellule d'upwelling pendant l'hiver boréal lorsque l'ITCZ migre au sud.

Des conditions locales plus arides, engendrant une hausse de la salinité enregistrée dans le rapport du $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* (Lin et al., 1997) permettraient d'expliquer une abondance aussi marquée localement de ce taxon dans les sédiments d'âge glaciaire du bassin. En effet cette espèce résiste très bien à des conditions d'hypersalinité. Ainsi, dans le bassin de Cariaco, une aridité marquée à l'origine d'une salinité plus élevée pendant le dernier maximum glaciaire (LGM) associée à une diminution marquée de la température des eaux de surface, pourrait être à l'origine de l'initiation d'un downwelling local qui aurait maintenu l'oxygénation de la colonne d'eau malgré les conditions restreintes du bassin.

La diminution de température des eaux de surface pendant le LGM a été évaluée à environ 4°C à partir des données de $\delta^{18}\text{O}$ (Lin et al., 1997). Ce refroidissement est attribué à une intensification locale du fonctionnement de la cellule d'upwelling en association avec un refroidissement uniforme de toute la marge sud de la mer des Caraïbes. Ce refroidissement serait lié à la migration de l'ITCZ vers le sud induisant un renforcement du régime des vents, par analogie avec l'intensification des vents enregistrée actuellement pendant les mois d'hiver boréal. Toutefois, cette intensification de la cellule d'upwelling n'a pas été enregistrée dans le bassin de Cariaco par la faune (Peterson et al., 1991). Cette lacune est très probablement due au déficit en éléments nutritifs lié à un isolement accru du bassin par la chute du niveau marin. Cet isolement est également à l'origine de conditions hydrographiques défavorables au bon développement de la faune locale, telles que l'hypersalinité des eaux de surface, illustrée par la répartition monospécifique en morphotype blanc de *G. ruber*.

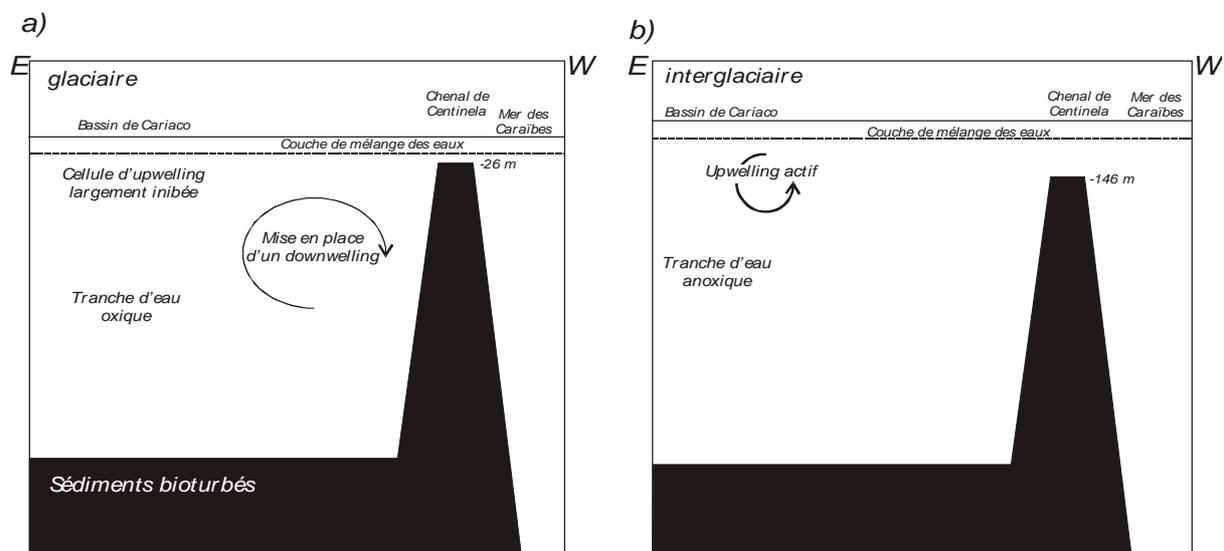


Figure I. 6 : Régime (a) glaciaire et (b) interglaciaire de la cellule d'upwelling du bassin de Cariaco (d'après Haug et al., 1998).

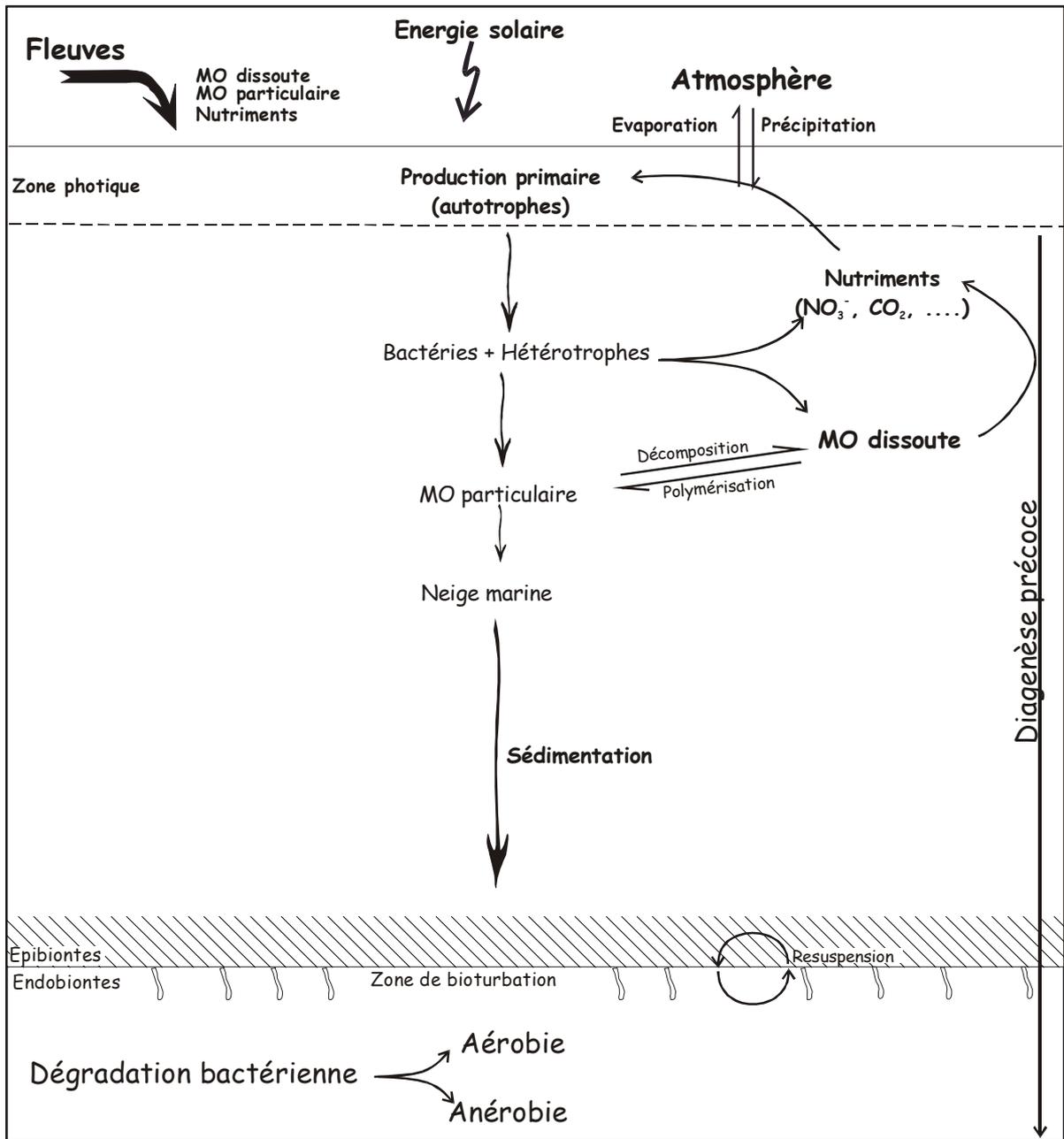


Figure I.7. : Cycle de la matière organique en domaine océanique, d'après Tissot et Welte, 1984.

En résumé, pendant la dernière période glaciaire, même si la cellule d'upwelling est très active, la production de surface est limitée par l'absence d'éléments nutritifs. La faible productivité primaire en surface induit une consommation moins importante de l'oxygène dans les tranches d'eaux plus profondes. Cette dernière est probablement très étroitement associée à un downwelling qui a directement contribué au maintien des conditions oxygénées, qui sont enregistrées dans les sédiments glaciaires du bassin de Cariaco (Figure I. 6).

Parce qu'il est directement sous influence de l'ITCZ, avec deux saisons marquées, une dite à upwelling et l'autre sans, le bassin de Cariaco est un enregistreur océanique particulièrement sensible aux oscillations climatiques. Nous avons vu que ses conditions océanographiques varient également en fonction des cycles glaciaires et interglaciaires (§ I.2.2.2.). De nombreuses études antérieures permettent également d'avoir une bonne connaissance de son évolution au cours de la fin du Quaternaire et de se placer dans un cadre temporel parfaitement calé. C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi le bassin de Cariaco comme cadre d'étude des processus de préservation de la matière organique. Une bonne connaissance des contraintes temporelles des conditions de sédimentation nous permet d'envisager une approche cinétique de l'évolution de la matière organique, à une échelle globale puis moléculaire, au cours de son enfouissement.

I.3. Généralités sur la matière organique

I.3.1. Le cycle de la matière organique en environnement marin

Le cycle de la MO marine est schématisé Figure I. 7.

I.3.1.1. Production primaire en domaine océanique

Le processus à l'origine de la production primaire de matière organique est la photosynthèse, qui permet, à partir de l'énergie lumineuse, la production de carbohydrates à partir d'eau et de dioxyde de carbone. Cette réaction n'est réalisable que par une partie de la biomasse totale. Les producteurs primaires capables de réaliser la réaction de photosynthèse sont les organismes autotrophes. Ce sont eux qui sont généralement à l'origine de la majeure partie de la production de matière organique quel que soit l'environnement (Figure I. 7).

En domaine océanique, la production primaire est essentiellement assurée par des micro-organismes planctoniques. Les principaux groupes photo-autotrophes responsables de la production de biomasse sont les diatomées, les dinoflagellés, les coccolithophoridés et les cyanobactéries. La croissance et le développement de ces organismes s'effectuent normalement dans la zone photique, qui s'étend, au maximum, dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau. Toutefois, l'essentiel de la production se concentre dans les 60 à 80 m premiers mètres de la tranche d'eau sous contrôle de

l'éclairement (zone euphotique), de la température et de l'apport en éléments nutritifs, principalement la silice, mais surtout les phosphates, les nitrates et le fer. Si l'on excepte quelques régions particulières où la production est perturbée par la température (en zone polaire) ou par la turbulence des eaux comme le long de certaines marges, le contrôle majeur de la production est lié au renouvellement des sels nutritifs dans la zone euphotique. C'est pour cette raison majeure que les zones côtières présentent des conditions optimales de productivité, ainsi que les zones d'upwellings qui sont des sites privilégiés de production primaire (Tissot et Welte, 1984).

I.3.1.2. Devenir de la matière organique

Une grande partie de la matière organique produite dans la zone euphotique est consommée directement sur place par les organismes hétérotrophes (zooplancton et bactéries). Elle est ainsi directement reminéralisée (libération de CO_2 , NH_4^+ , PO_4^{3-} ...) et recyclée dans les premiers mètres de la colonne d'eau sous forme de nutriments pour le phytoplancton. La matière organique qui échappe au recyclage est exportée vers le fond sous forme particulaire (pelotes fécales notamment), colloïdale ou dissoute, et est à son tour consommée par des micro-organismes. Au bilan, seulement 10% de la matière organique produite dans la zone euphotique quitte la tranche d'eau supérieure et 1% atteint le sédiment (Tissot et Welte, 1984) (Figure I. 7).

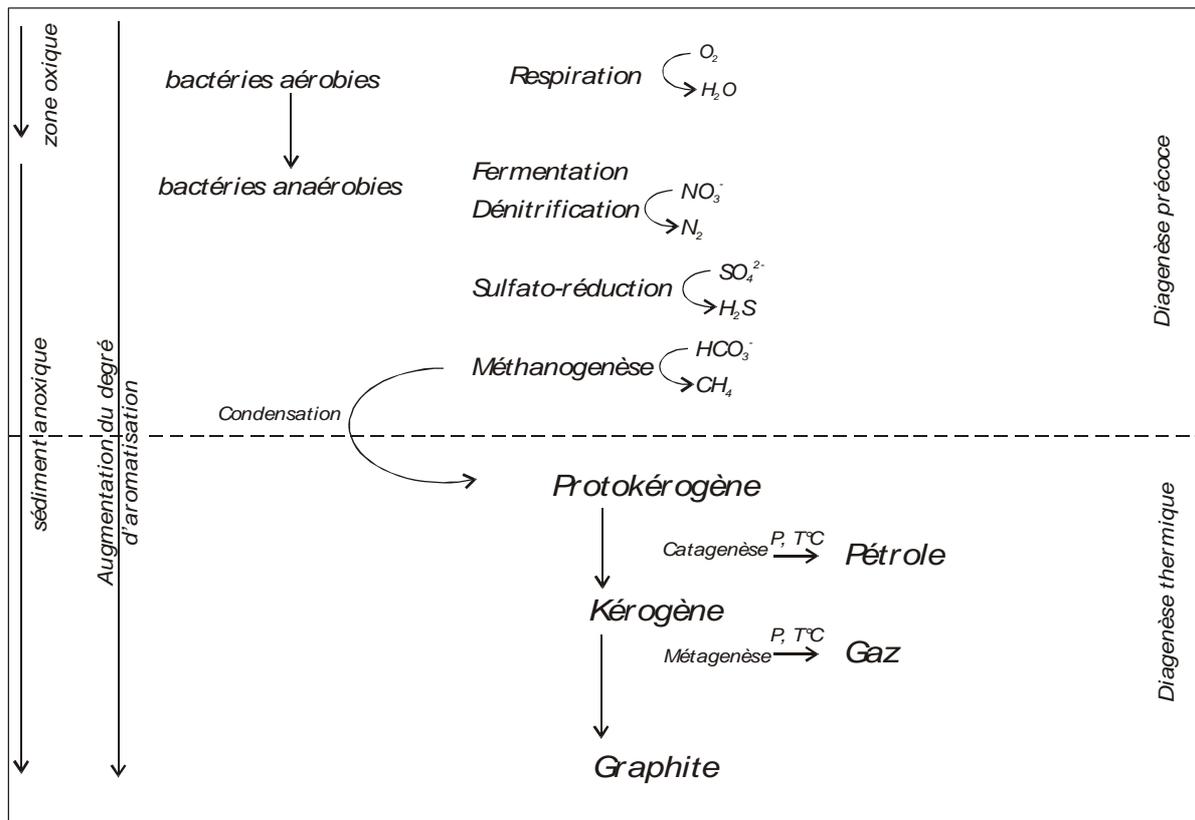


Figure I.8. : Evolution de la MO après enfouissement dans le sédiment, d'après Tissot et Welte, 1984.

Dans le sédiment, en fonction des conditions d'oxygénation, la matière organique est consommée par les organismes benthiques (épi- et endo-biontes) ainsi que par la microflore aérobie puis anaérobie. Cette dégradation microbienne anaérobie se fait selon des mécanismes successifs avec tout d'abord l'action des bactéries dénitrifiantes qui réduisent les nitrates. Par la suite, il y a réduction des oxydes de manganèse et de fer, puis sulfato-réduction. Enfin, le stade ultime de cette dégradation est la fermentation ou méthanogenèse qui correspond à une dismutation de la matière organique en CO_2 et CH_4 . En milieu marin, la sulfato-réduction est le processus de dégradation dominant, avec un rôle non négligeable de la fermentation. Au cours de cette diagenèse précoce, la matière organique va subir des modifications majeures avec la perte des fonctions oxygénées par libération de CO_2 et d' H_2O , et former des molécules de plus en plus condensées appelées "géopolymères" ou "géomacromolécules" (Tissot et Welte, 1984) (Figure I. 8). Les probabilités de préservation de MO dans les sédiments sont extrêmement faibles mais, il existe cependant un certain nombre de processus favorables à l'accumulation et à préservation de la matière organique.

I.3.2. Préservation de la matière organique (Figure I. 9)

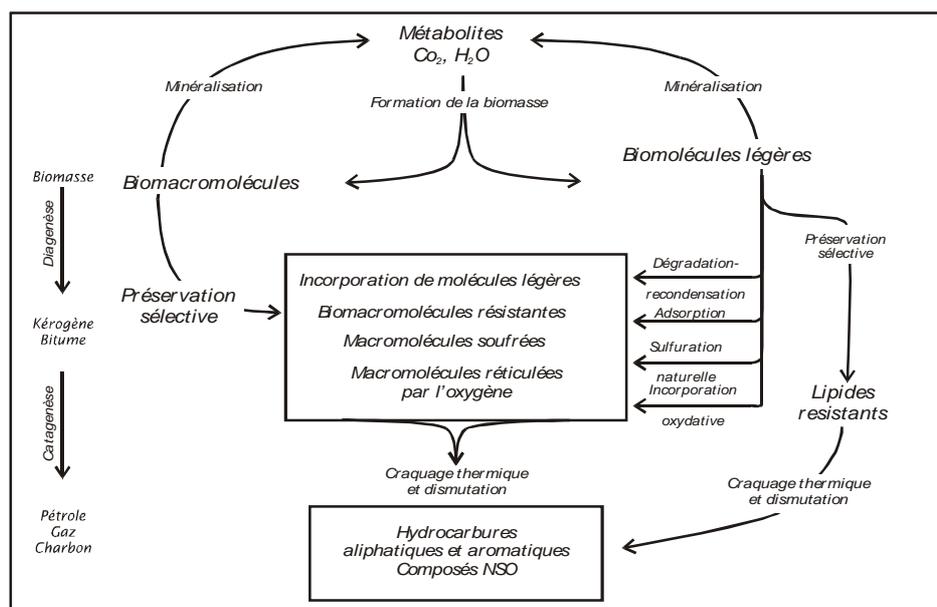


Figure I. 9 : Mode de préservation de la matière organique d'après Tegelaar et al. (1989) modifié.

I.3.2.1. La dégradation-recondensation

Pendant très longtemps le processus de dégradation-recondensation a été considéré comme étant l'unique mécanisme permettant l'accumulation et la préservation de matière organique dans les sédiments (Tissot et Welte, 1984). Ce processus est fondé sur la dégradation par lyse enzymatique ou bien par action physico-chimique des biopolymères, tels que les protéines ou les polysaccharides. Dans la tranche d'eau ou les sédiments, il s'ensuit une recombinaison aléatoire d'une faible partie des acides aminés et des sucres par réactions dites de Maillard (1912) qui se transforment ainsi en

macromolécules très condensées et hautement résistantes à la dégradation (Figure I. 9), appelées mélanoidines. Les lipides ne semblaient pas directement concernés par cette réaction de condensation. Néanmoins certains travaux ont montré qu'ils pouvaient être incorporés à la structure des mélanoidines (Larter et Douglas 1980 ; Rubinsztain et al., 1986a et b). La dégradation-recondensation est un processus ubiquiste que l'on retrouve à peu près dans tous les environnements naturels, comme les sols (van Bergen et al., 1997 ; Poirier et al., 2000), les cours d'eaux (van Heemst et al., 1993 ; Peulvé et al. 1996) ou encore les sédiments marins récents (Zegouagh et al., 1999).

Le processus de dégradation-recondensation conduit à la formation d'une matière organique nanoscopiquement amorphe, à l'échelle de la microscopie électronique à transmission (Zegouagh et al., 1999). Les effluents de pyrolyse caractéristiques de ce processus sont principalement des composés de type alkylfurannes, alkylphénols et alkylpyrroles (Boon et al., 1984 ; Allard et al., 1997 ; Zegouagh et al., 1999).

I.3.2.2. La préservation sélective

Le processus de préservation sélective a été mis en évidence dans les années 1980, par l'observation de MO essentiellement constituée de restes de microalgues coloniales *Botryococcus braunii* préservés dans certaines roches, comme les torbanites (Largeau et al., 1984, 1986 ; Tegelaar et al., 1989). En effet, certains micro-organismes possèdent dans leurs parois des biomacromolécules intrinsèquement très résistantes aux dégradations biochimiques (Tegelaar et al., 1989). Des études très détaillées par analyses microscopiques (MEB, MET), spectroscopiques (IRTF et RMN¹³C) et pyrolytiques ont été réalisées sur un certain nombre d'espèces d'algues actuelles. Ces analyses ont permis de montrer, sur certaines d'entre elles (*B. braunii*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella fusca*...) que les parois externes de ces micro-algues contenaient des biopolymères hautement aliphatiques et très résistants aux agressions physico-chimiques ainsi qu'à la dégradation bactérienne (Largeau et al., 1986 ; Derenne et al. 1991, 1992a et b), contrairement au contenu cellulaire très labile et facilement dégradé (Figure I. 9). Ces macromolécules ont été nommés algaenanes (Tegelaar et al., 1989).

Au cours du processus de fossilisation, une partie des caractéristiques morphologiques de ces parois sont conservées (Largeau et al., 1990), en fonction de leur épaisseur. Dans les torbanites par exemple, les parois des *B. braunii* sont épaisses et conservent la morphologie d'origine de la colonie. En revanche, lorsque ces parois sont plus fines (10 à 30 nm d'épaisseur) il n'y a pas préservation de la morphologie d'origine, les parois s'accrochent en faisceaux d'*ultralaminae* observables uniquement à l'échelle du MET (elles paraissent amorphes en microscopie photonique) (Derenne et al., 1991, Boussafir et al. 1995). Ces algaenanes ont une structure hautement aliphatique. En pyrolyse, ils sont donc principalement caractérisés par des doublets *n*-alcanes/*n*-alc-1-ènes ainsi que par des composés

spécifiques tels que des alkylnitriles et des cétones aliphatiques (Derenne et al., 1992b ; Gelin et al., 1996).

Les algaenanes ne sont pas les seules molécules intrinsèquement résistantes pouvant être sélectivement préservées. D'autres molécules hautement aliphatiques d'origine terrestre se préservent telles que les cutanes ou les subéranes présentes dans les cuticules et les tissus subérisés, les débris ligneux, la sporopollénine (constituant des parois de spores et de pollens) et la chitine (molécule présente dans les parois d'un certain nombre d'arthropodes).

I.3.2.3. La sulfuration naturelle

Le pétrole ou la matière organique sédimentaire peuvent contenir de grandes quantités de soufre, mais il est, *a priori*, difficile de comprendre comment certaines roches mères peuvent être enrichies en soufre (Sorg/C = 0,1) alors que c'est un élément peu abondant dans la biomasse (Sorg/C = 0,03 ; François, 1987).

L'hypothèse que le soufre pouvait s'incorporer à la structure de la MO a été émise par un grand nombre d'auteurs (Tissot et Welte, 1984) (Figure I. 9). Cette hypothèse a été vérifiée par la suite de manière expérimentale par des analyses sur des sucres (Mango, 1983) puis sur des lipides fonctionnalisés tels que des alcènes, des aldéhydes et des cétones (Schmidt, 1986 ; LaLonde, 1990 ; de Graaf et al., 1992 ; Schouten et al., 1993). Dans les lipides fonctionnalisés, le mode d'incorporation du soufre à la structure moléculaire est encore assez mal connu. Néanmoins, cette incorporation peut se faire suivant un mode intramoléculaire pour former des composés organo-soufrés de type thiophènes ou thiolanes (Sinnighe Damsté et de Leeuw, 1990) ou bien de manière intermoléculaire pour former des macromolécules, de haut poids moléculaire, résistantes à la biodégradation (Figure I. 10).

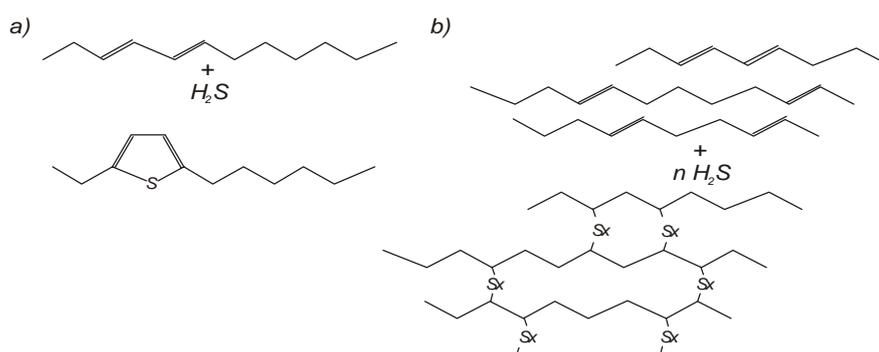


Figure I. 10: Mode d'incorporation intramoléculaire (a) et intermoléculaire (b) du soufre à la MO (d'après Mongenot, 1998).

La sulfuration naturelle est un processus considéré comme précoce au cours de la diagenèse. Des traces de molécules organo-soufrées ont d'ailleurs été identifiées dans des sédiments récents issus de l'upwelling du Pérou (Eglinton et al., 1994) et de la Mer Noire (Wakeham et al., 1995). Ce sont des environnements anoxiques à euxiniques, propices à la sulfuration naturelle. En effet, il y a une

importante prolifération de bactéries sulfato-réductrices et un apport détritique faible. Dans ces environnements, le soufre minéral (sulfates) est réduit en H₂S par la dégradation de la matière organique labile facilement métabolisable. Toutefois, la présence de fer réactif en grande quantité dans l'environnement de dépôt est un facteur qui limite l'incorporation du soufre à la MO par formation de pyrite (Tribovillard et al., 1994). En effet, les ions sulfures ont une très forte affinité pour le fer à l'état réduit (Fe²⁺). La sulfuration naturelle est un processus qui permet la préservation d'une importante quantité de matière organique dans les sédiments, mais il faut en parallèle que la matière organique facilement métabolisable soit en quantité suffisante pour permettre une production importante d'H₂S, qui dépassera les capacités de piégeage du soufre par le fer.

La matière organique issue du processus de sulfuration naturelle est formée selon un processus purement chimique et n'a donc aucune structure en microscopie électronique à transmission. En microscopie photonique, cette matière organique présente un aspect gélifié à bord franc et une couleur orangée caractéristique (Boussafir et al., 1995 ; Mongenot et al., 1999). Les composés les plus fréquemment rencontrés après pyrolyse de MO soufrée sont des unités organo-soufrées telles que des thiophènes, des thiolanes ou encore des benzothiophènes (Sinninghe Damsté et al., 1988a et b).

I.3.2.4. L'incorporation oxydative

L'incorporation oxydative, bien qu'envisagée par un certain nombre d'auteurs depuis la fin des années 1980, n'est toujours pas reconnue comme un processus à part entière de préservation de la MO. C'est un processus basé sur la réticulation de lipides fonctionnalisés par la formation de ponts éthers au cours de la diagenèse précoce (Figure I. 9). Cette hypothèse a été formulée à la suite de l'observation qu'un certain nombre de kérogènes sont caractérisés par un rapport atomique O/C élevé par rapport au rapport atomique H/C, ainsi que par une libération importante de produits oxygénés en pyrolyse, dont des *n*-alkylphénols et *n*-alkylphénylcétones et des cétones « milieu de chaîne » sans position préférentielle de la fonction C=O (Gatellier et al., 1993 ; Gillaizeau et al., 1996 ; Riboulleau et al., 2001). La distribution de ces composés oxygénés et, en particulier, des *n*-alcanones ne correspond pas, dans ce type de pyrolysat, à la distribution classiquement observée lors de la pyrolyse d'algaenanes où les fonctions cétones sont situées principalement en position C(9), C(10), C(11), C(17) ou encore en position C(18) (Derenne et al., 1992b ; Gelin et al., 1996). De la même manière, ils ne peuvent être raccordés à des effluents classiques de pyrolyse des mélanoidines. Si on regarde l'exemple de la coorongite, qui est une sapropélite d'aspect caoutchouteux, elle se forme après les blooms de *Botryococcus braunii*, par dessiccation de la biomasse algale accumulée sur les rives des lagunes du détroit de Murray en Australie (Combaz, 1980 ; Baudin et al., 1999). Lors de sa formation la coorongite est soumise à des conditions fortement oxydantes qui peuvent être à l'origine de la formation de ponts éthers au moment de la diagenèse par incorporation oxydative entre les lipides de *B. braunii* (Gatellier et al., 1993). Dans d'autres kérogènes tels que celui de Göynük et de l'alginite du Toarcien du Bassin de Paris (Gillaizeau et 1996 ; Kruge et al., 1997), les nombreux ponts éthers

observés sont interprétés comme reflétant l'incorporation oxydative des lipides, bien que le mode de formation de ces kérogènes ne soit pas le même que celui de la coorongite, Blokker et al. (2000) ont montré, dans ce sens que les kérogènes anciens riches en algaenanes sont plus fortement réticulés par des ponts éthers que les algaenanes actuels. Donc, même si l'incorporation oxydative est un processus encore mal connu, il semble pouvoir en partie expliquer en milieu marin la formation des acides fulviques et humiques (Harvey et al., 1983), ainsi que rendre compte de l'incorporation des lipides dans les mélanoïdines (Larter et Douglas, 1980). Des travaux récents effectués sur des kérogènes riches en soufre ont également révélé l'existence de ponts oxygénés en plus de ceux formés par le soufre (Richnow et al., 1992 ; Koopmans et al., 1996 ; Schaeffer-Reiss et al., 1998 ; Jenish-Anton et al., 1999 ; Riboulleau et al., 2001). Pour rendre compte de cette configuration, Jenish-Anton et al. (1999) ont proposé qu'il y ait compétition entre soufre et oxygène à l'interface oxiqve/anoxiqve pour l'incorporation aux doubles liaisons.

L'incorporation oxydative reste un processus encore discuté qui n'est pas encore envisagé comme un mécanisme de préservation de la MO au même titre que la sulfuration naturelle. En microscopie électronique, l'incorporation oxydative, tout comme la sulfuration naturelle, donne une MO nanoscopiquement amorphe. En pyrolyse, ce processus est principalement caractérisé par des composés oxygénés de type *n*-alcanones « milieu de chaîne » sans position préférentielle de la fonction C=O, *n*-alkylphénols et *n*-alkylphénylcétones.

I.3.2.5. La protection physique

Les sédiments à granulométrie très fine tels que les argiles présentent souvent une teneur élevée en matière organique (Tissot et Welte, 1984). Le rôle de ces argiles dans le mécanisme de préservation est encore assez mal connu. Plusieurs hypothèses ont été émises afin de rendre compte de la relation qui peut exister entre la matière organique et la matrice minérale argileuse. Les argiles sont connues pour posséder une surface spécifique très élevée sur laquelle des molécules organiques sont susceptibles de se fixer. Ainsi, les molécules adsorbées sur la surface des argiles seraient partiellement préservées de l'action hydrolytique des enzymes bactériennes (Figure I. 9). Un tel mécanisme de protection du matériel organique vis-à-vis de la dégradation a été appelé "protection par adsorption sur surface minérale" (Hedges et Keil, 1995). De plus, les argiles favoriseraient les réactions de condensation des molécules organiques (Hedges et Keil, 1995). Il a également été envisagé que la MO puisse être protégée par insertion dans les microaspérités à la surface des minéraux (Mayer, 1994 ; Hedges et Keil, 1995). Dans des roches d'âge cénomanién du bassin des Marches-Ombrie (Italie centrale), il a été récemment montré qu'il pouvait y avoir une protection stérique réversible de la MO par les minéraux argileux (Salmon et al., 1997, 2000) par alternance de nanofeuillets de molécules organiques et de minéraux argileux.

Ce processus de préservation conduit à la formation d'une matière organique amorphe à l'échelle du MET mais intimement liée à la matrice argileuse. Aucun produit caractéristique de pyrolyse associé n'a été mis en évidence (Salmon et al., 1997 ; 2000).

Le tableau suivant (Tableau I. 1) est un résumé des principaux processus de préservation de la MO ainsi qu'un bref rappel de leurs caractéristiques en microscopie électronique et pyrolyse.

Processus de préservation	Aspect au MET	Produit de pyrolyse
Dégradation-recondensation	Amorphe	Phénols, furannes, pyrroles
Préservation sélective	Ultrastructures visibles (structures pariétales)	Doublets <i>n</i> -alcanes/ <i>n</i> -alc-1-ènes, <i>n</i> -alkylnitriles, cétones
Sulfuration naturelle	Amorphe	Composés organo-soufrés
Incorporation oxydative	Amorphe	<i>n</i> -alcanones, <i>n</i> -alkylphénols, <i>n</i> -alkylphénylcétones
Protection physique	Amorphe	Non caractéristiques

Tableau I. 1 : Principaux processus de préservation de la matière organique connus ainsi que leurs caractéristiques en MET et leurs produits de pyrolyse caractéristiques.

I.4. Conclusions

Nous avons choisi le bassin de Cariaco comme site d'étude car son mode de fonctionnement et son environnement de dépôt sont parfaitement connus (§I.2.) et très bien contraints chronologiquement. Une bonne connaissance du site d'étude permet d'envisager un décryptage des modalités de préservation et d'accumulation de la matière organique, décrites précédemment, dans un bassin euxinique, en fonction d'un calendrier d'une précision que l'on atteint rarement en milieu marin.

Chapitre II. Méthodes d'analyses	43
II.1. Caractérisation du sédiment	43
II.1.1. Observations visuelles par frottis	43
II.1.2. Calcimétrie	43
II.1.3. Analyseur élémentaire LECO C/S	43
II.2. Caractérisation du contenu organique	44
II.2.1. Méthodes visuelles	44
II.2.2. Analyse élémentaire	45
II.2.3. Méthodes spectroscopiques	46
II.2.4. Méthodes pyrolytiques	47

Chapitre II. Méthodes d'analyses

II.1. Caractérisation du sédiment

II.1.1. Observations visuelles par frottis

Faire un frottis de sédiment correspond à monter entre lame et lamelle une petite quantité homogène d'échantillon préalablement remis en suspension dans de l'eau afin de faire une observation en microscopie photonique en lumière polarisée non analysée ou analysée. Cette méthode permet d'effectuer un inventaire qualitatif et semi-quantitatif des différents constituants du sédiment. Elle permet également d'évaluer la part de chaque catégorie visuelle de matière organique et son état de conservation dans le sédiment.

II.1.2. Calcimétrie

Le manocalcimètre est un appareil dont le fonctionnement est basé sur la loi des gaz parfaits ($P.V = n.R.T$) qui permet une évaluation du pourcentage équivalent de carbonates (CaCO_3) dans un échantillon de sédiment. C'est un dispositif relativement simple où l'on place une certaine quantité d'échantillon réduit en poudre (ca. 100 mg) dans un cylindre de volume défini (ce volume correspond au volume des gaz parfait) et où l'on mesure la pression partielle de CO_2 après attaque des sédiments par de l'HCl. La pression partielle mesurée est considérée comme un équivalent du pourcentage de CaCO_3 contenu dans l'échantillon.

La limite de cet appareillage est qu'il n'y a pas d'évaluation du pourcentage de la calcite fortement magnésienne ou encore de la dolomite contenue dans le sédiment. Ceci conduit à une sous-évaluation des pourcentages des constituants carbonates, *sensu lato*, dans l'échantillon analysé.

II.1.3. Analyseur élémentaire LECO C/S

L'étude d'un échantillon dans un four à pyrolyse LECO permet de fournir rapidement une analyse élémentaire en soufre et en carbone total d'une roche. La combustion de l'échantillon, préalablement broyé (ca. 100 mg), est déclenchée dans un four à induction sous un courant d'oxygène. Les effluents sont ensuite analysés sur une cellule de mesure infrarouge. Les mesures sont données en pourcentage de masse. L'analyseur élémentaire LECO ne permet pas de faire la distinction entre les différentes fractions organiques et minérales des constituants du sédiment en une seule analyse. En revanche, on peut faire une évaluation du contenu en carbone organique par une seconde mesure sur l'échantillon en procédant préalablement à une décarbonatation.

L'analyse élémentaire C/S a été réalisée à l'UMR PBDS à l'Université des Sciences et Techniques de Lille par un LECO CS 125.

II.2. Caractérisation du contenu organique

II.2.1. Méthodes visuelles

II.2.1.1. Palynofacies (Combaz, 1980)

L'étude de la matière organique isolée de la matrice minérale ou palynofacies est réalisée en microscopie photonique en lumière transmise. La matière organique est isolée de la matrice minérale par un traitement aux acides chlorhydrique et fluorhydrique (Durant et Nicaise, 1980) puis montée entre lame et lamelle. L'observation permet une estimation qualitative et semi-quantitative des différents constituants organiques ; éléments figurés, tels que des débris ligno-cellulosiques ou de microalgues, et matière organique amorphe à l'échelle microscopique.

II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les études faites en microscopie électronique à balayage ont pour but de permettre une observation détaillée de la surface des grains de matière organique à l'échelle du dixième de micron.

Les observations des résidus palynologiques en MEB ont été effectuées à l'UMR PBDS à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, avec un Cambridge Stereoscan 240 et un Fei Quanta 200.

II.2.1.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette méthode a pour but d'observer de manière détaillée l'ultrastructure de la matière organique à une échelle nanoscopique. C'est grâce à cette technique que le processus de préservation sélective a pu être mis en évidence dans un grand nombre de kérogènes. Afin de permettre une bonne

transmission des électrons les échantillons doivent être coupés en sections très fines (60 nm). Le matériel observé est monochromatique, le contraste de l'image que l'on observe dépend donc essentiellement de son épaisseur mais aussi et surtout de la densité atomique. Il est donc nécessaire de fixer préalablement le matériel au tétraoxyde d'osmium (OsO_4) puis de l'inclure dans une résine avant de le débiter en sections ultrafines. Le fixateur utilisé a un double rôle : stabiliser les structures sous le faisceau d'électrons et augmenter la densité électronique de la matière organique pour accentuer son contraste par rapport à la résine. La densité de la matière organique peut également être augmentée par des colorations au citrate de plomb et/ou à l'acétate d'uranyle.

Les préparations pour le MET ont été réalisées suivant le protocole de Boussafir (1994) et observées avec un microscope Philips 300 au service commun de microscopie électronique de l'université des Sciences et Techniques de Lille.

II.2.2. Analyse élémentaire

La matière organique est essentiellement composée de C, H, O, N, S et P. L'analyse de ces différents éléments est fondamentale afin d'obtenir les caractéristiques globales du kérogène. L'évaluation des rapports atomiques H/C et O/C permet de faire une caractérisation du type de kérogène mais également d'évaluer son degré de maturité (van Krevelen, 1981) (Figure II. 1a).

Type I : C'est une matière organique très aliphatique et pauvre en oxygène. On considère généralement que le kérogène est issu de matériel algaire ou bactérien déposé en milieu lacustre ou lagunaire. Elle correspond également souvent à de la matière organique sélectivement préservée de type cutanes, subéranes ou algaenanes déposés en milieu lacustre. La série type de ces kérogène est définie par les « Green River Shales » (Eocène, Etats-Unis).

Type II : Il est aliphatique, à légèrement aromatique, et enrichi en oxygène par rapport au type I. Ce type correspond à un dérivé de matière organique marine d'origine phytoplanctonique. Ce type a été défini par étude du kérogène de la série des Schistes Cartons du Bassin de Paris (Toarcien inférieur, France).

Type III : Cette matière organique est aromatique et riche en oxygène. Elle correspond à de la matière organique issue de débris de végétaux supérieurs ou encore à de la matière organique de type II altérée. Le type III a été défini dans un premier temps dans la formation Logbada (Crétacé supérieur, Cameroun) puis redéfini dans le delta de la Mahakam (Indonésie).

La pyrite n'est pas détruite par HF/HCl. A partir du dosage du fer dans les concentrats de kérogènes, que l'on considère présent sous forme de pyrite, il est possible d'évaluer le soufre pyrite (S_{py}) et par différence $S_{total} - S_{py}$ d'obtenir le dosage du soufre organique (S_{org}). Le rapport atomique S_{org}/C est utilisé pour mettre en évidence le mode de formation par sulfuration naturelle, liée à

l'incorporation de soufre à la structure macromoléculaire. Lorsque le rapport atomique $S_{org}/C \geq 0,04$, les kérogènes ont été différenciés en Type I-S (Sinninghe Damsté et al., 1993) Type II-S (Orr, 1986) et Type III-S (Sinninghe Damsté et al., 1992a) en raison de leurs propriétés différentes.

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

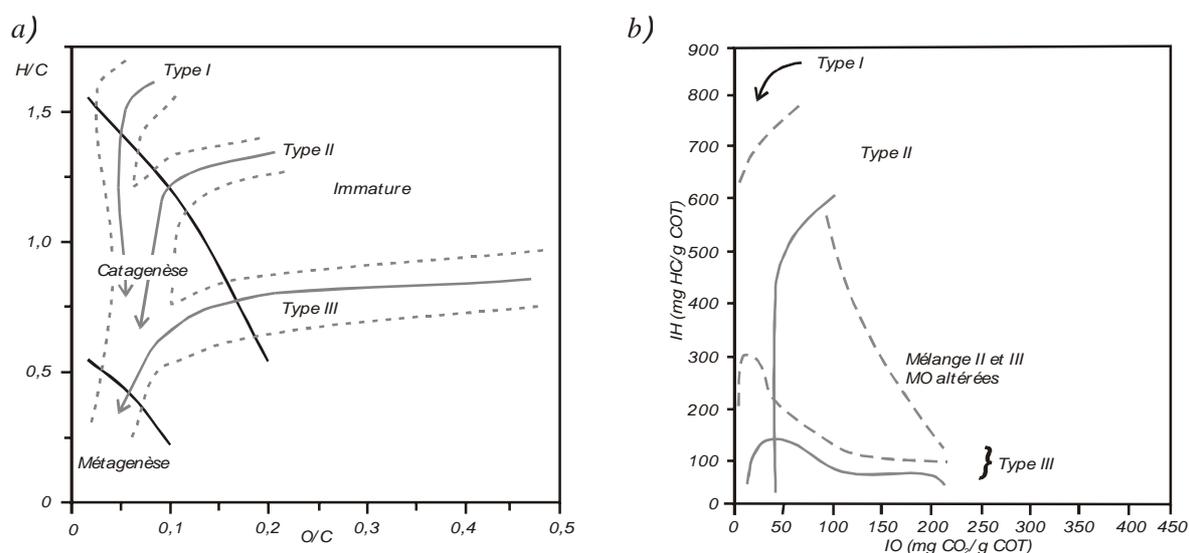


Figure II. 1: (a) Diagramme de van Krevlen (1981). (b) Diagramme de van Krevlen modifié adapté à la pyrolyse Rock-Eval (Espitalié et al., 1977 ; 1985-1986).

II.2.3. Méthodes spectroscopiques

II.2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge permet d'identifier la nature des différentes fonctions chimiques présentes dans le kérogène. La méthode est basée sur l'absorption de radiations électromagnétiques (gamme des infrarouges de 2,5 à 25 μm) par les liaisons chimiques. L'absorption de ces ondes par les molécules constitutives induit la vibration des liaisons chimiques. Chaque liaison susceptible d'entrer en vibration est caractérisée par une bande d'absorption de longueur d'onde déterminée qui dépend à la fois de la liaison et de la nature de son environnement.

Pour cette analyse, on broie quelques milligramme de proto-kérogène avec du KBr, avant de les presser, à l'aide d'une presse hydraulique, en une pastille de 5 mm de diamètre sur laquelle sont faites les analyses. Les spectres IRTF des proto-kérogènes ont été mesurés avec un spectromètre Bruker IFS 48 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

II.2.3.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C)

De la même manière que l'IRTF, la RMN¹³C à l'état solide permet l'étude de la nature des fonctions chimiques présente dans le kérogène. En revanche, à la différence de l'infrarouge, la RMN¹³C ne caractérise que les liaisons chimiques impliquant au moins un atome de carbone. La méthode de résonance magnétique nucléaire est basée sur le principe que les atomes à spin non nul (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P...) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, absorbent l'énergie de rayonnement. Le signal que l'on enregistre correspond au déplacement chimique lorsque les noyaux sont placés dans ce champ magnétique. Les isotopes à spins non nul ne sont en général présents qu'en faible abondance. Il est donc nécessaire d'amplifier le signal obtenu par utilisation de la séquence de polarisation croisée (CP). La largeur des raies d'absorption est affinée par la rotation de l'échantillon suivant l'angle magique (MAS).

En revanche la rotation imposée à l'échantillon entraîne que certains sites anisotropes, essentiellement les carbones non aliphatiques, produisent des signaux de résonance secondaires également appelés bandes de rotation. La localisation ainsi que l'intensité de ces bandes de rotation dépendent directement de la vitesse de rotation. Il est donc absolument nécessaire de faire tourner l'échantillon à différentes vitesses afin de discriminer le signal et les bandes de rotation.

Les spectres RMN¹³C des proto-kérogènes ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Pierre et Marie Curie, sur un Bruker MSL 400, à 100 MHz, en utilisant le découplage à haute puissance, la polarisation croisée et une rotation à angle magique. Un temps de contact de 2 millisecondes et un temps de répétition de 10 s ont été utilisés.

II.2.4. Méthodes pyrolytiques

II.2.4.1. Pyrolyse Rock-Eval

Le Rock-Eval est une méthode de caractérisation globale du potentiel pétrolier et de la teneur en matière organique d'échantillon de roches mise au point à l'Institut Français du Pétrole (Espitalié et al., 1977, 1985-86). La méthode consiste à soumettre un échantillon de roche brute broyée à une pyrolyse, sous courant d'hélium puis d'oxygène, selon à un programme de température croissant (30°C min⁻¹). Les effluents émis au cours de la montée de température sont récupérés et quantifiés.

Les paramètres mesurés ou calculés sont :

- La teneur en carbone organique total (COT) exprimé en pourcentage pondéral de la roche totale.
- L'index d'hydrogène (IH) qui correspond au degré d'aliphaticité de la matière organique, exprimé en mg d'HC/g COT.

- Le degré d'oxydation de la matière organique est exprimé par l'indice d'oxygène (IO) en mg CO₂/g COT.

- La maturité thermique atteinte par la matière organique, qui est reflétée par la température maximum de production d'effluents (T_{max}).

La matière organique caractérisée par analyse Rock-Eval peut rapidement être classée dans un diagramme van Krevelen modifié (Figure II. 1b).

La pyrolyse Rock-Eval est réalisée sur des échantillons de roche brute (ca. 100mg). Les analyses ont été effectuées par Rock-Eval OAS, avec le cycle réservé au échantillon de sédiments récents : 180°C pendant 3minutes et une montée en température de 180 à 600°C à 30°C/min sous flux d'hélium, puis une oxydation à 600°C pendant 7 minutes sous courant d'oxygène.

II.2.4.2. Pyrolyse au point de Curie (650°C)

A la différence d'une pyrolyse Rock-Eval, qui reste une méthode globale de caractérisation de l'échantillon, la pyrolyse au point de Curie ou pyrolyse "flash" permet de faire une analyse détaillée des unités constitutives du kérogène ainsi que de sa structure moléculaire. L'échantillon préalablement déposé dans une nacelle est placé dans la chambre à pyrolyse, où il est porté au point de Curie du métal de la nacelle (en général 650°C) par induction. Les produits de pyrolyse ainsi formés sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC/MS je choisis ici d'utiliser l'abréviation anglophone car c'est la plus fréquemment rencontrée).

Après la pyrolyse, les effluents sont directement injectés dans la colonne chromatographique pour être séparés en fonction de leur temps de rétention. Pour que la séparation des différentes unités constitutives soit la plus efficace possible, on impose un gradient de température. Les effluents, une fois séparés par la colonne chromatographique, sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse qui permet de faire une identification par ionisation.

L'avantage de cette méthode, en plus d'être rapide et nécessite peu d'échantillon (seulement 1 à 2 mg), est de permettre la détection et l'identification de tous les effluents sans perte, même des plus volatils, car la chambre de pyrolyse est directement reliée à la GC/MS.

Les pyrolyses au point de Curie ont été réalisées dans un pyrolyseur au point de Curie Fisher 0316M. Les échantillons sont pyrolysés pendant 10 s dans une nacelle ferromagnétique de température de Curie 650°C. Le pyrolyseur est directement couplé à un chromatogramme en phase gazeuse HP-5890 (colonne capillaire de 30 m, diamètre 0,25 mm i.d. et épaisseur du film 0,5 mm, programme de température 50 à 300, avec un palier de 10min à 50°C à 4°C/min,) et un spectromètre de masse HP-5889A opérant à 70 eV.

II.2.4.3. Pyrolyse au point de Curie assistée par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)

La pyrolyse assistée par TMAH ou pyrolyse méthylation suit exactement le même mode opératoire qu'une pyrolyse "flash" conventionnelle. Elle a été développée pour compléter les résultats obtenus par pyrolyse "flash". La différence est qu'avant d'être pyrolysé, l'échantillon est mis en contact avec un réactif méthylant : le TMAH. C'est une procédure de thermochemolyse qui permet (i) de rendre le cracking plus efficace et (ii) de méthylater les acides carboxyliques et les composés hydroxyles formés (Figure II. 2). Ce traitement permet l'identification de composés polaires complexes à analyser en pyrolyse, du fait de leur adsorption dans le four et sur la colonne capillaire lors de leur passage en GC/MS (tel que les acides carboxyliques, les alkylphénols, certains composés azotés).

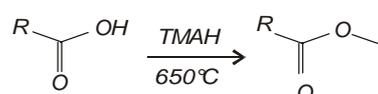


Figure II. 2 : Schéma de réaction d'un acide carboxylique en présence de TMAH.

Cette méthode est très fréquemment utilisée pour l'analyse de composés de types ligno-cellulosiques car elle permet une meilleure détection des composés polaires. Pour des kérogènes à structure complexe riche en oxygène, c'est une méthode qui permet d'améliorer le rendement de pyrolyse.

Les thermochemolyses TMAH sont réalisés suivant le même appareillage que les pyrolyses au point de Curie avec un programme de température 50 à 300°C à 2°C/min.

Chapitre III. Contrôle climatique du stockage de matière organique dans le bassin de Cariaco depuis 16000 ans	53
III.1. Description lithologique, échantillonnage et modèle d'âge	54
III.1.1. description Lithologique	54
III.1.2. Stratégie d'échantillonnage et modèle d'âge	55
III.2. Géochimie sur roche totale	61
III.2.1. Analyse Rock-Eval	61
III.2.2. Paramètres inorganiques	64
III.3. Implications paléoclimatologiques	71
III.3.1. Les oscillations climatiques rapides de la fin du Pléistocène	71
III.3.2. Enregistrement au sein du Bassin de Cariaco	75
III.4. Conclusions	79

Chapitre III. Contrôle climatique du stockage de matière organique dans le bassin de Cariaco depuis 16000 ans

Pour les promoteurs du Leg ODP 165 l'objectif majeur de l'étude du site 1002 était de prélever une série sédimentaire continue et non-perturbée du Quaternaire supérieur dans le but (1) d'analyser les variations climatiques enregistrées au niveau du sud de la mer des Caraïbes et du nord de l'Amérique du Sud, en relation avec les forçages climatiques et leur relation à plus grande échelle avec l'Atlantique Nord, (2) de faire une étude détaillée quantitative et qualitative des modifications climatiques, au niveau des tropiques, à une échelle annuelle à millénaire sur l'ensemble des derniers grands cycles glaciaires/interglaciaires, (3) d'examiner la stabilité du climat tropical en réponse aux variations à grandes échelles et (4) d'étudier la relation qui peut exister entre les variations climatiques et l'accumulation de matière organique dans des sédiments anoxiques (Sigurdson et al., 1997). Pour la présente étude, deux raisons ont orienté notre choix sur le bassin de Cariaco. La première est sa situation géographique directement sous influence de l'ITCZ avec deux saisons marquées : un upwelling de forte intensité se développe pendant l'hiver boréal. La deuxième est qu'il est caractérisé par un important dépôt de matière organique dans les sédiments. En effet, l'intense production primaire dans les eaux de surface couplée à une stagnation des eaux de fond est à l'origine du développement rapide de conditions anoxiques, à partir de 300 m, à la suite d'une surconsommation de l'oxygène dissous par les processus de dégradation de la matière organique caractérisés par une forte sulfato-réduction. Toutes ces conditions font de lui le deuxième plus grand bassin anoxique au monde, juste après la Mer Noire, avec des concentrations en H₂S pouvant atteindre 70 mg.l⁻¹ dans la partie la plus profonde du bassin.

III.1. Description lithologique, échantillonnage et modèle d'âge de la carotte ODP 165 1002C 1H

III.1.1. Description lithologique

La carotte 1002C 1H, que nous étudions, a été prélevée à une profondeur de 892,6 m, au cours du leg ODP 165, sur le site 1002. Ses coordonnées géographiques sont 10°42,366' Nord et 65°10,166' Ouest (Figure I. 2). Elle a été forée par un carottier de type APC (Advanced Piston Core) sur une profondeur totale de 8,25 m. L'ensemble de la carotte est essentiellement composé de sédiments argilo-silteux riches en contenu biologique, les organismes les plus fréquemment rencontrés sont des nannofossiles calcaires, des diatomées et des foraminifères planctoniques. La série sédimentaire recouvre une échelle de temps qui s'étend du Pléistocène à l'Holocène.

Pour notre travail, nous nous sommes focalisés sur les premiers mètres de la carotte 1002C 1H (environ 6,90 m). Si l'on se réfère au découpage lithologique publié dans le volume ODP 165 (Sigurdson et al., 1997), l'âge des sédiments s'étend, *a priori*, sur la totalité de l'Holocène jusqu'au sommet du Pléistocène. On y distingue deux unités qui sont du haut vers le bas : l'unité IA, composée de sédiments sombres, laminés et enrichis en matière organique qui surmonte l'unité IB, constituée de sédiments plus clairs bioturbés et pauvres en matière organique (Figure III. 1).

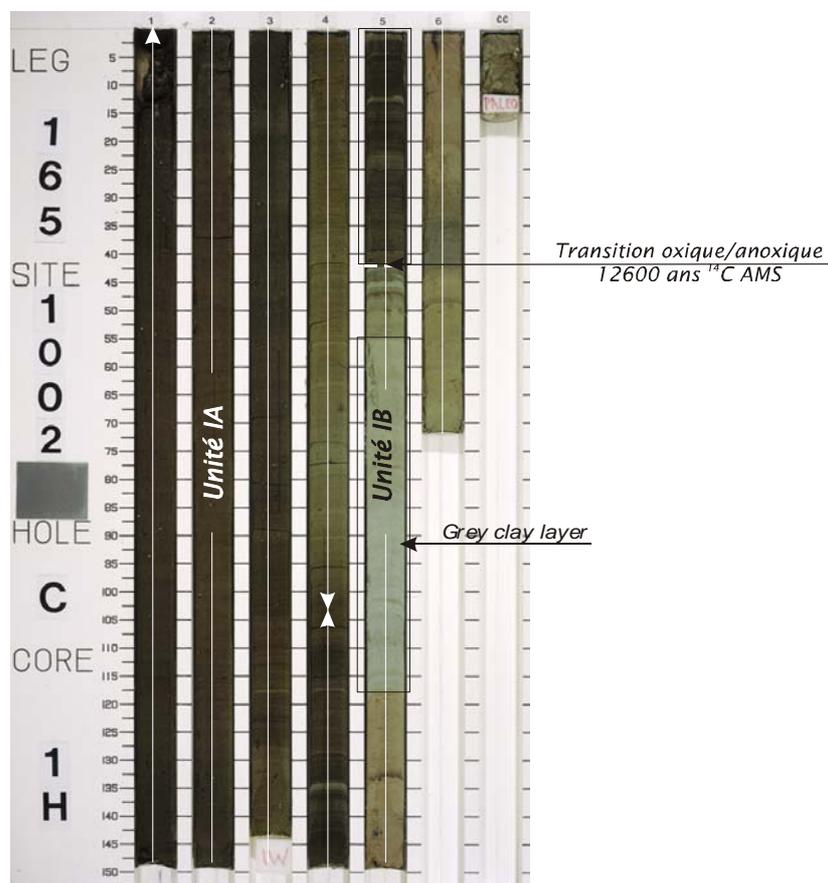


Figure III. 1 : Description sédimentologique de la carotte 165 1002C 1H (ODP Janus Data base).

L'unité IA correspond à l'intervalle du sommet de la carotte jusqu'à une profondeur de 5,43 m, (Figure III. 1). Sa limite inférieure correspond à la dernière transition entre des dépôts sombres déposés sous des conditions anoxiques et des dépôts plus clairs, correspondant à des conditions oxiques. Sur toute la série le sédiment est argilo-silteux à nannofossiles et foraminifères. A la base de l'unité IA (entre 4,20 et 5,50 m) les sédiments sont composés d'un mélange majoritairement argileux caractérisés par une forte abondance de diatomées. Le sédiment est de couleur olive à grisâtre, sans aucune trace de bioturbation et très finement laminé (Sigurdson et al., 1997). Il s'agit d'une alternance de lamines millimétriques sombres riches en matériel terrigène et de lamines plus claires enrichies en carbonates biogènes. Dans les lamines sombres la faune est peu abondante avec un assemblage de foraminifères monospécifiques, constitué de *G. ruber* (Sigurdson et al., 1997). Ces lamines sont attribuées aux dépôts caractérisant la saison humide sans upwelling (§ I.2.2.2.) (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997). En revanche, les lamines claires sont plus riches en matériel biogène avec notamment une forte abondance de *G. bulloides* et un pic remarquable d'abondance des diatomées (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997 ; Sigurdson et al., 1997). Ces lamines sont quant à elles attribuées aux dépôts caractéristiques de la saison à upwelling. Il est à noter que la base de l'unité est marquée sur environ 1m par une sédimentation toujours laminée mais les dépôts sont de couleur jaunâtre à brunâtre.

L'unité IB (Figure III. 1) correspond quant à elle à unité plus ancienne et bien plus étendue, se prolongeant au delà de la carotte 1002C 1H. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la zone comprise entre 5,43 m et 6,90 m. Cette unité est subdivisée en deux sous-unités. Une première correspond à une sédimentation encore sombre et laminée. La base de cette unité lithologique est interprétée comme correspondant à la transition oxique/anoxique de la tranche d'eau datée à 12,6 ¹⁴C ka (Peterson et al., 1991). Dans la seconde sous unité, le sédiment est argileux, de couleur vert grisâtre très clair et visiblement bioturbé. Dans cette zone les sédiments d'origine terrigène sont bien plus abondants, les nannofossiles et foraminifères sont moins abondants que dans l'unité IA, il n'y a pas de diatomées. La pyrite est très abondante dans cette sous-unité, essentiellement sous forme framboïdale de grande taille (Sigurdson et al., 1997).

III.1.2. Stratégie d'échantillonnage et modèle d'âge

III.1.2.1. Echantillonnage

Dans un premier temps, pour avoir un enregistrement haute-résolution de tous les paramètres sédimentaire nous avons procédé à un échantillonnage fin, tous les 5 cm, de la série du sommet de la carotte jusqu'à approximativement 7 m (Figure III. 1). Par la suite, nous avons sélectionné six échantillons afin d'effectuer une étude géochimique approfondie (Tableau III. 1).

Tronçon	1W	1W	2W	3W	4W	5W
Cote (cm)	26-29	102-105	102-105	42-45	112-115	66-69
Profondeur (mbsf)	0,26-0,29	1,02-1,05	2,52-2,55	3,42-3,45	5,62-5,65	6,66-6,69
Nom	1w	1w bis	2w	3w	4w	5w

Tableau III. 1 : Répartition des 6 échantillons sélectionnés dans la carotte 165 1002C 1H pour une étude géochimique détaillée. Profondeur exprimée à partir de la profondeur de l'interface eau-sédiment (mbsf pour meters before sea floor).

Les quatre premiers échantillons (Tableau III. 1) sont répartis dans toute l'unité lithologique IA. Le cinquième (4w) a été prélevé dans le sommet de l'unité IB dans l'unité lithologique qui se serait déposée pendant le Younger Dryas juste après l'installation de l'anoxie de la tranche d'eau du bassin de Cariaco. Enfin le dernier échantillon est prélevé dans la 'grey clay layer' qui correspond aux derniers dépôts sous des conditions oxygènes dans le bassin de Cariaco dans une section lithologique où l'on a précipitation d'une grande quantité de pyrite sous forme framboïdale et sous forme de cristaux amorphes de petites tailles.

III.1.2.2. Datation de la carotte 165 1002C 1H

L'établissement d'un modèle d'âge pour la carotte 165 1002C 1H s'est fait en deux étapes. La première consiste à employer un paramètre parfaitement daté et calibré qui peut être comparé à un paramètre équivalent mesuré lors de la campagne ODP 165. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser la courbe de niveau de gris publiée par Hughen et al., (1996). Cette courbe a été établie sur la carotte PL07-56PC, de coordonnées géographiques 10°41'13'' N et 64°58'04'' W, prélevées au cours de la campagne PLUME 07 et distante de 21,6 km de notre carotte. L'âge de cette carotte est contrôlé par vingt points calibrés par des datations ¹⁴C AMS, sur un assemblage monospécifique de *G. bulloides* sur la carotte PL07-39PC, de coordonnées géographiques 10°42' N et 64°56'30'' distante respectivement de 25 et de 0,096 km des deux autres carottes (Hughen et al., 1996). Cette courbe a été comparée à la courbe de niveau de gris directement mesurée sur la carotte 165 1002C lors de la campagne ODP 165 (Figure III. 2), à l'aide du logiciel Analyse Series 1.1 (Paillard et al., 1997). Cette méthode permet d'obtenir un modèle d'âge fiable de la section de carotte étudiée (Figure III. 3).

La seconde étape a consisté à comparer les courbes de niveau de gris 'ODP' et de la teneur en matière organique mesurée par nos soins, sur la carotte 165 1002C 1H, afin d'obtenir un enregistrement temporel de chaque paramètre étudié (Figure III. 4a). Les mesures des deux paramètres provenant de la même carotte, la manipulation consiste juste à transposer les cotes en âges et enfin de vérifier les éventuels décalages.

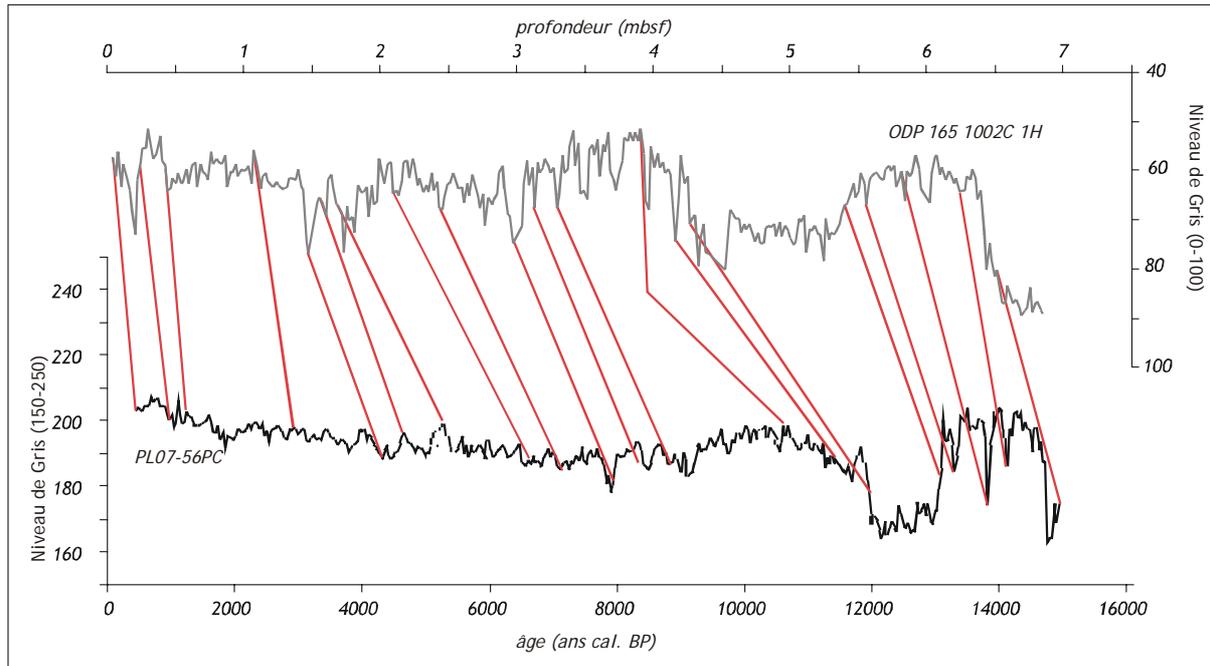


Figure III. 2 : Comparaison des courbes de niveau de gris (a) d'après Hughen et al., 1996 (b) d'après Sigurdson et al., 1997 pour l'élaboration de l'échelle d'âge de la carotte 165 1002C 1H.

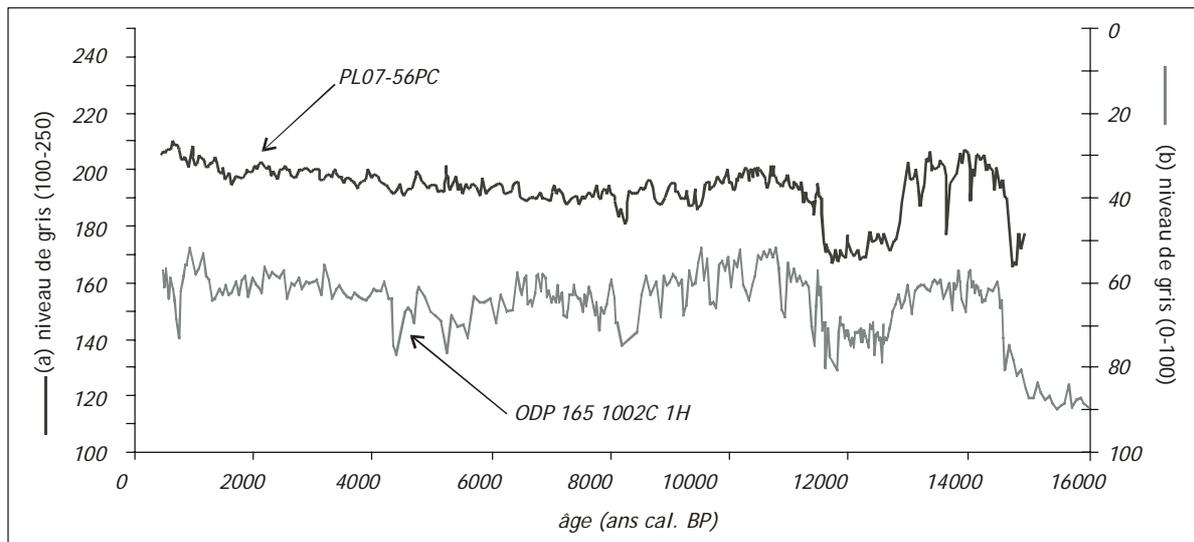


Figure III. 3 : Comparaison des courbes de niveau de gris (a) d'après Hughen et al., 1996 et (b) d'après Sigurdson et al., 1997 après la mise en âge de la carotte 165 1002C 1H.

Lorsque l'on compare les courbes de COT et de niveau de gris de la carotte ODP 165 1002C 1H on a remarque que les deux courbes sont anti-corrélées. Cette opposition des deux paramètres provient du fait que la mesure des niveaux de gris ne concerne pas directement la teneur en matière organique de la roche. Les variations de couleurs enregistrées sur la courbe de niveau de gris sont en fait dues aux variations de la teneur en carbonates biogènes (Figure III. 4b).

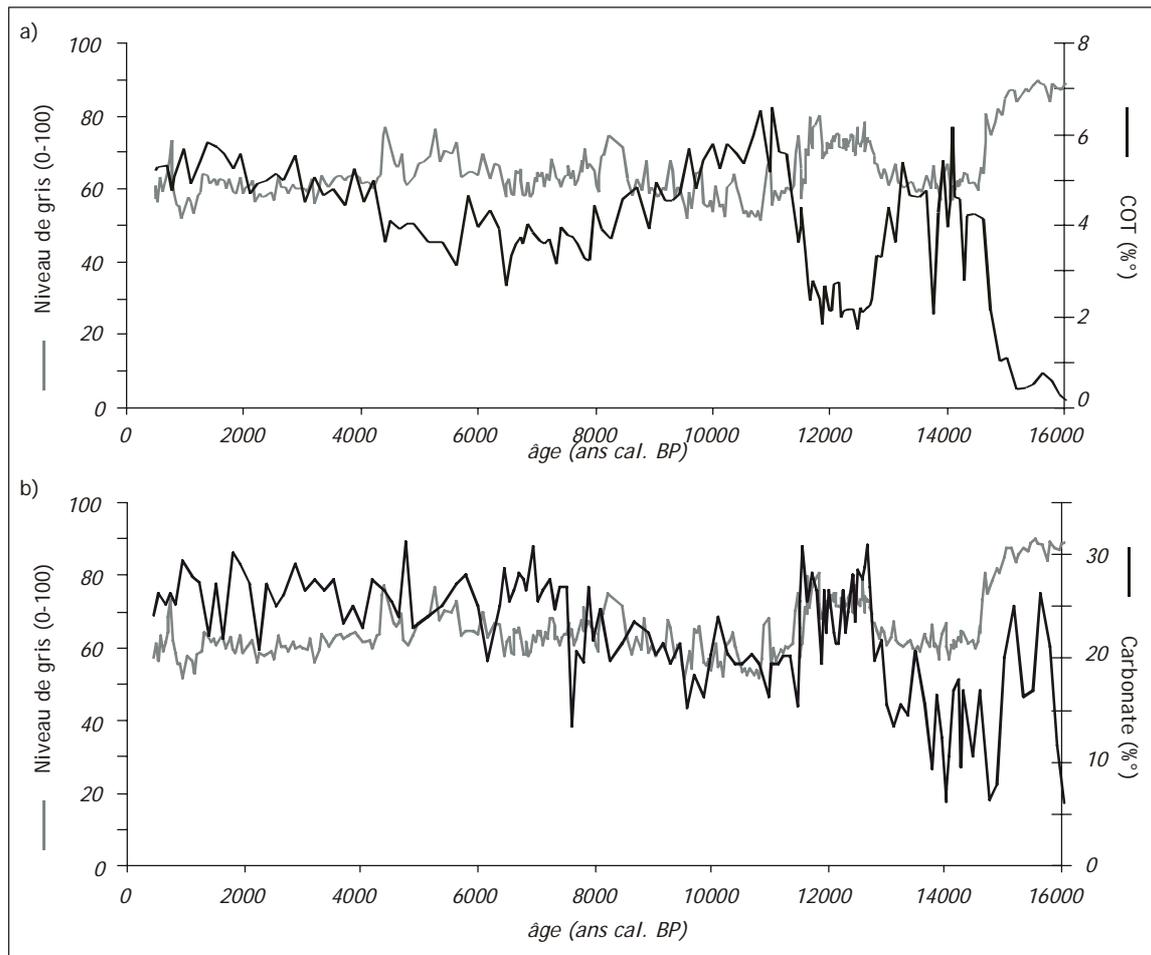


Figure III. 4 : (a) Datation des échantillons étudiés sur la carotte 165 1002C 1H par comparaison de la courbe des niveaux de gris (Sigurdson et al., 1997) datée avec la courbe du COT. (b) corrélation des niveaux de gris (Sigurdson et al., 1997) et de la teneur en carbonate.

A la suite de cette mise en âge, on se rend compte que le découpage stratigraphique est modifié par rapport à celui qui a été réalisé à bord du Joides Resolution (Sigurdson et al., 1997) et basé sur la répartition d'*Emiliana huxleyi* dans la biozone CN15 définie par Okada et Bukry (1980). Elle nous permet également de calculer le taux de sédimentation de la carotte sur la période étudiée (Figure III. 5). D'après leurs datations l'unité IA est d'âge holocène tandis que la partie supérieure de l'unité IB est attribuée au Younger Dryas et que la partie inférieure, caractérisé par des dépôts oxiques est d'âge pléistocène. Ces limites seront débattues dans la suite de ce chapitre, je ne ferai donc ici qu'un résumé (Figure III. 6). Synthétiquement, l'unité lithologique IA peut être découpée en deux sous-unités IA' et IA". L'unité IA' correspond aux sédiments de la cote 0 jusqu'à la cote 4,30 m, cette unité est d'âge holocène. L'unité IA" qui présente, quant à elle, un faciès plus clair est attribuée à des dépôts d'âge pléistocène supérieur ou plus précisément du Younger Dryas. La transition entre les unités IA et IB est située aux alentours de la cote 5,50 m elle correspond à la base du Younger Dryas et au début de l'anoxie de la tranche d'eau du bassin de Cariaco (12,6 ka ^{14}C BP) (Peterson et al., 1991). Les dépôts sombres tout d'abord attribués au Younger Dryas sont, dans notre modèle, attribués au Bølling/Allerød (14,5 ka cal. BP). La 'grey clay layer' correspond aux derniers dépôts oxiques du bassin et sont présumés d'âge Oldest Dryas (>14,5 ka cal. BP).

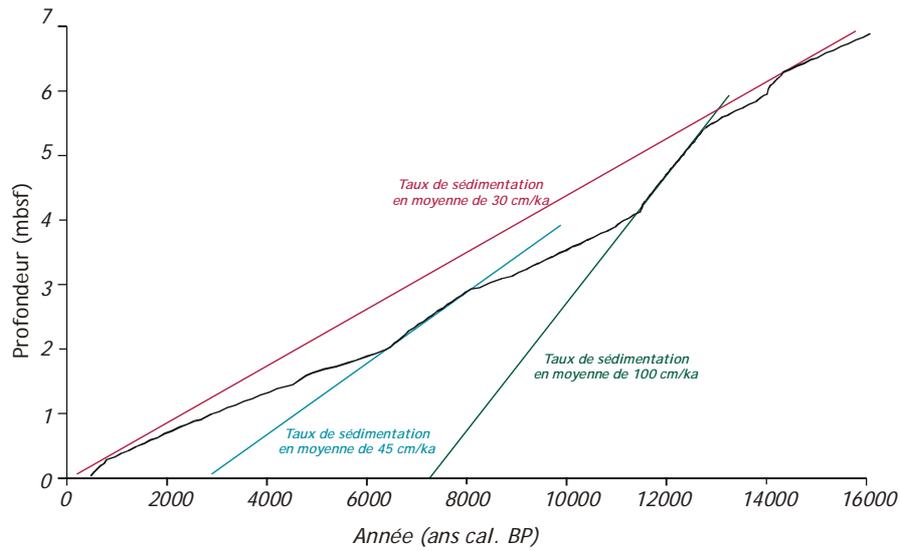


Figure III. 5 : Taux de sédimentation calculé à partir des valeurs obtenus après datation de la carotte 165 1002C 1H.

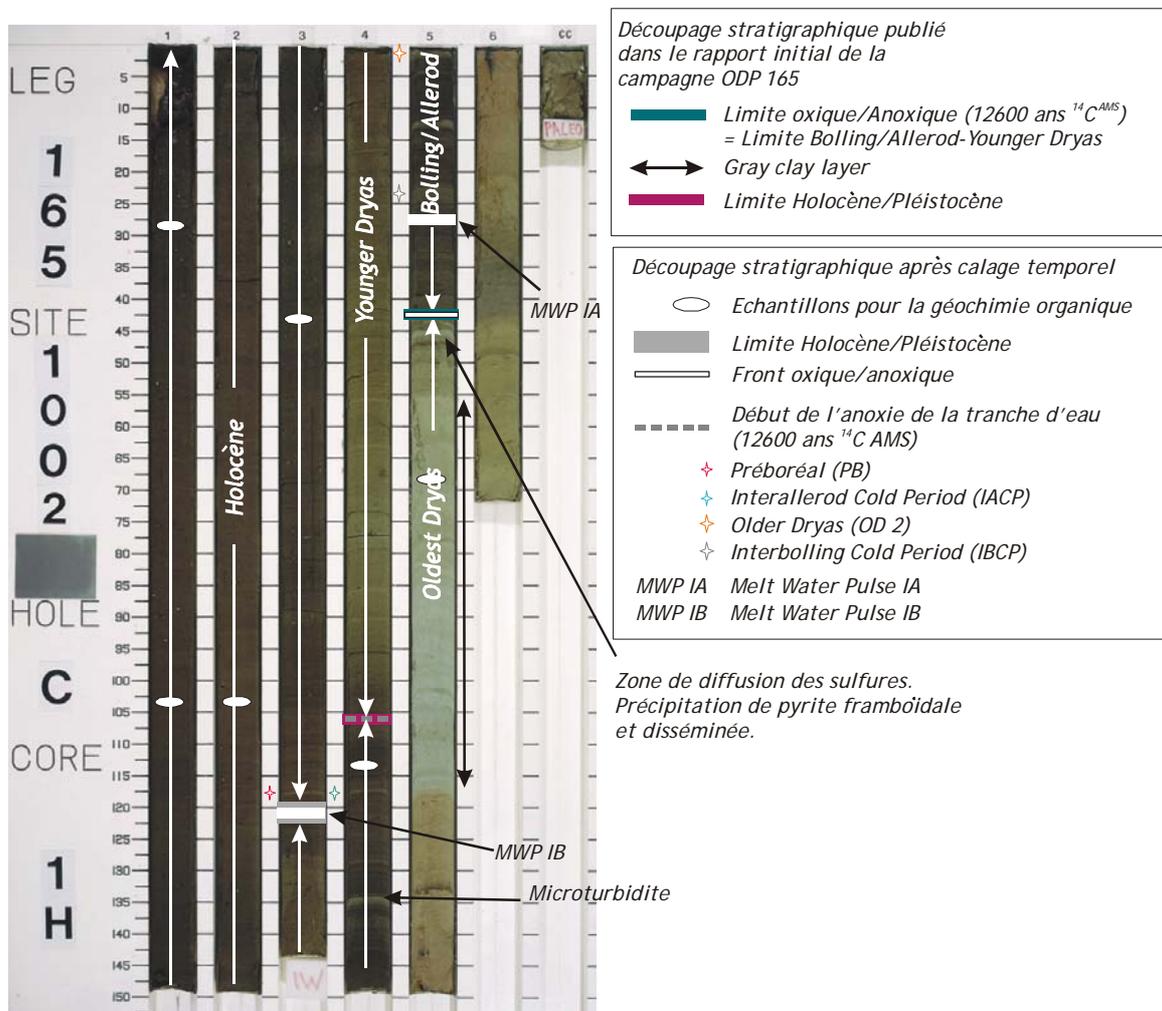


Figure III. 6 : Nouvelle interprétation du découpage stratigraphique de la carotte ODP 165 1002C 1H suite à l'élaboration du modèle d'âge.

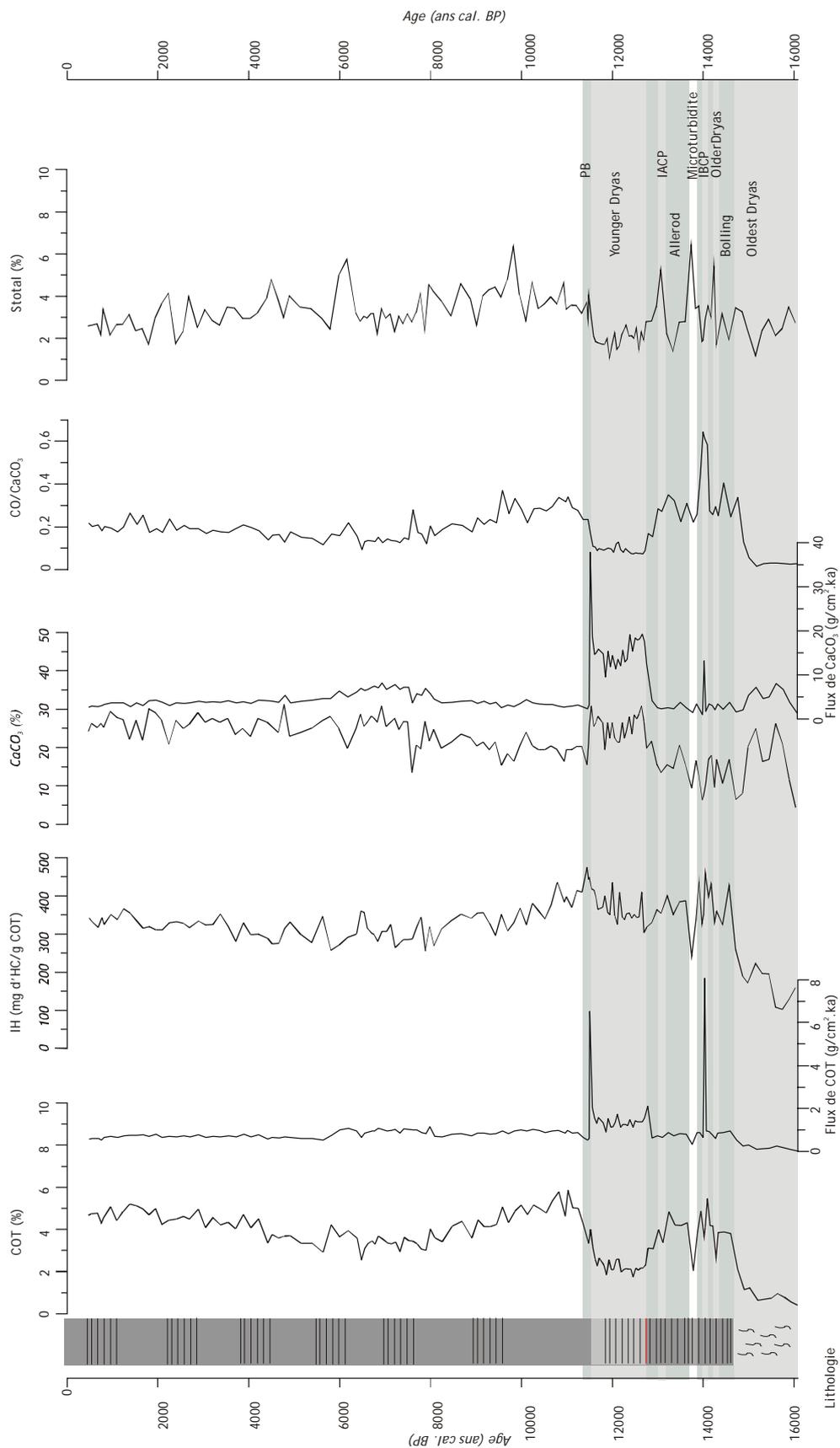


Figure III. 7 : Enregistrement en fonction du temps du contenu en carbone organique, carbonates et soufre (exprimés en pourcentage pondéral). L'IH est exprimé en mg "d'hydrocarbures"/g de COT. Les taux d'accumulation du carbone organique et des carbonates sont exprimés en $g \cdot cm^{-2} \cdot ka^{-1}$. Préboréal (PB), InterAllerød Cold Period (IACP), InterBølling Cold Period (IBCP).

III.2. géochimie sur roche totale

Les résultats numériques sont présentés dans les Tableaux I et II de l'Annexe I.

III.2.1. Analyse Rock-Eval

III.2.1.1. Index d'Hydrogène

Les valeurs de l'Index d'Hydrogène (IH) sont comprises entre 101 et 473 mg d'HC/g COT (Figure III. 7). Ces valeurs d'IH se corrèlent très faiblement aux valeurs de COT (Figure III. 8), on observe une relation mal définie pour les valeurs les plus faibles de l'IH qui ont tendance à se corrélérer avec les valeurs les plus basses du contenu en carbone organique. De la même manière le découpage basé sur l'enregistrement du COT, est bien moins visible lorsque l'on passe sur la courbe d'enregistrement de l'IH. La forte diminution du COT enregistrée dans la deuxième partie ne s'enregistre pas au niveau de l'IH qui reste relativement constant sur toute cette zone autour d'une valeur moyenne de 360 mg d'HC / g COT (Figure III. 7). En revanche, dans l'unité supérieure, on retrouve la même forme incurvée que pour le COT.

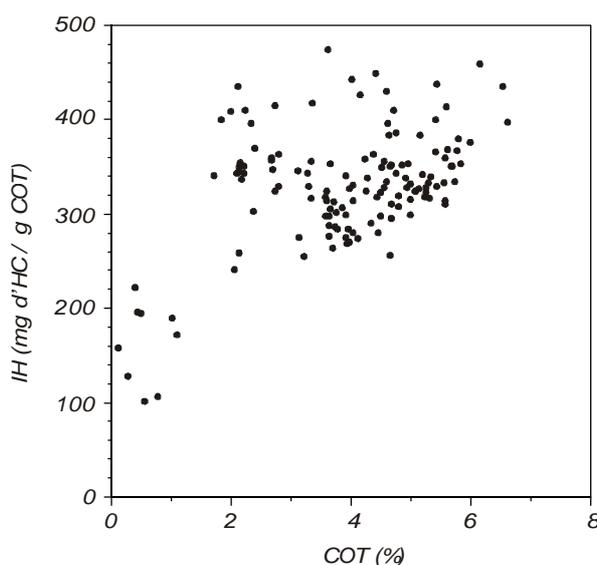


Figure III. 8 : Corrélation entre l'IH et le COT des échantillons de la carotte 165 1002C IH.

Globalement, les valeurs d'IH mesurées témoignent d'une MO faiblement aliphatique bien que le sédiment soit riche en MO. L'explication est probablement liée à la forte concentration en microflore bactérienne, dans la tranche d'eau anoxique du bassin de Cariaco, qui a joué un rôle très agressif vis-à-vis de la MO marine labile. La nature de la composition de la MO peut également expliquer ce faible degré d'aliphaticité. En effet, la MO qui sédimente dans le fond du bassin est très récente, elle est donc relativement riche en matériel protéique et en polysaccharides, molécules par nature modérément aliphatiques.

III.2.1.2. Tmax

Le paramètre Tmax est un indicateur du degré de maturation de la MO (Espitalié et al., 1985-1986). Les valeurs mesurées de ce paramètre, sur la totalité des échantillons, donnent une distribution comprise entre 382 et 437°C (Tableau I Annexe I). Ces valeurs relativement faibles du Tmax sont caractéristiques d'une MO immature, ce qui est complètement en accord avec l'âge des échantillons qui n'excède pas 16100 ans.

Si on replace tous les échantillons dans un diagramme d'IH en fonction du paramètre Tmax (Figure III. 9 on note que la MO est de type II, c'est-à-dire marine, ce qui est en accord avec les conditions de sédimentation du bassin, caractérisées par des apports essentiellement autochtones, les apports allochtones étant considérés comme quantité négligeable (§ I.2.2.2.).

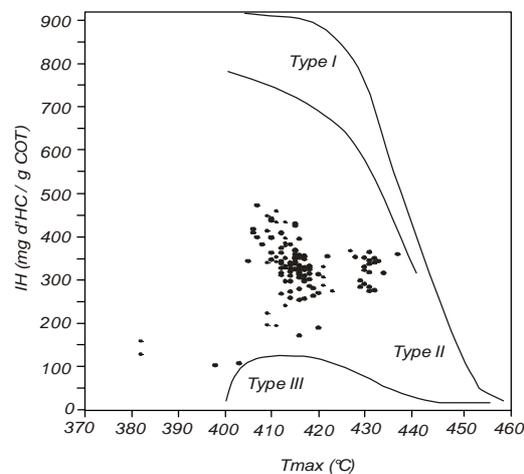


Figure III. 9 : Diagramme de l'IH en fonction du paramètre Tmax.

III.2.1.3. Teneur en carbone organique total (COT) et flux de carbone organique

Les mesures de COT effectuées par analyse Rock-Eval sur la série d'échantillons sont illustrées dans la Figure III. 7. Afin de pouvoir interpréter les résultats observés en termes de paléoproduktivité exportée et préservée dans les sédiments nous avons procédé à un calcul du taux d'accumulation ou flux du carbone organique.

Le taux d'accumulation de carbone organique a donc été calculé à partir des données ODP disponibles et de la formule empirique, publiée par Martinez et al. (1999), $F(X) = (X/100) * SR * (WBD - (1,025 * (Po/100)))$, où X (%) représente le paramètre à exprimer en flux, SR le taux de sédimentation (cm/ka) (Figure III 5), WBD la masse volumique humide (Wet Bulk Density, g/cm³) (ODP Janus Data Base) et Po la porosité (%) (Peterson, communication personnelle). Cette équation permet d'exprimer un paramètre, ici le carbone organique, en unité de masse par unité de surface et de temps (g/cm².ka). Ce flux de carbone organique sédimenté est un reflet de la paléoproduktivité de surface depuis environ 16 kans calendaire BP (ka cal. BP), il est appauvri par

rapport au flux originel dans le sens où une part de la production exportée est reminéralisée au cours de la chute à travers la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment.

L'enregistrement stratigraphique de la teneur en Corg sur la série d'échantillons révèle des teneurs comprises entre 0,12 et 6,62 % (Figure III. 7), le taux d'accumulation calculé pour la même période donne, quant à lui, une distribution sensiblement différente. Les deux courbes sont marquées par de fortes fluctuations tout le long de l'enregistrement, mais les variations les plus remarquables sont enregistrées à la base c'est-à-dire sur la période correspondant à la fin du Pléistocène, entre 16100 et 11,5 ka cal. BP. On y distingue trois événements successifs remarquables.

Le premier situé à l'extrême base de la courbe d'enregistrement stratigraphique du COT et du flux, s'étend approximativement de 16,1 à 14,5 ka cal. BP. Cette période est caractérisée par une accumulation relativement faible de MO dans les sédiments, avec un COT inférieur à 1%, ainsi qu'une faible productivité exportée (valeur moyenne du flux 0,27 g Corg/cm² ka). Cette observation est parfaitement cohérente avec la lithologie, en effet cette période est caractérisée par les derniers dépôts sédimentaires oxydés ainsi que les dernières traces de bioturbation. C'est également une période où le niveau marin était encore trop bas pour permettre une connexion suffisante avec la mer ouverte et donc un apport suffisant en sels nutritifs pour qu'il y ait la mise en place d'un pompage d'Ekman efficace dans les eaux de surface du bassin de Cariaco (Fairbanks, 1989 ; Peterson et al., 1991 ; 2000 ; Lin et al., 1997).

Par la suite, on note une augmentation remarquable à la fois de la teneur en COT et du taux d'accumulation de la MO sur la tranche de temps allant de 14,5 à 12,6 ka cal. BP. Cette variation est également très marquée au niveau lithologique avec une transition très forte entre les derniers dépôts oxydés bioturbés et des dépôts qui deviennent sombres et laminés. La teneur en carbone organique est très élevée, comprise entre 2,06 et 6,16 %, et marquée par de fortes fluctuations. Cette augmentation de la quantité de Corg préservée dans les sédiments est accompagnée par une augmentation de la paléoprodutivité (illustrée par une légère augmentation du flux de carbone organique) (Figure III. 7). Ce brusque changement de tendance peut être interprété comme le résultat d'une remontée suffisante du niveau marin pour permettre une connexion avec la mer ouverte. Cette ouverture sur le reste de la mer des Caraïbes est à l'origine d'un apport suffisant en éléments nutritifs permettant le développement des producteurs primaires, dans les eaux de surface du bassin, grâce à la mise en place d'un pompage d'Ekman efficace (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997). Cette période est également illustrée par un pic très important à 14 ka cal. BP qui correspond à une période très courte (inférieure à une centaine d'année) pendant laquelle le taux d'accumulation de MO dans les sédiments est très important.

En revanche la dernière période comprise entre 12,6 et 11,5 ka cal. BP est caractérisée par une évolution très différente de la teneur et du taux d'accumulation du Corg. En effet, la teneur en Corg est marquée par une brusque diminution, avec une valeur moyenne de 2,56 %. A l'inverse le taux d'accumulation de la MO, quant à lui, marque une légère augmentation, le taux moyen est de 1,4 g

Corg/cm².ka, sur la même période (Figure III. 7). Il est à noter également que toute cette zone est marquée au niveau sédimentaire par un changement lithologique. Le sédiment, bien que toujours laminé, se distingue par une couleur beaucoup moins sombre. Ainsi, une telle diminution de la teneur en Corg ne peut être attribuée à une chute de la production de surface d'autant plus que le flux de Corg quant à lui marque une augmentation sur cette période ; une autre explication doit être envisagée. D'autant plus, que le Younger Dryas est une période de refroidissement climatique qui est à l'origine d'un renforcement des alizés. En réponse à un régime des vents plus fort, l'intensité de la cellule d'upwelling augmente et par la même occasion la production primaire. Si on compare l'évolution de la teneur et du flux de Corg à la courbe du rapport des flux Corg/CaCO₃, on remarque une très forte diminution du rapport à la fin de l'Allerød et pendant tout le Younger Dryas. Cette tendance peut être interprétée comme une évolution de l'équilibre de la chaîne trophique, avec une augmentation de la place relative des organismes hétérotrophes par rapport aux autotrophes.

Dans la partie supérieure de la courbe la teneur en Corg est globalement plus élevée et varie entre 2,68 et 6,62 % de COT avec une moyenne de 4,59 %. Sur cette zone la distribution du Corg est marquée par une forme incurvée présentant un minimum de 2,68 % à 6,5 ka cal. BP (Figure III. 7). Cette évolution ne se corrèle absolument pas à la lithologie qui est parfaitement uniforme. Le taux d'accumulation du Corg quant à lui marque de légères variations qui ne sont pas aussi marquées que pendant la transition Pléistocène-Holocène et qui doivent correspondre à des modifications de l'intensité de la cellule d'upwelling en réponse à des modifications locales des alizés (Figure III. 7). De nouveau, l'observation de quelques frottis de sédiments dans cette zone ne révèle aucune variation significative du contenu sédimentaire. Cependant, l'Holocène semble être une période climatique plus stable que la fin du Pléistocène sans bouleversement remarquable de la paléo-productivité.

III.2.2. Paramètres inorganiques

III.2.2.1. Teneurs en carbonates et flux de carbonates

Les teneurs en carbonates et le flux sont représentés sur la figure III. 7. Les carbonates sont principalement d'origine biogène (foraminifères planctoniques, coccolithophoridés et dinoflagellés calcaires de type Thorachosphères) comme le révèle l'observation de frottis de sédiment. Les teneurs en carbonates mesurées par manocalcimétrie sur les échantillons bruts sont comprises entre 4 et 31 % (Figure III. 7), avec une valeur moyenne de 22 %. Le taux d'accumulation, quant à lui, varie entre 2 et 19 g CaCO₃/cm².ka, avec une valeur remarquable de 38 g CaCO₃/cm².ka. Les deux courbes présentent une évolution relativement similaire sur toute la fin du Pléistocène, entre 16,1 et 12,6 ka cal. BP, avec de fortes variations à de courtes longueurs d'ondes, de l'ordre de la centaine d'année, avec en parallèle des variations à des longueurs d'ondes plus importantes, de l'ordre du millier d'années. L'extrême base de la carotte, entre 16,1 et 15 ka cal. BP, est caractérisée par une évolution similaire de la teneur en carbonates biogènes et du taux d'accumulation de carbonates biogènes ou minérale préservée. Les

deux paramètres sont relativement élevés : on a une forte concentration en carbonates dans cette série sédimentaire qui peut atteindre 26 %. Cette tranche de temps est également caractérisée par un taux d'accumulation relativement faible en carbone organique (§ III.2.1.1.), probablement à cause du niveau marin plus bas de 120 m (Fairbanks, 1989) à cette période, ce qui a pour conséquence d'isoler le bassin de Cariaco du reste de la mer des Caraïbes. L'unique point d'échange avec la mer ouverte était le chenal de Centinela à l'ouest, alors profond de 26 m, le bassin connaissait donc des conditions très restreintes. Cet isolement est à l'origine d'un pompage d'Ekman inefficace, dans les eaux de surface du bassin, par manque d'éléments nutritifs la productivité primaire est très limitée comme le montre le taux d'accumulation de carbone organique, inférieur à 1 g Corg/cm².ka. L'enregistrement de la teneur en carbonates biogènes et du flux dans les sédiments provient à la fois de l'accumulation d'une faune benthique essentiellement composée de foraminifères, peu abondante, associée à une faune planctonique, composée de foraminifères et de coccolithes, supportant les conditions restreintes des eaux de surface caractérisées par des températures relativement faibles ainsi qu'une salinité élevée (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997).

En revanche, à 15 ka cal. BP on note une transition très nette correspondant à une diminution de la teneur en carbonates ainsi que du flux associé et à une forte augmentation du taux d'accumulation en carbone organique. Cette brusque modification des flux sédimentaires correspond à la mise en place d'un réseau trophique dans les eaux de surface du bassin de Cariaco suite à une augmentation substantielle des apports en éléments nutritifs. En effet, il s'enregistre à cette période une diminution relative de la quantité de carbonate biogène accumulé suite à une augmentation substantielle de la teneur en Corg accumulé. En parallèle, on remarque un changement de lithologie important, le sédiment qui précédemment était de couleur claire et bioturbé devient sombre et laminé (Figure III. 1). Cette période qui prend fin vers 12600 ans est également marquée par plusieurs perturbations du signal correspondant à une diminution simultanée de la production carbonatée et du taux d'accumulation de MO. Ces événements brefs peuvent avoir pour origine des épisodes climatiques froids et de courte durée tels que l'Interbølling Cold Period qui correspond à l'arrêt momentané de la circulation thermohaline à la suite du Melt Water Pulse 1A (Koç-Karpuz et Jansen, 1992). Au niveau du bassin de Cariaco ces événements climatiques se traduisent donc par une diminution de la production primaire dans les eaux de surface à l'origine d'une chute simultanée des taux d'accumulation des carbonates et du Corg. De la même manière que pour le taux d'accumulation du Corg cette période est marquée par un pic d'accumulation des carbonates à 14 ka cal. BP.

Par la suite, entre 12,6 et 11,5 ka cal. BP, c'est-à-dire pendant le Younger Dryas, le taux d'accumulation et la teneur en carbonates suivent toujours la même évolution. Une augmentation des deux paramètres indique qu'à cette période il y aurait eu une augmentation de la production en carbonates biogènes dans les eaux de surface du bassin. Cette observation est en accord avec l'enregistrement du taux d'accumulation du carbone organique qui indique une légère augmentation. Cependant, la diminution du rapport des flux carbone organique sur carbonate montre qu'*a priori* à

cette période il y a eu une modification de l'équilibre du réseau trophique, la place relative des organismes hétérotrophes est, en proportion toute gardée, plus importante (Figure III. 7). Cette augmentation du flux de carbonates correspond également au niveau sédimentaire à une zone où le sédiment bien que laminé est caractérisé par une couleur plus claire. Toutes ces modifications aussi bien quantitatives que qualitatives sont liées à l'intensification du fonctionnement de la cellule d'upwelling pendant le refroidissement du Younger Dryas. L'augmentation de la production primaire à cette période a eu pour conséquence de permettre la prolifération du zooplancton, essentiellement constitué de foraminifères planctoniques, permettant un stockage plus important de carbonates biogènes dans les sédiments.

La transition entre l'Holocène et le Pléistocène est marquée par un autre pic d'accumulation de carbonate et de Corg, avec des valeurs respectivement de 38 g CaCO₃/cm².ka et 6,5 g Corg/cm².ka, directement suivie par une chute des taux d'accumulation pendant une très courte période d'une centaine d'année. Cette brusque modification du taux d'accumulation, à la fin du Younger Dryas, est très probablement due à une légère diminution de l'intensité de la cellule d'upwelling en réponse à un événement climatique très rapide mais de forte amplitude tel que le Melt Water Pulse IB à la fin du Younger Dryas (Fairbanks, 1989 ; Peterson et al., 1991 ; 2000 ; Bard et al., 1996 ; Lin et al., 1997). Une telle supposition se fonde sur la diminution de l'abondance relative de *G. bulloides* par rapport à l'augmentation de l'abondance relative de *Neogloboquadrina dutertrei* vers 10 ka qui est interprétée comme une légère diminution de l'intensité de l'upwelling (Peterson et al., 1991). L'autre argument en faveur d'une telle hypothèse est basé sur l'observation d'une divergence des valeurs du δ¹⁸O de *G. bulloides* et *N. dutertrei*, à partir de 10 ka cal. BP, qui est interprétée comme étant un marqueur d'une diminution de l'advection verticale (Lin et al., 1997).

En revanche, l'enregistrement de l'Holocène est caractérisé par un certain mimétisme entre la teneur et le taux d'accumulation en carbonates (Figure III. 7). L'enregistrement sédimentaire de la teneur en carbonates, à cette période, est caractérisé par une série de fluctuations plus ou moins anarchiques. Si on fait une observation de frottis de sédiments sur cette période, on ne distingue pas d'évolution particulière des différents constituants biogènes permettant d'expliquer cette distribution. En revanche, une comparaison entre les données et la lithologie nous permet de mettre en évidence que tout l'Holocène est caractérisé par des dépôts sombres et très finement laminés (Figure III. 1), avec une alternance de lamines sombres riches en matériel terrigène et des lamines plus claires riches en contenu biogène (Sigurdsson et al., 1997). Ainsi, ces variations d'apparence anarchiques sont probablement des artefacts dus au choix du pas d'échantillonnage (un échantillon tous les 5 cm) qui ne respecte pas cette lamination annuelle des sédiments. Cependant, lorsque l'on observe les variations du taux d'accumulation, ce dernier, est également caractérisé par un ensemble de variations similaires à celles observées sur l'enregistrement stratigraphique de la teneur en carbonates (Figure III. 7). Ces variations semblent indiquer qu'au cours de l'Holocène la cellule d'upwelling a subi certains bouleversements climatiques, sans que ces derniers soient suffisamment importants pour qu'ils soient

susceptibles d'en modifier durablement le fonctionnement. En effet, certaines études ont montré que l'enregistrement climatique du bassin de Cariaco montre une certaine variabilité du climat qui a pu avoir une incidence sur l'intensité des alizés et *a fortiori* sur la cellule d'upwelling, e.g. les oscillations climatiques de type ENSO (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997 ; Black et al., 1999).

Une comparaison entre les taux d'accumulation de carbone organique et des carbonates biogènes semble indiquer que les deux paramètres sont indépendants (Figure III. 7). Cette observation est confirmée par le rapport des flux Corg/CaCO₃ (Figure III. 7) dont la distribution est très similaire à l'enregistrement de la teneur en carbone organique dans les sédiments. Sur la période comprise entre 16,1 et 15 ka cal. BP le rapport très faible (environ 0,03) confirme que, bien qu'il y ait un développement limité de phyto- et de zooplancton à l'origine de la production de carbonates biogènes, l'isolement du bassin ne permettait pas la mise en place d'un réseau trophique suffisant dans les eaux de surface pour qu'il y ait eu une production suffisante de matière organique qui puisse se préserver et s'accumuler dans les sédiments. De la même manière, au cours du Younger Dryas entre 12,6 et 11,5 ka cal. BP, la production carbonatée de surface semble avoir connu une explosion en relation avec l'augmentation du régime des vents, ce qui se traduit par une forte augmentation du taux d'accumulation de carbonates, le Corg sur la même période continue de s'accumuler dans les sédiments. Cependant, le rapport des deux montre une diminution de la quantité de Corg accumulé probablement suite à une consommation accrue de la MO par les organismes hétérotrophes : foraminifères planctoniques, bactéries aérobies et anaérobies. Ces observations semblent indiquer que les organismes responsables de la production organique sont indépendants de ceux à l'origine de la production carbonatée.

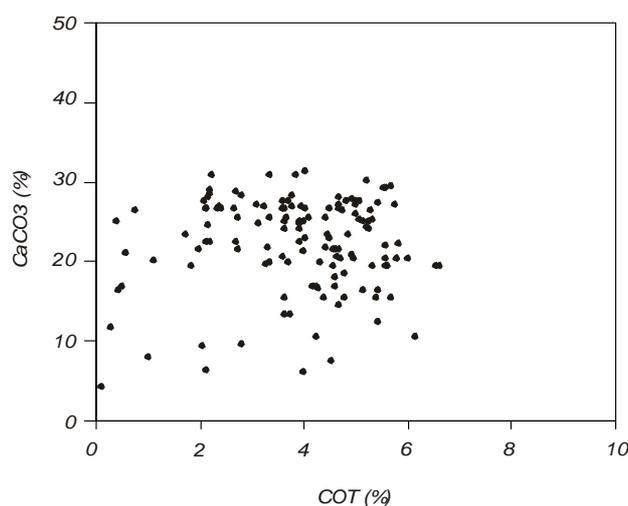
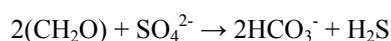


Figure III. 10 : Variations des teneurs en CaCO₃ en fonction du COT.

Cette hypothèse est confirmée par un manque de corrélation visible entre les teneurs en carbonates et celles en carbone organique (Figure III. 10), ce qui renforce l'idée qui n'y a aucun lien entre organismes à l'origine de la production carbonatée dans les eaux de surface du bassin de Cariaco et les organismes responsables de la production du carbone organique préservé dans le sédiment.

III.2.2.2. Teneurs en soufre total

Dans le cas qui nous concerne, carbone et soufre sont liés par des réactions bactériennes de sulfato-réduction anaérobie qui sont à l'origine de la reminéralisation de la MO. En effet, la réaction d'oxydation de la MO par réduction des sulfates en sulfures d'hydrogène (H₂S) par les bactéries sulfato-réductrices est le processus dominant de dégradation de la MO en domaine océanique (Equation III. 1). Par la suite, cet H₂S peut évoluer suivant plusieurs possibilités : soit réagir avec du fer réactif pour former de la pyrite ou bien, si les conditions le permettent, avec de la MO pour former des composés organo-soufrés (§ I. I.3.2.3.) ou encore être ré-oxydé. La quantité de soufre présent dans les sédiments est donc un indicateur du degré d'altération de la MO (Berner et Raiswell, 1983 ; Raiswell et Berner, 1985).



Equation III. 1 : Réaction de sulfato-réduction par les bactéries anaérobies.

Le long de la carotte 165 1002C 1H la teneur en soufre total est globalement élevée, avec des valeurs qui varient de 1,1 à 6,4 % (Figure III. 7). La base de la carotte, située dans la « grey clay layer », est caractérisée par des teneurs remarquablement élevées en soufre, variant autour d'une moyenne de 2,5 %, bien que le dépôt se soit fait sous des conditions d'oxygénation permettant le développement d'une faune benthique (épi- et endo-biontes). Après observation sur frottis des différents constituants du sédiment, il a été mis en évidence que la forte teneur en soufre est due à un enrichissement de ce niveau en pyrite. Des observations en microscopie photonique et électronique à transmission et à balayage permettent d'affirmer que la pyrite est essentiellement framboïdale et de grande taille (>10 µm) (Planche IV. 1 et 2). Il est généralement considéré que les framboïdes de grande taille sont caractéristiques de la pyrite dite diagénétique, i.e. une forme de pyrite qui cristallise dans le sédiment, après enfouissement, avec une vitesse de croissance relativement lente, sous des conditions dysoxiques prolongées, ce qui explique la taille importante des framboïdes (Wilkin et al., 1996).

Dans le bassin de Cariaco les sédiments oxiques sous-jacents de la « grey clay layer », également bioturbés et pauvres en MO, sont caractérisés par une faible quantité de pyrite. L'absence de Corg disponible en quantité suffisante est un facteur limitant pour la formation de la pyrite comme en témoigne la présence de fer oxydé sous forme de pigments bruns-rouges dans les sédiments (Sigurdsson et al., 1997). Ainsi, les sulfures nécessaires à la nucléation et à la croissance de ces framboïdes observés dans la « grey clay layer » ne peuvent provenir que des niveaux sus-jacent euxiniques et de la colonne d'eau. En effet, lorsque l'on a une juxtaposition abrupte de sédiments avec des propriétés chimiques très différentes, comme c'est cas ici pour à la transition oxique-anoxique, il peut y avoir migration des sulfures excédentaires des niveaux sus-jacents vers les niveaux inférieurs. En effet, la limitation en fer disponible est relativement fréquente dans les environnements euxiniques (Raiswell et Berner, 1985 ; Lyons et Berner, 1992 ; Canfield et al., 1998 ; Lyons , 1997 ; Raiswell et

Canfield, 1998 ; Suits et Arthur, 2001). Cette dernière peut être à l'origine d'une diffusion de l'excédent d' HS^- de la colonne d'eaux et des niveaux riches en Corg vers les niveaux oxiques où il a eu préservation du fer en raison de la faible teneur en Corg. Ces sulfures peuvent alors réagir avec le fer présent pour former de la pyrite en sur-impression dans des dépôts sédimentaires pauvres en Corg. La transition entre la « gray clay layer » et le niveau sédimentaire brun-rouge sous-jacent marque la limite de diffusion de ces sulfures. En ce sens, si on observe l'évolution du rapport isotopique du ^{34}S le long de la carotte, on remarque que le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures dissous dans les eaux de fond et dans la zone anoxique (environ -30 ‰) est sensiblement le même que dans le sommet de la « grey clay layer » (Lyons et al., 2003). Une telle distribution semble bien confirmer que les sulfures à l'origine de la pyrite dans la « gray clay layer » proviennent bien des niveaux sus-jacents.

Dans la période comprise entre 14 et 10,5 ka cal. BP, les conditions de sédimentation se sont modifiées : les sédiments sont à présent laminés, sombres, enrichis en MO et sans traces de bioturbation et donc caractéristiques d'un dépôt sous des conditions anoxiques. Pendant cette période, on peut constater que l'évolution de la teneur en soufre est bien corrélée à celle du carbone organique (Figure III. 7). La pyrite observée en microscopie électronique se présente essentiellement sous forme de cristaux isolés de petite taille et de framboïdes de taille bien plus restreinte (<10 μm) (Planche IV. 1 et 2). Il semble donc que pour cette période la pyrite est essentiellement syngénétique, cette dernière se forme plus rapidement que la pyrite diagénétique à l'interface oxique-anoxique (Wilkin et al., 1996). Cependant, cette pyrite peut également être diagénétique. Il est possible de discriminer le rapport isotopique des deux formes de pyrite, la pyrite d'origine syngénétique étant caractérisée par un rapport isotopique plus léger que la pyrite d'origine diagénétique. Les travaux de Werne et al. (2003), sur la carotte ODP 1651002B, ont montré qu'entre 4 et 6 mbsf de profondeur, i.e. la fin du Pléistocène, la pyrite est à 75 % d'origine diagénétique. Dans la suite de l'enregistrement sédimentaire, i.e. pendant l'Holocène, la pyrite présente les mêmes caractères morphologiques que pendant le Bølling-Allerød. En revanche, à l'Holocène les proportions entre pyrite syngénétique et diagénétiques sont modifiées, la pyrite syngénétique devient prépondérante, avec des proportions comprises entre 50 et 100 % (Werne et al., 2003). Cependant, les fluctuations de la teneur en soufre total ne sont corrélées ni avec le Corg ni avec les carbonates et aucune explication ne permet d'interpréter les variations observées. Dans cette partie de la série, comprise entre 14 ka cal. BP et l'actuel, au vu des conditions de sédimentation, la teneur en soufre enregistrée dans le sédiment ne peut être attribuée uniquement à la pyrite ; une autre source est à envisager. Une contribution accrue de matière organique soufrée, préservée par sulfuration naturelle, dans le sédiment peut être envisagée dans ces niveaux déposés dans un environnement anoxique caractérisé par une sulfato-réduction importante. En effet, la colonne d'eau du bassin de Cariaco est actuellement caractérisée par une microflore bactérienne sulfato-réductrice très importante dès 300 m de profondeur (Bensoussan et al., 1975) responsable de la forte concentration en H_2S de la colonne d'eau qui atteint 70 mg.l^{-1} dans les eaux les plus profondes (Wakeham et Ertel, 1989). La forte teneur en soufre le long de la colonne de sédiments déposée sous des conditions anoxiques peut être également considérée comme étant le reflet de l'activité de

dégradation de la matière organique par les bactéries sulfato-réductrices. Le problème de savoir si le soufre contenu dans le sédiment est lié à de la matière organique préservée par le processus de sulfuration naturelle ou bien s'il n'est que le reflet de l' H_2S produit par la dégradation de la matière organique sera débattu plus longuement dans le chapitre suivant.

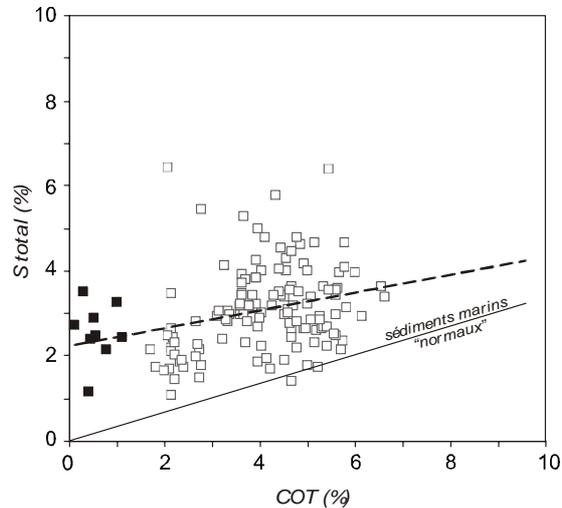


Figure III. 11 : Corrélation entre le COT mesuré par pyrolyse Rock-Eval et le soufre total (S_{tot}) mesuré avec l'analyseur élémentaire LECO CS, tous deux exprimés en pourcentage pondéraux. ■ sédiments oxiques, □ sédiments anoxiques. Droite des sédiments marins 'normaux' d'après Berner et Raiswell (1983).

Sur le diagramme S_{tot} versus COT (Figure III. 11), on observe que les échantillons prélevés dans le bassin de Cariaco se situent tous au-dessus de la droite des sédiments marins 'normaux' définie par Berner et Raiswell en 1983 correspondant à la droite des sédiments marins récents oxygénés passant par l'origine et caractérisé par un rapport des pourcentages pondéraux S_{tot}/C de 0,36 (Berner et Raiswell, 1983). Les échantillons de Cariaco sont, quant à eux, caractérisés par une valeur moyenne du rapport des pourcentages pondéraux S_{tot}/C de 0,30 avec une ordonnée à l'origine positive. Berner et Raiswell (1983) interprètent un rapport atomique inférieur à celui des sédiments marins normaux comme un environnement de dépôt oxygéné ou bien dysoxique avec un renouvellement de l'oxygène dissous dans les sédiments par la bioturbation. Une telle configuration ne peut être envisagée dans le bassin de Cariaco où les conditions de sédimentation sont anoxiques dans la colonne depuis 12600 ans et dans le sédiment, avec une lamination très fine et aucune trace de bioturbation, depuis environ 15000 ans. On ne peut donc, sous de telles conditions, envisager une ré-oxygénation du milieu par la bioturbation. En revanche, la base de la carotte déposée sous des conditions oxiques peut répondre à ces conditions. A l'exception près que pour ce niveau le rapport des pourcentages pondéraux S_{tot}/C est égal à 2,73, c'est-à-dire qu'il montre un enrichissement en soufre anormal par rapport à ces conditions de sédimentation. Cette observation va bien dans le sens d'un enrichissement postérieur en sulfures du dépôt par migration à partir des niveaux sus-jacents (Lyons et al., 2003). Le déficit en H_2S observé pour la partie supérieure de la courbe peut être en partie expliqué par le fragile équilibre qui lie les colonies bactériennes entre elles. En effet, dès le fond du bassin et dans les premiers centimètres de sédiment, vit en association avec la microflore sulfato-réductrice une microflore sub-aérobie, comme les bactéries dénitrifiantes encore abondantes dans ces niveaux. Cette microflore parvient à survivre

dans un milieu particulièrement toxique, du fait de la forte production et accumulation d'H₂S, grâce à une population mixte où l'on retrouve des germes bactériens sulfo-oxydants voisins des thiobacilles. Ces germes ont pour rôle d'oxyder l'H₂S en le régénérant en sulfate limitant ainsi la toxicité du milieu (Tuttle et Jannasch, 1972 ; Bensoussan et al 1975).

Enfin, l'ordonnée à l'origine positive de la droite de corrélation (Figure III. 11) est interprétée comme une marque d'euxinisme du milieu de dépôt (Bernier et Raiswell, 1983). Cette observation va bien dans le sens des conditions de sédimentation connues depuis environ 15000 ans dans le bassin de Cariaco.

III.3. Implications paléoclimatologiques

III.3.1. Les oscillations climatiques rapides de la fin du Pléistocène

La dernière transition glaciaire-interglaciaire, qui s'étend approximativement de 18 à 11,5 ka cal. BP, ne s'est pas faite de manière unidirectionnelle (Ruddiman et Duplessy 1985). En effet, le réchauffement est ponctué par des changements brefs et intenses du climat qui se traduisent par un retour à des conditions climatiques plus froides marquant une pause plus ou moins longue dans le retrait de la calotte glaciaire.

Chronozones	âge radiocarbone (ans BP)	Björck et al. (1998)	âge calendaire (GRIP ans BP)	Cariaco (âge cal. BP)
Préboréal	10000-9000	Holocène	11500-	11500-11000
Younger Dryas	11000-10000	GS-1	12650-	12600-11500
Allerød	11800-11000	GI-1a	12900-	-
		GI-1b (IACP)	13150-	13100
		GI-1c	13900-	14000 (IBCP)
Older Dryas	12000-11800	GI-1d	14050-	14300
Bølling	13000-12000	GI-1e	14700-	14500-
Oldest Dryas	>13000	GS-2a	16900-	>14500

Tableau III. 2 : Ages des événements climatiques de la dernière phase de déglaciation au niveau de l'Atlantique Nord confrontés au modèle d'âges de Cariaco (d'après Mangerud et al., 1974, Wohlfarth, 1996, Björck et al., 1998 dans Yu et Wright Jr., 2001). GS : Greenland Stadial ; GI : Greenland Interstadial ; IACP : InterAllerød Cold Period ; IBCP : InterBølling Cold Period.

Il y a approximativement 20 ka cal. BP, l'extension de la calotte est à son maximum, le front polaire s'étend alors jusqu'à des latitudes très méridionales (Figure III. 12 et 13). Dans l'Atlantique Nord, entre les latitudes 45 et 50° N, l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$ sur *Neogloboquadrina pachyderma*, l'espèce dominante, traduit des températures de surface très basses associées à une salinité importante, probablement, parce que les icebergs ainsi que les apports d'eau douce, provenant de la fonte des glaciers, sont relativement faibles dans l'Atlantique Nord à cette période (Ruddiman et Mc Intyre, 1981).

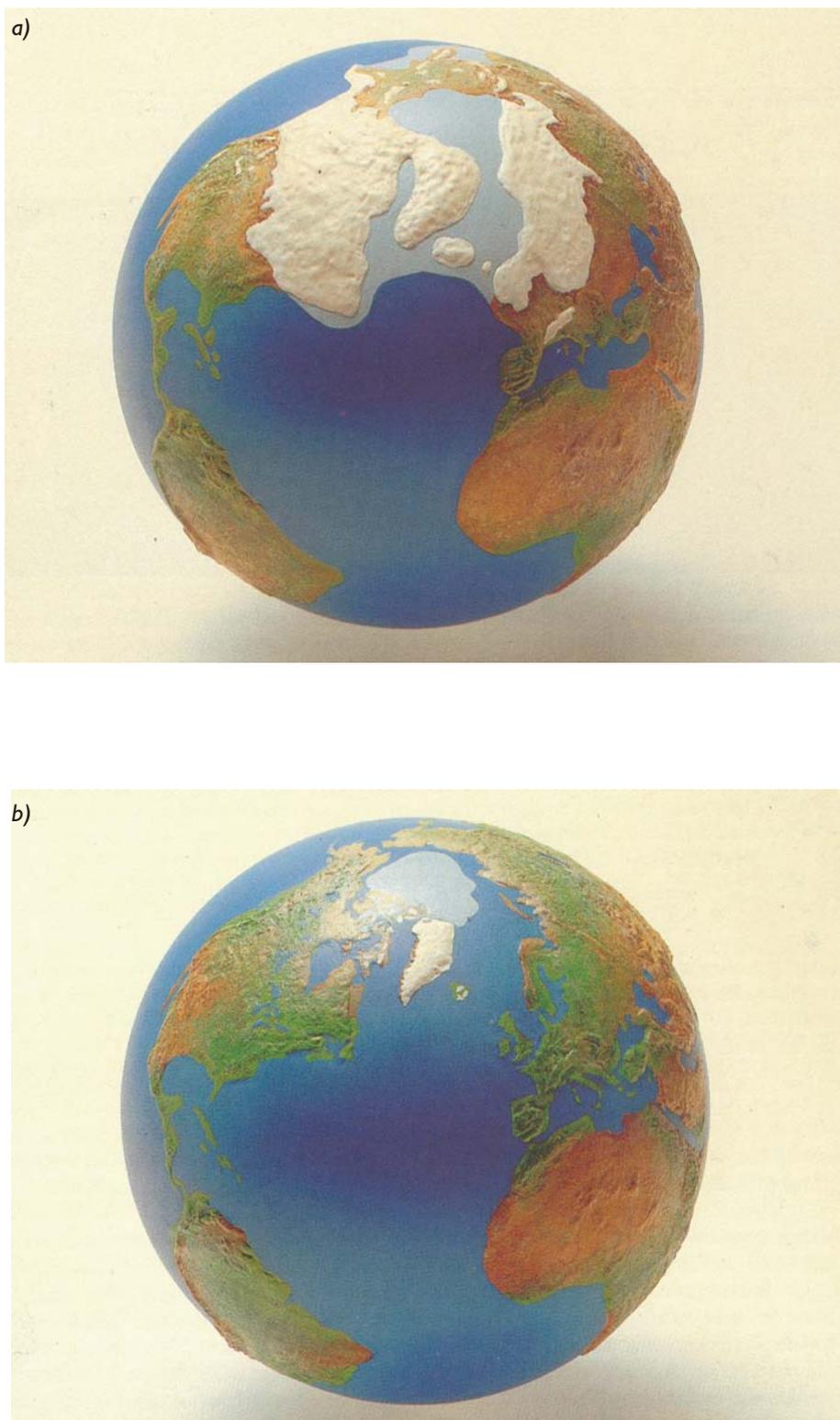


Figure III. 12 : (a) Reconstitution de l'étendue maximale de la calotte glaciaire de la Laurentide et de la Fennoscandie il y a 20000 ans. (b) Configuration actuelle de la calotte glaciaire de l'Hémisphère Nord. D'après Joussaume (1993).

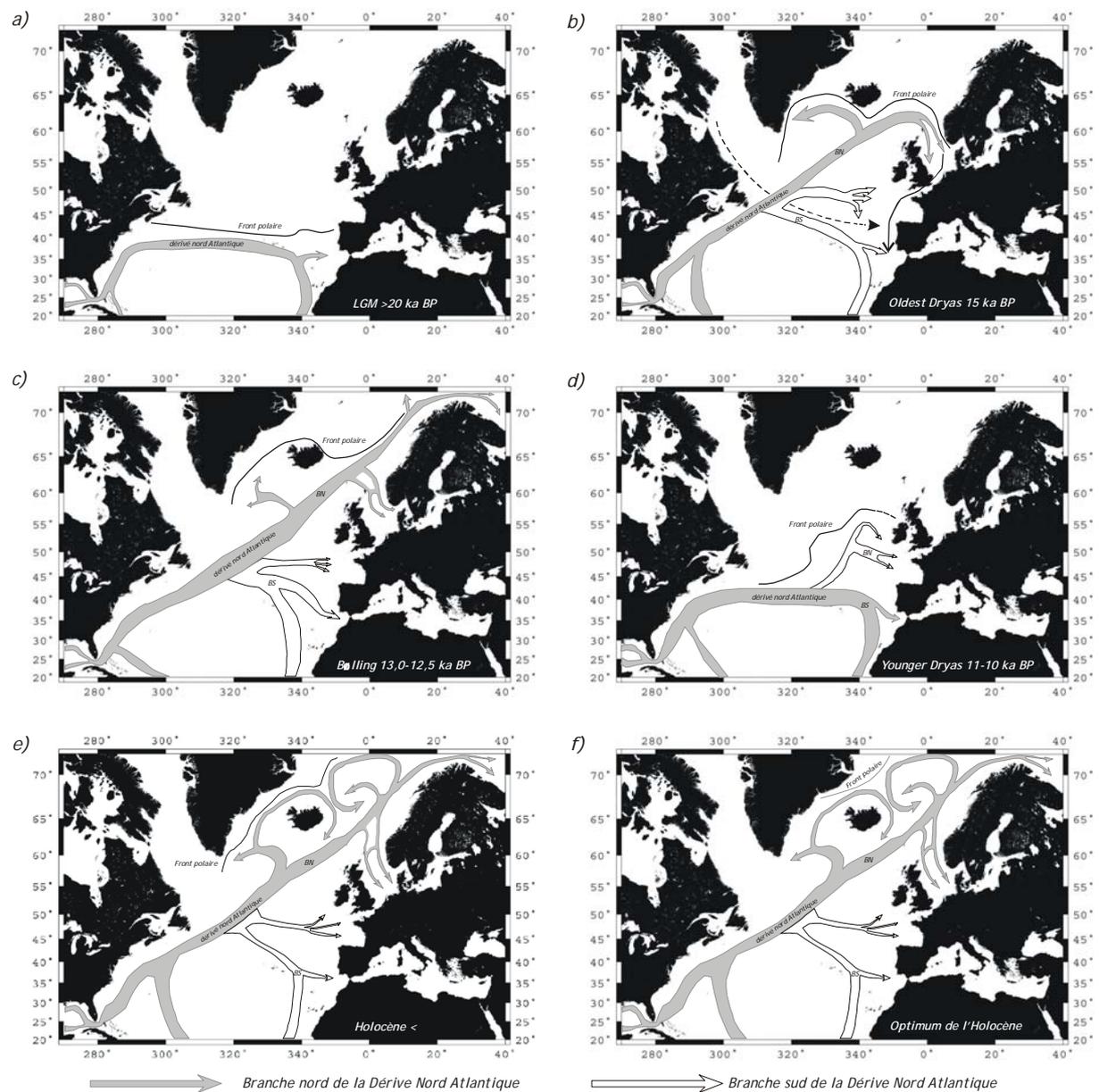


Figure III. 13 : Migration de la dérive nord atlantique et du front polaire au cours différents événements climatiques de la dernière phase de déglaciation d'après Mörner (1996). (a) A 20 ka BP au dernier maximum glaciaire, la dérive nord atlantique est restreinte à sa branche sud au large de la péninsule ibérique. (b) Pendant la phase de déglaciation vers 15 ka BP. (c) Pendant le Bolling entre 13 et 12,5 ka BP la dérive nord atlantique pénètre jusque dans la mer de Barents. (d) Au moment du Younger Dryas entre 11 et 10 ka BP les conditions climatiques retournent vers des conditions plus froides. Le front polaire migre au sud jusqu'à la même position que pendant le dernier maximum glaciaire. (e) A l'Holocène inférieur la dérive nord atlantique de nouveau connaît une extension importante vers le nord. (f) A l'optimum de l'Holocène l'extension de la dérive nord atlantique est à son maximum les côtes sud du Groenland étaient libérées des glaces.

A partir de 18 ka cal. BP, la calotte polaire commence à se disloquer, en réponse à une forte augmentation de l'insolation sur les hautes latitudes de l'Hémisphère Nord. Dans un premier temps, les eaux de fonte de la calotte polaire Laurentide s'accumulent dans le lac Agassiz. Ces dernières sont par la suite drainées par le bassin versant du Mississippi avant d'être évacuées directement dans le Golfe du Mexique (Figure III. 13a) (Broecker et al., 1989). Lorsque la fonte de la calotte glaciaire est

suffisante, le retrait vers le nord des glaces s'accompagne d'une remontée du socle nord américain, par rebond isostatique, permettant ainsi un écoulement des eaux de fonte par le bassin versant du Saint Laurent. Ce réchauffement climatique s'accompagne également d'un retrait du front polaire vers des latitudes plus boréales (Figure III. 13b), illustré par un déplacement vers le nord des espèces polaires *N. pachyderma* et *G. ruber* en concomitance avec l'apparition d'une faune et d'une flore plus diversifiées caractéristiques d'un réchauffement des températures de surface. A la même période, on commence à enregistrer la pénétration de masses d'eaux plus chaudes provenant de l'Atlantique Nord dans la mer de Norvège permettant la reprise totale de la circulation thermohaline telle que nous la connaissons actuellement (Lehman et Kegwin, 1992). A ces latitudes élevées, les eaux sont fortement refroidies et ont tendance à augmenter en salinité, notamment par la production de glace de mer. Dans la mer de Norvège et plus globalement dans les régions polaires, les eaux sont froides et salées. Elles ont donc tendance à plonger par gravité et à se répandre dans les fonds océaniques, alimentant ainsi la circulation thermohaline.

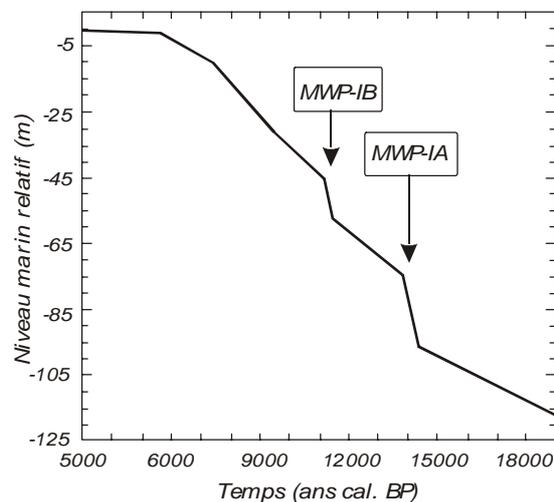


Figure III. 14 : Reconstitution de l'histoire du niveau marin au cours de la dernière déglaciation, d'après Bard et al. (1996).

Ainsi, en réponse au réchauffement climatique la calotte glaciaire fond et, on enregistre sur les premiers milliers d'années une remontée de 20 m du niveau marin (Figure III. 14). Elle est suivie par une augmentation très brusque du niveau marin d'environ 24 m en moins de mille ans correspondant au Melt Water Pulse 1A (MWP 1A) (Figure III. 14) (Fairbanks, 1989 ; Bard et al., 1996). En réaction à cette décharge importante d'eau douce dans la zone de formation du Gulf Stream, qui propage des eaux de faible salinité jusque dans la mer de Norvège, on a un brusque ralentissement, voire un arrêt momentané, de la formation d'eaux profondes. Ceci est à l'origine d'un refroidissement des conditions climatiques pendant l'InterBølling Cold Period (IBCP) (Tableau III. 2) (Koç-Karpuz et Jansen, 1992). De la même manière, le Bølling-Allerød (B/A) est interrompu par deux autres périodes de refroidissement, l'Older Dryas (OD2) (Tableau III. 2) et l'InterAllerød Cold Period (IACP) (Tableau III. 2) (Lehman et Keigwin, 1992), qui correspondent également à un ralentissement ou à un arrêt momentané de la formation d'eau profonde au niveau des régions polaires.

A la fin de l'Allerød, on note une réapparition de *N. pachyderma* à des latitudes plus méridionales en réponse à déplacement du front polaire vers le sud, juste au début du Younger Dryas (YD) (Figure III. 13d), qui traduit une forte diminution de la pénétration d'eau atlantique dans la mer de Norvège. Cet épisode froid, qui a une durée d'environ 1000 ans (Tableau III. 2), est caractérisé par un retour relativement rapide à des conditions normales, i.e. en moins de 100 ans. L'origine du YD est due à un changement provisoire de drainage des eaux de fonte de la calotte laurentide accumulées dans le lac Agassiz du bassin versant du Mississippi vers le Golfe du Saint Laurent en relation avec un retrait suffisant des glaciers pour permettre une ouverture sur l'Atlantique Nord (Broecker et al., 1989) (Figure III. 13d). Cette modification brutale de la salinité des eaux de surface est à l'origine d'une forte diminution de formation d'eau profonde pendant tout le YD, sans qu'il y ait pour autant un arrêt de fonctionnement de la circulation thermohaline. Certains auteurs suggèrent dans ce sens qu'il ne semble pas que la ventilation des eaux profondes à cette période soit significativement différente de ce qu'elle est actuellement (Goslar et al., 2000). L'avancée des glaciers pendant cet intervalle froid du YD modifie la configuration du drainage des eaux de fonte vers le bassin versant du Mississippi (Broecker et al., 1989) (Figure III. 13e). Ceci est accompagné d'une reprise provisoire de la circulation thermohaline, pendant quelques centaines d'années, avant d'être brutalement interrompue pendant le Préboréal (PB) (Tableau III. 2) suite au MWP 1B qui correspond à la dernière remontée majeure du niveau marin d'environ 28 m (Figure III. 14) (Fairbanks, 1989 ; Lehman et Keigwin, 1992 ; Bard et al. 1996). Par la suite, le réchauffement climatique se poursuit tout au long de l'Holocène, avec une courte interruption à 8,2 ka cal. BP, jusqu'à l'optimum climatique de l'Holocène qui correspond au maximum de la transgression à 6 ka cal. BP.

III.3.2. Enregistrement au sein du Bassin de Cariaco

III.3.2.2. Dernière transition glaciaire-interglaciaire

Bølling-Allerød

Au cours du dernier maximum glaciaire, bien que le système d'upwelling de la côte nord vénézuélienne soit toujours actif, son activité ne s'est pas enregistrée dans les eaux de surface du bassin de Cariaco. Le niveau marin, inférieur de 121 m par rapport à l'Actuel (Fairbanks, 1989), isole le bassin de la mer ouverte et limite donc les apports en nutriments nécessaires au développement du réseau trophique dans les eaux de surface (Lin et al., 1997 ; Peterson et al., 1991 ; 2000). Ces conditions océanologiques se traduisent au niveau sédimentaire par des sédiments très bioturbés, et pauvre en MO, le taux d'accumulation moyen sur cette tranche temporelle est de 0,27 gCorg/cm².ka (Figure III. 7). Les carbonates préservés à cette période sont essentiellement biogènes et sont composés d'un assemblage monospécifique de *G. ruber* (Figure III. 15a), caractéristique d'une faible productivité (Peterson et al., 1991 ; Lin et al., 1997), associée à quelques coccolithes.

A partir de 18 ka cal. BP et jusqu'au début du Bølling/Allerød (Tableau III. 2), le réchauffement climatique qui a provoqué la dislocation de la calotte polaire est à l'origine d'une remontée du niveau marin d'environ 20 m (Figure III. 14) (Fairbanks, 1989). Cette augmentation du niveau marin est à l'origine de l'instauration d'une communication entre la mer des Caraïbes et le bassin de Cariaco. Cette dernière engendre un apport plus important en éléments nutritifs qui est à l'origine de la mise en place d'un pompage d'Ekman efficace. Cette pénétration d'eau riche en éléments nutritifs se traduit par une augmentation progressive du taux d'accumulation de MO, entre 15 et 14,7 ka cal. BP (Figure III. 7), en réponse à une production primaire plus importante dans les eaux de surface. Cette intensification de la productivité des eaux de surface est également illustrée par l'apparition de *G. bulloides* au détriment de *G. ruber* (Figure III. 15a) (Peterson et al., 1991) et par une augmentation du taux d'accumulation du Cd (Piper et Dean, 2002), qui est un indicateur de la forte paléoprodutivité du bassin à cette période.

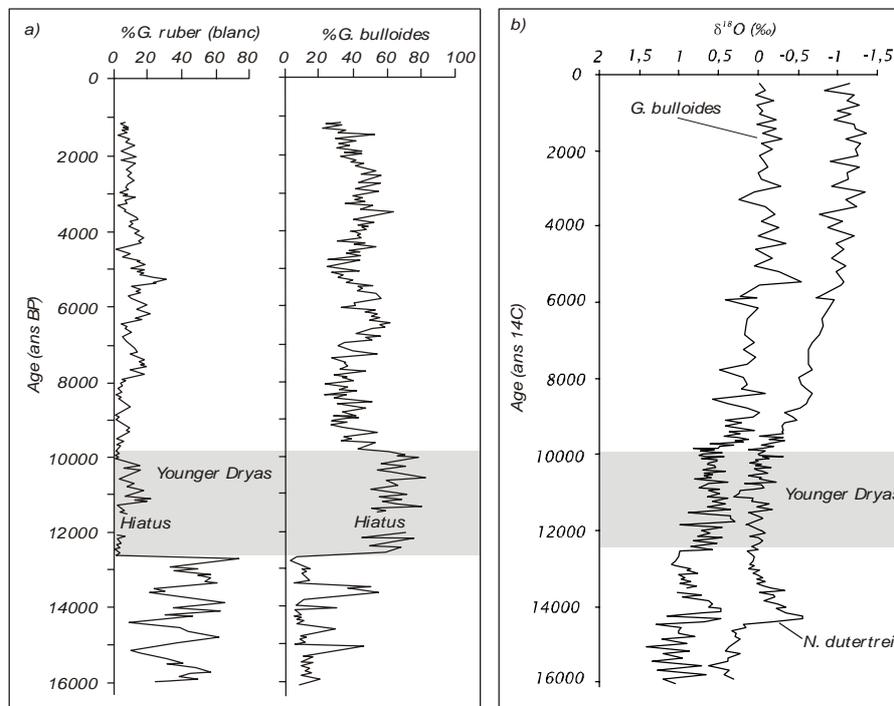


Figure III. 15 : (a) Distribution des espèces *G. bulloides* et *G. ruber* (blanc) dans le bassin de Cariaco depuis 17000 ans d'après Peterson et al., (1991). (b) Comparaison entre le $\delta^{18}O$ de *N. dutertrei* et *G. bulloides* d'après Lin et al., (1997).

Une augmentation brutale des apports en MO vers le fond du bassin est à l'origine d'une activité bactérienne accrue dans les sédiments. Cette dernière est à l'origine d'une forte consommation de l'oxygène dissous, pour les processus de dégradation de la MO, dans un bassin où le renouvellement des eaux de fond se fait très lentement. Toutes ces modifications se traduisent au niveau sédimentaire par un passage sans transition entre des sédiments de couleur claire et bioturbés et aux sédiments sombres et laminés accompagné d'une disparition brutale de la faune benthique. On peut supposer que ces modifications sont liées à un déplacement du front oxique vers l'interface eau-sédiment, il est même possible d'envisager que les premiers centimètres d'eau en contact avec

l'interface soient dysoxiques. Cette hypothèse est en accord avec la rapide disparition de la faune benthique en réponse au manque d'oxygène dans le milieu, ainsi qu'à l'augmentation du taux d'accumulation du molybdène qui peut correspondre à une injection d'H₂S dans les eaux de fond du bassin (Piper et Dean, 2002). La forte concentration de pyrite framboïdale de grande taille dans les derniers niveaux oxiques est également un bon indicateur de la remontée du front oxique à l'interface eau-sédiment. En effet, la formation de pyrite diagénétique nécessite une migration des sulfures, produits par l'activité des bactéries sulfato-réductrices, dans le cas présent, des niveaux anoxiques sus-jacents vers les dépôts oxiques riches en fer réactif et en soufre zéro-valent nécessaires à la formation de la pyrite (Wilkin et al., 1996 ; Lyons et al., 2003).

Ces conditions de sédimentation sont momentanément interrompues au début de l'IBCP (Koç-Karpuz et Jansen, 1992) vers 14,2 ka cal. BP (Figure III. 7). Cet événement se corrèle parfaitement avec le MWP 1A (Fairbanks, 1989 ; Bard et al., 1996) qui correspond à une décharge brutale d'eau douce, provenant de la débâcle de la calotte laurentide, directement dans le Golfe du Mexique, à l'origine d'une remontée du niveau marin de 24 m en moins de mille ans. Cette décharge d'eau douce dans la zone de formation du Gulf Stream a pour conséquence un arrêt momentané de la circulation thermohaline pendant plusieurs décennies. Ce brusque retour à des conditions climatiques plus froides est à l'origine d'une diminution de la productivité des eaux de surface. La répercussion directe au niveau du bassin de Cariaco est une forte augmentation du taux d'accumulation préservé de MO, qui enregistre une valeur record de 8 gCorg/cm².ka, ainsi que des carbonates biogènes (13 g CaCO₃/cm².ka). De la même manière, les taux d'accumulation de MO et de carbonates biogènes préservés dans l'enregistrement sédimentaire du bassin de Cariaco sont perturbés au cours des deux autres événements climatiques froids du B/A, l'OD2 et l'IACP (Lehman et Keigwin, 1992) (Tableau III. 2 ; Figure III. 7).

Younger Dryas

Au cours du Younger Dryas, un refroidissement intense des eaux de surface de l'Atlantique Nord a eu également pour conséquence de refroidir les masses d'air, ce qui a engendré un déséquilibre thermique entre l'Hémisphère Nord et l'Hémisphère Sud. Les masses d'air froid qui descendent renforcent les alizés et sont à l'origine d'une migration de l'ITCZ vers le sud. Cette période est donc caractérisée par un fonctionnement à plein régime des cellules d'upwellings le long de la côte nord vénézuélienne et donc *a fortiori* dans les eaux de surface du bassin de Cariaco. Les mesures du δ¹⁸O sur *N. dutertrei* et *G. bulloides* attestent de l'existence d'une advection verticale plus importante à cette période (Figure III. 15b) (Lin et al., 1997). Ainsi, un renforcement de l'intensité de la cellule d'upwelling est à l'origine d'une intensification de la productivité primaire dans les eaux de surface. Cette dernière est à l'origine d'une exportation plus importante de MO de la zone photique vers le fond du bassin, comme le montre le taux d'accumulation du Corg qui est caractérisé par une légère augmentation sur cette période. L'augmentation du flux de Corg exporté vers le fond du bassin est à l'origine d'une consommation accrue par les organismes hétérotrophes comme le montre également

l'augmentation du taux d'accumulation des carbonates biogènes sur la même période. Un apport plus important de matière organique dans la tranche d'eau a engendré une augmentation de la consommation d'oxygène dissous dans la colonne d'eau lors des processus de dégradation de la MO. A tel point que l'oxygène dissous est consommé plus vite qu'il n'est renouvelé dans la tranche d'eau et permet ainsi le développement de conditions anoxiques en quelques décennies. Cet accroissement de la production primaire s'illustre également par une très forte abondance de *G. bulloides* (Figure III. 15a) (Peterson et al., 1991) et par une augmentation substantielle du taux d'accumulation du Cd pendant le YD (Pipper et Dean, 2002).

III.3.2.3. L'Holocène

La transition entre le Pléistocène et l'Holocène, à 11,5 ka cal. BP, est marquée par deux événements climatiques d'amplitude très différente. Le premier correspond à une très forte diminution des taux d'accumulation des carbonates biogènes et de la MO, en réponse à une forte diminution de l'intensité de fonctionnement de la cellule d'upwelling à la fin du YD. Le remplacement des diatomées par les coccolithophoridés (Werne et al., 2000a) à la même période est un très bon indicateur de la forte diminution de production primaire dans les eaux de surface du bassin. Le deuxième événement est, quant à lui, très bref et correspond à une très forte augmentation du taux d'accumulation de la MO et des carbonates biogènes à la fin du YD. Cet événement marque un retour à un climat plus froid au moment du MWP 1B (Figure III. 14) (Bard et al., 1996). Cet événement climatique perturbe peu de temps le signal qui revient à la normale très rapidement en une petite centaine d'années. Par la suite, l'Holocène est marqué par des fluctuations très légères des taux d'accumulation du Corg et des carbonates, ces derniers doivent correspondre à des variations d'intensité de la cellule d'upwelling en réponse à des modifications des courants atmosphériques, e.g. les oscillations de type ENSO. Cependant, les modifications que de telles variations engendrent ont une incidence moindre sur le fonctionnement de la cellule d'upwelling que les modifications enregistrées à la transition Pléistocène-Holocène (Figure III. 7). D'après l'enregistrement des flux de Corg et CaCO₃, il ne semble pas que l'événement froid à 8,2 ka cal. BP ait perturbé la production primaire dans les eaux de surface du bassin de Cariaco. De la même manière, il ne semble pas que le maximum transgressif de l'Holocène, entre 7000 et 6000 ans BP, qui correspond à une période globalement plus chaude, ainsi que le Petit Age Glaciaire, qui correspond à un dernier retour à des conditions climatiques froides, entre 1450 et 1850 après JC, aient perturbé de manière perceptible le stockage de MO dans les sédiments du bassin de Cariaco. Cependant, notre pas d'échantillonnage n'est *a priori* pas adapté à une étude à aussi haute résolution.

III.4. Conclusions

Depuis une dizaine d'années un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à l'observation des variations de la paléoproduktivité et aux facteurs contrôlant l'accumulation du Corg, en réponse aux oscillations climatiques des grands cycles glaciaires-interglaciaires. Les zones d'upwelling sont connues pour être des écosystèmes particuliers sensibles aux variations climatiques. Ce sont donc des environnements propices à l'étude de l'impact des oscillations climatiques locales et/ou globales sur la paléoproduktivité à différentes échelles de temps. De ces études, il ressort que (1) l'enregistrement du taux d'accumulation du Corg dans des environnements d'upwelling, sur des périodes de temps relativement longues, montre une cyclicité qui mime les grands cycles glaciaire-interglaciaire, et, (2) la paléo-productivité est grandement influencée par les variations des courants atmosphériques en réponse aux changements climatiques engendrés par la modification de la circulation thermohaline (Martinez et al., 1999 ; Sicre et al., 2001 ; Agnihorti et al., 2003). Plus récemment, ce type d'observation a également été fait sur des environnements sensibles aux variations du climat et propices à une accumulation de la matière organique, e.g. la Mer d'Alboran. En effet, Baudin et al. (Soumis) ont récemment montré que l'enregistrement des taux d'accumulation et la teneur en Corg montrent une grande sensibilité aux variations climatiques. Cette dernière se retrouve archivée dans l'enregistrement des taux d'accumulation du Corg qui mime les variations de la courbe isotopique de GRISP2 (Grootes et Stuiver, 1997).

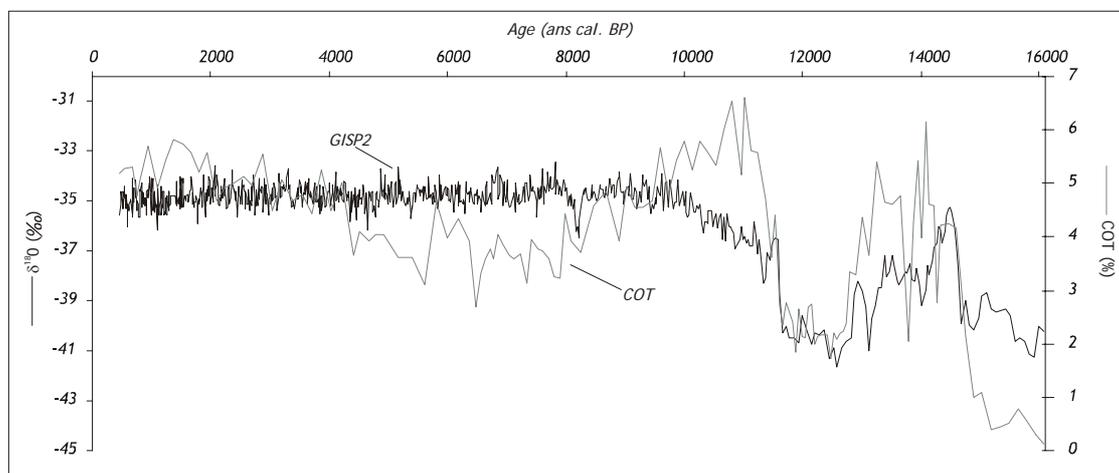


Figure III. 16 : comparaison de courbe de l'enregistrement du COT sur la carotte 165 1002C 1H et de la courbe GISP2.

La situation géographique du bassin de Cariaco sous influence directe de l'ITCZ, donc très sensible aux migrations des alizés et des courants de surface en réponse aux variations climatiques permet un archivage à très haute résolution des variations climatiques rapides de la dernière phase de déglaciation. Les analyses géochimiques globales (COT, IH, CaCO₃...) des sédiments nous ont permis de mettre en évidence que les enregistrements de la teneur en matière organique et du flux en matière organique préservé dans les sédiments se révèlent, dans le cas exceptionnel du bassin de Cariaco, des

outils paléoclimatiques d'une très grande sensibilité. En effet, le signal climatique enregistré par la matière organique sédimentaire donne un enregistrement de la même précision que celle de l'étude micropaléontologique et de l'enregistrement isotopique du $\delta^{18}\text{O}$ dans les tests de foraminifères (Lin et al., 1997 ; Black et al., 1999 ; Peterson et al., 2000).

Les résultats obtenus sur le taux d'accumulation du Corg dans les sédiments du bassin de Cariaco montrent pour la première fois un enregistrement des variations climatiques rapides de la fin du Pléistocène et de l'Holocène avec la même précision que la courbe isotopique de GISP2 (Grootes et Stuiver, 1997) (Figure III. 16).

Chapitre IV. Etude Géochimique détaillée du proto-kérogène	83
IV.1. Présentation de la démarche	83
1ère Partie : Etude morphologique et géochimie globale	83
IV.2. Etude morphologique de la MO isolée	83
IV.2.1. Observations palynologiques	84
IV.2.2. Microscopie électronique	88
IV.3. Analyse élémentaire	98
IV.4. Etude spectroscopique	101
IV.4.1. RMN 13C à l'état solide	101
IV.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier	102
2ème Partie : Etude Pyrolytique	105
IV.5. Pyrolyse au point de Curie (650°C)	105
IV.5.1. Les composés hydrocarbonés	105
IV.5.2. Composés hétéroatomiques	112
IV.5.3. Implication pour le processus de dégradation-recondensation	115
IV.5.4. Composés organo-soufrés	116
IV.6. Thermochemolyse assistée par TMAH (650°C)	125
IV.7. Conclusions	130

Une partie de ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Aycard, M., Derenne, S., Largeau, C., Mongenot, T., Tribovillard, T., Baudin, F. (2003) Formation pathways in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela. *Organique Geogemistry*, vol.34, pp.701-718

Chapitre IV. Etude Géochimique détaillée du proto-kérogène

IV.1. Présentation de la démarche

Le bassin de Cariaco est actuellement caractérisé par une tranche d'eau anoxique à partir de 300 m de profondeur. Dans la colonne d'eau l'enrichissement en hydrogène sulfuré (H_2S) se fait très rapidement, jusqu'à des concentrations de 70 μM dans le fond du bassin et dans les premiers centimètres de sédiments, témoin d'une activité sulfato-réductrice très intense. Dans les eaux de surface, la production primaire est très importante notamment pendant la saison à upwelling, il se préserve donc beaucoup de MO dans les sédiments du bassin. Il semble donc que la bassin de Cariaco soit un site particulièrement intéressant pour faire une étude détaillée des processus de préservation de la MO et plus particulièrement du processus de préservation par sulfuration naturelle.

Nous avons donc sélectionné le long de la carotte 165 1002C 1H cinq échantillons dans la zone anoxique et un dans la zone oxique (Figure III.6) afin de procéder à une étude microscopique, spectroscopique et pyrolytique sur la MO isolée de la fraction minérale. Le but étant de déterminer les organismes sources, les processus mis en œuvre dans la formation du proto-kérogène ainsi que le rôle de la sulfuration naturelle. Et plus particulièrement d'obtenir des informations sur la cinétique d'incorporation du soufre qui est un processus encore mal connu.

1^{ère} Partie : Etude morphologique et géochimie globale

IV.2. Etude morphologique de la MO isolée

Pour chaque échantillon prélevé sur la carotte 165 1002C 1H, pour une étude géochimique détaillée, la MO a été isolée de la fraction minérale par un traitement HF/HCl (Durand et Nicaise, 1980).

IV.2.1. Observations palynologiques

I.V.2.1.1. Catégorie de MO

Une observation en microscopie photonique des résidus palynologiques (résidus après attaques acides) permet de faire une caractérisation morphologique de la MO, notamment pour en déterminer la source. Les lames observées ont été montées à partir du résidu total.

Eléments figurés :

Globalement la MO est très amorphe, les éléments figurés sont rares et relativement mal préservés. Quelques restes entiers et fragments reconnaissables ont cependant pu être observés.

- Des débris de végétaux supérieurs : ce sont des débris ligno-cellulosiques, de petites tailles et de couleur brun sombre à noir. On ne distingue aucune structure cellulaire (Planche IV. 1a).

- Des débris algaires : ils sont de couleur jaune à brun clair, ces débris ont souvent une structure reconnaissable et sont généralement issus de microalgues planctoniques tels que des dinoflagellés (Planche IV. 1b).

- Des restes d'animaux tels que des scolécodontes (Planche IV. 1c) ont également été identifiés.

Matière organique amorphe :

La matière organique amorphe (MOA) observée correspond à de la MO particulaire sans aucune forme qui puisse être rattachée formellement à un organisme. La distinction des différentes classes de MOA est basée sur des différences de textures et de couleurs.

- MOA grumeleuse : Cette MO est de couleur jaune à jaune orangée, elle se présente le plus souvent sous forme de grandes plages plus ou moins diffuses et de texture floconneuse. Elle est très souvent associée à de la pyrite, en petits grains ou framboïdale (Planche IV. 1d).

- MOA gélifiée orangée : Cette MO est généralement présente sous forme de particules de petite taille d'une couleur orange très tranchée et translucides. Elles ont une texture gélifiée avec des contours très nets (Planche IV. 1e).

- MOA intermédiaire : Il s'agit du dernier type de MO identifié, la couleur varie du jaune sombre au brun. La texture de cette MO est gélifiée, toutefois moins prononcée que la précédente, la structure interne est hétérogène et les bords sont beaucoup moins francs que ceux de la MOA gélifiée orangée. Visuellement cette catégorie de MOA est intermédiaire entre les deux autres types (Planche IV. 1f). Certaines particules de MOA intermédiaire peuvent être associées à de la pyrite.

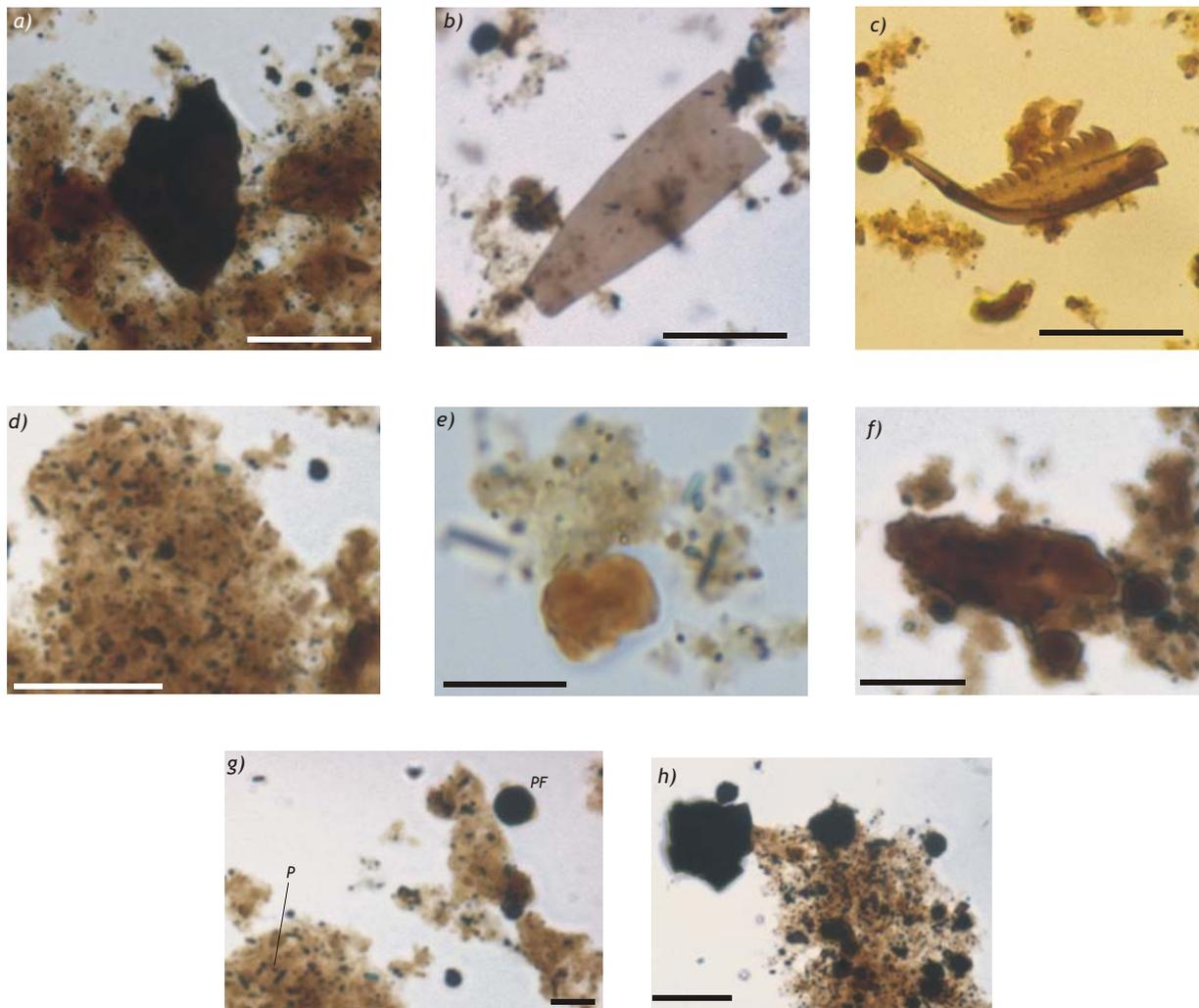


Planche IV. 1 : Observations Palynologiques.

a) MOA grumeleuse associée à un fragment de végétal supérieur très altéré (1w). Barre d'échelle : 10 μ m.

b) Parois d'algue (4w). Barre d'échelle : 5 μ m.

c) Scolécodonte (1w). Barre d'échelle : 50 μ m.

d) MOA grumeleuse (3w). Barre d'échelle : 10 μ m.

e) MOA gélifiée orangée (1w). Barre d'échelle : 5 μ m.

f) MOA intermédiaire (4w) . Barre d'échelle : 5 μ m.

g) Pyrite isolée (P) incluse dans de la MOA grumeleuse et pyrite framboïdale (PF) (3w). Barre d'échelle : 5 μ m.

h) Framboïde de pyrite (5w) : Barre d'échelle. 10 μ m.

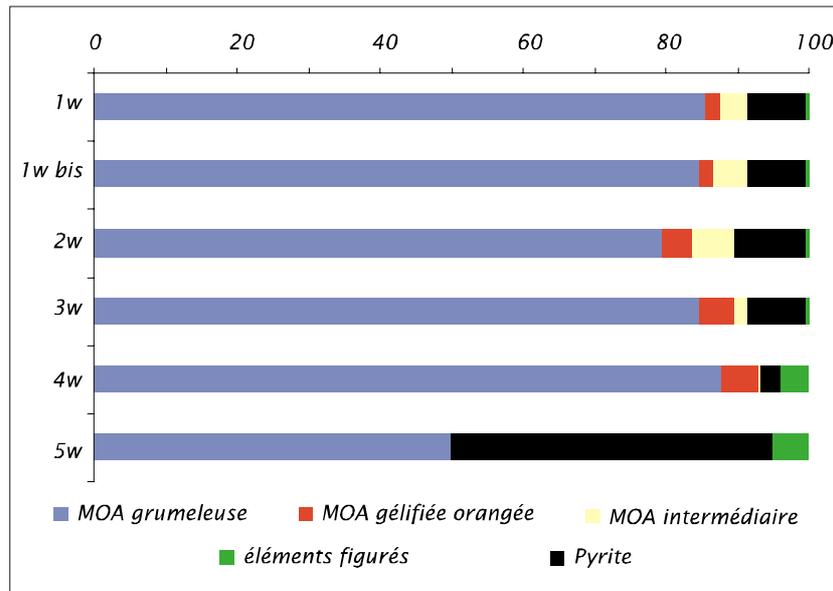


Figure IV. 1 : Evolution des différentes classes de palynomorphes dans les échantillons.

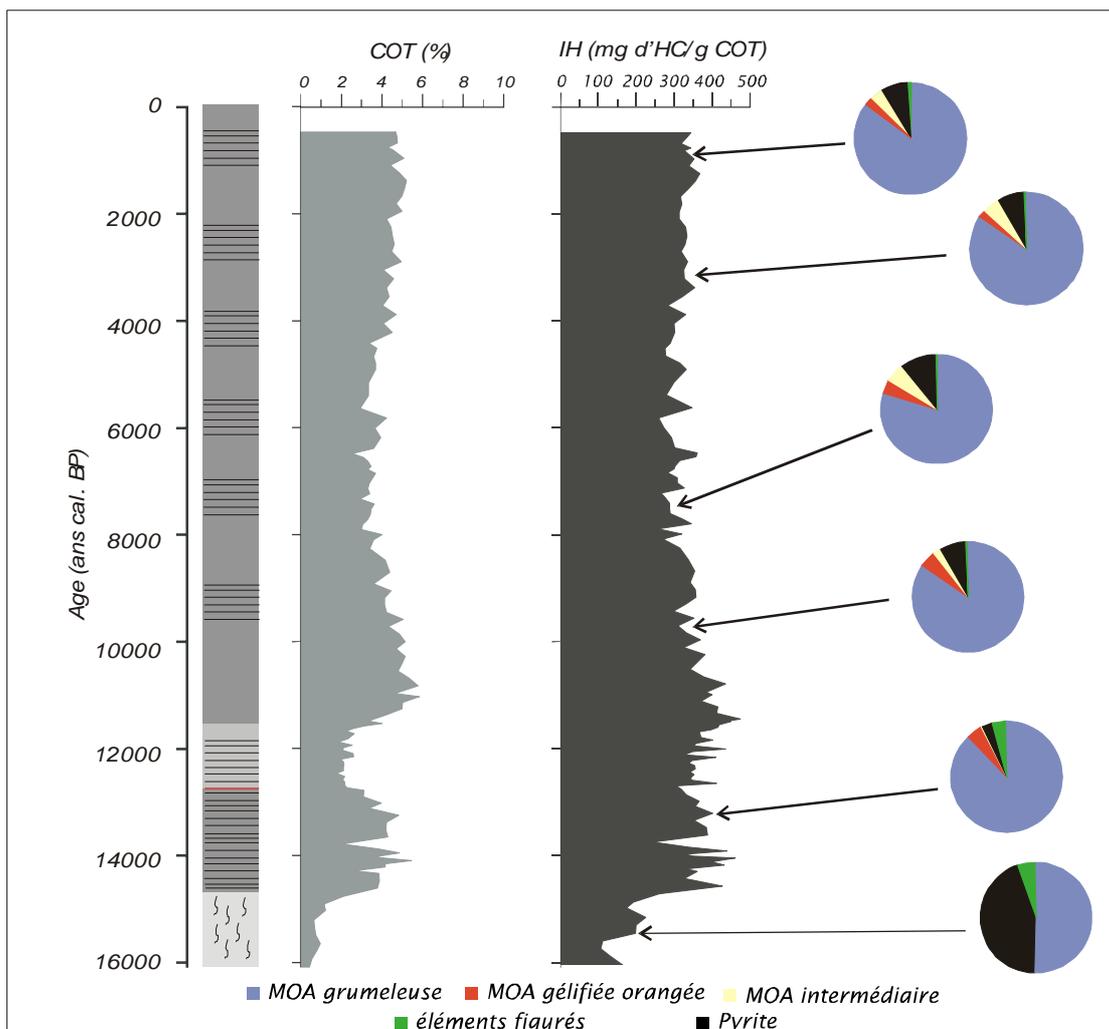


Figure IV. 2 : Evolution des différentes classes de palynomorphes dans le temps, en regard de l'IH et du COT.

Pyrite

Les échantillons sont très riches en pyrite, cette dernière se présente soit en grains isolés soit sous forme de framboïdes.

- Pyrite isolée : elle pyrite est très généralement associée à la MOA intermédiaire et grumeleuse. Elle se présente sous forme de grains de très petite taille (Planche IV. 1g).

- Pyrite framboïdale : elle peut-être séparée en deux catégories (Planche IV. 1g et h). Une première où les framboïdes sont de petite taille ($<10\mu\text{m}$), il s'agit de pyrite syngénétique (Wilkin et al., 1996). Et une seconde catégorie où cette fois la pyrite est de grande taille ($>10\mu\text{m}$), elle est dite diagénétique (Wilkin et al., 1996) ; elle ne se rencontre que dans le résidu palynologique de l'échantillon le plus ancien, déposé en milieu oxygène.

IV.2.1.2. Evolution des palynofaciès au cours de temps

D'un point de vue strictement quantitatif la MOA représente entre 50 et 90 % de la MO dans les résidus palynologiques. Pour faire la semi-quantification cinq ensembles ont été retenus, les trois ensembles de MOA (MOA grumeleuse, MOA intermédiaire et la MOA gélifiée orangée), les éléments figurés sont regroupés en une catégorie et la pyrite. La semi-quantification a été effectuée par évaluation du pourcentage surfacique afin d'éviter les risques de sur- ou sous-estimation d'une catégorie par rapport à une autre étant donné qu'elle prend en considération la surface des particules qui n'est pas équivalente d'une catégorie à l'autre. L'évolution des classes de MO dans les différents échantillons est représentée dans la figure IV. 1.

L'échantillon 5w, d'âge OD1, présente une distribution très différente de celle des autres échantillons (Figure IV. 1). Il est caractérisé par une quantité importante de pyrite qui représente 45 % des constituants palynologiques. Elle est essentiellement framboïdale de grande taille ($>10\mu\text{m}$), cette pyrite diagénétique a cristallisé lentement après le dépôt des sédiments par migration des sulfures des niveaux supérieurs nouvellement anoxiques. On trouve en association avec cette pyrite des fragments algaires plus ou moins bien préservés et de la MOA grumeleuse qui représente environ 50 % de l'échantillon. Dans cet échantillon la MOA grumeleuse présente un aspect plus diffus, sa structure est moins nette. Elle correspond probablement à de la MO fortement dégradée par oxydation dans la colonne d'eau ou bien par les organismes hétérotrophes. Dans les cinq autres échantillons la distribution des différentes classes est relativement constante (Figure IV. 1), avec une très large domination de la MOA grumeleuse, comprise entre 80 et 90 %. La part de pyrite est, en général, assez notable dans ces échantillons elle est très généralement sous forme de grains isolés étroitement associée à la MOA grumeleuse ou intermédiaire (Planche IV. 1d et f). Elle se présente également sous forme de framboïdes de petite taille ($<10\mu\text{m}$) dispersés dans la matière organique. En revanche, la MOA intermédiaire et la MOA gélifiée orangée ne sont présentes que dans des proportions inférieures

ou égales à 10 % (Figure IV. 1). Leur distribution n'est pas constante dans le temps. La MOA gélifiée orangée a tendance à augmenter de manière régulière avec la profondeur, tandis que La MOA intermédiaire présente un maximum d'abondance dans l'échantillon 2w puis diminue pour quasiment disparaître dans l'échantillon 4w (Figure IV. 1).

Si l'on compare la distribution des différentes classes de MO avec la teneur en carbone organique et l'IH (Figure IV. 2), l'on remarque que l'échantillon 5W est très faiblement aliphatique ce qui va bien dans le sens d'une MO fortement dégradée soit par oxydation du milieu soit par à une intense activité bactérienne. Par la suite, les autres échantillons présentent globalement les mêmes caractères, c'est-à-dire, des échantillons relativement enrichis en MO avec un IH modéré caractéristique d'une MO de type II c'est-à-dire d'origine marine. Ces observations sont bien en accord avec les conditions de sédimentation du bassin de Cariaco où les apports allochtones sont négligeables quantitativement. Cependant, l'échantillon 4w, d'âge Allerød, présente des différences substantielles. Il est caractérisé par une teneur en carbone organique et un IH plus important que les échantillons plus récents. Ces différences peuvent partiellement être expliquées par ses conditions de sédimentation très différentes. En effet, l'échantillon 4w s'est déposé à une période où les eaux du bassin sont encore oxiques. Seuls les sédiments et probablement l'extrême fond du bassin sont anoxiques, le taux de sédimentation est alors bien plus important qu'à l'Holocène (100 cm.ka^{-1}). Un enfouissement plus rapide de la MO permet une meilleure préservation de cette dernière, ce qui explique une teneur plus importante en carbone organique. Ces conditions paléo-environnementales différentes ont eu une influence sur la quantité de MO accumulée mais également sur la qualité de cette MO, les parois d'algues sont plus abondantes et mieux préservées dans cet échantillon ce qui est bien en accord avec un degré d'aliphatité plus important.

En résumé, la matière organique des échantillons est constituée pour l'essentiel de matière organique amorphe parmi laquelle la MOA grumeleuse est de loin la plus abondante. Les caractères qu'ils soient quantitatifs ou qualitatifs de la matière organique de l'échantillon 4w sont sensiblement différents des autres échantillons (l'échantillon 5w mis à part). L'étude de l'ultrastructure de la matière organique dans un premier temps puis l'étude géochimique, permettront de préciser ou non le caractère particulier de cet échantillon.

IV.2.2. Microscopie électronique

Les investigations morphologiques de la matière organique en microscopie photonique sont fortement limitées notamment par le pouvoir de résolution qui est relativement faible. Afin d'avoir une vision plus précise il est nécessaire de procéder à une étude morphologique à des grossissements supérieurs.

LA PLANCHE IV. 2 EST AU DOS DE CETTE PAGE

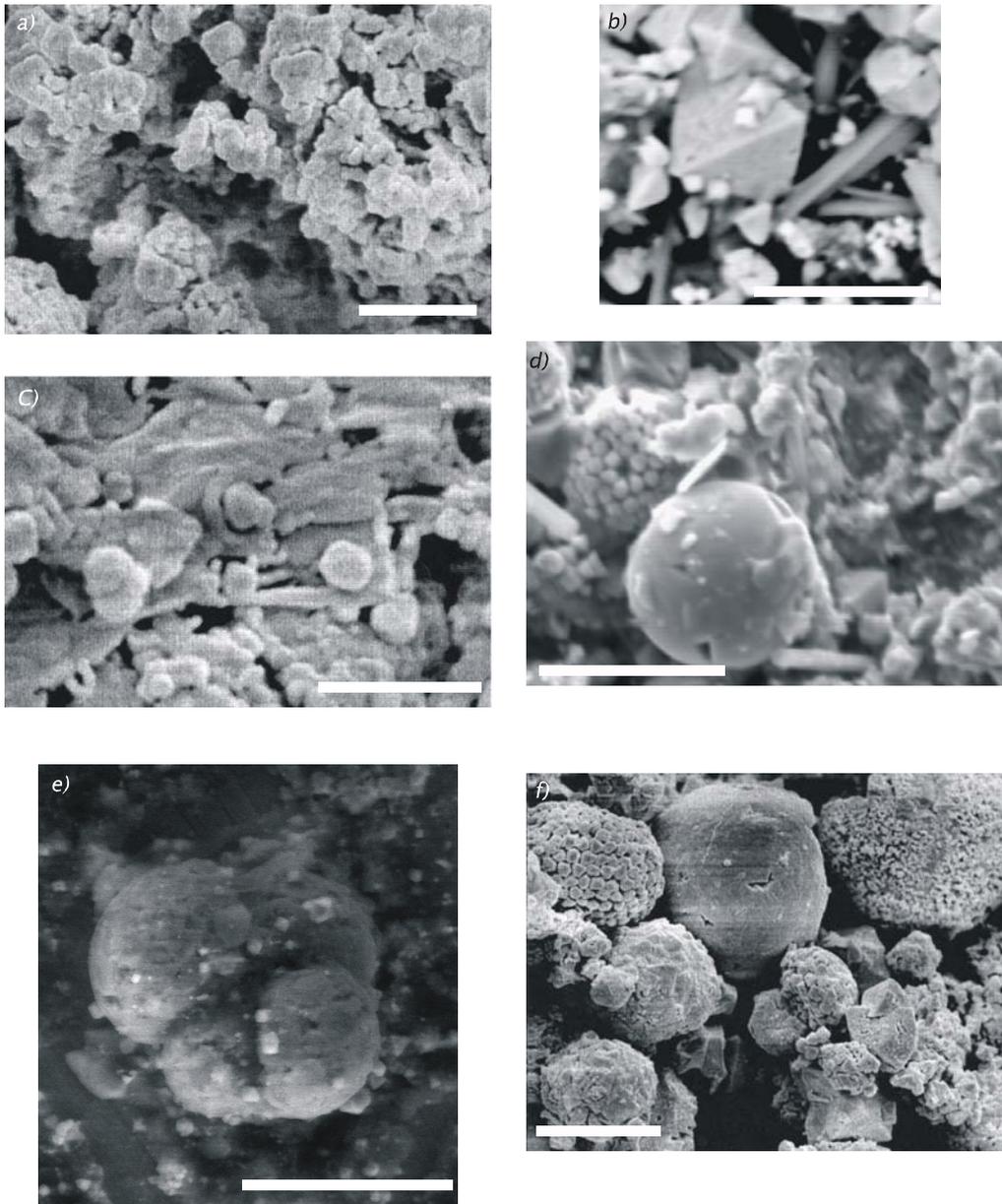


Planche IV.2 : Observations en microscopie électronique à balayage.

a) Amas de MOA (3w). Barre d'échelle : 5 μ m.

b) Octaèdre de pyrite et baguettes de gypse (5w). Barre d'échelle : 5 μ m.

c) MOA gélifiée orangée (1w). Barre d'échelle : 5 μ m.

d) Particules de MOA associées à une sphérule de pyrite et un framboïde (5w). Barre d'échelle : 10 μ m.

e) Membrane basale de foraminifère (5w). Barre d'échelle : 100 μ m.

f) Sphérules et framboïdes de pyrite (5w). Barre d'échelle : 20 μ m.

IV.2.2.1. MEB

L'observation de la matière organique en microscopie électronique à balayage permet de visualiser, à l'échelle nanoscopique, la morphologie de la surface des grains.

Dans les échantillons déposés sous des conditions anoxiques la matière organique se présente essentiellement sous une forme très massive, d'aspect spongieux et très hétérogène (Planche IV. 2a). Associée à cette matière organique la pyrite est principalement octaédrique (Planche IV. 2b) peu de framboïdes sont rencontrés dans ces niveaux, ils sont généralement de petite taille. La MOA gélifiée orangée se présente sous forme de petites particules très lisses et dispersées au sein de la matrice composée pour l'essentiel de MOA grumeleuse (Planche IV. 2c). La MOA intermédiaire n'a pas pu être différenciée des deux autres types de MOA à cette échelle.

L'échantillon 5w, déposé sous des conditions oxiques, présente des caractéristiques très différentes. Les observations révèlent la présence d'une très grande quantité de pyrite associée à une faible proportion de matière organique généralement très spongieuse formant des petits amas (Planche IV. 2d). Quelques rares éléments figurés ont tout de même pu être observés comme des pollens ou des membranes basales de foraminifères (Planche IV. 2e). Dans ce niveau, la morphologie de la pyrite est très variée elle se présente sous forme d'octaèdres ou de framboïdes de très grande taille (Planche IV. 2f). Une autre forme de pyrite peu commune est également observée elle se présente sous forme de sphérules (Planche IV. 2d) à la surface lisse formées de grains de pyrite de grande taille, parfois même partiellement "grignotés" par des octaèdres de pyrite de taille plus réduite. Aucune origine biogène n'a pu toutefois être attribuée à ces sphérules. En effet, l'agencement des éléments constitutifs ne présente pas une distribution ordonnée pouvant se raccorder au groupe des dinoflagellés, la morphologie n'évoque pas non plus celle de spores ou de pollens.

IV.2.2.2. MET

Les échantillons observés en microscopie électronique à transmission ont été préparés suivant le protocole mis au point par Boussafir et al. (1995). Les observations ont été réalisées sur le résidu palynologique total, l'échantillon 5w n'a pas été étudié en raison de la forte concentration en pyrite. Les observations, tout comme en microscopie photonique, révèlent de la MO figurée et de la MO amorphe à l'échelle nanoscopique.

Matière organique figurée

Les observations réalisées en microscopie photonique ont révélé que la MO était majoritairement amorphe. Une partie de cette même MO après observation en microscopie électronique révèle une ultrastructure. Cette MO nanoscopiquement figurée est essentiellement constituée de parois d'épaisseur et de morphologie variable et probablement de débris de végétaux supérieurs fortement dégradés (Planche IV. 3).

Planche IV. 3

Matière organique figurée

- a) Parois épaisse (4w). Barre d'échelle : 200 nm.*
- b) Parois fines (4w). Barre d'échelle : 100 nm.*
- c) Parois fines coalescentes (2w). Barre d'échelle : 350 nm.*
- d) Détail des parois fines coalescentes (2w). Barre d'échelle : 100 nm.*
- e) Ultralaminae (4w). Barre d'échelle : 350 nm.*
- f) Détail des ultralaminae (4w). Barre d'échelle : 100 nm.*
- g) Parois altérées (1w). Barre d'échelle : 200 nm.*
- h) Parois fines coalescentes altérées (2w). Barre d'échelle : 100 nm.*

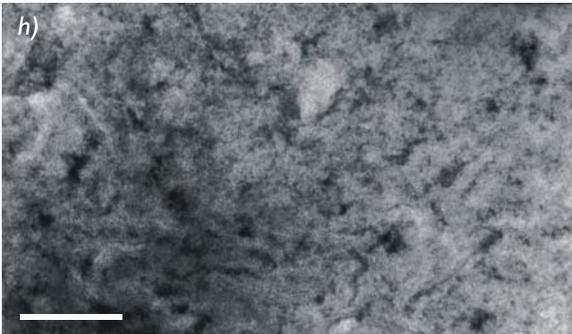
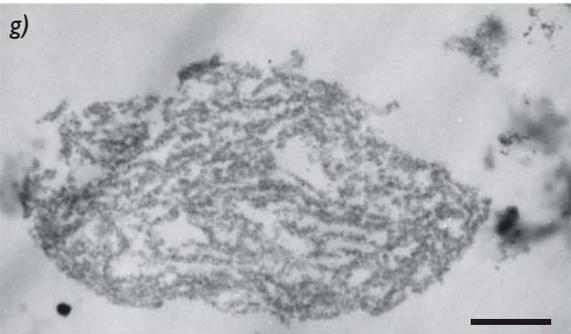
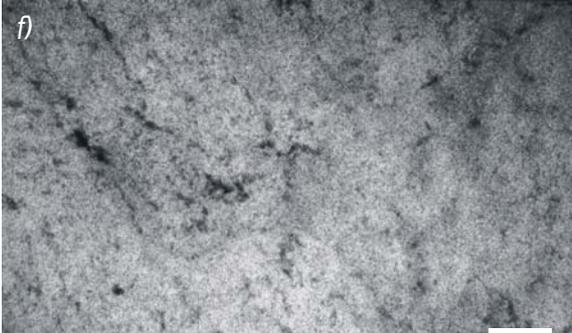
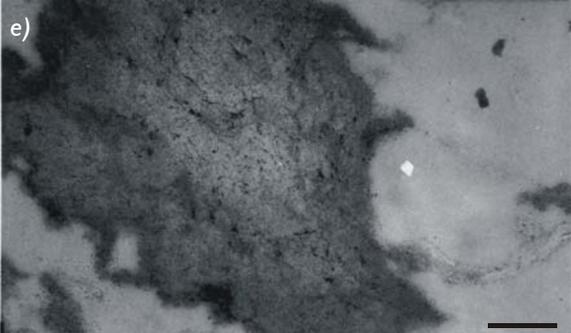
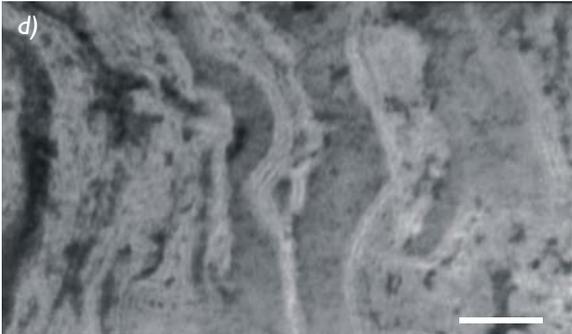
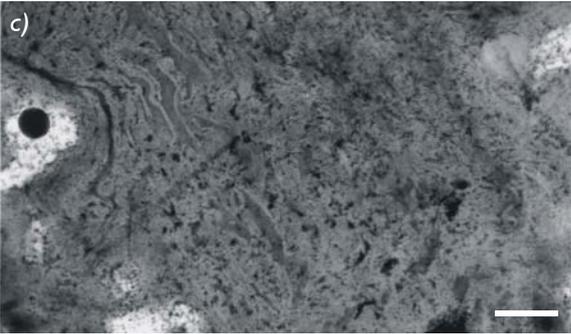
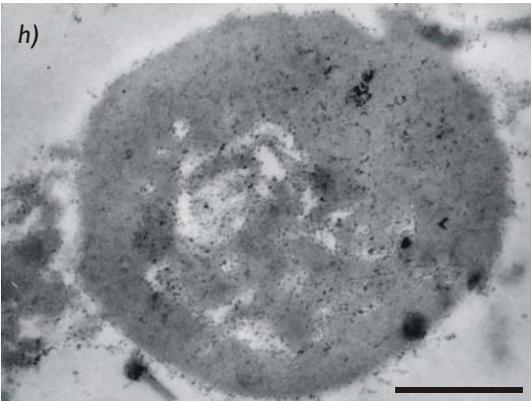
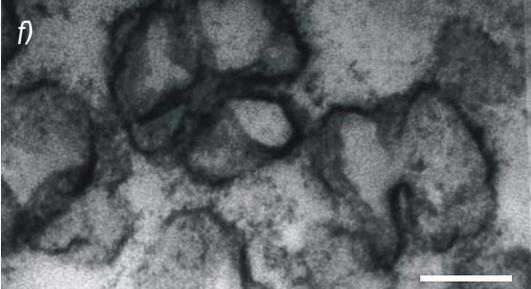
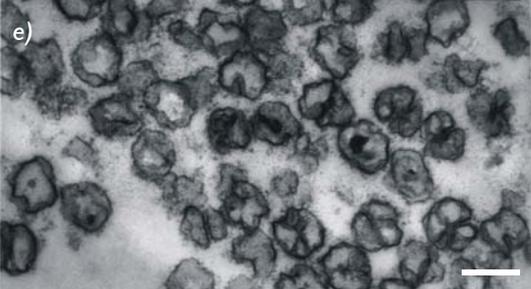
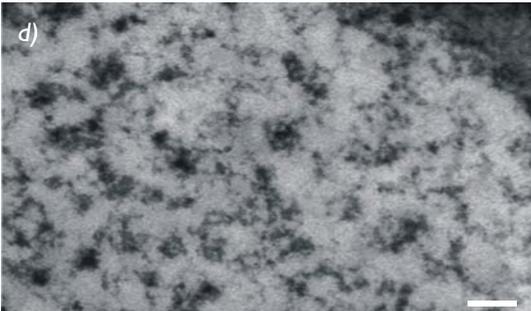
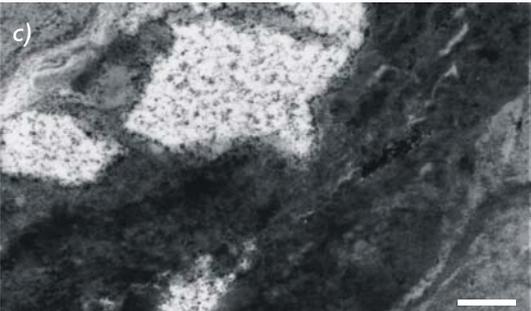
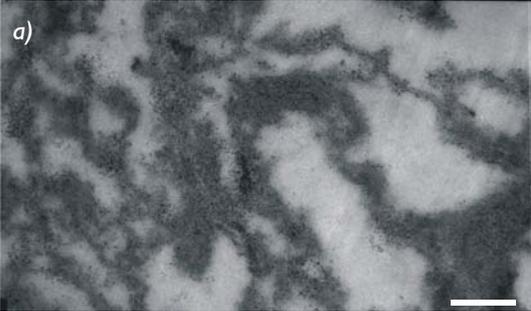


Planche IV. 4

Matière organique amorphe

- a) MOA filamenteuse plus ou moins coalescente (4w). Barre d'échelle : 300 nm.*
- b) MOA filamenteuse plus ou moins coalescente (3w). Barre d'échelle : 200 nm.*
- c) MOA granulaire et filamenteuse (2w). Barre d'échelle : 300 nm.*
- d) Détail (2w). Barre d'échelle : 60 nm.*
- e) MOA granulaire (4w). Barre d'échelle : 250 nm.*
- f) Détail (4w). Barre d'échelle : 75 nm.*
- g) MOA homogène (2w). Barre d'échelle : 200 nm.*
- h) MOA homogène (1w). Barre d'échelle : 500 nm.*



Les parois observées se présentent en groupe ou isolées, les contours sont lisses ou ornementés et leur épaisseur est très variable. Les parois épaisses (Planche IV. 3a), la plupart du temps isolées et bien individualisées, peuvent être attribuées aux micro-organismes observés en microscopie photonique tel que les dinoflagellés. Les parois fines, le plus souvent, observées à un très fort grossissement présentent une structure lamellaire lisse et, sont plus ou moins coalescentes (Planche IV. 3b-d). Ces parois peuvent être attribuées aux dinoflagellés, ou bien aux diatomées, qui sont relativement abondants dans les eaux de surface du bassin. En effet, les dinoflagellés sont connus pour former un kyste résistant. Les kystes de dinoflagellés sont communs dans les sédiments anciens ; leur présence est connue jusqu'à 225 Ma. Cependant, leur structure moléculaire est encore mal connue (Gelin et al., 1999). Un troisième type de paroi a également été observé dans les échantillons (Planche IV. 3e et f), elles se présentent sous forme de paquets de lamines très fines et coalescentes. De telles ultrastructures ont déjà été observées à plusieurs reprises dans des kérogènes d'âge variable (Raynaud et al., 1989 ; Largeau et al., 1990) et ont été nommées *ultralaminae*. Ces *ultralaminae* se forment par préservation sélective de parois de microalgues essentiellement composées d'algaénanes (Derenne et al., 1991, 1992b et c). Toutefois, dans les résidus palynologiques du bassin de Cariaco les organismes susceptibles de se préserver par préservation sélective sont rares, comme en attestent les observations en microscopie photonique, ce qui semble indiquer que ce processus a joué un rôle mineur dans la formation du proto-kérogène. En effet, dans le bassin de Cariaco les producteurs primaires sont essentiellement des coccolithophoridés et des diatomées (Werne et al., 2000a), suivant la période étudiée, et diverses études sur ces groupes ont montré qu'ils sont dépourvus d'algaénanes (Gelin et al., 1999). La protection de ces organismes est probablement due à l'existence d'un exosquelette qui joue un rôle protecteur. Une telle observation permet d'expliquer la faible abondance des *ultralaminae* dans les résidus palynologiques du bassin de Cariaco. Les autres éléments figurés observés peuvent être en partie attribués à des fragments de végétaux supérieurs fortement altérés (Planche IV. 3g) ou bien, à des amas de parois également fortement dégradées (Planche IV. 3h).

Matière Organique Amorphe

A l'échelle de la microscopie électronique la MOA présente différentes textures. Elle peut présenter un aspect amorphe et homogène avec des bords francs, ou bien une structure hétérogène, dans ce cas la MO aura une texture hétérogène et sera plus ou moins coalescente. Cette MO nanoscopiquement amorphe à l'échelle du MET est directement en opposition avec la MO figurée. En effet, les processus chimiques qui sont à l'origine de la préservation et de l'accumulation de cette MO amorphe lui ont fait perdre toutes ses caractéristiques morphologiques. Les processus chimiques susceptibles de produire une MO amorphe au MET sont tout d'abord la dégradation-recondensation (Zegouagh et al., 1999), la sulphuration naturelle (Boussafir et al., 1995) et la protection par la matrice argileuse (Salmon et al., 2000) (§ I.3.2.). Dans les résidus palynologiques du bassin de Cariaco plusieurs types de MOA ont été identifiés ; la MOA filamenteuse plus ou moins coalescente (Planche IV. 4a et b), la MOA granulaire (Planche IV. 4c-f) et la MOA homogène (Planche IV. 4g et h).

La MOA filamenteuse plus ou moins coalescente est de loin le type de MO le plus abondant dans les résidus palynologiques observés en microscopie électronique (Planche IV. 4a et b). C'est pour cette raison que cette forme est attribuée à la MOA grumeleuse identifiée en microscopie photonique. L'aspect granulaire des bords de ce type de MO est dû à l'acide osmique utilisé pour la fixation de la MO. Une telle MO a déjà été observée dans des sédiments récents issus du système d'upwelling de la marge nord-ouest africaine par Zegouagh et al. (1999) (Planche IV. 4c) elle est généralement attribuée à de la MO préservée suivant un processus de dégradation-recondensation. Cette MO est parfois associée à de la MOA granulaire (Planche IV. 4c) ainsi qu'à des parois fines. Une telle association confirme qu'une grande partie de la MOA grumeleuse observée en microscopie photonique est en grande partie constituée de restes de parois d'algues identifiables comme tel à une échelle nanoscopique.

Associée à des plages coalescentes de MOA filamenteuse, on trouve des zones où la MOA présente un aspect granulaire. Cette MOA granulaire se distingue particulièrement du reste de la MOA par une densité électronique un peu plus élevée. La première MOA granulaire la plus fréquemment rencontrée est composée de plages d'aspect hétérogène (Planche IV. 4c). A un grossissement plus important (Planche IV. 4d) cette MO ne présente aucune structure. Un autre type de MOA granulaire a été observée (Planche IV. 4e), celui-ci semble posséder une densité électronique un peu plus faible. Lorsque l'on passe à un échelle d'observation plus importante cette MOA présente une structure morphologique proche des lames basales de foraminifères (Planche IV. 4f), cependant une telle structure n'a pu être rattachée à aucune structure d'origine biogène décrite dans la littérature. Toutefois, des structures similaires ont déjà été observées dans des échantillons du Kimméridgien du Yorkshire (Boussafir, 1994), sans qu'aucune origine n'ait pu être identifiée.

Enfin, le dernier type MOA identifié est une MO très homogène à cette échelle sans aucune structure identifiable dans la matrice (Planche IV. 4g et h). Cette MO nanoscopiquement amorphe aux bords très francs est relativement peu abondante, elle se retrouve souvent associée à la MOA filamenteuse. Cette MO d'aspect gélinifé peut être raccordée à la MO gélinifiée orangée observée en microscopie photonique. Que ce soit en microscopie photonique ou en MET la MO gélinifiée orangée du bassin de Cariaco présente les mêmes caractéristiques que celle précédemment observée dans la Kimmeridge Clay (Boussafir et al., 1995) ou dans le paléolagon d'Orbagnoux (Mongenot et al., 1999) ou encore dans le Volgien de Russie (Riboulleau et al., 2000). Cette MO orange est généralement attribuée à de la MO préservée par sulfuration naturelle.

En résumé, les observations morphologiques de la MO isolée du bassin de Cariaco révèlent une MO essentiellement amorphe. La préservation sélective semble avoir joué un rôle mineur dans la formation des proto-kérogènes de Cariaco tout comme la sulfuration naturelle. Il semblerait donc suite à cette première approche que les proto-kérogènes, se soient essentiellement formés par dégradation-recondensation. Ces observations préliminaires sont à confirmer par l'analyse élémentaire, la spectroscopie et la pyrolyse.

IV.3. Analyse élémentaire

La pyrolyse Rock-Eval ainsi que l'analyse élémentaire LECO renseignent sur les paramètres géochimiques globaux d'un échantillon de roche brute : degré d'aliphatité et teneur en Carbone organique, Soufre et Carbone total (Tableau IV. 2). En revanche, l'analyse élémentaire du proto-kérogène renseigne directement sur la composition de la MO et permet de le caractériser. L'analyse élémentaire (teneur en C, H, N, Fe, S et cendres) des résidus d'attaque HF/HCl est présentée dans le tableau IV. 1. Cette analyse permet d'accéder directement à la teneur en soufre total du concentrat de proto-kérogène qui peut être discriminé en soufre organique (Sorg) et en soufre pyritique (Spyr), par mesure du Fer et du Soufre. En accord avec les teneurs en Fer et les observations microscopiques les cendres des échantillons apparaissent comme essentiellement constituées de pyrite. La teneur en oxygène a été obtenue par coulométrie. Par la suite, les rapports atomiques N/C, H/C, O/C et Sorg/C ont été calculés (Tableau IV. 2) selon Durand et Nicaise (1980).

Echantillons	C (%)	H (%)	N (%)	Fe (%)	S (%)	RS* (%)	Sorg (%)	Spyr (%)	O (%)
1w	47,72	4,67	3,71	7,59	10,97	16,40	2,30	8,67	18,40
1w bis	46,33	5,02	4,43	5,57	9,78	10,88	3,41	6,37	20,53
2w	42,10	4,71	3,57	8,89	16,10	24,13	5,94	10,16	18,12
3w	48,85	5,75	3,88	4,60	10,69	16,69	5,43	5,26	19,50
4w	52,47	6,03	4,17	2,84	9,97	8,17	6,72	3,25	18,01

Tableau IV. 1 : Analyse élémentaire des cinq proto-kérogènes.

*RS : Résidu Solide.

L'échantillon 5w, déposé sous un environnement oxygène, n'a pas été analysé en raison de sa faible teneur en COT et de sa forte concentration en minéraux, même après traitement HF/HCl, qui aurait très fortement perturbé l'analyse élémentaire.

Echantillons	Roche brute				Proto-kérogène			
	COT (%)	Tmax (°C)	IH (mg HC/g COT)	S (%)	C/N	H/C	O/C	Sorg/C
1w	5,6	408	346	2,6	15,01	1,17	0,29	0,02
1w bis	4,2	416	286	2,2	12,20	1,30	0,33	0,03
2w	3,2	419	268	2,6	13,76	1,34	0,32	0,05
3w	5,5	414	350	2	14,69	1,41	0,30	0,04
4w	5,9	412	391	1,6	14,68	1,38	0,26	0,05
5w	0,4	401	180	2,5	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.

Tableau IV.2. : Paramètres géochimiques globaux de la roche brute et des proto-kérogènes des échantillons.

Nd. : Non déterminé

H/C et O/C

Le rapport atomique H/C des échantillons est compris entre 1,17 et 1,41, ce qui indique une MO modérément aliphatique. Ces valeurs d'H/C se corrélaient positivement avec l'IH mesuré par Rock-Eval (Figure IV. 3), ce qui est cohérent, les deux paramètres étant des indicateurs du degré

d'aliphatité. En revanche, le rapport atomique O/C est, quant à lui, relativement élevé, compris entre 0,26 et 0,33, ce qui reflète bien le caractère immature du kérogène, comme le confirme la représentation des échantillons dans un diagramme de van Krevelen (Figure IV. 4). Le caractère immature de la MO se retrouve également dans le paramètre Tmax (408-419°C) et le diagramme IH vs Tmax (Figure III. 7) qui révèle une MO immature et de Type II, i.e. d'origine marine.

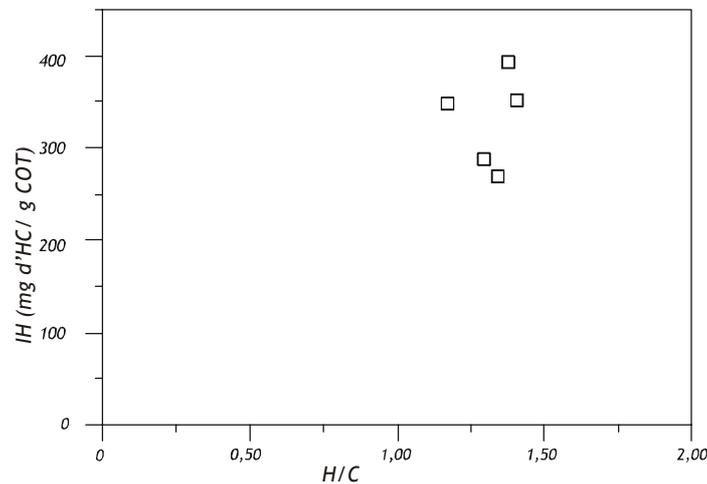


Figure IV. 3 : Corrélation entre l'IH mesuré sur roche brute et le rapport H/C des proto-kérogènes correspondants.

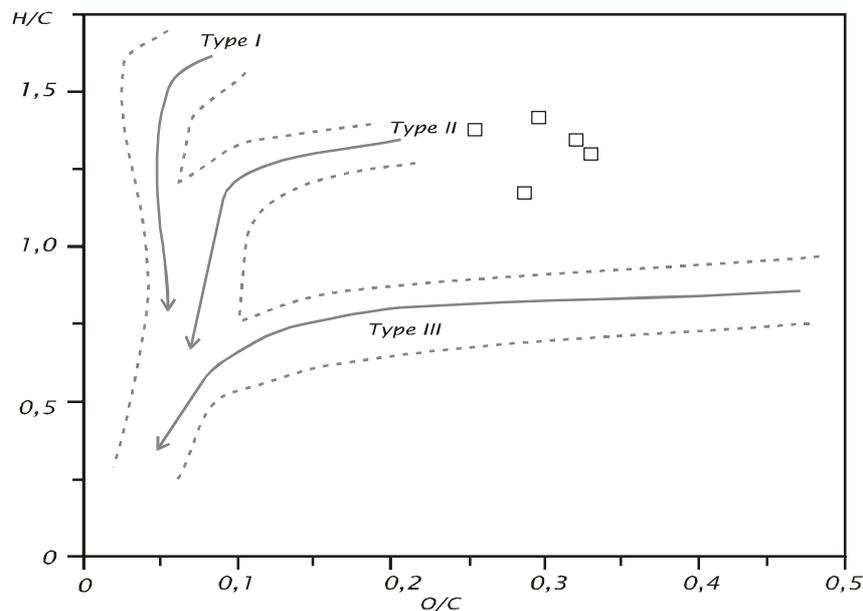


Figure IV. 4 : Répartition des échantillons dans un diagramme de van Krevelen.

C/N et Sorg/C

Le rapport atomique C/N (Tableau IV. 2) montre des valeurs comprises entre 12 et 15, ce qui est caractéristique d'une MO marine majoritairement d'origine planctonique (Meyers et al., 1994 ; Tyson, 1995). Ceci va bien dans le sens des observations faites précédemment sur les rapports atomiques H/C et O/C et des observations morphologiques qui montrent une contribution négligeable

de MO dérivée de végétaux supérieurs. En revanche, ce rapport ne présente aucune corrélation avec les autres paramètres.

Le rapport atomique Sorg/C varie, quant à lui, entre 0,02 et 0,05. Suivant la définition de Orr (1986) les kérogènes enrichis en S sont définis en Type II-S (et par extension Type I-S et Type III-S) pour un rapport atomique Sorg/C \geq 0,04. Dans les échantillons du bassin de Cariaco des proto-kérogènes répondant à cette définition sont les trois plus anciens. Le rapport Sorg/C ne présente en revanche aucune corrélation avec les autres rapports atomiques.

Relation Spyr-Sorg

Les teneurs en soufre organique dans les concentrats de proto-kérogène sont comprises entre 2,3 et 6,7 %, tandis que la teneur en soufre pyritique est comprise entre 10,2 et 3,2 %. A partir de ces teneurs en soufre, i.e. Sorg et Spyr et de la teneur calculée en matière organique dans la roche totale, il est possible d'évaluer la teneur en soufre organique et soufre pyritique du proto-kérogène¹ (i.e. la fraction insoluble non hydrolysable de la matière organique) dans la roche brute. Ainsi, dans la roche brute la teneur en soufre organique (X_{org}) varie entre 0,27 et 0,76 tandis que la teneur en soufre pyritique (X_{pyr}) varie entre 0,36 et 1,02. Si on observe une évolution de ces deux paramètres dans les échantillons on remarque deux tendances différentes. La première montre que la concentration en soufre organique a tendance à augmenter avec la profondeur. La seconde montre qu'il n'y a pas de relation apparente entre l'évolution des teneurs en soufre organique et pyritique. Il est intéressant également de noter que l'on augmente en parallèle la teneur en soufre organique et le degré d'aliphatité des échantillons. Il semble donc que la MO la plus aliphatique, est également la MO qui contient le plus de soufre.

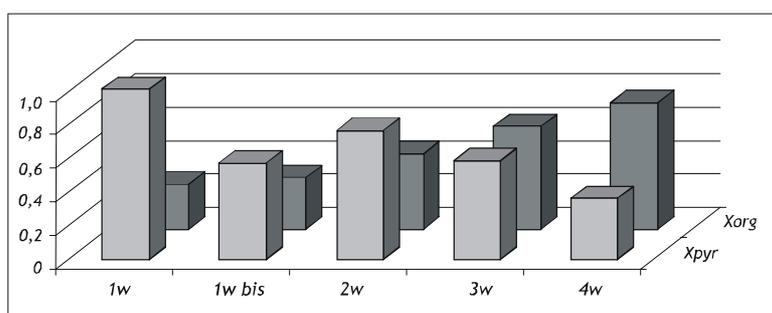


Figure IV. 5 : Evolution des teneurs en soufre organique et en soufre pyritique dans les échantillons.

¹Le calcul est basé sur la conservation du rapport S/C qui permet de dire que les Sorg/C et Spyr/C sont constants, ce qui nous permet de remonter à la quantité de soufre pyritique et organique dans la roche brute à partir des mesures effectuées sur le proto-kérogène. La quantité de soufre dans la roche totale est égale à la somme du soufre non réactif, i.e. pyritique et organique, et du soufre réactif présent sous forme d'AVS (Acid Volatized Sulphur). Ce soufre réactif est perdu au cours du traitement HF/HCl ce qui explique que la somme $X_{pyr} + X_{org}$ soit inférieure à la quantité de S mesuré par l'analyseur élémentaire LECO CS.

En résumé, l'analyse élémentaire des proto-kérogènes nous renseigne sur les caractéristiques géochimiques des échantillons, à savoir que la MO est modérément aliphatique et enrichie en oxygène. Ces observations vont bien dans le sens d'une MO immature et d'origine marine enrichie en polysaccharides et en matériel protéique. On observe également un enrichissement dans le temps en soufre organique et en parallèle, une augmentation du degré d'aliphatité de la MO montré par le rapport atomique H/C.

IV.4. Etude spectroscopique

En complément de l'analyse élémentaire une étude spectroscopique, en IRTF et RMN¹³C à l'état solide, a été réalisée sur les échantillons afin de caractériser la nature des fonctions chimiques présentes dans les proto-kérogènes.

IV.4.1. RMN ¹³C à l'état solide

Les spectres de RMN¹³C, sur les proto-kérogènes 1w, 2w et 4w, ont été enregistrés à la vitesse de 4 kHz afin de limiter les bandes de rotations. Les trois spectres sont présentés sur la Figure IV. 6. Ils sont dominés par un pic relativement large et centré sur 30 ppm, attribué aux groupements CH₂ des longues chaînes alkyles. L'épaule du pic à 15 ppm correspond quant à lui aux groupements méthyles. La forte intensité du pic à 30 ppm suggère un caractère fortement aliphatique de la MO en contradiction avec les informations fournies par l'analyse Rock-Eval et l'analyse élémentaires qui indiquaient une MO modérément aliphatique. Cette différence est inhérente à la méthode, en effet, la spectroscopie RMN¹³C à l'état solide est basée sur le transfert de polarité entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone. Ainsi, les atomes de carbones éloignés des protons seront plus difficilement détectés que les atomes de carbone protonés dans des unités aliphatiques qui auront, par conséquence, tendance à être surestimées. Par ailleurs, les atomes de carbone engagés dans des molécules aromatiques ne sont pas les seuls à être difficilement détectés en RMN¹³C à l'état solide. En effet, les molécules fortement réticulées de type mélanoidines, i.e. formée par des réactions de condensation, sont généralement sous estimées. Une étude récente sur un mélange de mélanoidines et polyéthylène, en proportions variables, a montré que la sous estimation des mélanoidines vient en partie de la présence d'atomes de carbone non-observables (Poirier et al., 2000). Ceci montre que les mélanoidines possèdent une structure macromoléculaire fortement réticulée associée à une abondance relativement élevée en groupes hétéroatomiques, oxygène et/ou azote, et donc qu'un grand nombre des atomes de carbone impliqués dans la structure des mélanoidines sont trop éloignés des protons pour être observés (Poirier et al., 2000). Le signal à 30 ppm présente un épaulement vers 50 ppm, attribué aux carbones situés en α de groupements CO.

Les spectres de RMN¹³C des trois échantillons montrent également des bandes de faible intensité centrées sur 75 ppm (Figure IV. 6). Un tel signal peut être attribué à des liaisons C-O (de type alcool et/ou éther), ou bien à des liaisons C-N (amines). Enfin, on observe deux pics larges et de forte

intensité centrés sur 130 et 175 ppm (Figure IV. 6), ils sont respectivement attribués aux carbones insaturés C=C (aromatiques et/ou oléfiniques) et aux carbones impliqués dans des liaisons C=O de groupes carboxyliques ou amides. Par rapport aux informations fournies par l'analyse élémentaire qui révèle une MO relativement enrichie en oxygène et faiblement azotée, il semblerait que les pics à 75 et 175 soient respectivement dus à des liaisons de type C-O et carboxyliques. Les pics à 300, 275 et 100 ppm sont dus à des bandes de rotation.

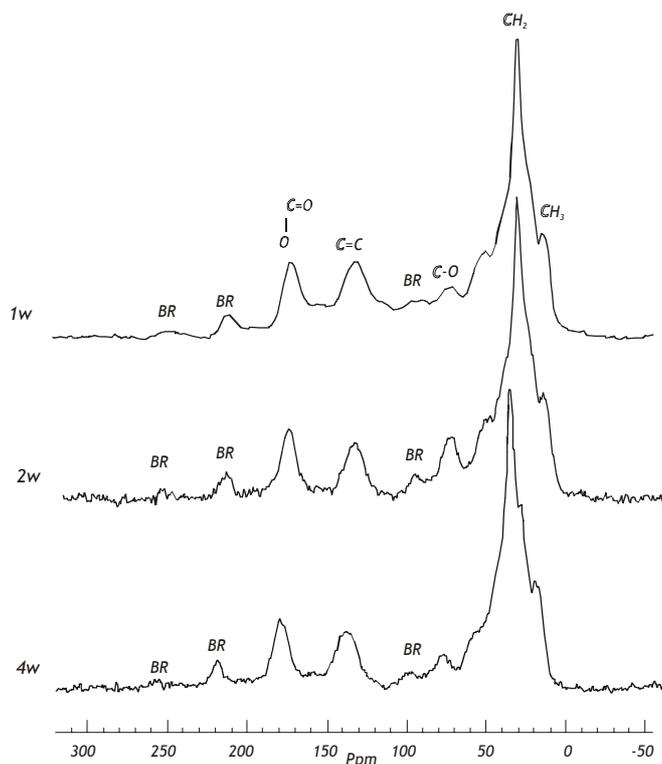


Figure IV. 6 : Spectre RMN¹³C des proto-kérogènes 1w, 2w et 4w.

IV.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier

La pente plus ou moins grande que l'on observe sur les spectres est due à la dérive de la ligne de base liée à une hétérogénéité d'opacité de la pastille de KBr. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des proto-kérogènes sont représentés dans la figure IV. 7, les principales bandes d'absorption sont récapitulées dans le tableau IV. 3. On observe des bandes d'absorption d'intensité moyenne à 2920 et 2850 cm⁻¹, qui correspondent à la vibration de la liaison CH des groupements CH₂ et CH₃ des chaînes aliphatiques, de même que les bandes de faible intensité à 1475 et 1380 cm⁻¹ (Figure IV. 7). La faible contribution des unités aliphatiques se corrèle bien avec l'IH et le rapport atomique H/C mesuré sur les échantillons, qui indiquaient une MO faiblement aliphatique.

En revanche, la contribution relativement importante d'oxygène dans les proto-kérogènes se marque par une forte contribution des unités oxygénées dans les spectres IRTF (Figure IV. 7). Ces unités oxygénées sont marquées par une bande large centrée à 3400 cm⁻¹ qui correspond aux

groupement O-H, une autre bande d'absorption à 1700 cm^{-1} correspond aux liaisons C=O : des groupements carboxyles et/ou carbonyles. Enfin, les bandes comprises entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-O. La bande d'absorption centrée à 1600 cm^{-1} correspond à des carbones insaturés aromatiques et/ou oléfiniques. Enfin la bande d'absorption à 425 cm^{-1} correspond à la pyrite.

Fonction	Pic (nombre d'onde cm^{-1})
OH	3400
CH ₃ /-CH ₂	2920-2850
C=O	1700
C=C	1600
CH ₃ /-CH ₂	1475
CH ₃	1380
C-O	1000/1200
FeS ₂	425

Tableau : IV. 3 : Bandes d'absorption des spectres IRTF des proto-kérogènes.

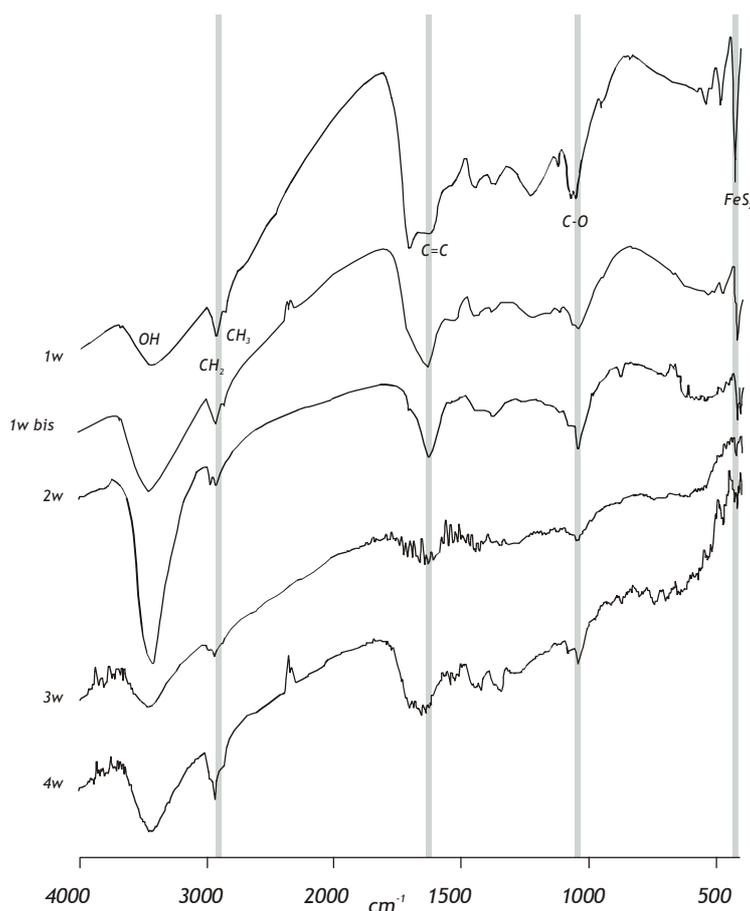


Figure IV. 7 : Spectres IRTF des proto-kérogènes.

Si on compare les échantillons entre eux, on remarque que les bandes d'absorption correspondant aux groupements aliphatiques ont tendance à diminuer avec la profondeur. De la même

manière les bandes d'absorption correspondant aux unités carbonyles et carboxyles tendent à diminuer indiquant la perte d'une partie des fonctions oxygénées avec la profondeur. En parallèle, on observe une augmentation de la contribution des carbones insaturés qui *a priori* correspondent principalement à des carbones aromatiques. Cette évolution des spectres IRTF semble indiquer une augmentation du degré de réticulation de la MO avec le temps. Cependant, l'échantillon 4w même s'il est lui aussi caractérisé par une légère diminution de la contribution des fonctions oxygénées dans la structure macromoléculaire, en accord avec le rapport atomique O/C, est marqué par une re-augmentation des bandes d'absorptions correspondant aux unités aliphatiques, cette tendance est d'ailleurs confirmée par une augmentation de l'IH. En revanche, les conditions d'analyse peuvent avoir eu une influence sur l'évolution de la bande d'absorption des groupements hydroxyles par adsorption d'eau dans le kérogène ou dans les pastilles de KBr, qui est très hygroscopique.

En résumé, il semblerait que les proto-kérogènes de Cariaco se sont essentiellement formés *via* le processus classique de dégradation-recondensation. En effet, des spectres RMN¹³C et IRTF similaires ont déjà été observés dans des sédiments récents issus du système d'upwelling de la marge nord-ouest africaine (Zegouagh et al., 1999). Ces spectres ont été attribués à de la MO préservée et accumulée suivant un processus classique de dégradation-recondensation. Suivant la définition de Tissot et Welte (1984), ce mécanisme est basé sur la condensation aléatoire de produits de dégradation de protéines et de polysaccharides. Ce mécanisme est à l'origine de la formation de géomacromolécules complexes, appelées mélanoïdines, qui sont hautement résistantes aux processus de dégradation qui peuvent intervenir au cours de la diagenèse précoce et présentent, la plupart du temps, un rapport atomique O/C relativement élevé. A ce sujet, il est aussi intéressant de noter que des spectres IRTF très similaires ont déjà été observés pour des mélanoïdines de synthèse (Allard et al., 1997), obtenues à partir d'un mélange de polysaccharides et de protéines. Enfin, le signal aliphatique observé en IRTF et en RMN¹³C peut être attribué à des unités lipidiques incorporées, *via* des réactions de condensation, à la structure macromoléculaire de ces géomacromolécules (Larter et Douglas, 1980).

Si on considère l'ensemble des informations fournies par les observations morphologiques, l'analyse élémentaire et les études spectroscopiques des proto-kérogènes du bassin de Cariaco il semblerait que la dégradation-recondensation soit le processus dominant à l'origine de leur formation. A côté de cela, les observations morphologiques et l'analyse élémentaire montrent une faible contribution de la préservation sélective et de la sulfuration naturelle, toutefois, cette dernière semble augmenter avec l'âge des échantillons. Afin d'affirmer ou infirmer ces hypothèses à une échelle moléculaire nous avons réalisé des études pyrolytiques.

2^{ème} Partie : Etude Pyrolytique

A la suite des études morphologiques, spectroscopique et de l'analyse élémentaire des proto-kérogène nous avons procédé à des études pyrolytiques de la MO. Le but était (1) de vérifier les hypothèses émises précédemment quant aux processus de préservation de la MO, (2) déterminer les organismes sources et (3) de préciser la structure macromoléculaire des proto-kérogènes du bassin de Cariaco. En raison de la faible quantité de proto-kérogène disponible nous avons procédé par pyrolyse directe, pour ce faire nous avons d'abord réalisé des pyrolyses au point de Curie à 650°C. Par la suite, nous avons procédé à des thermochemolyses assistées par le TMAH, en raison des caractéristiques géochimiques de la MO enrichie en oxygène, comme illustré par un rapport atomique O/C relativement élevé et la présence d'un grand nombre de fonctions oxygénées détectées par spectroscopie.

Dans cette partie nous avons procédé à l'étude détaillée de trois des échantillons : 1w, 2w et 4w. L'échantillon 5w n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée en raison de sa faible teneur en COT et de son dépôt sous des conditions oxygénées peu propices à l'accumulation de la MO.

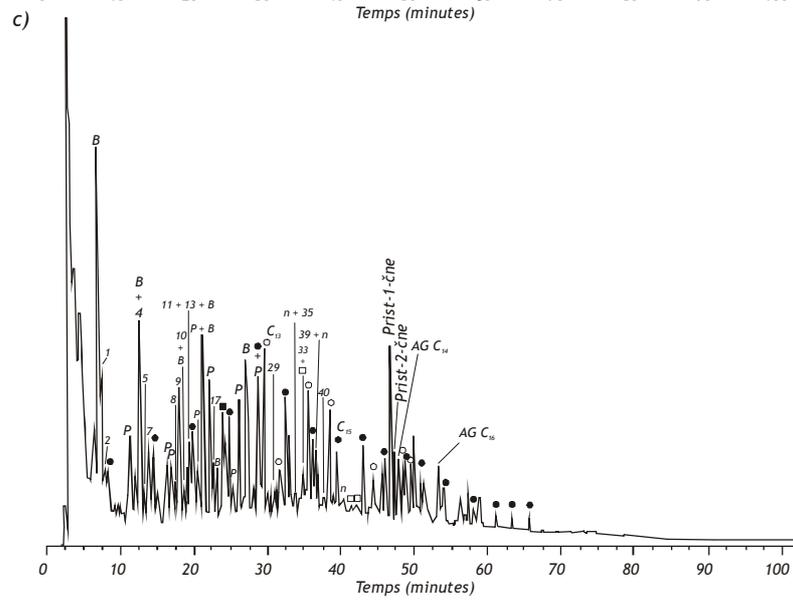
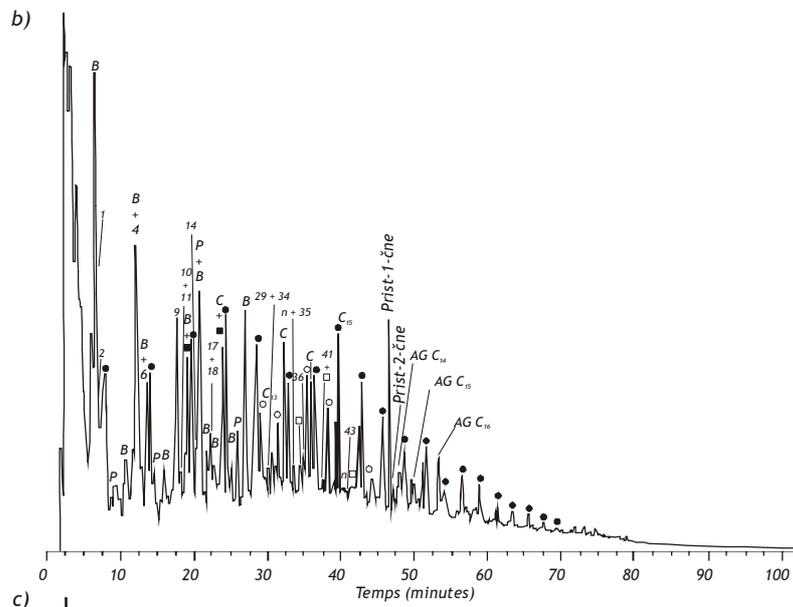
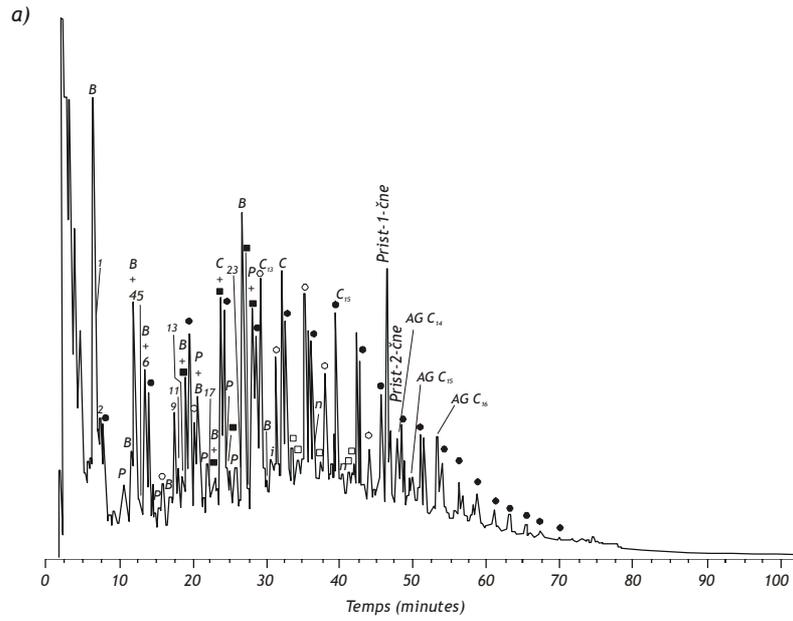
IV.5. Pyrolyse au point de Curie (650°C)

Les chromatogrammes des pyrolysats « flash » formés à 650°C à partir des trois échantillons sont représentés dans la figure IV. 8 ; la liste complète de tous composés identifiés pour chaque proto-kérogène figure en annexe II dans les tableaux I à III. Ces pyrolysats sont caractérisés par un mélange complexe de composés, comme l'atteste le grand nombre de pics observés. De nombreux composés et de nombreuses séries homologues ont été identifiés par détection sélective des ions caractéristiques (SID pour Selective Ion Detection). Ils ont été répartis en trois groupes, les composés hydrocarbonés, les composés hétéroatomiques (à oxygène ou azote) et enfin les composés organo-soufrés (COS).

IV.5.1. Les composés hydrocarbonés

Les composés hydrocarbonés sont les composés les plus abondants dans les trois échantillons. Ce sont principalement des doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes, des alcanes isopréniques réguliers et des alkylbenzènes. On trouve également en de plus faible proportion des alkylnaphtalènes et des alkylindènes. Les distributions des séries homologues des composés hydrocarbonés sont récapitulées dans les tableaux I à III de l'annexe II.

Figure IV. 8 (au dos de la page) : Chromatogrammes obtenus par analyse GC/MS (courant ionique total) des pyrolysats formés à 650°C pour les proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c). Les nombres réfèrent aux composés soufrés (cf. Tableau IV 5 pour la liste complète des thiophènes formés) ; ● : *n*-alcanes/*n*-alcènes ; ○ : isopréniques ; AG acides gras ; B : alkylbenzènes ; P : alkylpyrroles ; ■ : alkylphénols ; □ : alkylnaphtalènes ; í : alkylindènes ; n : alkylindoles ; C : alkyl-2-ones.



Doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes

Les doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes sont dominants dans les pyrochromatogrammes des trois échantillons (Figure IV. 8). Sur la SID des ions m/z 55, 57 on n'observe pas de prédominance des doublets pairs ou des doublets impairs, mais une diminution progressive de l'intensité relative des doublets au fur et à mesure que la longueur de chaîne augmente à partir de C₁₅ (Figure IV. 9). Ces doublets *n*-alc-1-ènes/*n*-alcanes ont pour origine la coupure homolytique de longues chaînes aliphatiques lors de la pyrolyse (van de Meent et al., 1980).

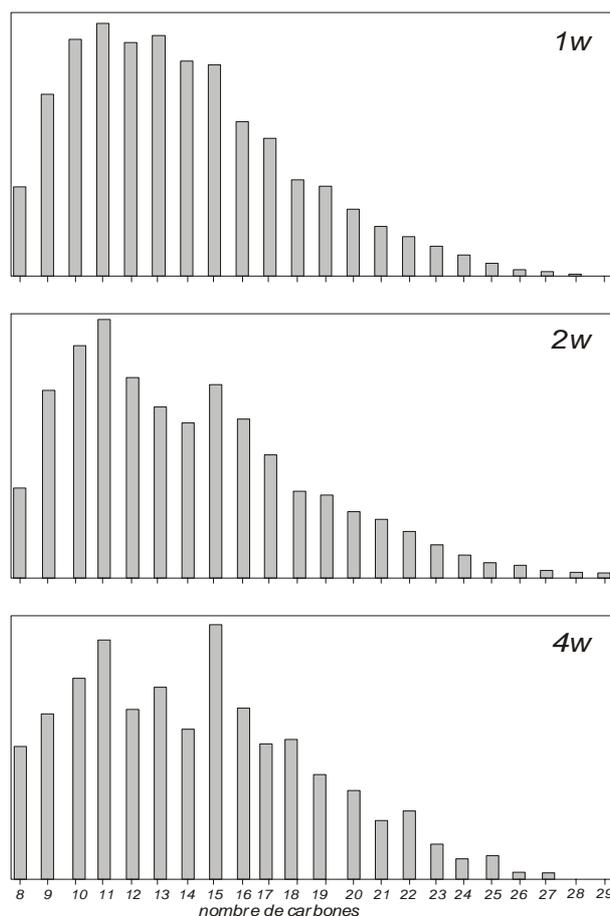


Figure IV. 9 : Distribution des doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes, à partir de la SID des ions m/z 55, 57.

Ces doublets sont généralement attribués aux produits de pyrolyse des algaenanes ou de leurs homologues fossiles, comme les ultralaminae, qui sont connus pour être des molécules hautement aliphatiques formées par de longues chaînes polyméthyléniques (Largeau et al., 1986 ; Derenne et al., 1991, 1992b et c ; Gelin et al., 1996, 1997). La présence de ces doublets *n*-alc-1-ènes/*n*-alcanes dans les pyrochromatogrammes est donc généralement interprétée comme le reflet de l'aliphatité du kérogène. En ce qui concerne les proto-kérogènes de Cariaco les études préliminaires, *i.e.* la microscopie, l'analyse élémentaire et la spectroscopie, ont montré que la préservation sélective d'algaenanes n'est intervenue que très marginalement dans la constitution de ces proto-kérogènes. Il semblerait, en effet, que la MO est essentiellement constituée de mélanoidines comme le suggèrent

l'analyse Rock-Eval, le rapport atomique H/C et la spectroscopie IRTF qui sont plutôt caractéristiques d'une MO modérément aliphatique et qui tendent plutôt vers une préservation de la MO *via* un processus de dégradation-recondensation. Il apparaît donc que la pyrolyse, de la même manière que la RMN¹³C, tend à surestimer le degré d'aliphatité de la MO. En effet, Poirier et al., (2000) ont montré que le pyrolysats d'un mélange de mélanoïdines et de polyéthylènes en proportion 50/50 (masse) est très largement dominé par les doublets *n*-alc-1-ènes/*n*-alcanes, ainsi, la surestimation de l'aliphatité provient principalement du fait que les longues chaînes linéaires ont un rendement de pyrolyse bien supérieur à celui de molécules très réticulées telles que les mélanoïdines. Il est donc nécessaire de trouver une autre origine pour la plus grande partie des unités aliphatiques présentes dans les trois proto-kérogènes et dont la présence est reflétée par les spectres IRTF et RMN¹³C (Figures IV. 6 et 7). A ce sujet Larter et Douglas (1980) suggèrent que de longues chaînes aliphatiques fonctionnalisées, e.g. des acides carboxyliques et des alcools, peuvent être incorporées à la structure macromoléculaire des mélanoïdines. Ainsi, une part des doublets *n*-alc-1-ènes/*n*-alcanes identifiés en pyrolyse peuvent être attribués à des lipides fonctionnalisés incorporés dans la structure macromoléculaire des mélanoïdines *via* le processus de dégradation-recondensation.

Isopréniques réguliers

Une série d'alcanes isopréniques réguliers s'étendant de C₉ à C₂₀, présentant un maximum en C₁₃ (les C₁₂ et C₁₇ sont manquants), a été identifiée ainsi que le prist-1-ène, qui est parmi les pics majeurs des trois pyrochromatogrammes (Figure IV. 8), et le prist-2-ène. Les isoprénoïdes inférieurs à C₂₁ sont généralement considérés comme directement dérivés de la chlorophylle. Cependant, il a été montré que le pristène est un composé relativement ubiquiste dans les pyrolysats de kérogènes (Larter et al., 1979 ; van de Meent et al., 1980), et un certain nombre de sources ont pu être identifiées, comme la chaîne phytyl de la chlorophylle (Didyk et al., 1978), les tocophérols (Goossens et al., 1984) et les éthers de diphytanyl des Archaeobactéries (Chappe et al., 1980). En raison de l'absence du 2,3,5,6-tétraméthyl-2,5-cyclohexadiène-1,4-dione (duroquinone) dans les pyrolysats qui est, avec le prist-1-ène, l'autre produit caractéristique de pyrolyse des tocophérols (Goossens et al., 1984), une contribution significative de ces derniers peut-être écartée. D'après la distribution des alkylpyrroles, discutée dans le paragraphe IV.5.2.1., il semble que des unités dérivées de la chlorophylle soient ici le précurseur des pristènes.

Alkylbenzènes

Une série d'alkylbenzènes (C₁ à C₅) a été identifiée par SID des ions *m/z* 91, 105, 119, 120 (Figure IV. 10 et Tableau IV. 4) et par comparaison avec des travaux antérieurs (Hartgers et al., 1992).

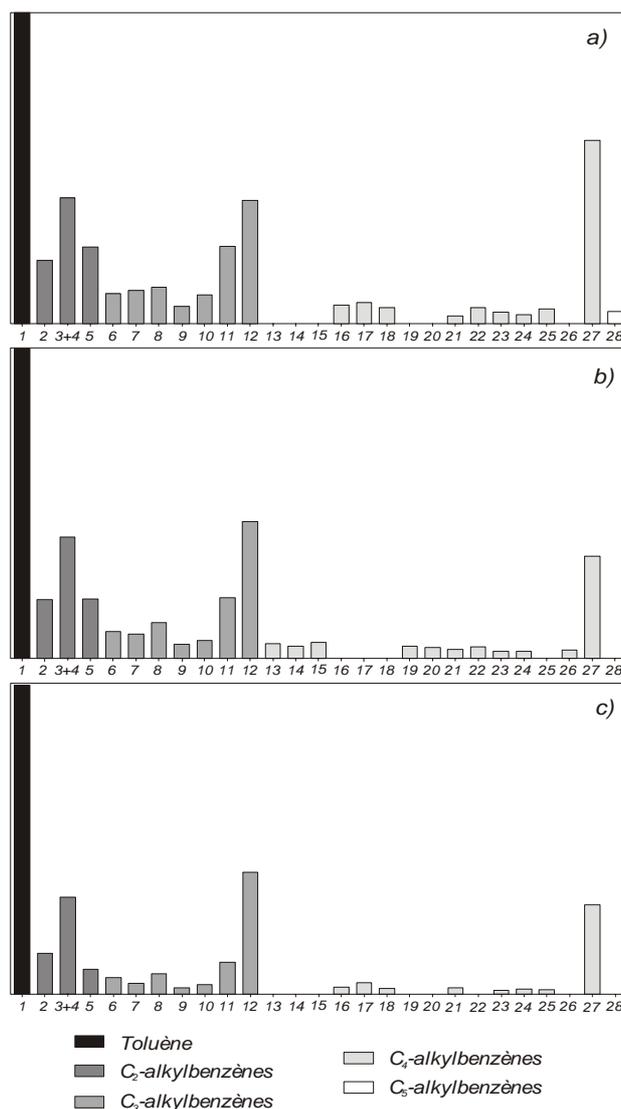


Figure IV. 10 : Distribution des alkylbenzènes de courte chaîne (C_1 - C_5) dans les pyrolysats formés à 650°C pour les proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c), obtenue par détection sélective des ions m/z 91, 105, 119 et 120, les nombres réfèrent au tableau IV. 4.

Sur la figure IV. 10, on voit bien que la répartition des alkylbenzènes dans les trois proto-kérogènes est très largement dominée par le toluène, qui est connu pour être un produit de pyrolyse ubiquiste de la MO sédimentaire. Les alkylbenzènes présents dans les pyrochromatogrammes de MO sédimentaire ont souvent pour origine des unités aromatiques spécifiques des systèmes biologiques (Hartgers et al., 1994a). Toutefois, il ne faut pas exclure l'éventualité que ces composés peuvent être produits au cours de la pyrolyse par une réaction de cyclisation-aromatization (Hartgers et al., 1994b). Ils sont également connus pour être plus abondants dans les pyrochromatogrammes des kérogènes de Type II et/ou de Type II-S que dans les Types I ou III (Hartgers et al., 1994c).

N°	Composés	N°	Composés
1	Toluène	15	isobutylbenzène
2	éthylbenzène	16	<i>sec</i> -butylbenzène
3	1,3-diméthylbenzène	17	méthylpropylbenzène
4	1,4-diméthylbenzène	18	3-propyl-1-méthylbenzène
5	1,2-diméthylbenzène	19	<i>n</i> -butylbenzène
6	<i>n</i> -propylbenzène	20	2-propyl-1-méthylbenzène
7	3-éthyl-1-méthylbenzène	21	2-éthyl-1,4-diméthylbenzène
8	4-éthyl-1-méthylbenzène	22	4-éthyl-1,3-diméthylbenzène
9	1,3,5-triméthylbenzène	23	4-éthyl-1,2-diméthylbenzène
10	2-éthyl-1-méthylbenzène	24	2-éthyl-1,3-diméthylbenzène
11	1,2,4-triméthylbenzène	25	3-éthyl-1,2-diméthylbenzène
12	1,2,3-triméthylbenzène	26	1,2,4,5-tétraméthylbenzène
13	tert-butylbenzène	27	1,2,3,4-tétraméthylbenzène
14	3-méthyléthyl-1-méthylbenzène	28	4-méthylpropyl-1-méthylbenzène

Tableau IV. 4 : Liste de alkylbenzènes identifiés dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes par la SID m/z 91, 105, 119, 120.

Si les trois pyrochromatogrammes sont dominés par le toluène, en revanche, les alkylbenzènes substitués en C₂ et plus sont bien moins abondants. Ces composés sont caractérisés par une tendance à la diminution de leur abondance relative au fur et à mesure que la longueur de chaîne augmente. Le tert-butylbenzène (13) identifié dans l'échantillon 2w, comme la plupart des composés portant un radical tert-butyl-, n'est pas d'origine biologique mais il est généralement lié à un apport anthropique. Une distribution similaire, des alkylbenzènes en C₁ et C₂, a déjà été observée dans les pyrolysats de la MO piégée dans des trappes sédimentaires en Mer Méditerranée (Peulvé et al., 1996) et d'un proto-kérogène de la marge nord-ouest africaine (Zegouagh et al., 1999). Dans les deux cas, ces composés sont interprétés comme issus de phénylalanine, provenant de protéines altérées présentes dans la structure macromoléculaire des mélanoidines et/ou de protéines encapsulées dans un matériel macromoléculaire protecteur (Tsuge et Matsubara, 1985 ; Stankeiwicz, 1998 ; Knicker et Hatcher, 1997 ; Zang et al., 2000a et b ; Mongenot et al., 2000 ; Garcette-Lepecq et al., 2001). Dans le cas présent, une telle origine peut être envisagée pour une partie des alkylbenzènes substitués en C₁ et en C₂ identifiés dans les pyrochromatogrammes (Figure IV. 10 et Tableau IV. 4).

Le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène (27) (TMB), mis à part le toluène, est avec le 1,2,3-triméthylbenzène (12) le composé dominant dans les trois SID (Figure IV. 10). Le TMB est généralement considéré comme dérivé de caroténoïdes aromatiques provenant de chlorobiaceae, c'est-à-dire des bactéries photosynthétiques sulfoxydantes, souvent utilisées comme indicateur de l'anoxie de la zone photique (Hartgers et al., 1994a et c ; Guthrie, 1996 ; Clegg et al., 1997). Dans ce cas le

TMB est généralement associé aux 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, 1-éthyl-2,3,6-triméthylbenzène et 1-éthyl-2,3,4-triméthylbenzène et aussi à des arylisoprénoides, absents dans les pyrolysats des proto-kérogènes de Cariaco. Ces composés sont, comme le TMB, des produits de pyrolyses spécifiques des caroténoïdes aromatiques de chlorobiaceae, e. g. l'isorenératène, (Hartgers et al., 1994c). Finalement, en ce qui concerne le bassin de Cariaco, une telle origine n'est pas envisageable, étant donné que pour qu'une telle microflore puisse proliférer il faut que les eaux anoxiques remontent jusque dans la zone photique, i.e. jusqu'à une profondeur maximale de 140 m, comme c'est le cas dans la Mer Noire (Repeta et al., 1989). Dans le bassin de Cariaco la chemocline se situe à une profondeur approximativement de 300 m, dans de telles conditions la pénétration de la lumière n'est pas suffisante pour permettre aux chlorobiaceae de se développer. Une source microalgale a récemment été proposée pour le TMB, lorsque ce dernier n'est pas associé au 1-éthyl-2,3,6-triméthylbenzène en quantité suffisamment importante, à partir de proto-kérogènes issus de sédiments marins récents de l'Océan Indien, de la Mer Noire et de l'upwelling de la marge nord-ouest africaine (Hoefs et al., 1995 ; Zegouagh et al., 1999). Dans le cas présent, il est donc envisageable que le TMB identifié dans les trois pyrolysats provienne également de matériel algaire.

Le 1,2,3-triméthylbenzène (12) et le 1,3-diméthylbenzène (3) (Figure IV. 10 et Tableau IV. 4) sont très probablement des indicateurs de l'incorporation dans les trois proto-kérogènes, d'unités dérivées de caroténoïdes non aromatiques, tels que le β,β -carotène ou la zéaxanthine. En effet, de telles unités ont tendance à s'aromatiser au cours de la diagenèse (Hartgers et al., 1994c) et à donner ainsi naissance, par pyrolyse des proto-kérogènes, à des alkylbenzènes comme le 1,2,3-triméthylbenzène et le 1,3-diméthylbenzène. Ces observations sont en accord avec des travaux antérieurs qui ont révélé la présence de β,β -carotène et de zéaxanthine dans des extraits de sédiments du bassin de Cariaco (Watts et Maxwell, 1977). La présence de 1,2,4-triméthylbenzène (11) et de 4-éthyl-1,2-diméthylbenzène (23) (Figure IV. 10 et Tableau IV. 4) dans les trois pyrolysats doit refléter l'incorporation de plastoquinones composés ubiquistes dans les algues et les cyanobactéries (Hartgers et al., 1994c). Etant donné les conditions anoxiques régnant dans le bassin de Cariaco, l'incorporation de ces benzoquinones dans le proto-kérogène s'est faite par des réactions de réduction.

Alkylnaphtalènes et alkylindènes

Deux autres séries de composés aromatiques hydrocarbonés ont été également détectées dans les pyrolysats des trois échantillons, des alkylnaphtalènes de C_1 à C_3 , identifiés par SID des ions m/z 141, 155, et des alkylindènes de C_0 à C_2 , identifiés par les ions m/z 129, 143. La distribution des différents isomères est indiquée dans les tableaux I à III de l'annexe II. Une distribution similaire de ces composés a déjà été observée dans de la matière organique marine particulaire et sédimentaire provenant de la Mer Méditerranée, de l'upwelling de la marge nord-ouest africaine et de la Mer Noire (Peulvé et al., 1996 ; Zegouagh et al., 1999, Garcette-Lepecq et al., 2000) sans que leur origine ait été élucidée jusqu'ici.

IV.5.2. Composés hétéroatomiques

IV.5.2.1. Composés azotés

En accord avec la teneur relativement élevée d'azote dans les échantillons, avec des rapports atomiques C/N compris entre 12 et 15 (Tableau IV. 2), un certain nombre de composés azotés ont été identifiés dans les trois pyrolysats. De l'indole et des alkylindoles de C₁ à C₂ (par SID des ions *m/z* 130, 144 et 145) ainsi que des alkylnitriles aromatiques et des alkylpyridines ont été identifiés. La répartition de ces composés est figurée dans les tableaux I à III de l'annexe II. Une série d'alkylpyrroles, de C₁ à C₅, a également été identifiée par SID des ions *m/z* 81, 95, 108, 122, 123 et 137 (Figure IV. 11) et en comparant les spectres de masse avec les travaux antérieurs (Sinninghe Damsté et al., 1992b). Dans le tableaux IV. 5 est indiquée la liste des isomères identifiés pour ces alkylpyrroles dans les trois pyrolysats.

N°	Composés	N°	Composés
1	2-méthylpyrrole	12	4-éthyl-2-méthylpyrrole
2	3-méthylpyrrole	13	2,3,4-triméthylpyrrole
3	2,5-diméthylpyrrole	14	3-éthyl-4-méthylpyrrole
4	2,4-diméthylpyrrole	15	3-éthyl-2,5-diméthylpyrrole
5	2,3-diméthylpyrrole	16	2-éthyl-3,5-diméthylpyrrole
6	3,4-diméthylpyrrole	17	4-éthyl-2,3-diméthylpyrrole
7	2-éthylpyrrole	18	3-éthyl-2,4-diméthylpyrrole
8	2-éthyl-5-méthylpyrrole	19	2,3,4,5-tétraméthylpyrrole
9	2-éthyl-4-méthylpyrrole	20	2,3-diéthyl-4-méthylpyrrole
10	2-éthyl-3-méthylpyrrole	21	3-éthyl-2,4,5-triméthylpyrrole
11	2,3,5-triméthylpyrrole		

Tableau IV. 5 : Répartition des alkylpyrroles dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes par SID des ions *m/z* 81, 95, 108, 122, 123 et 137.

Des composés azotés ont déjà été identifiés dans un certain nombre de pyrolysats de kérogènes, e.g. la Monterey Formation et/ou de matériel particulaire ou sédimentaire provenant d'upwellings actuels ou anciens (Sinninghe Damsté et al., 1992b ; Peulvé et al., 1996 ; Zegouagh et al., 1999 ; Garcette-Lepecq et al., 2000). Deux sources majeures sont envisagées pour expliquer la présence d'unités azotées dans ces échantillons, tout d'abord du matériel protéique incorporé dans la structure macromoléculaire de mélanoïdines (ou encapsulé) ou bien des cycles tétrapyrroliques dérivés de divers pigments chlorophylliens provenant de végétaux supérieurs, d'algues, de bactéries (Sinninghe Damsté et al., 1992b). Les alkylpyrroles identifiés dans les pyrolysats des trois échantillons présentent une distribution relativement similaire avec ceux identifiés dans les pyrolysats de kérogènes issus de sédiments marins récents ou anciens déposés à l'aplomb d'upwelling et sont attribués à une importante contribution de pigments chlorophylliens provenant d'algues (Sinninghe Damsté et al.,

1992b). Dans le cas présent nous pouvons envisager qu'une majeure partie des alkylpyrroles identifiés proviennent pour l'essentiel de noyaux tétrapyrroliques issus de pigments algaires.

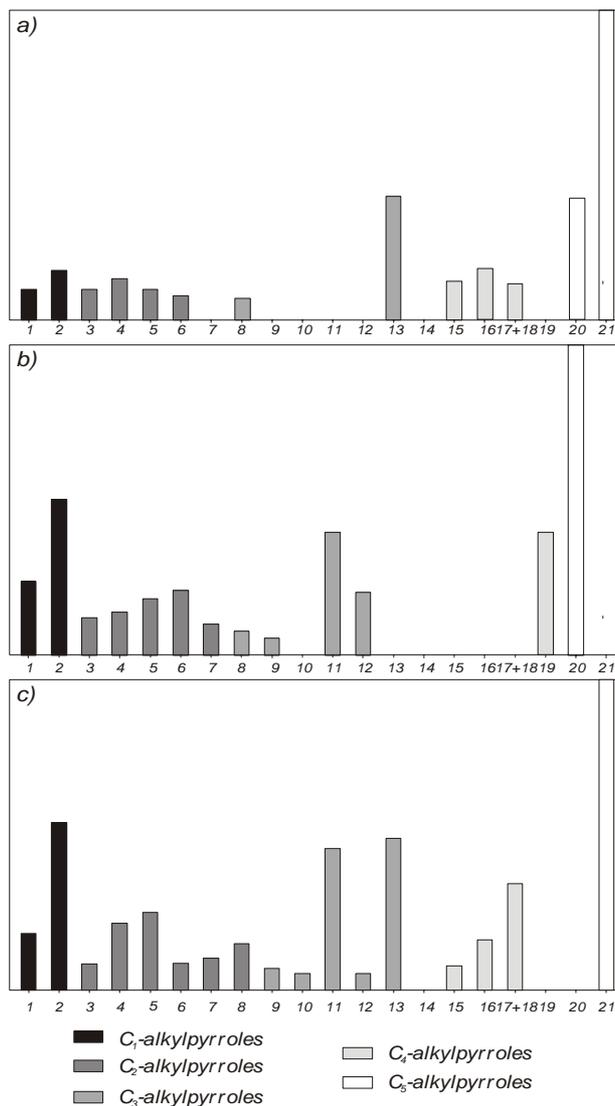


Figure IV.11 : Distribution des alkylpyrroles dans les pyrolysats formés à 650°C pour les trois proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c), obtenue par détection sélective des ions m/z 81, 95, 108, 122, 123 et 137, les nombres réfèrent au tableau IV. 5.

Une série similaire d'alkylindoles a déjà été observée dans des pyrolysats de matière organique dissoute ou particulaire et des proto-kérogènes (Garcette-Lepecq et al. 2000), la présence de ces composés est très probablement le reflet de l'incorporation de matériel protéique dans la structure macromoléculaire des mélanoidines *via* le processus de dégradation-recondensation ou bien de la présence de matériel protéique protégé par encapsulation. La présence d'alkylindoles (C₀-C₂) et d'alkylpyrroles est généralement interprétée comme la contribution d'unités protéiques dérivées de tryptophane et de proline, respectivement (Tsuge et Matsubara, 1985). Les alkylnitriles aromatiques, comme la phénylacétonitrile, et le styrène qui ont été identifiés dans les trois pyrochromatogrammes sont généralement considérés comme des produits de pyrolyse dérivés de la phénylalanine. La

présence de tels composés dans les trois pyrolysats à 650°C confirme bien la préservation de matériel d'origine protéique par encapsulation et /ou par incorporation dans les mélanoidines participant à la structure macromoléculaire des proto-kérogènes.

IV.5.2.2. Composés oxygénés

Du phénol et une série d'alkylphénols compris entre C₁ et C₃ ont été identifiés (Tableaux I à III Annexe II) dans les trois pyrolysats par la SID des ions *m/z* 66, 93, 107, 121 et 122. Leur distribution est dominée par la co-élution du 3-méthylphénol et du 4-méthylphénol. Classiquement les alkylphénols sont considérés comme étant des produits de pyrolyse de la lignine (e.g. van Bergen et al., 1993, 1994 ; Saiz Jimenez et de Leeuw, 1986 ; Hatcher et Clifford, 1997) et donc des indicateurs de la contribution de végétaux supérieurs. Toutefois, cette origine est peu probable dans le cas qui nous concerne étant donné que les apports autochtones sont en quantité infinitésimale dans le bassin de Cariaco. Ceci est confirmé par l'analyse des palynofaciès montrant que les fragments de végétaux supérieurs représentent moins de 1 % du résidu palynologique (§ IV.2.1.). Une autre source doit donc être envisagée pour cette série d'alkylphénols, d'autant plus qu'aucun autre produit de pyrolyse caractéristique de la lignine, tels que des alkylcatéchols ou bien des méthoxyphénols, n'a été identifié dans les trois pyrolysats. Les alkylphénols sont également générés lors de la pyrolyse de protéines contenant de la tyrosine (Tsuge et Matsubara, 1985). Cependant, la distribution des alkylphénols observée dans les pyrolysats des proto-kérogènes du bassin de Cariaco est différente de ce qui est observé dans ce cas. Il faut donc chercher une autre origine.

En fait, la distribution des composés phénoliques observée pour les pyrolysats des trois proto-kérogènes rappelle celle décrite pour de la MO issue de sédiments marins et de MO particulaire ou dissoute (van Heemst et al., 1993, 1997 ; Sicre et al., 1994 ; Peulvé et al., 1996 ; Zegouagh et al., 1999 et Garcette-Lepecq et al., 2000). Dans les études ci-dessus, les alkylphénols formés par pyrolyse ont été considérés comme provenant d'unités protéiques, dérivées de la tyrosine, présentes dans des structures mélanoidines.

En effet, les mélanoidines sont des macromolécules qui se forment par des recombinaisons aléatoires d'unités élémentaires et/ou de produits de dégradation de protéines et de polysaccharides (Maillard, 1912). D'ailleurs, van Heemst et al. (1997) ont obtenu une distribution d'alkylphénols très similaire dans les pyrolysats de mélanoidines de synthèse riches en tyrosine. A partir de toutes ces observations, il est probable que les unités phénoliques observées dans les pyrolysats des trois proto-kérogènes du bassin de Cariaco puissent avoir une origine similaire. Cependant, il est possible que ces unités phénoliques aient également pour origine des protéines préservées par encapsulation dans des structures macromoléculaires.

Les pyrolysats des trois proto-kérogènes contiennent également des acides gras saturés de C₁₄ à C₁₆ avec une prédominance des acides gras pairs. Une telle distribution a déjà été observée dans

des produits de pyrolyse issus de proto-kérogènes provenant de sédiments de la zone d'upwelling de la marge nord-ouest africaine (Zegouagh et al., 1999) et de la Mer Noire (Garcette-Lepecq et al., 2000). Ils sont généralement considérés comme des acides liés par des liaisons esters à la structure macromoléculaire et une source similaire peut être envisagée dans le cas des proto-kérogènes du bassin de Cariaco. Ces unités lipidiques ont été incorporées, par des réactions de condensation, à la structure macromoléculaire des mélanoidines, et sont donc efficacement préservées de toute dégradation ultérieure. Une telle protection stérique de ces unités lipidiques est donc efficace à la fois contre (i) une hydrolyse acide poussée au moment du traitement HF/HCl, qui permet une préservation des unités estérifiées et, (ii) la diagenèse, d'où une faible dégradation des acides qui est reflétée par l'absence des homologues impairs. Comme cela a souvent été observé dans un certain nombre de kérogènes immatures (e.g. Largeau et al., 1986 ; Derenne et al., 1997), ces fonctions esters ne peuvent être rompues qu'à la suite d'un stress thermique. L'absence de quantité significative de composés à chaînes ramifiées *iso-* ou *anteiso-* suggère que le matériel à l'origine de ces composés acides ne provient probablement qu'en très faible quantité d'organismes bactériens. En fait, la distribution des acides identifiés, dans les pyrolysats à 650°C des échantillons, indique plutôt une origine microalgale.

Une série homologue de *n*-alkan-2-ones (C₇-C₁₈, maximum en C₁₈) en très faible quantité a également été détectée par SID de l'ion *m/z* 58. La formation d'alcanones, provenant de la rupture sous stress thermique des ponts éthers, est souvent observée dans les pyrolysats de kérogènes (van de Meent et al., 1980). La présence de ces alcanones dans les trois pyrolysats est le signe que des lipides sont liés à la structure macromoléculaire des proto-kérogènes par des ponts éthers.

IV.5.3. Implication pour le processus de dégradation-recondensation

L'ensemble des données obtenues par microscopie, spectroscopie et pyrolyse montre le rôle majeur de ce processus dans la formation des proto-kérogènes dans le bassin de Cariaco. En effet, on constate que la MO est essentiellement amorphe, à l'échelle microscopique et nanoscopique et dominée par de la MOA grumeleuse. De la même manière, la spectroscopie IRTF et les principales séries de composées identifiées en pyrolyse pointent vers une large prédominance de la contribution de macromolécules de type mélanoidines, formées *via* des processus de dégradation-recondensation, dans la structure de ces proto-kérogènes. Des lipides d'origine phytoplanctonique, incluant des dérivés de pigments et d'acides gras, entrent également dans la constitution des proto-kérogènes par incorporation dans la structure macromoléculaire.

La condensation de produits de dégradation de protéines et/ou de polysaccharides peut être à l'origine de la formation de matériel de type mélanoidine. Dans le cas qui nous concerne, un certain nombre des composés identifiés dans les pyrolysats, e.g. certains alkylbenzènes, alkylindoles ou encore alkylphénols, peuvent directement être le reflet de la contribution de matériel d'origine protéique dans la structure macromoléculaire. Les polysaccharides, quant à eux sont des composés

ubiquistes en domaine marin et représentent généralement entre 65 et 20 % du carbone organique des cyanobactéries, du zoo- et du phytoplancton. Ils se retrouvent généralement dans les parois des cellules, dans la neige planctonique, sous forme de sucres stockés et de mucus (de Leeuw et Largeau, 1993). Dans les pyrolyses, la contribution des polysaccharides est reflétée par la production de furannes et de produits dérivés des furannes (Helleur et al., 1985a et b). L'absence de tels composés dans les pyrolysats des échantillons du bassin de Cariaco ne peut toutefois pas être interprétée comme la preuve d'une absence totale de polysaccharides incorporés dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes. En effet, des études précédentes (Gauthier et al., 2003) ont montré que la pyrolyse de polysaccharides génère des quantités relativement faibles de produits de pyrolyse, tels que les furannes. Ceci est dû, en particulier, à des processus de « caramélisation » intense conduisant à produire essentiellement un résidu carbonisé solide. Une situation similaire a déjà été observée dans des proto-kérogènes issus de sédiments provenant de la zone d'upwelling de la marge nord-ouest africaine (Zegouagh et al., 1999). D'autre part, les études réalisées en IRTF sur les trois proto-kérogènes montrent une très forte contribution de fonctions oxygénées. Une telle observation va dans le sens d'une contribution substantielle d'unités dérivées des polysaccharides, en plus des unités protéiques, dans la structure macromoléculaire de type mélanoïdines qui forme la plus grande partie de ces proto-kérogènes.

IV.5.4. Composés organo-soufrés

Des composés organo-soufrés ont été identifiés dans les pyrolysats des cinq échantillons examinés pour cette étude concernant les produits de sulfuration. Il s'agit pour l'essentiel d'alkylthiophènes et d'alkylbenzothiophènes (Tableau IV. 6). L'identification des différents isomères a été faite à partir des spectres de masse et des temps d'élution publiés par Sinninghe Damsté et al., (1988). Les séries identifiées, dans les différents échantillons, sont dominées par des composés à courte chaîne et à squelette linéaire comme ceci est illustré dans la figure IV. 12. Ce sont des composés relativement ubiquistes dans les pyrolysats de kérogènes et plus spécialement dans les kérogènes de Type II-S, (Eglinton et al., 1992 ; Derenne et al., 1990 ; Boussafir et al., 1995).

Une série d'alkylthiophènes à chaînes courtes, C₁ à C₇ a été identifiée dans les pyrolysats des proto-kérogènes, par SID des ions *m/z* 97, 111, 125, la distribution des différents isomères est indiquée dans la figure IV. 12. Elle est principalement dominée par des alkylthiophènes 2-substitués et des alkylthiophènes 2,5-disubstitués, c'est-à-dire des isomères possédant des squelettes « linéaires ». Une distribution similaire d'alkylthiophènes à courte chaîne et à squelette linéaire a déjà été décrite dans des pyrolysats de divers kérogènes immatures, riches en soufre et a été attribuée à l'incorporation de carbohydrates soufrés dans la structure macromoléculaire (Sinninghe Damsté et al., 1998a ; van Kaam-Peters et al., 1998a et b ; Riboulleau et al., 2000). En effet, bien qu'il soit généralement considéré que les

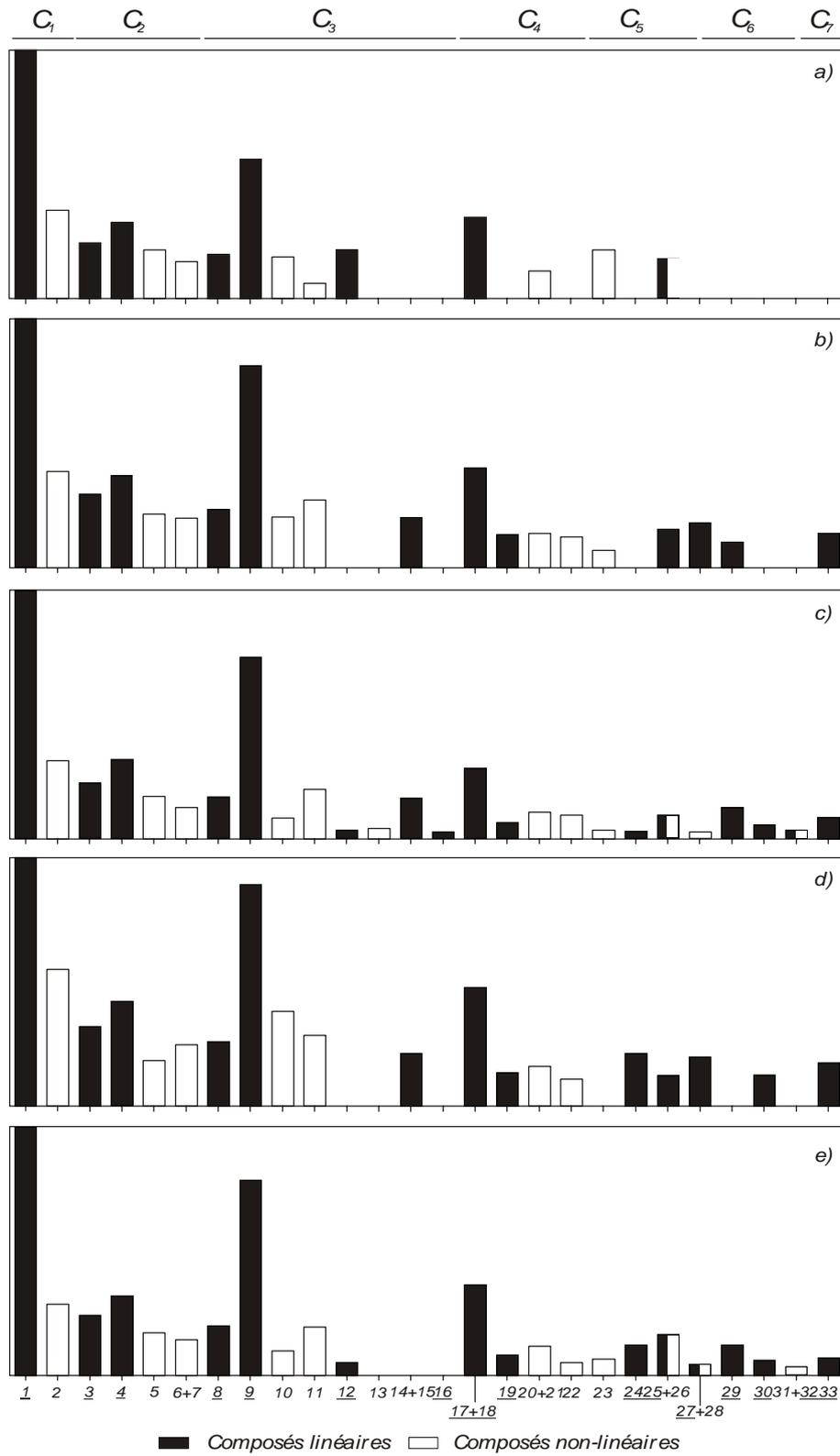


Figure IV. 12 : Distribution (SID des ions m/z 97, 111, 125) des alkylthiophènes dans les cinq pyrolysats formés à 650°C pour les cinq proto-kérogènes 1w (a), 1w bis (b), 2w (c), 3w (d) et 4w (e). Les chiffres réfèrent aux isomères identifiés et listés dans le tableau IV. 6, les chiffres soulignés indiquent les isomères possédant un squelette carboné linéaire.

N°	Composés	Origine	N°	Composés	
1	2-méthylthiophène	L	23	2-Propyl-3,5-diméthylthiophène	R
2	3-méthylthiophène	R	24	2-Butyl-5-méthylthiophène	L
3	2-éthylthiophène	L	25	2-Pentylthiophène	L
4	2,5-diméthylthiophène	L	26	2-Propyl-4,5-diméthylthiophène	R
5	2,4-diméthylthiophène	R	27	2-propyl-5-éthénylthiophène	L
6	2,3-diméthylthiophène	R	28	2-Butyl-3,5-diméthylthiophène	R
7	3,4-diméthylthiophène	R	29	2-Pentyl-5-méthylthiophène	L
8	2-propylthiophène	L	30	2-Hexylthiophène	L
9	2-éthyl-5-méthylthiophène	L	31	2-Butyl-4,5-diméthylthiophène	R
10	2-éthyl-4-méthylthiophène	R	32	2-pentyl-5-éthylthiophène	L
11	2,3,5-triméthylthiophène	R	33	2-Hexyl-5-méthylthiophène	L
12	2-vinyl-5-méthylthiophène	L	34	Benzothiophène	L
13	2,3,4-triméthylthiophène	R	35	2-Méthylbenzothiophène	L
14	isopropylméthythiophène	R ?	36	3-Méthylbenzothiophène	R
15	méthyléthylthiophène	R ?	37	4-Méthylbenzothiophène	L
16	propenylthiophène	L	38	Diméthylbenzothiophène	R
17	2-propyl-5-méthylthiophène	L	39	Diméthylbenzothiophène	R
18	2,5-diéthylthiophène	L	40	Diméthylbenzothiophène	R
19	2-butylthiophène	L	41	Diméthylbenzothiophène	R
20	2-éthyl-3,5-diméthylthiophène	R	42	Triméthylbenzothiophène	R
21	éthyl-diméthylthiophène	R	43	2-Éthyl-5-méthylbenzothiophène	R
22	2-éthyl-4,5-diméthylthiophène	R	44	7-Éthyl-2-méthylbenzothiophène	R

Tableau IV. 6 : Composés organo-soufrés identifiés dans les pyrolysats formés à 650°C des proto-kérogènes de Cariaco. Les nombres réfèrent à la figure IV. 12. L : squelette carboné linéaire, R : squelette carboné ramifié.

carbohydrates sont dégradés de manière préférentielle pendant la diagenèse précoce et, par suite, peu préservés dans les dépôts sédimentaires, il a été montré récemment que les carbohydrates peuvent dans certains cas (e.g. la Kimmeridge Clay Formation ou encore la Kashpir oil shales) former une large partie de la MO préservée *via* le processus de sulfuration naturelle (Sinninghe Damsté et al., 1998a et b ; van Kaam-Peters et al., 1998 ; Riboulleau et al., 2001). Ces mêmes auteurs considèrent que les squelettes linéaires liés à la structure macromoléculaire par de multiples ponts (poly)sulfures sont principalement dérivés de carbohydrates incorporés dans la matrice organique *via* la sulfuration naturelle, par réaction des groupes fonctionnels avec le soufre inorganique après déshydratation. Une telle réaction est très comparable à celle qui se produit avec le bactériohopanétrol qui contient un radical alkyl, dont la structure est similaire à celle des carbohydrates, la réticulation de ces noyaux se faisant par plus de quatre ponts (poly)soufrés qui séquestrent le squelette carboné dans la structure macromoléculaire (Richnow et al., 1992 ; van Kaam-Peters et al., 1998). Ainsi, ces carbohydrates lorsqu'ils sont soumis à un stress thermique, lors de la pyrolyse, donnent préférentiellement des alkylthiophènes à courte chaîne et à squelette linéaire par rupture des liaisons S-S et S-C moins résistantes que les liaisons C-C. Un tel processus est très probablement ubiquiste, d'autant plus que la pyrolyse de matériel algaire et de glucose artificiellement soufrés en laboratoire génèrent des alkylthiophènes présentant une distribution similaire à celle observée pour des kérogènes de Type II-S et provenant très probablement de carbohydrates (potentiellement labiles) soufrés. Il semble donc que la sulfuration naturelle de carbohydrates soit un processus majeur intervenant dans les processus de préservation de la MO dans les environnements euxiniques et jouant un rôle important dans la formation d'un grand nombre de kérogènes riches en soufre (Sinninghe Damsté et al., 1998a et b ; Kok et al., 2000a). La distribution des alkylthiophènes identifiés dans les pyrolysats des échantillons étudiés, et plus particulièrement dans 1w, est très similaire à celle observée pour des échantillons d'âge holocène de la Mer Noire où la présence de carbohydrates soufrés a été identifiée dans les proto-kérogènes (Kok et al., 2000a). La présence de ces isomères dans les pyrolysats des proto-kérogènes du bassin de Cariaco paraît donc être le reflet de la contribution de carbohydrates soufrés dans la matrice macromoléculaire des proto-kérogènes. Dans un environnement tel que le bassin de Cariaco le processus de sulfuration naturelle est favorisé par une forte productivité des eaux de surface, induite par la cellule d'upwelling, et par des conditions partiellement euxiniques, avec une tranche d'eau caractérisée par des concentrations en H₂S particulièrement élevées (jusqu'à 80 mg.l⁻¹). Comme cela a été montré dans un certain nombre de cas (e.g. Siebold et Berger, 1993), une forte productivité dans les eaux de surface peut être à l'origine d'un transfert rapide des particules organiques, si bien que les carbohydrates peuvent atteindre la zone euxinique des eaux de fond avant qu'ils ne soient totalement reminéralisés, permettant ainsi leur préservation par sulfuration naturelle.

La rupture thermique des unités thiophéniques, ayant comme précurseurs non pas des carbohydrates mais des lipides incorporés par sulfuration dans la structure macromoléculaire du kérogène, génère également des alkylthiophènes à squelette carboné linéaire. Cependant, dans ce cas,

ces isomères de faible masse moléculaire sont accompagnés de leurs homologues supérieurs. La présence de lipides incorporés *via* la sulfuration naturelle est également reflétée par la libération d'un certain nombre d'autres composés organo-soufrés, tels que les alkylbenzothiophènes (van Kaam-Peters et Sinninghe Damsté, 1997). La présence d'alkylbenzothiophènes n'a pas été détectée dans le pyrolysats de l'échantillon 1w, en revanche, une série de C₉ à C₁₁ d'alkylbenzothiophènes est observée dans les pyrolysats des quatre autres échantillons, par SID des ions *m/z* 133, 147, 161. Il semble donc que les composés organo-soufrés qui ont contribué à la constitution du proto-kérogène 1w soient essentiellement dérivés de carbohydrates. En revanche, les composés organo-soufrés qui ont participé à la formation des autres proto-kérogènes sont, quant à eux, à la fois dérivés des carbohydrates et des lipides. Une telle différence de contribution entre carbohydrates et lipides se produit, pour le bassin de Cariaco, dans un environnement caractérisé par une forte quantité de sulfures disponibles. En effet, Werne et al. (2003) ont montré que dans les eaux interstitielles du bassin les concentrations en H₂S augmentent de manière significative avec la profondeur, de 0,1 à 8 mM, entre l'interface eau-sédiment et une profondeur de 250 cm. Cependant, dans des études récentes sur des sédiments d'origine lacustre et estuarien (Filley et al., 2002) il a été montré que la quantité de lipides soufrés est plus importante en présence de polysulfures que d'H₂S. En effet, ces auteurs montrent que lorsque les sédiments présentent des conditions *a priori* favorables à la sulfuration naturelle, à savoir un faible apport de fer, des conditions anoxiques et de fortes concentrations en H₂S, la MO contient une faible quantité de COS et aucun de ceux-ci sous la forme polysulfures. En revanche, dans des sédiments caractérisés par un apport ponctuel de fer réactif conjugué avec une oxydation du milieu, par dessiccation et pédogenèse, il se forme une grande quantité de COS et les lipides sulfurés sont liés par des ponts polysulfures. Un tel contraste est probablement dû à la formation de polysulfures, disponibles pour réagir avec la MO, lors de la réduction des hydroxydes de fer par l'H₂S pour former de la pyrite (Filley et al., 2002).

Par ailleurs, on sait également que les lipides montrent une réactivité différente à la sulfuration en fonction de leur structure chimique. Ainsi, il a été observé que le malabaricatriène, un triterpénoïde tricyclique triinsaturé présent dans les extraits du bassin de Cariaco, réagit avec une constante de temps relativement lente dans ce bassin (constante de vitesse d'ordre un de $2.10^{-4} \text{ an}^{-1}$, correspondant à une échelle de temps d'environ 5000 ans) et aussi dans le lac Ace, Antarctique (échelle de temps dans la gamme 1000-3000 ans) (Werne et al., 2000b ; Kok et al., 2000b). De plus, il a été observé que l'incorporation de soufre dans ce composé triterpénoïde se fait préférentiellement de manière intramoléculaire plutôt que intermoléculaire. Cette incorporation ne conduit donc pas directement à la formation de structures macromoléculaires susceptibles de participer à la formation de proto-kérogène. Cependant, d'autres études ont montré que l'incorporation de soufre dans certains lipides se faisait plus rapidement que dans le malabaricatriène, avec des constantes de temps très différentes. Par exemple, dans la Mer Noire l'incorporation inter- ou intramoléculaire dans des lipides se produit à une échelle de temps nettement plus courte (<100 ans) (Eglinton et al., 1994 ; Putschew et al., 1995, 1996 ; Wakeham et al., 1995 ; Hartgers et al., 1997). Dans le cas du bassin de Cariaco, nos

résultats indiquent que la réticulation des lipides par le soufre, dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes se produit plus lentement que pour les carbohydrates. En effet, si on se base sur la distribution des alkylthiophènes à squelette linéaire court (C_1 à C_7) et de leurs homologues supérieurs on observe que l'abondance relative de ces derniers augmente avec la profondeur (Figure IV. 12). De la même manière, des études réalisées récemment en laboratoire montrent une très large contribution des carbohydrates soufrés, dans la constitution du résidu insoluble non hydrolysable isolés de biomasse algale, par rapport aux lipides (Kok et al., 2000a).

Une plus forte disponibilité des carbohydrates, en comparaison avec les lipides, pour la formation de proto-kérogène via la sulfuration naturelle est probablement due à une plus forte contribution de fonctions oxygénées, et plus particulièrement des groupes hydroxyles. La perte de ces fonctions pendant la diagenèse précoce, par déshydratation, permet une incorporation intermoléculaire de soufre dans les carbohydrates et la réticulation de leurs squelettes hydrocarbonés dans la matrice organique. De telles réactions intermoléculaires intervenant pendant la diagenèse précoce permettent de former des géomolécules de masse moléculaire élevée qui contribueront à la formation de la structure macromoléculaire du proto-kérogène. Au contraire, des études sur des sédiments récents et des simulations en laboratoire (Wakeham et al., 1995 ; Filley et al., 1996 ; Putschew et al., 1996 ; Gelin et al., 1998) montrent que l'incorporation intramoléculaire est favorisée chez les lipides en comparaison avec l'incorporation intermoléculaire, d'où la formation préférentielle de molécules soufrées de faible masse. En effet, il est important de remarquer que toutes les études montrant une incorporation rapide du soufre dans les lipides ont été réalisées sur la fraction soluble de la MO sédimentaire (Wakeham et al., 1995 ; Putschew et al., 1996 ; Werne et al., 2000b ; Kok et al., 2000b). En revanche, dans le cas qui nous concerne, le travail est effectué directement sur le proto-kérogène, i.e. la fraction insoluble et nonhydrolysable de la MO qui est le point d'aboutissement du continuum conduisant à des molécules soufrées de masse croissante, et donc de moins en moins solubles et de plus en plus réfractaires à la reminéralisation. De plus, les carbohydrates pourraient être directement soufrés et incorporés à la structure macromoléculaire, sans qu'ils soient *a priori* dégradés en oligo- ou monosaccharides. Ces composés ne nécessiteraient donc pas forcément, à la différence des lipides, une forte condensation pour arriver à former des proto-kérogènes, d'où une grande efficacité.

Si on considère l'évolution du rapport 2-méthylthiophène/Toluène (2MT/T) dans les échantillons (Tableau IV. 7), on remarque que ce dernier est faible dans 1w et augmente par la suite dans le temps. Ce rapport est considéré comme un reflet de la teneur en composés organo-soufrés dans les pyrolysats et une estimation rapide du rapport atomique Sorg/C du kérogène (Eglinton et al., 1992, 1994). Ainsi, un rapport 2MT/T proche de 0,38 est typique d'un kérogène avec un rapport atomique Sorg/C > 0,04, i.e. un kérogène de Type II-S, et un rapport approchant de 1 correspond à un rapport atomique Sorg/C compris entre 0,07 et 0,09. Dans le cas du proto-kérogène le plus récent (1w) le rapport 2MT/T est bien en accord avec le rapport Sorg/C (0,02) donné par l'analyse élémentaire. De tels résultats indiquent que le proto-kérogène 1w est caractérisé par une faible contribution de la

sulfuration naturelle dans sa formation, ces observations sont en accord avec les observations des palynofaciès qui indiquaient une faible quantité de MOA gélifiée orangée (<5%). Ainsi il semble que malgré des conditions *a priori* très favorables dans le bassin de Cariaco seule une faible fraction du proto-kérogène est formée *via* la sulfuration naturelle pour cet échantillon âgé d'environ 800 ans. Des études réalisées sur les proto-kérogènes, isolés par traitement HF/HCl après extraction des bitumes, sur des sédiments issus de la zone d'upwelling au large du Pérou indiquaient également une faible contribution de matériel soufré (Eglinton et al., 1994). En effet, les échantillons de sédiments peu profonds collectés à l'aplomb de l'upwelling, juste au niveau de la zone où la teneur en oxygène de des eaux de fond est minimale (ZOM), montraient des degrés de sulfuration faibles (un rapport atomique Sorg/C approximativement de 0,015 et un rapport 2MT/T d'environ 0,1, proches des valeurs mesurées pour l'échantillon 1w du bassin de Cariaco) et libéraient une très faible quantité de composés organo-soufrés en pyrolyse.

De la même manière que les échantillons de l'upwelling du Pérou les observations sur les proto-kérogènes de Cariaco indiquent que la contribution des composés organo-soufrés augmente avec la profondeur. En effet, le rapport 2MT/T augmente avec la profondeur de la même manière que le rapport 2,5-diméthylthiophène/1,4-diméthylbenzène (Tableau IV. 7). Cette tendance est très bien corrélée avec les observations des palynofaciès qui montrent une augmentation de la contribution de MOA gélifiée orangée dans le temps (Figure IV. 1) ainsi que la teneur en soufre organique dans la roche totale (Figure IV. 5) qui tend également à augmenter avec l'âge des échantillons (Figure IV. 5), ainsi que la contribution relative des composés organo-soufrés dans les pyrolysats à 650°C des proto-kérogènes (Figure IV. 12). Ces observations sont bien en rapport avec une augmentation relative de la sulfuration naturelle dans la constitution des proto-kérogènes avec le temps. Il est toutefois important de préciser que le processus majeur à l'origine de la formation des proto-kérogènes, i.e. la dégradation-recondensation, semble pratiquement complet dès l'échantillon 1w en contraste avec la sulfuration naturelle dont la contribution augmente avec le temps. Ceci est en accord avec les travaux de Zegouagh et al. (1999) sur l'upwelling de la marge Nord-Ouest africaine qui ont montré que le processus de dégradation-recondensation se produit très précocement. Au contraire, la contribution de la sulfuration naturelle à la formation du proto-kérogène augmente avec le temps.

Lorsque l'on place les données correspondant aux cinq proto-kérogènes dans un diagramme Sorg/C vs 2MT/T (Figure IV. 13) (Eglinton et al., 1994) on remarque qu'il n'y a pas de corrélation nette entre ces deux paramètres. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats, dans un tel diagramme (Figure IV. 14), avec ceux obtenus par Eglinton et al. (1994), pour les proto-kérogènes d'échantillons de sédiments récents provenant de la zone d'upwelling du Pérou. Il apparaît ainsi que les rapports atomiques Sorg/C que nous avons calculés à partir de l'analyse élémentaire doivent être substantiellement sur-estimés. En effet, à partir des valeurs du rapports 2MT/T des cinq proto-kérogènes du bassin de Cariaco et du diagramme d'Eglinton et al. (1994) on obtient des rapports Sorg/C compris entre 0,015 et 0,035 (Figure IV. 14). Les valeurs obtenues ci-dessus sont donc

notablement inférieures à celles déterminées pour le rapport Sorg/C à partir de l'analyse élémentaire, comprises entre 0,04 et 0,05 (Tableau IV. 7). Cette surestimation doit être liée au fait que la quantité de Sorg, dérivée des analyses élémentaire n'est pas obtenue avec une grande précision, pour les raisons précédemment mentionnées (§IV. 3). Par ailleurs, la faible quantité de composés organo-soufrés générés en pyrolyse, pour nos échantillons, va bien dans le sens d'une surestimation des rapports Sorg/C. En effet, si on compare, par exemple, les produits de pyrolyse du proto-kérogène 4w avec ceux formés par des kérogènes de Type II-S ayant un rapport Sorg/C réellement proche de 0,05 (Boussafir et al., 1995 ; Mongenot et al., 1997 ; Riboulleau et al., 2000) on constate une production de COS plus faible et beaucoup moins diversifié pour le premier. De même, une étude sur des échantillons de sédiments récents de l'upwelling du Pakistan (Lückge et al., 2002) a également montré que la quantité de Sorg, calculée à partir des données de l'analyse élémentaire pouvait être surestimée.

Rapports	1w	1w bis	2w	3w	4w
Sorg/C	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05
2-méthylthiophène/Toluène	0,17	0,15	0,16	0,18	0,26
2,5-diméthylthiophène/1,4-diméthylbenzène	0,13	0,15	0,21	0,38	0,2

Tableau IV. 7 : Rapport atomique Sorg/C et rapports 2MT/T, 2,5diMT/1,4-diMB obtenus à partir des pyrochromatogrammes pour chaque échantillons.

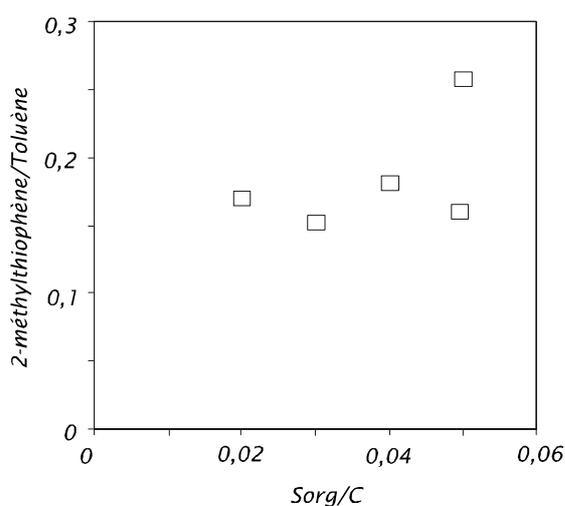


Figure IV. 13 : Comparaison entre l'abondance des thiophènes dans les pyrolysats à 650°C (exprimé par le rapport 2MT/T) et le rapport atomique Sorg /C des proto-kérogènes du bassin de Cariaco.

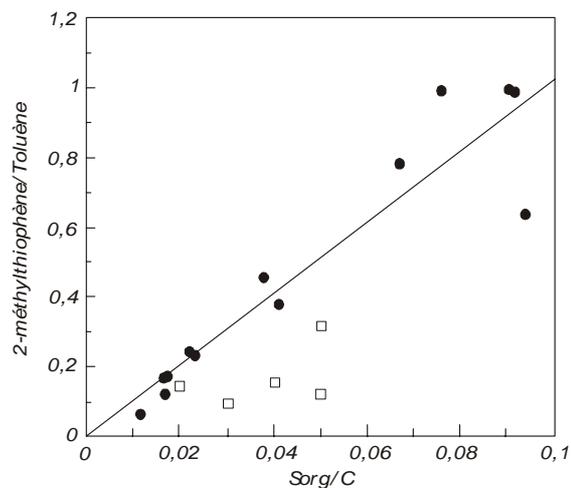


Figure IV. 14 : Comparaison entre l'abondance des thiophènes dans les pyrolysats (exprimé par le rapport 2MT/T) et le rapport atomique Sorg /C des proto-kérogènes du bassin de Cariaco (□) et les kérogènes l'upwelling du Pérou (●) (d'après Eglinton et al., (1994).

En plus des différences dans le degré de sulfuration, reflétées par le rapport 2MT/T, les proto-kérogènes présentent également des différences notables quant à la distribution des composés organo-soufrés générés en pyrolyse « flash » (Figure IV. 12). En effet, seul le proto-kérogène 1w génère essentiellement des alkylthiophènes à chaîne courte (C₅-C₉) (Figure IV. 12a). En revanche, les

proto-kérogènes plus anciens produisent les mêmes alkylthiophènes à chaînes courtes mais également les homologues supérieurs, toujours principalement à chaînes linéaires et jusqu'à C₁₁ (Figure IV. 12b à e et Tableau IV. 5). Une telle distribution indique que les proto-kérogènes plus anciens (>2000 ans), caractérisés par une distribution des alkylthiophènes comprise entre C₅-C₁₁, comprennent donc à la fois des unités soufrées dérivées de carbohydrates et de lipides. Ainsi, il apparaît que dans un premier temps les carbohydrates sont incorporés dans la structure macromoléculaire *via* une réticulation par le soufre suivant une cinétique relativement rapide. Puis dans un deuxième temps, la production de ces mêmes alkylthiophènes et de leurs homologues supérieurs indique que les lipides sont incorporés, plus tardivement, dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes. Les carbohydrates sont connus pour être moins résistants à la dégradation microbienne que les lipides. De plus, comme déjà souligné, une reminéralisation intense a lieu dans le bassin de Cariaco. La quantité de carbohydrates disponible pour la sulfuration diminuerait donc rapidement avec la profondeur en comparaison avec les lipides. L'ensemble de ces observations, concernant les différences dans les vitesses de sulfurations et la disponibilité des produits « sulfurables », permet donc d'expliquer (i) la contribution quasi exclusive des carbohydrates dans les unités soufrées du proto-kérogène de l'échantillon le plus récent et (ii) une contribution de plus en plus substantielle de lipides soufrés au fur et à mesure que l'âge des échantillons augmente. Une telle variation de contribution entre lipides et carbohydrates, dans les proto-kérogènes, s'identifie très bien *via* une analyse moléculaire par le biais de la pyrolyse, comme le montre la présente étude où ces processus différentiels sont mis en évidence pour la première fois dans du matériel sédimentaire. Par opposition, une étude morphologique ne permet pas de faire la différence entre les deux, comme l'ont montré van Kaam-Peters et al. (1998), la MOA orangée gélatinisée nanoscopique amorphe correspondant de manière indifférenciée aux carbohydrates et aux lipides soufrés.

Une série d'alkylbenzothiophènes, C₈-C₁₁, a également été identifiée dans les pyrolysats à 650°C les échantillons d'âge > 2000 ans (Tableau IV. 6). Leur distribution dans les quatre proto-kérogènes montre une augmentation, aussi bien quantitative que qualitative, de leur contribution dans le temps. Dans des études précédentes sur les produits de pyrolyse des kérogènes de la Kimméridge Clay (van Kaam-Peters et al., 1998), l'hypothèse a été émise que ces alkylbenzothiophènes pouvaient en partie dériver de carbohydrates, sans toutefois, que les processus de transformation mis en jeu soient établis. La distribution et l'évolution de ces composés dans les échantillons d'âge > 2000 ans et l'absence de ces composés dans le pyrolysat « flash » de 1w suggère qu'ils pourraient plutôt dériver de lipides soufrés.

En résumé, la majeure partie du proto-kérogène dans ces sédiments du bassin de Cariaco est formée de matériel phytoplanctonique transformé *via* le processus de dégradation-recondensation. La structure macromoléculaire est essentiellement constituée de produits de dégradation de protéines et de polysaccharides en association avec des lipides condensés incluant des unités dérivées de pigments. La sulfuration naturelle a joué un rôle mineur dans la

formation de ces proto-kérogènes dont le plus ancien est d'âge Allerød (ca. 13200 ans) et ce, malgré les conditions de la colonne d'eau *a priori* favorables à un tel processus (i.e. anoxie dès 300 m de profondeur et intense sulfato-réduction). Cependant, la contribution d'unités soufrées augmente significativement avec l'âge des échantillons. En fait, le processus de sulfuration, globalement lent, doit se produire sur un intervalle de temps très étendu. Au contraire, la formation des proto-kérogènes par dégradation-recondensation serait pratiquement finie déjà pour l'échantillon le moins ancien (environ 800 ans). Par la suite, le terme final de l'évolution du proto-kérogène dans de tels sédiments serait la formation de kérogènes ayant un degré de sulfuration important. Une autre conclusion majeure ressort de l'analyse pyrolytique des échantillons. En effet, l'observation des composés organo-soufrés révèle que la sulfuration des carbohydrates est plus rapide que celle des lipides et que la part des unités lipidiques soufrées augmente avec la profondeur, illustrant une meilleure résistance des lipides par rapport aux carbohydrates à la reminéralisation.

IV.6. Thermochemolyse assistée par TMAH (650°C)

La pyrolyse au point de Curie couplée à la spectrométrie de masse est une technique puissante qui permet de faire une investigation rapide des géomacromolécules. En effet, cette méthode permet rapidement d'obtenir des informations sur la structure de matériaux complexes tels que les kérogènes. Cependant, cette méthode d'analyse, bien que considérée comme puissante présente certaines limites, entre autre, en ce qui concerne l'analyse de matériel riche en oxygène, comme c'est le cas pour les proto-kérogènes du bassin de Cariaco. En effet, les molécules les plus polaires, e.g. les composés oxygénés, ne sont généralement pas analysables en chromatographie en phase gazeuse et en spectrométrie de masse. Ces problèmes analytiques ont pour conséquence une lacune d'information quant à la structure du proto-kérogène et tendent à une sous-estimation des groupements carboxyliques qui participent à la construction de la structure macromoléculaire.

En alternative à la pyrolyse conventionnelle pour la caractérisation de la structure de certains polymères, Challinor (1989) a mis au point une méthode de méthylation *in situ* au cours de la pyrolyse (pyrolyse-méthylation) à l'aide d'un agent méthylant : l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Cette méthode est basée sur la coupure thermique des macromolécules suivie d'une méthylation *in situ* des acides carboxyliques (R-COOH) et des composés hydroxylés (R-OH), en méthylesters (R-COOCH₃) et méthyléthers (R-O-CH₃) respectivement (unités moins polaires détectables en GC/MS). Par la suite, il a été démontré que le procédé était une chemolyse assistée thermiquement également dénommée « thermochemolyse » ou encore « hydrolyse méthylation thermiquement assistée », plutôt qu'une pyrolyse suivie d'une méthylation *in situ* des produits de pyrolyses (de Leeuw et Baas, 1993 ; Hatcher et Clifford, 1994 ; Martin et al., 1994 ; Kralert et al., 1995). La thermochemolyse TMAH a été utilisée pour caractériser une grande variété de polymères organiques, entre autre des résines naturelles et synthétiques, des lipides, des cutines et cutanes, des

composés ligno-cellulosiques, des sols, des sédiments, des protéines et des sucres (voir la récente revue par Challinor, 2001).

La thermochemolyse TMAH est donc une méthode plus rapide et plus appropriée pour caractériser la structure des géomacromolécules contenant un grand nombre de composés polaires. Elle permet entre autre une meilleure détection des acides carboxyliques au travers de leurs méthylesters. Dans le cas du bassin de Cariaco nous avons procédé à des thermochemolyses sur les échantillons étudiés en pyrolyse conventionnelle, afin de (i) mieux caractériser la structure macromoléculaire des proto-kérogènes qui ont une nature hautement réfractaire et (ii) obtenir une meilleure détection des composés oxygénés peu abondants dans les pyrochromatogrammes conventionnels et ce malgré une abondance relativement importante d'oxygène (>18%) comme en témoignent l'analyse élémentaire et l'analyse spectroscopique par IRTF.

Les trois pyrochromatogrammes sont représentés dans la figure IV. 15 et la répartition des produits de pyrolyse est détaillée dans les tableaux IV à VI de l'annexe II.

Les pyrochromatogrammes des thermochemolyses TMAH à 650°C montrent des différences importantes, aussi bien quantitatives que qualitatives, avec les pyrochromatogrammes obtenus par pyrolyse à 650°C. Les composés majeurs générés en présence de TMAH sont, comme pour la pyrolyse conventionnelle, des doublets *n*-alcanes/*n*-alc-1-ènes et des alcanes isopréniques. En revanche, les autres familles de composés générés par la pyrolyse à 650°C, e.g. alkylbenzènes, alkylpyrroles et alkylthiophènes pour les plus abondants, sont moins représentées en thermochemolyse TMAH. En effet, l'étude des pyrochromatogrammes des thermochemolyses TMAH révèle une très forte abondance de composés hétéroatomiques riches en oxygène. Ce sont essentiellement des méthylesters d'acides gras, des méthylesters d'acides benzoïques parfois méthoxylés, des benzaldéhydes et des méthoxybenzènes. La quantité de produits qui est générée par une thermochemolyse TMAH est bien plus importante que lors d'une pyrolyse conventionnelle. Cependant, en thermochemolyse TMAH la plupart des produits de pyrolyse sont uniques, il n'y a pas de séries homologues à la différence d'une pyrolyse conventionnelle, ce qui rend leur interprétation plus complexe.

Les composés azotés

Dans les pyrolysats de la thermochemolyse TMAH, on retrouve certains des composés azotés décrits précédemment pour la pyrolyse conventionnelle, e.g. des alkylpyrroles, et/ou des alkylindoles. Cependant les séries sont beaucoup moins abondantes et incomplètes, une grande partie des isomères ne sont pas détectés, et ce malgré des SID d'ions caractéristiques. Ces composés sont pour la plupart des dérivés de matériels protéiques incorporés à la structure macromoléculaire des proto-kérogènes *via* la dégradation-recondensation et/ou par encapsulation dans les mélanoidines.

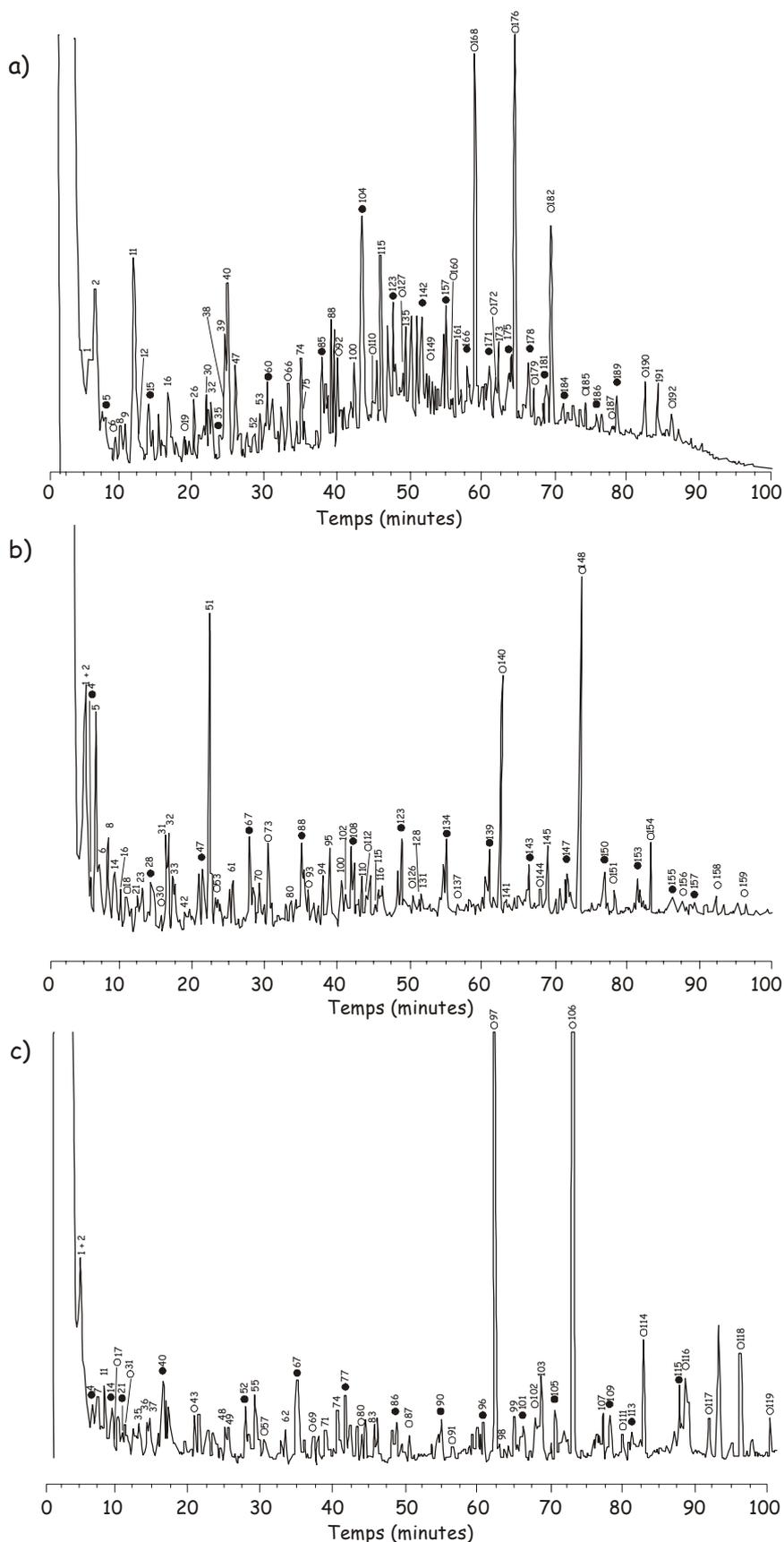


Figure IV. 15 : Pyrochromatogrammes des thermochemolyse 650°C des proto-kérogènes 1w (a), 2w (b) et 4w (c). Les nombres réfèrent à la liste des composés dans les tableaux IV à VI de l'annexe II. (○) méthylester d'acide gras, (●) doublets n-alcane/n-alc-1-ène.

Parmi les composés azotés identifiés sur les pyrochromatogrammes des thermochemolyses TMAH, on remarque en faible abondance la 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, dans les pyrochromatogrammes de 1w et 2w. Plusieurs sources ont été envisagées pour ce composé sans pour autant connaître son origine (Hatcher et Clifford, 1994 ; Anderson et Winans, 1991). Dans les pyrolysats des trois proto-kérogènes on a également identifié le 1-méthylpyrrolidine-2,5-dione qui est un produit de pyrolyse dérivé des protéines (Boon et de Leeuw, 1987). Dans les trois pyrochromatogrammes nous avons également identifié un méthylester de la glycine qui semble confirmer la préservation d'unités protéiques préservées par encapsulation dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes.

Les composés oxygénés

Les pyrolysats des thermochemolyse TMAH sont caractérisés par une très forte abondance de composés oxygénés. Parmi les plus abondants, on dénombre une série de méthylesters d'acides gras (C_5 à C_{26}), une série de diméthyl esters de diacides gras (C_4 à C_6) (Tableau IV à VI Annexe II) avec une prédominance des acides gras pairs. La forte abondance de ces composés est bien en accord avec la quantité relativement importante de fonctions carboxyliques détectées à la fois en IRTF (bande d'absorption à 1700 cm^{-1}) et en RMN ^{13}C (pic à 175 ppm). Ces méthylesters d'acides gras sont en partie incorporés à la structure macromoléculaire des mélanoïdines *via* des réactions de condensation (Larter et Douglas 1980) qui les préservent efficacement de toute dégradation. Ces méthylesters d'acides gras générés par la thermochemolyse TMAH proviennent très probablement de lipides fonctionnalisés incorporés *via* la dégradation-recondensation aux mélanoïdines. Dans ce cas, la thermochemolyse TMAH permet une meilleure détection de ces séries par méthylation des groupements carboxyliques qui les transforme en composés moins polaires. La distribution des méthylesters d'acides gras ainsi que l'absence, dans les pyrolysats des thermochemolyses TMAH, de composés à chaînes ramifiées (*iso-* ou *anteiso-*) semble confirmer une origine essentiellement microalgale.

La thermochemolyse TMAH libère également un très grand nombre de composés oxygénés tels que des méthylesters d'acides benzoïques, des méthylesters d'acides benzoïques méthoxylés, des benzaldéhydes et des méthoxybenzènes ainsi que des alkylphénols, partiellement ou non méthoxylés, déjà détectés dans les produits de pyrolyse conventionnelles. Certains de ces composés sont des produits de pyrolyse de la lignine (en italique dans les tableaux IV à VI de l'annexe II). Ces derniers ont été identifiés à partir des travaux antérieurs (Garcette-Lepecq et al., 2001 ; Gauthier et al., 2003 et références citées). Pour un grand nombre des composés aromatiques identifiés, e.g., des méthylesters d'acides benzoïques méthoxylés, des composés aromatiques méthoxylés, des méthoxybenzaldéhydes, leur origine n'est pas élucidée. Toutefois, nous avons vu précédemment que les proto-kérogènes sont constitués en partie de polysaccharides incorporés à la structure macromoléculaire *via* la sulfuration naturelle. On peut donc supposer qu'une partie des composés méthoxylés ou partiellement méthoxylés

peuvent provenir des polysaccharidiques faiblement dégradés et incorporés à la structure macromoléculaire des proto-kérogènes.

Parmi les composés non-azotés qui ont été identifiés dans les pyrolysats des thermochemolyses TMAH, et qui sont considérés comme dérivés de la lignine, le méthylester de l'acide phénylpropanoïque et le méthylester de l'acide 3-(4-méthoxy)-phénylpropanoïque, peuvent également provenir d'acides aminés tel que la phénylalanine et la tyrosine (Knicker et Hatcher, 1997 ; Zang et al., 2000 ; Garcette-Lepecq et al., 2001). La présence dans les pyrolysats des thermochemolyses TMAH de méthylester de glycine préservé va bien dans le sens d'une préservation de matériel protéique faiblement dégradé inclus dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes. D'autant plus que dans un certain nombre de cas l'utilisation du TMAH a permis d'identifier un certain nombre d'acides aminés, dans les sapropèles algaires de Mangrove Lake (Bermudes), des sédiments récents du delta du Danube (Mer Noire) et les kérogènes des schistes bitumineux du Volgien ca.140 Ma (Kashpir oil shales, Russie) (Zang et al., 2000a et b ; Garcette-Lepecq et al., 2001 ; Mongenot et al., 2000 ; Riboulleau et al., 2002). Zang et al. (2000a) ont montré que des protéines pouvaient être préservées dans un certain nombre d'environnements par encapsulation dans la MO la plus réfractaire, e.g. les acides humiques. Les protéines incluses physiquement dans la matrice organique (principalement des unités aliphatiques) sont ainsi préservées des dégradations physico-chimiques et bactériennes. Cependant, une incorporation de matériel protéique, faiblement dégradé, dans la structure macromoléculaire des mélanoidines par des réactions de condensation est également envisageable.

La thermochemolyse TMAH permet la détection d'un plus grand nombre de composés et donc, une meilleure caractérisation de la structure macromoléculaire des proto-kérogènes. La thermochemolyse TMAH a ainsi permis de mettre en évidence une contribution de dérivés lignocellulosiques à la structure macromoléculaire. Cependant, l'analyse des palynofaciès a montré que la MO dérivée des végétaux supérieurs ne représente qu'une très faible proportion de la MO total (ca. <1%). Une telle observation tend à montrer que la méthode a tendance à entraîner une surestimation de ce type de composés. En revanche, l'origine de la plupart des composés méthoxylés et/ou méthylesters n'a pu être complètement élucidée.

Challinor (1994) a montré que pour que la réaction d'hydrolyse soit complète il faut que les composés soient en présence du TMAH. La forte abondance, dans les pyrolysats, de composés hydroxydes partiellement ou non méthoxylés peut provenir de l'état de réticulation extrême de la MO qui bloque l'accès du TMAH aux groupements fonctionnels susceptibles de réagir.

IV.7. Conclusions

Les observations morphologiques ainsi que les études géochimiques globales (analyse élémentaire et spectroscopie) et pyrolytiques nous ont permis d'identifier les organismes sources et les mécanismes à l'origine de la préservation de la MO dans les sédiments du bassin de Cariaco. Les principales conclusions sont :

- Le processus ayant joué un rôle majeur dans la formation des proto-kérogènes est la dégradation-recondensation de composés dérivés de matériel phytoplanctonique. La structure macromoléculaire des proto-kérogènes est le résultat d'une réaction de condensation de produits de dégradation de protéines et des polysaccharides associés à des lipides fonctionnalisés dérivés de microalgues et/ou de cyanobactéries, incluant des pigments.

- Une partie des composés dérivés de matériels protéiques identifiés dans les pyrolysats à 650°C ainsi que dans thermochemolyse TMAH peuvent être attribués à des protéines ayant été préservées par encapsulation dans la fraction la plus réfractaire de la MO.

- Le processus de sulfuration naturelle a joué un rôle mineur dans la formation des proto-kérogènes et ce malgré des conditions *a priori* favorables à ce type de mécanisme de préservation. Cependant, la quantité d'unités soufrées participant à la constitution des proto-kérogènes augmente de manière substantielle avec la profondeur.

- A la lumière des observations faites sur les proto-kérogènes il apparaît que le processus de sulfuration naturelle se produit sur un intervalle de temps long à l'inverse de la dégradation-recondensation qui paraît finie même pour l'échantillon le plus récent (ca. 800 ans).

- Les polysaccharides sont sulfurés plus rapidement que les lipides, comme le montre l'étude de l'échantillon le plus récent, où seul des alkylthiophènes dérivés de carbohydrates soufrés sont détectés. Cependant, la contribution de lipides soufrés, dans la structure macromoléculaire des proto-kérogènes, augmente dans le temps, traduisant ainsi une meilleure résistance des lipides, par rapport aux carbohydrates à la reminéralisation ou encore à une cinétique de sulfuration différente, prolongée dans le temps.

Chapitre V. Synthèse et conclusions	133
V.1. Paléoenvironnement de dépôt des échantillons	134
V.1.1. Oldest Dryas	134
V.1.2. Bølling/Allerød	135
V.1.3. Younger Dryas	137
V.1.4. Holocène	138
V.2. Comparaison avec la Mer Noire	140
V.2.1. Contexte actuel	141
V.2.2. Histoire de la Mer Noire depuis la fin du dernier maximum glaciaire	142
V.2.3. Organismes sources et processus de préservation de la matière organique	143
V.2.4. Bilan de comparaison bassin de Cariaco/Mer Noire	144
V.3. Conclusions Générales	146

Chapitre V. Synthèse et Conclusions

Les études géochimiques sur roche totale des échantillons de la carotte 1002C 1H, prélevée dans le bassin de Cariaco, ont permis de montrer que la teneur en matière organique ou son taux d'accumulation préservé, dans le bassin de Cariaco, peuvent être utilisés comme un outil de reconstitution paléoclimatologique aussi fiable que les isotopes stables de l'oxygène.

L'étude géochimique détaillée de cinq échantillons sélectionnés dans la zone de dépôt où les sédiments sont laminés a permis de caractériser la nature des organismes sources ainsi que les processus de préservation agissant à l'échelle moléculaire et à l'origine de l'accumulation de la matière organique. Les conclusions majeures qui ressortent de cette étude sont que l'ensemble des échantillons est dominé par une matière organique d'origine marine, les apports de matière organique provenant de végétaux supérieurs et de bactéries sont proportionnellement très faibles, les producteurs primaires sont essentiellement des microalgues et des cyanobactéries. Les résultats concernant les processus de préservation de la matière organique sont résumés dans le tableau V. 1.

Processus de préservation	Aspect de la MO en Microscopie électronique	produits de pyrolyse	1w	2w	4w
Dégradation-recondensation	Amorphe	dérivés de polysaccharides, de protéines et de lipides	++++	++++	++++
Préservation sélective	Ultralaminae et parois	<i>n</i> -alc-1-ènes/ <i>n</i> -alcanes	-	-	-
Sulfuration naturelle	Amorphe	composés soufrés	+	+	++

Tableau V. 1 : Processus de préservation de la matière organique dans les échantillons 1w, 2w et 4w déduits à partir des études pyrolytiques.

Tous les résultats obtenus, aussi bien par la géochimie globale que par la géochimie moléculaire, nous permettent de proposer un modèle de dépôt de la matière organique en fonction des épisodes climatiques de la dernière transition glaciaire-interglaciaire.

V.1. Paléoenvironnement de dépôt des échantillons

V.1.1. Oldest Dryas

A la fin du dernier maximum glaciaire la baisse du niveau marin, d'environ 121 m, est à l'origine d'un isolement du bassin de Cariaco du reste de la mer des Caraïbes. En effet, la communication du bassin en période de haut niveau marin, comme actuellement, est assurée par deux chenaux de faibles profondeurs (146 m et 120 m). En période de bas niveau marin, ces derniers sont partiellement émergés et sont donc à l'origine de la mise en place de conditions restreintes dans les eaux de surface, comme le montrent les études réalisées sur la distribution de la faune qui est caractéristique d'un bassin isolé. En effet, l'assemblage de la faune planctonique est dominé par une espèce, *G. ruber*, qui est caractéristique d'une salinité des eaux de surface relativement importante ainsi que d'une faible production primaire. Un tel assemblage est cohérent avec des conditions restreintes dans les eaux de surface en réponse à un isolement du bassin par rapport au reste de la mer des Caraïbes (Peterson et al., 1991). De plus, de nombreuses études suggèrent que cette époque est caractérisée par une aridification du climat en Afrique tropicale ainsi que dans le Nord de l'Amérique du Sud. Au niveau du bassin de Cariaco, des conditions locales plus arides associées à des échanges restreints avec la mer ouverte peuvent être à l'origine d'une salinité plus importante dans les eaux de surface. Ainsi, dans le bassin de Cariaco une augmentation de la salinité peut avoir initialisé un downwelling qui aurait maintenu les eaux du bassin oxygénées (Lin et al., 1997).

L'assemblage de la microfaune et de la microflore est également caractéristique d'une production primaire peu abondante illustrée par un faible taux d'accumulation du cadmium (Cd) (Piper et Dean, 2002), ainsi que par une faible quantité de matière organique (ca. <1 %) accumulée dans les sédiments. Cette dernière est amorphe grumeleuse, de couleur jaunâtre très pâle et très fortement dégradée, et associée à des restes microalgaires mal préservés. Une telle matière organique est caractéristique de produits organiques dégradés sous des conditions oxydiques. Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent également la présence de baguettes de rutile ainsi qu'une grande quantité de cristaux de gypse (Planche IV. 2) associés à cette matière organique fortement dégradée. Le rutile est un indicateur d'une intensification du régime des vents tandis que le gypse est un indicateur de la présence de bassins évaporitiques à proximité du bassin de Cariaco. Ces cristaux de gypse peuvent également provenir de l'altération de la pyrite une étude plus approfondie permettrait d'en déterminer l'origine. Ces informations sont cohérentes avec les données isotopiques de *N. dutertrei* qui montrent une convergence des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ avec celles de *G. ruber*, due à une advection verticale plus importante des eaux en réponse à une intensification du régime des alizés (Lin et al., 1997) dans cette région qui est à l'origine de conditions climatiques froides et arides. En effet, à cette période l'ITCZ a très probablement migré à une position plus méridionale, proche de sa position hivernale actuelle, une des conséquences étant une intensification de l'advection verticale, illustrée par une diminution de 4°C des températures de surface par rapport à l'Actuel (Lin et al.,

1997). Cependant, le fonctionnement de la cellule d'upwelling ne s'enregistre pas à cette période, en effet, le manque d'éléments nutritifs provenant de la mer des Caraïbes ne permet pas le développement d'un réseau trophique, comparable à l'Actuel, dans les eaux de surface. Un brassage vertical plus important des eaux du bassin de Cariaco, associé à une faible production primaire dans les eaux de surface, est à l'origine d'une bonne oxygénation de la tranche d'eau comme le montre le taux d'accumulation du manganèse (Mn) qui est un marqueur d'oxygénation de la tranche d'eau tout comme le cobalt (Co) qui montre un enrichissement dans les sédiments à la même période (Piper et Dean, 2002).

Les conditions paléo-environnementales du dépôt des échantillons pendant l'Oldest Dryas sont résumées dans la figure V. 1.

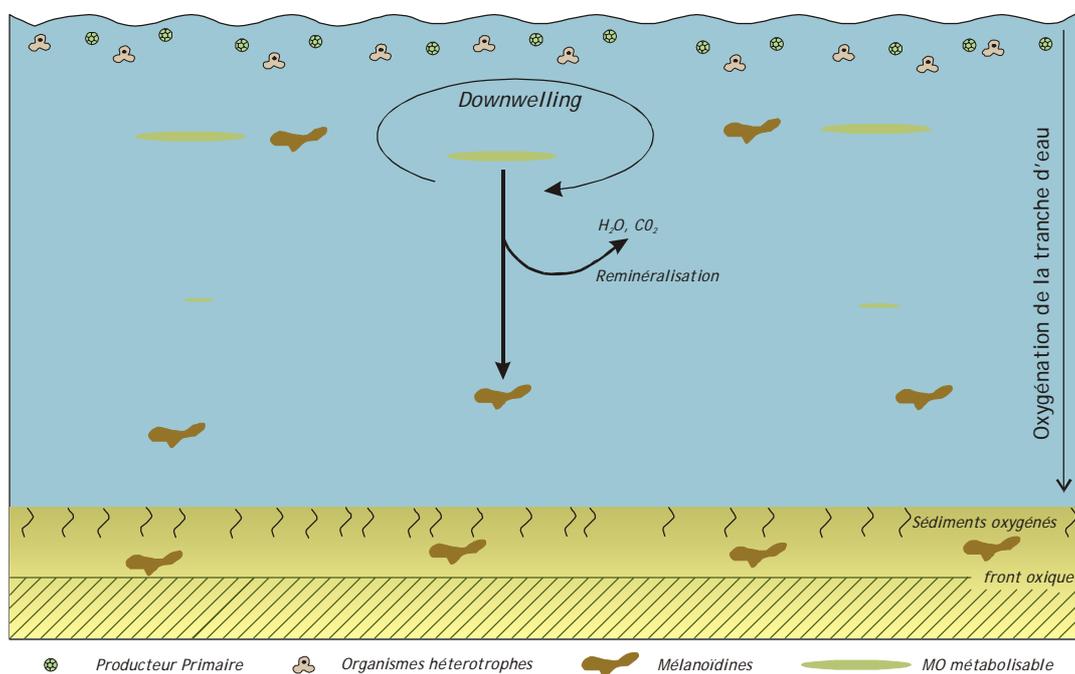


Figure V. 1 : Paléoenvironnement de dépôt de 5w pendant l'Oldest Dryas.

V.1.2. Bølling/Allerød

Vers 14,8 ka cal. BP les conditions paléo-océanographiques sont brusquement modifiées suite à la remontée du niveau marin lors du MWP 1A à l'origine d'une communication entre le bassin de Cariaco et la mer ouverte. Cette dernière permet la pénétration d'eaux provenant de la Mer des Caraïbes et enrichies en sels nutritifs qui sont à la base de la mise en place d'un pompage d'Ekman efficace dans les eaux de surface menant à une productivité plus importante illustrée par le remplacement de *G. ruber* par *G. bulloides* (Peterson et al., 1999).

L'augmentation de la production primaire dans les eaux de surface est montrée par une augmentation du taux d'accumulation du Cd (Piper et Dean 2002) ainsi que par une augmentation

importante du taux d'accumulation du Corg d'un facteur 4. Au niveau sédimentaire cette transition est marquée par un changement lithologique, les sédiments du Bølling sont finement laminés et enrichis en Mo qui est un indicateur d'une injection d' H_2S au niveau de l'interface eau-sédiment (Piper et Dean, 2002). La décharge d'eaux moins salées, en rapport avec le MWP 1A, est à l'origine d'une stabilisation de la colonne d'eau dont la conséquence majeure est une forte diminution de l'advection verticale. L'augmentation du temps de résidence des eaux dans le fond du bassin en conjonction avec un apport plus important de matière organique va favoriser le développement de conditions réductrices à l'origine d'une migration du front oxygène jusqu'à l'interface eau-sédiment (Figure V. 2).

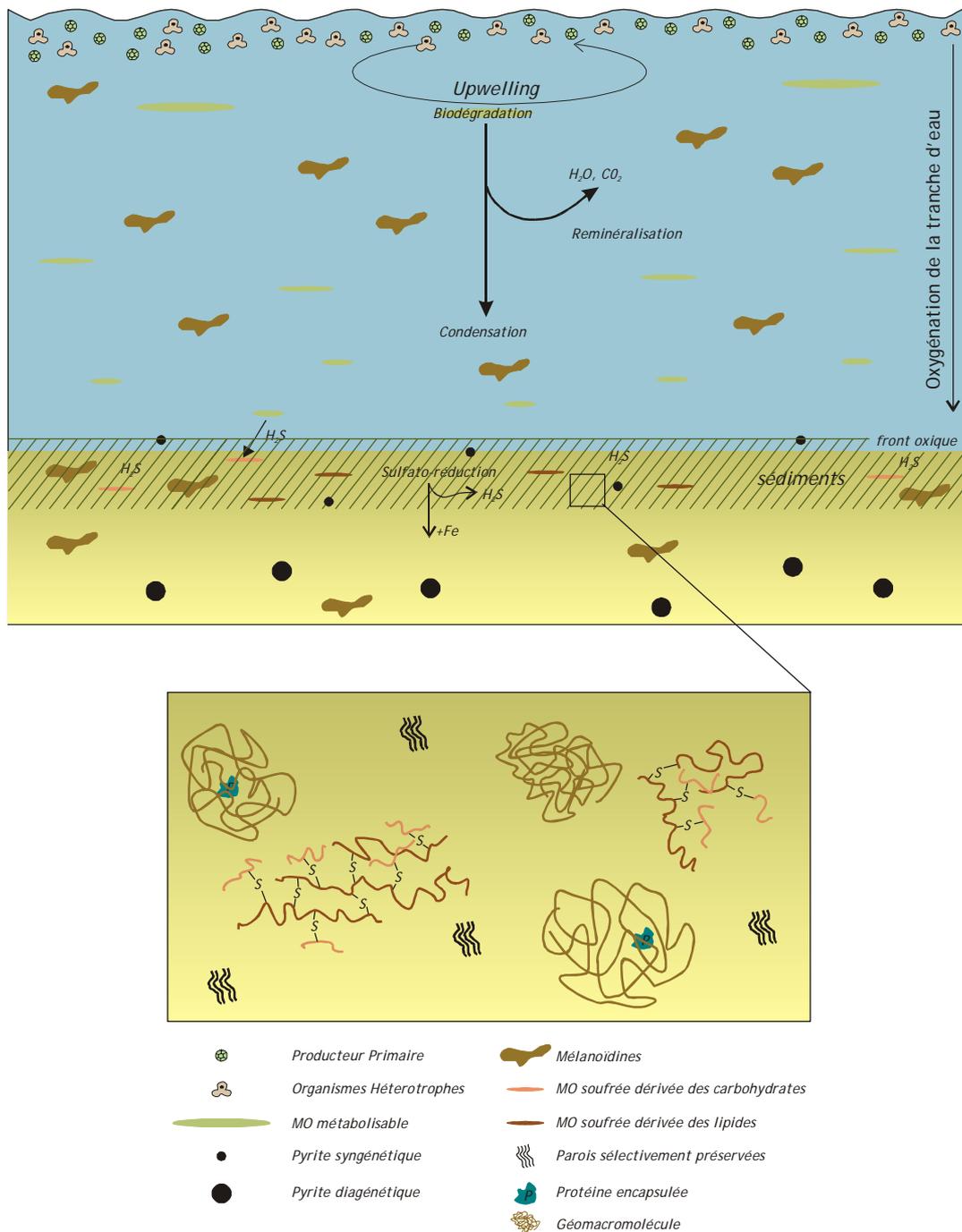


Figure V. 2 : Paléoenvironnement de dépôt de 4w pendant le Bølling/Allerød.

Les observations microscopiques à différentes échelles révèlent une modification des processus à l'origine de l'accumulation de la matière organique. En effet, dès le début du Bølling la matière organique, toujours dominée par la MOA grumeleuse, se diversifie. Deux autres types sont observés, tout d'abord une matière organique orangée d'aspect gélinifé et une matière organique amorphe dont l'aspect est intermédiaire entre les deux autres (Planche IV. I). La MOA grumeleuse correspond à de la MO d'origine algale modérément dégradée, en MET elle révèle d'ailleurs un grand nombre de parois sélectivement préservées. Les études géochimiques détaillées du proto-kérogène révèlent que cette matière organique est essentiellement préservée *via* un processus de dégradation-recondensation de matériels protéiques, polysaccharidiques et de pigments végétaux ainsi que de lipides fonctionnalisés. Les études géochimiques détaillées ont également permis de mettre en évidence qu'une partie faible mais non-négligeable de la MO était préservée *via* la sulfuration naturelle, cette dernière étant favorisée par la remontée du front oxygène à l'interface eau-sédiment.

La mise en place de conditions sulfato-réductrices dans les premiers centimètres des sédiments ainsi qu'à l'interface eau-sédiment favorise l'exportation par diffusion des sulfures excédentaires vers des niveaux plus profonds. Cette diffusion, des niveaux dysoxygènes vers les niveaux oxydés favorise les réactions avec le fer oxydé afin de former de la pyrite secondaire, dite diagénétique. La limite de migration des sulfures correspond à la limite entre la « grey clay layer » et l'unité lithologique sous-jacente très oxydée de couleur brun-rouge. Ainsi, la grande quantité de pyrite observée dans les palynofaciès de 5w correspond à de la pyrite diagénétique formée secondairement dans les sédiments dysoxygènes après le Bølling/Allerød en surimpression dans les sédiments. En revanche, dans les sédiments dysoxygènes du Bølling/Allerød la part entre pyrite diagénétique et syngénétique est de l'ordre de 1 :3 (Werne et al., 2003). La formation de la pyrite syngénétique est favorisée par la remontée du front oxygène.

V.1.3. Younger Dryas

La reconstitution proposée pour le Younger Dryas (Figure V. 3) est une interpolation faite à partir des données documentées pour l'Holocène ainsi que celles obtenues pour le Bølling/Allerød. Un contrôle des données par une analyse géochimique détaillée d'un échantillon permettrait de vérifier ces hypothèses.

Le Younger Dryas est caractérisé par un retour à des conditions climatiques plus froides en réponse à une modification de la circulation thermohaline (§ III. 3.1.). Au sein du bassin de Cariaco ces changements ont pour conséquences d'intensifier la cellule d'upwelling en réponse à un changement d'intensité des alizés. L'advection verticale plus importante pendant toute cette période s'enregistre dans les rapports isotopiques de *N. dutertrei* et *G. bulloides* qui convergent pendant le Younger Dryas. Une forte production primaire pendant cette période est à l'origine d'une exportation accrue de MO vers le fond qui engendre une forte consommation de l'oxygène dissous dans les processus de dégradation aérobie. Cette surconsommation d'oxygène est à l'origine de la remontée du

front oxygène dans la colonne d'eau et du développement de conditions sulfato-réductrices dès 300 m de profondeur. En revanche, le Younger Dryas est marqué par une forte diminution du taux d'accumulation du Corg par rapport aux carbonates biogènes. Ceci semble indiquer que (1) l'équilibre de la chaîne trophique a évolué, en accordant une place relativement plus importante aux organismes hétérotrophes et (2) que les organismes à l'origine de la majorité de la production des carbonates sont indépendants des organismes à l'origine de la plus grande partie de la production organique préservée. La migration verticale du front oxygène jusqu'à une profondeur de 300 m, dans la colonne d'eau, est également à l'origine d'une nucléation rapide de la pyrite syngénétique, dans la colonne d'eau. Cette pyrite syngénétique devient plus abondante que la pyrite diagénétique à cette période (Werne et al., 2003).

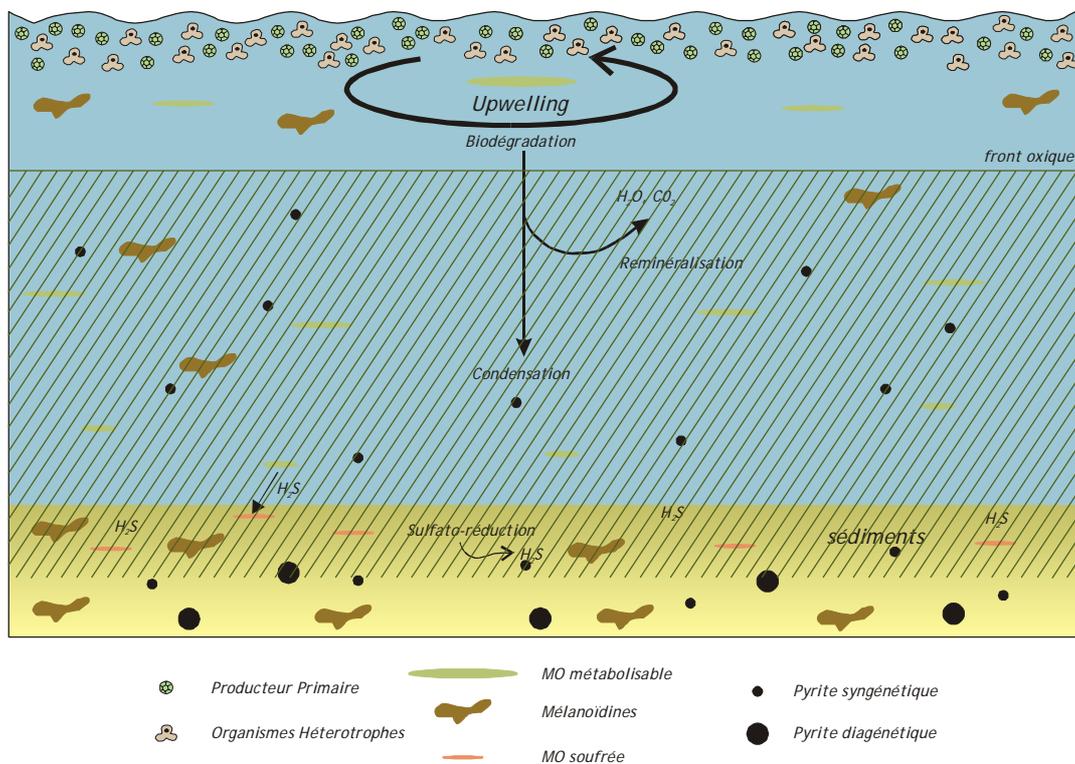


Figure V. 3 : Paléoenvironnement de dépôt pendant le Younger Dryas.

V.1.4. Holocène

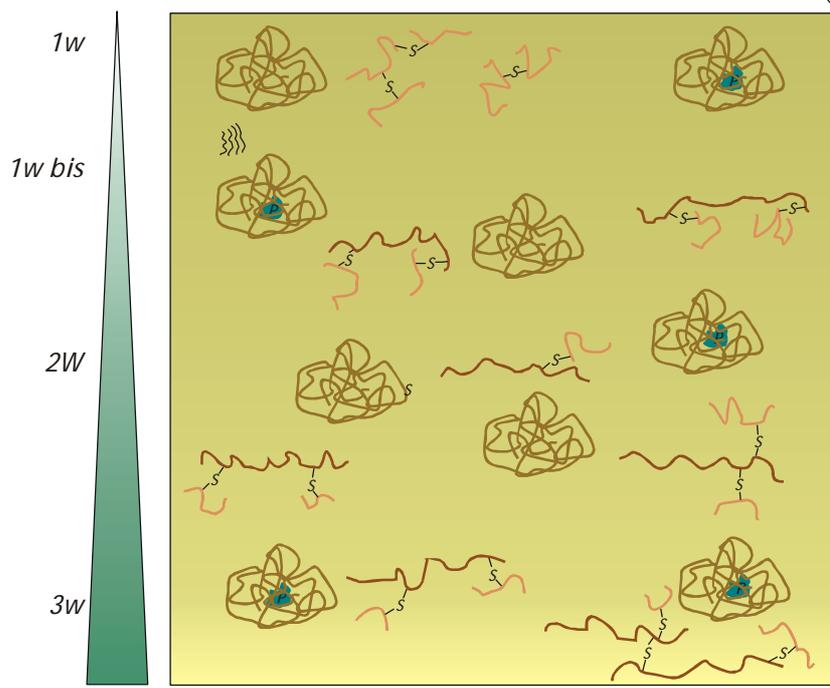
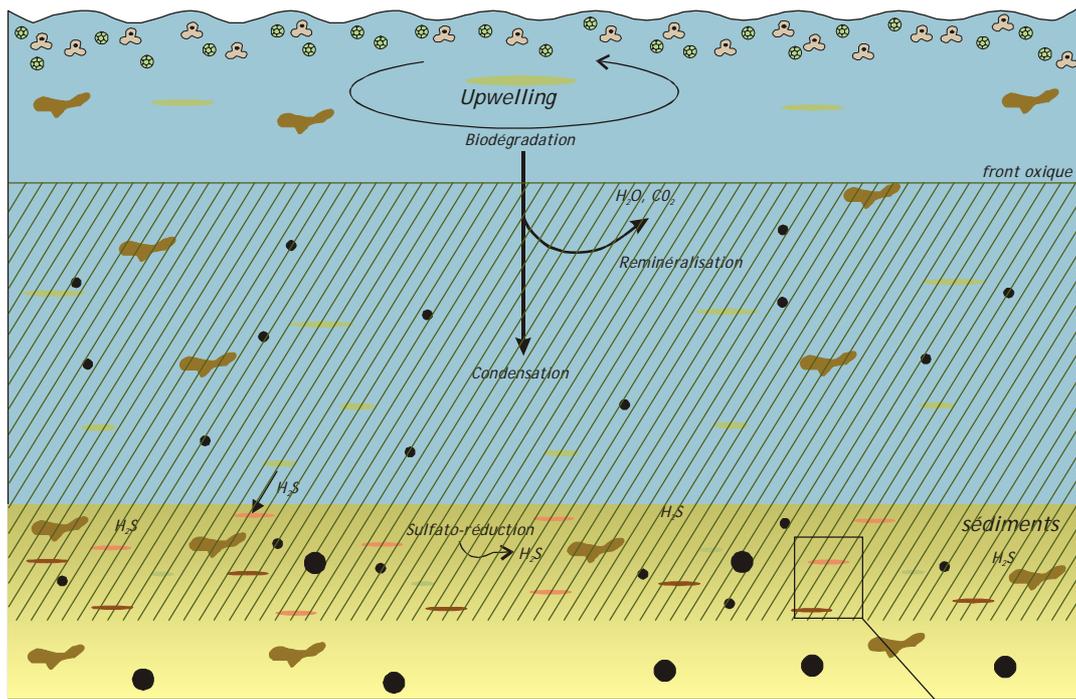
La fin du Younger Dryas et le début de l'Holocène sont marqués par un retour de la circulation thermohaline après la fermeture du Saint Laurent par l'avancée des glaciers pendant cette période plus froide. Ce retour à une circulation océanique normale s'interrompt brutalement quelques décennies plus tard lors du MWP 1B qui correspond à la période la plus froide du Préboréal. Ces modifications de la circulation océanique et atmosphérique se traduisent au niveau de l'enregistrement sédimentaire par une forte diminution des taux d'accumulation des carbonates et du Corg. Cette dernière est liée à une diminution de l'intensité de la cellule d'upwelling, comme le montrent les courbes isotopiques de *N. dutertrei* et *G. bulloides* (Figure III. 15b) la divergence observée

correspondant à une advection verticale moins importante. A la même période, on note une forte diminution du taux d'accumulation du Cd qui confirme une diminution de la production primaire dans les eaux de surface (Piper et Dean, 2002).

Bien que le taux d'accumulation du Corg ait fortement diminué au début de l'Holocène, il s'accumule et se préserve toujours dans les sédiments une quantité relativement importante de matière organique. Cette matière organique est toujours dominée par la MOA grumeleuse qui représente entre 80 et 90 % de la matière organique préservée. Les observations en microscopie électronique à transmission permettent de montrer que cette matière organique est en partie constituée de parois d'algues sélectivement préservées (Planche IV. 3). Le reste est nanoscopiquement amorphe, les études géochimiques détaillées ayant permis de montrer que cette dernière s'est formée *via* un processus de condensation de produits de dégradation de sucres, de protéines et de lipides fonctionnalisés incorporés à la structure macromoléculaire. En microscopie photonique on a également identifié de la MOA orangée d'aspect gélatinifé nanoscopiquement amorphe. Ce type de matière organique est classiquement attribuée à de la matière organique préservée *via* un processus de sulfuration naturelle. L'étude géochimique des échantillons confirme qu'une partie de la matière est préservée par incorporation de soufre de manière inter- ou intramoléculaire et que la part des composés soufrés tend à augmenter avec l'âge des échantillons. Le processus de sulfuration naturelle de la matière organique est grandement favorisé dans le bassin de Cariaco par les conditions réductrices qui règnent dans la colonne d'eau, dès 300 m de profondeur, ainsi que par une limitation de la quantité de fer susceptible de réagir avec les sulfures pour former de la pyrite.

Cependant, d'un point de vue cinétique de réaction le lien entre les échantillons d'âge holocène (1w, 1w bis, 2w et 3w) et l'échantillon le plus ancien d'âge Allerød (4w) n'est pas complètement évident. En effet, l'échantillon Allerød est caractérisé par un paléo-environnement de dépôt différent, la tranche d'eau à l'époque est bien oxygénée, la sulfato-réduction est limitée à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de sédiments. Le problème est donc de savoir si les processus de préservation, ici la sulfuration naturelle, ont pu être influencés par les conditions de sédimentations différentes, et de déterminer qu'elle peut être l'influence des conditions paléo-environnementales sur la nature de la matière organique disponible pour le mécanisme de sulfuration naturelle et donc l'influence que cela peut avoir sur les processus de préservation.

Les conditions paléo-environnementales de dépôts des échantillons holocènes sont résumées dans la figure V. 4.



Age relatif des échantillons

- | | | | |
|--|--------------------------|--|--------------------------------------|
| | Producteur Primaire | | Mélanoidines |
| | Organismes Hétérotrophes | | MO soufrée dérivée des carbohydrates |
| | MO métabolisable | | MO soufrée dérivée des lipides |
| | Pyrite syngénétique | | Parois sélectivement préservées |
| | Pyrite diagénétique | | Protéine encapsulée |
| | | | Géomacromolécule |

Figure V. 4 : Paléoenvironnement de dépôt des échantillons d'âge Holocène (1w, 1w bis, 2w et 3w).

V.2 Comparaison avec la Mer Noire

Le bassin de Cariaco est après la Mer Noire le second plus grand bassin anoxique au monde. Ces deux bassins présentent de nombreuses similitudes aussi bien sur leurs caractéristiques morphologiques que sur leur histoire récente liée à la remontée du niveau marin à la fin de la dernière période glaciaire. En effet, depuis la fin du Dernier Maximum Glaciaire la Mer Noire tout comme le bassin de Cariaco ont une communication très restreinte avec la mer ouverte, du fait des seuils de faible profondeur. Cette communication limitée a pour conséquence un confinement des eaux de fond qui est d'autant plus aggravé que, dans les deux cas, les eaux de surface sont fortement dessalées ce qui entraîne une stratification des eaux par densité. Les deux bassins sont également caractérisés par une absence d'advection verticale suffisante pour permettre un échange entre les masses d'eau de surface et les plus profondes, ce qui a conduit à la mise en place de conditions anoxiques dans les eaux de fond. Il est donc logique de comparer les modalités de la production et de l'accumulation de la MO dans ces deux environnements afin d'en tirer des informations sur la sédimentation organique dans les environnements anoxiques.

V.2.1. Contexte actuel

La Mer Noire est actuellement le plus grand bassin anoxique au monde avec une superficie de 430 000 km² (Figure V. 5). De forme elliptique elle s'étend entre les longitudes 27°27' W et 41°42' W et les latitudes 40°56' N et 46°33' N. Elle est limitée au Nord par l'Europe, à l'Ouest par les Balkans. Au Sud elle est reliée par le détroit du Bosphore à la Mer de Marmara qui est elle-même reliée à la Méditerranée par le détroit des Dardanelles. Sa profondeur moyenne est de 1272 m et sa profondeur maximale est de 2212 m. Elle est caractérisée au nord par un climat tempéré alors qu'au sud elle est plutôt sous l'influence d'un climat de type méditerranéen.

Les échanges d'eaux entre la Mer Noire et la Méditerranée *via* le Bosphore sont très limités étant donné sa faible profondeur (35,8 m en moyenne) et sa faible extension (31 km de long). En revanche, la Mer Noire est fortement approvisionnée en eau douce par les fleuves, e.g. le Danube, le Dniepr, le Dniestr. Une autre caractéristique est que le bilan (précipitation + apports fluviaux)/ évaporation est largement excédentaire ce qui fait que la Mer Noire est un large bassin de dilution. Ces eaux de surface représentent environ 10 % du volume ; elles sont oxygénées et fortement dessalées ($S = 18 \text{ ‰}$). En revanche, les eaux de fond proviennent pour l'essentiel de la Méditerranée *via* le Bosphore, elles sont caractérisées par une salinité plus élevée de 22 à 23 ‰. Ce contraste de salinité conduit à une stratification des eaux par densité. Ainsi, l'halocline oscille entre une profondeur de 80 m et de 150 m entre le centre du bassin et sa périphérie. L'absence d'advection verticale conduit au développement de conditions euxiniques avec des concentrations en H₂S pouvant atteindre des valeurs supérieures à 12 ml.l⁻¹ dans les sédiments superficiels. Actuellement, la zone de production de l'H₂S,

dans la colonne d'eau, se situe principalement à la limite oxic/anoxique dans la zone où se localise principalement la dégradation du phytoplancton mort (Lein et al., 1990).

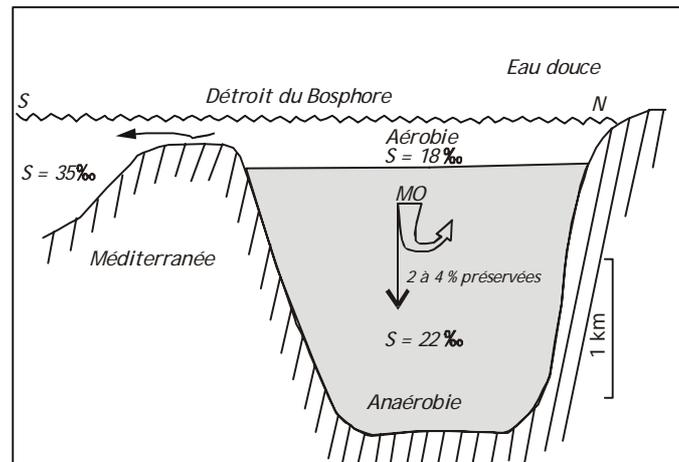


Figure V. 5 : Coupe schématique de la Mer Noire (modifiée d'après Demaison et Moore, 1980).

Suivant un certain nombre d'auteurs (Knipovich, 1932 ; Özsoy et Üntüata, 1997) le bassin présente une circulation cyclonique le long des côtes, à l'intérieur de ce courant se développent deux tourbillons cycloniques majeurs séparés par une zone de constriction. Une autre des particularités de l'hydrodynamisme de la Mer Noire est le développement de courants secondaires radiaux variants suivant les saisons. Ainsi, les courants d'hiver favorisent le déplacement des eaux superficielles du centre vers la périphérie du bassin permettant une remontée plus active des eaux profondes. A l'inverse, pendant les mois d'été, les eaux de surface, pauvres en éléments nutritifs, sont repoussées vers le centre du bassin permettant la remontée des eaux profondes plus froides et chargées en éléments nutritifs favorisant le développement du phytoplancton dans les zones côtières. Ainsi, la récurrence de ces courants permet le développement de cellules d'upwelling saisonnier, principalement pendant les mois d'août à octobre, le long des côtes turques (Özsoy et Üntüata, 1997).

V.2.2. Histoire de la Mer Noire depuis la fin du dernier maximum glaciaire

Au cours de l'Holocène les conditions de sédimentation de la Mer Noire ont varié sous l'influence du climat et de l'eustatisme. A la fin du Pléistocène et au tout début de l'Holocène (± 11 ka BP) le bas niveau marin ferme la communication entre la Mer Noire et la Méditerranée. A cette période la Mer Noire est un bassin isolé et dessalé, il est connu sous le nom de Novoeuxinsky (Arkhangelsky et Strakhov, 1938). A cette période les dépôts sédimentaires sont argileux gris à gris clair et faiblement carbonatés (10-30 %). La teneur en COT dans ces sédiments est comprise entre 0,6 et 1,2 %. Les carbonates sont principalement sous forme de calcite cristalline, les rares coccolithes présents sont remaniés de l'Eocène ou du Crétacé (Bukry, 1974).

La remontée du niveau marin au moment de la transition glaciaire-interglaciaire permet une connexion avec la Mer Ouverte (± 7 ka BP). A partir de cette période commence la pénétration d'eau

salée, par le Bosphore, qui s'accumule dans le fond du bassin. En effet, les eaux de surface restent dessalées par les apports des grands fleuves tandis que la salinité des eaux de fond provenant de la Méditerranée s'accroît, ce qui est à l'origine d'une stratification des eaux qui est suivie par le développement de conditions euxiniques illustré par l'apparition d' H_2S dans la colonne d'eau (Vinogradov, et al. 1962 ; Sorokin, 1982). A cette période, i.e. la transition lacustre à bassin euxinique, la Mer Noire est nommée le bassin Drevnetchernomorsky-la Mer Noire ancienne (Arkhangelsky et Strakhov, 1938). Dans cette série sédimentaire, les sédiments sont composés d'argiles, gris sombre et faiblement carbonatés, et de sapropèles, noirs et microlaminés, dans cette série sédimentaire la teneur en carbone organique peut atteindre jusqu'à 20 % (Saint-Germès, 1998). Ces teneurs sont importantes à la base de l'unité mais ont tendance à diminuer vers le sommet. En revanche, les concentrations en carbonates tendent à augmenter dans la partie sommitale, les coccolites deviennent plus abondants même si on y retrouve encore un certain nombre d'espèces crétacées et éocènes, toutes les espèces holocènes sont présentes (Bukry, 1974).

A l'heure actuelle, les sédiments les plus récents déposés en Mer Noire sont microlaminés et riches en carbonates. Dans les zones littorales et sur la vaste plate-forme nord-occidentale la sédimentation est grossière et très carbonatée. La formation est due à une accumulation de matériel terrigène et bioclastique, la teneur en Corg ne dépasse pas 2 % et le plus souvent elles sont inférieures à 1 %. Dans les parties les plus profondes, les sédiments sont caractérisés par des dépôts de vases riches en carbonates et en Corg. Les teneurs en carbonates varient entre 10 et 40 % avec des teneurs pouvant atteindre 60 % dans la partie la plus profonde, tandis que la teneur en Corg est comprise entre 3 et 5 % cette teneur peut dépasser les 5 % dans certaines parties les plus profondes du bassin.

V.2.3. Organismes sources et processus de préservation de la matière organique

Les apports en matériel d'origine terrigène représentent une très forte contribution de la matière organique que l'on observe dans les sédiments de la Mer Noire. En effet, chaque année les grands fleuves, tel que le Danube, charrient une très grande quantité de matière organique d'origine continentale. Au niveau sédimentaire, ceci se traduit par une forte contribution de matière organique d'origine terrigène sur la vaste plate-forme nord-occidentale ainsi que dans les parties les plus profondes du bassin.

Garcette-Lepecq et al., (2000) a récemment montré que sur la plate-forme nord occidentale la matière organique insoluble non hydrolysable (ou kerogen-like, KL) est essentiellement dérivée de matériel issu des végétaux supérieurs et de microalgues d'eau douce, en association avec du matériel d'origine bactérienne en faible abondance. Une combinaison d'étude morphologique, spectroscopique et pyrolytique a permis de préciser que le KL est essentiellement constitué de matériel terrigène et de parois de microalgues sélectivement préservées (Garcette-Lepecq et al., 2000). Le KL est également caractérisé par une contribution substantielle de matériel protéique. Afin d'expliquer ce résultat deux

processus peuvent être envisagés, tout d'abord l'incorporation d'unités protéiques et polysaccharidiques dans la structure macromoléculaire de géomacromolécules réticulée *via* la dégradation–recondensation et/ou une encapsulation dans la matrice macromoléculaire. Enfin, le processus de sulfuration naturelle a joué un rôle négligeable dans la formation du KL (Garcette-Lepecq et al., 2000).

D'autres études réalisées sur les parties les plus profondes du bassin de la Mer Noire révèlent que la proportion de matière organique d'origine terrigène reste importante (Erfin et al., 1996). Cependant cette MO est également caractérisée par une contribution plus importante de matière organique produite *in situ* (Hay et al., 1991b). Les sédiments de surface sont pour l'essentiel constitués de boues à coccolites finement laminées, la teneur en Corg est comprise entre 3 et 5 %. Les sapropèles de transitions sont quant à eux relativement riches en Corg (9 %) essentiellement dérivé de matériel terrigène (Hay et al., 1991a). Enfin, les sédiments sous-jacents sont tout d'abord caractérisés par des dépôts riches en Corg déposés au cours d'une période de production primaire relativement importante. Tandis que la partie inférieure est, quant à elle, caractérisée par des dépôts enrichis en matériel d'origine terrigène déposé pendant une période de production primaire plus faible (Hay, 1988). L'étude de la fraction soluble de la matière organique dévoile qu'une grande quantité de matière organique est préservée *via* le processus de sulfuration naturelle (Wakeham et al., 1995). Les organismes sources sont principalement des diatomées, ces dernières sont en effet les producteurs primaires à l'origine de l'essentiel de la production organique, 10 à 40 % du flux de particules dans la Mer Noire (Hay et al., 1991b). Parmi les biomarqueurs identifiés on remarque l'isorenieratène qui est dérivé de bactéries photosynthétiques anaérobies : les Chlorobiacées, communes en Mer Noire. Plus récemment, l'étude de sédiments holocènes de la Mer Noire a montré que les composés soufrés identifiés, dans le proto-kérogène, étaient en grande partie dérivés de carbohydrates soufrés (Kok et al., 2000a).

V.2.4. Bilan de comparaison bassin de Cariaco/Mer Noire

L'étude du KL de la plate-forme nord occidentale de la Mer Noire révèle que les processus de préservation de la matière organique dans les deux bassins sont assez différents. En effet, l'étude des KL de la plate-forme nord-occidentale de la Mer Noire, montre que le processus de préservation de la matière organique dominant est la préservation sélective associé à la dégradation-recondensation, la sulfuration naturelle, quant à elle, est négligeable. Tandis que dans le bassin de Cariaco le processus dominant est le processus de dégradation-recondensation associé à la sulfuration naturelle, en revanche le processus de préservation sélective est négligeable. Un tel contraste est principalement dû au fait que la Mer Noire est alimentée en grande partie par des apports fluviaux (e.g. Danube, Dniestr, Dniepr) qui sont à l'origine du dépôt d'une très grande quantité de matière organique d'origine terrigène. Tandis que le bassin de Cariaco est caractérisé par un apport en quantité négligeable par les fleuves locaux, l'essentiel de la matière organique étant produit *in situ*.

Une étude approfondie des biomarqueurs révèle la présence d'un grand nombre de dérivés de matériels bactérien à la fois dans le bassin de Cariaco et dans la Mer Noire (Wakeham et Ertel, 1988 ; Wakeham, 1989 ; 1990). Cependant, une des différences majeures entre les deux bassins est la présence dans les extraits de la Mer Noire d'isorenieratène qui révèle la présence de bactéries photosynthétiques anaérobies, du genre *Chlorobiaceae* dans la zone photique. Ceci montre que dans la Mer Noire la chemocline se situe dans la zone photique (Wakeham, 1995), alors que pour le bassin de Cariaco la chemocline se situe à une profondeur de 275 m, ce qui est beaucoup trop profond pour permettre la prolifération d'organismes anaérobies photosynthétiques.

L'analyse des extraits dans la partie profonde de la Mer Noire, qui est plus proche des conditions de sédimentation du bassin de Cariaco, révèle que la sulfuration naturelle tient un rôle plus important dans les processus permettant l'accumulation de la matière organique. En effet, une comparaison de la distribution des alkylthiophènes identifiés dans le bassin de Cariaco, dans l'échantillon le plus récent 1w, montre une très forte similitude avec la distribution observée dans l'échantillon holocène de la Mer Noire par Kok et al. (2000a). Ceci semble confirmer que la sulfuration des carbohydrates est un processus majeur permettant l'accumulation de la matière organique dans les environnements anoxiques.

V.3. Conclusions générales

Le bassin de Cariaco est connu pour être un site très sensible aux variations climatiques rapides à différentes échelles de temps. En effet, un grand nombre d'études ont montré que dans les sédiments du bassin ont archivés les grands cycles glaciaires/interglaciaires (Peterson et al., 2000 ; Clayton et al., 1999). Les études des sédiments du bassin de Cariaco à haute résolution montrent également une très grande sensibilité de l'enregistrement sédimentaire aux variations climatiques rapides de la transition entre le Pléistocène et l'Holocène (Peterson et al., 1991 ; Hughen et al., 1996, 1998 ; Lin et al., 1997 ; Black et al., 1999 ; Werne et al., 2000a ; Dahl et al., 2004). Le travail qui a été effectué ici a consisté à réaliser une étude détaillée de l'évolution de la teneur ainsi que du taux d'accumulation du Corg au cours de la période temporelle comprise approximativement entre 16 et 0 ka cal. BP, i.e. la fin du Pléistocène et l'Holocène. Dans un deuxième temps, il s'est agi de caractériser par des méthodes microscopiques, spectroscopiques et pyrolytiques les processus à l'origine de l'accumulation et de la préservation de la matière organique dans les sédiments du bassin de Cariaco.

A partir des études qui ont été ainsi réalisées nous avons pu aboutir à un certain nombre de conclusions.

- Les variations des courbes de l'enregistrement sédimentaire de la teneur et du taux d'accumulation du Corg ne sont pas dues à des variations du taux de préservation. Elles sont *a priori*, un reflet de l'évolution de la paléoproduktivité dans les eaux de surface du bassin de Cariaco.

- L'enregistrement stratigraphique de la teneur et du taux d'accumulation en Corg mime l'enregistrement de la courbe isotopique de GISP2. C'est la première fois que la matière organique est étudiée à une telle résolution comme un outil paléoclimatique pour l'étude des oscillations climatiques rapides de la dernière transition glaciaire-interglaciaire avec la même précision que celle de l'enregistrement isotopique de l'oxygène.

- L'analyse géochimique détaillée des échantillons sélectionnés confirme que la matière organique est issue pour l'essentiel de matériel d'origine algaire et cyanobactérienne. En revanche, la présence de matériel d'origine terrestre et/ou bactérien est peu marquée dans les pyrolysats.

- Les études microscopiques et pyrolytiques montrent que la matière organique est préservée essentiellement *via* le processus de dégradation-recondensation. La contribution de la préservation sélective est sporadique dans les échantillons tandis qu'une faible proportion de la matière organique est préservée par incorporation de soufre dans ces sédiments récents. Cependant, la sulfuration naturelle qui est un processus mineur tend à augmenter en proportion au cours de la diagenèse précoce si bien que de tels sédiments pourraient conduire, en final, à des kérogènes riches en soufre.

- L'observation des composés sulfurés dans les échantillons révèle que les polysaccharides sont sulfurés plus rapidement que les lipides. Cette étude a ainsi fourni, pour la première fois, des indications cinétiques sur les réactivités de ces deux types de composés. Cependant, l'observation de l'évolution dans le temps des COS montre que la proportion de lipides sulfurés tend à augmenter dans les échantillons les plus anciens ce qui reflète une meilleure résistance des lipides à la reminéralisation par rapport aux polysaccharides.

Au cours de cette étude nous avons pu appréhender les processus de préservation à l'origine de l'accumulation de la matière organique tout en travaillant dans un cadre stratigraphique, climatique et environnemental parfaitement contraint. Une telle approche permet d'envisager une étude cinétique des processus de préservation de la matière organique. Une telle résolution dans l'étude de ces processus est, en effet, la richesse du bassin de Cariaco par rapport aux autres bassins anoxiques, e.g. la Mer Noire, car il est caractérisé par un enregistrement annuel et continu sur une période de temps qui retrace l'Holocène ainsi que la dernière déglaciation. Et bien au-delà, sur une période de temps qui recouvre les 600 derniers milliers d'années jusqu'à l'interstade 15 (Peterson et al., 2000). Une telle résolution ouvre une perspective d'étude de l'évolution des processus de préservation de la matière organique à très haute résolution sur plusieurs cycles glaciaires-interglaciaires.

Bibliographie

A

- Agnihorti, R., Sarin, M.M., Somayajulu, B.L.K., Jull, A.J.T., Burr, G.S., (2003) Late-quaternary biogenic productivity and organic carbon deposition in eastern Arabian Sea. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology*, 197, 43-60.
- Allard, B., Templier, J., Largeau, C., (1997) Artifacts origin of microbacterial bacteran. Formation of melanoidins-like material during the usual isolation process. *Organic Geochemistry*, 26, 691-703.
- Anderson, K., Winans, R., (1991) Nature and fate of nature resins in the geosphere. 1. Evaluation of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinates. *Analytical Chemistry*, 63, 2901-2908.
- Arkhangelsky, A.D. et Strakhov, N.M. (1938) Structure géologique et histoire de l'évolution de la Mer Noire. Moscou-Leningrad, AN SSSR, 226p. (en russe)
- Astor, Y., Muller-Krager, F., Scranton, M., (2003) Seasonal and interannual variation in the hydrography of the Cariaco basin: implications for basin ventilation. *Continental Shelf Research*, 23, 125-144.
- Aycard, M., Derenne, S., Largeau, C., Mongenot, T., Tribovillard, P., Baudin, F., (2003) Formation pathways in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, 34, 701-718.s

B

- Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabioch, G., Faure, G., Rougerie, F., (1996) Deglaciation sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature*, 382, 241-244.
- Baudin, F., Combourieu-Nebout, N., Zahn, R., (2004) Organic signatures of rapid climatic changes in the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the Last Glacial. *Soumis à Journal of Quaternary Science*.
- Baudin, F., Tribovillard, N., Laggoun-Defarge, F., Lichtfouse, E., Monod, O., Gardin, S., (1999) Depositional environment of the Kimmeridgian carbonate "black band" (Akkuyu Fm. SW Turkey). *Sedimentology*, 46, 589-602.
- Bensoussan, M., Bianchi, A., Lizzaraga-Partida, (1975) Potentialités cataboliques de populations bactériennes isolées des sédiments de la fosse de Cariaco, de la pleine du Demerara et du cône de l'Amazonie., *Organo II-Atlantique NE et Brésil*, II, pp. 13-26.
- van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., (1997) Organic geochemical studies of soils from the Rothmasted Classical Experiment-I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. *Organic Geochemistry*, 26, 117-135.
- van Bergen, P.F., Collinson, M.E., de Leeuw, J.W., (1993) Chemical composition and ultrastructure of fossil and extant salvinialean microspore massule and megaspore. *Grana (Suppl. 1)*, 18-30.
- van Bergen, P.F., Collinson, M.E., Sinnighe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., (1994) Chemical and microscopical characterization of inner seed coats of fossil water plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 231-239.
- Berger, A., (1992) Le climat de la terre - Un passé pour quel avenir ? (Ed. by D.B. Wesmael). De Boeck Université, Bruxelles.
- Berner, R., Raiswell, R., (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855-862.

- Bertrand, P., (1998) Les systèmes d'upwelling côtier et la variabilité climatique au cours du Quaternaire récent. *Océanis*, 24, (1), 61-93.
- Björck, S., Walker, M.J.C., Cwynar, L.C., Johnsen, S., Knudsen, K.-L., Lowe, J.J., Wohlfarth, B., Members, I., (1998) An event stratigraphy for the last termination in the North Atlantic region based on the Greenland ice-core record: a proposal by the INTIMATE group. *Journal of Quaternary Science*, 13, (4), 283-292.
- Black, D.E., Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Kaplan, A., Evans, M.N., M., K., (1999) Eight centuries of north Atlantic ocean atmosphere variability. *Science*, 286, 1709-1713.
- Blokker, P., Schouten, S., de Leeuw, J., Sinninghe Damsté, J., van den Ende, H., (2000) A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2055-xxxx.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., (1987) Amino acid sequence information in proteins and complex proteinaceous material revealed by pyrolysis-capillary gas chromatography-low and high resolution mass spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11, 313-327.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., Rubinztain, Y., Aizenshtat, Z., Ioselis, P., Ikan, R., (1984) Thermal evaluation of some model melanoidins by Curie point pyrolysis-mass spectroscopy and chromatography-mass spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 6, 805-811.
- Boussafir, M., (1994) Microstructure et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrolières., pp. 188, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans.
- Boussafir, M., Lallier-Vergès, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C., (1995) Electron microscopy and pyrolysis of kerogen from the kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation process and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3731-3741.
- Bowles, F., Fleischer, P., (1985) Mainco and Amazon River sediment input to the eastern Caribbean basin. *Marine Geology*, 68, 53-72.
- Broecker, W.S., Kennett, J.P., Flower, B.P., Teller, J.T., Trumbore, S., Bonani, G., Wolfli, W., (1989) Routing of meltwater from the Laurentide ice sheet during the Younger Dryas cold episode. *Nature*, 341, 318-321.
- Bukry, S.H. (1974). Coccoliths as paleosalinity indicators - evidence from Black Sea. In: *The Black Sea – Geology, chemistry and biology* (eds E.T. Degens and D.A. Ross) AAPG Memoirs, 20, pp. 353-363.

C

- Canfield, Canfield, D., Bourdeau, B., Mucci, A. and Gunderson, J., (1998) The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments on Mangrove Lake, Bermuda. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 767-781.
- Challinor, J.M., (1989) A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 323-333.
- Challinor, J.M., (1994) On the mechanism of high temperature reactions of quaternary ammonium hydroxides with polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29, 223-224.
- Challinor, J.M., (2001) Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 61, 2-34.
- Chappe, B., Michaelis, W., Albrecht, P., (1980) Molecular fossils of Archaeobacteria as selective degradation products of kerogen. In: A. Douglas, J. Maxwell (Eds.), in *Advances in organic geochemistry 1979*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 12, pp. 265-274.

- Chavez, F.P., Toggweiler, J.R., (1995) Physical estimations of global new production : the upwelling contribution. In: C.P. Summerhayes, K.C. Emeis, M.V. Angel, R.L. Smith, B. Zeitzschel (Eds.), *Upwelling in the ocean: Modern Processes and Ancient Records*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester pp. 313-320.
- Clayton, T., Pearce, R., Peterson, L., (1999) Indirect climatic control of the clay mineral composition of Quaternary sediments from the Cariaco basin, northern Venezuela (ODP Site 1002). *Marine Geology*, 161, 191-206.
- Clegg, H., Horsfield, B., Stasiuk, L., Fowler, M.G., Vliex, M., (1997) Geochemical characterisation of organic matter in Keg River Formation (Elk point group, Middle Devonian), La Crete basin, western Canada. *Organic Geochemistry*, 26, 627-643.
- Combaz, A., (1980) Les kérogènes vus au microscope. In: D. B. (Ed.), *Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks.*, Technip pp. 55-111.
- Curl, H., (1960) Primary production measurements in the north coastal waters of south America. *Deep-Sea Research*, 7, 183-189.

D

- Dahl, K.A., Repeta, D.J., Goericke, R., (2004) Reconstruction the phytoplankton community of the Cariaco basin during the younger Dryas cold event using chlorin steryl esters. *Paleoceanography*, 19, in press.
- Damuth, J.E., Fairbridge, R.W., (1970) Equatorial Atlantic deep-sea arkosic sand and ice-age aridity in tropical South America. *Geological Society of America Bulletin*, 81, 189-206.
- de Graff, W., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., (1992) Laboratory simulation of natural sulphurization: Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol phytadienes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4321-4328.
- Demaison G.J., Moor, G.T. (1980) Anoxic environments and Oil source Bed Genesis, *Bulletin of the American Association on Petroleum Geology*, 64, 1179-1209.
- Derenne, S., Largeau, C., Berkaloff, C., Rousseau, B., Wilhelm, C., Hatcher, P., (1992b) Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls. *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryum*. *Phytochemistry*, 31, 1923-1929.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Sinninghe Damsté, J.S., Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., (1990) Characterisation of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type I/II kerogen. In: B. Durand, F. Behar (Eds.), in *Advances in organic geochemistry 1989*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 16, pp. 873-888.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., Rousseau, B., (1991) Chemical evidence of formation in source rocks and oils shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: origin of ultralaminae. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1041-1050.
- Derenne, S., Largeau, C., Hetenyi, M., Brukner, W., 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.
- Derenne, S., Leberre, F., Largeau, C., Hatcher, P., Connan, J., Raynaud, J., (1992c) Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. In: B. Durand, F. Behar (Eds.), in *Advances in Organic Geochemistry 1991*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 19, pp. 345-350.
- Derenne, S., Metzger, P., Largeau, C., van Bergen, P.F., Gatellier, J.-P., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., (1992a) Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha*

prisca in Ordavician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry*, 19, 299-313.

Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, (5650), 216-222.

Durand, B., Nicaise, G., (1980) Procedures for kerogen isolation. In: B. Durand (Ed.), *Kerogen*, Technip, Paris pp. 33-53.

E

Edgars, N.T., et al., (1973), Initial Reports Deep Sea Drilling Project, U.S. Government Printing Office 15.

Eglinton, T., Irvine, J., Vairavamurthy, A., Zhou, W., Manowitz, B., (1994) Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Organic Geochemistry*, 22, 781-799.

Eglinton, T., Sinninghe Damsté, J., Pool, W., de Leeuw, J., Eijel, G., Boon, J., (1992) Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter; II, Analysis of distribution of sulfur-containing pyrolysis products using multivariate techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1545-1560.

Ergin, M., Gaines, A., Galletti, G.C., Chiavari, G., Fabbri, D., Yücesoy-Eryilmaz, F., (1996). Early diagenesis of organic matter in recent Black-Sea sediments: characterization and source assessment, *Applied Geochemistry*, 11, pp. 711-720.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., (1985-1986) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, 1ère, 2ème et 3ème parties. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, 563-579.

Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Menning, J.J., Lepit, P., (1977) Source Rock characterisation method for petroleum exploration. In: *Proceeding 9th Annual Offshore Technology*, pp. 439-444, Houston.

F

Fairbanks, R.G., (1989) A 17000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, 342, 637-642.

Ferraz-Reyes, E., (1983) Estudio del fitoplankton el la cuenta Tuy-Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*, 22, 111-124.

Filley, T.R., Freeman, K.H., Hatcher, P.G., (1996) Carbon isotope relationships between sulfide-bound steroids and proposed functionalized lipid precursors in sediments from the Santa Barbara basin, CA. *Organic Geochemistry*, 25, 367-377.

Filley, T.R., Freeman, K.H., Wilkin, R.T., Hatcher, P.G., (2002) Biogeochemical control on reaction of sedimentary organic matter and aqueous sulfides in holocene sediments of Mud Lake, Florida. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 937-954.

Francois, R., (1987) A study of sulfur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 17-27.

G

Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., (2001) Thermally assisted hydrolysis and methylation of kerogen-like organic matter in a recent sediment off the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 61, 147-164.

- Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., (2000) Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube Delta (northwest Black Sea). *Organic Geochemistry*, 31, 1663-1683.
- Gatellier, J.-P.L., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau, C., Metzger, P., (1993) A comparative study of macromolecular substances of a Cooringite and cell walls of the extant alga *Botryococcus braunii*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2053-2068.
- Gauthier, A., Derenne, S., Dupont, L., Guillon, E., Largeau, C., Dumonceau, J., Aplincourt, M., (2003) Characterisation and comparison of ligno-cellulosic substrates from wheat bran and straw by spectroscopic and pyrolytic methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 277-293.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A., Sinninghe Damsté, J., Hatcher, P., de Leeuw, Y., (1996) Novel, resistant microalgal polyethers: an important sink of organic carbon in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1275-1280.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Riegman, R., de Leeuw, J.W., (1997) Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: geochemical implications. *Organic Geochemistry*, 26, 659-675.
- Gelin, F., Kok, M., de Leeuw, J., Sinninghe Damsté, J., (1998) Laboratory sulphurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. In: J.O. Grimalt, J.R. Maxwell, J.S. Sinninghe Damsté (Eds.), In: *Geochemistry of sulfur-rich organic matter in carbohydrate/evaporitic depositional environments.*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 29, pp. 1837-1848.
- Gelin, F., Volkman, J., Largeau, C., Derenne, S., Sinninghe Damsté, J., de Leeuw, J., (1999) Distribution of aliphatic, nonhydrolyzable biopolymers in marine microalgae. *Organic Geochemistry*, 30, 147-159.
- Giannini, A., Kushnir, Y., Cane, M.A., (2001) Seasonality in the impact of ENSO and the Northern Atlantic High on Caribbean rainfall. *Physical Chemical Earth (B)*, 26, (2), 143-147.
- Gillaizeau, B., Derenne, S., Largeau, C., Berkloff, C., Rousseau, B., (1996) Source organisms and formation pathway of the kerogen of the Göynük oil shale (Oligocene, Turkey) as revealed by electron microscopy, spectroscopy and pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 24, (6/7), 671-679.
- Goossens, H., de Leeuw, J., Schenk, P., Brassell, S., (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442.
- Goslar, T., Arnold, M., Tisenart-Laborde, N., Czernik, J., Wieckowski, K., (2000) Variations of Younger Dryas atmospheric radiocarbon explicate without ocean circulation changes. *Nature*, 403, 877-880.
- Grootes, P., Stuiver, M., (1997). Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with 10⁻³ to 10⁻⁵ year time resolution. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26455-26470.
- Guthrie, J.M., (1996) Molecular and carbon isotopic analysis of individual biological markers: evidence for sources of organic matter and paleoenvironmental conditions in the Upper Ordovician Maquoketa Group, Illinois Basin, USA. *Organic Geochemistry*, 25, 439-460.

H

- van der Hammen, T., (1961) The quaternary climatic changes on northern South America. *The Annual N.Y. Academy of Science*, 95, 676-683.
- van der Hammen, T., (1974) The Pleistocene changes of vegetation and climate in the tropical South America. *Journal of Biogeography*, 1, 3-26.

- Hartgers, W., Lopez, J., De La Heras, F., Grimalt, J., (1996) Sulphur-binding in recent environments. I. Lipid by-products from Ni2B desulphurization. *Organic Geochemistry*, 25, (567), 353-365.
- Hartgers, W., Lopez, J., Sinninghe Damsté, J., Reiss, C., Maxwell, J., Grimalt, J., (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, (22), 4769-4788.
- Hartgers, W., Sinninghe Damsté, J., de Leeuw, J., (1992) The identification of C2 to C4 alkylated benzenes in flash pyrolysis of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography*, 606, 211-220.
- Hartgers, W., Sinninghe Damsté, J., de Leeuw, J., (1994c) Geochemical significance of alkylbenzenes distribution in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1759-1775.
- Hartgers, W., Sinninghe Damsté, J.S., Requejo, A.G., Allan, J., Hayes, J., de Leeuw, J.W., (1994b) Evidence of only minor contributions from bacteria to sedimentary organic matter. *Nature*, 369, 224-227.
- Hartgers, W., Sinninghe Damsté, J.S., Requejo, A.G., Allan, J., Hayes, J., Ling, Y., (1994a) A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. *Organic Geochemistry*, 22, 703-725.
- Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A., Tokar, J.M., (1983) The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, 12, 119-132.
- Hastenrath, S., (1976) Variations in low-latitude circulation and extreme climatic events in the tropical Americas. *Journal of the atmospheric sciences*, 33, 202-215.
- Hastenrath, S., (1978) On modes of tropical circulation and climate anomalies. *Journal of the atmospheric sciences*, 35, 2222-2231.
- Hatcher, P., Clifford, D., (1994) Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soils. *Organic geochemistry*, 21, 1081-1092.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., (1997) The organic geochemistry of coal; from plant material to coal. In: J.A. Curiale (Ed.), *In: Organic geochemistry; link the biosphere and geosphere.*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 27, pp. 251-274.
- Haug, H., Pedersen, F., Sigman, D., Calvert, S., Nielson, B., Peterson, L., (1998) Glacial-Interglacial variation in production and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 580 kyr. *Paleoceanography*, 13, (5), 427-432.
- Hay, B.J., (1988). Sediment accumulation in the central western Black Sea over the past 5100 years. *Paleoceanography*. 3, pp. 491-508.
- Hay, B.J., Arthur, M.A., Dean, W.E., Neff, E.D., Honjo, S., (1991a). Sediment deposition in the Late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implication. *Deep-Sea Research*, 38 (Suppl. 2), pp.1211-1235.
- Hay, B.J., Honjo, S., Kempe, S., Ittekkot, V.A., Degens, E.T., Konuk, T., Izdar, E. (1991b). Interannual variability in particule flux in the southwestern Black-Sea, *deep-Sea Research*, 37, pp.911-928.
- Hedges, J., Keil, R., (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49, 81-115.
- Helleur, R.J., Hayes, J.M., Craigie, J.S., McLachlan, J.L., (1985b) Characterisation of polysaccharides of red algae by pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 349-357.

- Helleur, R.J., Hayes, J.M., Jamieson, W.D., Craigie, J.S., (1985a) Analysis of polysaccharide pyrolysate of red algae by capillary gas chromatography-mass spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 333-347.
- van Heemst, J.D.H., Baas, M., de Leeuw, J.W., Renner, R., (1993) Molecular characterisation of marine dissolved organic matter (DOM). In: O.K. Øygard (Ed.), in: *Organic Geochemistry*, Folch Hurtigtryhk, pp.694-698.
- van Heemst, J.D.H., Stankeiwicz, B.A., van Bergen, P.F., Evershed, R.P., de Leeuw, J.W., (1997) Multiple sources of alkylphenols produced upon pyrolysis of DOM, POM and recent and ancient sediments. Abstract of the 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht. Forschungszentrum Jülich, 683-684.
- Hoefs, M., van Heems, J., Gelin, F., Koopmans, M., van Kaam-Peters, H., Schouten, S., de Leeuw, J., Sinninghe Damsté, J., (1995) Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysis of kerogen. *Organic Geochemistry*, 23, 975-979.
- Huc, A.Y., (1988) Sedimentology of organic matter. In: F.H. Frimmel, R.F. Christmas (Eds.), *Humic Substances and their Role in the Environment.*, John Wiley and sons, Chichester pp. 215-243.
- Hughen, K., Overpeck, J., Lehman, S., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L., Alley, R., Sigman, D., (1998) Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature*, 391, (1), 65-68.
- Hughen, K., Overpeck, J., Peterson, L., Trumbore, S., (1996) Rapid climate changes in the tropical Atlantic region during the last deglaciation. *Nature*, 380, (7), 51-54.

J

- Jannasch, H.W., Truper, H.-G., Tuttle, J.-H., (1974) Microbial sulfur cycle in Black Sea. In: E.T. Degens, D.A. Ross (Eds.), *The Black Sea: its geology, chemistry and biology.*, American Association of Petrology, Geology and Mineralogy 20, pp. 419-425.
- Jenisch-Anton, A., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., (1999) Oxygen-containing subunits in sulphur-rich non polar macromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, (7/8), 1059-1074.
- Joussaume, S., (1993) *Climat d'hier à demain.* In: *Sciences au Présent*, pp. 143. CNRS Editions, Paris.

K

- van Kaam-Peters, H.M.E., Schouten, S., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., (1998) Paleoclimatic controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposition in a kimmeridgian euxinic shelf sea: evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, (19/20), 3259-3283.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Sinninghe Damsté, J.S., (1997) Characterisation of an extremely organic sulfur rich, 150 Ma old calcareous rocks; palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*, 27, 371-397.
- Knicker, H., Hatcher, P., (1997) Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften*, 84, 231-234.
- Knipovich, N.M. (1932) *Etude hydrologique de la Mer Noire.* Troudi Azovo-tshernomorskoï nauchno-prom. Ekspedisii, 10, 271p. (en russe).
- Koç Karpuz, N., Jansen, E., (1992) A high resolution diatom record of the last deglaciation from the SE Norwegian sea: documentation of rapid climatic changes. *Paleoceanography*, 7, 499-520.

- Kok, M., Schouten, S., Damste, S., (2000a) Formation of insoluble, nonhydrolysable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2689-2699.
- Kok, M., Rijpsatra, W., Robertson, L., Volkman, J., Sinnighe-Damsté, J., (2000b) Early steroid sulfurisation in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace lake, Antarctica). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1425-1434.
- Koopmans, M.P., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., Sinninghe Damsté, J.S., (1996) Impact of diagenesis on sulphur and oxygen sequestration of biomarkers as revealed by artificial maturation of an immature sedimentary rock. *Organic Geochemistry*, 25, 391-426.
- Kralert, P., Alexander, R., Kagi, R., (1995) An investigation of polar constituents in kerogen and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with in situ methylation. *Organic Geochemistry*, 1995, 627-639.
- van Krevelen, D.W., (1981) *Coal : Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. Coal science and technology. Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, pp.514.
- Kruege, M.A., Landais, P., Bensley, D.F., Stankeiwicz, B.A., (1997) Separation and artificial maturation of macerals from type-II kerogens. *Energy and fuels*, 11, 503-514.

L

- LaLonde, R.T., (1990) polysulfide reactions in the formation of organosulfur and other organic compounds in the geosphere. In: *ACS, 429, Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. (Ed. by W.L. Orr, C.M. White), pp. 68-82. ACS symposium series.
- Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A., Metzger, P., (1984) Formation of *Botryococcus braunii* kerogens. Comparative study of immature Torbanite and of the extant alga *Botryococcus braunii*. In: P.A. Schenck, J.W. de Leeuw, G.W.M. Lijmbach (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1983*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 6, pp. 327-332.
- Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Berkloff, C., Cordeleur, M., Lugardon, B., Raynaud, J., Connan, J., (1990) Occurrence and origin of "ultralaminar" structure in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales., in *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 16, pp. 889-895.
- Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier, N., (1986) Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from an extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of torbanite. In *Advances in Organic Geochemistry*. In: D. Leythaeuser, J. Rullkötter (Eds.), in *Advances in organic geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 10, pp. 1023-1032.
- Larter, S., Douglas, A., (1980) Melanoidins; Kerogen precursors and geochemical lipids sinks; a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, (12), 2087-2096.
- Larter, S., Solli, H., Douglas, A., de Leeuw, J., (1979) Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysis. *Nature*, 279, (5712), 405-407.
- Lehman, S.J., Keigwin, L.D., (1992) Sudden changes in North Atlantic circulation during the last deglaciation. *Nature*, 356, 757-762.
- Lein A.Y., Ivanov M.V., Vainstein, V.F. (1990) Bilan d'hydrogène sulfuré dans la zone profonde de la Mer Noire. *Microbiologia*. 59 (4), pp. 656-664 (en russe).
- Leroux, M., (1996) *La dynamique du temps et du climat*. Masson, Paris, pp. 310.

- de Leeuw, J.W., Baas, M., (1993) The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 26, 175-184.
- de Leeuw, J.W., Largeau, C., (1993) A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formations. In: M.H. Engel, S.A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Plenum Press pp. 23-72.
- Lin, H., Peterson, L., Overpeck, J., Trumbore, S., Murray, D., (1997) Late Quaternary climate change from $\delta^{18}O$ records of multiple species of planktonic foraminifera: High-resolution records from the anoxic Cariaco basin, Venezuela. *Palaeoceanography*, 12, 415-427.
- Lückge, A., Horsfield, B., Littke, R., Scheeder, G., (2002) Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin off Pakistan. *Organic Geochemistry*, 33, 477-488.
- Lyons, T.W., (1997) Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3367-3382.
- Lyons, T.W., Berner, R.A., (1992) Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black-Sea. *Chemical Geology*, 99, 1-27.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W., (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195, 131-157.

M

- Maillard, L., (1912) Actions des acides aminés sur les sucres : Formation des mélanoidines par voie méthodologique. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 156, (599/601), 148-149.
- Mangerud, J., Andersen, S.T., Berglund, B.E., Donner, J.J., (1974) Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification., *BOREAS*, Oslo 3, pp. 109-128.
- Mango, F.D., (1983) The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1433-1441.
- Markgraf, V., (1989) Paleoclimates in the Central and South America since 18,000 BP based on pollen and lake level records. *Quaternary Science Reviews*, 8, 1-24.
- Martin, F., Gonzalez-Vila, F.J., Del Rio, J.C., Verdejo, T., (1994) Pyrolysis derivatization of humic substance. 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28, 71-80.
- Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G.B., Cochrane, K., Jorissen, F.J., Foster, J., Dignan, M., (1999) Upwelling intensity and ocean productivity changes off cap blanc (northwest Africa) during the last 70000 years: geochemical and micropaleontology evidence. *Marine Geology*, 158, 57-74.
- Mayer, L., (1994) Relationship between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114, (3/4), 347-363.
- van-de-Meent, D., Brown, S.C., Philip, R.P., Simoneit, B.R.T., (1980) Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy of kerogens and kerogen precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 999-1014.
- Meyers, P.A., (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 144, 289-302.
- Mittelstaedt, E., (1983) The upwelling area off northwestern Africa - A description of phenomena related to coastal upwelling. *Program of Oceanography*, 12, 307-331.

- Mongenot, T., (1998) Etude pétrographique et géochimique d'un dépôt sédimentaire très riche en soufre organique (Orbagnoux, Kimmeridgien supérieur)-Reconstitution paléoenvironnementale et mécanismes de préservation de la matière organique. Thèse de doctorat, Université d'Orleans, Orleans, 253 pp.
- Mongenot, M., Derenne, S., Largeau, C., Tribovillard, N., Lallier-Verges, E., Dessort, D., Connan, J., (1999) Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposits (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry*, 30, 39-56.
- Mongenot, M., Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Verges, E., Laggoun-Desfarge, F., (1996) Traces elements as paleoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbons source rocks: Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedimentary Geology*, 103, 23-37.
- Mongenot, T., Boussafir, M., Derenne, S., Lallier-Verges, E., Largeau, C., Tribovillard, N., (1997) Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The role of early vulcanization. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 168, 331-341.
- Mongenot, T., Tribovillard, N.P., Arbey, F., Lallier-Verges, E., Dessort, D., Connan, J., (2000) Comparative study of a high resolution sampling of the different facies of the organic-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura): Petrographic and bulk geochemical approach. Extant and origin of interfacies and interfacies variations. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 171, 23-36.
- Mörner, N.-A., (1996) Earth rotation, ocean circulation and paleoclimate: the North Atlantic-European exemple. In: J.T. Andrews, W.E.N. Austin, H. Bergsten, A.E. Jennings (Eds.), *Late quaternary paleoceanography of the last Atlantic Margin.*, The Geological Society of London, London. Geological Society Special Publications 11, pp. 359-370.
- Muller-Krager, F., Varela, R., Thunell, R., Scranton, M., Bohrer, R., Taylor, G., Capelo, J., Astor, Y., Tappa, E., Tung-Yuan, H., Walsh, J., (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.

N

- Nair, R.R., Ittekkot, V., Manganini, S.J., Ramasamy, V., Hakke, B., Degens, E.T., Desai, B.N., Honjo, S., (1989) Increased particule flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature*, 338, 749-751.
- Nyberg, J., Malmgren, B.A., Kuijpers, A., Winter, A., (2002) A centennial-scale variability of tropical north atlantic surface hydrography during the last holocene. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology*, 183, 25-41.

O

- ODP, Janus Data Base, <http://www-odp.tamu.edu/database>.
- Okada, H., Bukry, D., (1980) Supplementary modification and introduction of code number to the low-latitude coccolith biostratigraphy zonation (Bukry, 1973; 1975). *Marine Micropaleontology*, 5, 321-325.
- Orr, W., (1986) Kerogen/asphaltenes/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry*, 10, 499-516.
- Özsoy, E. et Üntüata, U. (1997) Oceanography of the Black Sea : a review of some recent results. *Earth-Science Reviews*, 42, pp. 231-272.

P

- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., (1996) Analyseseries 1.0 : A macintosh software for the analysis of geographical time-series. *EOS*, 77, 379.
- Pelet, R., (1985) Evaluation quantitative des produits formés lors de l'évolution géochimique de la matière organique. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 5, 551-562.
- Perez-Omar, J., (1998) Seismological report on the Mw = 6.8 strong shock of 9 July 1997 in Cariaco, northeastern Venezuela. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 88, (3), 874-879.
- Peterson, L., Haug, G., Murray, R., Yarincik, K., King, J., Bralower, T., Kameo, K., Rutherford, S., Pearce, R., (2000) Late quaternary stratigraphy and sedimentation at site 1002, Cariaco basin (Venezuela). *Proceedings of the Ocean Drilling Programms, Scientifics Results*, 165, pp. 85-99.
- Peterson, L., Overpeck, J., Kipp, N., Imbrie, J., (1991) A high resolution late quaternary upwelling record from the Cariaco basin, Venezuela. *Paleoceanography*, 6, (1), 99-119.
- Peulvé, S., de Leeuw, J., Sicre, M., Baas, M., Saliot, A., (1996) Characterization of macromolecular organic matter in sediments traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1239-1259.
- Piper, D.Z., Dean, W.E., (2002) Trace-element deposition in the Cariaco basin, Venezuela shelf, under sulfate-reducing conditions-a history of the local hydrography and global climate, 20 ka to the present., pp. 45. USGS, Denver.
- Poirier, N., Derenne, S., Rouzaud, J., Largeau, C., Mariotti, A., Balesdent, G., Maquet, J., (2000) Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, South-west France). *Organic Geochemistry*, 31, 813-827.
- Prell, W.L., Gardner, J.V., Bé, A.W.H., Hays, J.D., (1976) Equatorial Atlantic and Caribbean foraminiferal assemblages, temperatures, and circulation : Interglacial and glacial comparisons. In: R.M. Cline, J.D. Hays (Eds.), *Investigation of Late Quaternary Paleocanography and Paleoclimatology.*, *Memory the Geology Society of America* 145, pp. 247-266.
- Prell, W.L., Hays, J.D., (1976) Late Pleistocene faunal and temperature patterns of the Colombia basin, Caribbean Sea. In: R.M. Cline, J. Hays (Eds.), *Investigation of Late Quaternary Paleocanography and Paleoclimatology.*, *Memory of the geological Society of America* 145, pp. 201-220.
- Putschew, A., Scholz-Böttcher, B., Rullkötter, J., (1996) Early diagenesis of organic matter and related sulphur incorporation in surface sediments of meromitic Lake Cadagno in the Swiss Alps. *Organic geochemistry*, 25, 379-390.
- Putschew, A., Scholz-Böttcher, B.M., Rollkötter, J., (1995) Organic geochemistry of sulfur-rich surface sediments of meromeric Lake Cadagno, Swiss Alps. In: A. Vairavamurthy, M.A. Schoonen (Eds.), in: *Geochemical transformation of sedimentary sulfur*, ACS Symposium Series 612, pp. 59-79.

R

- von Rad, U., Schultz, H., Party, S.S., (1995) Sampling the oxygen minimum zone off Pakistan: glacial-interglacial variation of anoxia and productivity (preliminary results, SONNE 90 cruise). *Marine Geology*, 125, 7-19.
- Raiswell, R., Berner, R.A., (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285, 710-724.
- Raiswell, R., Canfield, D., (1998) Source of iron for pyrites formation in marin sediments. *American Journal of Sciences*, 298, 219-245.

- Raynaud, J.F., Lugardon, B., Lacrampe-Coulome, G., (1989) Structure lamellaire et bactéries, composants essentiels de la matière organique amorphe des roches mères. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*, 13, 1-21.
- Repeta, D., Simpson, D., Jorgensen, B., Jannasch, H., (1989) Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacteriochlorophylls in the Black Sea. *Nature*, 342, (6245), 69-72.
- Riboulleau, A., Derenne, S., Largeau, C., Baudin, F., (2001) Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). *Organic Geochemistry*, 32, 647-665.
- Riboulleau, A., Derenne, S., Sarret, G., Largeau, C., Baudin, F., Connan, J., (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the Upper Jurassic oil shales of Russian Platform. *Organic Geochemistry*, 31, 1641-1661.
- Riboulleau, A., Mongenot, T., Baudin, F., Derenne, S., Largeau, C., (2002) Factors controlling the survival of proteinaceous material in Late Tithonian kerogens (Kashpir Oil Shales, Russia). *Organic Geochemistry*, 33, 1127-1130.
- Richards, F., (1975) The Cariaco basin (trench). *Oceanography Marine Biology*, 13, 11-67.
- Richnow, H.H., Jenisch-Anton, A., Michaelis, W., (1992) Structure investigations of sulfur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation. In: C.B. Eckardt, J.R. Maxwell, S.R. Larter, D.A.C. Manning (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1991*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 19, pp. 351-370.
- Rubintzain, Y., Yaris, S., Ioselis, P., Aizenshtat, Z., Ikan, R., (1986a) Characterization of melanoidins by IR spectroscopy. Glactose-glycine melanoidins. *Organic Geochemistry*, 9, 117-125.
- Rubintzain, Y., Yaris, S., Ioselis, P., Aizenshtat, Z., Ikan, R., (1986b) Characterization of melanoidins by IR-spectroscopy-II. Melanoidins of galactose with arginine, isoleucine, lysine and valine. *Organic Geochemistry*, 9, 371-374.
- Ruddiman, W.F., Duplessy, J.C., (1985) Conferences on the last deglaciation: Timing and mechanism. *Quaternary Research*, 23, 1-17.
- Ruddiman, W.F., Mc Intyre, A., (1981) The North Atlantic ocean during the last deglaciation. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology*, 35, (2-4), 145-214.

S

- Saint-Germés, M., (1998) Etude sédimentologique et géochimique de la matière organique de la matière organique du bassin Maykopien (Oligocène-Moicène inférieur) de la Crimée à l'Azerbaïdjan, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 295 pp.
- Saiz-Jimenez, C., de Leeuw, J.W., (1986) Lignin pyrolysis products, their structures and their significance as biomarkers. In: D. Leythausser, J. Rullkötter (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Organic Geochemistry* 10, pp. 869-876.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Vergès, E., Largeau, C., Beaudouin, B., (2000) Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shales. *Organic Geochemistry*, 31, 463-474.
- Salmon, V., Derenne, S., Largeau, C., Beaudouin, B., Bardoux, G., Mariotti, A., (1997) Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy)-Indications for an important role of the 'sporative protection' pathway. *Organic Geochemistry*, 27, 423-438.
- Schaeffer-Reiss, C., Schaeffer, P., A., P., Maxwell, J.R., (1998) Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Vena del Gesso (Italy). *Organic Geochemistry*, 29, 1857-1874.

- Schmidt, J.C., (1986) Marqueurs biologiques soufrés dans les pétroles. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Starsbourg.
- Schouten, S., de Graff, W., Sinninghe Damsté, J.S., van Driel, G.B., de Leeuw, J.W., (1993) Laboratory simulation of natural sulphurization: II. Reaction of multi-fonctionnalised lipids with inorganic polysulfides at low temperatures. *Organic Geochemistry*, 22, 825-834.
- Schubert, C., (1982) Origin of the Cariaco Basin, Southern Caribbean Sea. *Marine Geology*, 47, 345-360.
- Schubert, C., (1988) Climatic changes during the last glacial maximum in northern South America and in the Caribbean: A review. *Interciencia*, 13, 128-137.
- Schutle, S., Mangelsdorf, K., Rullkötter, J., (2000) Organic matter preservation on Pakistan continental margin as revealed by biomarkers geochemistry. *Organic Geochemistry*, 31, 1005-1022.
- Scranton, M.Y., Sayles, F.L., Bacon, M.P., Brewer, P.G., (1987) Temporal changes in the hydrography and chemistry of the Cariaco Trench. *Deep Sea Research*, 34, (516), 945-963.
- Sicre, M.A., Peulvé, S., Saliot, A., de Leeuw, J.W., Baas, M., (1994) Molecular characterization of the organic fraction of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 21, 11-26.
- Sicre, M.-A., Ternois, Y., Patern, M., Martinez, P., Bertrand, P., (2001) Climatic changes in the upwelling region off Cap Blanc, NW Africa, over the last 70 kyears: a multi-bomarkers approach. *Organic Geochemistry*, 32, 981-990.
- Siebold, E., Berger, W.H., (1993) *The sea floor. An introduction to marine geology.* second ed. Springer.
- Sigurdsson, H., Leckie, R.M., Acton, G.D., al., (1997) Initial reports, *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 165, pp. 359-373.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Las Heras, F.X.C., de Leeuw, J.W., (1992a) Molecular analysis of sulfur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectroscopy. The Type III-S kerogen. *Journal of Pyrolysis*, 607, 361-376.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Las Heras, F.X.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., (1993) Characterisation of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulfur-rich type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 389-415.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organical-bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*, 16, 1077-1101.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van, D.A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., (1988a) Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of Chromatography*, 435, 435-452.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kohen, M.E.L., Horsfield, B., (1998a) Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulfur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysate. *Organic Geochemistry*, 29, 1891-1903.
- Sinninghe Damsté, J.S., Konnen, M.E.L., Horsfield, B., (1998b) Sulfurized carbohydrates; an important sedimentary sink for organic matter. *Earth and Panetary Sciences Letters*, 164, (1-2), 7-13.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., (1988b) Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. In: L. Mattavelli, L. Noveli (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1987*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 13, pp. 593-606.

Sinninghe Damsté, J.S., Timothy, I.E., de Leeuw, J.W., (1992b) Alkylpyrroles in a kerogen pyrolysate : Evidence for abundant tetrapyrrole pigments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1743-1751.

Sorokin, Y.I. (1982). –La Mer Noire. –Nauka. Moscou, 216p. (en russe).

Stankiewicz, B.A., Mastalerz, M., Hof, C.H.J., Bierstedt, A., Flannery, M.B., Briggs, D.E.G., et al., (1998) Biodegradation of the chitine-protein complex in crustacean cuticule. *Organic Geochemistry*, 28, 67-76.

Suits, N.S., Arthur, M.A., (2000) Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chemical Geology*, 163, 219-234.

T

Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., (1989) A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3103-3106.

Tissot, B.P., Welte, D.H., (1984) *Petroleum Formation and Occurrence* (Ed. by Springer-Verlag), pp. 538.

Tribovillard, N.P., Desprairies, A., Lallier-Verges, E., Bertrand, P., Moureau, N., Ramdani, A., Ramanamposoa, L., (1994) Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK) : productivity versus anoxia. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleocology*, 108, 165-181.

Tsuge, S., Matsubara, H., (1985) High-resolution pyrolysis-gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 49-64.

Tuttle, J.-H., Jannash, H.-W., (1972) Occurrence and types of thiobacillus-like bacteria in the Black Sea. *Limnology and Oceanography*, 17, 532-543.

Tyson, R.V., (1995) Sedimentary organic-matter-Organic facies and palynofacies. (Ed. by C.e. Hall), pp. 615, London.

V

Villasenor, A., Gajardo, E., Banda, E., Franke, M., Makris, J., (1997) The 9 July, 1997 Venezuela earthquake; a characteristic event on the El Pilar Fault ? *American Geophysical Union*, 46, 447.

Vinogradov, A.P., Grinenko, V.A., Oustinov, V.I. (1962). Composition isotopique des composés sulfureux dans la Mer Noire, *Geochimica*, 10, 851-873, (en russe).

W

Wakeham, S.G., (1989). Reduction of stenols to stanols in particulate matter of oxic-anoxic boundaries in sea water. *Nature*, 342, pp. 787-790.

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.

Wakeham, S.G., (1995). Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research*, 42, pp. 1749-1771.

Wakeham, S.G., Ertel, J.R., (1988) Diagenesis of organic matter in suspended particles and sediments in the Cariaco Trench. In: Mattavelli L., Novelli, L. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1987*, Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* 13, pp. 815-822.

- Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, (3), 521-533.
- Watts, C.D., Maxwell, J.R., (1977) Carotenoid diagenesis in a marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 493-497.
- Werne, J.P., Holland, D.J., Behrens, A., Schaeffer, P., Albrecht, P., Sinninghe Damsté, J.S., (2000a) Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter : A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1741-1751.
- Werne, J.P., Holland, D.J., Lyons, T.W., Peterson, L.C., (2000b) Climate-induced variations in productivity and planktonic ecosystem structure from the Younger Dryas to Holocene in the Cariaco Basin, Venezuela. *Paleoceanography*, 15, 19-29.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M., Sinninghe Damsté, J.S., (2003) Reduced sulfur euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology*, 195, 159-179.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L., (1996) The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3897-3912.
- Wohlfarth, B., (1996) The chronology of the last termination: a review of radiocarbon-dated, high resolution terrestrial stratigraphies. *Quaternary Science Reviews*, 15, 267-284.
- Wüst, G., (1964) Stratigraphy and circulation in the Antillean-Caribbean basins. Columbia University Press, New York and London.

Y

- Yu, Z., Wright Jr., H.E., (2001) Response of interior North America to abrupt climate oscillations in the North Atlantic region during the last deglaciation. *Earth-Sciences Reviews*, 52, 333-369.

Z

- Zang, X., van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., (2000a) Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediments. *Organic geochemistry*, 31, 679-695.
- Zang, X., van Heemst, J.D.H., Knicker, H., Hatcher, P.G., (2000b) Survival of proteinaceous materials in humic substance. In: 10th International Meeting of the International Humic Substance Society, 1, pp. 1157-1159, Toulouse.
- 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.

Annexes

Annexe I : Analyses globales

Tableau I : Analyses globales sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

Echantillons	profondeur (mbsf)	Age (an)	CaCO3 (%)	LECO	Rock-Eval			
				Stot (%)	Tmax	S2 mg HC/g de roche	COT (%)	IH mg HC/g de COT
1w 3-4	0,03	470,00	24,21	2,58	432	17,75	5,20	341
1w 8-9	0,08	536,74	26,32	2,62	418	17,59	5,29	332
1w 18-19	0,18	670,23	25,26	2,68	434	16,82	5,32	316
1w 24-25	0,24	750,32	26,32	2,17	415	16,30	4,76	342
1w 27-28	0,27	804,11	25,26	3,37	418	16,44	5,07	324
1w 33-34	0,33	953,67	29,47	2,15	432	19,95	5,69	350
1w 38-39	0,38	1095,80	27,89	2,65	431	16,61	4,92	337
1w 43-44	0,43	1237,92	27,37	2,67	431	19,8	5,42	365
1w 48-49	0,48	1380,05	22,11	3,14	428	20,62	5,83	353
1w 53-54	0,53	1522,18	27,08	2,36	414	19,20	5,74	334
1w 58-59	0,58	1664,30	21,88	2,47	415	17,56	5,58	314
1w 63-64	0,63	1806,43	30,21	1,72	416	16,65	5,23	318
1w 68-69	0,68	1948,55	29,17	2,95	414	17,33	5,58	310
1w 73-74	0,73	2090,68	27,08	3,62	417	14,20	4,68	311
1w 78-79	0,78	2243,89	20,83	4,14	416	16,18	4,93	328
1w 83-84	0,83	2404,51	27,08	1,75	430	16,58	5,00	331
1w 88-89	0,88	2565,12	25,00	2,31	414	16,80	5,14	326
1w 92-93	0,92	2693,60	26,04	3,98	416	15,75	4,99	315
1w 98-99	0,98	2886,34	29,17	2,52	413	18,53	5,55	333
1w 103-104	1,03	3046,95	26,60	3,36	430	14,51	4,50	322
1w 108-109	1,08	3207,56	27,66	2,84	415	16,46	5,08	324
1w 113-114	1,13	3374,96	26,60	2,62	430	16,41	4,67	351
1w 118-119	1,18	3542,36	27,66	3,48	414	15,25	4,81	319
1w 123-124	1,23	3709,76	23,40	3,42	416	12,42	4,45	279
1w 128-129	1,28	3877,15	25,00	2,94	412	17,29	5,26	328
1w 134-135	1,34	4044,55	22,92	2,95	414	13,38	4,50	297
1w 138-139	1,38	4211,95	27,66	3,21	413	14,91	5,00	298
1w 143-144	1,43	4417,44	26,60	3,93	421	10,47	3,64	287
1w 147-148	1,47	4516,12	25,53	4,78	414	11,25	4,11	273
2w3-4	1,53	4664	24,0	3,83	423	10,76	3,91	275
2w8-9	1,58	4787	31,3	2,99	420	12,65	4,03	313
2w13-14	1,63	4911	22,9	4,01	421	13,34	4,04	330
2w18-19	1,68	5151	24,0	3,47	414	10,80	3,63	297
2w23-24	1,73	5390	25,0	3,41	419	10,05	3,63	300
2w28-29	1,78	5630	27,1	2,94	418	10,75	3,11	345
2w33-34	1,83	5815	28,1	2,43	417	11,94	4,66	256
2w38-39	1,88	6000	25,0	4,97	420	10,78	3,98	270
2w 43-44	1,93	6185	19,8	5,75	430	12,56	4,33	290
2w 48-49	1,98	6380	25,0	3,20	429	11,73	3,92	299
2w 53-54	2,03	6478	28,7	2,80	437	9,63	2,68	359
2w 58-59	2,08	6552	25,5	3,04	422	11,84	3,33	355
2w 63-64	2,13	6626	26,6	2,96	416	11,27	3,60	313
2w 69-70	2,19	6715	28,2	3,17	417	11,33	3,76	301
2w 73-74	2,23	6774	27,7	3,17	417	10,66	3,58	297
2w 78-79	2,28	6848	26,6	2,22	419	11,29	4,03	280
2w 83-84	2,33	6943	30,9	3,42	421	11,82	3,86	306
2w 88-89	2,38	7039	25,5	2,96	416	11,18	3,66	305
2w 93-94	2,43	7135	26,6	3,15	417	11,65	3,59	324

Tableau I : Analyses globales sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

Echantillons	profondeur (mbsf)	Age (an)	CaCO ₃ (%)	LECO	Rock-Eval			
				Stot (%)	Tmax	S2 mg HC/g de roche	COT (%)	IH mg HC/g de COT
2w 98-99	2,48	7230	27,7	2,32	419	9,72	3,69	263
2w 103-104	2,53	7326	24,7	3,06	431	8,61	3,14	274
2w 108-109	2,58	7421	26,8	2,69	429	11,26	3,96	284
2w 113-114	2,63	7517	26,8	3,15	431	10,76	3,78	284
2w 118-119	2,69	7612	13,4	2,78	418	4,31	3,74	286
2w 123-124	2,73	7708	20,6	3,23	431	11,38	3,58	317
2w 128-129	2,79	7804	19,6	4,11	433	11,23	3,27	343
2w 133-134	2,83	7899	26,8	2,37	416	3,22	3,22	254
2w 138-139	2,89	7995	21,6	4,54	416	14,12	4,43	318
2w 143-144	2,93	8090	24,7	4,22	412	10,57	3,93	268
2w 148-149	2,98	8259	19,8	3,79	412	11,58	3,71	312
3w 3-4	3,03	8475	21,4	3,07	416	15,35	4,59	334
3w 8-9	3,09	8692	23,5	4,60	416	17,06	4,86	351
3w 13-14	3,13	8908	22,4	3,84	414	13,34	3,92	340
3w 18-19	3,19	9043	20,4	2,63	417	17,52	4,95	353
3w 23-24	3,23	9178	21,4	4,01	416	16,19	4,56	355
3w 28-29	3,29	9313	19,4	4,29	413	14,93	4,56	327
3w 33-34	3,33	9448	21,4	4,43	413	16,42	4,68	350
3w 38-39	3,39	9582	15,3	3,95	413	16,76	5,67	295
3w 43-44	3,43	9717	18,4	4,78	416	14,79	4,79	307
3w 48-49	3,49	9854	16,3	6,36	417	18,00	5,44	329
3w 53-54	3,53	9992	20,4	4,07	412	21,26	5,78	367
3w 58-59	3,59	10129	24,0	2,83	417	17,03	5,26	323
3w 63-64	3,63	10267	20,4	4,65	413	21,99	5,79	379
3w 68-69	3,69	10404	19,4	3,42	415	20,06	5,58	359
3w 73-74	3,73	10542	19,4	3,63	412	18,15	5,34	339
3w 78-79	3,79	10680	20,4	3,96	412	22,55	6,00	375
3w 83-84	3,83	10817	19,4	3,63	411	28,40	6,54	434
3w 88-89	3,89	10969	16,3	4,63	414	19,80	5,16	383
3w 92-93	3,93	11020	19,4	3,38	410	26,29	6,62	397
3w 98-99	3,99	11133	19,4	3,57	427	20,72	5,62	368
3w 103-104	4,03	11247	20,2	3,55	409	23,14	5,59	413
3w 108-109	4,09	11361	20,2	3,18	406	19,35	4,72	409
3w 113-114	4,13	11475	15,4	3,70	407	17,13	3,62	473
3w 118-119	4,19	11505	21,3	2,90	410	17,73	4,01	442
3w 123-124	4,23	11520	25,5	4,05	409	19,82	4,42	448
3w 128-129	4,29	11572	30,9	2,97	406	14,02	3,36	417
3w 133-134	4,33	11621	25,5	2,12	409	6,70	1,74	414
3w 138-139	4,39	11670	26,6	1,84	413	8,65	1,95	444
3w 142-143	4,42	11709	28,2	1,79	412	10,15	2,79	363
4w 3-4	4,53	11816	26,5	1,73	415	8,86	2,40	369
4w 8-9	4,59	11869	19,4	1,73	407	7,31	1,83	399
4w 13-14	4,63	11923	26,5	1,98	417	9,53	2,67	356
4w 18-19	4,69	11977	22,4	1,05	417	7,44	2,13	349
4w 23-24	4,73	12031	26,5	1,70	413	9,21	2,12	434
4w 28-29	4,79	12084	22,4	2,26	410	9,35	2,70	346
4w 33-34	4,83	12138	21,4	1,48	415	8,90	2,74	324
4w 38-39	4,89	12192	21,4	1,63	412	8,13	1,99	408

Tableau I : Analyses globales sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

Echantillons	profondeur (mbsf)	Age (an)	CaCO3 (%)	LECO	Rock-Eval			
				Stot (%)	Tmax	S2 mg HC/g de roche	COT (%)	IH mg HC/g de COT
4w 43-44	4,93	12246	26,5	2,17	405	5,51	2,13	344
4w 48-49	4,99	12300	22,4	2,43	414	1,91	2,18	336
4w 52-53	5,01	12343	24,5	2,62	413	7,62	2,16	352
4w 58-59	5,09	12407	28,1	2,10	415	7,65	2,16	354
4w 63-64	5,13	12461	23,5	2,13	409	5,85	1,72	340
4w 68-69	5,19	12515	28,6	2,00	415	7,74	2,21	350
4w 73-74	5,23	12569	27,6	2,48	411	7,15	2,09	342
4w 78-79	5,29	12622	28,9	1,44	412	7,59	2,21	343
4w 83-84	5,33	12676	30,9	2,29	412	9,13	2,23	409
4w 88-89	5,39	12730	26,8	1,91	417	7,21	2,38	302
4w 93-94	5,43	12784	19,8	2,79	412	10,56	3,34	316
4w 98-99	5,49	12899	21,6	2,82	413	10,86	3,30	329
4w 103-104	5,53	13015	15,5	3,51	410	15,96	4,39	363
4w 108-109	5,59	13107	13,4	5,27	411	12,90	3,65	353
4w 113-114	5,63	13242	15,5	2,21	410	21,60	5,41	399
4w 118-119	5,69	13376	14,4	1,39	415	16,35	4,66	350
4w 123-124	5,73	13511	20,6	2,77	408	17,76	4,63	383
4w 128-129	5,79	13645	15,5	2,78	413	18,44	4,77	386
4w 133-134	5,83	13780	9,3	6,43	413	4,95	2,06	240
4w 138-139	5,89	13873	16,5	3,42	415	14,44	4,28	337
4w 143-144	5,93	13943	12,4	3,54	410	23,78	5,44	437
4w 148-149	5,95	14013	6,2	1,84	415	12,71	3,98	326
5w 3-4	6,03	14043	7,4	1,91	420	15,78	4,52	349
5w 8-9	6,09	14086	10,5	2,92	411	28,29	6,16	459
5w 13-14	6,13	14150	16,8	3,53	413	18,34	4,62	396
5w 18-19	6,19	14215	17,9	2,99	415	19,78	4,60	430
5w 23-24	6,23	14279	9,5	5,43	418	9,19	2,79	329
5w 28-29	6,29	14333	16,8	1,68	416	15,15	4,23	358
5w 34-35	6,33	14461	10,5	3,16	415	13,83	4,26	324
5w 38-39	6,39	14608	16,8	1,94	415	15,83	4,16	426
5w 43-44	6,43	14755	6,3	3,46	414	5,85	2,13	258
5w 48-49	6,49	14902	7,9	3,26	420	7,74	1,01	189
5w 52-53	6,52	15019	20,0	2,41	416	1,89	1,10	171
5w 58-59	6,59	15195	25,0	1,17	409	0,89	0,40	222
5w 63-64	6,63	15342	16,3	2,38	409	0,89	0,44	195
5w 68-69	6,69	15489	16,8	2,90	411	0,97	0,50	194
5w 73-74	6,73	15636	26,3	2,13	403	0,82	0,77	106
5w 78-79	6,79	15783	21,1	2,46	398	0,58	0,57	101
5w 83-84	6,83	15930	11,6	3,48	382	0,37	0,29	127
5w 88-89	6,89	16077	4,2	2,73	382	0,19	0,12	158

Tableau II : calcul des flux sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

age	Côte (m)	CaCO3	COT	St%	Density (g/cc)	Porosité	SR	Fcot	Fcaco3	Fco/Fcaco3
470	0,03	24,21	5,20	2,58	1,24	84,87	30	0,58	2,69	0,21
537	0,08	26,32	5,29	2,62	1,24	84,65	30	0,59	2,94	0,20
670	0,18	25,26	5,32	2,68	1,237	84,44	30	0,59	2,82	0,21
750	0,24	26,32	4,76	2,17	1,245	84,22	30	0,55	3,01	0,18
804	0,27	25,26	5,07	3,37	1,29	84,01	30	0,65	3,25	0,20
954	0,33	29,47	5,69	2,15	1,267	83,79	30	0,70	3,61	0,19
1096	0,38	27,89	4,92	2,65	1,291	83,57	30	0,64	3,63	0,18
1238	0,43	27,37	5,42	2,67	1,301	83,36	30	0,73	3,67	0,20
1380	0,48	22,11	5,83	3,14	1,281	83,14	30	0,75	2,84	0,26
1522	0,53	27,08	5,74	2,36	1,293	82,93	30	0,76	3,60	0,21
1664	0,58	21,88	5,58	2,47	1,314	82,71	30	0,78	3,06	0,26
1806	0,63	30,21	5,23	1,72	1,297	82,50	30	0,71	4,09	0,17
1949	0,68	29,17	5,58	2,95	1,333	82,28	30	0,82	4,28	0,19
2091	0,73	27,08	4,68	3,62	1,333	84,87	30	0,65	3,76	0,17
2244	0,78	20,83	4,93	4,14	1,343	84,65	30	0,70	2,97	0,24
2405	0,83	27,08	5,00	1,75	1,319	84,44	30	0,68	3,68	0,18
2565	0,88	25,00	5,14	2,31	1,326	84,22	30	0,71	3,47	0,21
2694	0,92	26,04	4,99	3,98	1,321	84,01	30	0,69	3,59	0,19
2886	0,98	29,17	5,55	2,52	1,32	83,79	30	0,77	4,04	0,19
3047	1,03	26,60	4,50	3,36	1,33	83,57	30	0,64	3,78	0,17
3208	1,08	27,66	5,08	2,84	1,32	83,36	30	0,71	3,86	0,18
3375	1,13	26,60	4,67	2,62	1,33	83,14	30	0,67	3,81	0,18
3542	1,18	27,66	4,81	3,48	1,352	82,93	30	0,72	4,17	0,17
3710	1,23	23,40	4,45	3,42	1,36	82,71	30	0,68	3,60	0,19
3877	1,28	25,00	5,26	2,94	1,361	82,50	30	0,81	3,87	0,21
4045	1,33	22,92	4,50	2,95	1,349	82,28	30	0,68	3,48	0,20
4212	1,38	27,66	5,00	3,21	1,354	82,06	30	0,77	4,26	0,18
4417	1,43	26,60	3,64	3,93	1,363	81,85	30	0,57	4,18	0,14
4516	1,47	25,53	4,11	4,78	1,354	81,63	30	0,64	3,96	0,16
4664	1,53	23,96	3,91	3,83	1,367	81,42	30	0,62	3,83	0,16
4787	1,58	31,25	4,03	2,99	1,406	81,44	30	0,69	5,36	0,13
4911	1,63	22,92	4,04	4,01	1,37	81,46	30	0,65	3,68	0,18
5151	1,68	23,96	3,63	3,47	1,393	81,49	30	0,61	4,01	0,15
5390	1,73	25,00	3,63	3,41	1,398	81,51	30	0,61	4,22	0,15
5630	1,78	27,08	3,11	2,94	1,397	81,54	30	0,52	4,56	0,11
5815	1,83	28,13	4,66	2,43	1,373	81,56	30	0,75	4,53	0,17
6000	1,88	25,00	3,98	4,97	1,398	81,59	45	1,01	6,32	0,16
6185	1,93	19,79	4,33	5,75	1,387	81,61	45	1,07	4,90	0,22
6380	1,98	25,00	3,92	3,20	1,377	81,64	45	0,95	6,08	0,16
6478	2,03	28,72	2,68	2,80	1,376	81,66	45	0,65	6,97	0,09
6552	2,08	25,53	3,33	3,04	1,4	81,68	45	0,84	6,47	0,13
6626	2,13	26,60	3,60	2,96	1,399	81,71	45	0,91	6,72	0,14
6715	2,19	28,19	3,76	3,17	1,405	81,73	45	0,96	7,20	0,13
6774	2,23	27,66	3,58	3,17	1,406	78,61	45	0,97	7,47	0,13
6848	2,28	26,60	4,03	2,22	1,399	78,63	45	1,08	7,10	0,15
6943	2,33	30,85	3,86	3,42	1,397	78,66	45	1,03	8,20	0,13
7039	2,38	25,53	3,66	2,96	1,388	78,68	45	0,96	6,68	0,14
7135	2,43	26,60	3,59	3,15	1,414	78,71	45	0,98	7,27	0,13
7230	2,48	27,66	3,69	2,32	1,428	78,73	45	1,03	7,73	0,13
7326	2,53	24,74	3,14	3,06	1,405	78,76	45	0,84	6,66	0,13
7421	2,58	26,80	3,96	2,69	1,403	78,78	45	1,06	7,18	0,15
7517	2,63	26,80	3,78	3,15	1,401	78,80	45	1,01	7,16	0,14
7612	2,68	13,40	3,74	2,78	1,397	78,83	45	0,99	3,55	0,28
7708	2,73	20,62	3,58	3,23	1,426	78,85	45	1,00	5,73	0,17
7804	2,78	19,59	3,27	4,11	1,408	78,88	45	0,88	5,28	0,17
7899	2,83	26,80	3,22	2,37	1,384	78,90	45	0,83	6,94	0,12

Tableau II : calcul des flux sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

age	CaCO3	COT	St%	Density (g/cc)	Côte (m)	Porosité	SR	Fcot	Fcaco3	Fco/Fca co3
7995	21,65	4,43	4,54	1,393	2,88	78,93	45	1,16	5,69	0,20
8090	24,74	3,93	4,22	1,409	2,93	78,95	30	0,71	4,45	0,16
8259	19,79	3,71	3,79	1,421	2,98	78,98	30	0,68	3,63	0,19
8475	21,43	4,59	3,07	1,403	3,03	79,00	30	0,82	3,81	0,21
8692	23,47	4,86	4,60	1,374	3,08	78,81	30	0,83	3,99	0,21
8908	22,45	3,92	3,84	1,413	3,13	78,61	30	0,71	4,09	0,17
9043	20,41	4,95	2,63	1,38	3,18	78,42	30	0,86	3,53	0,24
9178	21,43	4,56	4,01	1,422	3,23	78,23	30	0,85	3,99	0,21
9313	19,39	4,56	4,29	1,395	3,28	78,03	30	0,81	3,46	0,24
9448	21,43	4,68	4,43	1,384	3,33	77,84	30	0,82	3,77	0,22
9582	15,31	5,67	3,95	1,351	3,38	77,65	30	0,94	2,55	0,37
9717	18,37	4,79	4,78	1,367	3,43	77,45	30	0,82	3,16	0,26
9854	16,33	5,44	6,36	1,367	3,48	77,26	30	0,94	2,82	0,33
9992	20,41	5,78	4,07	1,365	3,53	77,07	30	1,00	3,52	0,28
10129	23,98	5,26	2,83	1,391	3,58	76,88	30	0,95	4,34	0,22
10267	20,41	5,79	4,65	1,376	3,63	76,68	30	1,02	3,61	0,28
10404	19,39	5,58	3,42	1,372	3,68	76,49	30	0,98	3,42	0,29
10542	19,39	5,34	3,63	1,368	3,73	79,34	30	0,89	3,23	0,28
10680	20,41	6,00	3,96	1,347	3,78	79,15	30	0,96	3,28	0,29
10817	19,39	6,54	3,63	1,313	3,83	78,95	30	0,99	2,93	0,34
10969	16,33	5,16	4,63	1,356	3,88	78,76	30	0,85	2,69	0,32
11020	19,39	6,62	3,38	1,298	3,93	78,57	30	0,98	2,87	0,34
11133	19,39	5,62	3,57	1,308	3,98	78,37	30	0,85	2,94	0,29
11247	20,21	5,59	3,55	1,316	4,03	78,18	30	0,86	3,12	0,28
11361	20,21	4,72	3,18	1,259	4,08	77,99	30	0,65	2,79	0,23
11475	15,43	3,62	3,70	1,296	4,13	77,80	30	0,54	2,31	0,23
11505	21,28	4,01	2,90	1,291	4,18	77,60	30	0,60	3,16	0,19
11520	25,53	4,42	4,05	1,351	4,23	77,41	265	6,53	37,72	0,17
11572	30,85	3,36	2,97	1,397	4,28	77,22	100	2,03	18,68	0,11
11621	25,53	2,73	2,12	1,361	4,33	77,02	100	1,56	14,59	0,11
11670	26,60	2,34	1,84	1,35	4,38	76,83	100	1,32	14,96	0,09
11709	28,19	2,79	1,79	1,35	4,42	76,64	100	1,57	15,91	0,10
11816	26,53	2,40	1,73	1,339	4,53	76,44	100	1,33	14,74	0,09
11869	19,39	1,83	1,73	1,275	4,58	76,25	100	0,90	9,57	0,09
11923	26,53	2,67	1,98	1,356	4,63	76,06	100	1,54	15,29	0,10
11977	22,45	2,13	1,05	1,304	4,68	75,86	100	1,12	11,82	0,09
12031	26,53	2,12	1,70	1,315	4,73	75,67	100	1,14	14,31	0,08
12084	22,45	2,70	2,26	1,276	4,78	75,48	100	1,36	11,28	0,12
12138	21,43	2,74	1,48	1,404	4,83	75,28	100	1,73	13,55	0,13
12192	21,43	1,99	1,63	1,334	4,88	75,09	100	1,12	12,09	0,09
12246	26,53	2,13	2,17	1,355	4,93	74,90	100	1,25	15,58	0,08
12300	22,45	2,18	2,43	1,34	4,98	74,71	100	1,25	12,89	0,10
12343	24,49	2,16	2,62	1,317	5,02	74,51	100	1,20	13,55	0,09
12407	28,06	2,16	2,10	1,443	5,08	74,32	100	1,47	19,12	0,08
12461	23,47	1,72	2,13	1,412	5,13	74,13	100	1,12	15,31	0,07
12515	28,57	2,21	2,00	1,403	5,18	73,93	100	1,43	18,43	0,08
12569	27,55	2,09	2,48	1,407	5,23	73,74	100	1,36	17,94	0,08
12622	28,87	2,21	1,44	1,381	5,28	73,55	100	1,39	18,10	0,08
12676	30,93	2,23	2,29	1,374	5,33	73,35	100	1,39	19,24	0,07
12730	26,80	2,38	1,91	1,405	5,38	73,16	100	1,56	17,56	0,09
12784	19,79	3,34	2,79	1,377	5,43	72,97	100	2,10	12,45	0,17
12899	21,65	3,30	2,82	1,373	5,48	72,77	30	0,62	4,07	0,15
13015	15,46	4,39	3,51	1,287	5,53	72,58	30	0,72	2,52	0,28
13107	13,40	3,65	5,27	1,325	5,58	72,39	30	0,64	2,34	0,27
13242	15,46	5,41	2,21	1,291	5,63	72,20	30	0,89	2,56	0,35
13376	14,43	4,66	1,39	1,26	5,68	72,00	30	0,73	2,26	0,32
13511	20,62	4,63	2,77	1,337	5,73	71,81	30	0,83	3,72	0,22

Tableau II : calcul des flux sur les échantillons de la carotte 165 1002C 1H.

age	Côte (m)	CaCO3	COT	St%	Density (g/cc)	Porosité	SR	Fcot	Fcaco3	Fco/Fcaco3
13645	5,78	15,46	4,77	2,78	1,283	71,62	30	0,79	2,55	0,31
13780	5,83	9,28	2,06	6,43	1,263	71,42	30	0,33	1,48	0,22
13873	5,88	16,49	4,28	3,42	1,418	71,23	30	0,88	3,40	0,26
13943	5,93	12,37	5,44	3,54	1,275	71,04	30	0,89	2,03	0,44
14013	5,98	6,19	3,98	1,84	1,267	70,84	30	0,65	1,00	0,64
14043	6,03	7,37	4,52	1,91	1,404	70,65	263	8,08	13,17	0,61
14086	6,08	10,53	6,16	2,92	1,239	70,46	30	0,96	1,63	0,59
14150	6,13	16,84	4,62	3,53	1,393	70,26	30	0,93	3,40	0,27
14215	6,18	17,89	4,60	2,99	1,285	70,07	30	0,78	3,04	0,26
14279	6,23	9,47	2,79	5,43	1,433	69,88	30	0,60	2,04	0,29
14333	6,28	16,84	4,23	1,68	1,383	69,68	30	0,85	3,38	0,25
14461	6,33	10,53	4,26	3,16	1,387	69,49	30	0,86	2,13	0,40
14608	6,38	16,84	4,16	1,94	1,465	69,30	30	0,94	3,81	0,25
14755	6,43	6,32	2,13	3,46	1,534	69,11	30	0,53	1,56	0,34
14902	6,48	7,89	1,01	3,26	1,582	68,91	30	0,27	2,07	0,13
15019	6,52	20,00	1,10	2,41	1,603	68,72	30	0,30	5,39	0,06
15195	6,58	25,00	0,40	1,17	1,654	68,53	30	0,11	7,14	0,02
15342	6,63	16,32	0,44	2,38	1,623	68,33	30	0,12	4,52	0,03
15489	6,68	16,84	0,50	2,90	1,68	68,14	30	0,15	4,96	0,03
15636	6,73	26,32	0,77	2,13	1,646	60,79	30	0,24	8,08	0,03
15783	6,78	21,05	0,57	2,46	1,681	60,60	30	0,18	6,69	0,03
15930	6,83	11,58	0,29	3,48	1,699	60,40	30	0,09	3,75	0,03
16077	6,88	4,21	0,12	2,73	1,735	60,21	30	0,04	1,41	0,03

Annexe II : Liste des composés identifiés en pyrolyse

Tableau I : Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
2	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
3	toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
4	3-méthylthiophène	97, 98
5	2-méthylpyrrole	80, 81
6	3-méthylpyrrole	80, 81
7	2,6-diméthylnon-1-ène	113, 154
8	éthylbenzène	91, 106
9	éthylthiophène	97, 111
10	1, 3-diméthylbenzène + 2,5-diméthylthiophène	91, 106
11	2,3-diméthylthiophène	97, 111
12	<i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1} + <i>n</i> -alc-2-ène C _{7:1}	126 + 96
13	1,2-diméthylbenzène	91, 106
14	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
15	<i>n</i> -alc-4-ène C _{9:1}	126
16	2-méthyl-4-ène	140
17	2,5-diméthylpyrrole	94, 95
18	2, 6-diméthyl-1-ène	140
19	2, 4-diméthylpyrrole	94, 95
20	2, 3-diméthylpyrroles	94, 95
21	3, 4-triméthylpyrrole	94, 95
22	prop-1-énylbenzène	91, 117, 118
23	propylbenzène	91, 120
24	propylthiophène	97, 126
25	3-éthyl-1-méthylbenzène + 2-éthyl-5-méthylthiophène	91, 105, 120 + 97, 111, 126
26	4-éthyl-1-méthylbenzène	91, 105, 120
27	2-éthyl-4-méthylthiophène + 1, 3, 5, triméthylbenzène	91, 105, 120 + 97, 111, 126
28	2, 3, 5, triméthylthiophène	97, 111, 126
29	1-éthyl-2-méthylbenzène	91, 105, 120
30	2, 3, 4-triméthylthiophène	97, 111, 126
31	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
32	1, 2, 4-triméthylbenzène + phénol	91, 105, 120 + 66, 94
33	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
34	<i>n</i> -alc-3-ène C _{10:1}	140
35	éthylpyrrole	80, 109
36	2-méthylnon-2-ène	140
37	2, 3, 4-triméthylpyrrole	94, 108, 109
38	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
39	2-méthylstyrène	91, 117, 118
40	3-méthylstyrène	91, 117, 118
41	3-éthyl-4-méthylpyrrole	81, 94, 109
42	2-propyl-5-thiophène + sec-butylbenzène	111, 140 + 91, 105, 134
43	méthylpropylbenzène	91, 134
44	éthyl-1,2-diméthylthiophène	125, 140
45	butylbenzène + 2-méthylphénol	91, 134, 77, 108
46	phényléthanone	77, 105
47	2-éthyl-1-4-diméthylbenzène	119, 134
48	2-éthyl-1,3-diméthylbenzène	119, 134
49	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1} + 4-méthylphénol	154 + 77, 108
50	Alkyl-2-one C _{9:0}	77, 108 +
51	<i>n</i> -alcane C _{11:0}	156
52	2-éthyl-3,5-diméthylpyrrole	94, 108, 123
53	3-éthyl-1,2-diméthylbenzène	119, 134
54	2,3-diéthyl-4-méthylpyrrole + 2-éthylphénol	94, 108, 123 + 93, 122

Tableau I (suite) Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon Iw :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
55	2-Propyl-3,5-diméthylthiophène	125, 154
56	benzotrile	63, 90, 117
57	1, 2, 3, 4-tétraméthylbenzène + 2-méthylindène	91, 119, 134 + 115, 130
58	3-méthylindène + 2, 4-diméthylphénol	115, 130 + 93, 107, 122
59	4-méthylpropyl-1-méthylbenzène	91, 133, 148
60	3, 4-diméthylphénol	93, 107, 122
61	<i>n</i> -alc-1-ène C _{12:1}	168
62	3-éthyl-2,4,5-triméthylpyrrole	107, 122, 137
63	alkyl-2-one C _{10:0}	58, 156
64	<i>n</i> -alcane C _{12:0}	170
65	2-méthylodécane	184
66	6-méthyl-déc-2-ène	154
67	alkyl-1-ol C _{10:0}	158
68	2-Hexyl-5-méthylthiophène	111, 168
69	diméthylindène	115, 139, 144
70	2,6-diméthylundécane + diméthylindène	184 + 115, 139, 144
71	diméthylindène	115, 139, 144
72	<i>n</i> -alc-1-ène C _{13:1}	182
73	alkyl-2-one C _{11:0}	58, 170
74	<i>n</i> -alcane C _{13:0}	184
75	<i>n</i> -alc-5-ène C _{13:1}	182
76	2-méthylnaphtalène	127, 142
77	3-méthylnaphtalène	127, 142
78	2,6-diméthylodécane	198
79	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	196
80	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	198
81	2-méthylindole	116, 131
82	diméthylnaphtalène	127, 141, 156
83	diméthylnaphtalène	127, 141, 156
84	3-méthylindole	116, 131
85	diméthylnaphtalène	127, 141, 156
86	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
87	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
88	diméthylindole	116, 130, 145
89	triméthylnaphtalène	127, 155, 170
90	triméthylnaphtalène	127, 155, 170
91	triméthylnaphtalène	127, 155, 170
92	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
93	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
94	4-méthylheptadécane	254
95	Acide Gras C _{13:0}	228
96	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
97	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
98	<i>n</i> -alkyl-2-one C _{15:0}	58, 226
99	Prist-1-ène	266
100	Prist-2-ène	266
101	Acide Gras C _{14:0}	242
102	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
103	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
104	3,7,11,15-tétrahexadéc-2-ène	280
105	Acide Gras C _{15:0}	242
106	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
107	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	268
108	Acide Gras C _{16:0}	270
109	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:1}	280
110	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282

Tableau I (suite) Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
111	<i>n</i> -alcane C ₂₁ :0	296
112	<i>n</i> -alcane C ₂₂ :0	310
113	<i>n</i> -alcane C ₂₃ :0	324
114	<i>n</i> -alcane C ₂₄ :0	338
115	<i>n</i> -alcane C ₂₅ :0	352
116	<i>n</i> -alcane C ₂₆ :0	366
117	<i>n</i> -alcane C ₂₇ :0	380
118	<i>n</i> -alcane C ₂₈ :0	394

Tableau II : Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 2w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
2	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
3	toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
4	3-méthylthiophène	97, 98
5	2-méthylpyrrole	80, 81
6	3-méthylpyrrole	80, 81
7	éthylbenzène	91, 106
8	éthylthiophène	97, 111
9	1, 3-diméthylbenzène + 2,5-diméthylthiophène	91, 106
10	2,5-diméthylthiophène	97, 111
11	<i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1}	126
12	1,2-diméthylbenzène + 2,3-diméthylthiophène	91, 106 + 97, 111
13	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
14	<i>n</i> -alc-4-ène C _{9:1}	126
15	2,5-diméthylpyrrole	94, 95
16	2, 6-diméthyl-1-ène + 2, 4-diméthylpyrrole	140 + 94, 95
17	2, 3-diméthylpyrroles	94, 95
18	3, 4-triméthylpyrrole	94, 95
19	éthylpyrrole	80, 109
20	propylbenzène	91, 120
21	propylthiophène	97, 126
22	3-éthyl-1-méthylbenzène + 2-éthyl-5-méthylthiophène	105, 120 + 97, 111, 126
23	4-éthyl-1-méthylbenzène	91, 105, 120
24	2-éthyl-4-méthylthiophène + 1, 3, 5, triméthylbenzène	91, 105, 120 + 97, 111, 126
25	2-éthyl-1-méthylbenzène	91, 105, 120
26	2, 3, 5-triméthylthiophène	97, 111, 126
27	2, 3, 5-triméthylthiophène	97, 111, 126
28	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
29	1, 2, 4-triméthylbenzène + phénol	91, 105, 120 + 66, 94
30	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
31	<i>n</i> -alc-2-ène C _{10:1}	140
32	2,6-diméthylnonane	156
33	2, 3, 4-triméthylpyrrole	94, 108, 109
34	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
35	tert-butylbenzène	91, 119, 134
36	2-méthylstyrène	91, 117, 118
37	2-éthyl-4-méthylpyrrole	81, 94, 109
38	indène	115, 116
39	2-propyl-5-méthylthiophène + 2,5-diéthylthiophène	111, 140 + 97, 111, 140
40	isobutylbenzène	91, 134
41	éthyl-diméthylthiophène	125, 140
42	<i>n</i> -butylbenzène + 2-méthylphénol	91, 134 + 77, 108
43	benzaldéhyde + 2-propyl-1-méthylbenzène	77, 105 + 91, 119, 134
44	2-éthyl-1-4-diméthylbenzène	119, 134
45	3-méthylphénol	77, 108
46	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1} + 4-méthylphénol	154 + 77, 108
47	alkyl-2-one C _{9:0}	77, 108
48	<i>n</i> -alcane C _{11:0}	156
49	1,2,4,5-tétraméthylbenzène	119, 134
50	2,3-diéthyl-4-méthylpyrrole	107, 122, 123
51	2-Propyl-5-éthylthiophène	125, 154
52	benzonitril	63, 90, 117
53	1, 2, 3, 4-tétraméthylbenzène	91, 119, 134
54	2, 4-diméthylphénol	93, 107, 122
55	éthylphénol	107, 122
56	3,4-diméthylphénol	93, 107, 122
57	<i>n</i> -alc-1-ène C _{12:1}	168

Tableau II (suite) : Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 2w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
58	3-éthyl-2,4,5-triméthylpyrrole	107, 122, 137
59	<i>n</i> -alcane C _{12:0}	170
60	benzothiophène	133, 134
61	3,5-diméthylphénol	93, 107, 122
62	7-méthyltridécane	198
63	2-prentyl-5-méthylthiophène	111, 168
64	diméthylindène	115, 129, 144
65	<i>n</i> -alc-1-ène C _{13:1}	182
66	alkyl-2-one C _{11:0}	170
67	<i>n</i> -alcane C _{13:0}	184
68	<i>n</i> -alc-7-ène C _{13:1}	182
69	2-méthylnaphtalène	127, 142
70	indole + 2-méthylbenzothiophène	116, 117 + 147, 148
71	3-méthylnahtalène	127, 142
72	3-méthylbenzothiophène	147, 148
73	2-héxyl-5-méthylthiophène	111, 182
74	2,6,11-triméthylododécane	212
75	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	196
76	<i>n</i> -alkyl-2-one C _{12:0}	184
77	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	198
78	diméthylbenzothiophène	147, 161, 162
79	diméthylnaphtalène + diméthylbenzothiophène	141, 156 + 147, 161, 162
80	diméthylbenzothiophène	147, 161, 162
81	diméthylnaphtalène	141, 156
82	2,6,10-triméthyltridécane	226
83	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
84	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
85	diméthylindole	116, 130, 145
86	2-éthyl-5-méthylbenzothiophène	147, 175, 176
87	triméthylnaphtalène	127, 141, 155, 170
88	triméthylnaphtalène	127, 141, 155, 170
89	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
90	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
91	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
92	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
93	Prist-1-ène	266
94	Prist-2-ène	266
95	Acide Gras C _{14:0}	242
96	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
97	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
98	Acide Gras C _{15:0}	256
99	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
100	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	168
101	2,6,10,14-tétraméthylheptadec-3-ène	296
102	3,7,11,15-tétraméthylheptadec-2-ène	296
103	Acide Gras C _{16:0}	270
104	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282
105	<i>n</i> -alcane C _{21:0}	296
106	<i>n</i> -alcane C _{22:0}	310
107	<i>n</i> -alcane C _{23:0}	324
108	<i>n</i> -alcane C _{24:0}	338
109	<i>n</i> -alcane C _{25:0}	352

Tableau III : Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 4w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	pyridine	52, 53, 79
2	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
3	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
4	toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
5	3-méthylthiophène	97, 98
6	2-méthylpyrrole	80, 81
7	3-méthylpyrrole	80, 81
8	éthylbenzène	91, 106
9	éthylthiophène	97, 111
10	3-méthylpyridine	78, 92, 93
11	1, 3-diméthylbenzène + 1, 4-diméthylbenzène + 2,5-diméthylthiophène	91, 106 + 97, 111
12	2,4-diméthylthiophène	97, 111
13	2,3-diméthylthiophène	97, 111
14	<i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1}	126
15	styrène	91, 104
16	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
17	<i>n</i> -alc-2-ène C _{9:1}	126
18	2,5-diméthylpyrrole	94, 95
19	2, 4-diméthylpyrrole	94, 95
20	2, 3-diméthylpyrroles	94, 95
21	3, 4-diméthylpyrrole	94, 95
22	propylbenzène	91, 120
23	propylthiophène	97, 126
24	2-éthyl-5-méthylthiophène	97, 111, 126
25	4-éthyl-1-méthylbenzène + 2-éthyl-4-méthylthiophène	91, 105, 120 + 97, 111, 126
26	2, 3, 5, triméthylthiophène + 1-éthyl-2-méthylbenzène	97, 111, 126 + 91, 105, 120
27	2, 3, 4-triméthylthiophène	97, 111, 126
28	Phénol	66, 94
29	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
30	1, 2, 4-triméthylbenzène	91, 105, 120
31	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
32	<i>n</i> -alc-3-ène C _{10:1}	140
33	2-éthyl-4-méthylpyrrole	94, 108, 109
34	3-méthyldécane	154
35	2, 3, 4-triméthylpyrrole	94, 108, 109
36	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
37	indène	115, 116
38	2,3,4-triméthylpyrrole	94, 108, 109
39	butylbenzène	91, 134
40	2-méthylphénol + 2-éthyl-4,5-diméthylthiophène	77, 108 + 125, 140
41	benzaldéhyde	77, 105
42	4-méthylphénol	77, 108
43	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1}	154
44	alkyl-2-one C _{9:0}	142
45	<i>n</i> -alcane C _{11:0}	156
46	2-éthyl-3,5-diméthylpyrrole	93, 108, 123
47	<i>n</i> -alc-2-ène C _{11:1}	154
48	3-éthyl-2,5-diméthylpyrrole	93, 108, 123
49	2-propyl-5-éthylthiophène	63, 90, 117
50	benzonitril	63, 90, 117
51	1,2,3,4-tétraméthylbenzène	91, 119, 134
52	3-méthylindène	115, 130
53	pentylthiophène + 2-propyl-4,5-diméthylthiophène	97, 154 + 125, 154
54	3, 4-diméthylphénol	93, 107, 122
55	<i>n</i> -alc-1-ène C _{12:1}	168
56	3-éthyl-2,4,5-triméthylpyrrole	107, 122, 137

Tableau III (suite) : Répartition des composés dans la TIC de l'échantillon 4w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
57	<i>n</i> -alcane C _{12:0}	170
58	<i>n</i> -alc-2-ène C _{12:1}	168
59	2,6-diméthylundécane	184
60	2-pentyl-5-méthylthiophène	111, 168
61	diméthylindène	115, 129, 144
62	2,6-diméthylododécane	198
63	<i>n</i> -alc-1-ène C _{13:1}	182
64	<i>n</i> -alcane C _{13:0}	184
65	<i>n</i> -alc-3-ène C _{13:1}	182
66	2-méthylnaphtalène + indole	127, 142 + 116, 117
67	2-méthylbenzothiophène	147, 148
68	3-méthylnahtalène	127, 142
69	2-héxyl-5-méthylthiophène	111, 182
70	2,7,10-triméthylododécane	212
71	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	182
72	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	184
73	diméthylbenzothiophène	147, 161, 162
74	diméthylnaphtalène	127, 141, 156
75	2,5,10-triméthyltridécane	226
76	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
77	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
78	diméthylindole	116, 130, 145
79	triméthylnaphtalène	127, 141, 155, 170
80	triméthylnaphtalène	127, 141, 155, 170
81	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
82	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
83	2,6,10-triméthyltétradécane	240
84	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
85	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
86	Prist-1-ène	266
87	Prist-2-ène	266
88	Acide Gras C _{14:0}	228
89	2,6,10,14-tétraméthylheptadécane	296
90	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
91	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
92	3,7,11,15-tétraméthylheptadécane	296
93	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
94	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	268
95	Acide Gras C _{16:0}	256
96	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:1}	280
97	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282
98	<i>n</i> -alc-1-ène C _{21:1}	294
99	<i>n</i> -alcane C _{21:0}	296
100	<i>n</i> -alc-1-ène C _{22:1}	308
101	<i>n</i> -alcane C _{22:0}	310
102	<i>n</i> -alcane C _{23:0}	324
103	<i>n</i> -alcane C _{24:0}	338
104	<i>n</i> -alcane C _{25:0}	352

Tableau IV : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	propylhydrazine	74, 75
2	Toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
3	3-méthylthiophène	97, 98
4	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
5	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
6	ME Acide Gras C _{5:0}	116
7	pic non identifié	94, 95
8	3-méthylpyrrodine	66, 93
9	2-méthylpyrrole	80, 81
10	éthylbenzène	91, 106
11	3-méthylpyrrole	80, 81
12	1, 3- et 1, 4-diméthylbenzène	91, 106
13	<i>n</i> -cét-2-one C _{7:6}	58, 112
14	Styrène + <i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1}	78, 104 + 126
15	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
16	Pic non identifié	61, 74, 120
17	ME Acide Gras C _{6:5}	128
18	<i>méthoxybenzène</i>	65, 78, 108
19	Acide Gras ME C _{6:0}	130
20	2, 6-diméthyl-oct-1-ène	113, 114
21	2, 3, 5-triméthylpyrrole	94, 108, 109
22	Pic non identifié	75
23	2, 3, 4-triméthylpyrrole	108, 109
24	1-éthyl-4-méthylbenzène + propylthiophène	91, 105, 120 + 111, 126
25	méthyléthylbenzène	105, 120
26	1, 2, 3-triméthylpyrrole	94, 108, 109
27	2-méthyl-2-cyclopentèn-2-one	53, 67, 96
28	1-Ethyl-2-méthylbenzène + Acide furane carboxylique ME	91, 105, 120 + 67, 95, 126
29	2, 3, 4-triméthylthiophène + PNI	97, 111, 126
30	Phénol	66, 94
31	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
32	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
33	2-méthylstyrène	91, 117
34	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
35	<i>n</i> -alc-2-ène C _{10:1}	140
36	<i>2-méthoxytoluène</i>	77, 91, 107, 122
37	3, 4-diméthyl-déc-1-ène	140
38	ME acide gras C _{7:6} + 2, 3, 5-triméthylpyrrole	142 + 94, 108, 109
39	<i>4-méthoxytoluène</i>	77, 121, 122
40	3-éthyl-2,4-diméthylpyrrole + diME diacide gras C _{4:2}	108, 123 + 85, 113
41	Pic non identifié	-
42	diME diacide gras C _{4:0}	87, 115
43	Pollution	-
44	Pic non identifié	-
45	decan-4, 6-diène	140
46	2-propyl-5-méthylthiophène + 1-propyl-3-méthylbenzène	111, 140 + 105, 119, 134
47	butylbenzène	91, 134
48	2-méthylphénol	77, 108
49	Pic non identifié	-
50	Pic non identifié	-
51	benzaldéhyde	77, 105
52	diME méthyl diacide gras C _{4:0}	59, 129
53	4-méthylphénol	77, 108
54	3-méthylbenzaldéhyde	65, 91, 119, 120
55	Pic non identifié	-
56	2, 3, 4, 5-tétraméthylpyrrole	81, 108, 123
57	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1}	154

Tableau IV (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
58	n-cét-2-one C _{9:0}	142
59	ME acide benzoïque	77, 105, 136
60	n-aclane C _{11:0}	156
61	1-méthylpyrrolidine-2,5-dione	56, 113
62	2-méthyldec-3-ène	154
63	3, 4, 5-triméthylphénol + 4-méthoxybenzaldéhyde	77, 121, 136 + 77, 92, 136
64	2-éthyl-6-méthylphénol	77, 121, 136
65	1(méthyléthyl)-4-méthylbenzène + PNI	91, 119, 134 + 42, 127
66	ME acide gras C _{8:0}	158
67	Pic non identifié	55, 82, 111, 122, 139
68	3, 4-diméthylstyrène	91, 117, 132
69	Pic non identifié	-
70	éthylstyrène	91, 117, 132
71	diME diacide gras C _{5:0}	59, 100, 129
72	4-méthylbenzonnitril	63, 90, 117
73	3-méthylindène	115, 130
74	1, 2, 3, 4-tétraméthylbenzène	91, 119, 134
75	4-méthoxystyrène	91, 119, 134
76	Pic non identifié	-
77	Pic non identifié	-
78	2-éthyl-3, 4, 5-triméthylpyrrole	122, 137
79	3-méthylbenzaldéhyde	91, 119, 134
80	Pic non identifié	-
81	naphtalène	127, 128
82	3-éthyl-2, 4, 5-triméthylpyrrole	122, 137
83	n-alc-1-ène C _{12:1}	168
84	Pic non identifié	-
85	n-alcane C _{12:0}	170
86	7-méthylundec-1-ène	168
87	ME 3-méthyl acide benzoïque	91, 119, 150
88	2, 6-diméthylundécane	184
89	Pic non identifié	42, 128
90	ME 4-méthyl acide benzoïque	91, 119, 150
91	Pic non identifié	55, 140
92	ME acide gras C _{9:0}	172
93	Pic non identifié	42, 127, 142
94	Pic non identifié	-
95	pentylbenzène	91, 148
96	di ME diacide gras C _{6:0}	74, 101, 114, 143
97	Pic non identifié	-
98	Pic non identifié	-
99	1, 1-diméthylindène	130, 145
100	2, 6-diméthylododécane + 1-méthylindole	198 + 130, 131
101	hexenylbenzène	91, 104, 160
102	ME acide phénylpropanoïque (phénylalanine ?)	91, 104, 164
103	2, 3-dihydroindène-1-one	Oublier de noter
104	n-alc-1-ène C _{13:1} + 7-méthyltridécane	182 + 196
105	Pic non identifié	-
106	n-alcane C _{13:0}	184
107	n-alc-2-ène C _{13:1}	182
108	Pic non identifié	-
109	1-méthylnaphtalène	115, 142
110	ME acide gras C _{10:0}	186
111	Pic non identifié	-
112	2, 3, 4-triméthylbenzaldéhyde	91, 119, 147, 163
113	Pic non identifié	42, 128
114	ME 3-méthoxy acide benzoïque	107, 135, 166
115	Pic non identifié	98, 154

Tableau IV (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
116	heptylbenzène	91, 176
117	1, 3-diméthylindole	130, 144, 145
118	2, 6, 8-triméthylododécane	212
119	ME acide 4-méthoxybenzoïque	77, 107, 135, 166
120	ME acide 4(méthyléthyl) benzoïque	105, 119, 149, 164
121	1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	58 113 143 179
122	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	196
123	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	198
124	Pic non identifié	-
125	Pic non identifié	-
126	1, 3-dihydro-1, 3, 3-triméthylindol-2-one	160, 161, 174, 175
127	ME acide gras C _{11:1}	200
128	Pic non identifié	-
129	1, 5 diméthylnaphtalène	115, 141, 156
130	Pic non identifié	-
131	Pollution	-
132	Pic non identifié	-
133	Pic non identifié	-
134	5-méthoxy-2-méthylindole	118, 146, 161
135	2, 7, 10-triméthylododécane	212
136	<i>n</i> -alc-6-ène C _{14:1}	196
137	Pic non identifié	-
138	octylbenzène	91, 116, 190
139	Pic non identifié	-
140	<i>n</i> -alc-5-ène C _{14:1}	196
141	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
142	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
143	2, 5-diméthylindole	130, 144, 145
144	Pic non identifié	-
145	diME 1, 3 diacide benzoïque	135, 163, 194
146	Pic non identifié	-
147	Pic non identifié	-
148	Pic non identifié	-
149	ME acide gras C _{12:0}	214
150	1, 2, 3-triméthylindole	115, 144, 158
151	Pic non identifié	-
152	1, 4, 5-triméthylnaphtalène	155, 170
153	Pic non identifié	-
154	Pic non identifié	-
155	2, 3, 8-triméthylnaphtalène	127, 155, 170
156	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
157	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
158	<i>n</i> -alc-3-ène C _{16:1}	224
159	Pollution	-
160	ME acide gras C _{13:0}	228
161	éthanone biphenyl	77, 105, 182
162	Pic non identifié	-
163	décylbenzène	91, 218
164	3-(4-méthoxyphényl) acide prop-2-énoïque ME (tyrosine ?)	133, 161, 192
165	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
166	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
167	<i>n</i> -alc-2-ène C _{17:1}	238
168	Prist-1-ène + ME acide gras C _{14:0}	266 + 242
169	Prist-2-ène	266
170	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
171	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
172	ME acide gras C _{15:0}	256

Tableau IV (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 1w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
173	6, 10, 14-triméthylpentadeca-2-one	282
174	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
175	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	268
176	ME acide gras C _{16:0}	270
177	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:1}	280
178	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282
179	ME acide gras C _{17:0}	284
180	<i>n</i> -alc-1-ène C _{21:1}	294
181	<i>n</i> -alcane C _{21:0}	296
182	ME acide gras C _{18:0}	298
183	<i>n</i> -alc-1-ène C _{22:1}	308
184	<i>n</i> -alcane C _{22:0}	310
185	ME acide gras C _{19:0}	312
186	<i>n</i> -alcane C _{23:0}	324
187	ME acide gras C _{20:0}	326
188	<i>n</i> -alc-1-ène C _{24:1}	336
189	<i>n</i> -alcane C _{24:0}	338
190	ME acide gras C _{21:0}	340
191	acide 2, 6, 10-triméthyltridecanoïque ME	256
192	ME acide gras C _{22:0}	354

Tableau V : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 2w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	propyl hydrazine	74, 75
2	Toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
3	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
4	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
5	Pic non identifié	94, 95
6	ME N, N-diméthylglycine	98, 117
7	3-méthylpyrrole	53, 80, 81
8	1, 4-diméthylbenzène	91, 106
9	2, 3-diméthylpyrrole	80, 94, 95
10	1, 3-diméthylbenzène	91, 106
11	2, 4-diméthylthiophène	97, 11, 112
12	<i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1}	126
13	Styrène	78, 104
14	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
15	<i>n</i> -alc-3-ène C _{9:1}	126
16	Pic non identifié	-
17	méthoxybenzène	65, 78, 108
18	ME acide gras C _{6:0}	130
19	1, 2, 3-triméthylpyrrole	94, 108, 109
20	propylbenzène	91, 105, 120
21	2, 3, 5-triméthylpyrrole	94, 108, 109
22	1-éthyl-3-méthylbenzène + 2, 3, 5-triméthylthiophène	91, 105, 120 + 111, 125, 126
23	2, 3, 4-triméthylpyrrole	108, 109
24	3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one	53, 67, 96
25	2, 3, 4-triméthylthiophène	97, 111, 126
26	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
27	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
28	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
29	<i>n</i> -alc-2-ène C _{10:1}	140
30	ME acide gras C _{7:0}	144
31	4-méthoxytoluène	77, 91, 107, 122
32	2-éthyl-3,4-diméthylpyrrole	108, 123
33	diME diacide gras C _{4:0}	87, 115
34	Pic non identifié	-
35	4-méthylstyrène	115, 116
36	3-éthyl-2,5-diméthylpyrrole	108, 123
37	butylbenzène + 2-propyl-5-méthylthiophène	91, 105, 119, 134 + 111, 140
38	1-(méthyléthyl)-4-méthylbenzène	91, 119, 134
39	Pic non identifié	-
40	4-méthoxyphénol	81, 109, 124
41	diME méthyl diAcide gras C _{4:0}	59, 129
42	2, 3, 4, 5-tétraméthylpyrrole	81, 108, 123
43	Pic non identifié	-
44	Pic non identifié	-
45	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1}	154
46	2, 3, 6-triméthylpyridine	79, 106, 120, 121
47	<i>n</i> -alcane C _{11:0}	156
48	1-Méthyl-2, 5-pyrrolydinedione	56, 113
49	<i>n</i> -alc-5-ène C _{11:1}	154
50	3, 4, 5-triméthylphénol	77, 121, 136
51	Pic non identifié	-
52	Pic non identifié	-
53	ME acide gras C _{8:0}	158
54	Pic non identifié	-
55	2, 3-diéthyl-4-triméthylpyrrole	122, 137
56	Pic non identifié	-
57	diME diacide gras C _{5:0}	59, 100, 129

Tableau V (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 2w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
58	benzèneacétonitrile	90, 117
59	3-méthylindène	115, 130
60	1, 2, 3, 4-tétraméthylbenzène	91, 119, 134
61	3-éthyl-2, 4, 5-diméthylpyrrole	122, 137
62	ME Acide Propylcarbamique	58, 102, 145
63	Pic non identifié	-
64	1-méthylèneindène	128
65	<i>n</i> -alc-1-ène C _{12:1} + 2-éthyl-3, 4, 5-triméthylpyrrole	168 + 122, 137
66	<i>n</i> -cét-2-one	156
67	<i>n</i> -alcane C _{12:0}	170
68	5-méthylundéc-3-ène	168
69	ME acide 3-méthylbenzoïque	91, 119, 150
70	2, 6-diméthylundecane	184
71	ME acide gras C _{9:1}	170
72	Pic non identifié	55, 140
73	Acide Gras ME C _{9:0}	172
74	Pic non identifié	-
75	2-Hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde	109, 137, 152
76	3, 4-diméthoxytoluène	137 , 152
77	1, 4-diméthoxytoluène	137, 152
78	1, 1-diméthylindène	129, 144
79	Pic non identifié	-
80	7-méthyltridécane	198
81	3-méthylindole	130, 131
82	ME acide phénylpropanoïque (phénylalanine ?)	91, 104, 164
83	Pic non déterminé	-
84	<i>n</i> -alc-1-ène C _{13:1}	182
85	7-méthètridécane	196
86	cét-2-one C _{11:0}	170
87	2-méthylnaphtalène	115, 141, 142
88	<i>n</i> -alcane C _{13:0}	184
89	Pic non identifié	-
90	3-méthoxybenzaldéhyde	77, 135, 150
91	1-méthylnaphtalène	115, 141, 142
92	Pic non identifié	110, 124, 139
93	ME acide gras C _{10:0}	186
94	Pic non identifié	-
95	Pic non identifié	-
96	Pic non identifié	-
97	1, 4-dihydro-2, 5, 8-triméthylnaphtalène	142, 157, 172
98	1, 2, 3, 4-tétrahydro-1, 6, 8-triméthylnaphtalène	128, 144, 159, 174
99	1, 3-diméthylindole	144, 145
100	2, 6, 10-triméthyldecane	212
101	5-butyl-2-méthylthiophène + 1, 2, 3-triméthoxybenzène	110, 125, 153, 168 + 153, 168
102	Acide 3-méthoxybenzoïque ME	135, 166
103	1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	58 113 143 179
104	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	196
105	2-Méthoxyindolinecarboxyaldehyde	130, 159
106	Cét-2one C _{12:0}	184
107	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	198
108	Pollution	-
109	Pic non identifié	-
110	1, 3, 5-triméthoxybenzène + 1, 3-dihydro-1, 3, 3-triméthyl-indol-2-one	139, 168 + 160, 175
111	2, 7-diméthylnaphtalène	141, 156
112	Acide Gras ME C _{11:0} + 1, 7-diméthylnaphtalène	200 + 141, 156
113	Pic non identifié	-
114	1-carboxy aldéhyde-2, 3-dihydroindole	118, 147

Tableau V (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 2w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
115	5-méthoxy-2, 3, 4-triméthylphénol	151, 166
116	5-méthoxy-2méthylindole	118, 146
117	Pic non identifié	-
118	Phtalate	-
119	2, 6, 10-triméthyltridecane	226
120	Pollution	
121	ME acide 2-méthylthiobenzoïque	151, 167, 182
122	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
123	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
124	diME 1,4-diacide benzoïque	135, 163, 194
125	ME acide gras C _{12:1}	214
126	ME acide gras C _{12:0}	214
127	1, 2, 3-triméthylindole	115, 144, 158
128	1, 6, 7-triméthylnaphtalène + <i>ME 3-(4-méthoxy)benzèneprop-2-énoïque (tyrosine ?)</i>	155, 170 + 121, 194
129	Pollution	-
130	éthylpentaméthylbenzène	161, 176
131	1, 1-biphényl-1-métoxy	169, 184
132	Pic non identifié	-
133	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
134	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
135	Pic non identifié	-
136	<i>n</i> -alc-6-ène C _{16:1}	224
137	ME acide gras C _{13:0}	228
138	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
139	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
140	Prist-1-ène + ME acide gras C _{14:0}	266 + 242
141	Prist-2-ène	266
142	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
143	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
144	ME acide gras C _{15:0}	256
145	6, 10, 14-triméthylpentadeca-2-one	282
146	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
147	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	268
148	ME acide gras C _{16:0}	270
149	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:1}	280
150	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282
151	ME acide gras C _{17:0}	284
152	<i>n</i> -alc-1-ène C _{21:1}	294
153	<i>n</i> -alcane C _{21:0}	296
154	ME acide gras C _{18:0}	298
155	<i>n</i> -alcane C _{22:0}	310
156	ME acide gras C _{19:0}	312
157	<i>n</i> -alcane C _{23:0}	324
158	ME acide gras C _{20:0}	326
159	ME acide gras C _{21:0}	340
160	ME acide gras C _{22:0}	354

Tableau VI : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 4w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
1	propyl hydrazine	74, 75
2	Toluène + 2-méthylthiophène	91, 92 + 97, 98
3	<i>n</i> -alc-1-ène C _{8:1}	112
4	<i>n</i> -alcane C _{8:0}	114
5	Pic non identifié	58
6	Pic non identifié	94, 95
7	ME N, N diméthylglycine	58, 117
8	Pic non identifié	-
9	2-méthylpyrrole	80, 81
10	éthylbenzène	91, 106
11	1, 4-diméthylbenzène	91, 106
12	<i>n</i> -alc-1-ène C _{9:1}	126
13	Styrène	78, 104
14	<i>n</i> -alcane C _{9:0}	128
15	Pic non identifié	61, 74, 120
16	<i>méthoxybenzène</i>	65, 78, 93, 108
17	ME acide gras C _{6:0}	130
18	2, 3, 5-triméthylpyrrole	94, 108, 109
19	Pic non identifié	75
20	4-éthyl-2-méthylpyrrole	94, 108, 109
21	propylthiophène + 1-éthyl-3-méthylbenzène	111, 126 + 105, 120
22	Benzaldéhyde	77, 105, 120
23	2, 3, 4-triméthylpyrrole	94, 108, 109
24	<i>n</i> -alc-1-ène C _{10:1}	140
25	1, 2, 3-triméthylbenzène	91, 105, 120
26	<i>n</i> -alcane C _{10:0}	142
27	3, 4-diméthylundecène + 3- <i>méthoxytoluène</i>	154 + 77, 107, 122
28	Pic non identifié	-
29	4- <i>méthoxytoluène</i>	77, 91, 107, 122
30	2-éthyl-3, 5-diméthylpyrrole	108, 123
31	ME acide gras C _{7:0}	144
32	diME acide butandioïque	84, 115
33	Pic non identifié	-
34	indène	115, 116
35	2-propyl-5-méthylthiophène + ME L-1-méthylproline	111, 140 + 84, 85, 143
36	diME acide méthylbutandioïque	59, 101, 129, 140
37	tétraméthylpyrrole	108, 122, 123
38	Pic non identifié	114
39	<i>n</i> -alc-1-ène C _{11:1}	154
40	<i>n</i> -alcane C _{11:0}	156
41	2, 4, 6-triméthylphénol	91, 121, 136
42	Pic non identifié	42, 127
43	ME acide gras C _{8:0}	158
44	Pic non identifié	-
45	Pic non identifié	54, 82, 122, 123, 139
46	2, éthyl-3, 4, 5-triméthylpyrrole	122, 137
47	diME acide pentandioïque	59, 100, 129
48	1, 2, 3, 4-tétraméthylbenzène	91, 119, 134
49	3-éthyl-2, 4, 5-triméthylpyrrole	122, 137
50	Pic non identifié	102
51	<i>n</i> -alc-1-ène C _{12:1} + 2, 3-diéthyl-4-méthylpyrrole	168 + 107, 122, 137
52	<i>n</i> -alcane C _{12:0}	170
53	<i>n</i> -alc-2-ène C _{12:1}	168
54	<i>Acide 4-méthylbenzoïque ME</i>	91, 119, 150
55	2, 6-diméthylundecane	184
56	2, 6-diméthylundec-1-ène	182
57	ME acide gras C _{9:0}	172

Tableau VI (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 4w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
58	1-méthylnaphtalène	127, 142
59	2-méthylnaphtalène	127, 142
60	3-propyl-2, 5-diméthylpyrrole	108, 122, 136, 137
61	1, 1-diméthylindène	129, 144
62	7-méthyltridecane	198
63	1-méthylindole	130, 131
64	<i>ME acide phénylpropanoïque (phénylalanine ?)</i>	91, 104, 164
65	2, 5-diméthylindène	115, 144
66	<i>n</i> -alc-1-ène C _{13:1}	182
67	<i>n</i> -alcane C _{13:0}	184
68	Pic non identifié	-
69	ME acide gras C _{10:0}	186
70	Pic non identifié	42, 128
71	2, 6-diméthylundec-3, 6-ène	180
72	1, 2-dihydro-1, 5, 8-triméthylnaphtalène	142, 157, 172
73	1, 3-diméthylindole	144, 145
74	2, 6 11-triméthyl-dodecane	212
75	<i>ME acide 4-méthoxybenzoïque</i>	135, 166
76	<i>n</i> -alc-1-ène C _{14:1}	196
77	<i>n</i> -alcane C _{14:0}	198
78	6, 10-diméthyl-11-dodecèn-2-one	196
79	Pic non identifié	160, 175
80	ME acide gras C _{11:0}	200
81	Pic non identifié	42, 128
82	5-méthoxy-2-méthylindole	118, 146, 161
83	2, 6, 10-triméthyltridec-2-ène	224
84	Pic non identifié	-
85	<i>n</i> -alc-1-ène C _{15:1}	210
86	<i>n</i> -alcane C _{15:0}	212
87	ME acide gras C _{12:0}	214
88	Pic non identifié	-
89	<i>n</i> -alc-1-ène C _{16:1}	224
90	<i>n</i> -alcane C _{16:0}	226
91	ME acide gras C _{13:0}	228
92	Pic non identifié	-
93	Pic non identifié	-
94	Pic non identifié	-
95	<i>n</i> -alc-1-ène C _{17:1}	238
96	<i>n</i> -alcane C _{17:0}	240
97	Prist-1-ène + ME acide gras C _{14:0}	266 + 242
98	Pic non identifié	-
99	ME acide 12-méthyltétradecanoïque	256
100	<i>n</i> -alc-1-ène C _{18:1}	252
101	<i>n</i> -alcane C _{18:0}	254
102	ME acide gras C _{15:0}	256
103	6, 10, 14-triméthyldeca-2-one	268
104	<i>n</i> -alc-1-ène C _{19:1}	266
105	<i>n</i> -alcane C _{19:0}	268
106	ME acide gras C _{16:0}	270
107	ME acide 5-, 9, 13-triméthyltétradecanoïque	284
108	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:1}	280
109	<i>n</i> -alcane C _{20:0}	282
110	<i>n</i> -alc-1-ène C _{20:3}	280
111	ME acide gras C _{17:0}	284
112	<i>n</i> -alc-1-ène C _{21:1}	294
113	<i>n</i> -alcane C _{21:0}	296
114	ME acide gras C _{18:0}	298
115	<i>n</i> -alcane C _{22:0}	310

Tableau VI (suite) : Répartition des composés dans la thermochemolyse TMAH de l'échantillon 4w :

N°	Liste des composés	Fragments caractéristiques
116	ME acide gras C _{19:0}	312
117	ME acide gras C _{20:0}	326
118	ME acide gras C _{21:0}	340
119	ME acide gras C _{22:0}	354