Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre : Variabilités et implications paléoenvironnementales

Yann Hautevelle

▶ **To cite this version:**

Yann Hautevelle. Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre : Variabilités et implications paléoenvironnementales. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2005. Français. NNT : 2005NAN10153 . tel-01746955

HAL Id: tel-01746955
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746955

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

G.G.R. - U.H.P. NANCY 1
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Faculté des Sciences

UMR 7566

U.F.R S.T.M.P
Ecole doctorale RP^{2}E
(Ressources, Produits, Procédés et Environnements)

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY –I

en Géosciences

Par **Yann HAUTEVELLE**

Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales.

Soutenance publique le 14 décembre 2005
Salle de Conférence de l'UMR G2R

Membres du Jury :

Président :	Richard PANCOST	Assistant professor, School of Chemistry, Bristol
Rapporteur :	Patrick LANDAIS	Directeur de recherches, CNRS, Paris
Directeurs de thèse:	Raymond MICHELS	Chargé de Recherches, CNRS, Nancy
	Luis MARTINEZ	Professeur, UHP, Nancy 1
Examinateurs :	Anne-Marie AUCOUR	Maître de Conférences, UCBL, Lyon I
	Alain TROUILLER	Ingénieur, Andra, Châtenay-Malabry
Invités :	Fabrice MALARTRE	Maître de Conférences, INPL, Nancy
	Hervé CHAMLEY	Professeur, USTL, Lille 1

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques
Faculté des Sciences & Techniques – 54500 Vandoeuvre -lès –Nancy

AVANT PROPOS

Aux termes de ces trois années de thèse, j'ai le plaisir de remercier les personnes qui m'ont soutenu, qui m'ont conseillé ou qui se sont intéressées de près ou de loin à mes travaux. Bien qu'il ne soit pas facile d'être exhaustif, je vais tenter de n'oublier personne...

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Raymond MICHELS et Fabrice MALARTRE qui ont dirigé cette thèse et qui ont fait part à mon égard d'un soutien sans faille. Je leur exprime par ces quelques mots ma profonde gratitude.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :
– Patrick LANDAIS, directeur inter-régional du CNRS, pour avoir accepté d'être rapporteur. Merci également pour l'intérêt que vous avez porté à cette thèse lorsque vous étiez directeur scientifique de l'Andra.

– Richard PANCOST, assistant professor at the famous *School of Chemistry* of Bristol, to have agreed for travelling through the Channel to judge my Ph. D. Thesis. Thanks again for the interest that you expressed to my work during our meetings at Vienna, Bristol and Seville.

– Alain TROUILLER, ingénieur à l'Andra, pour avoir accepté d'examiner ce travail suivi avec attention du début à son aboutissement. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à cette thèse ainsi que pour vos nombreuses suggestions et conseils.

– Anne-Marie AUCOUR, maître de conférences à Lyon I, pour avoir également accepté d'examiner ce travail.

– Hervé CHAMLEY, professeur émérite à l'université de Lille, pour le grand intérêt porté à cette thèse et à son déroulement ainsi que pour les nombreux encouragements.

– Luis MARTINEZ, professeur à Nancy 1, pour ses encouragements et conseils.

Les travaux dont les résultats et interprétations sont présentés dans les pages qui suivent ont été réalisés à l'UMR CNRS G2R 7566-CREGU (laboratoire de "Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques). Je tiens à remercier messieurs Jacques LEROY et Michel CATHELINEAU pour m'avoir accueilli dans cette unité de recherche qu'ils ont successivement dirigé.

Cette thèse a été entièrement financée par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) qui en a ainsi permis le bon déroulement. Je tiens à remercier son personnel, notamment Hervé REBOURS, Josiane CHOISY, Grégoire ANDRE, Denis LAHONDES, Martine KLAJMAN, Emmanuelle CANON, Pascal ELION, Patrick LEBON et C. AURIERE.

Thanks to Mike HOWE and June WRIGHT (British Geological Survey) for their kind welcome at Keyworth and their help for the sampling of the Parson Drove core. Thanks to Gar ESMAY (Lamont Doherty Earth Observatory) for the preparation of the DSDP samples.

Je tiens également à remercier Philippe SCHAEFFER et Jacques CONNAN du Laboratoire de Géochimie Bio-Organique (Université de Strasbourg) as well as Ben VAN AARSSEN (Curtin University, Australia) pour leurs remarques constructives concernant mon tout premier article scientifique et pour en avoir recommandé la publication dans *Organic Geochemistry*.

Un grand merci à Marc PHILIPPE, paléobotaniste et paléoxylologue du PEPS (Université de Lyon 1), pour avoir sympathiquement éclairé ma lanterne sur les végétaux du Jurassique, les xylomorphes, les xérophytes, les morphogenres, les pseudo-morphogenres, *etc.*, pour ses remarques pertinentes concernant mes histoires de chimiotaxonomio-stratigraphie et de paléochimiotaxonomioxylologie ainsi que pour l'intérêt porté à mes travaux.

Je n'aurais jamais pu faire cette thèse sans l'excellente formation acquise à l'Université de Bourgogne. Les cours de Jacques THIERRY et de Jacques LOREAU m'ont très vite convaincu de poursuivre dans la géologie. Je dois énormément à Laurent EMMANUEL (dorénavant à Paris VI) pour être le premier à m'avoir pris sous son aile, de la licence au DEA, pour m'avoir formé à la recherche scientifique et m'avoir appris la rigueur analytique, la géochimie et la chimiostratigraphie. Merci également à Didier QUESNE pour avoir co-encadré mon premier DEA avec Laurent et pour avoir à l'époque déposé sur mon bureau un appel a candidature à propos d'une thèse sur la géochimie organique du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris. On connaît la suite…
Mon séjour à l'IPGP, le temps d'un second DEA, a été extrêmement fructueux. J'y ai découvert une autre facette de la géologie. Merci à Claude ALLEGRE pour m'avoir fait l'honneur de m'accueillir dans son laboratoire de géochimie. Et aussi mais surtout, un très grand merci à Laure MEYNADIER pour avoir encadré mon second DEA et pour sa sympathie.

Merci également à tout le personnel de l'UMR G2R, je ne peux pas citer tout le monde. Je citerai juste pêle-mêle Marcel ELIE et Pierre FAURE sans qui le labo de géochimie organique ne tournerait pas. Stéphanie FLECK, ma collègue de bureau, pour nos discussions, son soutien et ses conseils. Cédric MENETRIER, Nicolas JACQUEMET, Frédéric LANNUZEL, Pauline MICHEL, Laurent JEANNEAU, Emilie JARDE, Annette REGIER, Dani ALSAAB, Antoine LE SOLLEUZ, Gille BESSAQUE et Alain ROUILLER que j'ai croisé quotidiennement ou presque. J'en oublie beaucoup, c'est sûr…
Docteur Ian (Illan ?) remercie Docteur SEYED, ses milliards de barils, ses milliards de dollars et ses milliards de mollahs. Sans nous, qui protégerait le labo de géochimie organique le week-end ? Merci à Bernard LATHUILIERE et Vincent HUAULT pour l'intérêt porté à mon travail.

Merci au big boss du réseau info Roland MAIRET ainsi qu'à Patrick LAGRANGE, Marie-Odile CAMPADIEU, Christine LEONARD pour les dépannages & services en tout genre.

Merci à tout le personnel du magasin de chimie qui fut souvent fort perplexe devant le nombre impressionnant de bouteilles de dichloro qu'ils ont vu défiler au cours de mes deux premières années de thèse.

Merci à Pierre PELLENARD et à Pierre-Yves COLLIN pour leurs éclaircissements sur le Callovo-Oxfordien.

Ces trois années de thèse ne furent pas uniquement consacrées à la recherche. Je me suis initié aux joies de l'enseignement et de l'encadrement. Merci à Alain DESMET d'avoir été mon tuteur pédagogique dans le cadre du monitorat et à Danièle BARTIER & Régine RUCK-MOSSER pour leur accompagnement lors de mes débuts comme enseignant.
Merci également aux différents stagiaires de l'ENSG que j'ai eu, ou que j'ai toujours, le plaisir d'encadrer: Coralie GENTY, Stéphane LAFORTUNE, Frederick POUMEROL, Cindy PRIN, Hélène CORNEYLLIE, Cédric BEAUDELOT, Mathilde MOLLIER, Bada MOUSTAPHA, Hélène SAINTIER, Bastien FARRE et Virginie GUERIN.

Enfin, un grand merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents qui ont supporté mes nombreuses et longues absences pendant lesquelles je ne donnais absolument aucun signe de vie. Il est certain que sans leurs soutiens de toutes sortes je n'en serais pas là.

La science est toujours utile, on ne perd pas le temps employé à l'acquérir.

Proverbe chinois.

On fait la ***science*** *avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une* ***science*** *qu'un tas de pierres n'est une maison.*

Henri Poincaré

La vie et la matière organique ont été constituées dans le but de créer un empêchement.

Edgar Alan Poe
Histoires extraordinaires

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 9

1 Contexte général de la thèse 9

2 Problématiques de la thèse 13

3 La démarche utilisée pour répondre à ces problématiques 17
3.1 Pourquoi étudier la matière organique sédimentaire ? 17
3.2 Une étude intégrée à plusieurs échelles 17
3.3 Une démarche multidisciplinaire 18

4 Le plan adopté 19

CHAPITRE I. LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE ET LES BIOMARQUEURS MOLECULAIRES 25

1 Origine, nature et évolution de la matière organique sédimentaire 25
1.1 Origine de la matière organique sédimentaire 25
1.2 Nature de la matière organique sédimentaire 27
1.2.1 Pétrographie de la matière organique sédimentaire 27
1.2.2 Chimie de la matière organique sédimentaire 27
1.3 Evolution de la matière organique sédimentaire. 29
1.3.1 Etat initial, la composition moléculaire des organismes vivants 29
1.3.1.1 Les glucides 29
1.3.1.2 Les lignines, tannins et composés proches 29
1.3.1.3 Les acides nucléiques et les nucléotides libres 31
1.3.1.4 Les protides 31
1.3.1.5 Les lipides 32
1.3.1.5.1 Les glycérides 32
1.3.1.5.1.1 Les graisses et les huiles 32
1.3.1.5.1.2 Les phospholipides et les composés proches 32
1.3.1.5.1.3 Les cires et composés proches 33
1.3.1.5.2 Les isoprénoïdes ou terpénoïdes 33
1.3.1.5.2.1 Les monoterpénoïdes (C_{10}) 34
1.3.1.5.2.2 Les sesquiterpénoïdes (C_{15}) 34
1.3.1.5.2.3 Les diterpénoïdes (C_{20}) 34
1.3.1.5.2.4 Les sesterterpénoïdes (C_{25}) 35
1.3.1.5.2.5 Les triterpénoïdes (C_{30}) 36
1.3.1.5.2.6 Les tétraterpénoïdes (C_{40}) 36
1.3.1.5.2.7 Les polyterpénoïdes (>C_{40}) 36
1.3.1.5.3 Les stéroïdes 37
1.3.1.5.4 Les pigments tétrapyrroles 37
1.3.2 La minéralisation au cours du transport 39
1.3.3 La diagenèse 39
1.3.4 La catagenèse 42
1.3.5 La métagenèse 43

2 L'approche moléculaire 44
2.1 Définition et notion de biomarqueur moléculaire 44
2.2 Informations portées par les biomarqueurs moléculaires 45
2.3 Avantages et limites de l'approche moléculaire 46
2.3.1 Avantages 46
2.3.2 Limites 47
2.4 Le faciès moléculaire 47

3 Les différents biomarqueurs de la matière organique sédimentaire 48
3.1 Les *n*-alcanes 48
3.2 *Iso-* et *cyclo*-alcanes 49
3.3 Les terpénoïdes cycliques 52
3.3.1 Les monoterpénoïdes (C_{10}) 52
3.3.2 Les sesquiterpénoïdes (C_{15}) 52
3.3.3 Les diterpénoïdes (C_{20}) 53
3.3.4 Les sesterterpénoïdes (C_{25}) 54
3.3.5 Les triterpénoïdes (C_{30}) 55
3.3.6 Les tétraterpénoïdes (C_{40}) 58
3.4 Les stéroïdes 59
3.5 Les pigments de type tétrapyrrole 62
3.6 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques non alkylés 62
3.7 Les composés soufrés 63

CHAPITRE II. CONTEXTES GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE DES SERIES SEDIMENTAIRES ETUDIEES 67

1 Contexte géologique des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Europe de l'Ouest 67
1.1 Cadre biostratigraphique de l'épisode "Callovo-Oxfordien" 67
1.2 Cadre géodynamique et stratigraphique à l'échelle du Jurassique 69
1.2.1 Origine et évolution des bassins sédimentaires européens au Mésozoïque 69
1.2.2 Le remplissage sédimentaire du bassin de Paris 70
1.2.3 Les séries callovo-oxfordiennes du bassin de Paris 71
1.3 Cadre paléogéographique de l'Europe de l'Ouest à la transition Dogger/Malm 72
1.3.1 Une paléogéographie particulière héritée du démantèlement de la Pangée 72
1.3.2 Le bassin de Paris : une localisation particulière en Europe de l'Ouest 74
1.3.3 Dynamique de la paléogéographie et ses impacts sur les paléocourants marins et l'origine des flux terrigènes 75
1.4 Cadre lithologique et sédimentologique des dépôts d'âge Callovien-Oxfordien de l'Europe de l'Ouest 76
1.4.1 Les précédentes études des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes 76
1.4.2 La crise carbonatée de la transition Dogger/Malm 77
1.4.3 Les deux principaux faciès rencontrés dans les séries callovo-oxfordiennes 78
1.5 Les variations climatiques et eustatiques à la transition Dogger/Malm 79
1.5.1 Les variations climatiques 79
1.5.2 Les variations eustatiques 80

2 Contexte géographique des sites étudiés 82
2.1 Les puits localisés dans le bassin de Paris 82
2.1.1 Le site de l'Est du bassin de Paris 82
2.1.2 Le site du Nord du bassin de Paris 83
2.2 Le puits Parson Drove 83
2.3 Le puits DSDP Leg 76 - 534A 83

3 Contexte géologique des puits étudiés 85
3.1 Les puits de l'Est du bassin de Paris 85
3.1.1 Cadre structural et paléogéographique 85
3.1.2 Description générale des puits 87
3.1.2.1 Lithologie et biostratigraphie 87
3.1.2.2 Minéralogie 89
3.1.2.3 Stratigraphie séquentielle 90
3.1.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse 92
3.1.4 Description des différents puits 93
3.1.4.1 HTM 102 93
3.1.4.2 EST 205 94
3.1.4.3 MSE 101 96
3.1.4.4 EST 312 96
3.1.4.5 EST 342 97

3.1.5 Corrélations inter-puits et géométrie des dépôts 98
3.1.5.1 Géométrie des argilites callovo-oxfordiennes 100
3.1.5.2 Géométrie de la première séquence de dépôt 100
3.1.5.3 Géométrie de la deuxième séquence de dépôt 100
3.1.5.4 Géométrie de la troisième séquence de dépôt 101
3.2 Le puits A 901 101
3.2.1 Cadre structural et paléogéographique 101
3.2.2 Description du puits 101
3.2.2.1 Lithologie et biostratigraphie 101
3.2.2.2 Minéralogie 103
3.2.2.3 Stratigraphie séquentielle 103
3.2.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse 104
3.2.4 Corrélation avec les puits de l'Est 104
3.3 Le puits Parson Drove 105
3.3.1 Cadre paléogéographique 105
3.3.2 Description du puits 105
3.3.2.1 Lithologie et biostratigraphie 105
3.3.2.2 Minéralogie 107
3.3.2.3 Stratigraphie séquentielle 108
3.3.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse 108
3.4 Le puits DSDP 534A 109
3.4.1 Cadre paléogéographique 109
3.4.2 Description du puits 109
3.4.2.1 Litho- et biostratigraphie 109
3.4.2.2 Minéralogie 112
3.4.2.3 La matière organique 113
3.4.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse 113

CHAPITRE III. PROTOCOLE ET METHODES ANALYTIQUES 117

1 Description pétrographique 117

2 Broyage des échantillons 117

3 Extraction de la matière organique sédimentaire soluble 118
3.1 Description de l'ASE 200 118
3.2 Principe de l'extraction par ASE 200 120
3.2.1 Les étapes successives d'une extraction 120
3.2.2 Méthode et séquence. 121
3.3 Protocole d'extraction 121

4 Élimination du soufre élémentaire 122

5 Évaporation du solvant et concentration de l'extrait organique 123
5.1 Évaporation au TurboVap 123
5.2 Évaporation fine sous flux d'azote 123
5.3 Calcul du rendement d'extraction 124

6 Fractionnement par chromatographie liquide sur phase solide 124
6.1 Principe de la chromatographie liquide sur phase solide 125
6.2 Protocole de fractionnement ou constitution 126

7 Analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse (CPG-SM ou GC-MS) 128
7.1 Description de l'appareillage d'analyse 128
7.2 Protocole d'analyse par CPG-SM 130
7.3 Acquisition et traitement des résultats analytiques 131

8 Bibliographie et sites internet complémentaires 133

CHAPITRE IV. LE TRAÇAGE DES VARIABILITES AU SEIN DES SERIES SEDIMENTAIRES PAR LA GEOCHIMIE ORGANIQUE. LE CAS DES DEPOTS CALLOVO-OXFORDIENS DU NORD-EST DU BASSIN DE PARIS. 137

Préambule 137

1 Introduction 141

2 Geological setting 142

3 Method 145

4 Results 146
4.1 4.1. Total Organic Carbon 146
4.2 Extraction yields and bitumen composition 146
4.3 *n*-alkanes 148
4.3.1 Callovo-Oxfordian claystones 148
4.3.2 Surrounding carbonate platforms 150
4.4 *Iso*- and *cyclo*-alkanes 151
4.5 Sesqui- and diterpenoids 153
4.6 Steroids 153
4.7 Hopanoids 156
4.8 Tetraterpenoids and other pigments 159
4.9 Other biomarkers 160

5 Discussion 160
5.1 Thermal maturity 160
5.2 Paleoenvironment 161
5.2.1 Source of sedimentary organic matter 161
5.2.2 Chemistry of the depositional environment 162
5.3 Preservation conditions and diagenesis 163
5.3.1 Catalytic effect of clays 163
5.3.2 Physical protection by clays 164
5.4 Variability of the distribution of organic matter 165
5.4.1 Intrinsic variability within the claystones 165
5.4.2 Variabilities through the transitions to the surrounding limestones 166
5.5 Primary factors controlling variabilities of the composition of organic matter in sedimentary series 167
5.5.1 Paleogeographic position of the depositional setting 167
5.5.2 Morphology of the depositional setting 168

6 Conclusion 169

7 Références 170

CHAPITRE V. EVIDENCES CHIMIOSTRATIGRAPHIQUES D'UN CHANGEMENT PALEOFLORISTIQUE ET PALEOCLIMATIQUE VERS LA FIN DE L'OXFORDIEN INFERIEUR 179

Préambule 179
1. Synthèse bibliographique des études ayant utilisé les biomarqueurs de plantes pour tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques 179
a. Evolutions de la proportion relative des plantes en C4 et en C3 depuis le Miocène 179
b. Evolutions de la paléoflore des zones humides au cours de l'Holocène 180
c. Evolutions de la proportion relative des angiospermes et des gymnospermes depuis le Crétacé 181
d. Evolutions des paléoflores antérieures au Crétacé 182
2. Limites de ces études et avantages de l'approche présentée dans ce chapitre 182
3. Présentation de l'article 183
4. La composition moléculaire des *Cheirolepidiaceae* fossiles 184

1 Introduction 189

2 Geological setting and paleoflora on emerged lands 191
2.1 Geological Setting 191
2.2 Paleoflora on Emerged Lands 192

3 Major Jurassic vascular plant biomarkers and their paleochemotaxonomic significance 193
3.1 Sesquiterpenoids 193
3.2 Diterpenoids 194
3.3 Dimethoxyalkylcoumarins 196

4 Experimental 197
4.1 Samples 197
4.2 Analytical Procedure 197

5 Results 198

6 Discussion 201
6.1 Significance of the change in the land plants biomarkers distribution 201
6.2 Nature of the Paleoflora Change 204
6.3 Interpretation in Terms of Paleoclimatic Change 205

7 Conclusions 206

8 References 208

CHAPITRE VI. GEOCHIMIE ORGANIQUE DES SERIES SEDIMENTAIRES DU YORKSHIRE ET DU PROTO-ATLANTIQUE. IMPLICATIONS PALEOENVIRONNEMENTALES A L'ECHELLE OUEST-EUROPEENNE 217

1 Etude géochimique du puits Parson Drove 217
1.1 Résultats des analyses géochimiques 217
1.1.1 Rendements et bilan des fractionnements 217
1.1.2 Distribution des n-, iso- et cyclo-alcanes 219
1.1.2.1 Distribution des *n*-alcanes 219
1.1.2.2 Distribution des *iso*- et *cyclo*-alcanes 221
1.1.3 Distribution des sesqui-, di- et des sesterterpénoïdes 224
1.1.4 Distribution des hopanoïdes et autres triterpénoïdes pentacycliques 226
1.1.5 Distribution des stéroïdes 230
1.1.6 Distribution des caroténoïdes et de leurs produits diagénétiques 231
1.1.7 Autres biomarqueurs 233
1.2 Interprétations en termes de conditions paléoenvironnementales et diagénétiques 234
1.2.1 Thermicité, qualité de la préservation et évolution diagénétique 234
1.2.2 Sources de la matière organique 235
1.2.3 Mise en évidence d'un événement anoxique important 235
1.2.4 Analyse chimiostratigraphique de la distribution des biomarqueurs de plantes 237

2 Etude géochimique du puits DSDP 534A 240
2.1 Résultats des analyses géochimiques 240
2.1.1 Rendements 240
2.1.2 Distribution des n-, iso- et cyclo-alcanes 241
2.1.2.1 Distribution des *n*-alcanes 241
2.1.2.2 Distribution des *iso*- et *cyclo*-alcanes 243
2.1.3 Distribution des sesqui-, di- et des sesterterpénoïdes 243
2.1.4 Distribution des hopanoïdes 244
2.1.5 Distribution des stéroïdes 245
2.1.6 Distribution des caroténoïdes et de leurs produits diagénétiques 245
2.2 Interprétations en termes de conditions paléoenvironnementales et diagénétiques 246
2.2.1 Thermicité, qualité de la préservation et évolution diagénétique 246

2.2.2 Sources de la matière organique 246

3 Synthèse des résultats et implications paléoenvironnementales à l'échelle de l'Europe de l'Ouest 247
3.1 Mise en évidence d'un épisode anoxique de grande extension géographique 247
3.2 Influence potentielle de l'anoxie sur la sédimentation 248
3.3 Influence potentielle de l'anoxie sur le climat 248

CHAPITRE VII. UTILISATION DE LA PYROLYSE EN MILIEU CONFINE EN PALEOCHIMIOTAXONOMIE EXPERIMENTALE. DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE, CALIBRATION ET RESULTATS PRELIMINAIRES. 251

Préambule 251

1 Introduction 258

2 Experimental procedure 260

3 Choice of plant and molecular composition of extract 262

4 Experimental results and discussion 266
4.1 Temperature calibration 266
4.2 Artificial generation of saturated diterpanes 271
4.3 Predictive "paleochemotaxonomy" of *Abies pinsapo* 274

5 Conclusions 279

6 References 280

CONCLUSIONS GENERALES 287

Caractérisation de la variabilité de la composition moléculaire de la matière organique au sein des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris 287

Détermination des facteurs contrôlant le degré de variabilité et la répartition des faciès moléculaires au sein des séries sédimentaires 290

Données nouvelles apportées par ce travail sur les conditions paléoenvironnementales du bassin de Paris et plus généralement de l'Europe de l'Ouest au Callovien et à l'Oxfordien 291

Perspectives de recherche et stratégies futures 294

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 299

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX 331

ANNEXES 343

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

1 Contexte général de la thèse

Depuis le début des années 60, la France utilise l'énergie nucléaire pour produire la majeure partie de l'électricité qu'elle consomme et exporte. Ainsi, en 2004, 83,4 % de l'électricité produite en France fut d'origine nucléaire contre 7,6 % d'origine hydraulique et 8,2 % d'origine fossile. 0,4 % de l'électricité produite provînt de sources d'énergie renouvelable. La production d'énergie par la filière nucléaire présente de nombreux avantages politiques, économiques et environnementaux mais malheureusement, l'utilisation de la fission au cœur des centrales nucléaire génère des déchets particulièrement nocifs en raison de leur radioactivité. De plus, en marge des centrales nucléaires, les hôpitaux, centres de recherche et industriels produisent également de plus faibles quantités de déchets radioactifs.

Ces déchets sont classés sur la base de deux critères :

– l'**activité**, c'est à dire la quantité d'énergie dégagée par la radioactivité. Elle dépend essentiellement du type de radioactivité (α,β,γ). Plus elle est forte et plus la radioactivité est nocive pour les être vivants et plus les protections requises sont importantes. Quatre niveaux d'activité sont distingués : très faible activité (TFA), faible activité (FA), moyenne activité (MA) et la haute activité (HA) ;

– la **durée de vie**, c'est-à-dire le temps devant s'écouler pour que la radioactivité des déchets soit devenue proche de la radioactivité communément mesurée dans la nature. Elle définit ainsi la durée de nocivité potentielle des déchets. Cette durée de vie des déchets radioactifs varie de l'échelle annuelle à l'échelle du million d'années. Deux niveaux sont distingués en fonction de la durée de vie : les déchets à vie courte (<30 ans) et les déchets à vie longue (>30 ans).

Le Tableau 1 illustre le classement des déchets radioactifs actuellement utilisé en France en fonction de ces deux critères.

Tableau 1. Les différentes classes de déchets radioactifs et moyens mis en oeuvre pour leur stockage et leur gestion (source : www.andra.fr).

<table>
<tr><th></th><th>Vie courte
période < 30 ans</th><th>Vie longue
période > 30 ans</th></tr>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td colspan="2">Centre de stockage TFA</td></tr>
<tr><td>Faible activité (FA)</td><td rowspan="2">Centre de stockage de l'Aube</td><td>Etudes en cours pour les déchets graphites et les déchets radifères</td></tr>
<tr><td>Moyenne activité (MA)</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Haute activité (HA)</td><td colspan="2">Etudes en cours (loi du 30 décembre 1991)</td></tr>
</table>

Les déchets **MAVL** et **HAVL** (à Moyenne ou Haute Activité et à Vie Longue) sont les déchets les plus dangereux et les plus problématiques vis-à-vis de leur stockage. D'une part parce que certains d'entres eux dégagent une quantité importante de chaleur et peuvent ainsi endommager leur matrice de confinement et d'autre part parce que leur longue durée de vie nécessite un stockage viable et fiable à très long terme (jusqu'à plusieurs millions d'années).

Actuellement, ces déchets sont stockés de manière provisoire car aucun concept de stockage définitif n'a été retenu. Afin de trouver une solution définitive au stockage de ces déchets, la loi du 30 décembre 1991 (Loi Bataille) a défini trois axes de recherche. L'un d'eux (axe n°2) est l'étude de la faisabilité du stockage en formation géologique profonde et incombe à l'Andra.

Le stockage des déchets radioactifs de type HAVL en couche géologique profonde est basé sur un concept de stockage multi-barrières permettant d'isoler les radionucléides de la biosphère (Fig. 1). Ces trois barrières sont :

– les **colis** contenant les déchets. Il existe différents modèles de colis adaptés aux différents types de déchets. Les colis présentent également plusieurs barrières de confinement successives et peuvent être constitués de divers matériaux spéciaux tels que du verre, du ciment, du métal (cuivre, acier…) et du bitume ;

– la **barrière ouvragée** qui scelle les colis. Elle devrait être essentiellement constituée d'argiles smectitiques très compactées. Ce matériau est réputé pour sa très faible perméabilité, ses propriétés de gonflement et sa grande capacité de rétention des radionucléides et des produits de corrosion ;

– la **barrière géologique** qui constitue l'ultime rempart entre les radionucléides et la biosphère. Deux types de milieux géologiques sont envisagés pour accueillir un tel stockage, le milieu argileux et le milieu granitique.

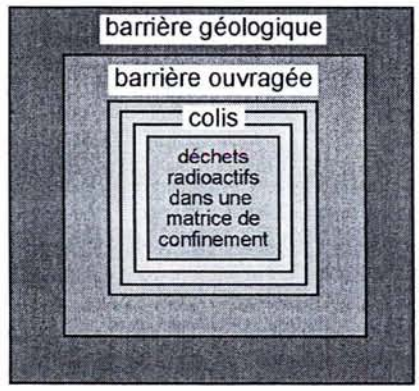


Figure 1. Schéma illustrant le concept du stockage multi-barrières retenu pour le stockage en milieu géologique.

Au cours des années 90, l'Andra a mené une campagne de prospection en France pour rechercher des sites potentiellement favorables au stockage de déchets radioactifs. Trois sites avaient été sélectionnés (Lebon & Mouroux, 1999). Deux en milieu argileux (les sites de Marcoule dans le Gard et de Bure dans la Meuse) et un troisième en milieu granitique (site de la Vienne). Les recherches se sont ensuite focalisées sur le site de Bure depuis que des études préliminaires aient montré que les argilites callovo-oxfordiennes localisées à environs 500 m sous la surface présentaient aux premiers abords les propriétés requises pour un stockage (zone à très faible activité sismique, absence de failles apparentes proches, épaisseur et profondeur adéquates, roche imperméable et homogène, propriétés géomécaniques adaptées à la construction de galeries, *etc.*).

Cependant, des études plus détaillées sur cette formation argileuse et les formations encaissantes sont nécessaires pour confirmer la capacité de ces argilites à servir de barrière géologique. La **barrière géologique** en question correspond à ces argilites localisées entre les fossés de la Marne et de Gondrecourt (Fig. 2). Les formations géologiques surincombantes (carbonates oxfordiens et kimméridgiens) ne sont pas étudiées ici mais constituent également un rempart entre la zone de stockage et la surface.

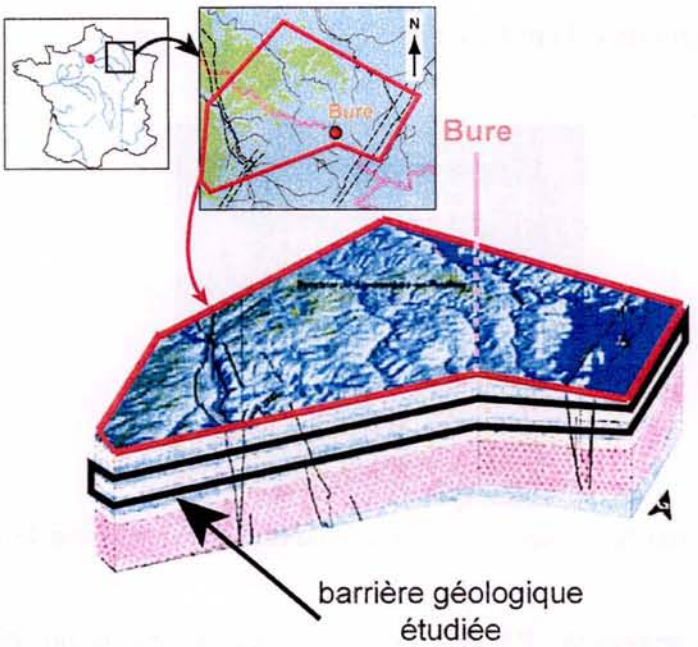


Figure 2. Bloc 3D montrant la localisation des argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris.

Il est notamment important de bien caractériser tous les constituants de ces argilites (les différentes phases minérales, la matière organique, la porosité et les fluides interstitiels), c'est-à-dire de déterminer :

– leur nature exacte, leurs proportions absolue et relative, leur composition chimique, leur propriétés physiques, *etc.* ;

– leur réactivité vis-à-vis des divers stress auxquels ils pourront être confrontés au cours du stockage (thermicité, radioactivité, alcalinité, *etc.*) ;

– leur variabilité au sein de la barrière géologique tant sur le plan quantitatif que sur le plan qualitatif.

2 Problématiques de la thèse

<u>Problématique 1.</u> Caractériser la variabilité latérale et verticale de la distribution de la matière organique au sein des dépôts d'âge Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris

Les premiers objectifs de ce travail de thèse sont :

1. de déterminer la composition moléculaire de la matière organique d'un grand nombre d'échantillons des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris (secteur compris entre les fossés de la Marne et de Gondrecourt) ;
2. de caractériser sa variabilité latérale et verticale au sein du dispositif sédimentaire.

Bien que la matière organique ne soit généralement présente qu'en très faible proportion, la caractérisation du contenu organique de ces argilites est importante car :
– la matière organique peut jouer un rôle majeur au niveau du transport ou de la rétention des radionucléides au sein de la barrière géologique ;
– la sédimentologie de faciès et la stratigraphie séquentielle, qui sont les outils communément utilisés pour caractériser les variabilités au sein d'une pile sédimentaire, restent relativement peu adaptées dans le cadre de la caractérisation des séries argileuses monotones. En revanche, la matière organique est un enregistreur particulièrement sensible de l'histoire géologique des séries sédimentaires et la variabilité de nombreux paramètres importants vis-à-vis des propriétés de confinement (perméabilité, capacité de rétention de radionucléides, plasticité...) sont directement hérités de cette histoire. La géochimie organique moléculaire apparaît donc comme un outil performant pour caractériser la variabilité au sein des séries argileuses monotones comme les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris. Une précédente étude avait déjà utilisé la géochimie organique pour caractériser les variabilités au sein de la Couche Silteuse de Marcoule et avait ainsi permis de démontrer la pertinence de l'approche moléculaire (Fleck, 2001; Fleck et al., 2002).

Il est par conséquent très utile de documenter le plus précisément possible la composition et la variabilité de la matière organique au sein des dépôts d'âge Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris.

<u>Problématique 2.</u> Comprendre et déterminer les facteurs qui contrôlent la variabilité et la répartition de la matière organique au sein d'un dispositif sédimentaire

Les objectifs de cette deuxième problématique sont :

1. de déterminer quels sont les facteurs qui contrôlent et régissent la répartition de la matière organique et de ses caractéristiques chimiques dans le dispositif sédimentaire étudié ;
2. de mieux comprendre les modalités de ce contrôle.

La nature de la matière organique sédimentaire est contrôlée par de nombreux facteurs qui relèvent de l'histoire sédimentologique (paléogéographie, climat, eustatisme, tectonique...) et diagénétique (compaction, biodégradation, oxydation, thermicité...) des sédiments et roches sédimentaires. Ainsi, l'analyse de la composition chimique de la matière organique et plus particulièrement l'étude des biomarqueurs moléculaires doivent permettre de déterminer quels sont les facteurs qui, en fluctuant dans le temps et l'espace, sont à l'origine des variabilités verticales et latérales.

Les analyses ne sont réalisées que sur une sélection d'échantillons repartis sur un nombre limité de forages. Or, pour extrapoler les informations acquises sur ces échantillons à l'ensemble de la pile sédimentaire, il est indispensable de bien comprendre les facteurs qui régissent ces variabilités. Dans cet objectif, il est nécessaire d'utiliser toutes les informations acquises au cours d'études antérieures sur le contexte géologique des séries sédimentaires étudiées ou plus généralement sur le bassin de Paris en général (par exemple l'architecture 3D des corps sédimentaires, la minéralogie, les informations paléoclimatiques et paléogéographiques, *etc.*).

La comparaison des résultats acquis sur les argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris avec les résultats acquis d'une part sur les argilites du puits A 901 (situé dans le même bassin mais associé à un contexte géologique légèrement différent) et d'autre part sur la Couche Silteuse de Marcoule datée de l'Albien-Cénomanien (située dans le bassin vocontien et donc par conséquent associé à un contexte géologique différent) peut également permettre de mieux comprendre les modalités de la distribution de la matière organique au sein des séries sédimentaires et la logique qui préside à ces variations.

<u>Problématique 3.</u> Acquérir de nouvelles données sur la l'histoire géologique du bassin de Paris, et plus généralement de l'Europe de l'Ouest, à la transition Dogger/Malm

Les étages Callovien et Oxfordien sont les étages charnières entre le Jurassique moyen (Dogger) et le Jurassique supérieur (Malm). Ces étages ont depuis longtemps fait l'objet de nombreuses études géologiques en Europe du fait de la richesse en fossiles de plusieurs formations sédimentaires de cet âge (comme l'Oxford Clay en Angleterre) qui ont permis très tôt l'établissement d'un découpage biostratigraphique précis et fiable. Cependant, malgré de nombreuses études et une bonne documentation lithologique et paléontologique, le Callovo-Oxfordien reste une période énigmatique par bien des aspects.

Le Callovo-Oxfordien est une période de **crise importante de la production carbonatée**. Cette chute drastique de la teneur en carbonate souligne le passage du Jurassique moyen au Jurassique supérieur dans toute l'Europe de l'Ouest. Elle constitue ainsi un événement majeur (mais pas unique) de l'histoire géologique d'un certain nombre de bassins européens. L'origine et les mécanismes de cette crise de la production carbonatée sont encore mal connus et largement débattus. S'agit-il d'un effet climatique, volcanique, eustatique ou tectonique ? Ou bien s'agit-il de la combinaison, fortuite ou non, de plusieurs de ces facteurs ?

Les **variations eustatiques** au cours du Jurassique sont aujourd'hui relativement bien connus et la bonne concordance des différentes courbes publiées laisse planer peu de doutes sur la validité de ces variations. Cependant, pour un petit nombre d'épisodes, ces variations restent plus incertaines et la transition Dogger/Malm fait partie de l'un d'eux. Le problème de l'enregistrement eustatique à cette époque est fortement lié à l'interprétation des séries condensées, lacunaires et riches en oolites ferrugineuses qui caractérisent un grand nombre de formations callovo-oxfordiennes. Beaucoup d'incertitudes existent toujours sur les phénomènes responsables de ces séries condensées (rapide transgression eustatique, courants sous-marins…; Norris & Hallam, 1995; Rais et al., 2005) et aucun environnement actuel ne semble propice à la formation des oolites ferrugineuses.

De nombreuses études ont montré que le **climat au Jurassique** de l'Europe de l'Ouest était tropical dans un contexte général de "Greenhouse Age", c'est-à-dire sans glaciation. Il est également communément admis que le climat était particulièrement stable

car peu de **variations paléoclimatiques** significatives sont reportées pendant cette période. Cependant, depuis ces dernières années, plusieurs études suggèrent que le climat n'était peut être pas si stable. Parmi les quelques changements climatiques proposés, les mieux documentés concernent les étages Callovien et Oxfordien. L'un de ces changements pourrait être de forte amplitude et s'exprimer par une glaciation (Dromart et al., 2003a,b). Mais, bien qu'il y ait des arguments en faveur de changements climatiques au cours du Jurassique moyen et supérieur, la question reste largement ouverte et débattue. Il est donc indispensable de générer un maximum de données supplémentaires pour confirmer, infirmer, documenter ces changements.

Le Callovo-Oxfordien est également une période de grands **bouleversements paléogéographiques**. L'ennoiement progressif par les eaux marines des plates-formes carbonatées mises en place au cours de la seconde moitié du Jurassique moyen a certainement réduit de manière importante la surface des terres émergées. Cette tendance s'inverse probablement dès l'Oxfordien inférieur. Cette période de haut-niveau marin favorisait la connexion entre les bassins européens et fut propice aux échanges de masses d'eau et de sédiments. De plus, l'ouverture progressive de l'Atlantique Sud sur les eaux marines du bassin de Paris est également datée de la transition Dogger/Malm et eut des conséquences majeures sur la courantologie de la mer du bassin de Paris. Cette évolution des courants et des échanges de matériaux est bien décrite par les études combinant stratigraphie et minéralogie des argiles (Dugué, 1989, 2003; Pellenard, 2003) et mériterait d'être complétées par l'étude d'autres marqueurs. Plusieurs informations sur la paléogéographie restent encore mal connues telles que la présence ou non de terres émergées autres que les reliques de la chaine hercynienne, le nombre et la localisation des sources de matériaux terrigènes ainsi que l'importance des connexions entre les domaines arctiques, atlantiques et téthysiens.

3 La démarche utilisée pour répondre à ces problématiques

3.1 Pourquoi étudier la matière organique sédimentaire ?

La matière organique préservée dans les sédiments et roches sédimentaires a pour origine les organismes qui vivaient soit dans le bassin sédimentaire soit à sa périphérie. Or, les différents grands groupes d'organismes présentent entre eux des différences fondamentales dans leur composition moléculaire. Ces différences, plus particulièrement étudiées par les biochimistes, sont partiellement conservées dans la matière organique sédimentaire. Son analyse moléculaire par les géochimistes permet donc d'en déterminer les **sources** et de retracer les paléoenvironnements de dépôt. De plus, la composition moléculaire de la matière organique continue d'être affectée après la sédimentation par les conditions diagénétiques.

Ainsi, au contraire de la plupart des autres outils géochimiques qui ne portent qu'un seul type d'information ($\delta^{18}O$ ne renseigne généralement que sur la paléotempérature des eaux, les géochronomètres ne portent que des informations temporelles, *etc.*), la composition moléculaire est potentiellement porteuse de très nombreuses et diverses informations d'ordres **paléoenvironnemental** (paléobiodiversité, dynamique et chimie des eaux, paléoclimat…) et **diagénétique** (conditions rédox du sédiment, thermicité…). De plus, la matière organique étant un enregistreur particulièrement sensible, des évolutions paléoenvironnementales et/ou diagénétiques de très faible amplitude peuvent être enregistrés. Elle est donc un objet d'étude parfaitement adapté pour répondre aux trois problématiques de cette thèse.

3.2 Une étude intégrée à plusieurs échelles

Cette étude intègre trois échelles spatiales.

– l'échelle des **dépôts callovo-oxfordiens de l'Est du bassin de Paris** (secteur compris entre les fossés de la Marne et de Gondrecourt);

Cette échelle d'étude concerne la caractérisation du contenu organique des échantillons prélevés dans l'Est du bassin de Paris afin de répondre aux problématiques **1** et **2**.

– l'échelle du **transect proximal-distal** dans le bassin de Paris ;

La comparaison des résultats acquis au niveau des puits de l'Est du bassin de Paris avec le puits A 901 situé en domaine plus proximal permettra de mieux cerner le rôle de la paléogéographie et notamment de la proximité des terres émergées sur l'évolution des faciès moléculaires.

– l'échelle de **l'Europe de l'Ouest**.

Au Callovo-Oxfordien, le bassin de Paris était localisé à la confluence de trois domaines géodynamiques (Arctique, Atlantique et Téthysien). L'étude des séries sédimentaires déposées dans ces domaines pourrait permettre de déconvoluer l'enregistrement sédimentaire du bassin de Paris et de mieux apprécier les influences respectives de ces trois domaines. Au cours de ce travail, les séries argileuses callovo-oxfordiennes du Yorkshire (Parson Drove, Angleterre, domaine arctique) et de l'Atlantique Sud (au large de la Floride, domaine atlantique) ont été étudiées pour répondre à cet objectif.

Cette étude intègre également deux échelles temporelles :

– l'échelle de la **séquence de dépôt** (3ème ordre) ;

Elle concerne les variations enregistrées au sein même des argilites.

– l'échelle des cycles de **transgressions/régressions majeures** (2ème ordre) ;

Elle concerne les variations enregistrées au passage des argilites callovo-oxfordiennes à leurs encaissants carbonatés.

3.3 Une démarche multidisciplinaire

La démarche adoptée est une **démarche multidisciplinaire**. Pour répondre aux différentes problématiques, il est nécessaire de coupler les résultats acquis par la géochimie organique avec d'autres données déjà connues. Par exemple, seul le couplage de nos données avec la biostratigraphie peut permettre une datation précise d'éventuels changements paléoenvironnementaux mis en évidence. De la même manière, seul le couplage avec la minéralogie peut permettre de mettre en évidence d'éventuels effets de matrice minérale sur la composition moléculaire. Les différents modèles stratigraphiques décrivant l'architecture des empilements de corps sédimentaires ainsi que l'évolution des faciès et des paléoenvironnements ont une importance capitale pour comprendre la logique régit la distribution de la matière organique au sein des séries sédimentaires.

De plus, la mise en évidence d'un changement important dans la composition des biomarqueurs de plantes a ouvert une nouvelle voie de recherche (la chimiotaxonomiostratigraphie botanique). Celle-ci a nécessité des interactions inattendues avec la paléobotanique et la paléoxylologie.

4 Le plan adopté

Chapitre I. La matière organique sédimentaire et les biomarqueurs moléculaires.

Ce chapitre a pour but de présenter :

– la nature, l'origine, l'évolution au cours des cycles géologiques, les techniques d'étude de la matière organique sédimentaire ;

– l'origine, les différentes familles et les différents types d'informations portés par les biomarqueurs moléculaires.

Chapitre II. Contextes géographique et géologique des séries sédimentaires étudiées.

Ce chapitre résume les connaissances actuelles sur la géologie des séries sédimentaires callovo-oxfordienne du bassin de Paris et plus généralement de l'Ouest de l'Europe. L'accent sera mis sur le contexte paléogéographique, paléoclimatologique, eustatique et tectonique de cette période très particulière qu'est le Callovo-Oxfordien en prenant soin de distinguer les faits admis par la communauté scientifique et ceux plus hypothétiques.

Les séries sédimentaires étudiées au cours de ce travail seront aussi décrites en résumant les principaux résultats et données acquis au cours d'études précédentes (lithologie, biostratigraphie, sédimentologie, diagraphies, stratigraphie séquentielle, minéralogie, géochimie, ...). Ces informations constituent le canevas géologique qui sera utilisé pour l'interprétation des données acquises au cours de ce travail de thèse.

Chapitre III. Protocole et méthodes analytiques.

Ce chapitre décrit la succession et le principe des différentes étapes du protocole analytique utilisé. Ce protocole permet d'obtenir la composition moléculaire de la fraction extractible de la matière organique à partir d'un échantillon de roche. Le mode opératoire et les appareillages sont également détaillés.

<u>Chapitre IV.</u> Le traçage des variabilités au sein des séries sédimentaires par la géochimie organique. Le cas des dépôts callovo-oxfordiens du Nord-Est du bassin de Paris.

Ce chapitre s'inscrit dans les problématiques **1** et **2**. Il décrit :

– la composition moléculaire des argilites callovo-oxfordiennes du Nord-Est du bassin de Paris ainsi que de leurs encaissants carbonatés ;

– la variabilité latérale et verticale de cette composition ;

– leur interprétation en termes de paléoenvironnements de dépôt, de conditions de préservation et de diagenèse ainsi que de leur évolution dans le temps et l'espace ;

– les différents facteurs et mécanismes qui sont responsables de ces variabilités.

Les résultats et interprétations présentés dans ce chapitre font l'objet d'un article soumis pour publication à *Applied Geochemistry*

<u>Chapitre V.</u> Evidences chimiotaxonomiostratigraphiques d'un changement climatique vers la fin de l'Oxfordien inférieur.

Ce chapitre s'inscrit dans la problématique **3**. Il s'intéresse plus particulièrement à la distribution des biomarqueurs de plantes vasculaires et à son évolution stratigraphique. Ce chapitre :

– présente une synthèse bibliographique des principaux travaux de paléochimiotaxonomie botanique ;

– décrit un changement de la distribution des biomarqueurs de plantes à la fin de l'Oxfordien inférieur;

– interprète ce changement en termes d'évolutions paléofloristique et paléoclimatique ;

– présente d'autres évidences d'un changement paléoclimatique à cette même période.

Les résultats et interprétations présentés dans ce chapitre font l'objet d'un article accepté pour publication à *Organic Geochemistry*

Chapitre VI. Détermination et étude du faciès moléculaire des séries sédimentaires du Yorkshire et du Proto-Atlantique. Implications paléoenvironnementales à l'échelle Ouest-européenne.

Ce chapitre s'inscrit dans la problématique **3**. Il présente les résultats des analyses effectuées sur des échantillons d'argilites callovo-oxfordiennes provenant des puits Parson Drove (Yorkshire; partie britannique du bassin de la Mer du Nord) et DSDP 534A (bassin de Blake-Bahamas; Proto-Atlantique).

Ce chapitre apporte des informations paléoenvironnementales nouvelles concernant l'Europe de l'Ouest au Callovien et à l'Oxfordien.

Chapitre VII. Utilisation de la pyrolyse en milieu confiné en paléochimiotaxonomie expérimentale. Développement analytique, calibration et résultats préliminaires.

Les résultats et interprétations présentées au chapitre V ont ouverts une voie de recherche inattendue. Ils montrent que l'utilisation chimiostratigraphique des biomarqueurs de plantes peut apporter des informations paléofloristiques et paléoclimatiques pertinentes. Malheureusement, les données paléochimiotaxonomiques indispensables à cette approche sont encore trop peu nombreuses. Ce chapitre présente la mise au point d'une méthode originale, basée sur la maturation artificielle de plantes actuelles par pyrolyse confinée, pour obtenir de nouvelles données paléochimiotaxonomiques.

Les résultats et interprétations présentés dans ce chapitre font l'objet d'un article soumis pour publication à *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Chapitre I

La matière organique sédimentaire et les biomarqueurs moléculaires.

Chapitre I. La matière organique sédimentaire et les biomarqueurs moléculaires

1 Origine, nature et évolution de la matière organique sédimentaire

La matière organique est un constituant habituel des sédiments et des roches sédimentaires même si elle n'est généralement présente qu'en faible proportion (<1% de la roche). L'étude de sa structure, de ses propriétés physiques (pétrographie organique) ou de sa composition chimique (géochimie organique) est susceptible d'apporter des informations pertinentes sur ses origines, l'environnement dans lequel elle s'est déposée et son évolution diagénétique.

1.1 Origine de la matière organique sédimentaire

La matière organique est synthétisée à partir du carbone minéral (CO_2) par les organismes autotrophes vivants aux interfaces limitant la géosphère, l'atmosphère et la biosphère. La production, les transferts entre les différents réservoirs et la minéralisation de la matière organique sont décrits par le cycle du carbone (Fig. I.1). La matière organique synthétisée par des processus abiotiques ne représente qu'une fraction négligeable de la matière organique sédimentaire.

Le cycle du carbone comprend deux sous-cycles (Fig. I.1).
– Un **sous-cycle biologique** à rotation rapide qui décrit successivement l'incorporation du carbone dans la biosphère (a) sous forme organique à partir de carbone minéral puis son recyclage sous forme organique via les chaînes trophiques (b) et enfin son retour dans un réservoir minéral (c). Deux processus biologiques permettent la transformation du carbone minéral en carbone organique: la **photosynthèse** et plus accessoirement la **chimiosynthèse**.

Les réactions chimiques intervenant au cours de la photosynthèse et la chimiosynthèse sont nombreuses et complexes. La photosynthèse peut être expliquée par la réaction décrivant la

formation d'un glucide (par exemple le glucose, $C_6H_{12}O_6$) à partir d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2).

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$

La quantité de matière organique produite de cette manière est appelée production (ou productivité) primaire.

– Un **sous-cycle sédimentaire** à rotation beaucoup plus lente et alimenté par des fuites infimes du cycle biologique. Ce cycle décrit successivement le transport, l'enfouissement puis la préservation d'une partie de la production primaire dans les bassins sédimentaires (d), son évolution au cours de la diagenèse puis du métamorphisme (e) et finalement sa minéralisation par des processus d'altération et de pédogenèse en surface (f).
Ce cycle met en évidence l'origine composite de la matière organique sédimentaire. Par exemple, la matière organique préservée dans un bassin sédimentaire marin est donc généralement un mélange de matière organique d'origine marine (autochtone) d'une part et d'origine continentale (allochtone) d'autre part.

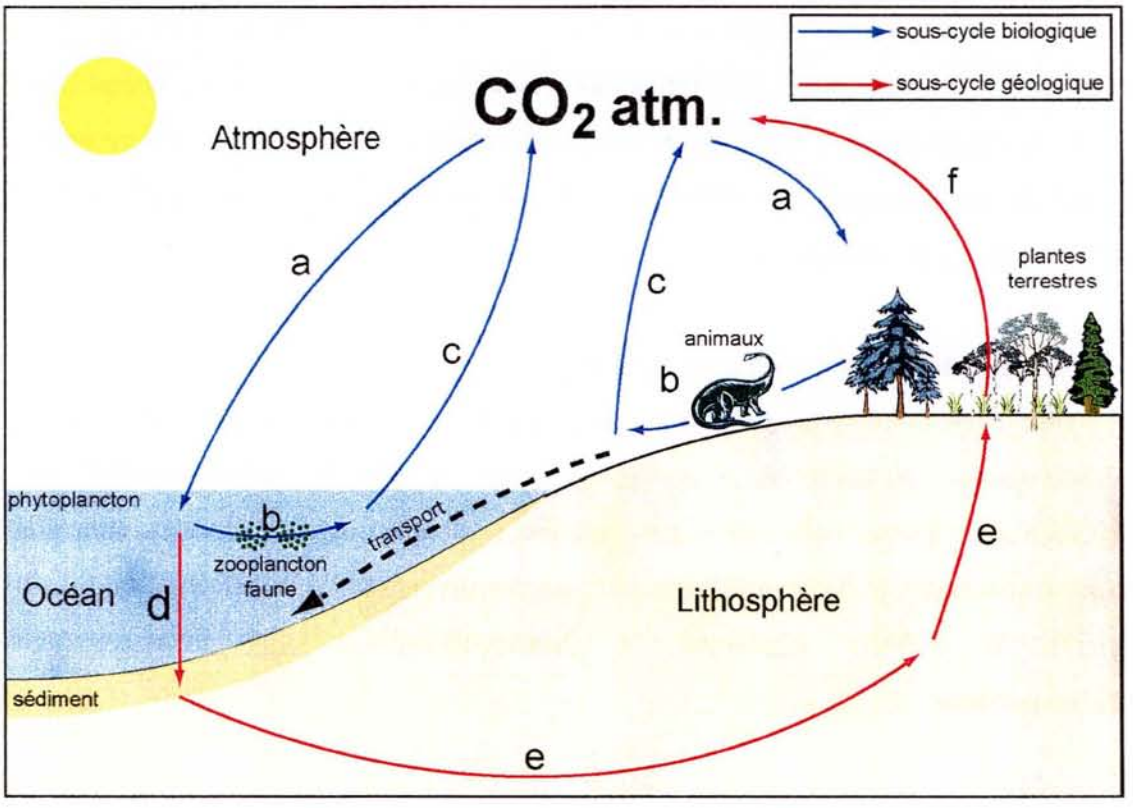


Figure I.1. Cycle du carbone avec ses deux sous-cycles, le sous-cycle biologique (représenté en bleu) à rotation rapide et le sous-cycle sédimentaire (représenté en rouge) à rotation lente.

1.2 Nature de la matière organique sédimentaire

1.2.1 Pétrographie de la matière organique sédimentaire

D'un point de vue pétrographique, la matière organique sédimentaire est constituée de fines particules amorphes et de particules à structure reconnaissable appelées macéraux. Les macéraux sont divisés en trois grands groupes (vitrinite, liptinite et inertinite) identifiables par leur couleur, leur structure, leur contour et leurs propriétés optiques (relief, réflectance, fluorescence...). La nature et la proportion des différents macéraux d'un sédiment ou d'une roche constituent le **microlithotype**. L'étude détaillée du microlithotype permet de déterminer l'origine ainsi que l'histoire pré-, syn- et post-sédimentaire de la matière organique (Tyson, 1995).

1.2.2 Chimie de la matière organique sédimentaire

Concernant sa composition chimique, la matière organique sédimentaire se compose de deux fractions distinctes.

– Le **kérogène** est la fraction insoluble dans les solvants organiques communément utilisés en géochimie organique (chloroforme, dichlorométhane...). Le kérogène est constitué de molécules hydrocarbonées intimement condensées, polymérisées et formant un réseau 3D complexe (Fig. I.2). Selon leur origine terrestre, marine et/ou lacustre, les kérogènes présentent des compositions chimiques très différentes. Trois types de kérogène ont été définis sur la base de leurs compositions élémentaires sans que les types intermédiaires ne soient exclus. Ils sont classiquement représentés dans le diagramme de Van Krevelen illustrant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (Fig. I.3). Un quatrième type de kérogène, appelé type IV ou *Black Carbon*, a plus récemment été défini et regroupe les débris noirs opaques n'ayant aucun potentiel pétrolier. Les kérogènes d'origines différentes se distinguent, outre leur composition élémentaire, par la nature et la proportion relative des structures carbonées (cycles aromatiques et naphténiques, groupements fonctionnels, *etc.*) qui les composent.

– La **fraction extractible ou lipidique** est la fraction soluble dans les solvants organiques. Elle est composée d'une très grande diversité de composés libres de bas poids moléculaire. Ces composés libres sont essentiellement des hydrocarbures saturés et aromatiques ainsi que des pétrorésines (porphyrines et autres composés fonctionnalisés). Ces composés sont

soit directement hérités des lipides originellement synthétisés par les êtres vivants soit générés par craquage du kérogène sous l'effet d'un stress thermique.

Ce travail s'intéresse particulièrement à la composition moléculaire de la fraction lipidique. Son étude permet de déterminer l'origine de la matière organique sédimentaire ainsi que les conditions dans lesquelles elle a été enfouie puis préservée.

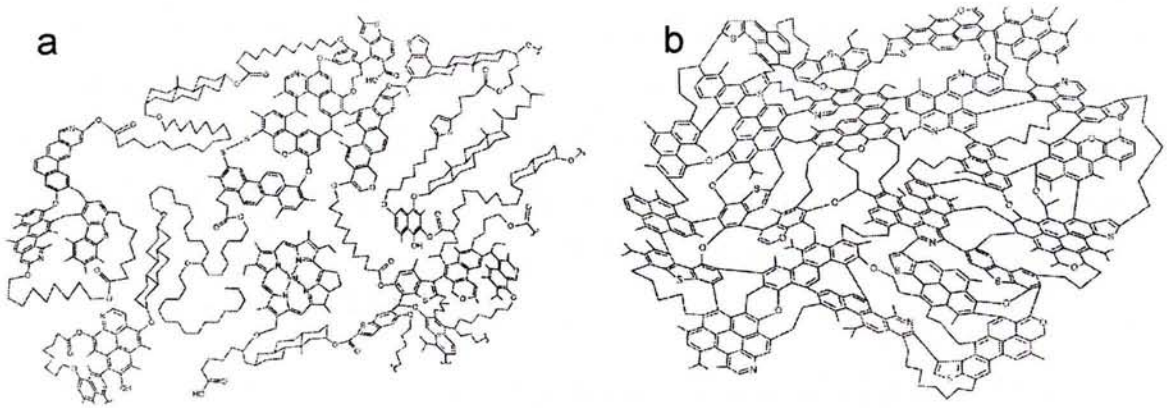


Figure I.2. (a) Modèle structural d'un kérogène de type II (origine marine) au début de la diagenèse et (b) à la fin de la catagenèse (d'après Béhar & Vandenbroucke, 1986). Le kérogène mature (b) se distingue du kérogène immature (a) par la disparition de structures biologiques reconnaissables (pigments, saccharides, *etc.*), la perte de groupements fonctionnels et une structure plus aromatique.

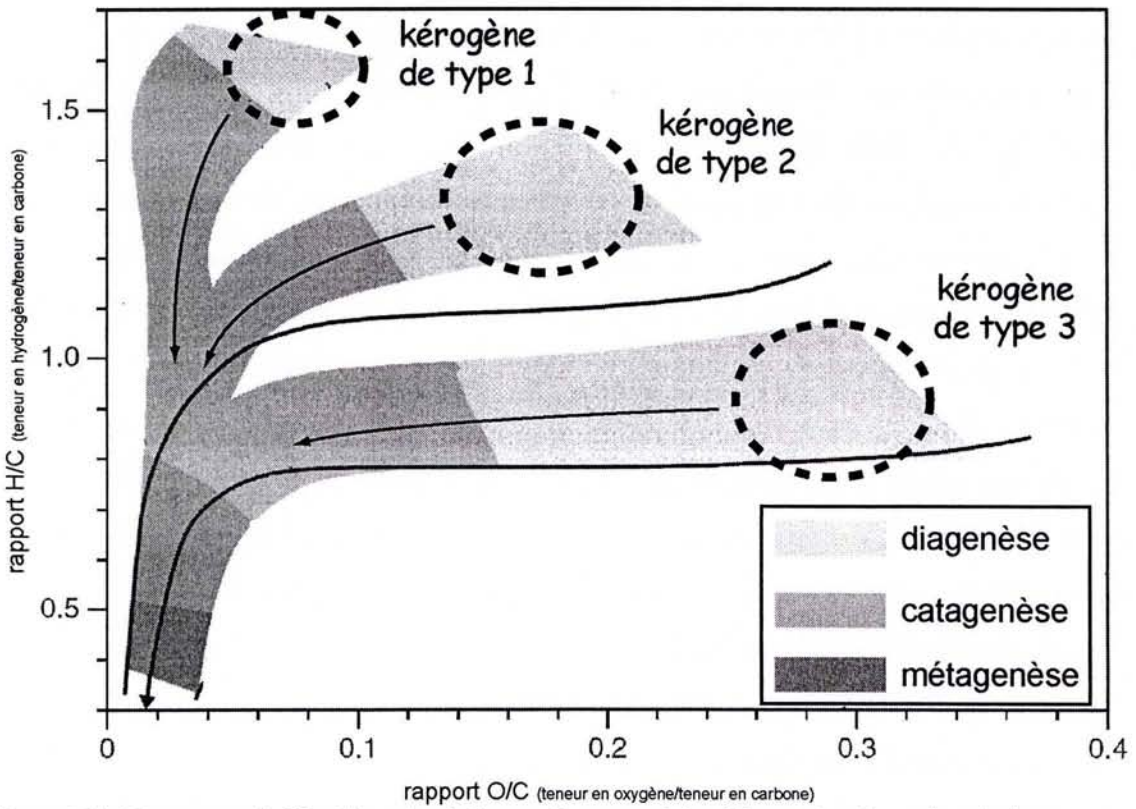


Figure I.3. Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène au début de la diagenèse et leurs évolutions chimiques jusqu'au stade de métagenèse (d'après Durand & Espitalié, 1973).

1.3 Evolution de la matière organique sédimentaire.

1.3.1 Etat initial, la composition moléculaire des organismes vivants

Bien qu'il existe un très grand nombre de molécules qui sont synthétisées par les êtres vivants, la plupart d'entre-elles appartiennent à un nombre limité de familles moléculaires. Les biomolécules appartenant à ces familles sont toutes construites selon le principe de la polymérisation de molécules unitaires. Ces molécules unitaires s'appellent les **monomères** par opposition aux molécules formées par leur polymérisation qui sont des **polymères**. Chaque famille de polymère est définie par une seule famille de monomères.
Ces principales familles sont ici succinctement évoquées et des descriptions plus détaillées sont consultables dans certains ouvrages de géochimie organique (*e.g.* Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005) et de biochimie (Weil, 2005).

1.3.1.1 Les glucides

Les **glucides** comme le glucose, l'amylose et la chitine ont pour formule brute $C_n(H_2O)_n$. Ils sont formés par la polymérisation de monosaccharides (Fig. I.4). Les monosaccharides, également appelés oses, sont des molécules comportant à la fois plusieurs fonctions alcool et une fonction aldéhyde ou cétonique. Dans la nature, il existe de très nombreux monosaccharides qui se distinguent suivant leur structure (cyclique, acyclique...), leur nombre d'atomes de carbone (4 à 7), la nature et la position de leurs groupements fonctionnels, leur conformation, *etc.*
Les glucides sont utilisés pour stocker l'énergie (glucose et autres sucres) et pour rigidifier les membranes cellulaires des plantes (cellulose, hémicellulose, pectine), des bactéries (muréine), des champignons, des arthropodes et des mollusques (chitine).

1.3.1.2 Les lignines, tannins et composés proches

La **lignine** est un polymère phénolique synthétisé exclusivement par les plantes vasculaires dans lesquelles elle est toujours associée à l'hémicellulose. Les trois monomères de base sont les unités *p*-hydroxyphényl, vanillyl et syringyl (Fig. I.4). Les unités vanillyls prédominent chez les gymnospermes alors que chez les angiospermes les unités vanillyl et syringyl sont présentes en proportions égales.

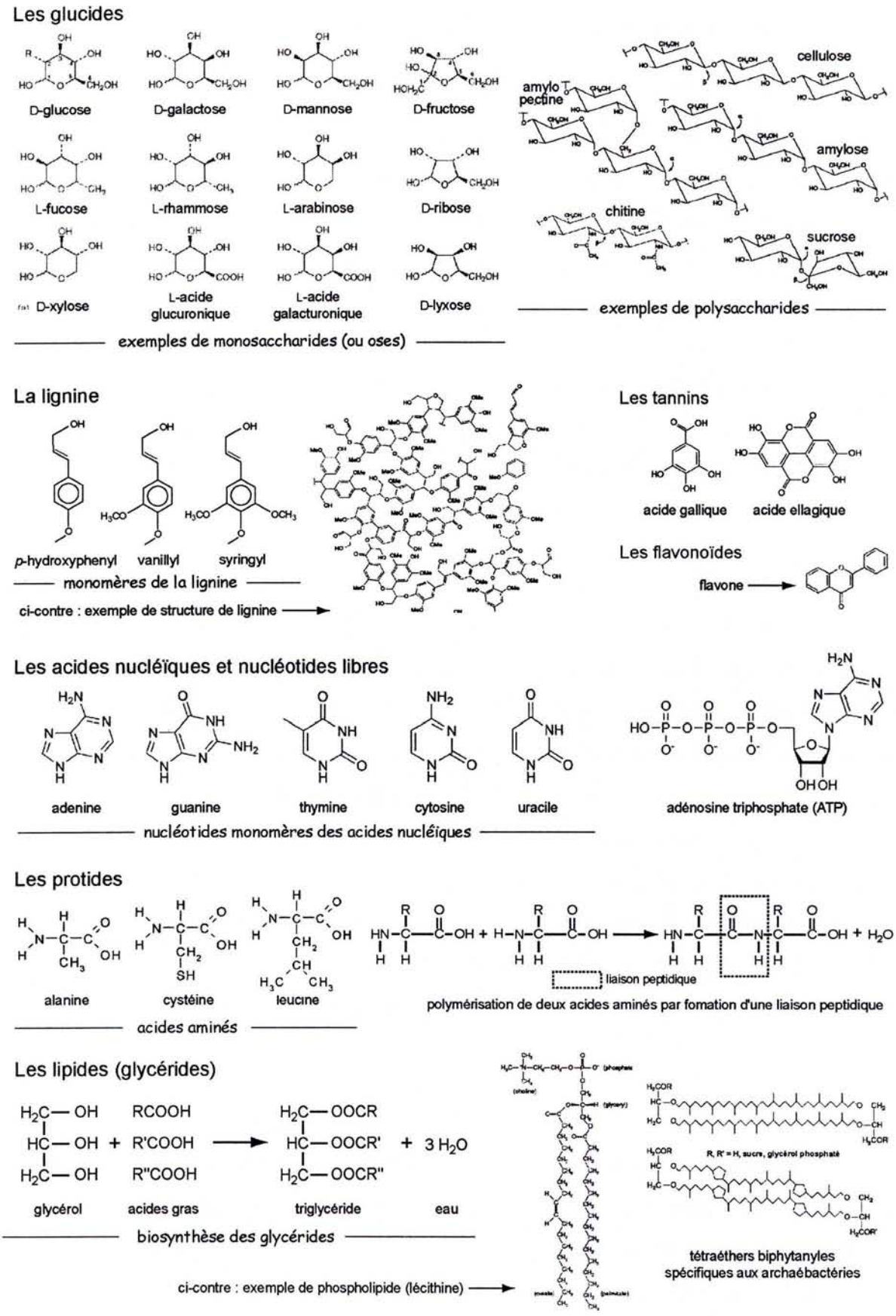


Figure I.4. Les principales familles de biomolécules. Exemples de biopolymères et de biomonomères.

Les **tannins** sont largement répandus chez les plantes mais sont en quantité moindre que la lignine. Les unités de base sont des polyhydroxyacides aromatiques tels que les acides gallique et ellagique.

Les **flavonoïdes** sont des pigments polyaromatiques synthétisés par les plantes vasculaires. Les **anthraquinones** sont d'autres pigments polyaromatiques plus généralement répandus chez les champignons, lichens, insectes et plantes vasculaires

1.3.1.3 Les acides nucléiques et les nucléotides libres

Les acides nucléiques sont des polymères de nucléotides condensés de manière linéaire. Leur structure est complexe et se présente sous la forme d'une double hélice (structure hélicoïdale). Chaque nucléotide est constitué d'un groupement phosphaté, d'un monosaccharide à 5 atomes de carbone (pentose) et d'une base azotée (Fig. I.4). Seulement 5 nucléotides entrent dans la composition des acides nucléiques (thymine, uracile, adénine, cytosine et guanine). Les acides nucléiques sont les acides désoxyribonucléiques (ADN) et les acides ribonucléiques (ARN) qui portent le bagage génétique de chaque être vivant et servent de support pour la synthèse des protéines.

Certains nucléotides autres que ceux rentrant dans la composition des acides nucléiques sont présents dans le vivant sous une forme non polymérisée comme les adénosines di- et tri-phosphate. Ces nucléotides libres jouent un rôle majeur dans le stockage et la distribution de l'énergie au sein des cellules vivantes. Les acides nucléiques et les adénosines sont présents chez tous les êtres vivants.

1.3.1.4 Les protides

Les protides sont formés par la polymérisation d'acides aminés (ou amino-acides; Fig. I.4). Ils contiennent la majeure partie de l'azote des êtres vivants et constituent plus de 50% de la biomasse animale sèche. Les acides aminés sont des molécules portant une fonction acide et une fonction amine primaire. Il n'existe qu'une vingtaine d'acides aminés dans le vivant. Les protéines sont des protides contenant un grand nombre d'acides aminés (>8000). Le très grand nombre de combinaisons possibles de ces acides aminés fait que les protéines ont une diversité infinie. Cette diversité est telle que certaines protéines sont spécifiques à chaque individu, comme par exemple les antigènes du système immunitaire.

Alors que les plantes synthétisent les celluloses et les lignines comme tissus de soutien, les animaux utilisent certaines protéines (collagène, kératine). Les protéines peuvent également être des enzymes, des hormones (insuline), des molécules du système immunitaire et des unités de stockage ou de transport (hémoglobine, cytochromes).

1.3.1.5 Les lipides

Les lipides sont des substances naturelles très diverses qui sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques. Ils sont souvent combinés avec des glucides (glycolipides) ou des protéines (lipoprotéines). Les principales familles de lipides sont les glycérides, les cires et les terpénoïdes.

1.3.1.5.1 Les glycérides

Ce sont des esters de glycérol et il en existe trois types (mono-, di- ou triglycéride) suivant le nombre de groupes hydroxyle qui réagissent avec un acide carboxylique en formant une liaison ester (Fig. I.4). Les glycérides les plus importants sont les graisses, les huiles et les phospholipides.

1.3.1.5.1.1 Les graisses et les huiles

Ces composés sont des triglycérides dont les acides carboxyliques sont des acides gras[1]. Chez les animaux, les acides gras sont essentiellement saturés et les triglycérides correspondants sont souvent solides (graisses) alors que chez les plantes les acides gras sont surtout insaturés et les triglycérides souvent liquides (huiles).
Les graisses et les huiles sont utilisées pour stocker l'énergie.

1.3.1.5.1.2 Les phospholipides et les composés proches

Les phospholipides sont des triglycérides qui contiennent un groupe phosphaté souvent lié à une base azotée et deux acides gras. L'extrémité correspondant aux deux acides gras est hydrophobe alors que l'extrémité correspondant au groupe phosphaté est hydrophile. Les phospholipides sont des constituants principaux des parois cellulaires des

[1] Les acides gras sont des acides carboxyliques linéaires contenant entre 12 et 36 atomes de carbone.

organismes vivants. Ils sont disposés en double couche avec les extrémités hydrophobes dirigées vers l'intérieur et les extrémités hydrophiles vers l'extérieur.

Les glycolipides ont une structure proche de celle des phospholipides. Le groupe phosphaté y est remplacé par un sucre. Ce sont des constituants des membranes cellulaires ainsi que des chloroplastes de plantes, algues et de certaines bactéries.

Les lipides éthers sont des glycérides associés à des *n*-alcools reliés via des liaisons éther ou ester. Les membranes des archaebactéries diffèrent de celles des autres organismes du fait qu'elles ne sont constituées de lipides éthers ne contenant que des chaînes phytanyles (Fig. I.4).

1.3.1.5.1.3 Les cires et composés proches

Les cires sont des mélanges de plusieurs composés dont les principaux sont des esters d'acide et d'alcool gras ainsi que des *n*-alcanes. Les acides et alcools gras comprennent généralement 24 à 28 atomes de carbone et sont caractérisés par une forte parité[2]. Les *n*-alcanes comprennent 23 à 35 atomes de carbone et caractérisés par une forte imparité (C_{27}, C_{29} et C_{31} prédominants).

Les cutines et subérines sont formées par des hydroxy-acides gras polymérisés, entrecroisés, possédant entre 16 et 26 atomes de carbone à forte parité (C_{16} et C_{18} prédominants). Les cuticules de plantes peuvent aussi contenir de plus petites quantités de polymères aliphatiques (cutane et subérane). Le matériau résistant équivalent chez les algues est l'algéanane.

Ces composés sont essentiellement synthétisés comme agent protecteur par les plantes et les champignons.

1.3.1.5.2 Les isoprénoïdes ou terpénoïdes

Les **isoprénoïdes** ou **terpénoïdes** sont des polymères formés par la condensation d'unités C_5-isoprène (c'est la "règle de l'isoprène"). Ils présentent une très grande diversité structurale et peuvent porter de nombreux et divers groupements fonctionnels. Leur classification est basée sur le nombre d'unités isoprène condensées. Dans le vivant, la plupart des terpénoïdes sont fonctionnalisés et cycliques (Fig. I.5). Tous les terpénoïdes

[2] La parité est la prédominance des composés ayant un nombre d'atomes de carbone pair sur les composés ayant un nombre d'atomes de carbone impair. L'imparité est le phénomène inverse.

n'ont pas obligatoirement un nombre d'atomes de carbone qui soit un multiple de 5 car au cours de la biosynthèse, la structure carbonée de base peut être légèrement modifiée.

1.3.1.5.2.1 Les monoterpénoïdes (C_{10})

Les monoterpénoïdes sont formés par la condensation de deux bases isoprène. Ils sont particulièrement abondants dans les algues et les plantes vasculaires dont ils sont les composés majeurs des huiles essentielles. Du fait de leur forte volatilité, ils sont utilisés comme composés odorants (limonène, pinène, menthol...) ou repoussants (esters d'acide chrysanthemique) chez les plantes ou bien comme phéromones chez les insectes.

1.3.1.5.2.2 Les sesquiterpénoïdes (C_{15})

Les sesquiterpénoïdes sont formés par la condensation de trois bases isoprène. Les sesquiterpénoïdes sont généralement mono- ou bi-cycliques. 30 classes structurales sont répandues dans la nature et 70 autres sont plus rares, ce qui fait d'eux la famille de terpénoïde la plus diversifiée (Devon & Scott, 1972). De manière générale, les sesquiterpénoïdes sont des constituants majeurs d'huiles essentielles végétales, comme celles des conifères. Les algues et les hépatiques (Bryophytes) synthétisent également des sesquiterpénoïdes (Martin & Darias, 1978, Elias et al., 1997; Baas et al., 2000; Asakawa, 2001, 2004). Quelques Ptéridophytes et Angiospermes ont également la capacité de synthétiser certains sesquiterpénoïdes (Otto & Wilde, 2001).

1.3.1.5.2.3 Les diterpénoïdes (C_{20})

Les diterpénoïdes sont formés par la condensation de quatre bases isoprène. Le phytol est le diterpénoïde acyclique le plus répandu dans la nature car il est présent chez toutes les plantes chlorophylliennes. Les diterpénoïdes sont généralement bi-, tri- ou tétracycliques et sont répartis en 20 classes structurales (Devon & Scott, 1972). Les diterpénoïdes cycliques sont très fréquents dans les plantes terrestres. Ils sont notamment abondants dans les tissus des gymnospermes et plus particulièrement des conifères. Les différentes familles de conifères ont pour particularité de synthétiser chacune leur propre combinaison de diterpénoïdes (Otto & Wilde, 2001).

1.3.1.5.2.4 Les sesterterpénoïdes (C_{25})

Les sesquiterpénoïdes sont formés par la condensation de cinq bases isoprène et sont très peu représentés dans le vivant. Ils sont souvent acycliques, polyinsaturés et substitués par des chaînes alkyl.

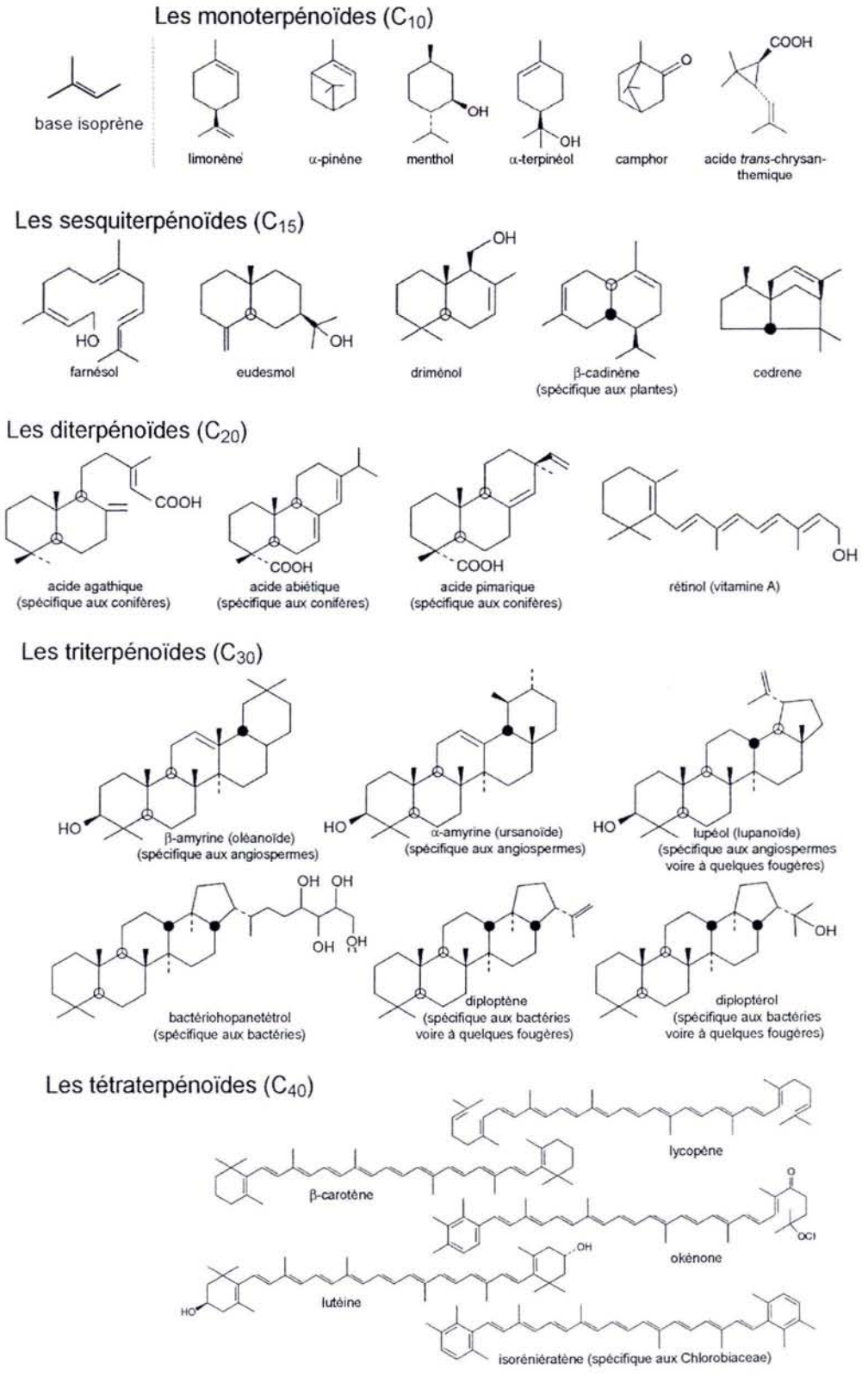


Figure I.5. Quelques exemples de bioterpénoïdes.

1.3.1.5.2.5 Les triterpénoïdes (C_{30})

Les triterpénoïdes sont formés par la condensation de six bases isoprène. La grande majorité des triterpénoïdes sont tétra- ou pentacycliques et le dernier cycle peut contenir 5 ou 6 atomes de carbone. Les autres cycles contiennent toujours 6 atomes de carbone. La classe de triterpénoïdes la plus représentée est celle des hopanoïdes. Dans la biosphère, ces hopanoïdes sont des bactériohopanepolyols ou d'autres structures de type hopane portant diverses fonctions organiques (amine, éther...) et sont synthétisés par les procaryotes comme rigidifiant des parois cellulaires (Ourisson et al., 1979). Les bactéries synthétisent également du diploptène ou du diploptérol qui peuvent aussi être synthétisés dans une moindre mesure par des plantes, notamment les fougères. Les autres triterpénoïdes (oléanoïdes, ursanoïdes, lupanoïdes...) sont synthétisés par les plantes vasculaires et plus particulièrement par les angiospermes.

1.3.1.5.2.6 Les tétraterpénoïdes (C_{40})

Les tétraterpénoïdes sont formés par la condensation de huit bases isoprène et les plus importants sont les pigments de type caroténoïde. Ces derniers sont très diversifiés et largement répandus dans le vivant. Certains sont des hydrocarbures (carotènes) et d'autres sont oxygénés (xanthophylles) mais tous sont insaturés. Ces insaturations leur permettent d'absorber la lumière dans des longueurs d'onde bien précises ce qui leur confère une coloration jaune-rouge et le pouvoir de capter l'énergie solaire. Beaucoup de caroténoïdes sont spécifiques à certains taxons. Par exemple, la fucoxanthine est propre aux diatomées (algues unicelullaires à test siliceux) et la péridinine n'a été retrouvée que dans des dinoflagellés (algues unicellulaires).

1.3.1.5.2.7 Les polyterpénoïdes ($>C_{40}$)

Les polyterpénoïdes sont formés par la condensation d'un très grand nombre de bases isoprène (entre 9 et plusieurs milliers). Ils ne sont synthétisés que par un nombre restreint de plantes vasculaires qui les utilisent pour protéger et colmater leurs blessures. Le plus connu est le caoutchouc qui est un polymère linéaire d'unités isoprène. Bien souvent, ce sont des motifs sesquiterpéniques ou diterpéniques qui se polymérisent comme dans la résine dammar des *Dipterocarpaceae* (polycadinène) et la résine de certains conifères et angiospermes (polylabdatriène).

1.3.1.5.3 Les stéroïdes

Les **stéroïdes** sont parfois classés parmi les triterpénoïdes car ils sont synthétisés par la cyclisation du squalène et parfois comme famille de composés à part car ils ne suivent pas tout à fait la règle de l'isoprène. Les stéroïdes sont synthétisés en très grande majorité par les eucaryotes qui les utilisent essentiellement comme rigidifiant des parois cellulaires. Il existe plusieurs structures de base dans le vivant qui possédent pour la plupart entre 27 et 30 atomes de carbone (Fig. I.6). Chacune de ces structures est spécifique à un nombre plus ou moins large de taxons. Les cholestérols (C_{27}-stérols) sont présents chez les animaux et les algues rouges (*Rhodophyceae*). Les ergostérols (C_{28}-stérols) sont fréquents dans les champignons, diatomées et dans plusieurs familles de microalgues. Les stigmastérols (C_{29}-stérols) sont typiquement présentes dans les plantes terrestres. Cette tendance générale de la distribution des stéroïdes est cependant à utiliser avec précaution car plusieurs espèces d'un même taxon peuvent contenir des mélanges en différentes proportions de ces trois classes de stérols (Volkman, 1986, 2003, 2005).
Les 24-*n*-propylcholestérol et 24-*iso*-propylcholestérol (C_{30}-stérols) sont beaucoup plus spécifiques car ils ne sont respectivement synthétisés que par quelques classes d'algues marines et les démosponges (spongiaires siliceux). Les C_{28}, C_{29} et C_{30} 4-méthylstérols ainsi que le dinostérol (4α,23,24-triméthylcholestérol) sont typiques des dinoflagellés (Withers, 1983; Robinson et al., 1984; Volkman, 2003).

1.3.1.5.4 Les pigments tétrapyrroles

Ces composés contiennent quatre unités pyrrole reliées entre elles par des ponts =CH–. Ils se présentent soit sous la forme d'une chaîne soit sous la forme d'un cycle. Tous ces composés ont un rôle dans la photosynthèse et sont par conséquent caractéristiques des organismes photosynthétiques. Les **chlorophylles** sont des tétrapyrroles associés à une chaîne de type phytyl, géranylgéranyl ou farnesyl ainsi qu'à un atome de magnésium. Il existe plusieurs types de chlorophylles suivant la nature de la chaîne latérale et les différents substituants localisés sur le cycle tétrapyrrole. Les bactéries photosynthétiques produisent à la fois la bactériochlorophylle-*a* et -*b* alors que les plantes et les cyanobactéries ne synthétisent que de très faibles proportions de bactériochlorophylle-*b*. Les bactéries photosynthétiques *Chlorobium* sont les seules à synthétiser la bactériochlorophylle-*e*. Les hèmes sont des tétrapyrroles associés à un atome de fer et sont synthétisés par les animaux qui les utilisent comme transporteur d'oxygène.

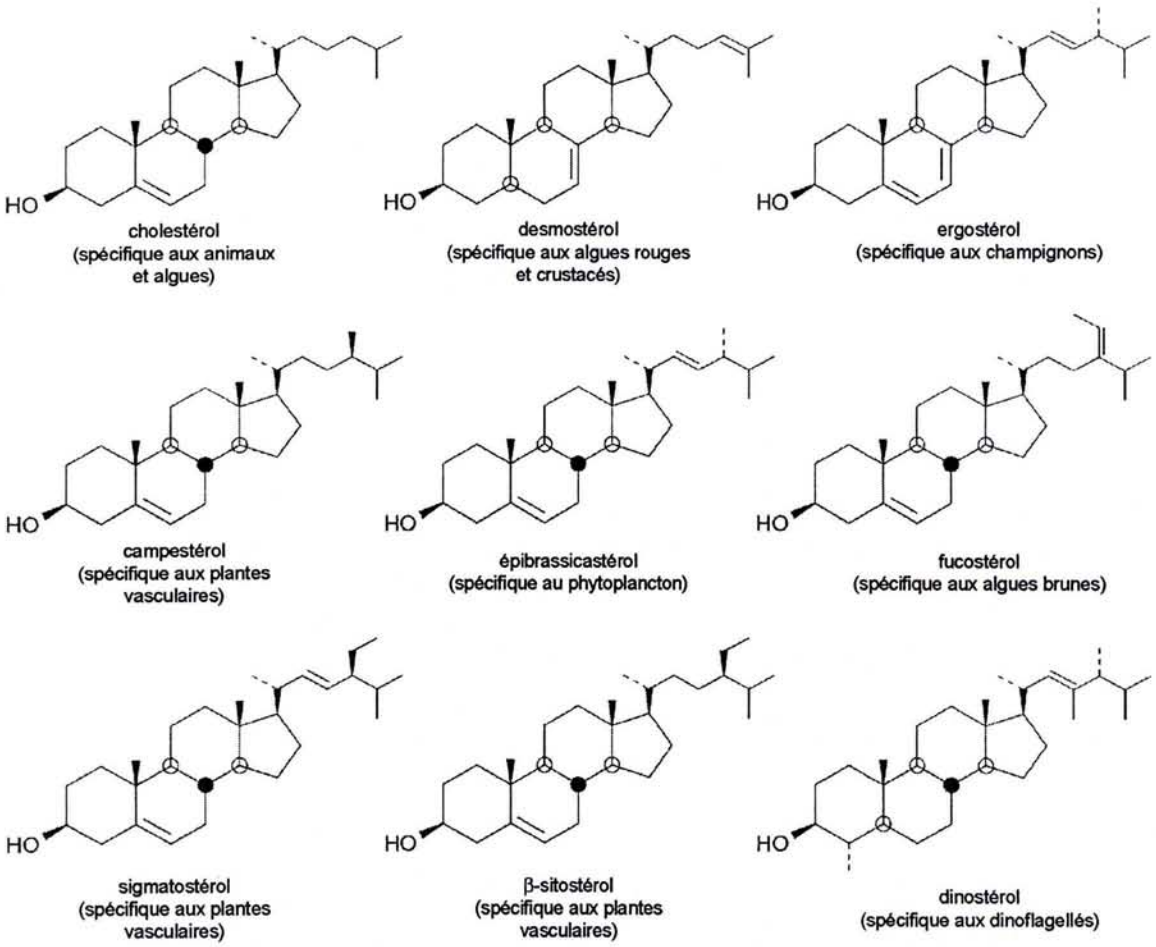


Figure I.6. Quelques exemples de stérols synthétisés par différents taxons d'eucaryotes.

Cette description succincte de la composition chimique des êtres vivants met en évidence certaines différences dans la composition chimique des différents groupes biologiques (ou taxons). En général, ces différences sont fondamentales entre les groupes phylogéniquement éloignés et sont plus discrètes entre les groupes phylogéniquement proches. Certains composés, ou association de composés, sont donc spécifiques de certains taxons.

Par exemple, la cellulose et la lignine sont typiques des plantes vasculaires. L'abondance des hopanoïdes couplée avec l'absence de stéroïdes est typique des bactéries. La science qui a pour but d'établir de cette manière les relations entre la composition chimique des êtres vivants et leur classification systématique s'appelle la **chimiotaxonomie**[3].

[3] Taxonomie : science qui a pour objet la classification des êtres vivants, leur identification et leur nomenclature. Elle permet de classer les organismes en groupes d'affinité ou taxons.

1.3.2 La minéralisation au cours du transport

Après la mort des organismes vivants, les composés organiques qui les constituaient sont exportés vers les bassins sédimentaires où ils sont enfouis dans les sédiments (Fig. I.1). Au cours de ce transport, la majeure partie de la matière organique est minéralisée par oxydation ou biodégradation comme le décrit le sous-cycle biologique du cycle du carbone (c). Seule une faible proportion de la matière organique est exportée jusque dans les sédiments (d). La matière organique commence également à se dégrader, à subir des transformations induites par des stress physiques (déstructuration mécanique), chimiques (oxydation, photolyse, réduction…) et biologiques (biodégradation). Pour la matière organique d'origine terrestre, ces transformations interviennent dès les processus d'altération, d'érosion et de pédogenèse puis se poursuivent au cours du transport jusque dans le bassin sédimentaire alors que pour la matière organique d'origine aquatique, elles n'interviennent que pendant le transport dans la colonne d'eau. Ces transformations sont les prémices des transformations qui s'effectueront essentiellement plus tard au cours de la diagenèse.

Durant les stades qui suivent l'incorporation de la matière organique dans le sédiment, l'évolution chimique et physique de la matière organique sédimentaire est essentiellement contrôlée par la dégradation bactérienne puis par la température. Trois stades principaux sont distingués en fonction de l'intensité du stress thermique subi par la matière organique (Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1995). Ces trois stades sont :

– la diagenèse ;
– la catagenèse ;
– la métagenèse.

1.3.3 La diagenèse

La **diagenèse** correspond au stade au cours duquel les transformations de la matière organique se produisent à basse température. Immédiatement après le dépôt, le sédiment est constitué d'eau, de minéraux, de matière organique et d'organismes vivants (bactéries, organismes fouisseurs). Un tel mélange est particulièrement instable et diverses transformations interviennent.

La diagenèse précoce se caractérise par une intense activité bactérienne. Les bactéries présentes dans le sédiment sont le principal agent de la dégradation de la matière

organique. Elles sont généralement abondantes, elles assimilent la matière organique plus rapidement que les autres organismes et elles sont capables de dégrader des molécules résistantes via des réactions enzymatiques. L'oxydation et l'hydrolyse jouent également un rôle non négligeable dans la dégradation de la matière organique sédimentaire. L'activité biologique a pour conséquence la dépolymérisation des **biopolymères** en **biomonomères** et la minéralisation d'une partie plus ou moins importante de la matière organique (Fig. I.7). Les vitesses de dépolymérisation et de minéralisation sont très différentes entre les différentes familles de biopolymères. Les acides nucléïques sont les premiers à être détruits puis ce sont les protéïnes et ensuite les glucides. Les matériaux résistants comme la lignine, l'algéanane et le cutane ne sont que peu altérés (Tegelaar et al., 1989). Les lipides et surtout les terpénoïdes sont également relativement bien préservés. Ces composés sont ainsi progressivement concentrés dans le sédiment au cours de la diagenèse.

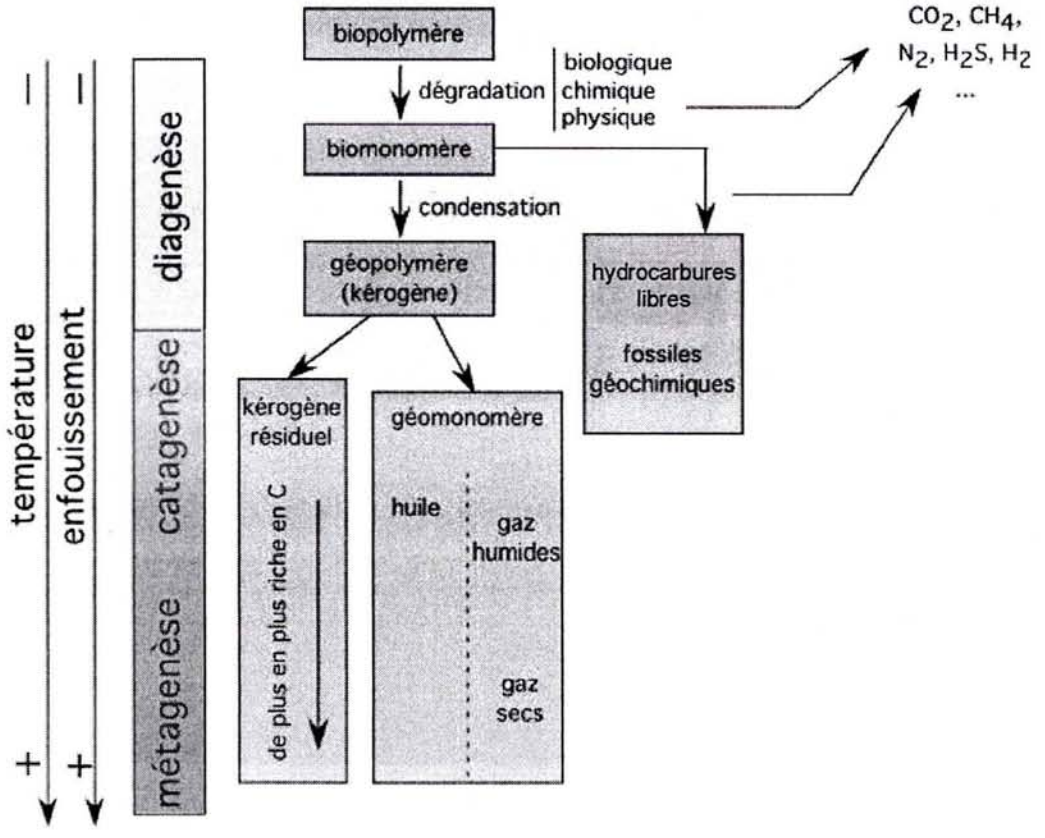


Figure I.7. Evolution chimique de la matière organique expliquant la formation du kérogène et des hydrocarbures libres (modifié d'après Tissot & Welte, 1984). Les hydrocarbures libres contiennent les fossiles géochimiques ou biomarqueurs qui font l'objet de cette étude.

Au fur et à mesure de l'enfouissement, les paramètres bio-, physico-, chimiques sont progressivement modifiés (compaction, diminution de la teneur en eau et de l'activité bactérienne, évolution chimique et minéralogique de la matrice minérale, *etc.*). La majeure partie des biomonomères ayant échappé à la minéralisation se recombinent pour former des **géopolymères** complexes. Cette repolymérisation s'appelle la **néogenèse**. Les géopolymères consistent en des structures polycondensées et très fonctionnalisées maintenues par des liaisons hétéroatomiques et carbone-carbone (Huc, 1980).
Les lipides ne subissent en général pas ou peu cette géopolymérisation et restent à l'état libre, excepté ceux qui comportent un grand nombre de groupes fonctionnels. Ils constituent ainsi une proportion importante de la fraction extractible ou lipidique.

Au cours de la diagenèse tardive, le géopolymère et la fraction lipidique perdent progressivement leurs groupements fonctionnels (alcools, acides, cétones…). Ces réactions aboutissent à la formation d'eau, de dioxyde de carbone, d'ammonium et d'hydrocarbures de bas poids moléculaire (Fig. I.7). Le géopolymère devient alors le kérogène. En plus de la défonctionnalisation, la fraction lipidique subit beaucoup d'autres transformations (déméthylation, aromatisation, saturation, réarrangement, isomérisation…). La nature de ces transformations dépend directement des conditions physico-chimiques de la diagenèse (oxygénation du milieu interstitiel, pH, Eh, nature de la matrice minérale et des fluides interstitiels).

La quantité et la qualité de la matière organique préservée dans les sédiments dépendent de plusieurs facteurs :
– **l'importance de la production primaire**. Plus la production primaire est importante et plus la quantité de matière organique préservée est également importante ;
– la **teneur en oxygène** de la colonne d'eau et du milieu interstitiel. Une faible teneur en oxygène réduit l'oxydation de la matière organique et favorise ainsi sa préservation. Les milieux anoxiques sont propices à la formation de dépôts riches en matière organique qui peuvent devenir des roches-mères ;
– la **granulométrie du sédiment**. Plus le sédiment est fin et plus la matière organique est préservée en quantité;
– le **taux de sédimentation**. Plus le taux de sédimentation est important et plus la matière organique est soustraite rapidement des agents dégradants.

1.3.4 La catagenèse

La **catagenèse** correspond au stade au cours duquel les transformations physico-chimiques se produisent. Sous l'effet de la pression et de la température, la matière organique devient instable. Certaines liaisons carbone-carbone du kérogène et de la fraction lipidique sont alors rompues. Au cours de ce craquage thermique, le kérogène génère des composés de bas poids moléculaire qui sont enrichis en hydrogène et en hétéroatomes par rapport au kérogène. En conséquence, le kérogène s'enrichit progressivement en carbone au cours du craquage thermique (Fig. I.3 et I.7).

Les composés lipidiques libres et les produits issus du craquage peuvent craquer à leur tour. Il en résulte une accumulation de composés de bas poids moléculaire qui forment le pétrole. La fenêtre à huile est l'étape au cours de laquelle un maximum de pétrole est généré (Fig. I.8.). Si la température augmente toujours, l'huile craque à son tour pour générer des composés de plus en plus légers qui sont les gaz humides. La fenêtre à gaz est l'étape au cours de laquelle un maximum de gaz naturel est généré (Fig. I.8).

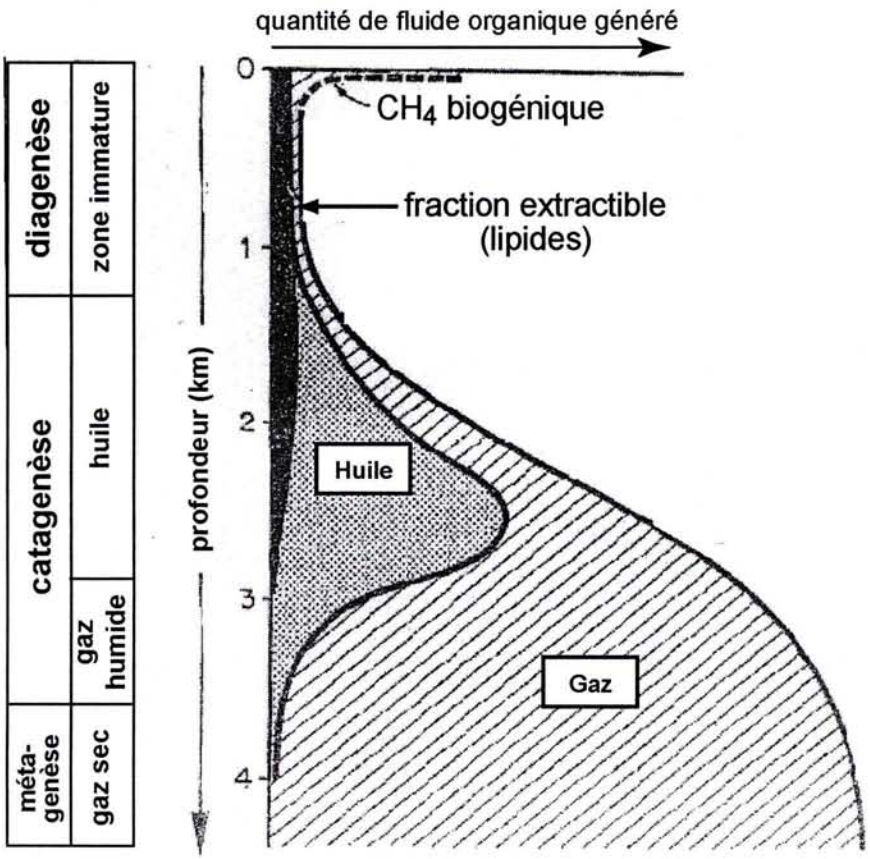


Figure I.8. Schéma illustrant l'évolution de la proportion d'hydrocarbures libres générés au cours de la diagenèse, de la catagenèse et de la métagenèse (d'après Tissot & Welte, 1984).

1.3.5 La métagenèse

La **métagenèse** correspond au stade au cours duquel les transformations se produisent sous l'effet du métamorphisme. Le craquage du kérogène résiduel et surtout du pétrole et du gaz naturel aboutit à la formation de gaz secs (alcanes ayant 1 à 4 atomes de carbone; Fig. I.3).

Dans ce processus, le kérogène résiduel continue de s'appauvrir en hydrogène et sa composition tend progressivement vers celle du graphite. De la même manière, la composition des produits issus du craquage tend vers celle du méthane (Fig. I.3).

2 L'approche moléculaire

2.1 Définition et notion de biomarqueur moléculaire

Un **biomarqueur moléculaire** est un composé moléculaire organique dont la présence dans une substance ou un quelconque matériel prouve son origine biologique. Plus précisément, il s'agit donc d'un composé dont la structure et la composition chimique sont identiques ou très similaires à celles de l'une des familles de biomolécules décrites dans ce chapitre.

Par exemple, la présence d'ADN dans une substance organique prouve sans ambigüité son origine biologique car il est inconcevable que l'ADN soit synthétisé de manière abiotique. L'ADN est donc bien un biomarqueur. A l'opposé, les *n*-alcanes peuvent être synthétisés aussi bien par voie biotique que par voie abiotique et ne sont par conséquent pas des biomarqueurs. Bien sûr, les biomarqueurs rapidement détruits au cours de la diagenèse, comme l'ADN, n'ont aucun intérêt géologique et ceux utilisés en géochimie organique dérivent de composés relativement stables qui sont préservés dans les sédiments et les roches sédimentaires sans modification majeure de leur structure carbonée.

L'intérêt des biomarqueurs en géologie n'est bien évidemment pas de déterminer si la matière organique sédimentaire est d'origine biologique ou non mais de déterminer les organismes sources ainsi que l'histoire sédimentaire et diagénétique. En effet, les biomarqueurs sont de véritables fossiles moléculaires qui, au même titre que les fossiles conventionnels étudiés en paléontologie, sont susceptibles d'apporter des informations d'ordre sédimentologique (paléoenvironnement de dépôt, paléoécologie, paléobiodiversité, paléoclimatologie, *etc.*) et d'ordre diagénétique (Eh et pH du milieu interstitiel, thermicité, *etc.*).

Les biomarqueurs utilisés en géochimie organique sont en grande majorité des terpénoïdes (y compris les stéroïdes) car :

– ils sont relativement bien préservés au cours de la diagenèse du fait des liaisons covalentes C-C qui maintiennent solidement les monomères de type isoprène. Les monomères des autres familles de biomolécules sont reliés par des liaisons moins énergétiques et/ou moins stables (liaisons peptidiques, hydrogènes, ester, *etc.*) ;

– ils ne sont pas, ou peu, incorporés dans le kérogène au cours de la diagenèse sauf s'ils portent beaucoup de fonctions hétéroatomiques.

2.2 Informations portées par les biomarqueurs moléculaires

L'interprétation des biomarqueurs moléculaires est basée sur les deux principes suivants :

1) chaque biomarqueur a la même origine (ou les mêmes origines) que les biomolécules dont la structure est identique ou très proche. Par exemple, Triebs (1936) découvrit des composés organiques possédant une structure de type tétrapyrrole dans des argilites et des pétroles. En se basant sur le fait que cette structure soit très proche de celle des pigments chlorophylliens, Treibs proposa que ces pétroporphyrines dérivaient de la diagenèse de chlorophylles synthétisées par d'anciens organismes photosynthétiques. Cet exemple illustre très bien la notion de biomarqueur en géochimie organique et fut la première évidence de l'origine biologique du pétrole. Les similitudes structurales et les relations génétiques qui en découlent entre de nombreux biomarqueurs et certaines biomolécules ont depuis été maintes fois discutées (*e.g.* Eglinton & Calvin, 1967; Blumer, 1973; Whitehead, 1973). Les travaux précurseurs ont essentiellement porté sur les sédiments récents au sein desquels furent identifiés des stéroïdes, des triterpénoïdes et des caroténoïdes qui sont incontestablement d'origine biologique (*e.g.* Smith, 1952; Meinschein, 1959, 1961). Il fut également montré que les biomarqueurs pouvaient être présents dans des formations sédimentaires d'âge protérozoïque (Eglinton et al., 1964).

La pertinence des informations apportées par un biomarqueur moléculaire sur l'origine de la matière organique sédimentaire dépend:

– de sa **spécificité taxonomique**. Un biomarqueur est spécifique lorsque le nombre de ses sources potentielles est réduit. Plus un biomarqueur est spécifique et plus il est pertinent en tant qu'indicateur de source. L'utilisation de ce biomarqueur est d'autant plus intéressante lorsque les organismes sources sont caractéristiques de conditions de dépôt ou de diagenèse bien précises.

– de son **potentiel de préservation**. En effet, les transformations chimiques subies par les précurseurs biologiques des biomarqueurs se traduisent généralement par une perte de l'information taxonomique initiale. C'est pourquoi, plus un biomarqueur est résistant vis-à-vis de ces transformations et plus il est susceptible d'être porteur d'informations pertinentes (Eganhouse, 1997).

L'étude des biomarqueurs moléculaires permet donc théoriquement de déterminer avec plus ou moins de précision les organismes sources de la matière organique sédimentaire. De plus, puisque chaque organisme vivant réside dans des conditions environnementales plus ou moins précises, elle permet également d'apporter des informations paléoenvironnementales.

2) les différences structurales et chimiques entre un biomarqueur et son précurseur biologique (connu ou supposé) reflètent les conditions physico-chimiques du transport, du dépôt et de la diagenèse. Ce sont donc d'excellents indicateurs des conditions de transport, de sédimentation et de diagenèse. Par exemple, la conservation des groupements fonctionnels signe une bonne préservation moléculaire de la matière organique. L'hydrogénation des cycles insaturés indiquent des conditions de diagenèse plutôt réductrices alors que leur aromatisation marque des conditions plus oxydantes.

2.3 Avantages et limites de l'approche moléculaire

2.3.1 Avantages

– **Un large champ d'applications.** La matière organique est un constituant courant des sédiments et des roches sédimentaires. L'étude des biomarqueurs peut donc s'appliquer à la quasi-totalité des séries sédimentaires. Il s'agit d'un avantage important par rapport à d'autres techniques géochimiques, notamment de géochimie minérale, dont les analyses sont généralement effectuées sur fraction minéralogique séparée. Les analyses sur fraction minéralogique séparée ont pour inconvénient d'engendrer des lacunes dans l'échantillonnage lorsque la fraction minéralogique en question est absente. Il est par exemple impossible de reconstituer la température des eaux à l'aide de la composition isotopique de l'oxygène des carbonates dans des séries gréseuses, argileuses ou évaporitiques.

– **Une grande diversité de l'information.** Une seule analyse de la fraction lipidique d'un sédiment ou d'une roche permet d'obtenir des informations très diverses (paleobiodiversité, paléoclimat, paléochimie des eaux, conditions diagénétiques, thermicité, etc.), ce qui n'est généralement pas le cas des analyses effectuées en géochimie minérale qui ne sont porteuses que d'un nombre restreint d'informations.

2.3.2 Limites

– **Lacunes de nos connaissances actuelles.** Les connaissances acquises sur la composition moléculaire des organismes actuels restent parcellaires et le sont encore plus en ce qui concerne les formes de vie anciennes. De nombreux biomarqueurs restent ainsi à découvrir et à être identifiés alors que les organismes sources de certains biomarqueurs parfois très courants comme les cheilanthanes restent inconnus. De plus, l'influence de facteurs extérieurs tels que la température, la composition minéralogique et chimique de la matrice minérale et la nature des fluides interstitiels sur les transformations diagénétiques ne sont pas toujours bien connus.

– **Informations uniquement qualitatives ou semi-quantitatives.** Les données acquises sont toujours qualitatives voire semi-quantitatives. Il est donc par exemple impossible de calculer des paléotempératures ou des paléosalinités excepté pour la matière organique très récente où certains paramètres géochimiques ont été quantitativement calibrés (insaturation des alcénones, TEX 86).

2.4 Le faciès moléculaire

A l'image du faciès sédimentaire se définissant comme l'ensemble des caractéristiques sédimentologiques et paléontologiques d'un sédiment ou d'une roche sédimentaire, le **faciès moléculaire** se définit comme l'ensemble des biomarqueurs présents dans un sédiment, une roche, une huile ou un aérosol en considérant leurs proportions relatives. Un faciès moléculaire est également caractérisé par les valeurs des paramètres classiquement calculés en géochimie organique (Pr/Ph, CPI, paramètres de maturité, *etc.*).

Chaque faciès moléculaire est associé à un environnement de dépôt et à des conditions diagénétiques bien précises. Tout changement du faciès moléculaire reflète inévitablement un changement paléoenvironnemental et/ou des conditions diagénétiques.

3 Les différents biomarqueurs de la matière organique sédimentaire

Cette partie a pour but de décrire de manière succincte les principales familles de biomarqueurs classiquement utilisées en géochimie organique. De plus amples précisions concernant ces biomarqueurs sont disponibles dans les publications citées dans le texte ou dans des travaux de synthèse récents (Brocks & Summons, 2003; Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005).

3.1 Les *n*-alcanes

Les ***n*-alcanes** sont constitués d'une chaine carbonée linéaire sans aucune ramification (Fig. I.9a). Ils sont des constituants majeurs de la matière organique non biodégradée et ne sont pas de véritables biomarqueurs car ils peuvent être synthétisés de manière abiotique. Les *n*-alcanes biogéniques peuvent être soit directement synthétisés par les êtres vivants soit provenir de la diagenèse de composés fonctionnalisés linéaires tels que les *n*-acides gras et les *n*-alcools. Les *n*-alcanes et leurs précurseurs fonctionnalisés sont très génériques et peuvent être synthétisés par tous les organismes vivants sans distinction. Ils peuvent par exemple dériver des phospholipides qui sont largement répandus dans le vivant ou de cires synthétisées par les plantes continentales (Brocks & Summons, 2003).

Seuls les *n*-alcanes possédant moins de 40 atomes de carbone sont résolus par les techniques chromatographiques couramment utilisées en géochimie organique. Cependant, les *n*-alcanes contenant jusqu'à 110 atomes de carbone sont courants dans la matière organique sédimentaire (Killops et al., 2000; Hsieh et al., 2001).

Malgré le caractère ubiquiste des lipides linéaires dans la biosphère, la distribution des *n*-alcanes peut apporter des informations pertinentes sur les organismes sources de la matière organique. Elle permet notamment de discriminer les contributions continentales et marines. Par exemple, les *n*-alcanes qui comportent entre 24 et 34 atomes de carbone et marqués par une forte imparité (CPI>1) sont typiquement d'origine continentale car ils dérivent des cires cuticulaires des plantes terrestres (Eglinton & Hamilton, 1967; Caldicott & Eglinton, 1973).

Dans certains environnements très réducteurs, la réduction des *n*-acides des cires induit une parité des *n*-alcanes possédant 24 à 34 atomes de carbone (CPI<1; Welte & Waples, 1973).

Cette imparité (ou parité) est typiquement mesurée par l'indice CPI (Carbon Preference Index) définit par Bray & Evans (1961).

$$CPI = 0.5\ ((\Sigma n\text{-}C_{2i+1}/\ \Sigma n\text{-}C_{2i})+(\ \Sigma n\text{-}C_{2i+1}/\ \Sigma n\text{-}C_{2i+2}))\ \text{avec i = 12 à 16}$$

D'autres indices pour quantifier l'imparité ont été proposés, comme l'OEP (Odd over Even Predominance) défini par Scalan & Smith (1970). Des proportions importantes de *n*-alcanes comportant entre 24 et 34 atomes de carbone sans imparité ni parité sont parfois observés et dérivent de cires ayant diverses origines telles que certaines plantes et bactéries (Hedberg, 1968; Philp, 1994).

En revanche, les *n*-alcanes légers et/ou leurs précurseurs sont préférentiellement synthétisés par les algues et organismes marins (*e.g.* Blumer et al., 1971).

Ainsi, lorsque la distribution des *n*-alcanes est caractérisé par une imparité (CPI>1.5), le rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ peut être utilisé pour apprécier les contributions relatives de matière organique marine et continentale.

$$n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-} = (\Sigma n\text{-}C_i)/(\ \Sigma n\text{-}C_j)\ \text{avec i = 25 à 34 et j = 17 à 24}$$

Par ailleurs, la composition isotopique du carbone des *n*-alcanes peut également être un indicateur de source de la matière organique sédimentaire (*e.g.* Rieley et al., 1991).

3.2 *Iso-* et *cyclo-*alcanes

Une part importante des alcanes présentant un ou plusieurs groupements alkyl (*iso*-alcane) sont des isoprénoïdes acycliques. Ces derniers sont très diversifiés du fait que les bases isoprène peuvent se combiner de différentes manières pour former un grand nombre de structures potentielles dont certaines sont représentées sur la Figure I.9. Certains de ces isoprénoïdes acycliques sont des biomarqueurs très spécifiques comme :

– le **squalane** (C_{30}; Fig. I.9b) qui est un marqueur d'archaebactéries (Brassell et al., 1981; Behrens et al., 2000) ;

– le **botryococcane** (C_{35}; Fig. I.9c) qui est un marqueur d'une algue lacustre nommée *Botryococcus braunii* (Maxwell et al., 1968) ;

– le **lycopane** (C_{40}) qui est un marqueur de bactéries ou d'organismes marins (Sinninghe Damsté et al., 2003) ;

– le **2,6,10,15,19-pentamethyleicosane** (Fig. I.9d) et le **crocétane** qui sont des marqueurs d'archaebactéries méthanogènes et méthanotrophes (Schouten et al., 2001; Greenwood & Summons, 2003) ;

– certains **alcanes portant une longue chaîne alkyl** qui sont des marqueurs phytoplanctoniques, notamment de diatomées (Robson & Rowland, 1986; Volkman et al., 1994; Hoef et al., 1995; Fig. I.9e).

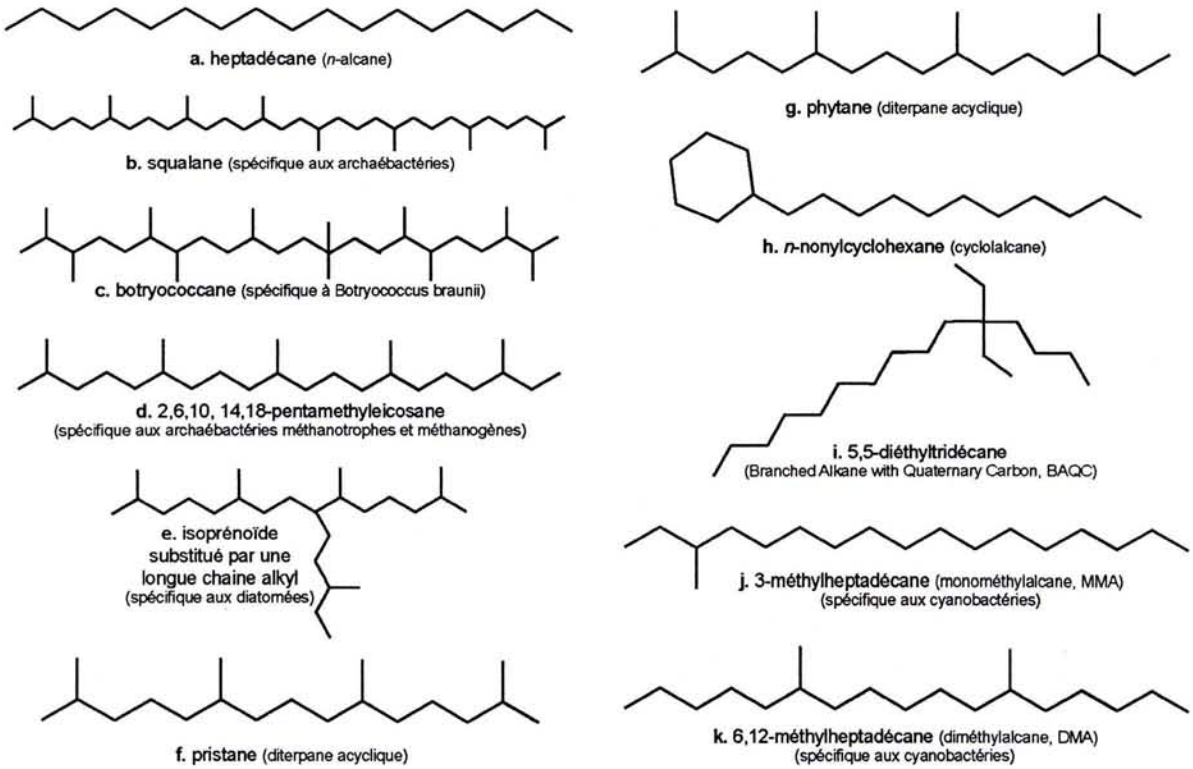


Figure I.9. Exemples de *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes qui peuvent être présents dans la fraction extractible de la matière organique.

Les isoprénoïdes acycliques les plus étudiés par les géochimistes organiciens sont sans aucun doute le **pristane** (Pr; Fig. I.9f) et le **phytane** (Ph; Fig. I.9g). Ces diterpénoïdes acycliques dérivent essentiellement de la chaine phytol (C_{20}) qui est soit associée à la chlorophylle-*a* soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Si le milieu est oxydant au cours de cette dégradation, le phytol s'oxyde en acide phyténique puis est décarboxylée en pristane (C_{19}) alors que si le milieu est réducteur/anoxique, le phytol est réduit en phytane (C_{20}) (Blumer, 1965; Didyck et al., 1978; Volkman & Maxwell, 1986, ten Haven et al., 1987). Le rapport Pristane/Phytane (Pr/Ph) est donc souvent utilisé comme traceur des conditions rédox du milieu de sédimentation et du milieu interstitiel. Des valeurs inférieures à 1 (Pr/Ph <1) indiquent un milieu réducteur/anoxique et des valeurs

supérieures à 1 (Pr/Ph >1) indiquent un milieu oxydant. Cependant, Volkman & Maxwell (1986) insistent sur le fait que ce rapport augmente également avec la maturité thermique et que la diagenèse de biomolécules autres que le phytol peut aussi aboutir à la formation de pristane et de phytane. En effet, certains composés synthétisés par les plantes terrestres (tocophérols) peuvent être les précurseurs du pristane alors que les lipides de type phytanyl éther synthétisés par les archaebactéries peuvent être les précurseurs du phytane. Par conséquent, le rapport Pr/Ph est également contrôlé par les sources de la matière organique. La contribution marine tend à diminuer ce rapport alors que la contribution continentale tend à l'augmenter.

D'autres *iso*-alcanes ont certainement des origines très spécifiques mais malheureusement leurs sources restent bien souvent non identifiées (*e.g.* Schouten et al., 1998; Lu et al., 2003).

Certains *iso*- et *cyclo*-alcanes ne suivent pas la règle de l'isoprène et ne sont donc pas des isoprénoïdes. C'est par exemple le cas de la plupart des ***cyclo*-alcanes** (Fig. I.9h). Ces composés proviennent certainement d'organismes marins mais leur origine exacte reste souvent imprécise (*e.g.* Hsieh & Philp, 2001). Les **alcanes possédant un ou plusieurs atomes de carbone quaternaire** (Branched Alkanes with Quaternary Carbons", BAQCs; Fig. I.9i) ont récemment été identifiés dans des échantillons divers et de tout âge (Kenig et al., 2003, 2005). Leur origine biologique ne fait aucun doute mais leurs organismes sources restent encore indéterminés bien qu'une origine (cyano)bactérienne soit préférée. Les **monométhyl-**, les **diméthyl-** et les **monoéthylalcanes** (MMA, DMA et MEA; Fig. I.9j,k) sont eux aussi très communs et ne sont pas véritablement des biomarqueurs au sens strict car ils peuvent également être synthétisés par des processus abiotiques. Ils sont généralement considérés comme des marqueurs de cyanobactéries lorsque leur chaine carbonée est courte (<22 atomes de carbone). Plus accessoirement, lorsqu'ils possèdent une chaine longue, ces composés peuvent avoir pour origine les cires épicuticulaires des insectes (Kenig et al., 1995, 2001; Dachs et al., 1998).

3.3 Les terpénoïdes cycliques

Les terpénoïdes cycliques regroupent la plupart des biomarqueurs couramment décrits dans la géosphère. D'une manière générale, ces biomarqueurs proviennent de la diagenèse de bioterpénoïdes. Au cours de la diagenèse, les groupements fonctionnels sont progressivement perdus et les cycles sont soit aromatisés soit hydrogénisés. Les biomarqueurs sont donc généralement des hydrocarbures aromatiques (terpénoïde aromatique) ou saturés (terpane). Leur classification est similaire à celle des bioterpénoïdes et est basée sur le nombre de bases isoprène qui les constituent. Cependant, lorsque la diagenèse est peu évoluée les terpénoïdes encore fonctionnalisés, voire insaturés, restent relativement fréquents.

3.3.1 Les monoterpénoïdes (C_{10})

Du fait de leur forte volatibilité, les précurseurs biologiques des monoterpénoïdes sont mal fossilisés dans les sédiments. De plus, leur faible poids moléculaire rend également leur analyse difficile par les techniques analytiques couramment utilisées en géochimie organique.

3.3.2 Les sesquiterpénoïdes (C_{15})

Seules quelques classes structurales de sesquiterpénoïdes sont communément observées dans les sédiments et roches sédimentaires. Parmi elles, les drimanes, les eudesmanes, les bisabolanes et surtout les cadinanes (Fig. I.10) sont les plus fréquentes. Certains de leurs précurseurs biologiques sont représentés sur la Figure I.5. (driménol, eudesmol, cadinène). Le **8β(H)-drimane** et l'**homodrimane** (Fig. I.10a) sont quasi-systématiquement présents dans les roches et les huiles parfois très anciennes. Ils pourraient avoir pour organismes sources des plantes terrestres, des bactéries et/ou des organismes marins (Philp et al., 1981; Alexander et al., 1983, 1984; Philp, 1994). Les **eudesmanes** (Fig. I.10b) semblent avoir pour origine les plantes vasculaires (Philp et al., 1981; Alexander et al., 1983). Le **dihydro-*ar*-curcumène** (Fig. I.10c) est un biomarqueur moléculaire relativement courant appartenant à la classe des bisabolanes (sous-classe des curcumanes). Il est utilisé comme marqueur de plantes vasculaires (Ellis et al., 1995; Bastow et al., 1997).

– Les **cadinanes** (Fig. I.10d,e) constituent certainement la classe de sesquiterpénoïdes la plus répandue dans la géosphère. Le biomarqueur le plus courant de cette classe est le cadalène. Ils proviennent de la diagenèse de cadinènes et de cadinols synthétisés par les plantes vasculaires, notamment par les conifères (Otto & Wilde, 2001). Une origine alternative du cadalène a été mise en évidence dans certaines huiles d'Asie du Sud-Est pour lesquelles il a été établi qu'il provenait de la catagenèse de la résine dammar synthétisée par une famille d'angiospermes, les *Dipterocarpaceae* (Alam & Pearson, 1990; van Aarssen et al., 1990, 1994). En effet, bien que les cadinanes libres semblent absents chez les angiospermes et leurs produits de combustion (Oros & Simoneit, 2001b; Otto & Wilde, 2001), ils sont présents sous forme de polymères dans la résine dammar et en moindre mesure dans quelques autres produits naturels.

D'autres classes sont moins répandues du fait de leur plus grande spécificité taxonomique comme les **cédranes** et les **cuparanes** (Fig. I.10f,g). Les cédranes sont des biomarqueurs de *Taxodiaceae* et de *Cupressaceae* alors que les cuparanes sont des biomarqueurs de *Cupressaceae s. str.* (Enzell & Erdtman, 1958; Grantham & Douglas, 1980; Otto et al., 1999, 2002a, 2003; Otto & Wilde, 2001).

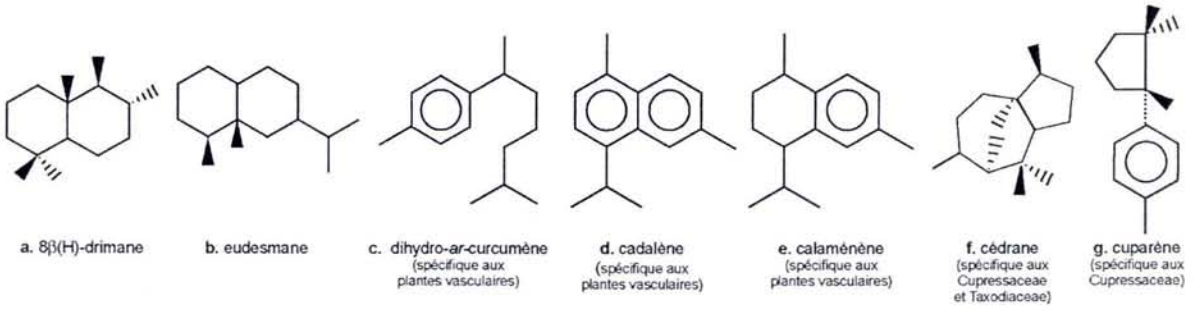


Figure I.10. Exemples de biomarqueurs de la famille des sesquiterpénoïdes.

3.3.3 Les diterpénoïdes (C_{20})

Les classes les plus abondantes dans la géosphère sont les labdanes, les podocarpanes, les abiétanes, les pimaranes, les béyéranes, les phyllocladanes et les kauranes (Simoneit, 1986; Fig. I.11). Leurs précurseurs sont essentiellement synthétisés par les conifères. Les différentes classes de diterpénoïdes ne sont pas réparties de manière homogène entre les différentes familles de conifères. Les diterpénoïdes font l'objet d'une description détaillée au Chapitre V dans lequel leurs sources et leurs évolutions diagénétiques sont décrites.

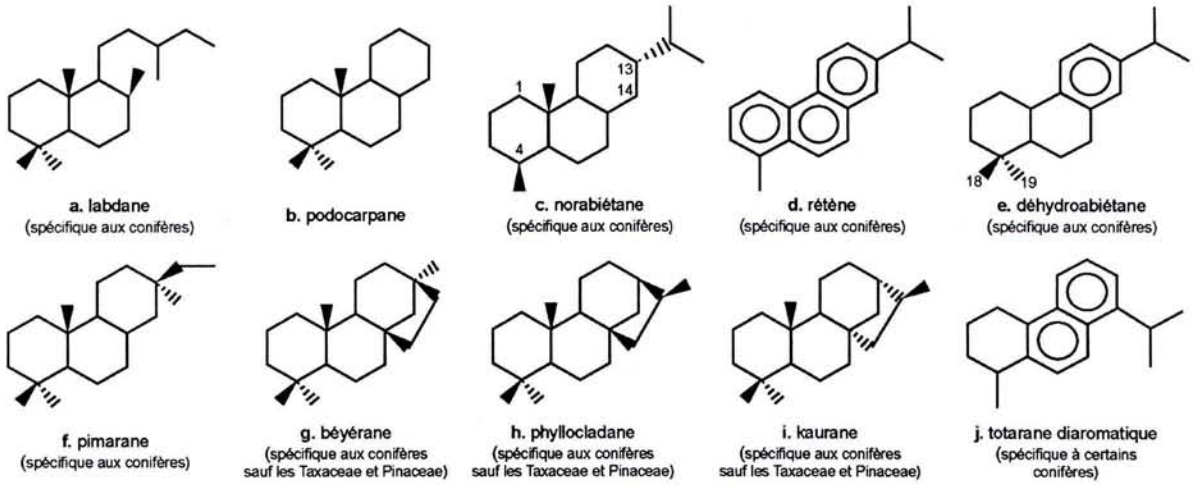
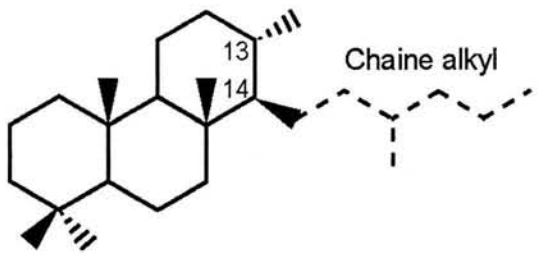


Figure I.11. Exemples de biomarqueurs de la famille des diterpénoïdes. Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

3.3.4 Les sesterterpénoïdes (C_{25})

Les sesterterpénoïdes cycliques sont des composés très peu synthétisés par les êtres vivants et sont par conséquent beaucoup moins présents dans la matière organique sédimentaire. Les cheilanthanes ont une structure de base sesterterpénique constituée d'une partie cyclique de type podocarpane (13-méthylpodocarpane) sur laquelle se greffe une chaine linéaire de longueur variable sur l'atome de carbone n°14 (Fig. I.12). Les cheilanthanes peuvent porter 19 à 54 atomes de carbone (de Grande et al., 1993). Leur(s) organisme(s) source(s) restent non identifiés et il n'est d'ailleurs pas certain qu'ils existent encore actuellement (Aquino Neto et al., 1983). Azeveto et al. (1992) reportent la présence de cheilanthanes aromatiques dans la tasmanite de Tasmanie sans pouvoir en déterminer l'origine marine ou continentale. D'après Philp (1994), ces composés sont fréquents dans les huiles dont l'origine est essentiellement continentale.



Cheilanthane (organismes sources inconnus)

Figure I.12. Structure de la famille des cheilanthanes (sesterterpénoïde). Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

Des composés tétracycliques comme les secohopanes ou de-E-hopanes sont parfois considérés comme des sesterterpanes bien qu'ils dérivent très vraisemblablement de triterpénoïdes (Woolhouse et al., 1992).

3.3.5 *Les triterpénoïdes (C_{30})*

Les triterpénoïdes sont très essentiellement pentacycliques et leur cycle E peut contenir 5 ou 6 atomes de carbone. Les classes de triterpénoïdes les plus communes sont les hopanoïdes, oléanoïdes (ou β-amyrines), les ursanoïdes (ou α-amyrines) et les lupanoïdes (Fig. I.13).

– Les **hopanoïdes** sont certainement les produits naturels les plus abondants sur Terre (Ourisson & Albrecht, 1992). Pourtant leur composition dans les sédiments actuels n'a été que très peu étudiée et les travaux les concernant sont très récents (Farrimond et al., 2000; Talbot et al., 2003). Dans les sédiments récents, les hopanoïdes sont essentiellement des bactériohopanepolyols (Fig. I.13a) synthétisés par les bactéries. En plus des fonctions alcools, ils peuvent aussi porter d'autres fonctions organiques telles que des amines ou des esters.

Au cours de la diagenèse, diverses transformations affectent les hopanes selon les conditions de dépôt et de diagenèse. Les groupements fonctionnels (alcools, amines, éthers...) sont perdus au cours de la diagenèse précoce et ne laissent que la structure pentacyclique et la chaine latérale qui peut être plus ou moins réduite au cours de la diagenèse (Fig. I.13). Il semblerait que les conditions réductrices du milieu interstitiel favoriseraient la bonne préservation de la chaine latérale. C'est pour cette raison que la prédominance des C_{35}-homohopanes[4] (Fig. I.13b) sur les C_{34}-homohopanes est considérée comme un indicateur d'un milieu interstitiel réducteur (Peters & Moldowan, 1993). A l'opposé, la décroissance exponentielle de la proportion d'homohopanes en fonction du nombre d'atomes de carbone est typique des milieux interstitiels oxydants (Philp & Mansuy, 1997).

Le diploptène (Fig. I.13c) et le diploptérol, également d'origine bactérienne, sont aussi les précurseurs des norhopanes et hopanes. Certaines plantes, comme les fougères, sont également capables de produire ces deux composés mais ne constituent certainement qu'une source mineure par rapport à la source bactérienne.

[4] Les homohopanes sont des hopanes comportant plus de 30 atomes de carbone. Les hopanes contenant moins de 30 atomes de carbone sont des norhopanes.

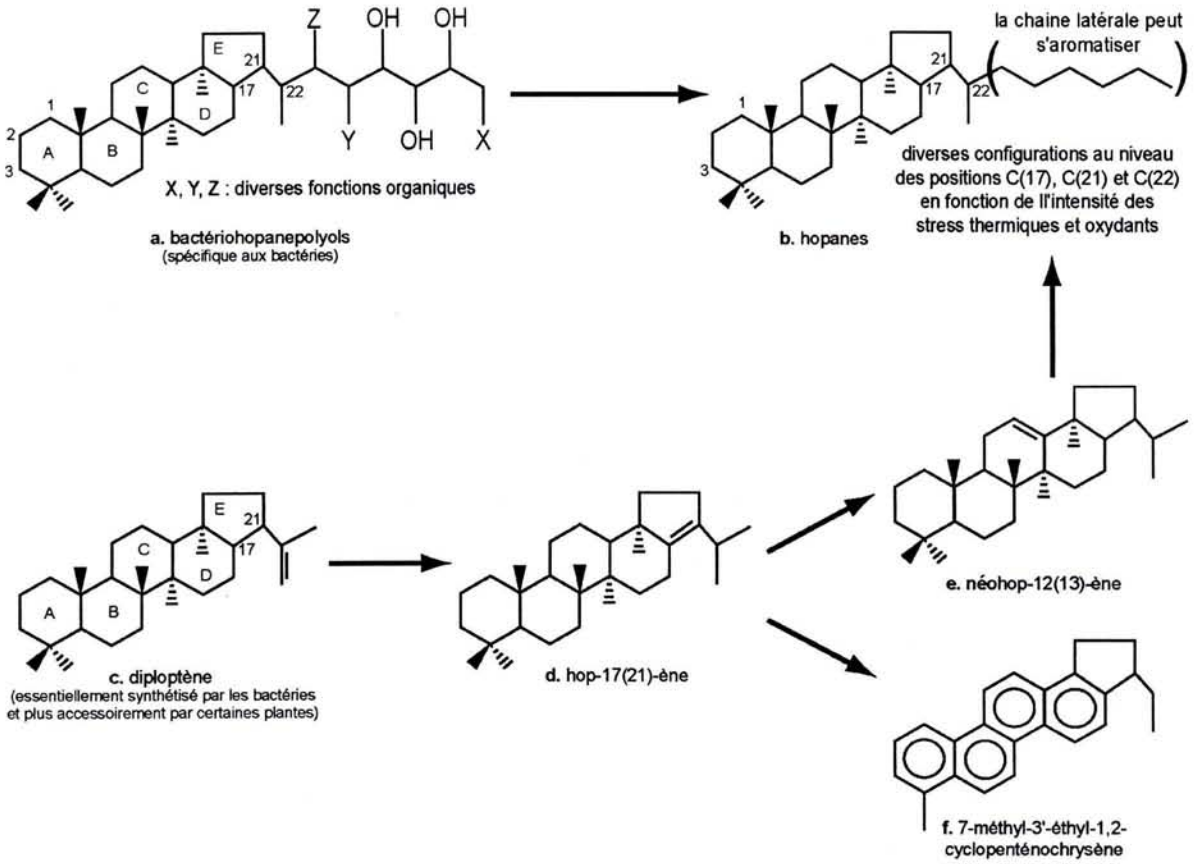


Figure I.13. Evolution diagénétique simplifiée des biohopanoïdes les plus courants. Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

La double-liaison portée par le groupement isopropyl du diploptène peut migrer au cours de la diagenèse sur la partie cyclique de la structure carbonée puis peut soit être hydrogénisée, soit initier l'aromatisation à partir du cycle D (Simoneit et al., 1986; Fig. I.13.). Par ailleurs, certains méthylhopanoïdes sont spécifiques à certaines familles de bactéries (McEvoy & Giger, 1986; Summons et al., 1999).

Immédiatement après le dépôt, les hopanoïdes présentent tous une configuration dite "configuration biologique" notée 22R-17β(H), 21β(H)[5]. Cette configuration qui donne une structure tabulaire à ces molécules afin qu'elles s'insèrent de manière adéquate dans les parois cellulaires des bactéries est thermodynamiquement instable et est convertie en une autre configuration au cours de la diagenèse thermique. Cette dernière configuration est dite "configuration géologique" et est notée 22R-17α(H), 21β(H) avec une configuration intermédiaire possible, 22R-17β(H), 21α(H). Les hopanes présentant cette dernière configuration sont également nommés morétanes. De plus, la thermicité provoque

[5] Cette configuration indique la position de la chaine latérale au niveau du carbone n°22 (S pour gauche et R pour droite) puis la position de l'atome d'hydrogène sur les atomes de carbone n°17 et 21 (α ou β suivant la position par rapport au plan du squelette carboné).

également l'apparition de l'isomère 22S au détriment de l'isomère 22R. Une matière organique thermiquement mature contient ces deux isomères en proportions identiques (Seifert & Moldowan, 1981; Sinninghe Damsté et al., 1995a; Peters et al., 2005).
Il a également été démontré par l'expérimentation sur les argilites callovo-oxfordiennes que l'oxydation avait un effet similaire à la thermicité sur la distribution des hopanes (Faure et al., 1999; Elie et al., 2000).

Au cours de la diagenèse, il est fréquent que la chaine latérale d'une partie des hopanes s'aromatise pour former des benzohopanes. Ces benzohopanes peuvent être aromatisés en position C(16) ou C(20). Ces composés semblent thermiquement instables, surtout ceux aromatisés en C(16), et peuvent être transformés en 8,14-sécohopanoïdes sous l'effet de la thermicité (Hussler et al., 1984; Wei & Songnian, 1990; Schaeffer et al., 1998).

– Les triterpénoïdes des classes **oléanoïdes** (*e.g.* l'oléanane), **ursanoïdes** (*e.g.* l'ursane) et **lupanoïdes** (*e.g.* le lupane) dérivent de biotriterpénoïdes synthétisés par les angiospermes (plantes à fleurs) et plus accessoirement par certaines fougères (α- et β-amyrine, lupéol, *etc.*). Au cours de la diagenèse, ces composés perdent leurs groupes fonctionnels et de très nombreux composés peuvent être formés soit par hydrogénation (Rullkötter et al., 1994), soit par aromatisation (Wakeham et al., 1980; Simoneit, 1986).

– Le **gammacérane** (Fig. I.14j) est également un biomarqueur couramment utilisé. Il dérive du tétrahymanol (Fig. I.14i) qui est synthétisé par certains ciliés (Protozoaires) lorsqu'ils se nourrissent de bactéries telles que les *Chlorobiaceae* (ten Haven et al., 1989; Harvey & McManus, 1991). Il est donc utilisé comme indicateur d'anoxie de la zone photique et de la stratification des eaux (Sinninghe Damsté et al., 1995b). Il est également souvent présent dans les sédiments ou roches sédimentaires déposés en milieu hypersalin (Peters & Moldowan, 1993).

– D'autres biomarqueurs appartenant à d'autres classes structurales sont parfois identifiés dans la matière organique sédimentaire comme par exemple les **arboranes** et les **fernanes** (*e.g.* Vliex et al., 1994; Hauke et al., 1995; Paull et al., 1998).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
11
Cedex

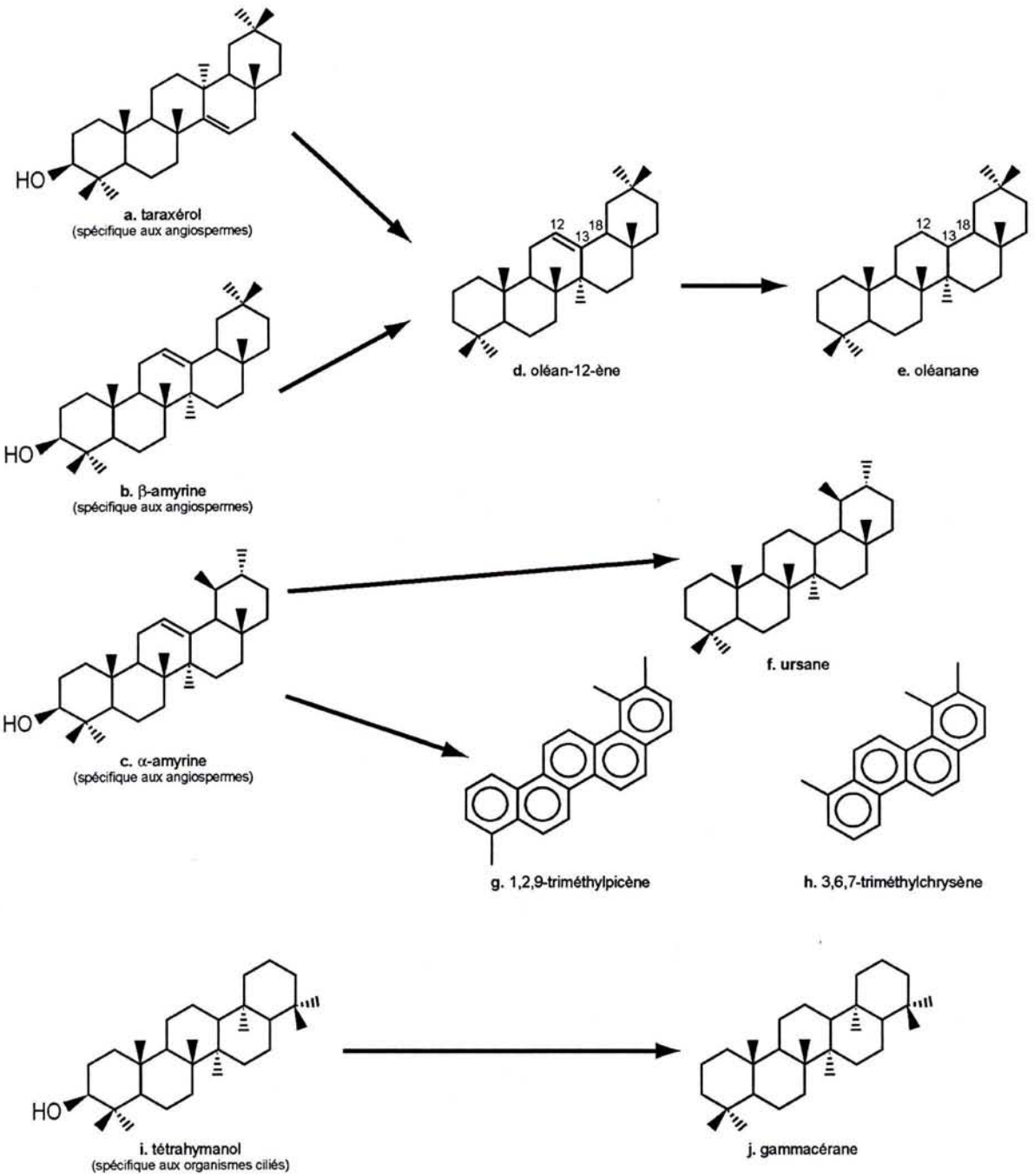


Figure I.14. Evolution diagénétique simplifiée des familles de biotriterpénoïdes les plus courantes (à l'exception des hopanoïdes). Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

3.3.6 Les tétraterpénoïdes (C_{40})

Les tétraterpénoïdes d'intérêt géologique sont des **caroténoïdes**. Bien que la plupart des biocaroténoïdes aient une forte valeur chimiotaxonomique, celle-ci est généralement perdue au cours de la diagenèse du fait de la disparition des insaturations et des groupes fonctionnels. De plus, les structures de type caroténoïde présentent généralement une longue chaine carbonée linéaire qui est bien souvent "sectionnée" au cours de la diagenèse.

Les bactéries chlorophyliennes sulfato-réductrices de la famille des *Chlorobiaceae* sont les seuls organismes à synthétiser des caroténoïdes de la classe de l'**isoréniératane** (Fig. I.15). Les produits diagénétiques de ces biocaroténoïdes (isoréniératane, triméthylalkylbenzènes et d'autres composés formés au cours de la diagenèse de l'isoréniératène) sont donc utilisés comme marqueur d'anoxie de la zone photique (Summons & Powell, 1987; Koopmans et al., 1996; Sinninghe Damsté et al., 2001).

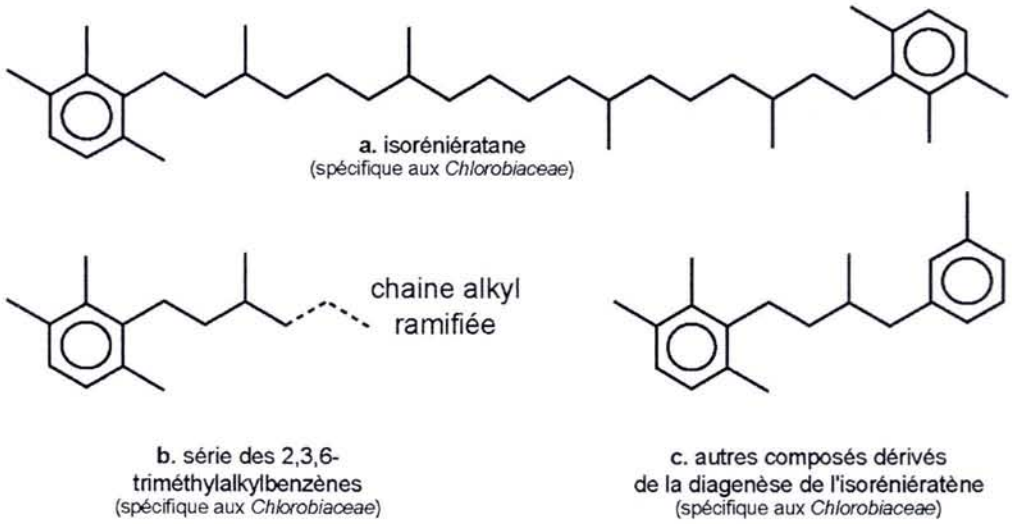


Figure I.15. Exemples de biomarqueurs qui proviennent de la diagenèse de l'isoréniératène (biocaroténoïde synthétisé par les *Chlorobiaceae*).

3.4 Les stéroïdes

Dans la géosphère, les **stéroïdes** sont très diversifiés car ils peuvent être constitués de 26 à 30 atomes de carbone et peuvent présenter un grand nombre de structures potentielles (insaturé/saturé, monoaromatique/triaromatique, réarrangé/non réarrangé, méthylé/non méthylé, existence d'un grand nombre d'isomères). Cette diversité reflète d'une part la diversité biologique des stérols qui sont les précurseurs biologiques et d'autre part la diversité des modifications structurales qui s'opèrent au cours de la diagenèse.

De manière générale, au cours de la diagenèse, les stérols perdent rapidement leur groupement hydroxyle pour former des hydrocarbures saturés ou aromatiques. Le nombre d'atomes de carbone est généralement conservé.

– Les C_{26}-stéranes dérivent de la déhydroxylation des C_{26}-stérols qui sont largement répandus chez les micro-organismes et algues marines (Moldowan et al., 1991).

– Les C_{27}-géostéroïdes (Fig. I.16a) dérivent essentiellement des cholestérols et il est admis que leur origine est essentiellement marine (Huang & Meinschein, 1976, 1979). L'importance de la contribution animale étant certainement très faible au regard des contributions alguaires et planctoniques.

– Les C_{28}-géostéroïdes (Fig. I.16b) peuvent avoir des origines diverses (champignons, plancton, algues...) et semblent surtout présents dans les milieux lacustres (Huang & Meinschein, 1976, 1979).

– Les C_{29}-géostéroïdes (Fig. I.16c) ont essentiellement pour origine les plantes supérieures et semblent surtout présents dans les milieux terrestres (Huang & Meinschein, 1976, 1979).

– Les 24-*n*-propylcholestane et 24-*iso*-propylcholestane (C_{30}-stéranes) sont des marqueurs spécifiques de certaines algues marines et de certaines éponges (McCaffrey et al., 1994). Le dinostérane ainsi que les C_{28}, C_{29} et C_{30} 4-méthylstéranes (Fig. I.16d,e) sont typiques des dinoflagellés (Robinson et al., 1984; Summons et al., 1987).

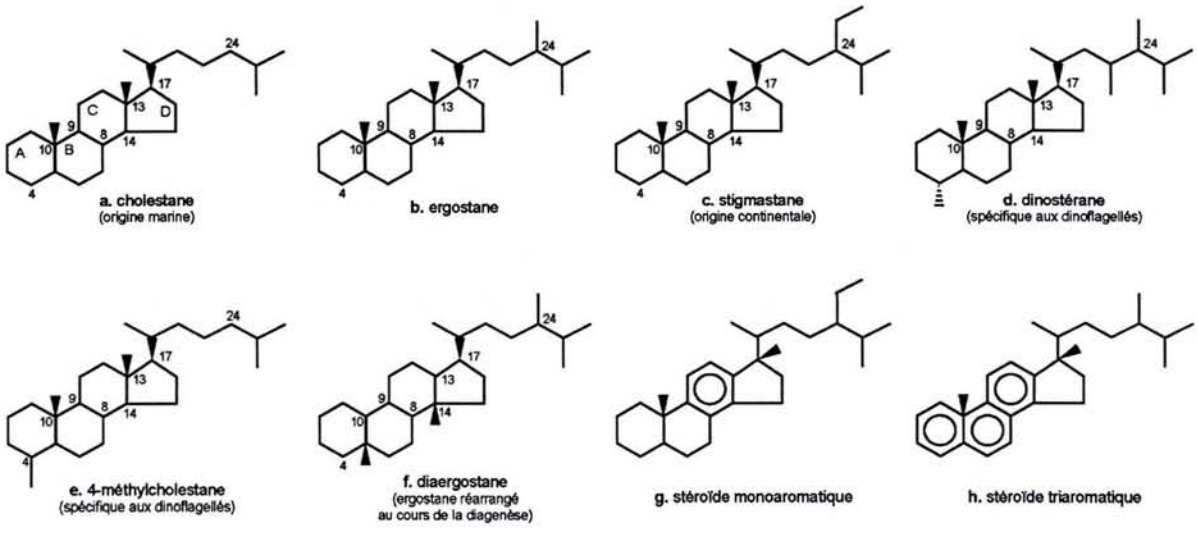


Figure I.16. Exemples de géostéroïdes fréquemment retrouvés dans la matière organique sédimentaire.

Les modifications qui s'opèrent au cours de la diagenèse sont nombreuses et très complexes. Elles ont fait l'objet de plusieurs études détaillées (*e.g.* MacKenzie et al., 1982; Brassel et al., 1984; De Leeuw & Baas, 1986) et ne sont présentées que succinctement ici.

– **Déhydroxylation.** Dès les premiers stades de la diagenèse précoce, les stérols sont transformés en stérènes sous l'effet de nombreuses réactions chimiques et microbiennes (*e.g.* Wolff et al., 1986). Ces transformations se produisent également au cours du transport dans la colonne d'eau (Wakeham, 1987).

– **Hydrogénation.** Du fait de leur instabilité dans les milieux géologiques, les stérènes subissent eux aussi une série de transformations dont la nature dépend des conditions chimiques qui règnent dans le milieu interstitiel. Les stérènes sont donc des marqueurs d'une diagenèse peu évoluée. La transformation la plus simple est la saturation des stérènes en stéranes.

– **Isomérisation.** Dans la biosphère, tous les stéroïdes présentent la même configuration dite "configuration biologique" et notée 8β(H), 9α(H), 10β(CH_3), 13β(CH_3), 14α(H), 17α(H). Comme pour les biohopanoïdes, cette configuration est celle qui donne une topologie tabulaire à la molécule pour qu'elle soit correctement insérée dans les parois cellulaires des eucaryotes. Cette configuration est instable et la stéréochimie va donc évoluer après le dépôt. La nature de ces transformations dépend des conditions physico-chimiques de la diagenèse. Ces configurations et leurs significations sont résumées par le diagramme de Seifert & Moldowan (1981).

– **Réarrangements.** Dans certaines conditions, la structure de base des stéroïdes peut se réarranger au cours de la diagenèse précoce en diastérènes. Ces transformations sont catalysées par les sites super-acides présents à la surface de certains minéraux argileux comme la kaolinite et les smectites (Sieskind et al., 1979, Peakman & Maxwell, 1988). La proportion de stéroïdes qui se réarrangent au cours de la diagenèse dépend également de la proportion relative de matière organique par rapport aux argiles (van Kaam-Peters et al., 1998). Les diastérènes sont transformés en diastéranes (Fig. I.16f) au cours de la diagenèse tardive. Les diastérènes et les diastéranes regroupent également de nombreux isomères. Peakman et al. (1986) ont également mis en évidence la présence de plusieurs isomères de C_{23} à C_{26} de-A-diastérènes[6] dans de nombreuses argilites marines qui sont également des formes réarrangées du fait de la catalyse acide à la surface des minéraux argileux.

– **Saturation et aromatisation.** Au cours de la diagenèse, des stéroïdes monoaromatiques aromatisés au niveau des cycles A ou C puis triaromatiques (Fig. I.16g,h) peuvent se former à partir de stéroïdes insaturés. Les chemins diagénétiques qui conduisent à l'aromatisation restent encore mal connus. Les anthrastéroïdes, c'est-à-dire les stéroïdes aromatisés uniquement au niveau du cycle B, sont beaucoup moins fréquents (Brassell et al., 1984). Les stéroïdes aromatiques sont très utilisés pour les corrélations huiles-roches ou comme indices de maturité (Riolo et al., 1986).

[6] Les de-A-diastérènes sont des diastérènes ne possédant pas de cycle A.

3.5 Les pigments de type tétrapyrrole

Au cours de la diagenèse, les structures tétrapyrroles des chlorophylles peuvent se décomposer et libérer les quatre bases pyrrole qui les composent. Ces bases pyrrole s'oxydent ensuite rapidement en maléimides (1H-pyrrole-2,5-diones). Contrairement aux autres pigments chlorophylliens, les bactériochlorophylles-*c*, *d*, et *e* synthétisées par les *Chlorobiaceae* génèrent du 3-methyl-4-propylmaléimide et du 3-iso-butyl-4-méthylmaléimide qui peuvent donc être utilisés comme marqueurs d'anoxie de la zone photique (Grice et al., 1996; Pancost et al., 2002a).

3.6 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques non alkylés

Les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) non alkylés sont des composés constitués uniquement de noyaux aromatiques avec parfois un cycle à 5 atomes de carbone (Fig. I.16). Ils sont ubiquistes dans l'enregistrement sédimentaire et possèdent entre 2 (naphtalène) et 7 noyaux aromatiques (coronène). Il est fort probable que des HAP comportant plus de 7 noyaux aromatiques soient communément présents dans la matière organique sédimentaire mais ils ne sont pas résolus par les techniques chromatographiques couramment utilisées en géochimie organique. Les HAP non alkylés sont produits au cours de la combustion de biomasse végétale (Youngblood & Blumer, 1975; Blumer & Youngblood, 1975; Blumer, 1976; Hites et al., 1977; Laflammes & Hites, 1978). C'est pourquoi quelques études se sont intéressées à retracer l'intensité et l'importance des paléofeux de végétation au cours des temps géologiques et à interpréter ces évolutions en termes de changements climatiques (Killops & Massoud, 1992; Jiang et al., 1998).

Le pérylène (Fig. I.17d) est un HAP penta-aromatique et est supposé dériver de pérylènequinones qui sont synthétisés par certaines plantes (Britton, 1983) et champignons (*e.g.* Hashimoto et al., 1994). Les pérylènequinones sont des composés généralement très fonctionnalisés qui ont donc tendance à s'incorporer au kérogène au cours de la diagenèse, excepté dans des conditions réductrices dans lesquelles les pérylènequinones sont réduits en pérylène (Silliman et al., 1998; Jiang et al., 2000).

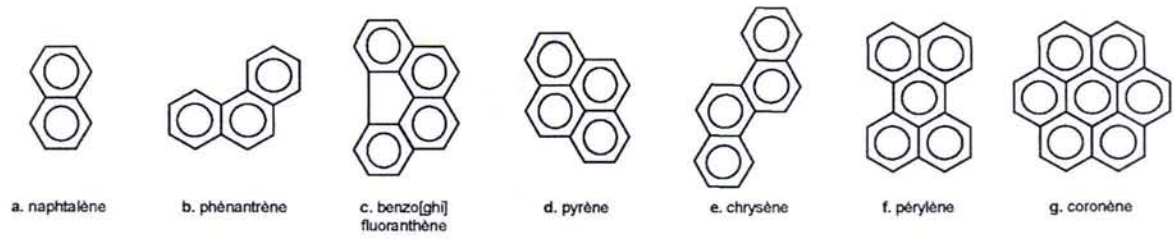


Figure I.17. Exemples d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) non alkylés fréquemment retrouvés dans la matière organique sédimentaire.

3.7 Les composés soufrés

Au cours de la diagenèse précoce, le soufre peut être incorporé à la matière organique sédimentaire. Il se lie préférentiellement au kérogène mais il peut aussi réagir avec les composés de bas poids moléculaires de la fraction lipidique. C'est le phénomène de sulphurisation ou de vulcanisation de la matière organique. Une très grande variété de composés organiques soufrés peuvent ainsi se former (*e.g.* Kohnen et al., 1990; Adam et al., 2000; Fig. I.18). La proportion de soufre qui s'associe à la matière organique sédimentaire dépend bien sûr de la quantité de soufre disponible dans le milieu sédimentaire mais également de la quantité de fer (II). En effet, le soufre a plus d'affinité avec le fer (II), avec lequel il va former des sulfures de fer, qu'avec le carbone organique (Hartgers et al., 1997). Souvent, ces composés soufrés sont le dibenzothiophène (DBT; Fig. I.18a) et ses dérivés méthylés (Fig. I.18b). Leur abondance relative par rapport au phénanthrène (P), comme par exemple l'indice DBT/P, peut être utilisé comme marqueur de la nature de la roche encaissante (ou de la roche mère dans le cas d'un pétrole; Hughes et al., 1995). Ce rapport étant fort lorsque le sédiment est pauvre en fer (carbonates, évaporites, *etc.*) et faible lorsque le sédiment est riche en fer (argiles).

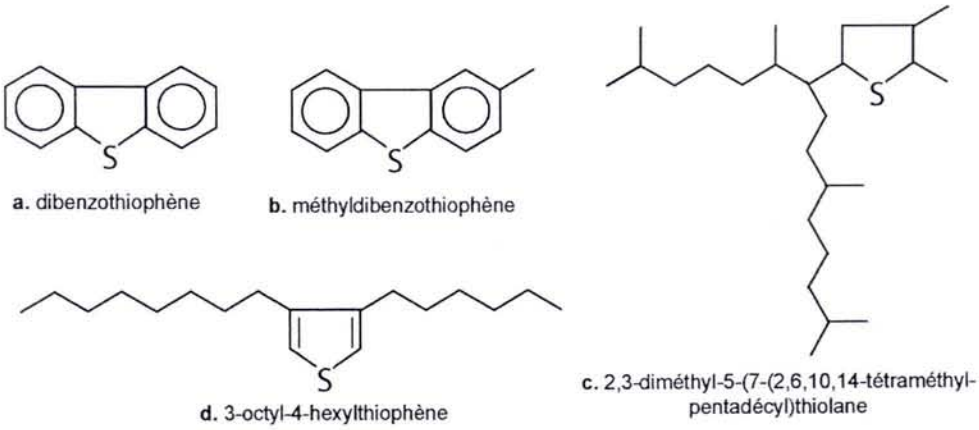


Figure I.18. Exemples de composés soufrés plus ou moins fréquents dans la matière organique sédimentaire.

Ainsi, les biomarqueurs moléculaires présents dans la fraction extractible de la matière organique sédimentaire sont porteurs d'informations très variées. Leur étude permet d'abord de déterminer la nature des organismes sources de la matière organique préservée dans les sédiments et les roches sédimentaires. Puisque chaque être vivant vit dans des conditions environnementales bien précises, ces informations paléobiologiques permettent d'acquérir des informations paléoenvironnementales très diverses comme par exemple la paléochimie des eaux et du sédiment (teneur en oxygène, salinité, *etc.*) et le paléoclimat (température, humidité, saisonnalité).

Intégrées dans un contexte géologique connu, ces informations constituent une aide précieuse pour mieux comprendre l'histoire géologique de la formation sédimentaire, du bassin sédimentaire et de la région étudiés.

De plus, la reconstitution des modifications chimiques et structurales subies par le précurseur biologique pour aboutir à la formation du biomarqueur retrouvé dans la matière organique sédimentaire permet d'acquérir des informations sur les conditions de la diagenèse (conditions rédox, qualité de la préservation, thermicité, *etc.*).

Chapitre II

Contextes géographique et géologique des séries sédimentaires étudiées.

Chapitre II. Contextes géographique et géologique des séries sédimentaires étudiées

Ce chapitre a pour but de décrire dans ses grandes lignes la localisation géographique et le contexte géologique des séries sédimentaires étudiées. Plus généralement, le contexte géologique des séries callovo-oxfordiennes de l'Europe de l'Ouest est évoqué en insistant plus particulièrement sur les dépôts du bassin de Paris.

1 Contexte géologique des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Europe de l'Ouest

1.1 Cadre biostratigraphique de l'épisode "Callovo-Oxfordien"

Les roches sédimentaires d'âge Callovien-Oxfordien qui se sont déposées sur l'ensemble de l'Europe de l'Ouest, comme par exemple l'Oxford Clay (Angleterre), sont réputées pour la richesse et la qualité de leur contenu fossilifère. Cette caractéristique a permis la réalisation d'une biozonation très précise basée sur les faunes d'ammonites. Sa résolution est de l'ordre de la sous-zone, voire même de l'horizon.

Au Jurassique, l'Europe de l'Ouest est divisée en deux provinces paléobiogéographiques distinctes et chacune d'elle est caractérisée par ses propres taxons (Cariou et al., 1985). La province boréale correspond au Nord-Ouest de l'Europe (parties boréale et sub-boréale) et la province téthysienne au Sud-Est (parties téthysienne et méditerranéenne). C'est pourquoi deux découpages biostratigraphiques -un pour chaque domaine- ont été réalisés. Cette biozonation a été synthétisée par Thierry et al. (1997) pour le Callovien et Cariou et al. (1997) pour l'Oxfordien (Fig. II.1).

La biozonation de la province boréale a été utilisée pour ce travail car la plupart des sites étudiés présentent essentiellement des faunes affiliées à cette province.

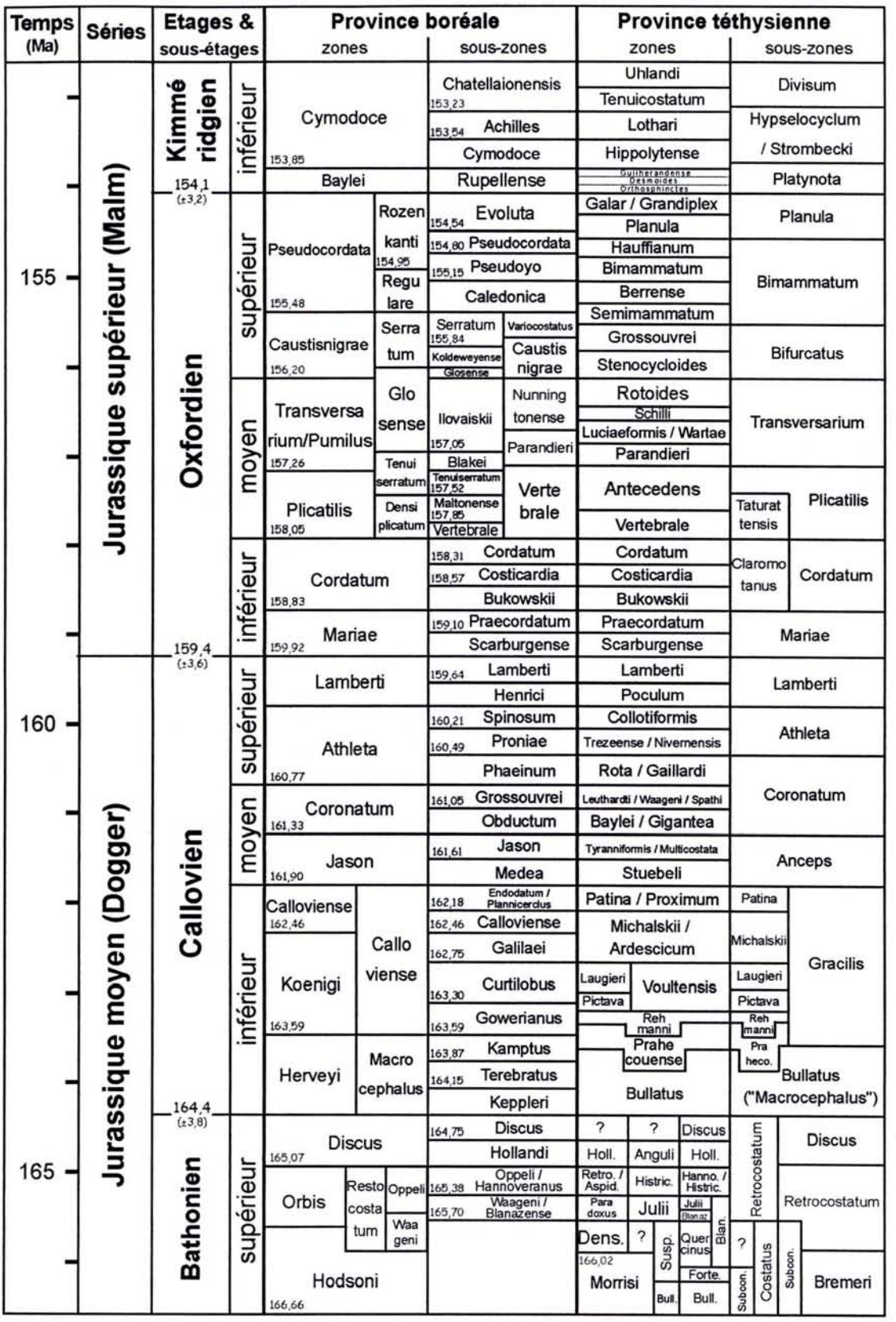


Figure II.1. Découpage biostratigraphique des étages Callovien et Oxfordien utilisé pour les provinces boréale et téthysienne. Biostratigraphie d'après Thierry et al. (1997) pour le Callovien et Cariou et al. (1997) pour l'Oxfordien. Ages absolus d'après Gradstein et al. (1995) et Hardenbol et al. (1998b).

1.2 Cadre géodynamique et stratigraphique à l'échelle du Jurassique

1.2.1 Origine et évolution des bassins sédimentaires européens au Mésozoïque

Les cartes palinspatiques de la période post-hercynienne mettent clairement en évidence l'éclatement de la Pangée dès la fin du Paléozoïque (Murgabien). Celle-ci se manifeste par une forte extension crustale en Europe de l'Ouest (Ricou, 1994). Ce contexte distensif réactive plusieurs anciens accidents hercyniens en failles normales, ce qui fragmente la vaste pénéplaine post-hercynienne et provoque l'enfoncement de panneaux et de blocs (Ziegler, 1990). Ces effondrements sont à l'origine des bassins sédimentaires de l'Europe de l'Ouest qui ont fonctionné durant tout le Mésozoïque. Trois de ces bassins sont localisés au niveau de l'actuel territoire français et ont eu des histoires géologiques assez similaires. Il s'agit du bassin d'Aquitaine, du bassin du Sud-Est et du bassin de Paris (Curnelle & Dubois, 1986).

Plus tard, essentiellement durant le Cénozoïque, l'orogenèse alpine entraînera un arrêt du fonctionnement de ces bassins.

L'étude du remplissage de ces bassins d'après les concepts de la stratigraphie séquentielle (géométrie des cortèges de dépôts, datation des grandes discontinuités, migration spatio-temporelle des faciès sédimentaires, *etc.*) a permis de mettre en évidence un enregistrement cyclique de l'évolution de l'espace disponible pour la sédimentation dans ces bassins. Quatre grands cycles de "1er ordre" (cycles majeurs de transgression/régression) ont été définis. Ces quatre cycles à basse fréquence, qui sont successivement les cycles téthysien, ligure, de la Mer du Nord et de l'Atlantique Nord, correspondent à l'enregistrement des quatre principales phases de rifting péri-européen du Mésozoïque (Jacquin & de Graciansky, 1998; Fig. II.2). Les variations de l'espace disponible sont d'origine tectono-eustatique. L'épisode Callovo-Oxfordien appartient au cycle de la Mer du Nord. Chacun de ces cycles est divisé en cycles de 2nd ordre (cycles de transgression/régression des faciès). Le cycle de la Mer du Nord se compose de quatre cycles de 2nd ordre décrits par Jacquin et al. (1998).

1.2.2 Le remplissage sédimentaire du bassin de Paris

Ces différents cycles enregistrés sur l'ensemble de l'Europe de l'Ouest correspondent bien aux différents cycles de 2nd ordre décrits par Guillocheau et al. (2000) concernant le remplissage sédimentaire du bassin de Paris (Fig. II.2). Cette cyclicité enregistrée dans le bassin de Paris s'exprime par des alternances de périodes à sédimentation carbonatée dominante (développement de vastes plates-formes carbonatées) et de périodes à sédimentation terrigène dominante (recouvrement des plates-formes carbonatées par des sédiments argilo-silteux). Ces périodes de crise importante de la production carbonatée coïncident avec les périodes de haut niveau marin relatif et se positionnent donc dans le découpage séquentiel au niveau des intervalles d'inondations maximales (Fig. II.2). Ces périodes d'inondations marines à sédimentation argilo-détritique sont caractérisées par une forte productivité organique du fait de la prolifération d'algues et de micro-organismes dans les eaux marines, au moins dans la partie septentrionale du bassin de Paris (Disnar et al., 1996).

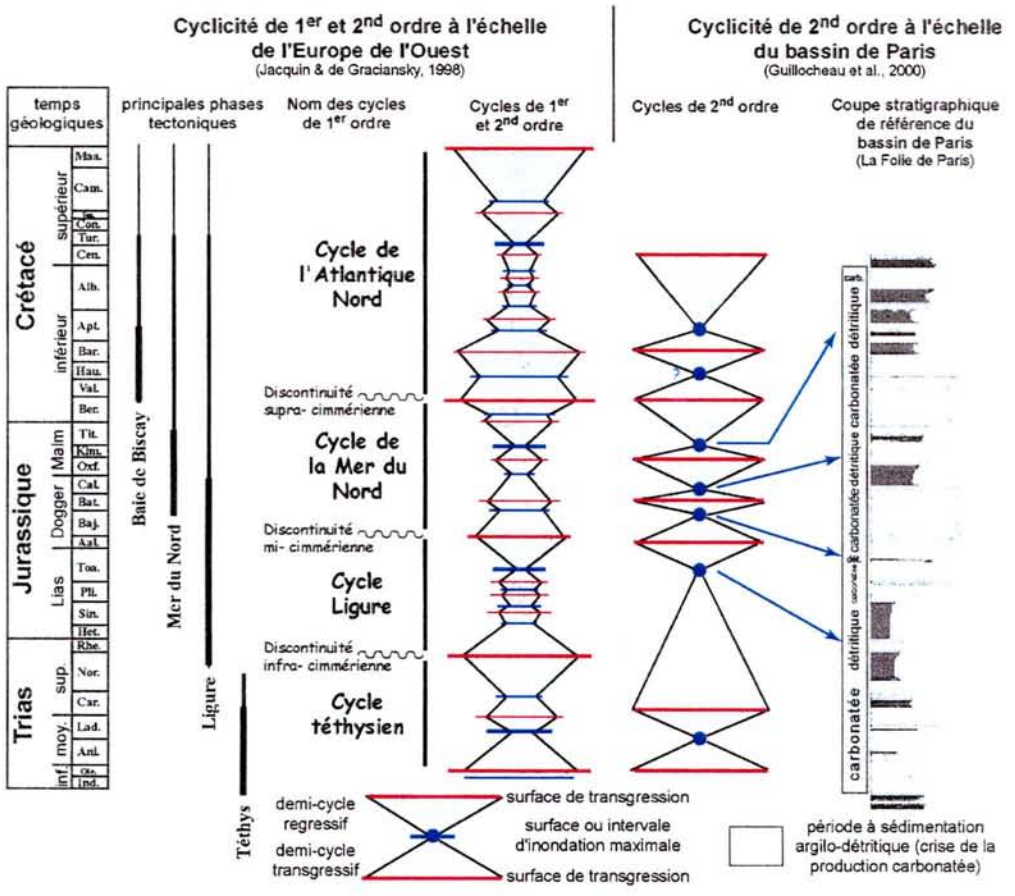


Figure II.2. Comparaison entre les cycles de 1er et de 2nd ordre enregistrés dans les bassins sédimentaires mésozoïques de l'Europe de l'Ouest (d'après Jacquin & de Granciansky, 1998) avec la cyclicité de 2nd ordre enregistrée dans le bassin de Paris et une coupe géologique de référence du bassin (d'après Guillocheau et al., 2000). Les principales phases tectoniques affectant la plaque Ouest-Européenne et les périodes de crises de la production carbonatée sont également indiquées.

1.2.3 Les séries callovo-oxfordiennes du bassin de Paris

L'épisode callovo-oxfordien correspond à l'intervalle d'inondation maximale (IIM) du cycle de 2nd ordre n°8 de Jacquin et al. (1998) et du cycle Bathonien inférieur – Oxfordien de Guillocheau et al. (2000). Les âges des limites et des IIM de ces cycles ne sont pas tout à fait isochrones. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux études n'ont pas été réalisées aux mêmes échelles spatiales (respectivement aux échelles de l'Europe et du bassin de Paris) et n'ont pas utilisé la même méthodologie (étude faciologique et datation des discontinuités pour Jacquin et al. (1998) et étude de la géométrie 3D des dépôts pour Guillocheau et al.(2000)).

A l'échelle de l'Europe, le cycle débute à la limite Bathonien moyen / Bathonien supérieur, se termine à la base de l'Oxfordien supérieur et l'IIM est daté de l'Oxfordien inférieur (zone à Mariae, sous-zone à Scarburgense; Jacquin et al., 1998). A l'échelle du bassin de Paris, le cycle débute au Bathonien inférieur, se termine dans l'Oxfordien supérieur et l'IIM est daté du Callovien moyen (zone et sous-zone à Jason; Guillocheau et al., 2000).

Dans le bassin de Paris, ce cycle de 2nd ordre se déroule pendant une période d'accélération de la vitesse de création d'espace disponible. Ainsi, la phase de régression des faciès est due à l'augmentation de la vitesse de sédimentation qui comble progressivement le bassin (Robin et al., 2000).

Les corrélations à haute résolution d'un grand nombre de puits sur un transect Ardennes-Ardèche orienté Nord-Sud (Garcia et al., 1996) et Nancy-Rambouillet orienté Est-Ouest (Robin et al., 2000) montrent que les dépôts argileux callovo-oxfordiens :

– se sont déposés sur une topographie relativement plane et très faiblement pentée du fait d'un contrôle tectonique de type flexural au Bathonien-Callovien moyen ;

– ne présentent pas de variation brutale de leur épaisseur et que celle-ci augmente très légèrement vers le centre du bassin de Paris. Les épaisseurs évoquées ici sont des épaisseurs entre des lignes-temps et non des épaisseurs de faciès sédimentaires.

1.3 Cadre paléogéographique de l'Europe de l'Ouest à la transition Dogger/Malm

1.3.1 Une paléogéographie particulière héritée du démantèlement de la Pangée

Au Mésozoïque, la paléogéographie de l'Europe de l'Ouest est héritée du morcellement de la Pangée débuté dès la fin du Paléozoïque. L'Europe de l'Ouest est alors le siège de trois grandes fracturations extensives qui sont à l'origine de la subsidence tectonique qui initie et contrôle la sédimentation détritique et carbonatée dans les différents bassins sédimentaires européens (Ziegler, 1990; Jacquin et al., 1998).

Ces trois grandes fracturations sont :

1. un important système de rifts qui affecte l'ancienne suture hercynienne d'Est en Ouest, de la Téthys au Golfe de Mexico (Dewey et al., 1973). Cette dorsale sud- et centre-Atlantique éloigne progressivement la Laurasie du Gondwana entre lesquels s'installe un étroit sillon océanique. Au Callovo-Oxfordien, l'Atlantique sud et central forme alors un jeune océan (Fig. II.3) ;

2. le rift de la Téthys Ligure qui prolonge le rift atlantique dans la province sub-alpine. Ce jeune océan fait la transition entre l'Atlantique en ouverture et la Néotéthys en fermeture par subduction/obduction (Dercourt et al., 1985) ;

3. un système de rift orienté Nord-Sud qui affecte la Laurasie dans les régions septentrionales au niveau de l'ancienne suture calédonienne. Ce rift arctique sépare les cratons groënlandais et fenno-scandiens puis se divise en trois digitations en Europe septentrionale qui sont les rifts groënlandais, de Féroé-Rockall et de la Mer du Nord. Ces rifts sont séparés par les massifs émergés de Féroé et des Highlands d'Écosse. L'océanisation de l'Atlantique Nord qui éloignera les cratons groënlandais et fenno-scandiens se produira significativement plus tard au Crétacé.

La subsidence tectonique induite par cette importante distension est à l'origine des bassins intra-cratoniques et péri-océaniques ayant fonctionné au Mésozoïque. Cette subsidence tectonique couplée à des transgressions eustatiques saccadées provoque l'invasion de ces bassins par des mers épicontinentales qui recouvrent la majeure partie de l'Europe au Jurassique.

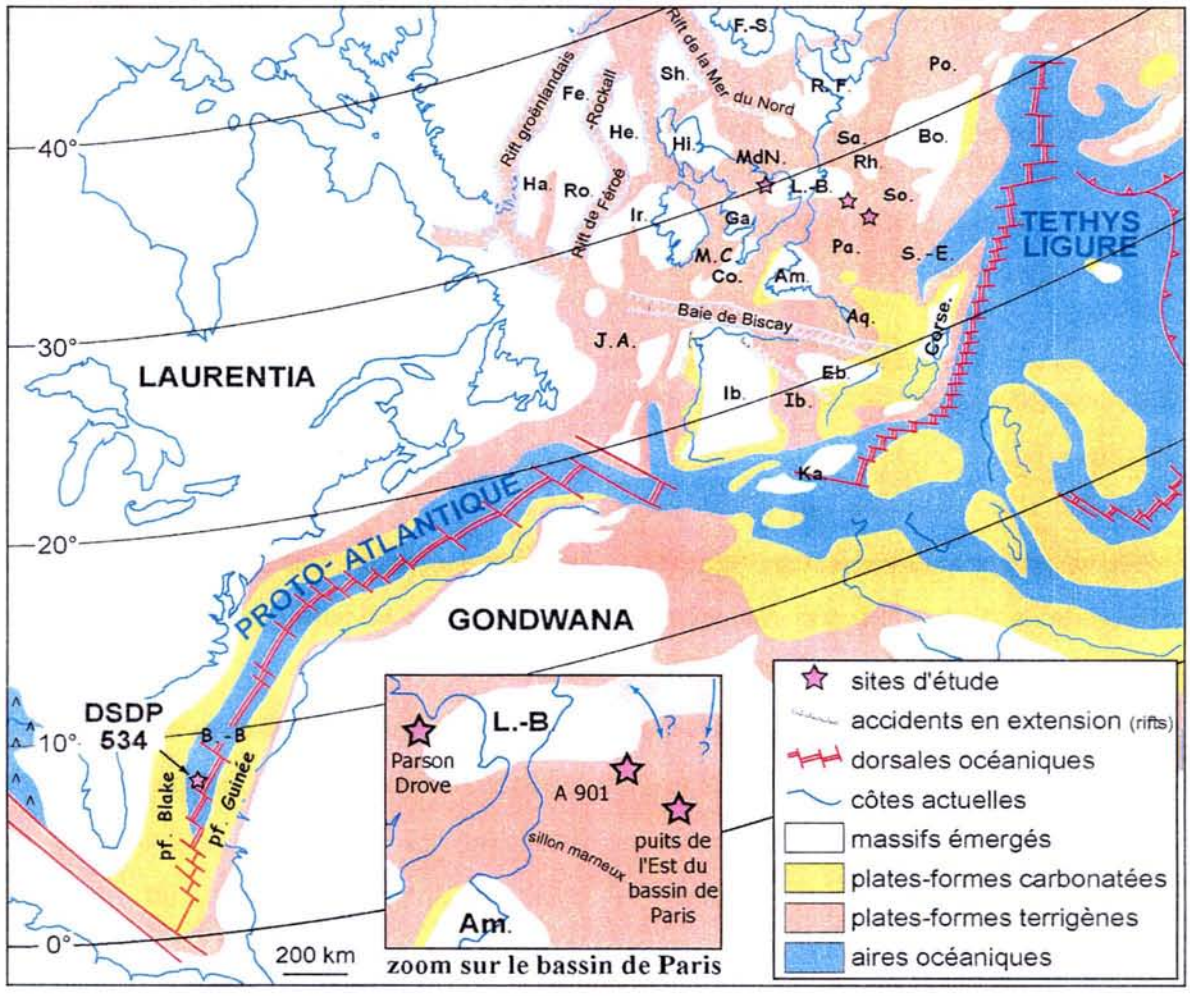


Figure II.3. Carte paléogéographique de l'Europe de l'Ouest au Callovo-Oxfordien (modifiée d'après Enay et al., 1993). Les principaux bassins sédimentaires et terres émergées sont indiqués.

Terres émergées : L.-B. : massif de Londres-Brabant (ou Ardennais); Am. : massif armoricain; Rh. : massif rhénan; Bo. : massif bohémien; Ib. Massif ibérien; Eb. massif de l'Ebre; Co. : massif cornubien; Ga. : massif de Galles; Ir. : massif irlandais; Hi. : Highlands d'Ecosse; Sh. : plate-forme de Shetland; R.-F. : massif de Ringkøbing Fyn; F.-S. : massif fenno-scandien; He. : plate-forme des Hébrides; Ha. : massif de Hatton; Ro. : massif de Rockall; Ka. : massifs kabiles; Fe. : massif de Féroé.

Les limites des terres émergées ne sont pas connues avec exactitude et ont fluctué au cours du Callovo-Oxfordien.

Bassins sédimentaires : Pa. : bassin de Paris; Aq. : bassin d'Aquitaine; S.-E. : bassin du Sud-Est; So. : bassin souabe; Sa. : bassin saxo-néerlandais; Po. : bassin polonais; MdN. : bassin de la Mer du Nord; M.C. : bassin de la Mer Celtique; J.A. : bassin de Jeanne d'Arc. B.-B. : bassin de Blake-Bahamas bordé par les plates-formes carbonatées de Blake (pf. Blake) et de Guinée (pf. Guinée).

Ainsi, au Callovo-Oxfordien, la paléogéographie de l'Ouest de l'Europe est de type insulaire. De nombreux massifs émergés épars et de superficie relativement réduite sont entourés par des mers épicontinentales peu profondes (Thierry & Barrier, 2000; Fig. II.3). Ces massifs émergés servent alors de support à un couvert végétal dense et luxuriant du fait du climat tropical et sont le siège de phénomènes d'altération-érosion qui fournissent les bassins sédimentaires en produits détritiques terrigènes.

1.3.2 Le bassin de Paris : une localisation particulière en Europe de l'Ouest

Au Callovien et à l'Oxfordien, le bassin de Paris est localisé à la confluence de trois domaines géodynamiques qui correspondent aux trois grandes fracturations précédemment décrites.

– Le **domaine téthysien** qui est largement ouvert sur l'océan. La partie Ligure de ce domaine est particulièrement active au Trias-Jurassique inférieur. Les différentes phases du rifting de la Téthys Ligure s'enregistrent très bien dans la partie méditerranéenne de l'Europe localisée en bordure sud du bassin de Paris.

– Le **domaine arctique** qui s'étend des cratons groenlandais et fenno-scandiens à la Mer du Nord. Ce domaine n'est pas le siège d'une véritable océanisation au Jurassique mais est particulièrement subsident du fait de la distension qui aboutira à l'océanisation de l'Atlantique Nord durant le Crétacé. Au cours du Jurassique moyen, un important bombement de la croûte au niveau de l'actuel Danemark et de la Mer du Nord se produit. Il aura des conséquences considérables sur la paléogéographie et les transferts de matériaux terrigènes dans les bassins du Nord-Est de l'Europe (Ziegler, 1990). Ce phénomène connu sous le terme de "doming de la Mer du Nord" est un évènement important de la révolution mi-cimmérienne qui est enregistrée peu avant le Callovien dans le bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000).

– Le **domaine atlantique** qui est centré sur le rift atlantique. Le jeune océan Atlantique s'ouvre sur le bassin de Paris à la fin du Dogger et au début du Malm (Rioult et al., 1991; Dugué, 1991; Pellenard et al., 1999; Pellenard, 2003). Cette ouverture a des conséquences importantes sur la paléocourantologie et la distribution des produits détritiques dans le bassin de Paris au Callovo-Oxfordien.

Ainsi, grâce à leur position paléogéographique particulière, les archives sédimentaires du bassin de Paris ont enregistré les différentes influences relatives à ces trois domaines.

Au Callovo-Oxfordien, le bassin de Paris est donc occupé par une mer épicontinentale.

Il est séparé :

– du bassin saxo-néerlandais par les massifs de Londres-Brabant et rhénan qui pouvaient être soit jointifs pour former une seule et même terre émergée soit séparés par un bras de mer ;

– des bassins souabes, du Sud-Est et d'Aquitaine par des hauts-fonds (bourguigno-lorrain, du Massif Central et du Berry) ;

– du domaine Atlantique par le Massif Armoricain.

En revanche, il était ouvert sur la partie britannique du bassin de la Mer du Nord via la Proto-Manche (Groupe Français d'Etude du Jurassique, 1980; Thierry & Barrier, 2000).

Il est également fort probable que des terres émergées de très faible altitude existaient en plus des Massifs Armoricains et de Londres-Brabant. Les zones de haut-fond devaient en effet être propices au développement d'îlots provisoires comme le suggèrent de nombreuses études stratigraphiques et l'abondance locale de phytoclastes (Thierry & Lemoigne, 1968; Debrand-Passard et al., 1980; Phillipe 1992; Garcia et al., 1998).

1.3.3 Dynamique de la paléogéographie et ses impacts sur les paléocourants marins et l'origine des flux terrigènes

Le Callovo-Oxfordien est une période d'importants bouleversements paléogéographiques. Les vastes plates-formes carbonatées installées dans les mers épicontinentales au Dogger sont ennoyées sous une sédimentation argilo-détritique qui se généralise dans toute l'Europe.

La transgression des eaux marines initiée au cours du Dogger est alors à son maximum et la surface des terres émergées est considérablement réduite. Ce maximum de paléobathymétrie qui règne à la transition Dogger/Malm permet une meilleure connexion entre les bassins sédimentaires européens, ce qui facilite les échanges de matériaux terrigènes entre eux. L'étude des faciès sédimentaire de dépôts d'âge Oxfordien moyen en Lorraine montre que le bassin de Paris était ouvert sur la Téthys et le bassin souabe au moins jusqu'à cette époque (Carpentier et al., 2004). Les sédiments terrigènes qui se déposent à cette époque peuvent donc avoir une origine externe au bassin de Paris.

L'étude de l'évolution spatio-temporelle de la minéralogie des argiles, de la répartition des ammonites et des faciès palynologiques a permis de reconstituer les courants marins intra- et inter-bassins ainsi que de tracer l'origine des produits terrigènes (Dugué, 1990, 2003; Huault et al., 2003; Rioult et al., 1991; Pellenard, 2003). Il apparaît que les massifs armoricains et ardennais sont les principales sources de matériaux détritiques. Cependant, d'autres sources plus lointaines sont également envisageables comme le massif de Ringkøbing Fyn, via d'hypothétiques couloirs marins entre les massifs ardennais, rhénan et bohémien, ou des massifs situés en domaine atlantique (Cornouailles, massif ibérique ?) via le sillon marneux.

La tendance régressive qui s'amorce dès l'Oxfordien marque le retour à une sédimentation carbonatée. De nouvelles plates-formes carbonatées se développent progressivement au-dessus des dépôts argilo-détritiques et la surface des terres émergées augmente. Les communications entre les bassins redeviennent moins importantes et la fraction terrigène des dépôts du bassin de Paris provient essentiellement des massifs armoricain et ardennais.

1.4 Cadre lithologique et sédimentologique des dépôts d'âge Callovien-Oxfordien de l'Europe de l'Ouest

1.4.1 Les précédentes études des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes

Les dépôts callovo-oxfordiens ont largement été décrits dans la littérature. Norris & Hallam (1995) ont fourni une description détaillée de nombreux affleurements situés dans la plupart des bassins sédimentaires de l'Ouest de l'Europe. Par ailleurs, "l'auréole callovo-oxfordienne" qui affleure dans le bassin de Paris a également été très étudiée entre la fin des années 60 et le début des années 80. En effet, l'abondance des fossiles, et plus particulièrement des ammonites, a encouragé les études biostratigraphiques et paléobiogéographiques (*e.g.* Thierry, 1966; Mégnien & Mégnien, 1968; Debrand-Passard et al., 1974, 1980) qui ont été compilées dans la synthèse Géologique du Bassin de Paris (Mégnien & Mégnien, 1980). Les affleurements de Normandie ont également fait l'objet d'études détaillées à la fin des années 80 (Dugué, 1989; Rioult et al., 1991). Les séries

callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris sont très étudiées en forages depuis cette dernière décennie dans le cadre des travaux menés par l'Andra (Andra, 2005).

De plus, au cours des années 50 à 70, le bassin de Paris a fait l'objet de nombreux études par les sociétés pétrolières qui se sont focalisées sur la recherche et la caractérisation des roches-mères et réservoirs pétroliers. Ces études montrent que les argilites callovo-oxfordiennes sont trop pauvres en matière organique (TOC < 0,6 %) pour avoir généré des huiles en quantité exploitables et qu'elles n'ont pu jouer qu'un rôle de couverture. Les principales roches-mères d'âge jurassique sont datées de l'Hettangien et du Toarcien (Espitalié et al., 1987; Lichtfouse et al., 1994).

1.4.2 La crise carbonatée de la transition Dogger/Malm

L'épisode callovo-oxfordien correspond à une crise importante de la production carbonatée à l'échelle européenne et même certainement à l'échelle mondiale (Norris & Hallam, 1995). Dans le bassin de Paris, l'épisode callovo-oxfordien correspond au dépôt d'argilites silto-carbonatées comprises entre les plates-formes carbonatées du Dogger et de l'Oxfordien qui occupaient tout le bassin de Paris à l'exception du sillon marneux en position centrale. L'origine et les mécanismes de cette crise restent encore mal connus. Plusieurs phénomènes ont été évoqués pour expliquer cette crise comme :

– une importante transgression eustatique (Ogg, 1983; Norris & Hallam, 1995). Une augmentation de la profondeur provoque une remontée de la CCD causant une diminution de la production carbonatée ;

– un changement de régime tectonique en limite de plaque (Guillocheau et al., 2000). Ce phénomène contrôlerait à la fois sur la subsidence tectonique et thermique ainsi que l'eustatisme ;

– un changement climatique. La température contrôle en effet les taux de transfert de CO_2 atmosphérique dans le milieu marin et de CO_3^{2-} du milieu marin aux carbonates. Une diminution importante de la température à cette époque (Dromart et al., 2003a,b) pourrait expliquer la chute de la production carbonatée ;

– des évènements volcaniques aériens ou sous-marins majeurs (Mélendez et al., 1983; Dromart et al., 1996) ;

– une modification de la chimie des eaux (Dromart et al., 1996) ;

– la chute d'un objet extraterrestre (Brochwicz-Lewinski et al., 1984).

Cette crise de la production carbonatée n'est pas unique au Jurassique. Au lieu de constituer un évènement exceptionnel, il s'agit d'un phénomène cyclique et périodique (12-19 Ma, Dromart et al., 1996) qui coïncide avec les variations cycliques du niveau marin relatif. Ces crises se manifestent sur une très large superficie, au moins à l'échelle européenne et voire même certainement à l'échelle mondiale.

1.4.3 Les deux principaux faciès rencontrés dans les séries callovo-oxfordiennes

Les différentes études faciologiques des séries callovo-oxfordiennes aux échelles de l'Europe et du bassin de Paris montrent qu'elles sont essentiellement caractérisées par deux principaux faciès.

– Le premier faciès consiste en une succession de bancs moyennement carbonatés, très condensés et lacunaires. Leur épaisseur est généralement de l'ordre de quelques centimètres à quelques décimètres. Ces niveaux sont souvent bioturbés, remaniés, fossilifères et riches en oolites ferrugineuses. Ce faciès est fréquemment associé à des surfaces d'émersion d'extension locale et à des encroûtements ferrugineux.

Leur interprétation en termes de paléoenvironnements pose de sérieux problèmes, notamment parce qu'aucun environnement actuel n'est propice à la formation des oolites ferrugineuses. Jenkyns (1978) en fait des dépôts d'offshore compte tenu des faibles taux de sédimentation, de l'absence de structures sédimentaires et de faunes typiques des milieux peu profonds et agités. Gygi & Persoz (1987) les interprètent comme des dépôts plus profonds (80-100 m) de bassin affamé du fait de l'abondance des ammonites. Aurell & Melendez (1988) les ont associés à des milieux littoraux très énergétiques du fait de la présence de niveaux remaniés et d'indices d'érosion. Norris & Hallam (1995) en font des dépôts sur une plate-forme épéirique affamée dont la bathymétrie est comprise entre 20 et 50 m. Dans le bassin de Paris, ces dépôts sont localisés dans les zones les plus hautes et les moins subsidentes qui sont surtout situées sur la bordure sud du bassin (hauts-fonds bourguignon et poitevin; Massif Central). Collin et al. (1999) ont pu déterminer au sein des séries condensées bourguignones différents environnements de dépôt, du milieu situé au-dessus de la limite d'action des vagues de beau temps au milieu situé sous la limite d'action des vagues de tempêtes.

– Le second faciès consiste en d'épaisses successions argileuses plus ou moins riches en silts (quartz) et en carbonate. Celles-ci mesurent souvent plus de 100 m de puissance et sont réputées pour leur homogénéité. Il est souvent admis que leur dépôt ait été continu au cours du Callovien et de l'Oxfordien. Ces argilites se sont déposées au niveau des aires les plus subsidentes et les plus profondes (milieu offshore). L'analyse biostratigraphique d'un grand nombre d'affleurements européens présentant ce faciès montre que le Callovien supérieur est systématiquement condensé par rapport au Callovien inférieur/moyen et à l'Oxfordien inférieur/moyen sauf dans le bassin de Moray Firth (Est de l'Ecosse). Cette condensation serait due la diminution de la sédimentation de matériaux terrigènes et correspond généralement aux niveaux les plus condensés et lacunaires du précédent faciès (Norris & Hallam, 1995). Dans le bassin de Paris, ces argilites sont connues à l'affleurement à l'Est (Argiles de la Woëvre) et à l'Ouest (Argiles de Dives et Argiles de Villiers).

– Un faciès intermédiaire a été décrit dans le bassin de Paris au niveau de la coupe de Saint Blin (20 km au sud du puits HTM 102; Haute-Marne) par Collin & Courville (2000). Le faciès est essentiellement marneux avec des niveaux à oolites ferrugineuses et des niveaux plus carbonatés sous forme de bancs ou de miches calcaires.

1.5 Les variations climatiques et eustatiques à la transition Dogger/Malm

1.5.1 Les variations climatiques

Au Jurassique, l'Europe de l'Ouest occupait les latitudes tropicales (Enay et al., 1993; Ricou, 1994; Thierry & Barrier, 2000). Il est communément admis que le climat de l'Europe était alors chaud, relativement humide, de type "Greenhouse" (c'est-à-dire sans cycle glaciaire-interglaciaire) et particulièrement stable à cette époque (*e.g.* Frakes et al., 1992; Hallam, 1994, 1998). Cependant, depuis quelques années, des évidences plus ou moins probantes de variations climatiques au cours du Jurassique ont été proposées (*e.g.* Price, 1999). Un certain nombre d'entre elle concernent le Callovien et l'Oxfordien. En effet, dans l'intervalle considéré, la fin du Callovien semble marqué par un refroidissement bref mais accusé qui pourrait s'être traduit par une glaciation (Dromart et al., 2003a,b) suivie d'un réchauffement dès la fin de l'Oxfordien inférieur (Podlaha et al., 1998; Riboulleau et al., 1998; Abbink et al., 2001; Malchus & Steuber, 2002; Cecca et al.,

2005). Un bilan des connaissances et des découvertes récentes sur l'évolution du climat au Callovien-Oxfordien a été effectué par Cecca et al. (2005).

1.5.2 Les variations eustatiques

A la fin des années 80, deux courbes eustatiques de référence ont été publiées.

– celle du groupe Exxon (Haq et al., 1987) réalisée en utilisant les concepts de stratigraphie séquentielle et plus précisément la migration des "onlaps" côtiers au-dessus des surfaces de transgression ;

– celle d'Hallam (1988) réalisée en utilisant les concepts de sédimentologie de faciès et plus précisément en interprétant un grand nombre de dépôts sédimentaires d'âges et de localisations différents en termes d'environnements de dépôt.

Ces deux courbes montrent plus ou moins les mêmes tendances évolutives au cours du Jurassique mais sont contradictoires au niveau de la limite Callovien/Oxfordien. En effet, la courbe d'Exxon montre une transgression eustatique au Callovien supérieur alors que celle d'Hallam présente une régression eustatique. Depuis, des études plus détaillées des faciès callovo-oxfordiens ont montré que le Callovien supérieur était plutôt associé à une transgression eustatique (Norris & Hallam, 1995; Hallam, 1999, 2001) et la courbe basée sur l'étude séquentielle a été remise à jour en conservant la transgression du Callovien supérieur (Hardenbol et al., 1998a). Les différentes courbes sont représentées sur la Figure II.4.

Dans le bassin de Paris, au cours du Jurassique, la bathymétrie maximale n'a sans doute pas excédé 150 m (Guillocheau et al., 2000).

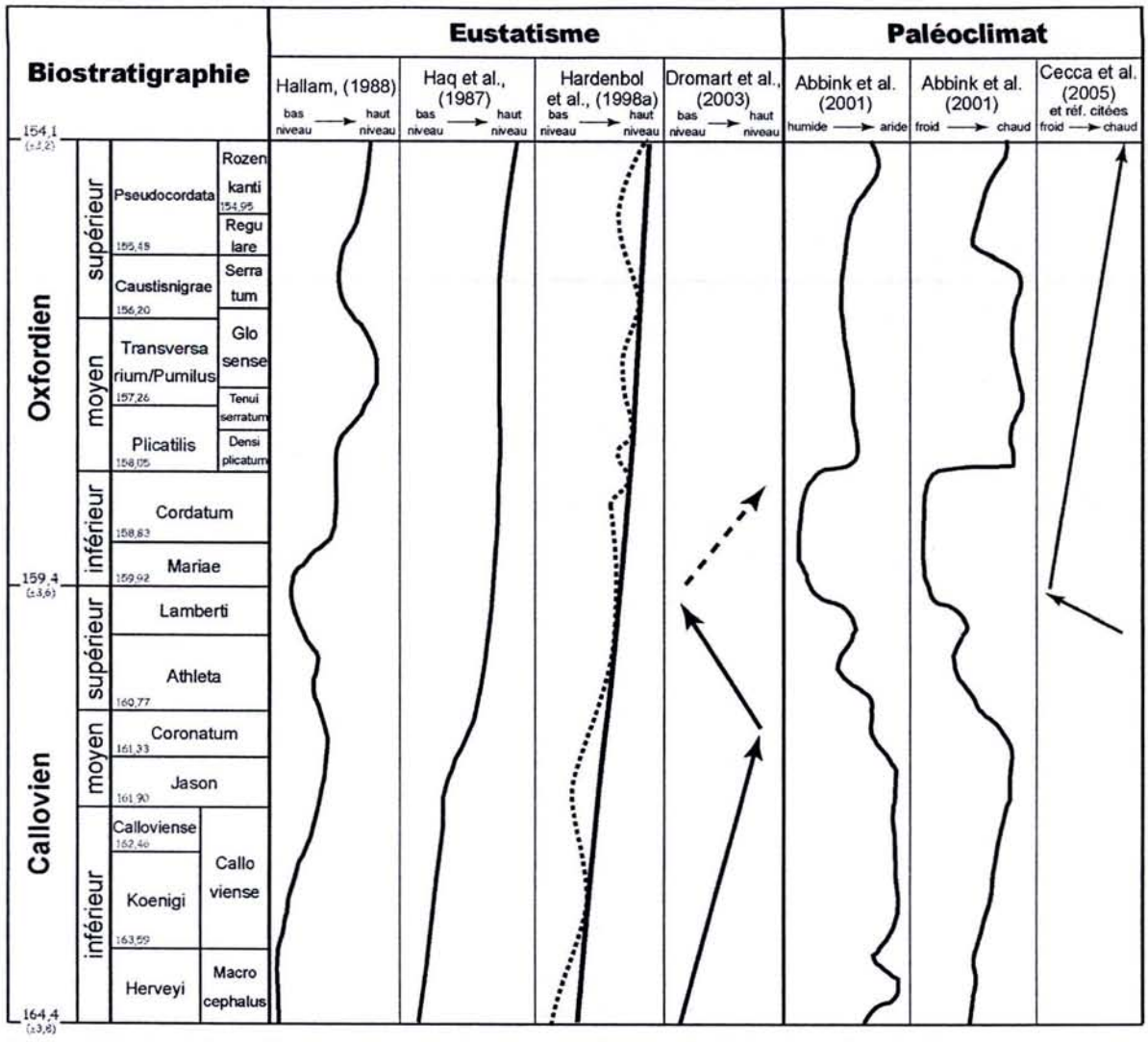


Figure II.4. Variations climatiques et eustatiques proposées pour le Callovien et l'Oxfordien.

2 Contexte géographique des sites étudiés

Les localisations des sites et puits étudiés sont indiquées par la Figure II.5.

2.1 Les puits localisés dans le bassin de Paris

Parmi les huit puits étudiés au cours de ce travail, six sont localisés dans le bassin de Paris (EST 205, EST 312, EST 342, MSE 101, HTM 102 et A 901). Ils sont répartis sur deux sites, l'un dans l'Est du bassin de Paris et le second dans le Nord.

Le bassin de Paris est localisé dans la moitié nord de la France. Ses dépôts affleurent actuellement sur une vaste surface délimitée :

– au Nord par les Ardennes et la Manche ;

– à l'Est par les Vosges et le Jura ;

– au Sud par le Massif Central ainsi que les seuils du Poitou et de Bourgogne ;

– à l'Ouest par le Massif Armoricain.

2.1.1 Le site de l'Est du bassin de Paris

Le principal site d'étude de ce travail est situé dans la partie Est du bassin de Paris à quelques dizaines de kilomètres au Sud de Commercy et de Bar-le-Duc (Fig.II.5). Il s'étend de part et d'autre de la frontière qui sépare les départements de la Meuse (au Nord) et de la Haute-Marne (au Sud). Ce site est actuellement étudié par l'Andra afin de tester la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde, au sein d'argilites silto-carbonatées. Cette étude se concrétise sur le terrain par la construction d'un laboratoire de recherche souterrain sur la commune du Bure (Meuse).

Ce site comprend les puits :

– **EST 205** foré en 2002 à l'aplomb du laboratoire en construction à Bure (Meuse) ;

– **EST 312** foré en 2003 sur la commune de Demange-aux-Eaux (Meuse) ;

– **EST 342** foré en 2003 sur la commune de Nomécourt (Haute-Marne) ;

– **MSE 101** foré en 1994 foré sur la commune de Morley (Meuse) ;

– **HTM 102** foré en 1994 sur la commune de Cirfontaine-en-Ornois (Haute-Marne).

2.1.2 Le site du Nord du bassin de Paris

Le second site est localisé sur la bordure ardennaise du bassin de Paris à environs 170 km au NNO de Bure. Ce site ne comprend qu'un seul puits, le puits **A 901** réalisé en 1989 par l'Andra sur la commune de Montcornet (Aisne, Fig.II.5).

2.2 Le puits Parson Drove

Le puits **Parson Drove West Bridge** (TF37931052) a été réalisé en 1976 dans le Yorkshire (Angleterre). Il appartient à la BGS (British Geological Survey) et a été échantillonné dans leurs locaux à Keyworth (Nottinghamshire, Angleterre). Ce puits a été foré en 1976 sur la commune de Parson Drove à une trentaine de kilomètres au NEE de Petersborough (Fig.II.5).

2.3 Le puits DSDP Leg 76 - 534A

Le puits **DSDP leg 76 - 534A** a été réalisé et étudié dans le cadre d'une campagne DSDP (Deep Sea Drilling Project) en 1983. Ce puits offshore appartient au Leg 76 localisé dans l'Océan Atlantique entre les côtes Est de la Floride et les Bermudes. Ce Leg a été positionné dans cette partie de l'Atlantique car c'est ici que se localisent les plus vieilles formations sédimentaires déposées dans cet océan (Gradstein & Sheridan, 1983).

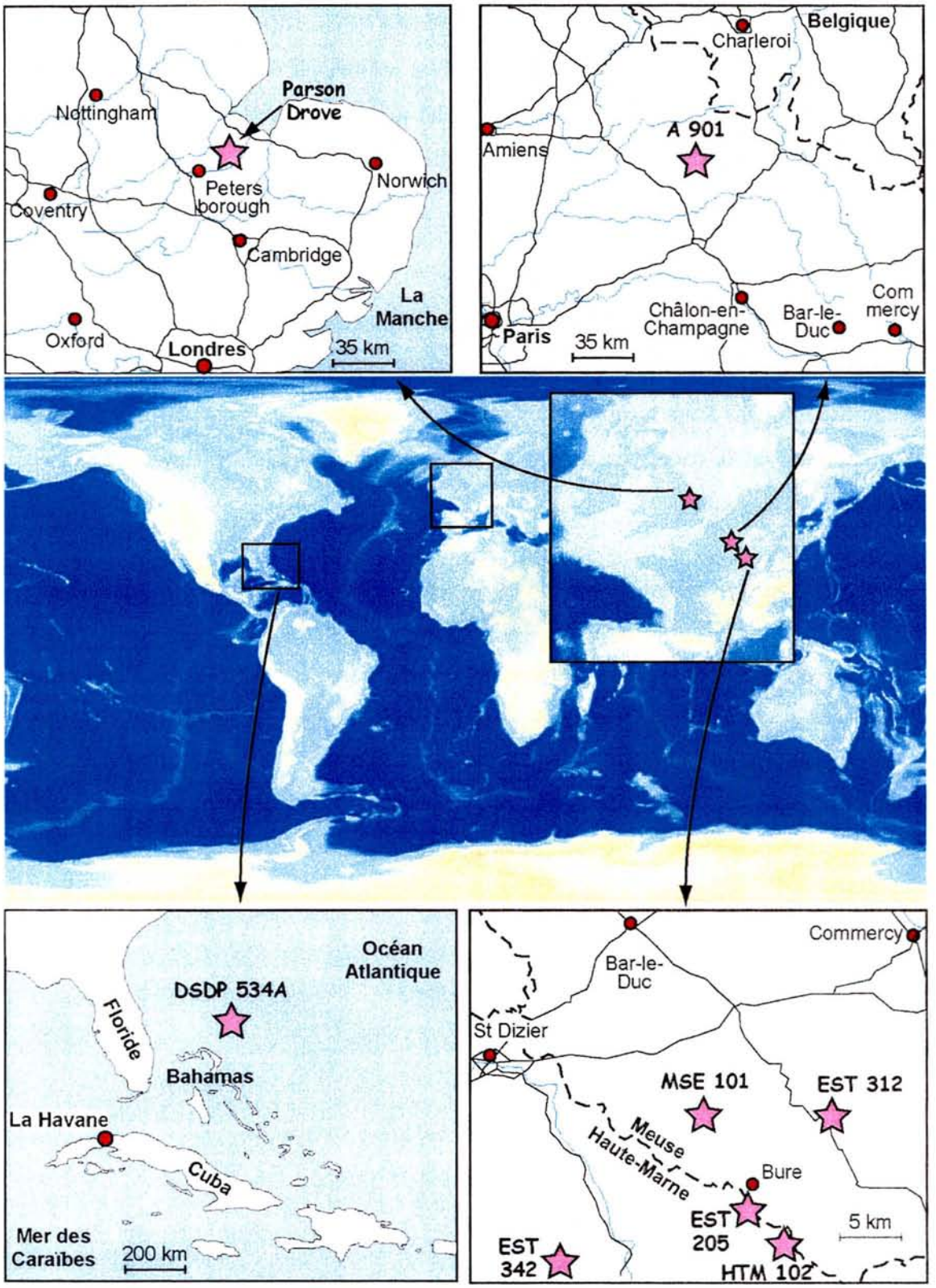


Figure II.5. Localisation géographique des sites et puits étudiés.

3 Contexte géologique des puits étudiés

3.1 Les puits de l'Est du bassin de Paris

3.1.1 Cadre structural et paléogéographique

La structure des dépôts mésozoïques de l'Est du bassin est globalement monoclinale avec un pendage de l'ordre de 1 à 1,5° en direction du centre du bassin. Ces dépôts présentent cependant une série d'ondulations de faible amplitude et de longueur d'onde de l'ordre de la centaine de kilomètres. Ces ondulations sont le Synclinal du Luxembourg, l'Anticlinal de Lorraine, le Synclinal de Sarreguemines (cités du Nord au Sud d'après Le Roux, 1980, 1999). L'amplitude de ces structures s'estompe en direction du secteur étudié par l'Andra. Seul le synclinal de Sarreguemines se poursuit par le synclinal de Savonnières qui traverse le secteur d'étude selon une direction ESE-ONO. La région comprise entre les synclinaux du Luxembourg et de Sarreguemines est très faillée et la direction des failles est NE-SO (Fig. II.6a).

La faille de Bray-Vittel est un accident majeur du bassin de Paris et le traverse sur une direction globalement Est-Ouest. Cette faille sépare le domaine ardennais au Nord et le domaine morvano-vosgien au Sud (Guillocheau et al., 2000). Elle passe à une vingtaine de kilomètres au Sud du secteur d'étude.

Des fossés d'effondrement sont localisés au niveau de la zone d'étude. Il s'agit du fossé de Gondrecourt-le-Château à l'Est, orienté NNE-SSO et bordé par deux failles certainement post-sédimentaires. D'autres fossés de moindre importance ont une direction similaire comme le fossé de Joinville. Le fossé de la Marne, de direction NNO-SSE, est une structure assez complexe et son rejeu peut dépasser les 100 mètres à certains endroits (Fig. II.6b).

Au Callovo-Oxfordien, ce secteur était localisé dans un milieu marin (la mer du bassin de Paris) et était relativement éloigné des côtes du Massif de Londres-Brabant-Rhénan qui constituait la zone émergée la plus proche (Fig. II.6c).

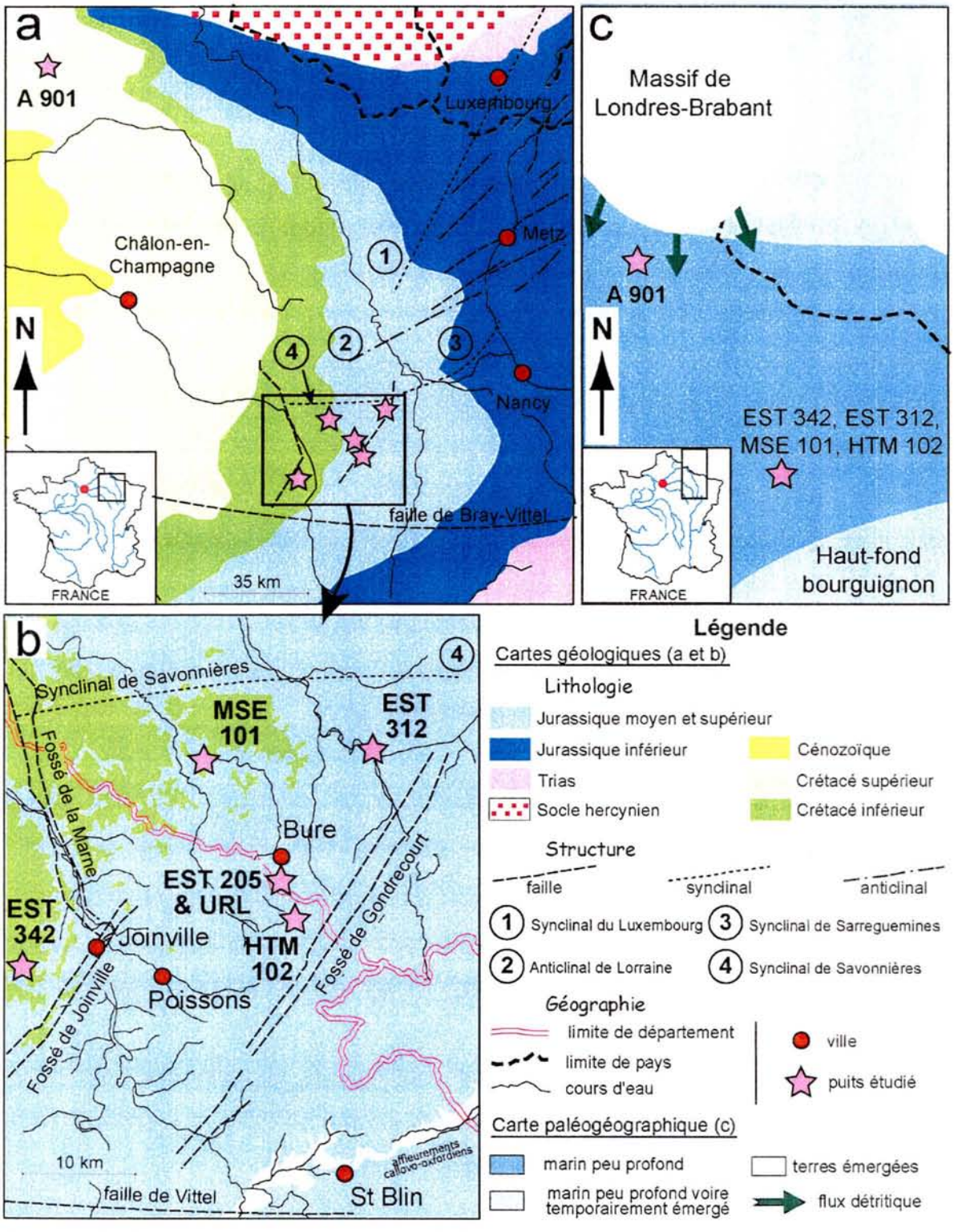


Figure II.6. (a) Carte du Nord-Est du bassin de Paris montrant la position des puits étudiés. (b) Détail de la carte précédente mettant en évidence la structure des dépôts mésozoïques dans l'Est du basin de Paris. La position des puits étudiés dans cette région est également donnée ainsi que la localisation du laboratoire de recherche souterrain en cours de construction (URL). (c) Carte paléogéographique du Nord-Est du bassin de Paris au Callovien (modifié d'après Enay et al., 1993).

3.1.2 Description générale des puits

Les données acquises par l'Andra grâce à l'étude de ces puits sont très nombreuses et sont regroupées dans un ouvrage de synthèse conçu par l'Andra (Andra, 2005). Certaines d'entres elles sont synthétisées dans les paragraphes suivants.

3.1.2.1 Lithologie et biostratigraphie

Les puits présentent la même succession lithologique et faciologique. Elle est ici décrite dans l'ordre stratigraphique :

– partie supérieure de la plate-forme carbonatée du Dogger *(Bathonien - fin du Callovien inférieur, sommet de la zone à Calloviense).*

Elle comprend des carbonates oolitiques du Bathonien supérieur (équivalent des Calcaires de Chaumont) surmontés de carbonates bioclastiques et oolitiques du Callovien inférieur (équivalent de la Dalle Nacrée). Le caractère argilo-silteux est plus affirmé au niveau des puits les plus proximaux comme MSE 101. Les dépôts du Callovien inférieur sont surlignés par une surface durcie et perforée au-dessus de laquelle s'installent brutalement les argilites du Callovien moyen (Pellenard, 2003). Cette surface est associée à un décrochement important des signaux diagraphiques et pourrait correspondre à la discontinuité reportée au sommet des Calcaires à Rynchonelles sur la plate-forme bourguignone où elle semble, au moins localement, présenter des indices d'émersion (Collin, 2000). Cette surface semble isochrone à l'échelle des puits de l'Est du bassin de Paris mais elle ne l'est en revanche pas à l'échelle du bassin de Paris. Elle est par exemple datée du Bathonien terminal en Basse-Normandie (Surface de Lion, Rioult et al., 1991) et de la zone à Koenigi (Callovien inférieur) à Saint Blin (20 km au Sud d'HTM 102; Collin & Courville, 2000). Elle est en revanche bien reportée à la transition Callovien inférieur/moyen dans le Jura suisse (Norris & Hallam, 1995).

– les dépôts argileux du Callovien moyen *(Zones à Jason et Coronatum).*

Les premiers dépôts argileux s'installent directement sur la surface de discontinuité. D'un point de vue macrofaciologique, ces argilites semblent homogènes, sans figure sédimentaire observable et sont peu ou pas bioturbées. Ces dépôts sont les équivalents stratigraphiques des Argiles de la Woëvre inférieures qui affleurent dans l'Est du bassin de Paris (plaine de la Woëvre).

– le niveau plus condensé et carbonaté du Callovien supérieur *(Zones à Athleta et Lamberti)*.

Les dépôts du Callovien supérieur sont plus condensés que les dépôts du Callovien moyen. En effet, les dépôts du Callovien supérieur sont bien moins épais alors que la durée de ce sous-étage semble être plus longue que le Callovien moyen. Ces dépôts se distinguent également par la présence de bancs plus carbonatés et riches en lamellibranches pélagiques peu ou pas fragmentés. Ces niveaux carbonatés sont associés à des anomalies négatives du gamma-ray. Cette condensation et cet enrichissement en carbonate des dépôts du Callovien supérieur sont observés dans la plupart des séries argileuses dilatées callovo-oxfordiennes. Ce changement lithologique est certainement due à la réduction des apports terrigènes induite par une transgression marine qui favorise le stockage des matériaux détritiques dans les milieux plus proximaux (Norris & Hallam, 1995) ou par un non-dépôt causé par d'importants courants (Rais et al., 2005). Ce niveau correspond au premier niveau à oolites ferrugineuses (repère inférieur oolitique R.I.O. des pétroliers) qui est identifiable et repérable dans l'Est du bassin de Paris où il a été daté du Callovien supérieur par la présence de nombreuses ammonites.

– Les argilites de l'Oxfordien inférieur *(début de la zone à Mariae - fin de la zone à Mariae ou début de la zone à Cordatum)*.

Les dépôts de l'Oxfordien inférieur sont à nouveau argileux, homogènes, sans figure sédimentaire observable excepté des bioturbations pyritisées appartenant à l'ichnogenre *Chondrites*. Il est également possible qu'une part plus ou moins importante de la bioturbation ne soit pas visible macroscopiquement. Ces argilites sont particulièrement dilatées car leur épaisseur est en général d'une soixantaine de mètres alors qu'elles ne sont principalement datées que de la seule zone à Mariae (Oxfordien inférieur). Elles constituent l'équivalent stratigraphique des Argiles de la Woëvre supérieures qui affleurent dans l'Est du bassin de Paris (plaine de la Woëvre).

– l'installation progressive de la plate-forme carbonatée oxfordienne (ex plate-forme carbonatée "argovienne") *(fin de la zone à Mariae ou début de la zone à Cordatum de l'Oxfordien inférieur - zone à Transversarium)*.

A partir de la transition zone à Mariae/zone à Cordatum, les argilites deviennent plus silteuses du fait de l'augmentation de la proportion de quartz. Des niveaux plus

carbonatés apparaissent progressivement et deviennent de plus en plus abondants et épais vers le sommet de la série. Ce changement de lithologie signe l'installation progressive de la plate-forme carbonatée oxfordienne. Les dépôts enregistrant cette installation progressive correspondent à deux formations sédimentaires observées à l'Est du bassin de Paris : les Terrains à Chailles (≈ zone à Cordatum) et les Marnes des Eparges (≈ zone à Plicatilis). La zone à Transversarium se caractérise par l'apparition de faciès franchement carbonatés à niveaux récifaux qui signent le sommet des argilites callovo-oxfordiennes et la base de la plate-forme oxfordienne.

Le découpage biostratigraphique de ces puits a été réalisé par Thierry et al. (2006) sur la base des faunes d'ammonites.

3.1.2.2 Minéralogie

Les argilites callovo-oxfordiennes sont essentiellement composées de trois phases minéralogiques qui sont les minéraux argileux, le quartz et la calcite. D'autres minéraux comme la pyrite, les feldspaths, la dolomite sont présents en quantités mineures (de l'ordre du pourcent) et d'autres ne sont présents qu'en traces et que très ponctuellement (glauconie, oxydes de fer, calcédoine, célestine, barytine, anhydrite). Les minéraux argileux représentent 40 à 60 % de la roche brute, la calcite 20 à 40 %, le quartz 15 à 35 % et la pyrite 0 à 2%.

Les principaux minéraux argileux sont les interstratifiés illite/smectite (I/S) dont la composition et la proportion sont très variables (10 à 80 % de la fraction argileuse), l'illite (30-40 %), la kaolinite (0-30 %) et la chlorite (<10 %). Des analyses systématiques de la fraction détritique fine ont mis en évidence un changement minéralogique important au sein de ces argilites (Pellenard et al., 1999; Pellenard, 2003; Andra, 2005).

Ce changement se traduit par :

– une augmentation de la proportion des interstratifiés I/S ;

– par un enrichissement des interstratifiés (I/S) en smectite (passage d'interstratifiés ordonnés de type R1 à des interstratifiés désordonnés de type R0) ;

– la disparition de la kaolinite qui ne réapparait plus haut que très sporadiquement et en faible quantité ;

– une légère diminution de la proportion d'illite.

3.1.2.3 Stratigraphie séquentielle

Les séries argileuses callovo-oxfordiennes constituent l'intervalle d'inondation maximale de 2nd ordre n°8 de Jacquin et al. (1998) et du cycle Bathonien inférieur – Oxfordien de Guillocheau et al. (2000).

Les séries décrites ci-dessus correspondent à l'empilement de trois séquences de dépôt au sens de Vail (3ème ordre) emboités dans le cycle de 2nd ordre (Andra, 2005).

– Première séquence de dépôt.

La surface de transgression qui marque le début de la première séquence de dépôt est positionnée au-dessus de la surface durcie, à la base des argilites. Elle est donc datée de la limite Callovien inférieur (sommet de la zone à Calloviense)/Callovien moyen (base de la zone à Jason).

La surface de transgression qui marque le sommet du cycle est placée vers le sommet du Callovien supérieur au niveau du banc le plus carbonaté. Cette surface correspond à un repère régional de corrélation, le Repère Inférieur Oolitique (RIO), utilisé par les pétroliers.

La surface d'inondation maximale est placée au maximum de gamma-ray dans le Callovien moyen (zone à Coronatum).

– Deuxième séquence de dépôt.

Cette séquence débute à la surface de transgression marquant le sommet de la précédente séquence. La surface de transgression sommitale de cette séquence est localisée à un minimum de gamma-ray. Cette surface correspond à un second repère régional de corrélation, le Repère Supérieur Oolitique (RSO), datée de la zone à Plicatilis.

Les premiers bancs carbonatés annonçant l'installation de la plate-forme oxfordienne apparaissent au cours du demi-cycle régressif de cette séquence.

La surface d'inondation maximale est placée au maximum de gamma-ray dans l'Oxfordien inférieur (zone à Mariae, sous-zone à Scarburgense). Cette surface d'inondation maximale coïncide avec la surface d'inondation maximale de la séquence de 2nd ordre.

– Troisième séquence de dépôt.

Cette séquence correspond à l'installation franche de la plate-forme carbonatée oxfordienne qui comble progressivement l'espace disponible pour la sédimentation. Son sommet se

localise certainement dans l'Oxfordien moyen (zone à Transversarium) ou dans l'Oxfordien supérieur (Vincent, 2001; Vincent et al., 2004) mais ne peut être placé précisément à cause d'une forte composante aggradante. La surface d'inondation maximale se positionne au niveau d'un maximum de gamma-ray daté de la zone à Plicatilis (Oxfordien moyen).

La Figure II.7 illustre le découpage séquentiel en relation avec l'évolution du gamma-ray typiquement observée au niveau des puits du site de l'Est du bassin de Paris et sa cohérence avec un grand nombre d'observations réalisées sur les séries argileuses épaisses du Callovo-Oxfordien aux échelles du bassin, de l'Europe et de la planète.
L'installation des premiers dépôts argileux est interprétée comme une surface de transgression hétérochrone à l'échelle du bassin signant l'envasement de la plate-forme carbonatée du Dogger par des dépôts argileux.

Le demi-cycle transgressif de la première séquence correspond parfaitement à une augmentation du niveau marin relatif reconnue sur un grand nombre de coupes stratigraphiques dispersées sur toute la planète (Norris & Hallam, 1995; Dromart et al., 2003a,b) et qui semble due à une transgression eustatique bien documentée au début du Callovien moyen (Hallam, 1988, 2001). Le demi-cycle régressif coïncide également avec une régression eustatique bien documentée à l'échelle mondiale (Dromart et al., 2003a,b). Le minimum eustatique se situerait à la transition des sous-zones à Henrici et à Lamberti (Callovien supérieur) et les premiers dépôts transgressifs qui marquent donc la surface de transgression sont datés de la zone à Lamberti (sommet du Callovien supérieur) toujours d'après les observations de Dromart et al. (2003a,b).

Le demi-cycle transgressif de la seconde séquence s'inscrit dans le cycle transgressif de 2nd ordre et sa surface d'inondation maximale est placée dans la sous-zone à Scarburgense (zone à Mariae, Oxfordien moyen) tout comme la surface d'inondation maximale du cycle de 2nd ordre n°8 décrit par Jacquin et al. (1998). En revanche, Guillocheau et al. (2000) placent leur surface d'inondation maximale dans la zone à Jason, c'est-à-dire à la base des argilites. Le demi-cycle régressif marque le début du comblement du bassin de Paris, ce qui aboutira plus tard à l'installation de la plate-forme oxfordienne.

Le demi-cycle transgressif de la troisième séquence marque un bref retour à des milieux de dépôt de type offshore. Ce demi-cycle interrompt donc temporairement le comblement du bassin de Paris qui reprend au cours du cycle régressif avec l'installation franche de la plate-forme carbonatée oxfordienne.

Ainsi, la cyclicité de 3ème ordre enregistrée dans les archives sédimentaires de l'Est du bassin de Paris semble essentiellement contrôlée par des phénomènes qui se produisent :

– à l'échelle de la plaque européenne voire globale au niveau du demi-cycle transgressif de 2nd ordre (eustatisme) ;

– à l'échelle régionale ou du bassin au niveau du demi-cycle régressif de 2nd ordre (comblement du bassin par la sédimentation terrigène puis carbonatée; Fig. II.7).

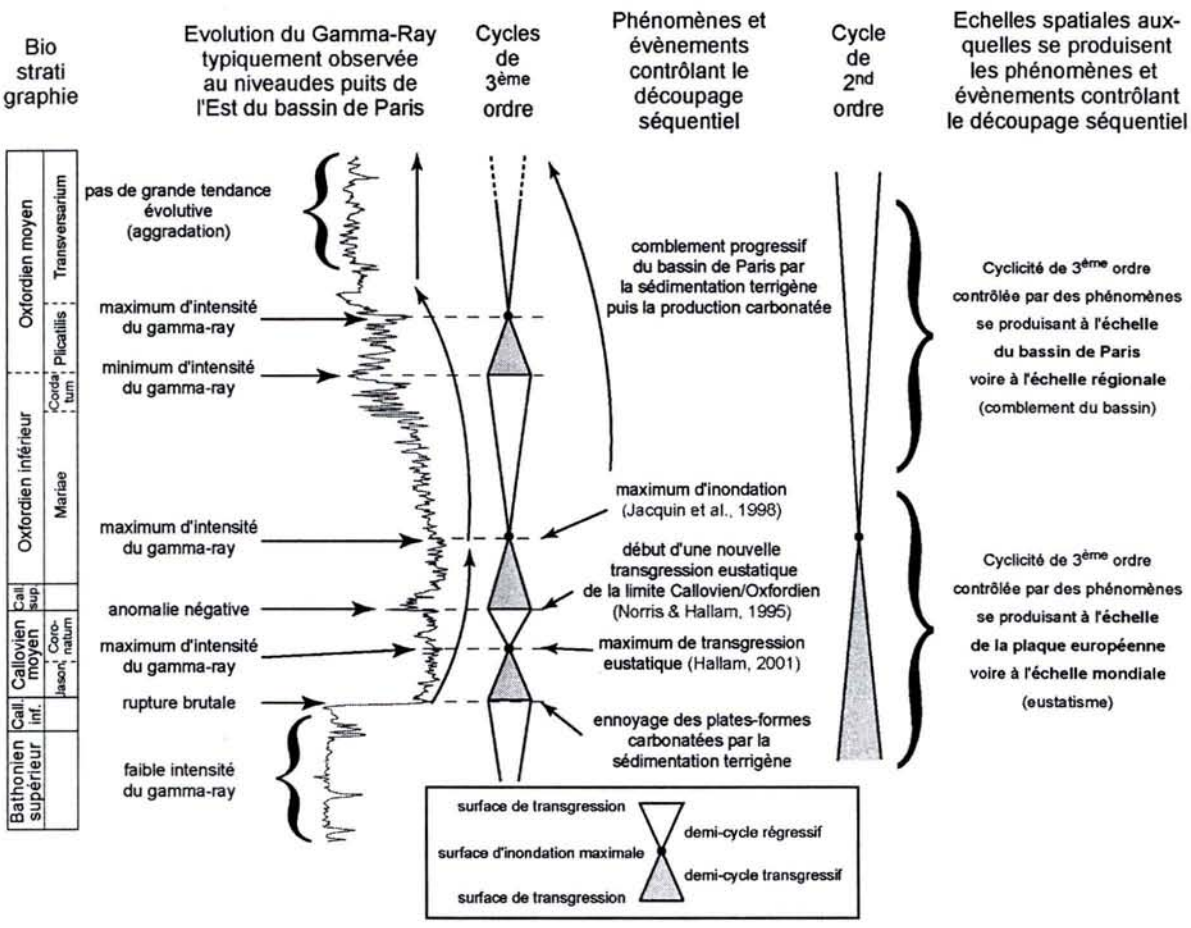


Figure II.7. Découpage séquentiel de 2ème et 3ème ordres proposé pour les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris et ses relations avec l'évolution du Gamma-Ray. Les évènements géologiques ayant influencé cette cyclicité sont également donnés.

3.1.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse

Les calcaires bioclastiques et oolitiques du Callovien inférieur se sont déposés dans un milieu peu profond, plus ou moins agité et de type shoreface (Javaux, 1992). Puis, au cours de l'ennoyage de la plate-forme du Dogger, la bathymétrie a rapidement augmenté et le milieu s'est largement ouvert sur le large comme l'indiquent les nombreuses ammonites retrouvées dès la base des argilites. Le milieu devient alors de type offshore supérieur puis

inférieur. Le faible hydrodynamisme a permis la décantation des produits détritiques silto-argileux. Après une diminution des apports terrigènes au Callovien supérieur, ce milieu de dépôt perdure jusqu'à la fin de l'Oxfordien inférieur durant lequel la bathymétrie diminue progressivement par comblement du bassin.

Les argiles sont essentiellement d'origine détritique et proviennent de l'altération-érosion des massifs émergés proches bien qu'une plus faible proportion soit néoformée (Rousset, 2002; Pellenard, 2003). Les minéraux d'origine diagénétique sont essentiellement des carbonates, des argiles, de la silice, des sulfures (pyrite) et des sulfates. Hormis la dolomite, tous ces minéraux cristallisent au cours de la diagenèse précoce dans des environnements marins, ouverts et à hydrodynamisme modéré.

Des études préliminaires de la matière organique (Landais & Elie, 1999), des inclusions fluides et de la stabilité thermique des argiles (Andra, 2005) ont montré que les argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris n'ont pas subi de thermicité importante au cours de leur histoire. La paléotempérature maximale n'aurait pas dépassée 50°C.

3.1.4 Description des différents puits

La lithologie ainsi que les découpages biostratigraphiques et séquentiels de chaque puits sont présentés sur la Figure II.8. La minéralogie des argiles est représentée par la Figure II.9. Les descriptions lithologiques sont basées sur des observations personnelles ainsi que sur les descriptions synthétisées par l'Andra (Andra, 2005). Le découpage biostratigraphique a été réalisé par Thierry et al. (2006).

3.1.4.1 HTM 102

Le puits HTM 102 est le puits qui a été le plus étudié sur le site de l'Est du bassin de Paris. Il traverse la totalité des argilites et a permis l'échantillonnage de la base et du sommet des encaissants carbonatés. 14 échantillons prélevés dans les argilites callovo-oxfordiennes ont déjà fait l'objet d'une précédente étude de géochimie organique (Landais & Elie, 1999). Ce puits a été décrit avec précision d'un point de vue lithologique, sédimentologique, minéralogique et géochimique par Pellenard (2003). Cette description est ici succinctement rappelée.

Les argilites silto-carbonatées callovo-oxfordiennes apparaissent au-dessus de la discontinuité sommitale de la plate-forme du Dogger à 472 m. A 441 m apparaît le premier

banc carbonaté du Callovien supérieur. D'autres bancs calcaires s'intercalent au sein des 6 m d'argilites carbonatées datées du Callovien supérieur. Les dépôts redeviennent ensuite argileux et s'enrichissent en bioturbations pyritisées. Les premiers bancs plus carbonatés réapparaissent vers 385 m puis deviennent de plus en plus fréquents et épais. Dans le même intervalle, les argilites s'enrichissent en fraction détritique plus grossière (quartz). Entre 340 et 320 m, les dépôts alors marneux deviennent de plus en plus carbonatés. Dès 320 m, le faciès devient franchement carbonaté.

La base de la première séquence de dépôt est placée au sommet de la plate-forme du Dogger à 471 m et son sommet au niveau du premier banc carbonaté du Callovien supérieur à 441 m. La surface d'inondation maximale est positionnée à 454 m.

La seconde séquence se termine à 360 m et sa surface d'inondation est localisée à 417 m. Cette dernière coïncide avec le changement de la minéralogie des argiles.

La surface d'inondation maximale de la troisième séquence est placée à 343 m.

3.1.4.2 EST 205

Ce puits ne traverse que la partie supérieure des argilites callovo-oxfordiennes. L'intervalle échantillonné s'étend entre 510 m (partie inférieure de la zone à Mariae, Oxfordien inférieur) et 415 m de profondeur (zone à Transversarium, Oxfordien moyen). Le sommet de la plate-forme carbonatée du Dogger, les dépôts du Callovien et de la base de l'Oxfordien ne sont pas accessibles. Entre 510 et 460 m, les dépôts sont des argilites silto-carbonatées qui présentent à certains niveaux des bioturbations pyritisées. Les bancs plus carbonatés apparaissent vers 460 m et le faciès devient marneux vers 426 m.

La surface d'inondation maximale de la 2ème séquence est localisée vers 573 m et correspond également à la position du changement minéralogique. La surface de transgression sommitale est située vers 436 m et la surface d'inondation maximale de la troisième séquence est placée une dizaine de mètres plus haut.

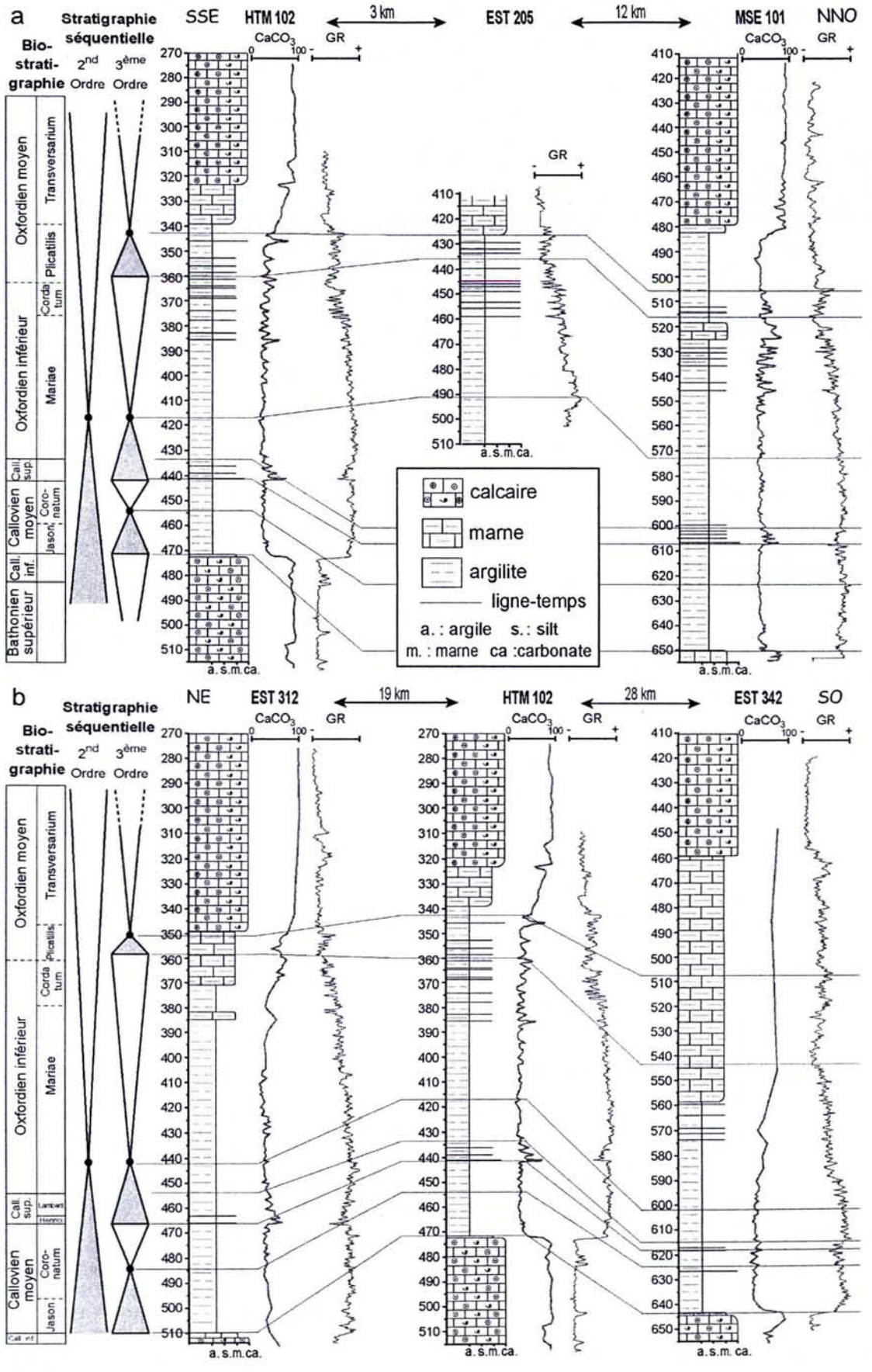


Figure II.8. (a) Transect MSE 101-EST 205-HTM 102. (b) Transect EST 312-HTM 102-EST 342. Les puits sont corrélés entre eux par des lignes-temps tracées sur la base des découpages séquentiel et biostratigraphique qui sont également indiqués.

3.1.4.3 MSE 101

Ce puits traverse la totalité des argilites et a également permis l'échantillonnage de la base et du sommet des encaissants carbonatés. Les argilites silto-carbonatées apparaissent au-dessus de la discontinuité du sommet de la plate-forme du Dogger à 650 m. Le premier banc carbonaté du Callovien supérieur apparaît vers 607 m. D'autres bancs calcaires s'intercalent au sein des 7 m d'argilites carbonatées du Callovien supérieur. Les dépôts redeviennent ensuite plus argileux et sont plus riches en bioturbations pyritisées que ceux du Callovien. Les premiers bancs plus carbonatés réapparaissent vers 546 m puis deviennent de plus en plus fréquents et épais. Les argilites s'enrichissent également en quartz vers le sommet. Entre 525 et 518 m, les dépôts sont plus marneux puis redeviennent plus argileux sur une quarantaine de mètres. Ensuite, à partir 385 m, le taux de carbonate augmente très rapidement. Cette apparition brutale des faciès carbonatés francs au-dessus de niveaux argileux diffère de l'installation beaucoup plus progressive de la plate-forme oxfordienne observée sur les autres puits.

La base de la première séquence de dépôt est placée au sommet de la plate-forme du Dogger à 650 m et son sommet au niveau du premier banc carbonaté du Callovien supérieur à 607 m. Sa surface d'inondation maximale à positionnée à 624 m.

La seconde séquence se termine à 516 m. Sa surface d'inondation est localisée à 573 m et correspond au changement de la minéralogie des argiles.

La surface d'inondation maximale de la troisième séquence est placée à 505 m et coïncide avec un second changement minéralogique. En effet, vers 505 m, les interstratifiés I/S R=1 remplacent à nouveau les interstratifiés I/S R=0.

3.1.4.4 EST 312

L'intervalle compris entre 489 et 407 m a été carotté. Les échantillons prélevés en dessous ou au-dessus de cet intervalle sont des "cuttings". Ce puits a également permis l'échantillonnage de la base de la plate-forme oxfordienne. En revanche, la plate-forme du Dogger n'a pu faire l'objet de prélèvements. Les argilites silto-carbonatées datées du Callovien moyen mesurent plus de 40 m d'épaisseur. Le premier banc carbonaté du Callovien supérieur apparaît vers 467 m. Les 3 m au-dessus de ce banc sont des argilites plus carbonatées comprenant quelques bancs calcaires. Les dépôts redeviennent ensuite plus argileux et présentent des bioturbations pyritisées. Les premiers bancs plus carbonatés réapparaissent vers 385 m puis la lithologie devient plus marneuse. L'épaisseur des

argilites est donc plus importante dans ce puits qu'au niveau des puits précédents. Les faciès franchement carbonatés apparaissent vers 345 m.

La base de la première séquence de dépôt est placée au sommet de la plate-forme du Dogger à 510 m et son sommet au niveau du premier banc carbonaté du Callovien supérieur à 466 m. La surface d'inondation maximale est positionnée à 484 m.

La seconde séquence se termine à 358 m. Sa surface d'inondation maximale est localisée à 442 m et correspond au changement de la minéralogie des argiles.

La surface d'inondation maximale de la troisième séquence est placée à 351 m.

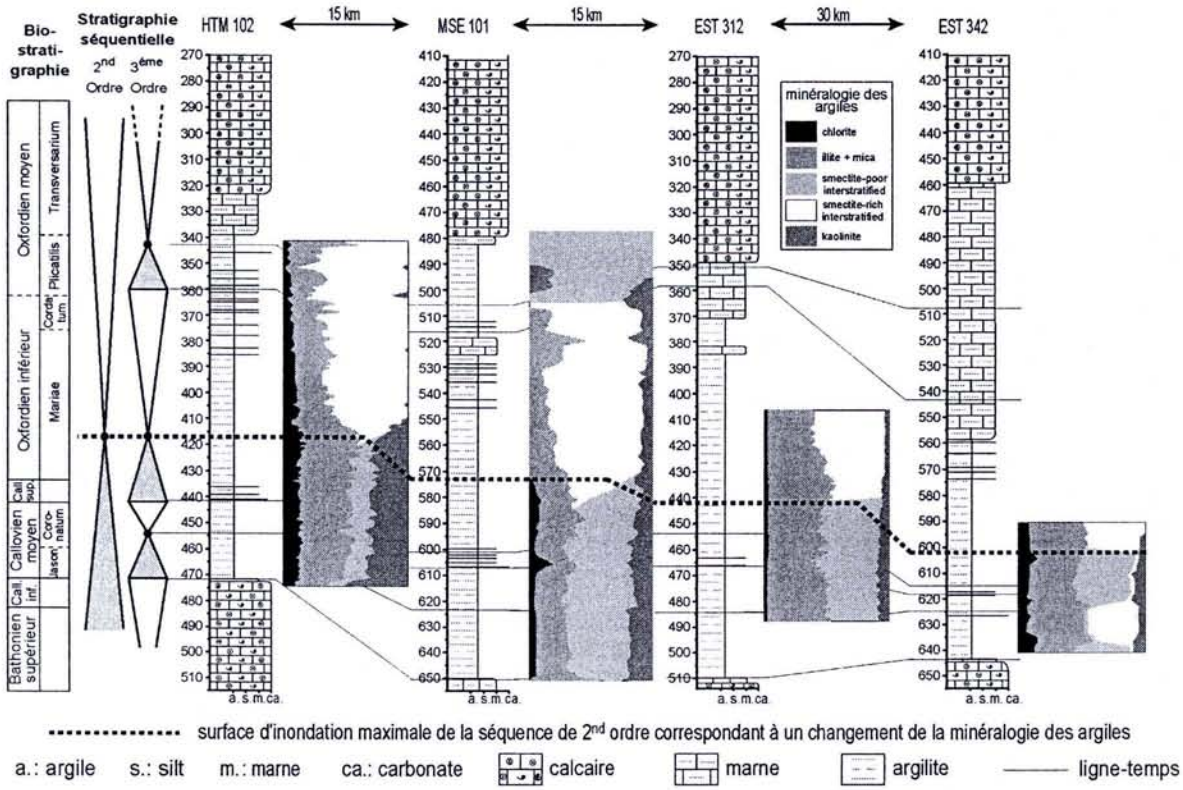


Figure II.9. Evolution de la composition minéralogique des argiles des puits de l'Est du bassin de Paris (d'après Pellenard, 2003; Andra, 2005).

3.1.4.5 EST 342

Ce puits traverse la quasi-totalité des argilites mais seulement l'intervalle compris entre 646 et 590 m a été carotté. En dehors de cet intervalle, les échantillons sont des "cuttings". Les argilites silto-carbonatées datées du Callovien moyen ne mesurent que 25 m d'épaisseur. Le premier banc carbonaté du Callovien supérieur apparaît vers 418 m. Les 3 m au-dessus de ce banc sont des argilites un peu plus carbonatées. Les dépôts redeviennent ensuite argileux et sont plus riches en bioturbations pyritisées que ceux du

Callovien. La lithologie devient marneuse vers 560 m et le reste sur une centaine de mètres avant l'installation des faciès carbonatés francs de la plate-forme oxfordienne.

La base de la première séquence de dépôt est placée au sommet de la plate-forme du Dogger à 643 m et son sommet au niveau du premier banc carbonaté du Callovien supérieur à 618 m. La surface d'inondation maximale est positionnée à 625 m.

La seconde séquence se termine à 544 m. Sa surface d'inondation maximale est localisée à 602 m et correspond à un changement de la minéralogie des argiles similaire à celui observé au niveau de cette même surface sur les autres puits.

La surface d'inondation maximale de la troisième séquence est placée vers 508 m au niveau d'un maximum du gammay-ray.

D'un point de vue minéralogique, ce puits se distingue des autres par la présence de deux changements minéralogiques au sein de la première séquence de dépôt. Le premier intervient sur environ 3 mètres d'épaisseur (636-639 m) et se caractérise par une diminution légère de la proportion d'interstratifiés I/S au profit de l'illite et par le remplacement des interstratifiés de type ordonnés (I/S R=1) par des interstratifiés de type désordonnés (I/S R=0).

Le second se produit sur 2 mètres d'épaisseur (620-622 m) et marque la réapparition des interstratifiés de type ordonnés (I/S R=1) au détriment des interstratifiés de type désordonnés (I/S R=0).

3.1.5 Corrélations inter-puits et géométrie des dépôts

Les cinq puits étudiés dans ce secteur forment deux transects presque perpendiculaires et centrés sur le site du laboratoire souterrain à Bure (Fig. II.6b).

– Le **premier transect** regroupe les puits MSE 101, EST 205 et HTM 102. Sa longueur est d'une quinzaine de kilomètres et son orientation est NNO-SSE.

– Le **second transect** regroupe les puits EST 312, HTM 102 et EST 342.

Le puits HTM 102 a été préféré au puits EST 205 sur ce transect car il a l'avantage de présenter l'intégralité des argilites callovo-oxfordiennes ainsi que la base et le sommet des encaissants carbonatés. De plus, contrairement à EST 205, HTM 102 n'a pas été foré à l'huile. Sa longueur est d'une trentaine de kilomètres et son orientation est NE-SO. Ce transect recoupe le fossé de la Marne.

Les découpages biostratigraphiques et séquentiels permettent une bonne corrélation entre ces puits même si dans le détail la validité de certaines lignes-temps peut être discutée. Ces corrélations permettent d'apprécier la géométrie des dépôts à l'échelle du secteur d'étude de l'Est du bassin de Paris.

La Figure II.8 présente les corrélations réalisées dans le cadre de cette étude entre les puits des deux transects. Le Tableau II.1 indique l'épaisseur des argilites, des séquences de dépôt et des demi-cycles ainsi que le nombre et la répartition des échantillons prélevés dans ces puits.

Tableau II.1. Epaisseurs et position des argilites callovo-oxfordiennes, des trois séquences de dépôt ainsi que de leurs demi-cycles au niveau des puits du bassin du Paris. La répartition des échantillons est également indiquée.

		HTM 102	MSE 101	EST 205	EST 312	EST 342
argilites (1)	limites	471-343	651-505	--427	511-351	643-508
	épaisseur	128	145	—	160	139
	nbre échantillons	22	26	31	29	22
3ème séquence de dépôt	nbre échantillons	4	11	9	9	0
demi-cycle régressif (2)	cote de la base	343	505	427	351	508
	nbre échantillons	3	8	4	8	0
demi-cycle transgressif	limites	360-343	516-505	436-427	358-351	544-508
	épaisseur	17	11	11	7	35
	nbre échantillons	1	3	5	1	0
2ème séquence de dépôt	limites	441-360	607-516	--436	466-358	618-544
	épaisseur	81	91	—	110	74
	nbre échantillons	10	16	26	17	14
demi-cycle régressif	limites	*417-360*	*574-516*	*491-436*	*442-358*	*602-544*
	épaisseur (3)	57 (70%)	58 (64%)	37	86 (78%)	56 (76%)
	nbre échantillons	7	8	17	12	11
demi-cycle transgressif	limites	441-417	607-574	--491	466-442	618-602
	épaisseur (3)	24 (30%)	33 (36%)	—	24 (22%)	18 (24%)
	nbre échantillons	3	8	9	5	3
1ère séquence de dépôt	limites	*471-441*	*651-607*	—	*511-466*	*643-618*
	épaisseur	30	44	—	44	25
	nbre échantillons	5	5	—	11	5
demi-cycle régressif	limites	454-441	624-607	—	484-466	625-618
	épaisseur (3)	13 (43%)	17 (39%)	—	17 (39%)	7 (28%)
	nbre échantillons	2	2	—	7	1
demi-cycle transgressif	limites	471-454	651-624	—	511-484	643-625
	épaisseur (3)	17 (57%)	27 (61%)	—	27 (61%)	18 (72%)
	nbre échantillons	3	3	—	4	4
Plate-forme du Dogger	cote du sommet	471	651	—	511	643
	nbre échantillons	6	2	—	0	3
nbre tot. d'échantillons		**27**	**34**	**35**	**37**	**22**

(1) les argilites comprennent la 1ère et la 2ème séquence de dépôt ainsi que le demi-cycle transgressif de la 3ème séquence

(2) le demi-cycle régressif de la troisième séquence correspond à l'installation de la plate-forme oxfordienne

(3) les pourcentages entre parenthèses indiquent l'épaisseur relative (en %) de chaque demi-cycle au sein de sa séquence

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

3.1.5.1 Géométrie des argilites callovo-oxfordiennes

Il est ici considéré que les argilites ont pour limite inférieure la surface de transgression basale de la première séquence de dépôt et pour limite supérieure la surface d'inondation maximale de la troisième séquence de dépôts.

Les argilites s'amincissent d'une dizaine de mètres dans le sens NE-SO. Elles mesurent 145 et 160 m au niveau de MSE 101 alors qu'au niveau de HTM 102 et EST 342 elles mesurent 128 et 139 m. Cependant, en ne considérant que l'épaisseur du faciès argileux et les intervalles compris entre ces deux surfaces isochrones, les argilites callovo-oxfordiennes s'amincissent de manière beaucoup plus importante vers le SO ($\approx$ 140 m d'épaisseur d'argilite sur EST 312 et $\approx$ 80 m sur EST 342).

3.1.5.2 Géométrie de la première séquence de dépôt

La première séquence de dépôt s'amincit également en direction du Sud. Son épaisseur est de 44 m au niveau des puits MSE 101 et EST 312 puis diminue jusqu'à 25-30 m au niveau des puits HTM 102 et EST 342.

En considérant le transect HTM 102-MSE 101, l'évolution vers le NO de cette séquence de dépôt est marquée par une augmentation de l'épaisseur relative du demi-cycle transgressif et une diminution de l'épaisseur relative du cycle régressif. En revanche, cette tendance est inversée sur le transect EST 342-EST 312 au niveau duquel l'épaisseur relative du demi-cycle transgressif diminue vers le NE alors que celle du demi-cycle régressif augmente.

3.1.5.3 Géométrie de la deuxième séquence de dépôt

La deuxième séquence de dépôt s'amincit elle aussi en direction du Sud. Son épaisseur est de 90-110 m au niveau des puits MSE 101 et EST 312 et n'est plus que de 70-80 m au niveau des puits HTM 102 et EST 342.

En considérant le transect HTM 102-MSE 101, l'évolution vers le NO de cette séquence de dépôt est elle aussi marquée par une augmentation de l'épaisseur relative du demi-cycle transgressif et une diminution de l'épaisseur relative du cycle régressif.

En revanche, cette tendance est là encore inversée sur le transect EST 342-EST 312 au niveau duquel l'épaisseur relative du demi-cycle transgressif diminue sensiblement vers le NE alors que celle du demi-cycle régressif augmente.

3.1.5.4 Géométrie de la troisième séquence de dépôt

La géométrie de la troisième séquence est beaucoup plus difficile à appréhender du fait que son sommet peut être difficilement placé avec précision sur la base des seules diagraphies. Son demi-cycle transgressif semble plus épais au niveau d'EST 342.

Les variations des épaisseurs observées sur le transect EST 342-EST 312 pourraient en partie s'expliquer par le fait que ce transect recoupe les failles de la Marne et que sa partie proximale est située sur le flanc sud du synclinal de Savonnières. Il est possible que ce synclinal ainsi que les failles de la Marnes aient pu être actifs au cours du Callovo-Oxfordien et avoir ainsi induit des variations locales de la subsidence (Andra, 2005).

3.2 Le puits A 901

3.2.1 Cadre structural et paléogéographique

Le puits A 901 est localisé sur la bordure ardennaise du bassin de Paris où aucun accident majeur n'est reconnu (Fig. II.6a). Les dépôts sous-jacents des argilites callovo-oxfordiennes pendent très faiblement en direction du Sud, vers le centre du bassin.
D'un point de vue paléogéographique, les cartes disponibles pour le Callovien et l'Oxfordien (Ziegler, 1990; Enay et al., 1993; Thierry & Barrier, 2000) montrent que le puits A 901 est localisé à proximité des côtes sud du massif de Londres-Brabant (Fig. II.6c).

3.2.2 Description du puits

La Figure II.10 représente la lithologie, la minéralogie des argiles ainsi que le découpage biostratigraphique et séquentiel du puits A 901 intégré au transect HTM 102-MSE 101-A 901.

3.2.2.1 Lithologie et biostratigraphie

La série callovo-oxfordienne présentée par le puits A 901 a été décrite par Lefrançois (1995). Elle appartient au faciès argileux, épais et plus ou moins silto-carbonaté et est assez similaire à celle observée au niveau des puits de l'Est du bassin de Paris.

Le sommet de la plate-forme carbonatée du Dogger est constitué de calcaires bioclastiques et oolitiques à passées plus ou moins argileuses. Ces calcaires sont couronnés par une surface durcie marquant le passage à la sédimentation argilo-détritique. La transition carbonates/argiles est tout aussi brutale qu'au niveau des puits de l'Est du bassin de Paris mais elle est nettement antérieure car elle est datée de la zone à Herveyi du Callovien inférieur. Ceci confirme le caractère diachrone de cette surface à l'échelle du bassin. La limite entre le Callovien moyen et le Callovien supérieur marque un niveau à miches calcaires. L'Oxfordien moyen est également caractérisé par la présence de bioturbations pyritisées qui sont beaucoup moins abondantes dans le Callovien.

Comme pour les puits de l'Est du bassin de Paris, les argilites s'enrichissent progressivement en carbonates et en silts dès la zone à Cordatum (Oxfordien inférieur). Les interbancs carbonatés s'épaississent et deviennent de plus en plus fréquents vers le sommet de la série. L'Oxfordien moyen est caractérisé par un faciès nettement plus carbonaté.

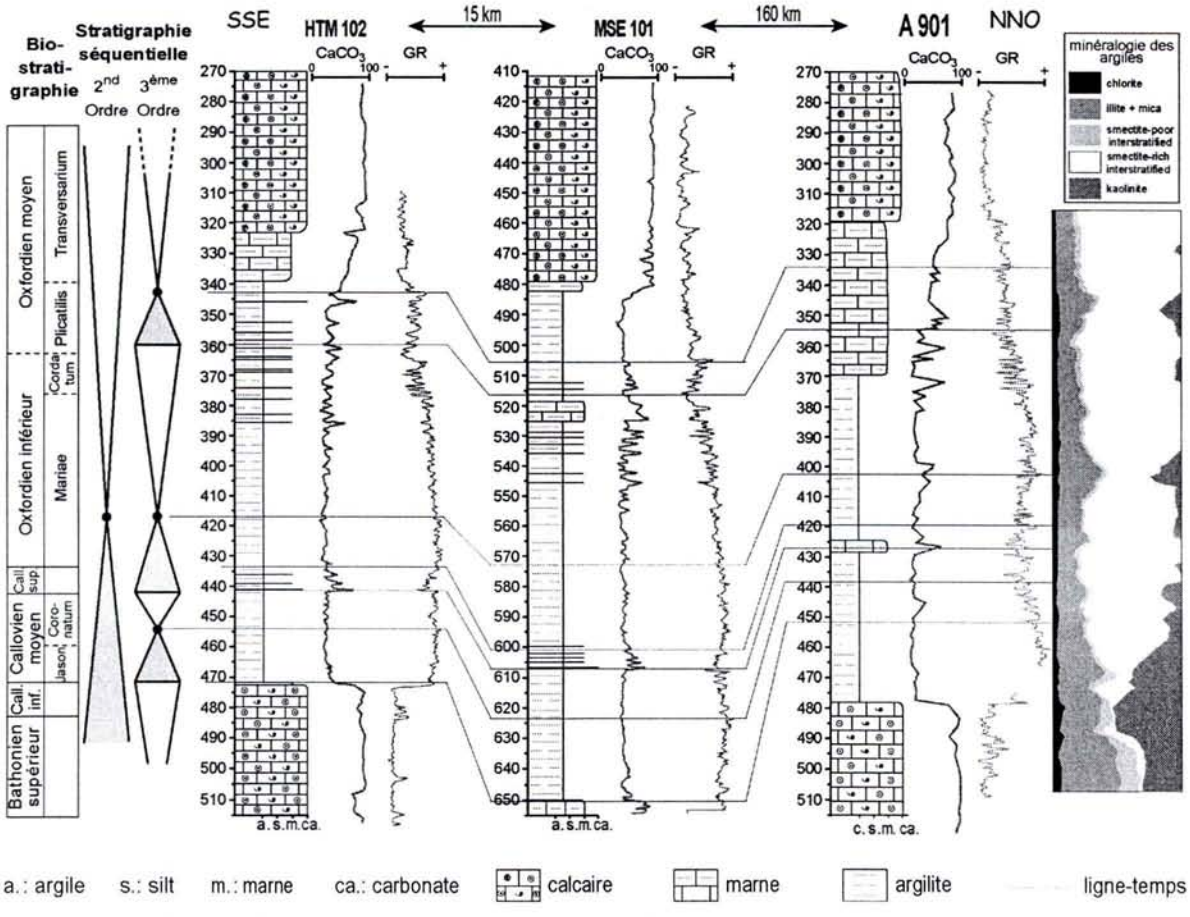


Figure II.10. Transect HTM 102-MSE 101-A 901. La minéralogie de la fraction argileuse du puits A 901 est également représentée.

3.2.2.2 Minéralogie

Les trois phases minéralogiques principales sont les minéraux argileux (20-60 %), le quartz (20-40 %) et la calcite (15-45 %). D'autres minéraux comme la pyrite et les feldspaths sont également présents en faible quantité ou en trace.

Les principaux minéraux argileux sont les interstratifiés illite/smectite (I/S) dont la composition et la proportion sont très variables (10 à plus de 90 % de la fraction argileuse), l'illite (15-50 %), la kaolinite (0-55 %) et la chlorite (<10 %, Debrabant et al., 1992). Ainsi, dans les grandes lignes, la composition en minéraux argileux est assez similaire à celle des échantillons d'argilite de l'Est du bassin de Paris.

Un changement minéralogique du même type que celui observé à l'Est du bassin de Paris (augmentation de la proportion en interstratifiés I/S, remplacement des interstratifiés I/S R1 par des interstratifiés I/S R0, quasi-disparition de la kaolinite et diminution de la proportion d'illite) est daté de la zone à Calloviense (Callovien inférieur). Ce changement minéralogique est donc nettement antérieur à celui enregistré à l'Est du bassin de Paris. Aucun changement de ce type n'est reporté au niveau de la zone à Mariae (Oxfordien moyen).

3.2.2.3 Stratigraphie séquentielle

Le découpage séquentiel réalisé par le B.R.G.M. (1991) n'a pas été retenu dans ce travail car il n'apparaît pas cohérent avec le découpage obtenu par l'étude des puits de l'Est et dont la validité est reconnue. Le découpage séquentiel proposé ici a essentiellement été effectué en pointant les maxima et minima du gamma-ray et semble cohérent avec celui admis pour les précédents puits.

Les trois séquences de dépôt décrites à l'Est du bassin de Paris sont retrouvées:

– La première séquence de dépôt.

Elle débute à 478 m, au niveau de la surface durcie datée de la zone à Herveyi (Callovien inférieur). La surface d'inondation maximale peut difficilement être placée avec certitude du fait d'une tendance aggradante marquée. Néanmoins, elle a été positionnée à 438 m juste sous le début de la diminution du gamma-ray. La surface de transgression sommitale est placée au niveau des calcaires à miches de la base du Callovien supérieur, vers 427 m.

– La deuxième séquence de dépôt.

Son sommet est placé au niveau d'un minimum de gamma-ray daté de la fin de la zone à Cordatum (Oxfordien inférieur) comme pour les puits de l'Est. La surface d'inondation maximale est localisée au niveau du maximum de gamma-ray à 403 m.

– La troisième séquence de dépôt.

Elle débute avec une légère augmentation du gamma-ray jusqu'à un maximum situé à 334 m où est placée la surface d'inondation maximale. La surface de transgression sommitale ne peut être placée avec précision du fait de la tendance aggradante mais elle se situe certainement au sein de la zone à Transversarium (Oxfordien moyen) ou dans l'Oxfordien supérieur.

3.2.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse

La succession des environnements de dépôt et des conditions de la diagenèse est similaire à celle décrite pour le site précédent si ce n'est l'arrivée plus précoce des sédiments argileux sur la plate-forme du Dogger.

Les argilites se sont déposées dans un milieu calme de type offshore permettant la décantation massive de la fraction argileuse. La proximité du massif de Londres-Brabant est indiqué par des environnements de dépôts apparemment moins profonds localisés une quarantaine de kilomètres plus à l'Est sur la coupe de Dommery (Lefrançois et al., 1996).

3.2.4 Corrélation avec les puits de l'Est

Malgré la distance qui sépare A 901 des puits de l'Est (≈170 km), les datations biostratigraphiques et le découpage séquentiel permettent une bonne corrélation entre les sites Nord et Est du bassin de Paris. Ces corrélations réalisées dans le cadre de ce travail sont présentées sur un transect HTM 102-MSE 101- A 901 (Fig. II.10).

L'épaisseur totale des argilites est tout à fait comparable à celles observées sur le secteur de Bure (≈ 130 m). En revanche, les dépôts datés du Callovien sont plus épais sur A 901 qu'au niveau du site précédent alors que ceux datés de l'Oxfordien sont plus réduits. Au sein de l'Oxfordien, la zone à Mariae est beaucoup moins épaisse qu'au niveau des puits de l'Est du bassin de Paris alors que la zone à Cordatum est plus dilatée.

3.3 Le puits Parson Drove

3.3.1 Cadre paléogéographique

Le puits Parson Drove est localisé dans le Yorkshire (Angleterre). D'après les cartes paléogéographiques disponibles pour le Callovien et l'Oxfordien, ce puits était situé dans la partie britannique du bassin de la Mer du Nord (Ziegler, 1990; Enay et al., 1993; Thierry & Barrier, 2000). Par rapport aux puits du bassin de Paris, ce puits était positionné de l'autre coté du Massif de Londres-Brabant, relativement près des côtes du versant NO (Fig. II.4). D'autres massifs émergés comme le massif de Galles, les Highlands d'Ecosse et le massif de Ringkøbing Fyn étaient également situés en bordure du bassin de la Mer du Nord.

3.3.2 Description du puits

3.3.2.1 Lithologie et biostratigraphie

La série callovo-oxfordienne du puits Parson Drove présente également le faciès argileux silto-carbonaté et épais. Cette description sédimentologique a été réalisée sur la base d'observations personnelles, de la description publiées par Norris & Hallam (1995) et du relevé effectué par le British Geological Survey (British Geological Survey, 1976). Le découpage biostratigraphique utilisé est celui publié par Abbink et al. (2001).
Ces dépôts sont divisés en 4 formations sédimentaires qui sont dans l'ordre stratigraphique : le Kellaways Clay, le Kellaways Sands, l'Oxford Clay et le Corallian West Walton Beds (Fig. II.11). Ces dépôts recouvrent trois minces formations non échantillonnées pour ce travail (Blisworth Limestones, Blisworth Clay et la formation de Cornbrash) qui sont les équivalents stratigraphiques de la partie supérieure de la plate-forme du Dogger du bassin de Paris. La surface de transgression de 2nd ordre du Bathonien inférieur est placée au sommet de dépôts fluvio-deltaïques (Upper Estuarine Series).

– La formation **Kellaways Clay** est localisée entre 92,02 et 90,12 m. Ce sont des argilites silto-carbonatées contenant quelques traces de bioturbations pyritisées.

– La formation **Kellaways Sands** est localisée entre 90,12 et 87,26 m. Sa limite supérieure semble correspondre à la limite Callovien inférieur/Callovien moyen. Cette formation présente un faciès silteux voire sableux très fin de couleur brun-jaunâtre. Son sommet est marqué par un niveau riche en bivalves à coquilles épaisses.

– La formation **Oxford Clay** constitue la majeure partie de la série et est localisée entre 87,26 et 23,90 m. Elle a été décrite par Norris (1993).

L'Oxford Clay inférieur comprend le Callovien moyen et la première moitié de la zone à Athleta (Callovien supérieur). Elle présente des argilites silto-carbonatées plus ou moins foncées et finement laminées. Le relevé sédimentologique de Norris (1993) a mis en évidence une succession de séquences sédimentaires. Chaque cycle a une épaisseur de l'ordre du décimètre et sa base est marquée par des bioturbations ou des passées bioclastiques parfois érosives. Chaque séquence correspond à une période de dépôt entre deux arrêts ou ralentissement de la sédimentation. Les pistes et les terriers pyritisés sont absents de l'Oxford Clay inférieur. Un niveau bitumineux est reporté à 81,75 m.

L'Oxford Clay moyen s'étend du milieu de la zone à Athleta au sommet de la zone à Lamberti. Elle présente des argilites silto-carbonatées plus claires que l'Oxford Clay inférieur et comprend quelques horizons plus carbonatés. La bioturbation, essentiellement de type *Chondrites*, est suffisamment intense pour masquer la lamination originelle. L'Oxford Clay moyen est moins fossilifère que l'Oxford Clay inférieur mais la faune y est plus diversifiée (huîtres, bélemnites...). Les ammonites sont essentiellement des *Kosmoceratidae* de la province boréale mais les *Cardioceratidae* de la province téthysienne deviennent prépondérantes au sein de la zone à Lamberti. Le puits Parson Drove a pour particularité de présenter des dépôts argileux dilatés au Callovien supérieur alors que généralement ce sous-étage se caractérise par la présence de bancs plus carbonatés comme se fut observé dans le bassin de Paris. La limite Callovien/Oxfordien se caractérise par le passage d'argilites plutôt sombres à des argilites plus claires.

L'Oxford Clay supérieur s'étend jusque vers le milieu de zone à Plicatilis (Oxfordien moyen). Elle présente là encore des argilites silto-carbonatées. Dans le détail, des dépôts plus argileux alternent avec des dépôts plus silteux et les limites de ces cycles correspondent à des niveaux bioturbés et pyriteux. Elle se distingue de l'Oxford Clay moyen par sa pauvreté en fossiles.

– La formation **Corallian West Walton Beds** n'a été échantillonnée qu'à sa base (seconde partie de la zone à Plicatilis). Les deux échantillons prélevés présentent un faciès argileux plus ou moins silteux et non récifal. Des niveaux bioclastiques et à bioturbations pyritisées sont présents.

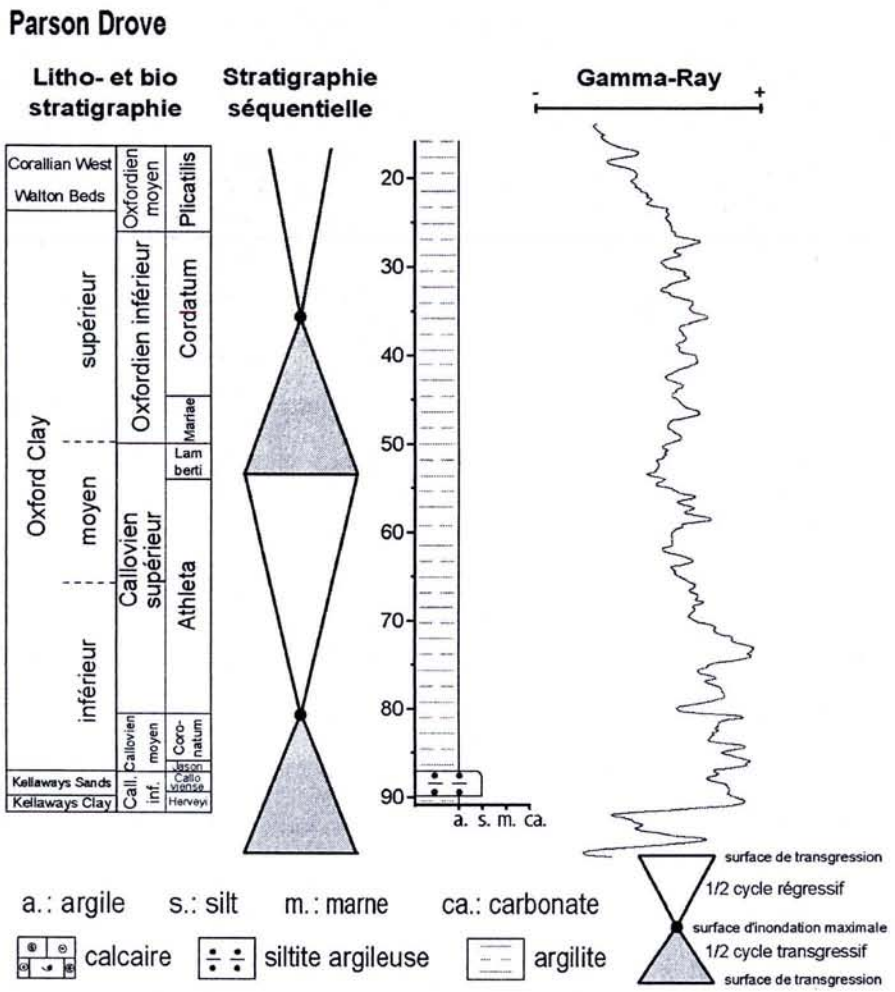


Figure II.11. Lithostratigraphie, biostratigraphie, évolution du gamma-ray et découpage séquentiel du puits Parson Drove (Yorkshire, partie britannique du bassin de la Mer du Nord).

3.3.2.2 Minéralogie

L'Oxford Clay est la seule formation à avoir fait l'objet d'une étude minéralogique par Norris (1993). Elle est essentiellement composée de minéraux argileux, de quartz et de calcite. Les feldspaths ne sont présents qu'en faible quantité. Les principales phases minéralogiques sont l'illite (47 % en moyenne), les interstratifiés illite/smectite (32%), la kaolinite (15 %) et la chlorite (6%). La smectite est parfois présente en faible quantité. La minéralogie des argiles est relativement uniforme, sans variation majeure. Les quelques variabilités se réduisent à une augmentation de la proportion de kaolinite à la transition Oxford Clay inférieur/Oxford Clay moyen puis à sa diminution à la limite sous-zone à Scarburgense/sous-zone à Praecordatum (zone à Mariae, Oxfordien inférieur).

3.3.2.3 Stratigraphie séquentielle

Deux séquences de 3ème ordre sont ainsi individualisées entre deux anomalies négatives majeures du gamma-ray. La base de la première séquence est positionnée à 98 m et correspond au sommet de la formation Upper Estuarine Series du Bathonien. Son sommet est placé à 54 m au niveau d'un minima du gamma-ray daté de la zone à Lamberti (Callovien supérieur). Sa surface d'inondation maximale est localisée à 85 m, dans la zone à Coronatum (Callovien moyen). Cependant, entre 70 et 90 m, le gamma-ray montre une forte composante aggradante et de nombreuses variations haute-fréquence, la position exacte de cette surface est donc discutable.

Le sommet de la deuxième séquence est placé à 10 m et la surface d'inondation maximale à 38 m dans la zone à Cordatum.

Ce découpage présente des similitudes avec celui établi dans le bassin de Paris. Cependant, la troisième séquence de dépôt de l'Oxfordien moyen et supérieur du bassin de Paris n'est pas reconnue ici car elle est due à des variations locales de la subsidence et/ou de la vitesse de sédimentation. De plus, la surface d'inondation maximale de la deuxième séquence est placée dans la zone à Cordatum et non dans la zone à Mariae. Elle semble donc plus tardive que dans le bassin de Paris.

3.3.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse

D'un point du vue faciologique, les argilites sont assez similaires à celles décrites dans le bassin de Paris. Le dépôt de la fraction terrigène fine a nécessité des conditions de faible hydrodynamisme et les assemblages fauniques observés indiquent que le dépôt s'est effectué en milieu marin néritique sous la limite d'action des vagues de beau temps. Les lits bioclastiques décrits dans l'Oxford Clay inférieur pourraient possiblement être le fait de l'action des vagues de tempêtes ou plus vraisemblablement de l'installation de communautés de bivalves lors d'épisodes de diminution ou d'arrêt de la sédimentation (Norris, 1993; Norris & Hallam, 1995).

L'assemblage des minéraux argileux suggère un climat chaud et humide car la kaolinite représente une part importante de cet assemblage. Sa comparaison avec la composition minéralogique de l'Oxford Clay au niveau d'autres puits montre que la majeure partie des apports détritiques proviendrait plus vraisemblablement du Nord (Highlands d'Ecosse, massif de Ringkøbing Fyn ?) et non du Massif de Londres-Brabant pourtant plus proche (Norris, 1993; Norris & Hallam, 1995).

3.4 Le puits DSDP 534A

3.4.1 Cadre paléogéographique

Les séries sédimentaires callovo-oxfordiennes étudiées au niveau de ce puits comptent parmi les plus vieilles archives sédimentaires de l'Atlantique et se sont déposées dans le bassin de Blake-Bahamas au large de l'actuelle Floride (Gradstein & Sheridan, 1983). Dès les premiers stades de l'océanisation, le bassin de Blake-Bahamas était localisé dans un étroit sillon océanique bordé sur les flancs Ouest et Est par les plates-formes carbonatées des plateaux de Blake et de Guinée (Fig. II.4). L'étroitesse du jeune océan réduisait certainement la pénétration des courants de fond dans ce sillon avant que les marges continentales ne se soient suffisamment éloignées à partir du Jurassique supérieur. Dès la fin du Jurassique moyen, l'altération et l'érosion de la Laurentia à l'Ouest et du Gondwana à l'Est ont produits des matériaux détritiques fins qui se sont déposés dans le bassin de Blake-Bahamas alors fortement subsident (Ogg et al., 1983).

3.4.2 Description du puits

3.4.2.1 Litho- et biostratigraphie

D'un point de vue biostratigraphique, les dépôts étudiés ne contiennent pas ou peu de macrofaune. Par conséquent, le découpage biostratigraphique n'a pu être réalisé à l'échelle de la zone d'ammonite et les limites d'étages et de sous-étages restent imprécises.
Les sédiments d'âge jurassique de ce site d'étude sont une succession de marnes et d'argilites qui est périodiquement interrompue par des turbidites carbonatées ou argileuses. Ces turbidites proviennent de la déstabilisation de matériaux sur les plates-formes de Blake et de la Guinée.

Les séries sédimentaires étudiées font plus de 200 m d'épaisseur et correspondent aux unités lithologiques 6 et 7 déterminées et décrites à bord du bateau *Glomar Challenger* (Leg 76 Shipboard Scientific Party, 1983). L'unité 7 est l'unité la plus profonde et correspond à l'"Unnamed Formation" d'âge Callovien inférieur à Callovien moyen alors que l'unité 6 correspond à la formation Cat Gap d'âge Oxfordien moyen à Tithonien (Fig. II.12).

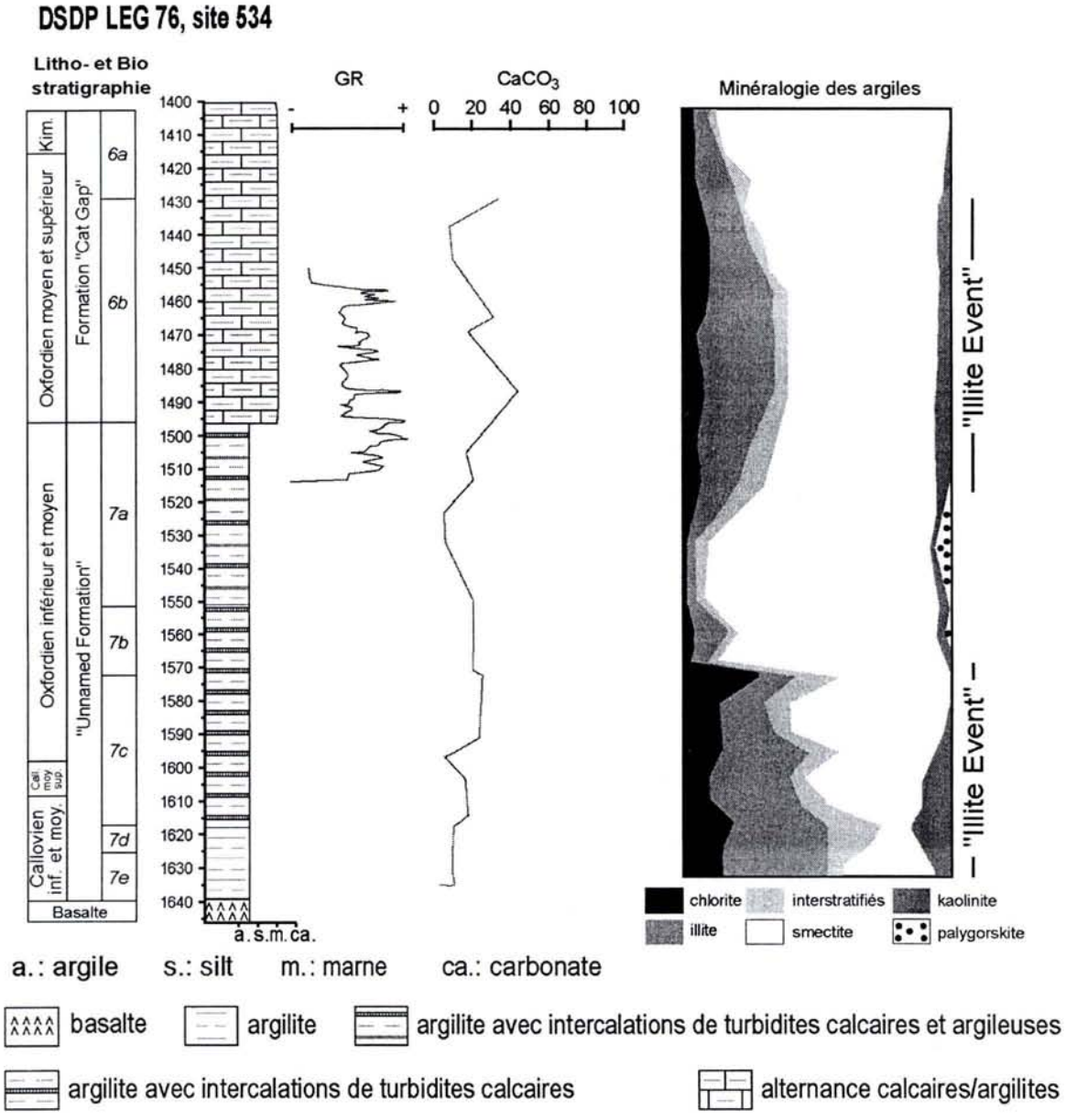


Figure II.12. Lithologie, biostratigraphie, évolution du gamma-ray et de la teneur en carbonate, minéralogie des argiles et découpage séquentiel du puits 534A du Leg DSDP n°76 (Océan Atlantique, bassin de Blake-Bahamas).

L'unité 7 se compose de 5 sous-unités notées de *a* à *e* dans l'ordre antistratigraphique.

– Sous-unité *7e* (1635,3-1625,3 m) : argilite marron-rougeâtre à marron-gris foncée, massive à laminée, sans bioturbation. Elle contient des intraclastes vert-gris allongés et des niveaux à radiolaires. Les teneurs en carbonates et en silts (quartz et mica) sont de 23 et 15 % respectivement. Il n'y a pas de niveau enrichi en matière organique ou en pyrite. Elle est directement en contact avec les basaltes du plancher océanique.

– Sous-unité *7d* (1625,3-1617,1 m) : argilite verdâtre très foncée et carbonée comportant des intercalations de lits de radiolaires. Elle est essentiellement laminée même si certains niveaux sont massifs. Elle est particulièrement riche en matière organique et en pyrite. Les niveaux à radiolaires et riches en matière organique (2-5 %) deviennent de plus en plus abondants vers le sommet. Des figures de slumping synsédimentaires sont également visibles. Certains niveaux contiennent les intraclastes vert-gris allongés qui sont souvent associés aux figures de slump.

– Sous-unité *7c* (1617,1-1572,0 m) : alternance de turbidites calcaires gris-vert et d'argilites gris-vert foncées contenant des niveaux à radiolaires.
Les lits calcaires sont granoclassés, laminés et présentent à leur sommet des bioturbations appartenant à l'ichnogenre *Chondrites*. Leur texture est sparitique, pelmicritique ou micritique. Ils contiennent quelques bivalves pélagiques, radiolaires recristalisés en pyrite ou en silice et des fragments d'échinodermes.
Les argilites gris-vert foncées contiennent quelques niveaux noirs carbonés (turbidites riches en matière organique ?) et contient de nombreux radiolaires complètement pyritisés. Entre 1590 et 1572 m, ces argilites sont particulièrement pauvres en tests carbonatés de bivalves et de nannofossiles.
La limite Callovien/Oxfordien se situe dans cette sous-unité mais n'est pas précisément placée.

– Sous-unité *7b* (1572,0-1549,8 m) : alternance de turbidites calcaires gris-vert et d'argilites foncées de couleurs variées.
Les lits calcaires sont granoclassés, laminés et présentent à leur sommet des bioturbations appartenant à l'ichnogenre *Chondrites*. Leur texture est sparitique, pelmicritique ou micritique et contiennent quelques bivalves pélagiques, des radiolaires calcifiés ou pyritisés et des fragments d'échinodermes.
Les argilites sont de couleur rouge-noir à vert-gris. Les argilites rouge-noir sont également des turbidites.

– Sous-unité *7a* (1549,8-1495,6 m) : argilites foncées de couleurs variées assez similaires à celles de l'unité 7b. Les alternances de couleur sont dues à des dépôts successifs de

turbidites argileuses. Les sédiments dans lesquels viennent s'intercaler les turbidites sont les argilites vert-gris foncées et relativement riche en matière organique.
Quelques turbidites calcaires sont présentes et sont similaires à celles des unités sous-jacentes. Elles sont cependant moins fréquentes.

– Sous-unité *6b* (1495,6-1429,0 m) : alternance de trois types de sédiment.
– Argilite grise foncée à vert foncé, laminée à modérément bioturbée (*Chondrites*) contenant des bivalves pélagiques et des radiolaires calcifiés. Les teneurs en carbonate et en silts terrigènes sont de 10-15 et 5 % respectivement.
– Calcaire micritique gris clair à gris verdâtre foncé, massif avec parfois quelques laminations et bioturbations. Les éléments figurés sont souvent micritisés.
– Calcaire à pellets et à bioclastes, à ciment microsparitique à sparitique. Il présente un granoclassement et d'autres caractéristiques de turbidites.

Compte-tenu des nombreux slumps et turbidites qui s'intercalent dans la pile sédimentaire ainsi que du manque de données telles que le gamma-ray, il n'est pas possible de proposer un découpage séquentiel cohérent pour le puits DSDP 534A.

3.4.2.2 Minéralogie

L'évolution du cortège de minéraux argileux a été étudiée par Chamley et al. (1983). La composition en minéraux argileux de ces roches sédimentaires reflète la nature des apports détritiques et est indépendant de la lithologie. La Figure II.12 représente l'évolution du cortège minéralogique de la fraction détritique fine. La composition en minéraux argileux est largement dominée par la smectite (≈ 80-90 % des argiles). Les autres minéraux sont la chlorite, l'illite, des interstratifiés et la kaolinite. La série étudiée comporte deux "Illite Events" selon Chamley et al. (1983) qui se traduisent par la diminution temporaire de la proportion de smectite à la faveur des autres phases argileuses et surtout de l'illite. Ces "Illites Events" sont corrélables dans de nombreux puits du Proto-Atlantique et correspondraient à des périodes de reprise de l'altération-érosion des terres émergées proches. Ils marqueraient ainsi des périodes caractérisées par un climat plus humide.
Parmi les "Illites Events" enregistrés au cours du Mésozoïque, ceux datés du Callovo-Oxfordien sont les plus importants. Le premier, le plus intense, correspond aux sous-unités

7c,d,e (base des sédiments-≈ 1572 m) et le second débute au cours de la moitié inférieure de l'unité *7a* et s'intensifie progressivement jusqu'au sommet de la série étudiée (≈ 1530-1430 m).

3.4.2.3 La matière organique

La matière organique sédimentaire du site DSDP 534A a déjà fait l'objet de quelques études. Les niveaux riches en matière organique sont datés du Callovien et se superposent à un "fond" pauvre en matière organique. Les argilites ayant une faible teneur en carbone organique contiennent une matière organique essentiellement d'origine terrestre alors que celle des argilites ayant une forte teneur en carbone organique est caractérisée par une contribution marine importante (Summerhayes & Masran, 1983).
Herbin et al. (1983), par l'étude de 7 échantillons de l'unité 7, confirment également cette relation entre l'origine de la matière organique et sa concentration. Une étude palynologique menée par Habib (1983) montre également que la matière organique est essentiellement d'origine terrestre mais que certains niveaux se caractérisent par une contribution marine beaucoup plus importante.

3.4.3 Paléoenvironnements et conditions de la diagenèse

Les observations réalisées sur le bateau *Glomar Challenger* ont permis de retracer l'évolution des conditions du dépôt et de la diagenèse.

Les 10 premiers mètres de sédiments argileux qui ont recouvert le plancher océanique se sont déposés dans un milieu oxygéné, calme et placé sous la CCD. Les conditions sont ensuite devenues plus fluctuantes, parfois oxydantes et parfois réductrices, comme l'attestent les intercalations de niveaux noirs carbonés et pyriteux. Les niveaux riches en matière organique ("Black Shales calloviens") se sont certainement déposés dans des eaux riches en organismes et pauvres en oxygène (Summerhayes & Masran, 1983). Cependant, d'après Ogg et al. (1983), un épisode d'anoxie n'est pas indispensable pour expliquer la préservation de grandes quantités de matière organique, surtout dans les milieux où les apports terrigènes et la productivité primaires sont importants.

Les sédiments de la sous-unité *7c* se sont déposés près de la CCD dans des conditions parfois anoxiques. Dans ces séries, l'instabilité des sédiments de plate-forme génèrent de nombreux dépôts turbiditiques au centre du bassin. Le matériel constituant les

turbidites, que ce soit des argiles ou des carbonates, était originellement déposé en milieu oxygéné. Au cours du dépôt des sous-unités 7*c*,*d*,*e*, le bassin a subsidé de 300 m au niveau du site et les dépôts sont passés sous la CCD, ce qui explique les faibles teneurs en carbonate entre 1590 et 1572 m.

L'abondance des niveaux à radiolaires dans les dépôts d'âge Callovien indique que les eaux étaient certainement fertiles grâce à d'importants apports de nutriments. Les sédiments de la sous-unité 7a ont a priori été déposés en milieu légèrement oxydant mais le milieu interstitiel est ensuite rapidement devenu réducteur. Les sédiments de la base de la formation Cat Gap se sont certainement déposés en milieu légèrement anoxique.

Chapitre III

Protocole et méthodes analytiques.

Chapitre III. Protocole et méthodes analytiques

1 Description pétrographique

La plupart des échantillons analysés pour ce travail sont des fragments de carottes provenant des puits étudiés. Avant leur analyse, chaque échantillon a fait l'objet d'une description pétrographique détaillée. La nature de la roche, les éventuelles figures sédimentaires, les différents constituants observables (bioclastes et autres allochems, minéraux particuliers comme la pyrite...) ainsi que l'abondance des bioturbations ont soigneusement été notés. La description des échantillons figure en Annexe 1.

Certains échantillons provenant de deux puits de l'Est du bassin de Paris (EST 312 et EST 342) correspondent à des cuttings. Ceux-ci ont tout d'abord été abondamment lavés à l'eau déminéralisée afin d'éliminer toute trace de boue de forage et n'ont pas fait l'objet d'une description pétrographique.

2 Broyage des échantillons

Le broyage a pour but d'augmenter la surface spécifique des échantillons afin de faciliter l'extraction de la matière organique qu'ils contiennent. Les altérations de surface des échantillons de carotte (surface patinée) sont d'abord retirées par friction avec du papier de verre. Le broyage se réalise en deux étapes successives :

– **concassage**. Les échantillons sont concassés au marteau dans un mortier en aluminium jusqu'à l'obtention d'une granulométrie infra-centimétrique ;

– **porphyrisation**. Les échantillons de carotte concassés et les cuttings ont ensuite été réduits en une fine poudre (Ø <300µm) par porphyrisation. Les cuttings ou morceaux de carotte sont ensuite placés dans un bol contenant un percuteur et un anneau en acier soigneusement nettoyés entre chaque porphyrisation. Les poudres sont ensuite stockées dans des flacons en verre.

3 Extraction de la matière organique sédimentaire soluble

La matière organique sédimentaire soluble est extraite des poudres ainsi obtenues en vue de son analyse moléculaire. L'extraction est réalisée de manière automatique à l'aide d'un ASE 200 fabriqué par Dionex.

3.1 Description de l'ASE 200

Les échantillons réduits en poudre sont introduits dans des cellules en acier constituées d'un cylindre fermé par deux embouts démontables pouvant laisser passer un flux de solvant à travers la cellule.

L'ASE 200 se compose de plusieurs éléments (Fig. III.1a). Ces éléments sont :

– deux **carroussels** ;

+ Le carroussel supérieur sur lesquels sont positionnées les cellules en acier ;

+ Le carroussel inférieur sur lequel sont placés les flacons de récupération des solvants et des extraits organiques.

– un **four**, un **bras mécanique** et deux **aiguilles d'injection**. Le four sert à chauffer les cellules qui y sont introduites par le bras mécanique qui les prend et les replace sur le carroussel supérieur. La température de chauffe est définie par l'utilisateur. Le solvant utilisé pour l'extraction peut traverser la cellule grâce à un conduit situé à l'intérieur du bras mécanique (Fig. III.1b). Les aiguilles ont pour fonction d'injecter le solvant et les extraits organiques dans les flacons de récupération ;

– un **panneau de contrôle**. Il est constitué d'un clavier et d'un écran. Il permet la mise sous tension, l'entretien et la programmation de l'appareil ;

– un **panneau électronique**, un système de **tubulures** et de **vannes** (Fig. III.2). Ils permettent le bon fonctionnement de l'appareil.

L'ASE 200 est relié à un contrôleur de solvants qui contient quatre bouteilles de solvants purs (acétone, dichlorométhane, méthanol et hexane) et à une bouteille d'azote.

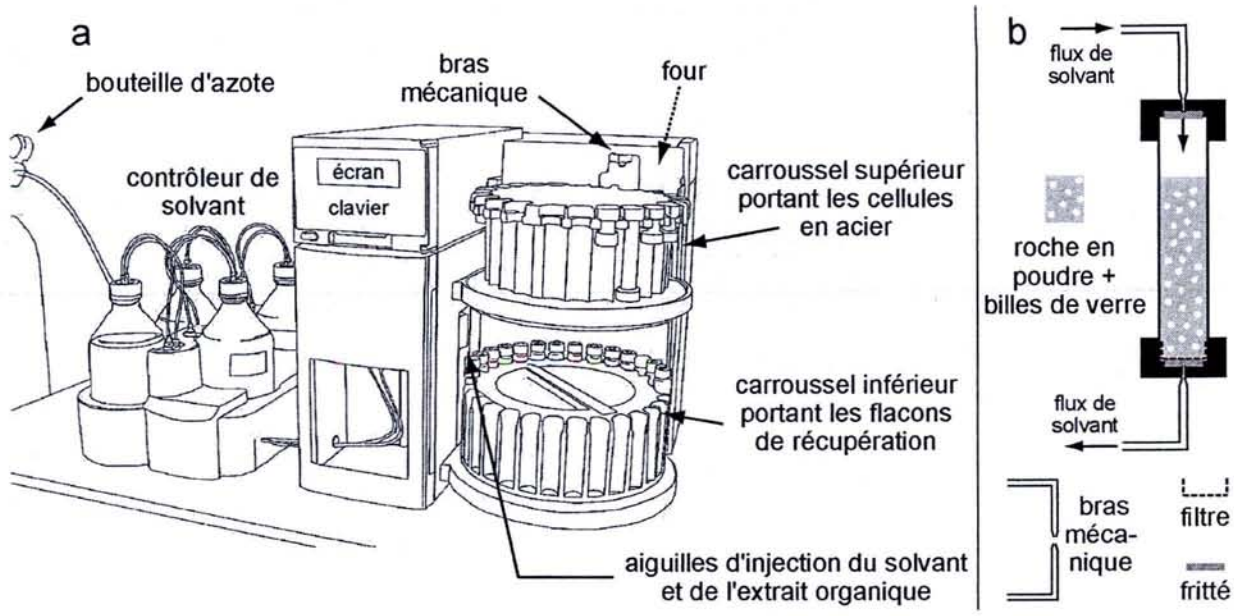


Figure III.1. (a) Vue schématique de l'extracteur automatique ASE 200 et de ses différents éléments. (b) Vue en coupe schématique d'une cellule d'extraction remplie de roche réduite en poudre à extraire.

Quatre vannes règlent la circulation du solvant et de l'azote au sein du circuit.

Vanne d'amorçage (pump). Elle contrôle la pression d'azote dans les bouteilles de solvant et donc l'arrivée de solvant dans l'ASE 200.

Vanne de purge (purge). Elle contrôle l'arrivée d'azote dans l'ASE 200.

Vanne de surpression (relief). Son ouverture permet de dépressuriser le système.

Vanne statique (static). Elle contrôle le débit du solvant en sortie de cellule. Lorsqu'elle est fermée et que la vanne d'amorçage est ouverte, la pression de solvant augmente dans la cellule.

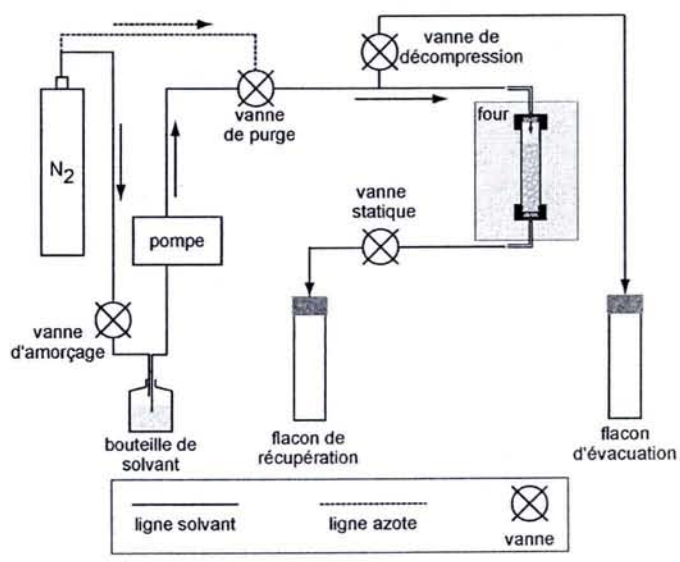


Figure III.2. Schéma des circuits fluidiques du solvant et de l'azote de l'ASE 200.

3.2 Principe de l'extraction par ASE 200

Le solvant utilisé pour solubiliser la matière organique est le dichlorométhane (Cl_2CH_2) chaud, sous pression et de qualité HPLC.
Les poudres sont introduites dans des cellules en acier prépesées et prélavées qui sont ensuite placées sur le carroussel supérieur de l'appareil.

3.2.1 Les étapes successives d'une extraction

Etape 1. Chargement de la cellule dans le four (loading vial-loading cell)

Le bras mécanique prélève la cellule contenant la poudre à extraire et l'introduit dans le four de l'ASE 200. Les aiguilles se positionnent sur le flacon de récupération correspondant. Les quatre vannes sont fermées.

Etape 2. Remplissage de la cellule avec le solvant (filling cell)

Les vannes d'amorçage et statique s'ouvrent. Un flux de solvant passe donc à travers la cellule et la poudre qu'elle contient puis est expulsé jusque dans le flacon de récupération. Lorsque 1 ml de solvant a été injecté dans le flacon, la vanne statique se ferme.

Etape 3. Chauffage de la cellule (heating)

La cellule est chauffée et la pression de solvant augmente progressivement dans la cellule.

Etape 4. Extraction statique (static)

La pression et la température sont maintenues à l'intérieur de la cellule. La fraction extractible de la matière organique se dissout progressivement dans le solvant.

Au cours de ces deux étapes, seule la vanne d'amorçage reste ouverte. La vanne statique ne s'ouvre que lorsque la pression devient trop forte en expulsant de petites quantités de solvant et d'extrait organique dans le flacon de récupération.

Etape 5. Rinçage avec du solvant frais (flushing)

La vanne statique s'ouvre à nouveau et un flux de solvant frais passe donc à travers la cellule en expulsant le solvant chargé d'extrait organique dans le flacon de récupération.

Etape 6. Purge du solvant (purging)

La vanne d'amorçage se ferme et la vanne de purge s'ouvre. Un flux d'azote expulse le solvant restant dans les tubulures et la cellule jusque dans le flacon de récupération.

Etape 7. Décompression du four (end relief)

La vanne statique reste ouverte, la vanne de purge se ferme et celle de décompression s'ouvre. Le four se décomprime ce qui permet la libération de la cellule qui est ensuite replacée dans le carroussel.

Il est possible d'effectuer au cours d'une même extraction plusieurs **cycles d'extraction**. Chaque cycle d'extraction supplémentaire répète les étapes d'extraction statique et de rinçage (étapes 4 et 5) avant l'étape de purge (étape 6).

3.2.2 Méthode et séquence.

Une **méthode** regroupe les valeurs des paramètres de l'extraction qui sont déterminés par l'opérateur. Ces paramètres sont la durée de la phase statique, la quantité de solvant frais introduit dans la cellule, la durée de la phase de purge, le nombre de cycle d'extraction, la nature du solvant utilisé, la température de chauffe et la pression de solvant à l'intérieur de la cellule.

La **séquence** associe chaque cellule à extraire à un ou plusieurs flacons de récupération et à une méthode d'extraction.

Les méthodes et les séquences sont programmées par l'opérateur.

3.3 Protocole d'extraction

Les cellules sont d'abord montées une à une. Un filtre puis des billes de verre sont introduits au fond de chaque cellule puis celles-ci sont pesées. Chaque cellule d'extraction subit ensuite une extraction à vide afin d'éliminer d'éventuelles contaminations organiques. Enfin, les cellules sont remplies avec les poudres à extraire puis sont à nouveau pesées afin

de connaître précisément la quantité de poudre à extraire. Généralement, cinq cellules sont utilisées par échantillon compte tenu de leur faible teneur en extrait organique, ce qui représente entre 80 et 120 g. d'échantillon.

Les extractions sont ensuite réalisées à l'aide de l'ASE 200 et les extraits organiques sont récupérés dans les flacons prévus à cet effet. Les paramètres du lavage et de l'extraction sont indiqués dans le Tableau III.1 et proviennent en partie du protocole d'extraction mis au point par Li et al. (2002).

Tableau III.1. Valeurs des paramètres entrés dans les méthodes de lavage des cellules et d'extraction.

	Pression de solvant dans la cellule (bars)	température de chauffe (°C)	durée de l'extraction statique (étape 4) (min.)	volume de solvant frais utilisé (étape 5) (ml)	durée de la purge (étape 6) (sec.)	nombre de cycles effectués	solvant utilisé
lavage des cellules	100	150	1	16,5	50	1	DCM + méthanol
extraction	100	80	5	2 x 8,25	200	2	DCM

DCM : dichlorométhane

4 Élimination du soufre élémentaire

Des copeaux de cuivre activés à l'acide chlorhydrique sont ensuite introduits dans les flacons de récupération contenant les extraits organiques afin d'éliminer le soufre élémentaire. Le soufre élémentaire est également extrait avec la fraction soluble de la matière organique et sa présence peut nuire à la qualité des résultats analytiques. Le soufre élémentaire (S^0) réagit avec le cuivre métallique (Cu^0) suivant une réaction d'oxydo-réduction pour former le sulfure de cuivre (CuS) (Fig. III.3). Les copeaux de cuivre sont ensuite retirés des flacons.

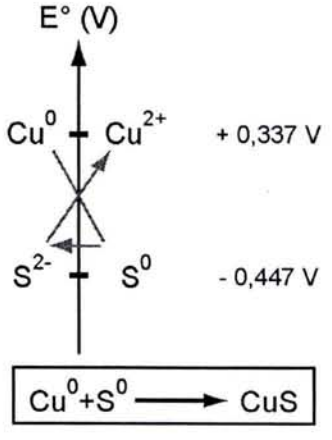


Figure III.3. Réaction d'oxydo-réduction mise en œuvre pour l'élimination du soufre élémentaire S^0.

5 Évaporation du solvant et concentration de l'extrait organique

À cette étape du protocole analytique, les flacons de récupération contiennent un mélange d'extrait organique et de dichlorométhane. Cette étape a pour but d'éliminer le dichlorométhane afin de ne conserver que l'extrait organique en vue de son analyse moléculaire. Le dichlorométhane est éliminé par deux étapes successives d'évaporation.

5.1 Évaporation au TurboVap

La majeure partie du dichlorométhane est tout d'abord évaporé au turbo-évaporateur. L'appareil utilisé est le **TurboVap** construit par Zymark. Il se compose d'un bain-marie chauffé à 35°C dans lequel sont plongés les flacons contenant l'extrait organique et le dichlorométhane et d'un système de soufflerie d'azote (Fig. III.4a). Sous l'effet de la température et du flux d'azote, le dichlorométhane s'évapore progressivement et l'extrait organique se concentre dans le flacon. L'évaporation est arrêtée lorsqu'il ne reste plus que quelques millilitres de solvant et d'extrait organique à l'intérieur des flacons. Le solvant et l'extrait organique sont ensuite transvasés dans des piluliers de 7 ml préalablement pesés.

Certains extraits organiques ont été concentrés à l'aide d'un **RotaVapor** à la place du TurboVap. Chaque extrait est alors introduit dans un ballon en rotation dans un bain-marie et le solvant est séparé par distillation sous vide peu poussé.

5.2 Évaporation fine sous flux d'azote

Les piluliers sont ensuite placés sous un flux d'azote de faible débit (Fig. III.4b). L'évaporation est arrêtée lorsqu'il ne reste plus que quelques traces de solvant dans les piluliers. Les extraits ne sont jamais complètement séchés à cette étape du protocole sous peine de modifier significativement la composition moléculaire de l'extrait par la perte de certains composés volatiles (Ahmed & George, 2004). Chaque pilulier est ensuite laissé une nuit sous une hotte pour terminer "en douceur" l'évaporation.

Les piluliers sont ensuite pesés et la masse d'extrait organique peut être calculé par différence entre la masse des piluliers vides et pleins.

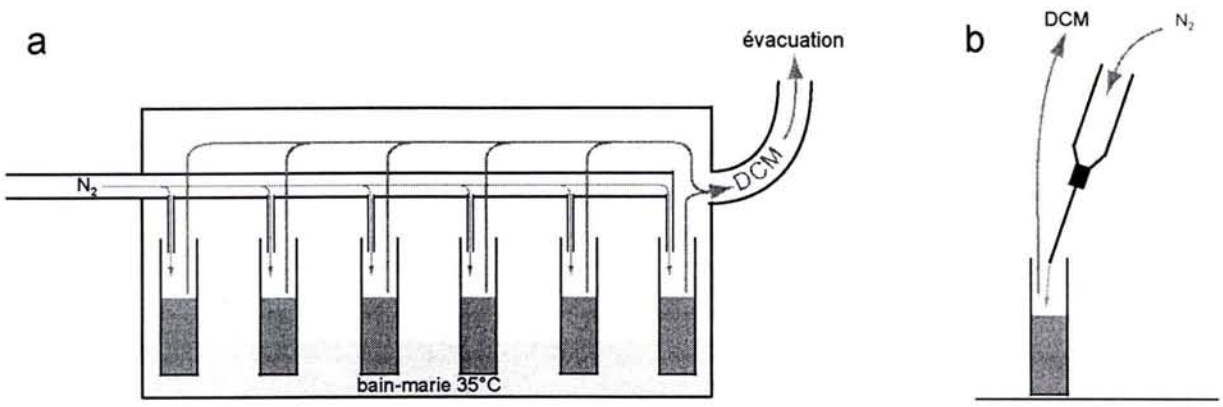


Figure III.4. (a) Principe de l'évaporation au TurboVap. (b) Principe de l'évaporation fine sous flux d'azote.

5.3 Calcul du rendement d'extraction

Le rendement de chaque échantillon, c'est à dire la masse d'extrait organique en milligramme contenu par gramme de roche, peut être calculé suivant la formule suivante :

Rendement = masse d'extrait organique / masse de roche extraite

Rendement : mg / g; Masse d'extrait organique : mg; Masse de roche : g.

6 Fractionnement par chromatographie liquide sur phase solide

L'extrait organique contient une très grande diversité de composés moléculaires. Afin d'améliorer la qualité des résultats analytiques et de faciliter la détermination des différents composés, l'extrait est fractionné en trois parties par chromatographie liquide sur phase solide. Les trois fractions récupérées sont :

- la **fraction aliphatique** qui contient les composés les moins polaires. Elle contient les hydrocarbures sans noyau aromatique ;
- la **fraction aromatique** qui contient les composés de polarité intermédiaire. Elle contient les hydrocarbures aromatiques et quelques composés soufrés et oxygénés ;
- la **fraction polaire** qui contient les composés fonctionnalisés (acides, alcools,...) de forte polarité.

Quelques exemples de composés de ces trois fractions sont donnés en Figure III.5.

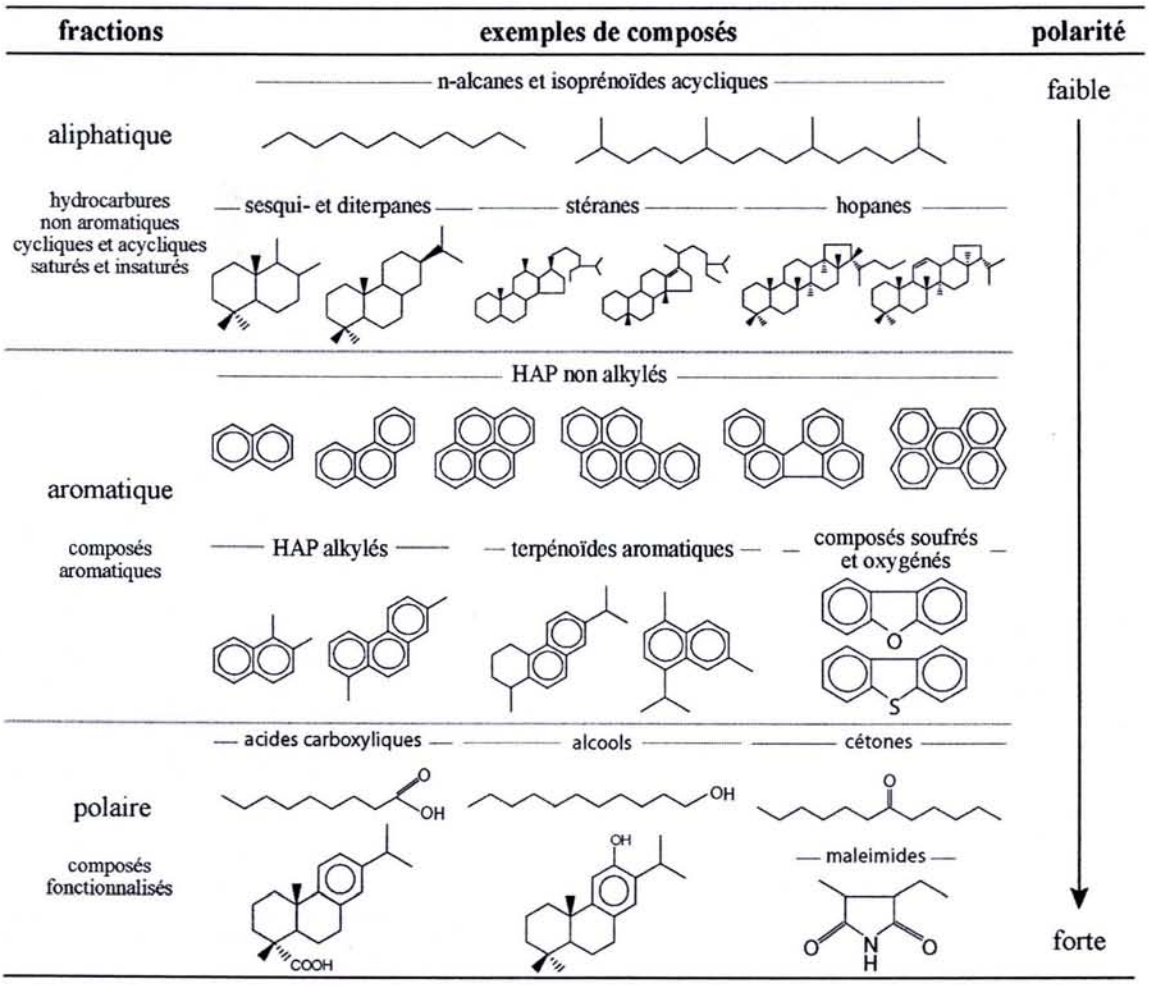


Figure III.5. Exemples de composés constituants les fractions aliphatiques, aromatiques et polaires.

6.1 Principe de la chromatographie liquide sur phase solide

La chromatographie liquide sur phase solide est une technique de séparation des composés organiques qui ont des propriétés chimiques différentes. La technique chromatographique utilisée ici permet de séparer des composés ayant des polarités distinctes. L'extrait organique brut contenant les composés à séparer est dissous dans un solvant de faible polarité. Cette solution, appelée phase liquide ou mobile, est injectée au sommet de la colonne chromatographique verticale et remplie d'une phase perméable appelée phase solide ou stationnaire. Cette phase stationnaire est une fine poudre à forte surface spécifique sur laquelle sont greffés des sites actifs dont la fonction est d'adsorber les composés organiques (Fig. III.6). Les forces d'adsorption entre une molécule organique

et la phase stationnaire sont d'autant plus fortes que la polarité de la molécule est grande. D'autre part, la phase mobile migre vers la sortie de la colonne sous l'effet de la gravité et entraîne avec elle les composés organiques qui y sont dissous.

La chromatographie liquide joue sur l'affinité entre les composés organiques d'une part et les phases mobiles et stationnaires d'autre part. Plus une molécule est polaire et plus la phase mobile doit avoir une forte polarité pour la désorber et l'entraîner avec elle en sortie de colonne. Ainsi, des élutions successives par des solvants de polarité croissante permettent de récupérer autant de fractions contenant des composés de polarité également croissante.

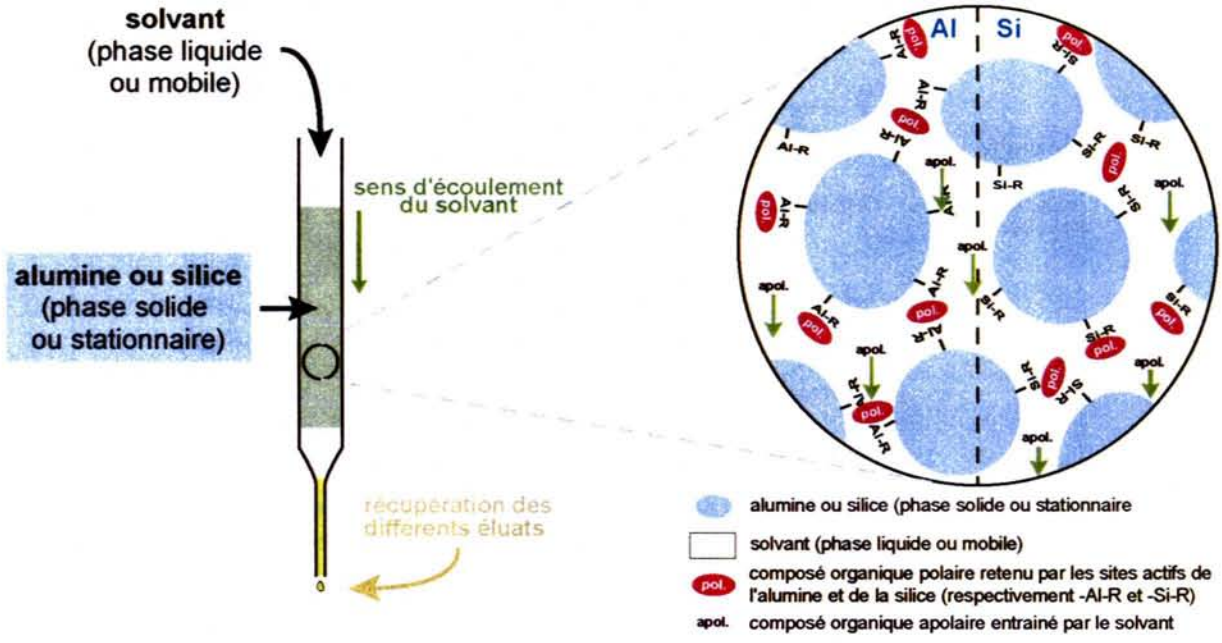


Figure III.6. Principe de la chromatographie liquide sur phase solide.

6.2 Protocole de fractionnement ou constitution

L'extraction a été réalisée avec du dichlorométhane dont la polarité est trop forte pour séparer la fraction aliphatique de la fraction aromatique et les solvants moins polaires ont un pouvoir de solvatation plus faible. Pour ces raisons, il est nécessaire d'effectuer un fractionnement sur deux colonnes chromatographiques successives.

Au préalable, pour chaque échantillon, trois piluliers de 4 ml destiné à récupérer chacune des trois fractions sont pesés à vide.

Le **fractionnement sur la première colonne** consiste à séparer les composés les moins polaires (hydrocarbures et quelques composés fonctionnalisés) des composés plus polaires. La phase stationnaire choisie pour cette séparation est l'alumine activée. Son pouvoir d'adsorption est suffisant pour permettre cette séparation mais reste relativement modérée pour éviter l'adsorption irréversible des composés les plus polaires.

L'extrait est dissous dans 300 µl de dichlorométhane et cette solution est ensuite injectée au sommet de la colonne. Ensuite, 1000 µl puis 6 fois 500 µl de dichlorométhane sont successivement injectés. Cette élution permet de récupérer les composés les moins polaires de l'extrait organique. Puis, un mélange équiproportionnel en volume de dichlorométhane et de méthanol (CH_3OH) est enfin injecté pour récupérer les composés les plus polaires. Les éluats sont ensuite séchés sous un flux d'azote.

Le **fractionnement sur la seconde colonne** consiste à séparer les fractions aliphatiques, aromatiques et la fraction polaire du premier éluat. La phase stationnaire choisie pour cette séparation est la silice activée. Son pouvoir d'adsorption est plus fort que celui de l'alumine activée et est donc plus adaptée à séparer des composés de polarités relativement proches comme celles des hydrocarbures saturés et aromatiques.

L'éluat contenant les composés les moins polaires est dilué dans 300 µl de *n*-pentane (C_5H_{12}) et injecté en tête de colonne. Ensuite, 1000 µl puis 5 fois 500 µl de *n*-pentane sont successivement injectés afin de récupérer la fraction aliphatique. Puis 5 fois 500 µl d'un mélange de *n*-pentane et de dichlorométhane (65/35, v/v) sont injectés dans la colonne pour éluer la fraction aromatique. Enfin, un mélange équiproportionnel en volume de dichlorométhane et de méthanol est injecté pour éluer la fraction polaire.

Le fractionnement sur deux colonnes décrit ci-dessus est appelé "constitution" (Fig. III. 7). Les piluliers sont ensuite pesés à plein après séchage des éluats. Les proportions relatives de chacune des fractions peuvent ainsi être calculées pour chaque échantillon par différence entre la masse des piluliers vides et pleins.

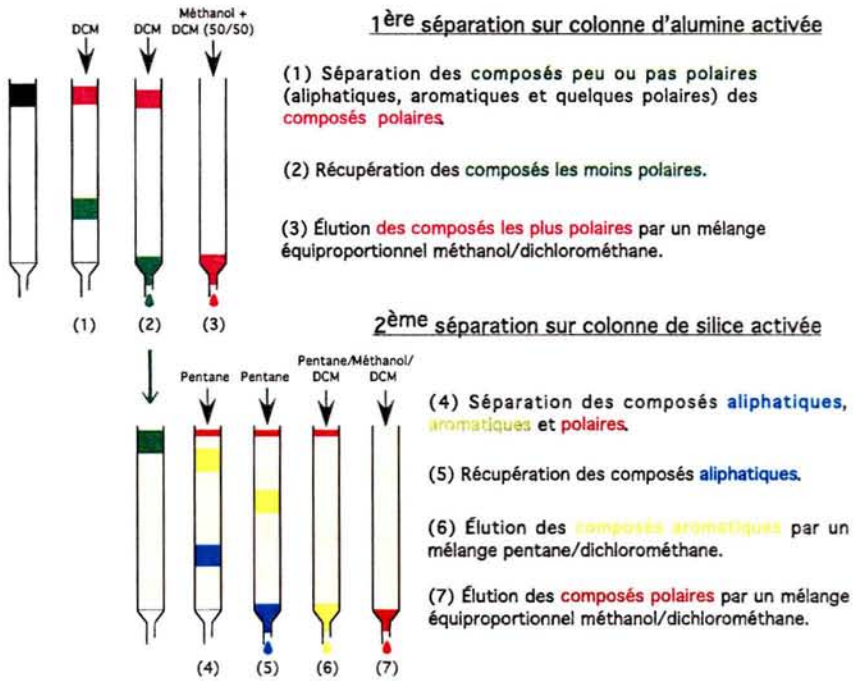


Figure III.7. Principe de la constitution.

7 Analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse (CPG-SM ou GC-MS)

7.1 Description de l'appareillage d'analyse

Chacune des trois fractions est ensuite analysée par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de masse (CPG-SM ou GC-MS). Les analyse ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 Série II GC couplé à un spectromètre de masse HP 5971 MS construits par Hewlett Packard.

Cet appareil est composé de :

– un **chromatographe en phase gazeuse** (CPG ou GC) qui permet la séparation des différents composés constituant chaque fraction injectée selon le principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Il est constitué d'une colonne chromatographique DB-5 J&W Scientific d'une longueur de 60 m et d'un diamètre de 0,25 mm. Un flux d'hélium traverse continuellement la colonne avec un débit de 1ml/min. La phase stationnaire greffée sur la paroi interne de la colonne a une épaisseur de 0,1 µm. La colonne est placée dans un four dont la température est contrôlée par l'opérateur grâce à un programme de température. L'élution des composés organiques de la colonne chromatographique est contrôlée par l'augmentation de la

température du four. A l'aide d'une seringue, la solution contenant les composés à séparer est introduite dans l'injecteur du chromatographe où elle est vaporisée avant d'entrer dans la colonne capillaire.

Avec cette technique chromatographique, les composés présents dans le mélange sont notamment séparés selon :

+ leur **poids moléculaire**. Le temps de rétention dans la colonne capillaire augmente avec le poids moléculaire ;

+ leur **configuration moléculaire**. Certains isomères peuvent en effet avoir des temps de rétention significativement différents. Les composés linéaires ramifiés ont des temps de rétention moins longs que les composés linéaires non ramifiés de même poids moléculaire ;

+ la **nature** et le **nombre de fonctions organiques**. Le temps de rétention dans la colonne capillaire augmente avec le nombre de fonctions organiques.

– un **spectromètre de masse** (SM ou MS) qui permet l'identification de chaque composé. Il est constitué d'une chambre d'ionisation où règne un vide poussé ($<10^{-5}$ torr) dans laquelle les composés sortant successivement de la colonne capillaire sont bombardés par un faisceau d'électrons ayant une énergie de 70 eV. Les électrons sont produits par l'excitation d'un filament de rhénium (Re). Sous l'effet du bombardement, les molécules organiques sont fragmentées. Les fragments chargés positivement par la perte d'un ou de plusieurs électrons sont repoussés par le *repeler* puis sont séparés selon leur rapport masse/charge (*m/z*) par un champ électromagnétique généré par un quadrupôle. Les ions moléculaires ayant des fragments dont ce rapport est généralement compris entre 50 et 550 sont comptés par un détecteur. Les fragments de chaque valeur *m/z* sont successivement comptés au cours d'un scan. Plusieurs milliers de scans successifs sont effectués au cours d'une même analyse.

Ces deux appareils sont montés en série et connectés via une ligne de transfert chauffée à 280°C. Le principe de fonctionnement de couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse est rappelé en Figure III.8.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

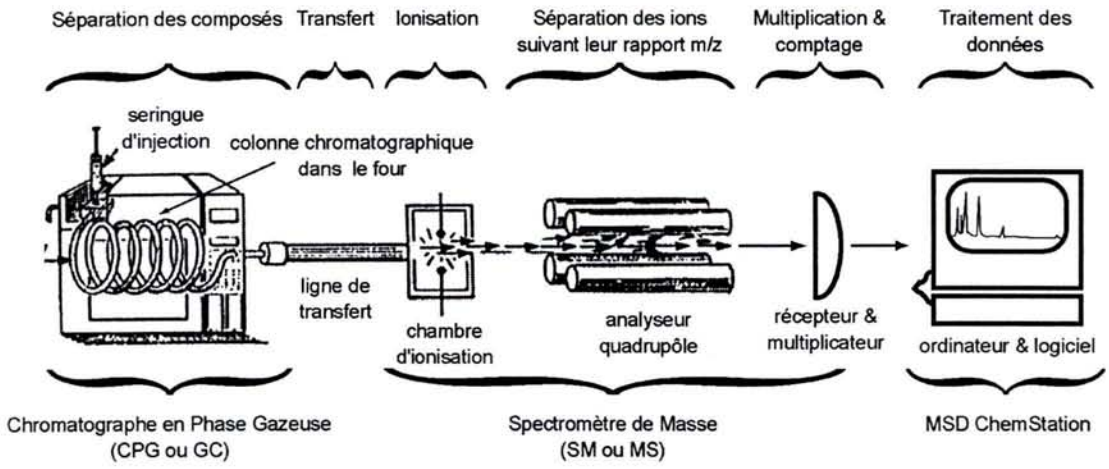


Figure III.8. Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (modifié d'après Peters & Moldowan, 1993).

7.2 Protocole d'analyse par CPG-SM

Les trois fractions sont diluées dans de l'hexane à une concentration de 4 mg/ml pour la fraction aliphatique et 8 mg/ml pour les fractions aromatiques et polaires. 1 ml de solution à analyser est injecté dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse. L'injection est soit automatique soit manuelle. Le programme de température du four prévoit une augmentation de température de 70 à 130°C à une vitesse de 15°C/min. puis de 130°C à 315°C à une vitesse de 3°C/min.

Les analyses ont été effectuées en mode **Fullscan** et **SIM** (Single Ion Monitoring).

En mode **Fullscan**, tous les ions dont le rapport *m/z* est compris entre 50 et 550 sont enregistrés et comptés. L'enregistrement de tous ces ions est indispensable pour une bonne identification des composés organiques. Une centaine de scans sont effectués par minute au cours d'une analyse en mode Fullscan.

En mode **SIM**, seuls quelques ions sont enregistrés et comptés. Les valeurs *m/z* des ions enregistrés sont déterminées par l'utilisateur et programmées dans la méthode d'analyse spectrométrique. Ces valeurs sont choisies en fonctions des composés que l'utilisateur souhaite étudier. Le mode SIM permet d'augmenter :

– la sensibilité du détecteur. La limite de détection d'un composé étant de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-13} g. en méthode SIM alors qu'elle est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-11} g. en méthode Fullscan.

– la résolution des résultats analytiques grâce à une durée du scan beaucoup plus courte.

7.3 Acquisition et traitement des résultats analytiques

Les données sont traitées à l'aide du logiciel MSD ChemStation conçu par Agilent. Le résultat d'une analyse se présente sous la forme d'un **chromatogramme**. Un chromatogramme représente l'intensité, c'est-à-dire la quantité de fragments enregistrés, en fonction du temps de rétention dans la colonne chromatographique. Chaque pic du chromatogramme correspond à l'élution d'un composé organique.

Un chromatogramme peut représenter soit :

– l'intensité de l'intégralité des fragments enregistrés (*m/z* 50-550). Il est alors appelé **TIC** ou **Total Ion Current** ou **Total Ion Chromatogram** (Fig. III.9a). Le TIC permet donc de visualiser tous les composés chromatographiés de la fraction analysée.

– l'intensité de seulement un ou plusieurs fragments de valeur *m/z* connues. Le chromatogramme de fragments sélectionnés permet de ne visualiser que certains composés ou familles de composés (Fig. III.9b).

Chaque pic est associé à un **spectre de masse** qui représente l'intensité de chaque ion généré par la fragmentation du composé correspondant en fonction du rapport *m/z* (Fig. III.9c). Puisque chaque composé organique possède un mode de fragmentation que lui est propre, chaque spectre de masse est spécifique d'un composé particulier et permet son identification. L'identification se fait soit par comparaison avec des spectres de masse de la base de données Wiley275, soit par comparaison avec ceux publiés dans la littérature ou bien par interprétation spectrométrique (Fig. III.9d).

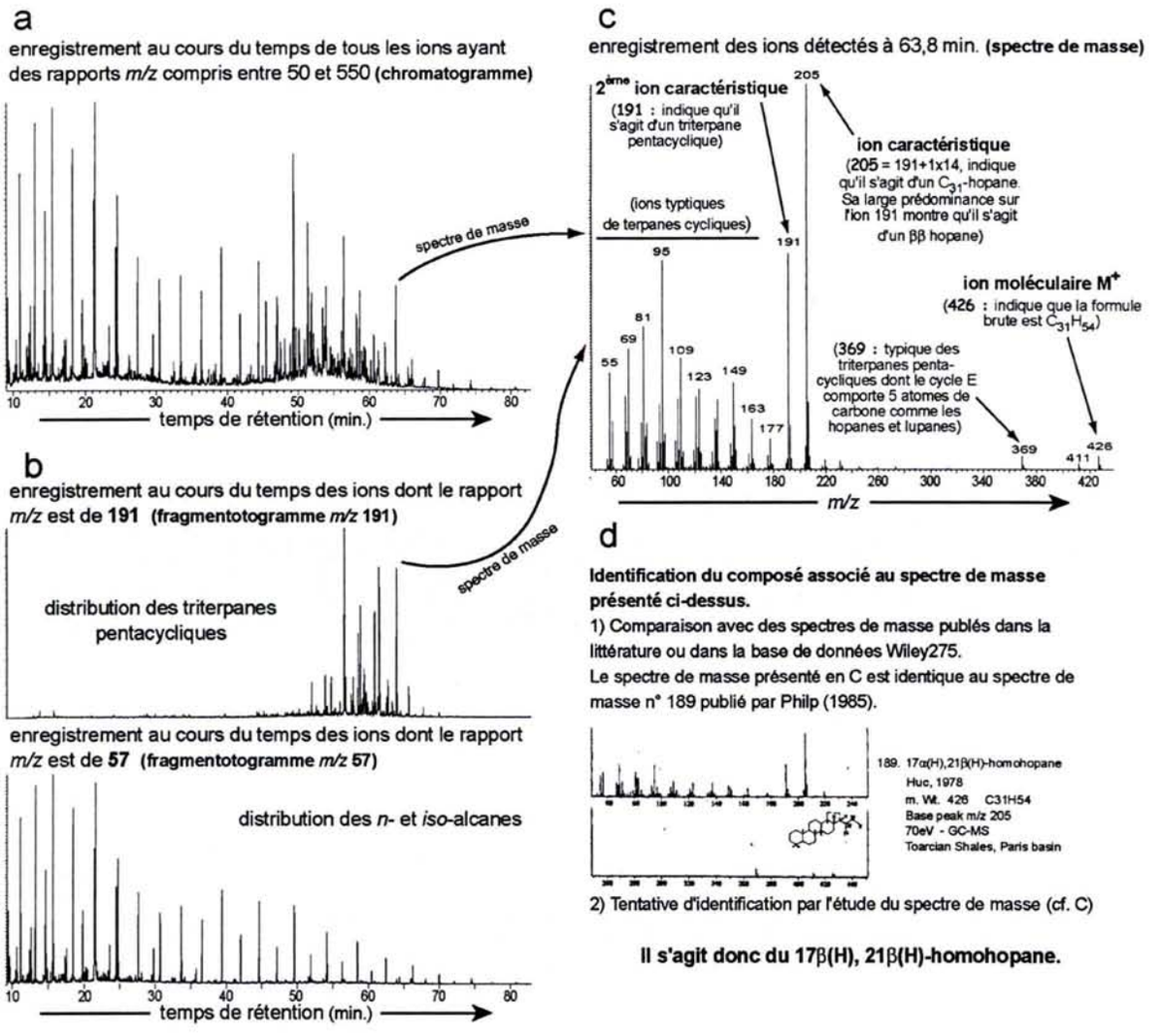


Figure III.9. (a) Exemple de chromatogramme d'une fraction aliphatique représentant l'intensité de tous les ions enregistrés. (b) Fragmentogrammes *m/z* 191 et 57 d'une même fraction aliphatique. (c) Spectre de masse du composé éluant à 63,77 minutes. (d) Méthodes d'identification du composé associé au spectre de masse présenté en (c).

L'étude détaillée des spectres de masse permet bien souvent d'identifier les composés avec plus ou moins de certitude et de précision.

Dans un spectre de masse, le fragment le plus abondant est appelé **ion caractéristique** et permet généralement l'identification de la famille à laquelle appartient le composé associé au spectre de masse. Le Tableau III.2 donne quelques exemples de correspondance entre quelques ions caractéristiques et familles moléculaires.

Le fragment le plus lourd et qui est toujours pair (sauf pour les composés contenant un nombre impair d'atomes d'azote comme les maléimides) est l'**ion moléculaire**. Sa valeur *m/z* est égale au poids moléculaire du composé.

Tableau III.2. Exemples de valeurs *m/z* d'ions caractéristiques et leurs familles moléculaires associées.

ion caractéristiques (*m/z*)	Familles de composés moléculaires	ion caractéristiques (*m/z*)	Familles de composés moléculaires
fraction aliphatique		**fraction aromatique**	
57	*n*- et *iso*- alcanes	91	alkylbenzènes
83	*cyclo* -alcanes	211-253	stéroïdes monoaromatiques
109	certains norditerpanes	231-245	stéroïdes triaromatiques
123	certains sesqui & diterpanes	191	benzohopanes
161	certains sesquiterpanes	**fraction polaire**	
191	triterpanes pentacycliques	58	cétones
217	stéranes	74	*n*- acides carboxyliques
257	diastérènes	94	alkylphénols

8 Bibliographie et sites internet complémentaires

Principes de la Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse
http://ull.chemistry.uakron.edu/gcms/
http://www.shsu.edu/~chemistry/primers/gcms.html

Histoire de la Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse
http://masspec.scripps.edu/hist.html

Identification et interprétation de spectres de masse
http://webbook.nist.gov/chemistry/
http://webbook.nist.gov/chemistry/mw-ser.html.fr

Chapitre IV

Le traçage des variabilités au sein des séries sédimentaires par la géochimie organique.

Le cas des dépôts callovo-oxfordiens du Nord-Est du bassin de Paris.

Chapitre IV. Le traçage des variabilités au sein des séries sédimentaires par la géochimie organique. Le cas des dépôts callovo-oxfordiens du Nord-Est du bassin de Paris.

Préambule

Afin de tester la variabilité latérale et verticale des séries callovo-oxfordiennes du Nord-Est du bassin de Paris, la matière organique extractible de près de 200 échantillons prélevés dans les argilites et leurs encaissants carbonatés ont fait l'objet d'analyses moléculaires. Ces échantillons proviennent de 6 puits réalisés pour l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) dans le bassin de Paris et décrits dans le Chapitre II.

Les résultats et interprétations de cette étude ont fait l'objet d'un article soumis à **Applied Geochemistry** qui est présenté dans ce chapitre.

34 échantillons avaient été prélevés sur le puits EST 205 foré sur le site même du laboratoire souterrain (Bure, Meuse, France). Malheureusement, les résultats n'ont pu être exploités car ce puits a été foré à l'huile. L'huile de forage est très certainement à l'origine des UCMs ("Unresolved Complex Mixture") visibles sur les chromatogrammes des fractions aliphatiques. L'huile de la boue de forage n'a pas pu être analysée pour confirmer cette contamination. Cependant, cet UCM est similaire à celui observé sur les chromatogrammes des fractions aliphatiques de produits lubrifiants tels des huiles de vidange (Fig. IV.1).
Par conséquents, les résultats acquis sur EST 205 n'ont pas été utilisés pour cette étude.

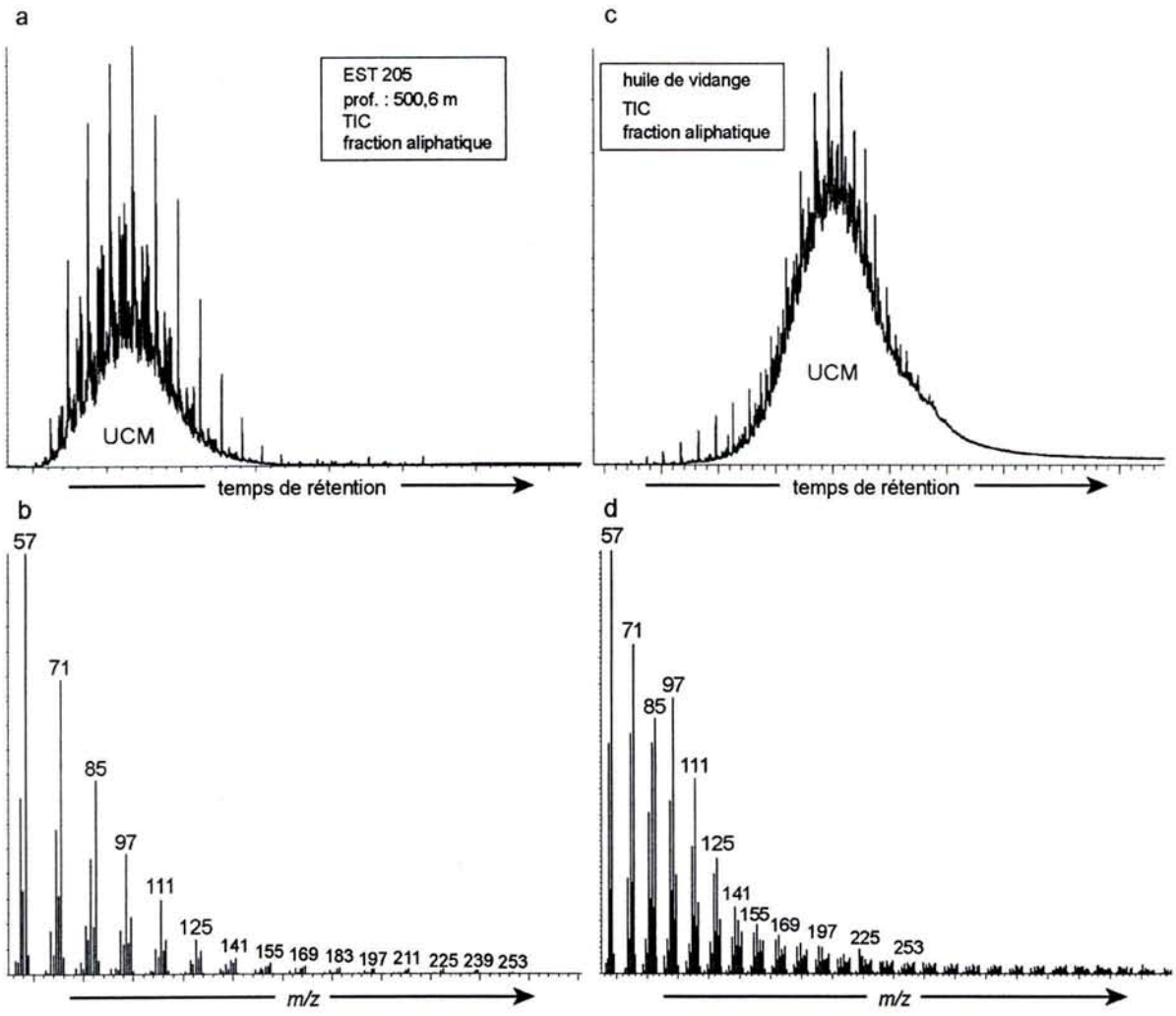


Figure IV. 1. (a) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'un échantillon du puits EST 205 (500,6 m) a priori contaminé à l'huile de boue de forage. La contamination serait à l'origine de l'UCM. (b) Spectre de masse de l'UCM présenté en (a). (c) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'une huile vidange présentant également un UCM. (d) Spectre de masse de l'UCM présenté en (c).

Article soumis à Applied Geochemistry

Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France).

Yann Hautevelle[1,2*], Raymond Michels[1], Fabrice Malartre[3], Marcel Elie[1], Alain Trouiller[2]
[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Résumé – Les argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris localisées vers 500 m de profondeur à Bure (Meuse, France) sont actuellement étudiées par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdiaoactifs) afin d'estimer la faisabilité à long-terme d'un stockage de déchets radioactifs. Dans ce but, il est important d'étudier, d'évaluer et de décrire les variabilités physico-chimiques intrinsèques de cette potentielle barrière géologique. C'est dans cet objectif que la matière organique extractible de 150 échantillons prélevés dans ces argilites et les carbonates encaissants ont fait l'objet d'analyses moléculaires. Ces échantillons proviennent des puits EST 205, MSE 101, HTM 102, EST 342, EST 312 et A 901.

L'abondance des biomarqueurs insaturés, les valeurs du CPI souvent supérieures à 2 ainsi que la distribution des stéroïdes et des hopanoïdes montrent que la matière organique est thermiquement immature. La présence de biomarqueurs spécifiques d'organismes planctoniques, de bactéries et de plantes terrestres montre que la matière organique est un mélange d'une contribution marine et d'une contribution continentale. Les données acquises au cours de cette étude montrent également que la matière organique s'est déposée dans des conditions oxiques à l'exception d'un bref événement d'anoxie de la zone photique au Callovien moyen. Dans les argilites, la géosynthèse des stéroïdes est favorisée au détriment de la formation des stéranes, surtout dans les niveaux les plus riches en smectites et la matière organique est rapidement isolée des agents oxydants puis des conditions réductrices qui se succèdent après le dépôt du fait d'un effet de protection physique par les minéraux argileux.

Aux échelles régionales et de la formation sédimentaire, les argilites sont caractérisées par un seul et unique faciès moléculaire et apparaissent donc homogènes du point de vue de leur contenu organique. Les transitions des argilites aux carbonates encaissants se manifestent par une évolution et une diversification du faciès moléculaire traduisant une évolution et une diversification des sources de la matière organique ainsi que des conditions de préservation et de diagenèse. Ces variabilités des sources et des conditions de préservation et de diagenèse sont respectivement et essentiellement contrôlées par l'évolution des paléoenvironnements de dépôt et des caractéristiques sédimentologiques du sédiment.

L'homogénéité observée dans les argilites peut être expliquée par :
– la position paléogéographique du milieu de dépôt qui était situé à l'écart des terres émergées ;
– la paléotopographie plane et sub-horizontale sur laquelle ces argilites se sont déposées.
Cette étude montre que la géochimie organique est un outil pertinent et efficace pour évaluer et décrire la variabilité intrinsèque des séries sédimentaires.

* Corresponding author
E-mail address: Yann.Hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr (Y. Hautevelle).

Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France).

Yann Hautevelle [1,2*], Raymond Michels [1], Fabrice Malartre [3], Marcel Elie [1], Alain Trouiller [2]

[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Abstract : The Callovo-Oxfordian claystones located at 500 m depth at Bure (Meuse, France) are currently investigated by Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) for testing the feasibility of a long-term and deep geological nuclear waste disposal. In order to evaluate its potential as a geological barrier, it is very important to study, assess and describe its physico-chemical variability. The molecular biomarker composition of 150 samples of these claystones and their surrounding limestones carry diverse information on the sources of the sedimentary organic matter, the chemistry of the depositional environment, the preservation and diagenesis conditions. It also allows to assess the degree of lateral and vertical variability of the organic matter within these sedimentary series. The abundance of unsaturated biomarkers, the distribution of steroids and hopanoids and CPI values >2 prove the thermal immaturity of the organic matter. The co-occurrence of plankton, bacteria and land plant biomarkers indicate that the organic matter is a mixture of marine and continental contributions. Our data also indicate that the organic matter was deposited under oxic and open-sea conditions except for a brief event of photic zone anoxia at the beginning of the Middle Callovian. In the claystones, the geosynthesis of diasterenes is favored to the detriment of the formation of steranes, especially in smectite-rich levels, and the organic matter is rapidly isolated from oxidizing then reducing conditions afterwards the deposition due to the protective effect of clays. On the scale investigated, the claystones are characterized by a unique molecular facies and are thus homogenous from their organic content point of view. Yet, detailed investigation of specific molecular families indicates changes related to major claystones-limestones transitions. The homogeneity of these claystones can be explained by the paleogeographic position of their depositional setting and the plane and sub-horizontal paleotopography on which they were deposited. This study demonstrates the efficiency of organic geochemistry in the assessment of the variability of geological barriers.

Keywords : organic geochemistry, molecular biomarker, geological barrier, nuclear waste disposal, Paris basin, Jurassic, paleoenvironment, diagenesis, variability.

* Corresponding author
E-mail address: Yann.Hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr (Y. Hautevelle).

1 Introduction

In accordance to the law dated 30 December 1991 on the management of high-level and long-lived radioactive wastes ("Bataille" law), the French government authorized Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) to perform research on the feasibility of a long-term and deep geological nuclear waste disposal (Lebon and Mouroux, 1999). In this objective, the Callovo-Oxfordian claystones located at 500 m depth at Bure (Meuse, France) are currently under investigation for testing its confinement properties as required by the French Fundamental Safety Rules. In order to evaluate its potential as a geological barrier between the nuclear waste and the biosphere-atmosphere, it is very important to study, assess and describe its physico-chemical variability. In sedimentary formations, lateral and vertical variabilities are inherited from sedimentologic, diagenetic and structural histories. As organic matter is a very sensitive recorder of the sedimentologic and diagenetic histories of sedimentary series (e. g. Killops and Killops, 2005; Peters et al., 2005), molecular organic geochemistry appears to be adequate for characterizing such variabilities. Characterization of the lateral and vertical variability of another potential geological barrier, the Silty Layer of Marcoule (Cretaceous), has been successfully conducted using organic geochemistry (Fleck et al., 2002). Earlier works on organic matter from the Callovo-Oxfordian claystones were essentially focused on its reactivity under oxidative or alkaline perturbations (Faure et al., 1999; Elie et al., 2000, 2004; Schäfer et al., 2003; Claret et al., 2003) and its interactions with clays (Claret et al., 2004; Michel, 2005). Geochemical data on the non altered organic matter provided by Landais and Elie (1999) only concern 14 samples from a same well which is not sufficient to document the variability of the geological barrier at the regional scale. In this work, we study the molecular composition of the soluble organic matter extracted from 150 samples distributed on 5 wells. 4 of them (MSE 101, HTM 102, EST 312 and EST 342) are arranged on two transects crossing at the Underground Research Laboratory (URL) of Bure (Meuse, NE of France) in which Andra performs *in situ* measurements. These two transects are almost perpendicular and are oriented NNW-SSE (15 km long) and NE-SW (30 km long). An additional well, named A 901, was drilled at Montcornet (Aisne, France) and is distant of 170 km to the North-West from Bure (Fig. IV.2a,b).

The present paper discusses the degree of variability of the nature and the distribution of organic matter within the geological barrier. The aims of this study are: 1) to supply additional information about the depositional environment of these sedimentary

rocks to those brought by sedimentological studies; 2) to determine physico-chemical conditions of the interstitial environment after the deposition and their effects on the chemistry of the sedimentary organic matter; 3) to assess the variability of the organic content within the geological barrier and to determine the processes which control them by comparison of our results with other available data (stratigraphy, sedimentology, mineralogy, well-logs...).

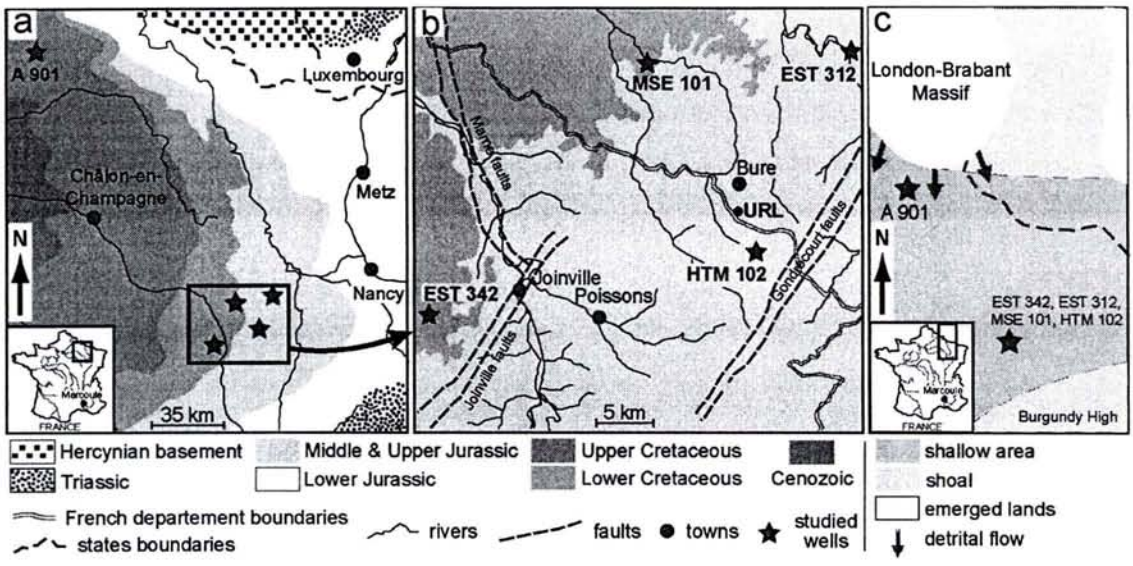


Figure IV.2. (a) Geological map of the North-East of the Paris Basin showing the location of the studied wells. (b) Detail of the previous geological map showing the location of the four wells around the Underground Research Laboratory (URL). (c) Paleogeographic map of the Callovian of the North-East of the Paris Basin (drawned after Thierry and Barrier, 2000).

2 Geological setting

The studied sedimentary series were deposited during the Callovian and the Oxfordian (Dogger/Malm boundary) at the Eastern part of the Paris Basin. They were located at the South of the London-Brabant Massif, the closer emerged land at the time of the deposit (Fig. IV.2c). The Paris Basin is an intracratonic flexural basin initiated by the post-hercynian breakdown of Pangea since Triassic and has accumulated sediments during Meso-Cenozoic times (Guillocheau et al., 2000; Le Solleuz et al., 2004). Carbonate sedimentation predominated during Jurassic and was periodically interrupted by argillaceous deposits during carbonate platform drownings which correspond to second order maximum flooding events recorded in whole Western Europe (Norris and Hallam, 1995; Jacquin et al., 1998; Guillocheau et al., 2000). Callovo-Oxfordian claystones were deposited during one of these flooding events and are surrounded by two limestone units (Bathono-Callovian and Oxfordian carbonate platforms, Fig. IV.3). Clay minerals mainly

originate from the London-Brabant Massif (Pellenard, 2003). The transition from the Bathono-Callovian platform to the argillaceous deposits is abrupt while the transition to the upper Oxfordian platform is more gradual. Because of the faciologic homogeneity of the monotonous claystones, well-log study appears to be the unique tool able to distinguish three 3rd order depositional sequences *sensu* Vail (Vail et al., 1977). The first sequence starts at the base of the claystones and ends at the Callovian/Oxfordian boundary. Its maximum flooding surface is dated from the Coronatum zone (Middle Callovian). As in most of Callovo-Oxfordian series of Western Europe, the Upper Callovian is condensed and more carbonated. The top of the second sequence is located close to the Lower Oxfordian/Middle Oxfordian transition and corresponds to a more carbonated layer. Its maximum flooding surface is dated from the Mariae zone (Lower Oxfordian) and is superimposed with the 2nd order maximum flooding surface. The third sequence corresponds to the progressive installation of the upper carbonate platform (Fig. IV.3). Datation is based on biostratigraphy of ammonites (Thierry et al., 2006). The mineralogy and the geochemistry have been intensively studied by Andra (Andra, 2005). The claystones are mainly composed of clay minerals (40-60 %), calcite (20-40 %), quartz (15-35 %) and pyrite (0-2%). A major change of clay mineralogy occurs around the 2nd order maximum flooding surface in the four wells of the East of the Paris basin and is characterized by the increase of 1) the proportion of illite/smectite mixed layers to the detriment of illite and kaolinite, 2) the proportion of smectite within the illite/smectite mixed layers (Pellenard et al., 1999). Claystones of EST 342 are more condensed and show two other mineralogical changes in the Callovian claystones. In A 901, a similar mineralogical change occurs earlier during the Calloviense zone (Lower Callovian) (Debrabant et al., 1992). All these mineralogical changes within the Callovo-Oxfordian claystones indicate evolutions of the detritical sources (Pellenard et al., 1999). Taking account of this description, we divided the studied sedimentary series in six successive parts. **Part 1** corresponds to the Bathono-Callovian carbonate platform. **Part 2** corresponds to the first 3rd order depositional sequence. **Part 3** is represented by the condensed Upper Callovian. **Parts 4** and **5** constitute the second depositional sequence and are separated by its maximum flooding surface. **Part 6** corresponds to the third sequence and to the progressive installation of the Oxfordian carbonate platform. Isochronous correlations have been established between borehole-cores by well-log study (Andra, 2005) and biostratigraphy (Thierry et al., 2006). The distribution of all samples among the cores and these divisions are given in Table IV.1.

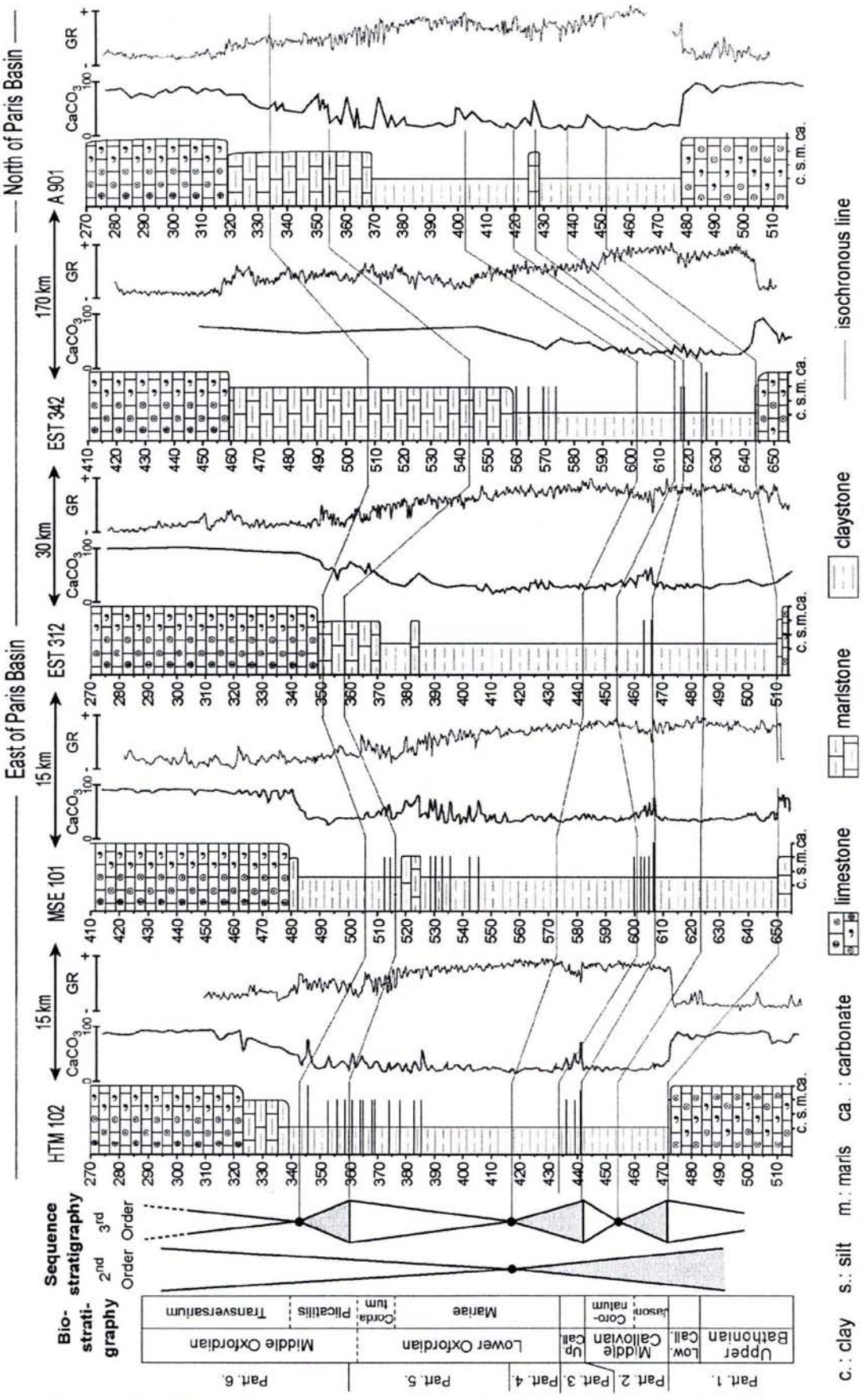


Figure IV.3. Litho-, bio- and sequence stratigraphy of the studied wells. The division into the 6 parts, the carbonate content and the gamma-ray (well-log) are also reported.

Tableau IV.1. Distribution of all samples among the cores and their divisions.

	HTM 102	MSE 101	EST 312	EST 342	A 901
Part 6. 3rd depositional sequence					
position of the base and top (m)	360-300	516-410	358-310	544-460	355-318
number of samples	4	11	9	0	6
Part 5. Regressive semi-cycle(2nd seq.)					
position of the base and top (m)	417-360	574-516	442-358	602-544	403-355
number of samples	7	8	12	11	7
Part 4. Transgressive semi-cycle(2nd seq.)					
position of the base and top (m)	434-417	600-574	454-442	615-602	420-403
number of samples	2	5	1	3	3
Part 3. Condensed Upper Callovian					
position of the base and top (m)	441-434	607-600	466-454	618-615	425-420
number of samples	1	3	4	0	2
Part 2. 1st depositional sequence					
position of the base and top (m)	471-441	651-607	511-466	643-618	478-425
number of samples	5	5	11	5	12
Part 1. Batho-Callovian platform					
position of the base and top (m)	510-471	670-651	520-511	646-643	490-478
number of samples	6	2	0	3	2

3 Method

The lithologic and sedimentologic characteristics of all samples were carefully noted before they were crushed and powdered into a grainsize lower than 300 µm. Total organic content was measured using a LECO SC144 DRPC on 53 samples. Soluble organic matter was extracted by dichloromethane at 100 bars and 80°C from 80 to 120 g. of powder using an Accelerated Solvent Extractor ASE 200 (Li et al., 1998). Steel cells filled with pulverised samples were carefully solvent prewashed in the ASE 200. Purge gas was nitrogen, the heating phase and the static extraction time were both 5 min. Two extraction cycles were performed to ensure that the lipidic fraction was completely extracted. Elemental sulphur was removed by introduction of HCl-activated copper chips in vials containing the solvent and the extract. Dichloromethane was evaporated using a Zymark TurboVap LV then left to dry overnight. The hydrocarbon fraction was separated from the polar fraction by liquid chromatography using alumina column with successive elutions by dichloromethane then methanol/dichloromethane (50/50 in volume). Hydrocarbons were thereafter fractionated to recover the aliphatic, aromatic and polar fractions on a silica column by successive elutions of pentane, pentane/dichloromethane (65/35 in volume) then methanol/dichloromethane (50/50 in volume). Rock samples, total extracts as well as aliphatic, aromatic and polar fractions were carefully weighted during the procedure. These fractions were diluted in hexane, (4 mg/ml for aliphatic fractions and 8 mg/ml for aromatic and polar fractions) before being analysed by an HP 5890 Serie II Gas Chromatogram coupled with an HP 5971 Mass Spectrometer (GC-MS). The capillary

column used was a DB-5 J&W (60 m x 0.25 mm i.d. with 0.1 µm film thickness). The temperature program was 70–315°C at 15°C/min until 130°C then 3°C/min followed by an isothermal stage at 315°C for 15 min. Helium was the carrier gas (1 ml/min flow rate). The mass spectrometer was operated in the electron impact mode (EI) at 70 eV ionization energy and resulted ion fragments were scanned from 50 to 500 Dalton using a quadrupole detector. Data were acquired and processed using the Agilent ChemStation software. Individual compounds were identified by comparison of their mass spectra with published spectra and by interpretation of mass spectrometric fragmentation patterns.

4 Results

4.1 4.1. Total Organic Carbon

The values of the total organic carbon content (TOC) are generally low (<1% wt. of the bulk rock). Higher content of organic carbon are located in the Middle Callovian claystones (part 2, Table IV.2). TOC values decrease since the Upper Callovian and remain low till the top of the claystones. The progressive installation of the Oxfordian carbonate platform is marked at the East of the Paris basin by the decrease of the TOC values. Only three samples contain higher proportion of organic matter (>1%). The first one is located at the extreme base of the claystones of MSE 101 (TOC = 2.09%), the sample located at 456.87 meters depth on A 901 which is dated from the same time interval than the previous sample and finally the sample positioned on the maximum flooding surface of the third depositional sequence of MSE 101 (explaining the high values of the TOC average and standard deviation of the part 6 of MSE 101, Table IV.2).

4.2 Extraction yields and bitumen composition

Yields of soluble organic matter range between 0.01 and 0.65 mg of organic extract/g of rock). These values are positively correlated to the TOC values. Consequently, as TOC, maximum yields (>0.1 mg/g) occur in the lower part of the claystones. Yield values quickly decrease toward the Upper Callovian then remain very low (< 0.05 mg/g) during the Oxfordian. Weight proportions of aliphatic, aromatic and polar fractions are quite similar in all samples (respectively 17, 13 and 70% in average, Fig. IV.4) and do not display significant stratigraphic evolution.

Tableau IV.2. Averages and standard deviations of TOC, CPI, $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$, Pr/Ph, diasterenes/steranes, hopenes/hopanes and ββ C_{30}-hopane/ αβ C_{30}-hopanes calculated for each part of each core.

	HTM 102	MSE 101	EST 312	EST 342	A 901
Total Organic Carbon content					
Part 6. 3rd depositional sequence	0.26 (±0.26)%	0.67 (±0.48)%	0.11 (±0.02)%	—	0.51 (±0.15)%
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	0.57 (±0.13)%	0.59 (±0.11)%	0.43 (±0.17)%	0.59 (±0.14)%	0.40 (±0.25)%
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	<0.4%	0.48%	0.59	0.46	0.49
Part 3. condensed Upper Callovian	<0.4%	0.49 (±0.15)%	0.48 (±0.03)%	—	0.84
Part 2. 1st depositional sequence	0.78 (±0.20)%	1.18 (±0.62)%	0.81 (±0.19)%	0.74 (±0.09)%	0.77 (±0.48)%
Part 1. Batho-Callovian platform	0.46	—	—	0.58	0.32 (±0.17)%
Carbon Preference Index (a)					
Part 6. 3rd depositional sequence	1.59 (±0.29)	1.60 (±0.15)	1.56 (±0.26)	—	2.41 (±0.55)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	1.75 (±0.61)	1.80 (±0.32)	2.08 (±0.38)	1.88 (±0.14)	2.32 (±0.33)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	2.10 (±0.59)	2.10 (±0.42)	2.60	2.05 (±0.07)	2.22 (±0.27)
Part 3. condensed Upper Callovian	1.34	1.82 (±0.15)	2.60 (±0.06)	—	2.26 (±0.12)
Part 2. 1st depositional sequence	2.13 (±0.30)	2.31 (±0.13)	2.42 (±0.13)	1.96 (±0.25)	2.16 (±0.47)
Part 1. Batho-Callovian platform	1.57 (±0.31)	1.46 (±0.08)	—	1.48 (±0.04)	1.46 (±0.34)
$n\text{-}C_{24}^{+}$ / $n\text{-}C_{24}^{-}$ (b)					
Part 6. 3rd depositional sequence	0.30 (±0.16)	0.48 (±0.18)	0.92 (±0.40)	—	0.28 (±0.17)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	0.89 (±0.27)	0.62 (±0.20)	0.69 (±0.28)	0.77 (±0.16)	0.26 (±0.33)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	0.52 (±0.11)	0.72 (±0.26)	0.76	0.70 (±0.04)	0.28 (±0.15)
Part 3. condensed Upper Callovian	0.83	0.52 (±0.22)	0.59 (±0.10)	—	0.33 (±0.13)
Part 2. 1st depositional sequence	0.48 (±0.10)	0.54 (±0.12)	0.60 (±0.10)	0.45 (±0.11)	0.40 (±0.27)
Part 1. Batho-Callovian platform	0.49 (±0.26)	0.31 (±0.11)	—	0.32 (±0.14)	0.15 (±0.10)
Pristane / Phytane ratio					
Part 6. 3rd depositional sequence	1.13 (±0.27)	1.36 (±0.15)	1.12 (±0.36)	—	1.21 (±0.33)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	1.46 (±0.52)	1.98 (±0.73)	2.41 (±0.92)	4.27 (±0.41)	1.24 (±0.53)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	1.79 (±0.74)	2.27 (±0.44)	3.08	5.26 (±0.26)	1.18 (±0.24)
Part 3. condensed Upper Callovian	1.43	2.41 (±0.86)	3.39 (±0.15)	—	1.61 (±0.14)
Part 2. 1st depositional sequence	2.10 (±0.67)	1.93 (±0.36)	2.28 (±0.10)	3.30 (±1.31)	1.29 (±0.53)
Part 1. Batho-Callovian platform	1.05 (±0.21)	2.08 (±0.59)	—	2.14 (±1.42)	1.22 (±0.46)
Diasterenes / Steranes					
Part 6. 3rd depositional sequence	2.76 (±4.05)	3.69 (±3.02)	1.39 (±2.02)	—	6.07 (±4.32)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	8.80 (±2.16)	12.52 (±5.92)	11.70 (±9.54)	5.90 (±3.93)	5.16 (±3.04)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	4.30 (±1.92)	10.78 (±6.58)	11.50	5.34 (±0.85)	4.60 (±0.97)
Part 3. condensed Upper Callovian	8.29	8.58 (±2.00)	13.88 (±1.49)	—	6.22 (±1.20)
Part 2. 1st depositional sequence	3.26 (±0.91)	6.27 (±1.93)	7.84 (±2.76)	6.36 (±2.61)	4.31 (±1.39)
Part 1. Batho-Callovian platform	2.15 (±3.74)	3.29 (±1.675)	—	1.93 (±1.65)	< 0.1
hopene / hopane ratio (c)					
Part 6. 3rd depositional sequence	0.36 (±0.25)	0.53 (±0.23)	0.34 (±0.24)	—	0.37 (±0.09)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	0.78 (±0.10)	0.69 (±0.12)	0.86 (±0.28)	0.26 (±0.10)	0.40 (±0.07)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	0.66 (±0.07)	0.58 (±0.16)	0.77	0.26 (±0.03)	0.43 (±0.16)
Part 3. condensed Upper Callovian	0.65	0.86 (±0.01)	1.13 (±0.17)	—	0.36 (±0.03)
Part 2. 1st depositional sequence	0.86 (±0.21)	0.93 (±0.13)	0.88 (±0.25)	0.64 (±0.125)	0.43 (±0.09)
Part 1. Batho-Callovian platform	0.58 (±0.20)	0.69 (±0.28)	—	0.49 (±0.07)	0.22 (±0.01)
ββ C_{30}-hopane / αβ C_{30}-hopane					
Part 6. 3rd depositional sequence	1.44 (±0.90)	1.09 (±0.76)	0.85 (±0.49)	—	0.42 (±0.16)
Part 5. regressive semi-cycle (2nd seq.)	2.13 (±0.25)	1.93 (±0.42)	2.00 (±0.64)	0.96 (±0.16)	0.35 (±0.05)
Part 4. transgressive semi-cycle (2nd seq.)	2.38 (±0.20)	2.19 (±0.51)	3.05	1.20 (±0.23)	0.33 (±0.03)
Part 3. condensed Upper Callovian	2.435698	2.34 (±0.38)	2.73 (±0.26)	—	0.36 (±0.02)
Part 2. 1st depositional sequence	2.07 (±0.51)	1.82 (±0.30)	2.41 (±0.68)	0.88 (±0.36)	0.41 (±0.07)
Part 1. Batho-Callovian platform	1.60 (±0.93)	2.19 (±0.01)	—	0.89 (±0.48)	0.46 (±0.25)

(a) CPI calculated after Bray and Evans (1961);

(b) $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-} = \Sigma(n\text{-}C_{25}$ to $n\text{-}C_{34}) / \Sigma(n\text{-}C_{17}$ to $n\text{-}C_{24})$;

(c) calculated using the ratio 30-norneohop-13(18)-ene / (αβ+ββ) C_{30}-hopanes;

Total Organic Carbon of HTM 102 are partially fromLandais and Elie (1999).

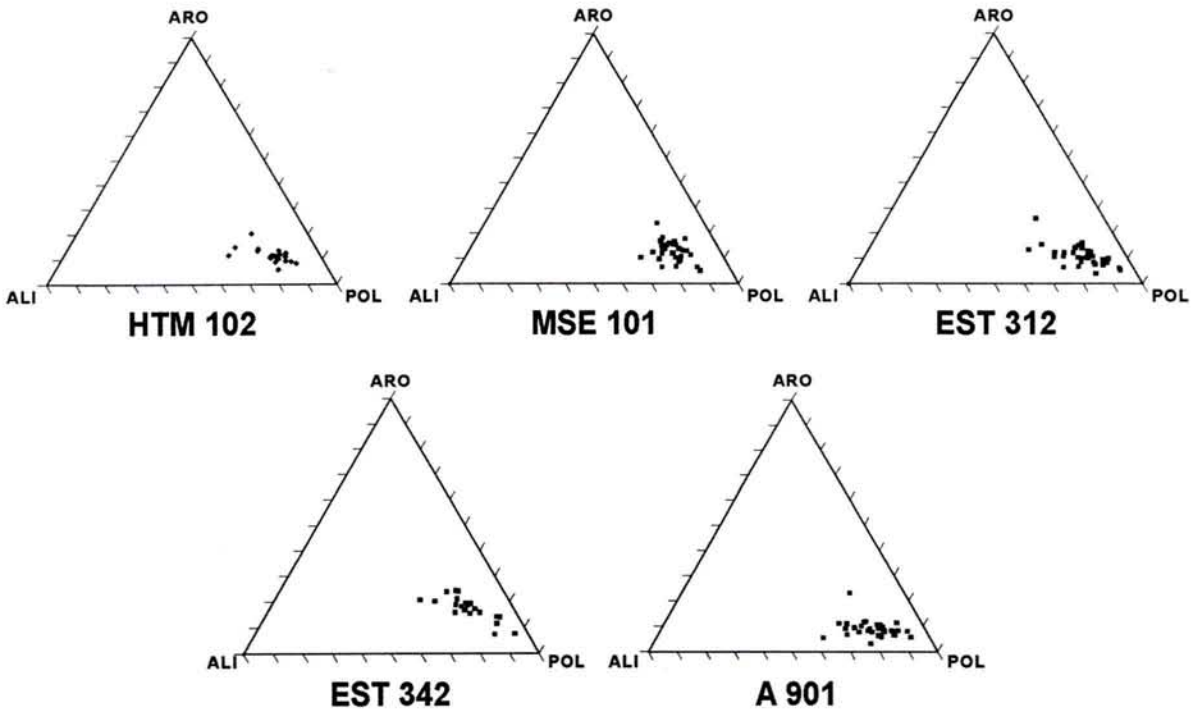


Figure IV.4. Ternary plots of the weight proportions of aliphatic, aromatic and polar fractions for each well.

4.3 *n*-alkanes

n-Alkanes (*m/z* 57 in the aliphatic fraction) are major components of non-biodegraded sedimentary organic matter. They can be directly synthesized by the living organisms or derived from straight-chain biolipids which are both ubiquitous in the biosphere. However, despite their ubiquity, *n*-alkane profiles are useful for discriminating marine and continental contributions (Brock and Summons, 2003). *n*-alkanes are abundant in all extracts and their distribution ranges in C-chain length from C_{13} to C_{36}.

4.3.1 Callovo-Oxfordian claystones

n-Alkanes profiles of all claystones samples show a bimodal distribution. The first mode includes *n*-C_{13} to *n*-C_{20} alkanes while the second includes *n*-C_{24} to *n*-C_{34} alkanes (Fig. IV.5). The first mode is always predominant and is generally attributed to algae and bacteria (Tissot et al., 1977). The Carbon Preference Index (CPI) values, calculated after Bray and Evans (1961), fluctuate between 1.2 and 2.7. This odd-over-even predominance of the *n*-C_{24} to *n*-C_{34} alkanes is typically assigned to epicuticular waxes of continental plants (Eglinton and Hamilton, 1967; Caldicott and Eglinton, 1973). CPI values are higher in the Callovo-Oxfordian claystones (often >2) than in the surrounding limestones (≈1.5) as shown in Table IV.2.

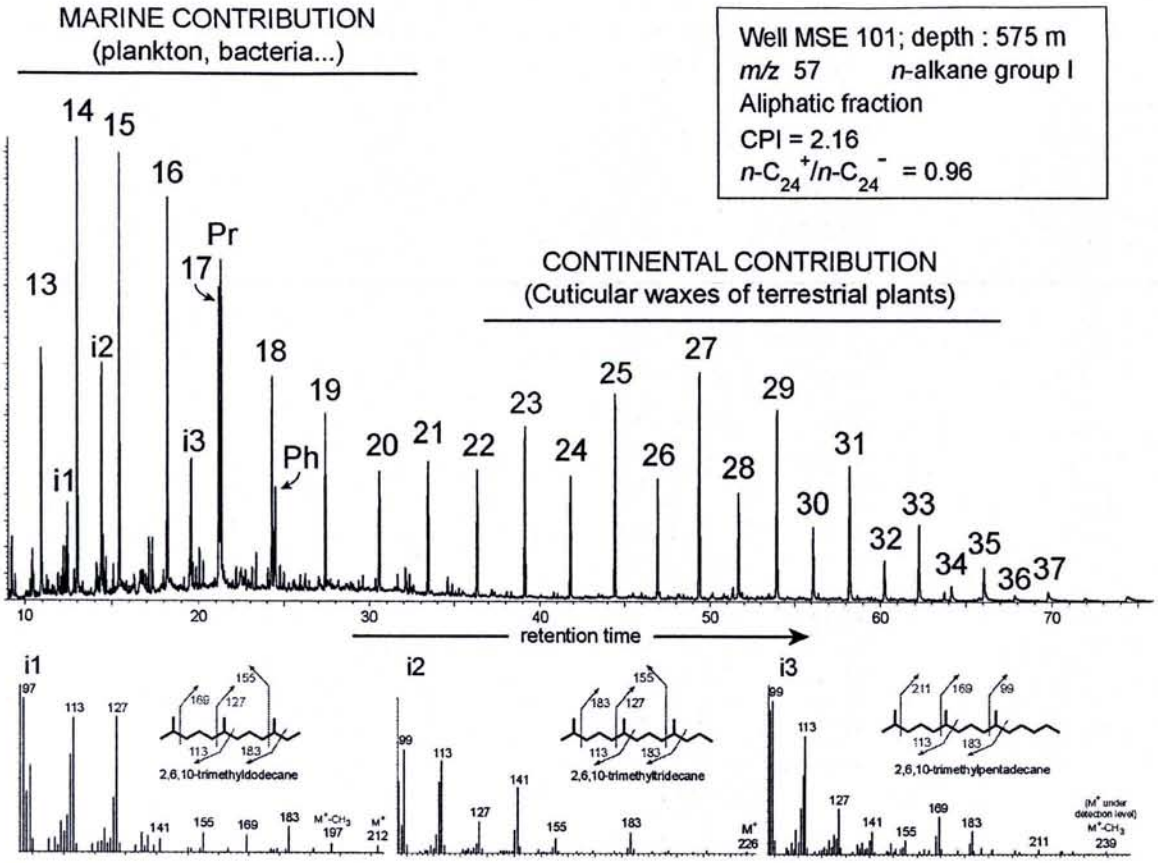


Figure IV.5. Typical distribution of *n*-, *iso*- and *cyclo*-alkanes (*m/z* 57) of the Callovo-Oxfordian claystones (*n*-alkane group I).

The ratio $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ is here calculated in order to trace the evolution of the relative proportion of the continental contribution compared to the marine contribution.

$$n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-} = (\Sigma n\text{-}C_i / \Sigma n\text{-}C_j)\ i = 25 \text{ to } 34 \text{ and } j = 17 \text{ to } 24$$

At the East of the Paris Basin, this ratio fluctuates between 0.2 and 1.5 and the average values for each well range between 0.6 and 0.7. $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ values display similar and significant long term variations on each core from the East of the Paris Basin (Fig. IV.6). They increase from the bottom of the claystones ($n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-} \approx 0.3$) to the appearance of the first carbonate strata announcing the installation of the Oxfordian carbonate platform ($n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-} > 1$) then decrease to values generally lower than 0.5.

$n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ ratio of A 901 samples are half than in the cores located at the East of the Paris basin and its average value is 0.32 indicating a more important marine contribution. Furthermore, the vertical variation of the $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ ratio is different than in the previous wells. The highest values are located near the base of the claystones, between 470 and 450 meters depth, then decrease to very low values except for one sample (385.5m).

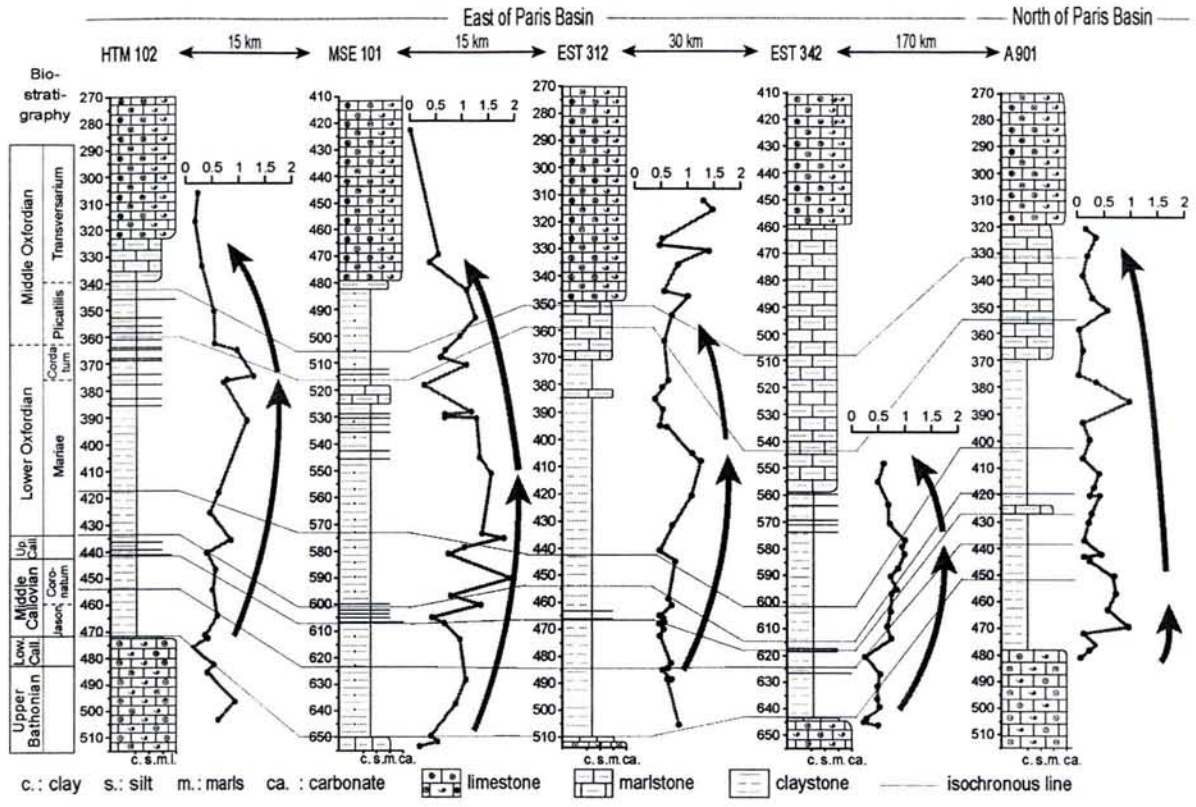


Figure IV.6. Long term (arrows) and short-term (curves) evolution of the $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ ratio for each well.

4.3.2 Surrounding carbonate platforms

n-Alkane profiles from the limestones are much more diversified than those of the claystones. Indeed, these profiles can be classified into 3 different groups.

I. Group I present a similar bimodal distribution than those previously described in the claystones (Fig. IV.5).

II. Group II shows a unimodal distribution with a mode ranging from $n\text{-}C_{24}$ to $n\text{-}C_{26}$ (Fig. IV.7a). This distribution could be related to continental and/or marine precursors (Philp, 1994). This group mainly concerns samples from the Oxfordian limestones of EST 312.

III. Group III is characterized by the low abundance of *n*-alkanes compared to short-chain *iso*- and *cyclo*-alcanes (Fig. IV.7b).

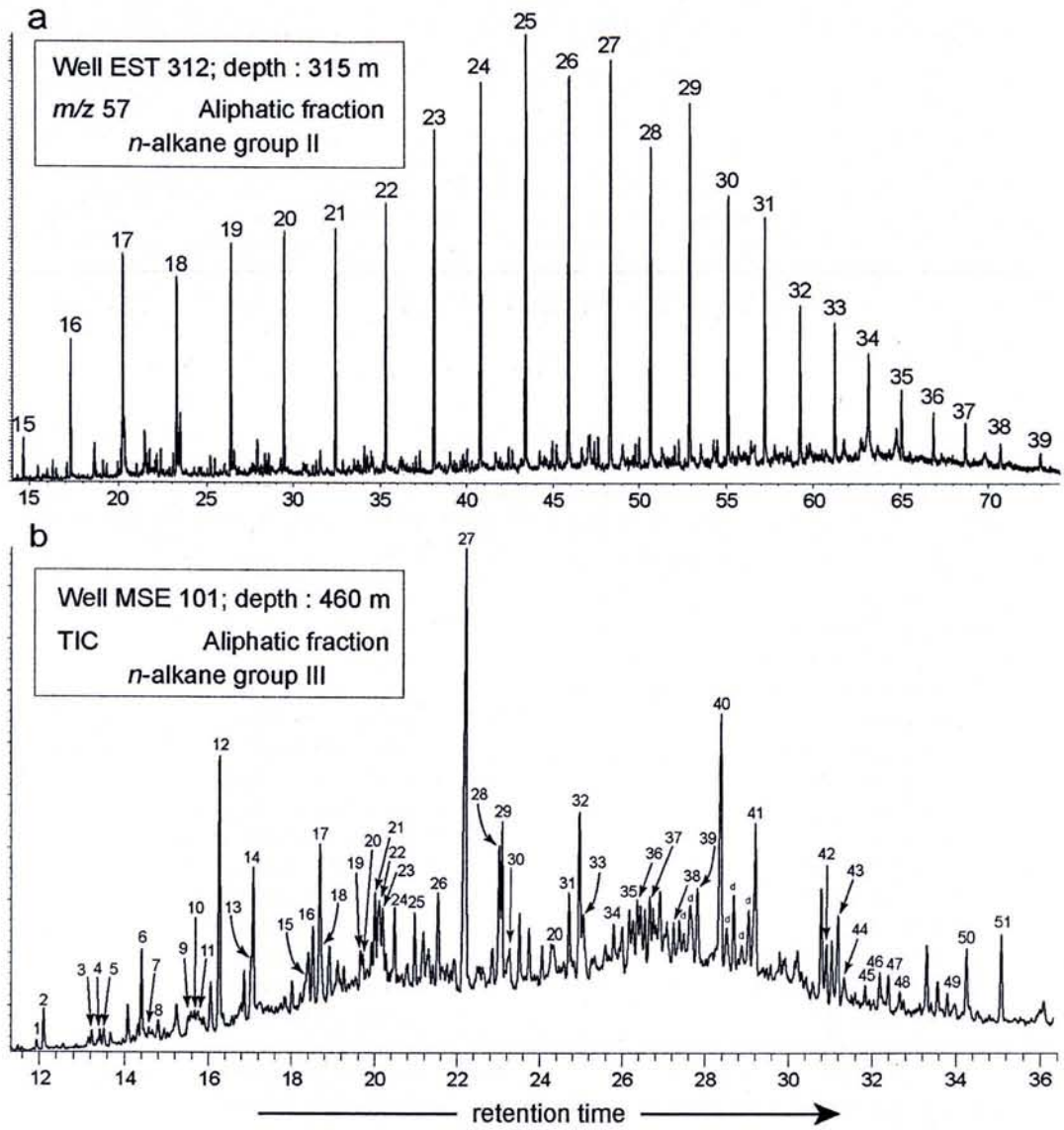


Figure IV.7. (a) *n*-alkane profile of limestone samples presenting an unimodal distribution (*n*-alkane group II). (b) Partial chromatogram of the aliphatic fraction of limestone samples presenting high content of *iso*- and *cyclo*-alkanes (*n*-alkane group III). Peak assignments are given in Table IV.3. d : diterpanes.

4.4 *Iso*- and *cyclo*-alkanes

Pristane (Pr) and phytane (Ph) are two isoprenoids derived essentially from phytol which can be free in phytoplankton or bound to a tetrapyrole to form chlorophylls. In oxic conditions, phytol is degraded into pristane while it is degraded into phytane in anoxic/reducing conditions (Dydick et al., 1978). Pr/Ph ratio is thus often used as a marker of redox conditions of the depositional and the interstitial environments. Pr/Ph <1 indicates reducing/anoxic conditions while Pr/Ph >1 indicates oxic environments. However, because the Pr/Ph ratio is also source and maturity dependent, it must be used with caution notably when the values ranged between 1 and 4 (Volkman and Maxwell, 1986).

In this study, Pr/Ph values usually range between 1 and 3, and do not show significant vertical variation except for EST 342 in which they can be significantly higher, up to 5.5 (Table IV.2). EST 342 presents 1) low values (Pr/Ph ≈ 1-2) at the top of the Bathono-Callovian platform and the regressive semi-cycle of the first depositional sequence, 2) high values (Pr/Ph >4) in the transgressive semi-cycle of the first depositional sequence (which explain the high standard deviation observed in part 2 of this well) and the second depositional sequence.

Tableau IV.3. Peak assignments for *n*-, *iso*- and *cyclo*-alkanes of the *n*-alkane group III represented in Fig. IV.7. Identifications were made after Kenig et al. (2005).

peak #	Compound name	peak #	Compound name
1	*n*-nonylcyclopentane or *n*-octylcyclohexane	27	3-methylheptadecane
2	*n*-tetradecane	28	5,5-diethylpentadecane
3	*n*-nonylcyclopentane or *n*-octylcyclohexane	29	*n*-octadecane
4	2,6,10-trimethyltridecane	30	phytane
5	3-ethyltridecane or 2-methyltetradecane	31	3,3-diethylpentadecane
6	*n*-pentadecane	32	tridecylcyclopentane
7	5-ethyl-5-methyltridecane	33	3-ethylheptadecane + dodecylcyclohexane
8	2,2-dimethyltetradecane	34	6,6-diethylhexadecane
9	5-butyl-5-ethylundecane	35	*n*-nonadecane
10	3-ethyl-3-methyltridecane	36	5-ethyl-5-methylheptadecane
11	*n*-nonylcyclohexane	37	2,2-dimethyloctadecane
12	3-methylpentadecane	38	5-butyl-5-ethylpentadecane
13	5,5-diethyltridecane	39	3-ethyl-3-methylheptadecane
14	*n*-hexadecane	40	3-methylnonadecane
15	2,6,10-trimethylpentadecane	41	5,5-diethylheptadecane
16	3,3-diethyltridecane	42	3,3-diethylheptadecane
17	*n*-undecylcyclopentane or decylcyclohexane	43	*n*-pentadecylcyclopentane
18	*n*-undecylcyclopentane or decylcyclohexane	44	tetradecylcyclohexane
19	6,6-diethyltetradecane	45	6,6-diethyloctadecane
20	methylalkylcyclohexane ?	46	*n*-henicosane
21	*n*-heptadecane	47	5-ethyl-5-methylnonadecane
22	pristane	48	2,2-dimethylicosane
23	5-ethyl-5-methylpentadecane	49	3-ethyl-3-methylnonadecane
24	2,2-dimethylhexadecane	50	3-methylhenicosane
25	5-butyl-5-ethyltridecane	51	5,5-diethylnonadecane
26	3-ethyl-3-methylpentadecane		

Aliphatic fractions sometimes show a UCM (Unresolved Complex Mixture) ranging from *n*-C_{14} to *n*-C_{22} due to a great diversity of low molecular weight *iso*- and *cyclo*-alkanes. The UCM is generally slight or absent in argillaceous deposits but is much more important in many samples of the Oxfordian carbonate platform. This UCM could be linked to degraded organic matter or to bacteria/algae input. Three isoprenoids, 2,6,10-trimethyldodecane, 2,6,10-trimethyltridecane and 2,6,10-trimethylpentadecane, are more abundant than the others whatever the intensity of the UCM (Fig. IV.5). These compounds probably originate from the same precursors as pristane and phytane (Volkman and

Maxwell, 1986). The *iso*-alkanes characterizing the *n*-alkane group III are mainly composed of short-chain monomethylalkanes with the methyl group at position C(3) and short-chain alkanes including one or two quaternary carbons (BAQCs) as shown in Fig. IV.7b. Their presence seems to be typical of cyanobacteria (Kenig et al., 1995, 2005).

4.5 Sesqui- and diterpenoids

The main sources of geosesquiterpenoids are land plants because they are major compounds of resins and essential oils (Simoneit, 1986). In the aliphatic fractions, $C_{14}H_{26}$ (M^+=194), $C_{15}H_{24}$ (M^+=204) and $C_{15}H_{28}$ (M^+=208) sesquiterpanes (*m/z* 161) as well as drimanes (*m/z* 123) are present in relatively low amounts in all samples. In aromatic fractions, sesquiterpenoids seem to be restricted to cadinane and curcumane classes.

Diterpenoids are typically assigned to vascular plants and more particularly to conifers (Simoneit, 1986). They are generally below the detection limit or in low proportion in claystones while their proportion increase synchronously with the progressive installation of the carbonate Oxfordian platform. This important change of the distribution of vascular plant biomarkers is interpreted as a paleoflora change induced by a paleoclimatic change (Hautevelle et al., in press).

4.6 Steroids

Geosteroids, ubiquitous in sedimentary organic matter, derive from sterols which act as rigidifiers in the cell walls of eucaryotes (Volkman, 1986). In the biosphere, they essentially contain 27, 28 and 29 carbon atoms. C_{27}-sterols are common in animals and red algae. C_{28}-sterols are essentially produced by microalgae (as diatoms) and fungi while C_{29}-sterols are mostly synthesized by land plants (Huang and Meinschein, 1979; Volkman, 1986). 4-methyl-sterols and C_{30}-demethylsterols as dinosterol are synthesized by marine organisms, and more particularly dinoflagellates (Volkman et al., 1999; Volkman, 2003). Because the number of carbon atoms is often preserved during diagenesis, steroid biomarkers from ancient sediment are potentially good source indicators. Furthermore, many transformations (rearrangements, isomerization, aromatisation...) can occur during diagenesis depending of the post-depositional conditions, making them also good markers for diagenetic conditions (MacKenzie et al., 1982; de Leeuw and Baas, 1986).

In the studied sedimentary series, steroids biomarkers are very diversified due to their number of carbon atoms and their different structures.

In the aliphatic fractions of the four wells from the East of the Paris basin, C_{27}-, C_{28}- and C_{29}-steranes are present together with much less common steranes having from 23 to 26 carbon atoms (*m/z* 203 and 217, C_{23}- and C_{26}-steranes respectively identified after fragmentograms published by Philp, 1985 and Moldowan et al., 1991). It is also possible that these C_{23} to C_{26}-steranes are de-A-diasterenes as proposed by Peakman et al. (1986). Low proportions of dinosterane (identified after fragmentogram published by Summons et al., 1987) and 4-methylsteranes (*m/z* 231) are also present (Fig. IV.8a). The distribution of C_{23}- to C_{30}-steranes is remarkably stable in the claystones while it is more variable in the limestones. Diasterenes (rearranged sterenes; *m/z* 257) are much more abundant than steranes (Fig. IV.8b), except in few carbonate samples in which they are absent or in low proportion. As the steranes, their distribution is remarkably constant in the whole sample set. Fig. IV.9 points out the relationship between the diasterenes/steranes ratio, the lithology and the clay mineralogy. This ratio is low in limestone samples and higher in the claystones. Within the argillaceous deposits, the diasterenes/steranes ratio presents some evolutions which seems to be correlated to the clay mineralogy. Indeed, the relative proportion of diasterenes compared to steranes increases significantly and systematically through the clay mineralogy change which is mainly expressed by an increase of the smectite content.

Aromatic fractions show a complex mixture of aromatic steroids composed of many isomers of desmethylmonoaromatic (C-ring) steroids ranging from C_{27} to C_{29} with minor amounts of C_{21} and C_{22}, *m/z* 239, 253), methylmonoaromatic (C-ring) steroids ranging from C_{28} to C_{30}, *m/z* 267), desmethyl and methyltriaromatic steroids (respectively *m/z* 231 and 245) (Fig. 8c). The distribution of aromatic steroids is identical in all samples.

The distribution of steroids in A 901 is relatively similar. C_{27}-steranes generally have similar relative proportion than C_{29}-steranes and C_{23}- to C_{26}-steranes are less abundant than in the East of the Paris Basin. Dinosterane and methylsteranes are still in low abundance.

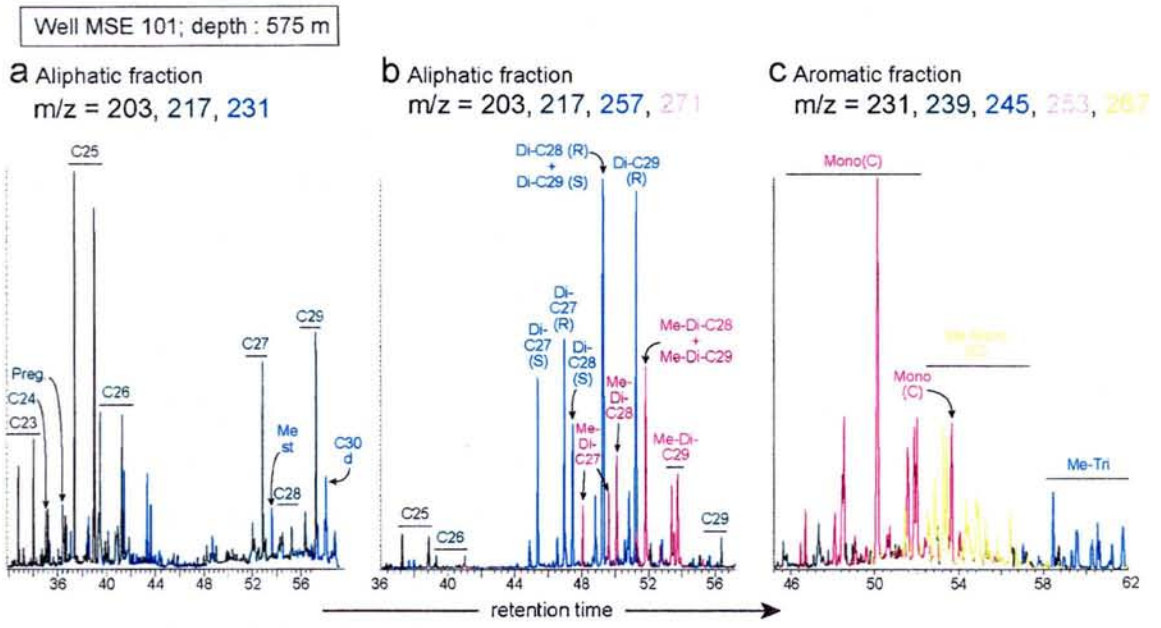


Figure IV.8. (a) Distribution of steranes and methylsteranes (*m/z* 203, 217, 231). (b) Distribution of steranes, diasterenes and methyldiasterenes (*m/z* 203, 217, 257, 271). (c) Distribution of aromatic steroids (*m/z* 231, 239, 245, 253, 267). Preg. : pregnane; C23 to C29 : regular steranes having from 23 to 29 carbon atoms; C30d : dinosterane; Mest : methylsterane; Di-C27 to Di-C29 : diasterenes having from 27 to 29 carbon atoms; Me-Di-C27 to Di-C29 : methyldiasterenes having from 27 to 29 carbon atoms; Mono(C) : monoaromatic steroids; Me-Mono(C) : monoaromatic methylsteroids; Me-Tri : triaromatic methylsteroids.

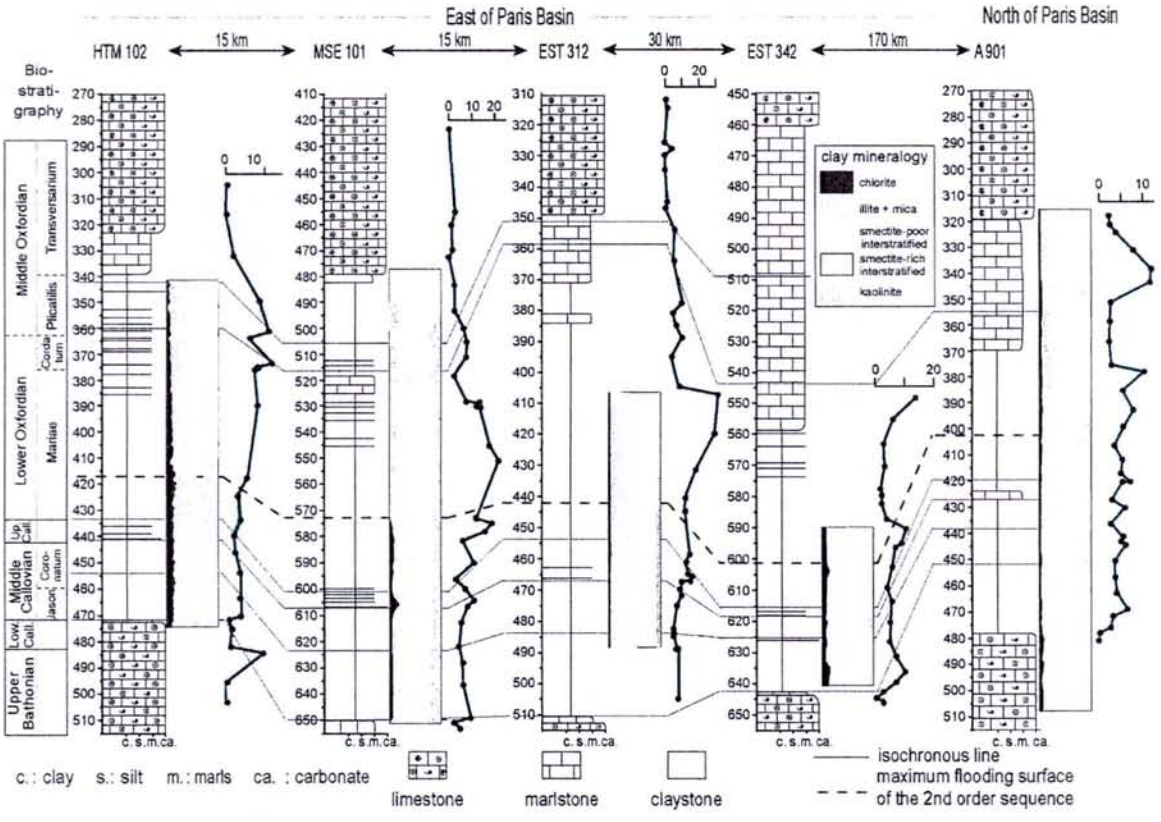


Figure IV.9. Stratigraphic evolution of the diasterenes/steranes ratio in relation to the lithology and the clay mineralogy.

4.7 Hopanoids

Hopanoids are triterpenoids derived from bacteriohopanepolyols, diplopterol and diploptene which mainly act as rigidifiers in the cell walls of procaryotes and are degraded during diagenesis into saturated, unsaturated and aromatic hopanoids (Ourisson et al., 1979). The distribution of hopanoids in the aliphatic fractions (*m/z* 191) of the Callovo-Oxfordian claystones is shown in Fig. IV.10a. This distribution is characterised by the abundance of hopenes and the predominance of hopanes which have still kept their biological stereochemistry (ββ hopanes) over hopanes presenting the geological stereochemistry (αβ hopanes). Moretanes (βα hopanes) are present in low proportion. This distribution is also characterized by the exponential decrease of the abundance of homohopanes in function of their number of carbon atoms. C_{33}- and C_{34}-homohopanes are in low proportion and C_{35}-homohopanes are generally below the detection level. Most of the samples from the carbonate platforms, especially the Oxfordian platform which is the most carbonated, display a more "mature" distribution. Indeed, hopenes are in a lower relative abundance than in the claystones, the two epimers 22S and 22R of homohopanes are present in similar proportion and the αβ hopanes (geological stereochemistry) are predominant over the ββ hopanes (biological stereochemistry) as shown in Fig. IV.10b. This is also indicated by lower values of hopenes/hopanes and ββ hopane/αβ hopanes ratios in the part 6 (transition of the Oxfordian platform) of all wells (Table IV.2). The transition from claystones to the surrounding limestones is thus expressed by a significant change in the distribution of hopanes and hopenes (Fig. IV.11). Furthermore, the hopanes distribution of EST 342 is slightly different from those of the previous wells since ββ hopanes have similar relative proportions than αβ hopanes and hopenes are less abundant in the Oxfordian than in the Callovian. A 901 also displays lower abundances of hopenes and its part 6, which is less carbonated than the other wells, do not display a predominance of αβ hopanes over ββ hopanes (Fig. IV.11).

Every aromatic fractions of the claystones and the carbonate platforms show a similar distribution of benzohopanes (*m/z* 191). These benzohopanes are aromatised in C(16) and C(20) positions and ranges from C_{31} to C_{35} (Fig. IV.10c).

Other aromatic hopanoids as well as the seco- and des-A(or E)-hopanoids are not detected.

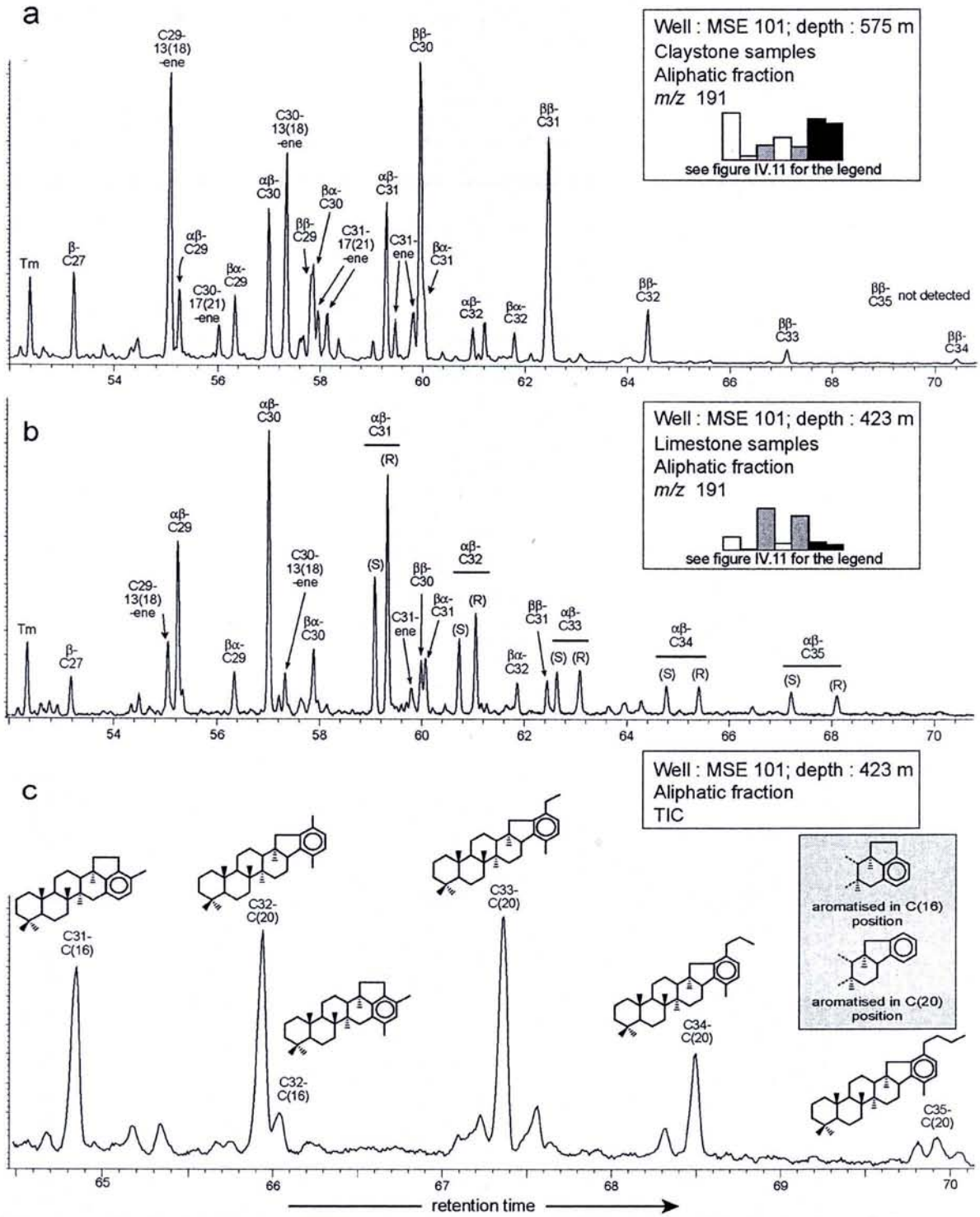


Figure IV.10. (a) Distribution of hopanes and hopenes (*m/z* 191) in the aliphatic fraction of claystones samples. (b) Distribution of hopanes and hopenes (*m/z* 191) in the aliphatic fraction of limestones samples. (c) Distribution of benzohopanes (*m/z* 191) in aromatic fractions of all samples. Peak assignment is given in Table IV.4. Histograms in (a) and (b) represent the distribution hopanes and hopenes of the corresponding samples (see legend of histograms in Fig. IV.11).

Tableau IV.4. Peak assignments for hopanes, hopenes and benzohopanes (*m/z* 191) represented in Fig. IV.10.

peak name	name
Tm	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane
β-C27	17β(H)-22,29,30-trisnorhopane
C29-13(18)-ene	30-norneohop-13(18)-ene
αβ-C29	17α(H)-21β(H)-30-norhopane
C30-17(21)-ene	hop-17(21)-ene
βα-C29	17β(H)-21α(H)-30-normoretane
αβ-C30	17α(H)-21β(H)-hopane
C30-13(18)-ene	neohop-13(18)-ene
ββ-C29	17β(H)-21β(H)-30-norhopane
βα-C30	17β(H)-21α(H)-moretane
C31-17(21)-ene	homohop-17(21)-ene
αβ-C31	17α(H)-21β(H)-homohopane
C31-ene	non identified homohopenes
ββ-C30	17β(H)-21β(H)-hopane
βα-C31	17β(H)-21α(H)-homomoretane
αβ-C32	17α(H)-21β(H)-bishomohopane
βα-C32	17β(H)-21α(H)-bishomomoretane
ββ-C31	17β(H)-21β(H)-homohopane
ββ-C32	17β(H)-21β(H)-bishomohopane
αβ-C33	17α(H)-21β(H)-trishomohopane
ββ-C33	17β(H)-21β(H)-trishomohopane
αβ-C34	17α(H)-21β(H)-tetrakishomohopane
ββ-C34	17β(H)-21β(H)-tetrakishomohopane
αβ-C35	17α(H)-21β(H)-pentakishomohopane
ββ-C35	17β(H)-21β(H)-pentakishomohopane
C31-C(16)	C31-benzohopane aromatised in position C(16)
C32-C(20)	C32-benzohopane aromatised in position C(20)
C32-C(16)	C32-benzohopane aromatised in position C(16)
C33-C(20)	C33-benzohopane aromatised in position C(20)
C34-C(20)	C34-benzohopane aromatised in position C(20)
C35-C(20)	C35-benzohopane aromatised in position C(20)

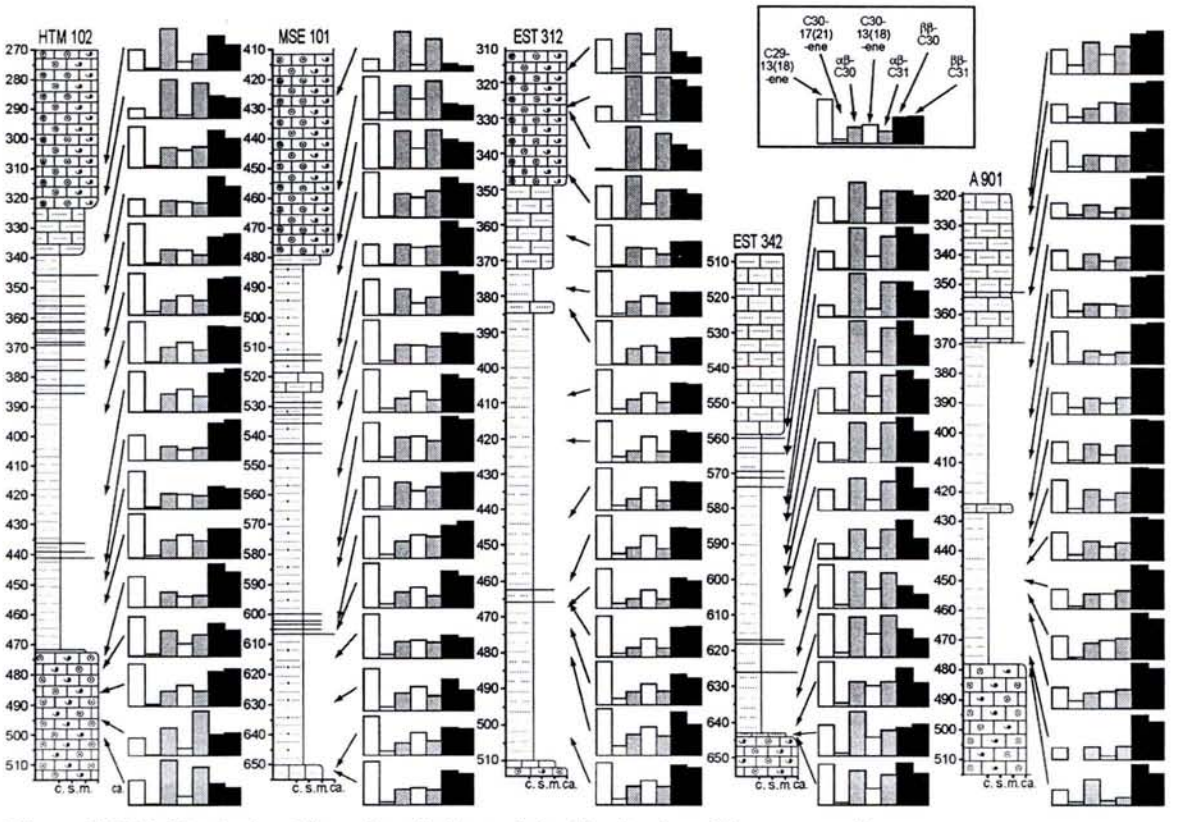


Figure IV.11. Vertical and lateral evolutions of the distribution of hopenes and hopanes.

4.8 Tetraterpenoids and other pigments

Most of the tetraterpenoids of the geosphere are carotenoid pigments. These pigments are synthesized by most organisms and many of them are more or less specific (Killops and Killops, 2005). These compounds are generally unsaturated in living organisms and present a long hydrocarbon chain which is often fragmented during diagenesis. In sedimentary organic matter, they are found either as the saturated hydrocarbon counterparts of biocarotenoids (as lycopane, β-carotane and isorenieratane) or as their fragmentation products (as trimethylalkylcyclohexanes and trimethylalkylbenzenes respectively derived from β-carotane and isorenieratane). In the cores from the East of Paris basin, tetraterpenoids as trimethylalkylbenzenes (*m/z* 133, 134 in aromatic fractions) were detected in significant proportion in one sample only, located at the extreme bottom of the claystones of MSE 101. Their distribution is shown in Figure IV.12 and is remarkably similar to those published by Schwark and Püttmann (1990) who linked these aryl-isoprenoids to isorenieratene-type carotenoids synthesized by *Chlorobiaceae* (green sulphur bacteria). In A 901, trimethylalkylbenzenes are also found in significant amount with the same distribution between 463 and 440 m. Their relative abundance decreases during this interval which is the stratigraphic counterpart of the bottom of the claystones at the East of the Paris basin. The samples characterized by the presence of these carotenoid moieties are those displaying high TOC values.

All the polar fractions contain maleimides (1-*H*-pyrrole-2,5-diones). Their distribution is largely dominated by 3-methyl-4-ethyl-, 3,4-methyl- and 4-methyl-maleimides which are derived from chlorophyll-a, the major chlorophyll of the biosphere synthesized by land plants and phytoplankton (Grice et al., 1996).

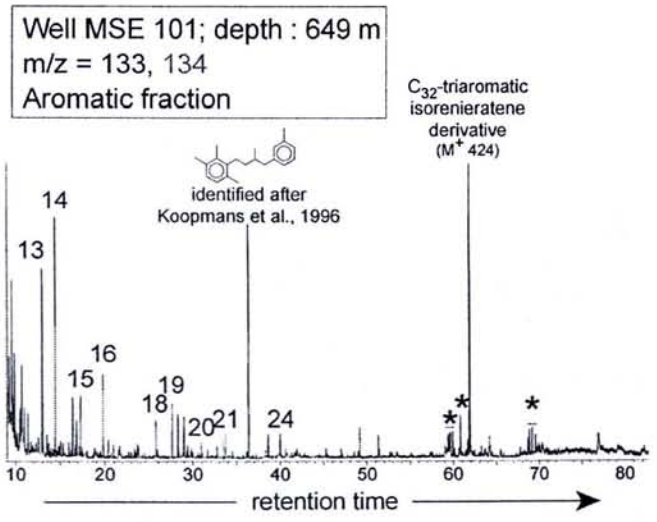


Figure IV.12. Distribution of trimethylalkylbenzenes (*m/z* 133, 134) at the extreme bottom of MSE 101. Numbers indicates the number of carbon atoms of the trimethylakylbenzenes. * : other diagenetic products of isorenieratene.

4.9 Other biomarkers

Non alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) ranging from three to seven aromatic cycles are detected in relatively low proportion except for phenanthrene (P), pyrene and fluoranthene which are major compounds of the aromatic fractions. Their proportions are strongly predominant over their methylated counterparts indicating a pyrolytic origin as paleovegetation fires (Jiang et al., 1998). PAH profiles of our samples are all similar.

Sulphur is incorporated into kerogen and low molecular weight compounds during early diagenesis when the availability of iron (II) ions is limited to form iron sulphides as pyrite (Hartgers et al., 1997). Organo-sulphur compounds are only reported as dibenzothiophene (DBT) and methylated dibenzothiophenes (*m/z* 184, 198, 212, 226 in aromatic fraction). Dibenzothiophene is the most abundant organo-sulphur compound but remains in much lower abundance than phenanthrene (DBT<<P) which indicates that reduced sulphur is preferably associated to iron in inorganic matrix than incorporated into organic matter during early diagenesis (Hughes et al., 1995).This is consistent with relatively high content of pyrite (1-2%) in Callovo-Oxfordian claystones which sequester the major part of the sulphur (Andra, 2005).

5 Discussion

5.1 Thermal maturity

Organic matter is very reactive to thermicity and its effects can be efficiently evaluated using hydrocarbon geochemical parameters. The organic extracts of the claystone samples present several features which are typical indicators of a thermal immaturity of the sedimentary organic matter.

1) Unsaturated biomarkers (sesquiterpenes, diterpenes, diasterenes, hopenes) are major compounds in the aliphatic fractions of the Callovo-Oxfordian claystones. Because unsaturated compounds are rapidly hydrogenised or aromatized during the diagenesis and the catagenesis, their occurrence is a first argument of the immaturity. 2) The distribution of hopanoids in the claystones is typical of immature organic matter. Indeed, the predominance of the thermodynamically unstable ββ hopanes over the stable αβ hopanes, the low abundance of moretanes (βα hopanes) and the large predominance of 22R-homohopanes epimers over the 22S epimers are well known features of immaturity.

Furthermore, benzohopanes aromatized at the C(16) position are thermally unstable and their occurrence is an additional argument in favor of the immaturity (Schaeffer et al., 1995). 3) The long-chain *n*-alkanes display an odd-over-even predominance (CPI often higher than 2). 4) The monoaromatic steroids predominate over the triaromatic steroids which is also characteristic of an immature organic matter (Peters et al., 2005).

All these data are consistent with previous studies on the thermal history of Callovo-Oxfordian claystones which show that the maximum temperature experienced by the Callovo-Oxfordian sediments did not exceeded 50°C (Cathelineau et al., 1997; Landais and Elie, 1999). Although immature, the organic matter of EST 342 presents a more mature distribution of hopanes than other wells, characterized by the lower abundance of hopenes and a similar proportion or a slight predominance of the αβ hopanes over the ββ hopanes. This may be explained by the paleogeographic position of this well which is closer to the area of maximum subsidence of the Paris Basin. Sedimentary rocks from this core have been buried deeper or were submitted to higher heat flux during the Paris Basin history than those from the other cores.

5.2 Paleoenvironment

5.2.1 Source of sedimentary organic matter

The molecular composition of the organic extracts indicate that the organic matter of the studied sedimentary series is a mixture of :

1) Autochthonous organic matter derived from marine biomass. This marine contribution originates from two types of organisms.

a) Algae and plankton living in the water column, mainly in the photic zone, as indicated by the presence of C_{27}- and C_{28}-steroids. The presence of dinosterane and 4-methyl-steroids can be imputed more specifically to dinoflagellates (Summons et al., 1987).

b) Bacteria living within the sediment as indicated by the presence of hopanoids. Furthermore, few samples from the Oxfordian platform are characterized by the presence of short-chain alkanes including one or two quaternary carbon atoms (BAQCs) and 3-methylalkanes which are typically assigned to cyanobacteria (Kenig et al., 1995, 2005).

2) Allochthonous organic matter initially synthesized by terrestrial plants as indicated by the presence of *n*-C_{24} to *n*-C_{34} alkanes with an odd-over-even predominance, C_{29}-steroids,

sesqui- and diterpenoids. Most of these organisms probably lived on the London-Brabant Massif, the nearer emerged land and the main source of detrital clays (Pellenard et al, 1999).

5.2.2 Chemistry of the depositional environment

Several biomarker families are sensitive to redox and salinity conditions of the depositional environment. The most used are the Pr/Ph ratio, the distribution of hopanes, the abundance of degradational products of carotenoids, gammacerane, perylene and sulphur compounds (Peters et al., 2005).

Among them, hopanes have the advantage to carry information on the redox conditions of the interstitial environment since they are primarily derived from bacteria living within the sediment. In all samples, the hopane distribution is characterised by the exponential decrease of the abundance of homohopanes in function of their number of carbon atoms coupled to the very low preservation of C_{35}-homohopanes. This distribution indicates oxic conditions within the sediment during deposition (Philp and Mansuy, 1997).

At the opposite, gammacerane and the derivative products of isorenieratane-type carotenoids carry information on the redox conditions restricted to the water column because their source organisms lived in oxygen-depleted photic zones (Sinninghe Damsté et al., 1995; Koopmans et al., 1996). Trimethylalkylbenzenes are only significantly present at the extreme bottom of MSE 101 as well as its stratigraphic counterpart on A 901 and are absent in all other samples. This implies that the photic zone of the water column was oxic during all the time of the deposition of the Callovo-Oxfordian series.

The oxic conditions in the soft sediment as well as in the photic zone strongly suggest that the water column was well mixed and thus opened to the deeper area located at the South-West. This is also consistent with the absence of gammacerane, a marker of stratified water derived from tetrahymanol synthesized by ciliates. Generalised oxic conditions are also supported by other markers as Pr/Ph ratios higher than 1, perylene content close to those of other PAHs and low organic carbon content (<1%), which, in regard to the clayey nature of the sediment suggests that the major part of the sinking organic matter was oxidized.

The thin interval characterized by significant content of trimethylalkylbenzenes (green sulphur bacteria biomarkers) could correspond to a brief development of a photic zone euxinia at the beginning of the Jason zone during which higher content of organic

matter was preserved within the sediment. The absence of gammacerane in this interval can be explained by the absence of ciliates in the photic zone or by anoxia which was not too severe allowing the development of microalgae which inhibit the biosynthesis of tetrahymanol by ciliates. Similar euxinic-anoxic events were described in the Central Atlantic (Unamed Formation of the site DSDP 534, Leg 76) and in South-central England (Peterborough member, Oxford Clay) during the Middle Callovian (Herbin et al., 1983; Kenig et al., 2004). This supports the occurrence of a generalised euxinic-anoxic event at the Western Europe scale having variable duration according to the localities. This important temporary change of the water chemistry could have induced an increase of the organic carbon burial which may be responsible of a drastic cooling event at the late Callovian (Dromart et al., 2003).

Gammacerane and sulphur organic compounds are widespread within sediments deposited in hypersaline environment. Thus, our data do not indicate hypersaline conditions which is consistent with the lack of evaporitic minerals (halite, gypsum…) or their residual structures in the studied sedimentary series as well as with open-sea conditions suggested by biomarkers distributions as described above.

5.3 Preservation conditions and diagenesis

5.3.1 Catalytic effect of clays

The mineralogy of the matrix embedding the sedimentary organic matter clearly have an influence on the distribution of steroids and more particularly on the relative proportion of the diasterenes compared to steranes. The fact that the lower values of diasterenes/steranes ratio occur in the limestones while the higher are encountered in the claystones is consistent with the observations reported by van Kaam-Peters et al. (1998) who indicate that this ratio is positively correlated to the clay/TOC ratio. Indeed, limestones display a clay/TOC ratio fluctuating between 8 and 50 (considering clay content = 2.5-5% and TOC = 0.1-0.3%) while claystones samples have clay/TOC ratio fluctuating between 55 and 160 (considering clay content = 40-60% and TOC = 0.4-0.7%).

Furthermore, the relation between diasterenes/steranes ratio and the clay mineralogy –and more precisely the smectite content– can be explained by the catalytic effect of this mineral during the diagenesis. Indeed, the surface of smectite cristals bears

superacide sites which favor the geosynthesis of rearranged steroids to the detriment of the formation of regular steroids (Sieskind et al., 1979).

5.3.2 Physical protection by clays

The distribution of saturated hopanoids is drastically different between the claystones and the limestones. Claystones show a thermally immature distribution while limestones present a more "mature" distribution (Figs. IV.10a,b and IV.11). However, thermicity can not explain this last distribution because the Oxfordian limestones lie above the claystones and it's temperature has not exceeded 50°C since deposition (Andra, 2005). In addition, Faure et al. (1999) then Elie et al. (2000) demonstrate by experimental studies on powdered Callovo-Oxfordian claystones that oxidation has a similar effect than thermicity on the relative abundance of hopenes and ββ hopanes. Consequently, we can expect that the "mature" distribution characterizing the limestones can be related to a more intense post-depositional oxidation. At the opposite, the hopane distribution indicates that the organic matter of the claystones was not oxidized although the deposit conditions were also oxic. This can be explained by a protective matrix effect of clay minerals. Many studies point out that the minerals can physically protect their associated organic matter from degradation, especially clay minerals (Hedges and Oades, 1997; Nelson et al., 1999). Indeed, organic matter is more efficiently isolated from oxidative agents of the depositional environment than in carbonate sediments which are generally coarser and better oxygenated.

A similar change on the hopane distribution was also observed within the Silty Layer of Marcoule but was related to bioturbation intensity instead of lithologic changes (Fleck et al., 2002). In this last study, bioturbated strata were systematically associated to "mature" hopane distributions. The intense disturbance of the sediment by bioturbation certainly alters its protective effect and favors oxygenation of the sediment. In Callovo-Oxfordian claystones, no relation was found between the intensity of the bioturbation and the hopane distribution. The bioturbations encountered in these claystones are pyritised and owns to the *Chondrites* ichnogenera. This ichnogenera as well as the presence of pyrite indicate slight reducing conditions in the sediment at the time of the bioturbation (Bromley, 1996). At first sight, this is in opposition with our data indicating oxic conditions within the sediment just after the deposition. However, careful observations of the pyritised burrows show that they do not present any important deformation which

should be induced by the compaction and that their walls are sharp. This indicates that these bioturbations were made in a firm sediment and that the interstitial environment became reducing tardily afterwards the deposition. This means that the organic matter was already protected at this diagenesis stage explaining why it did not record any reducing condition.

5.4 Variability of the distribution of organic matter

5.4.1 Intrinsic variability within the claystones

The organic matter from the Callovo-Oxfordian claystones can be considered as homogenous at the regional scale around the hosted Underground Research Laboratory (URL). Claystones are actually characterized by only one molecular facies without important changes related to major evolution of the depositional environment and/or diagenetic conditions even at the most pronounced sedimentological changes. Indeed, bioturbated and non bioturbated levels do not display systematic differences from their molecular composition. The more carbonated and condensed Upper Callovian strata present the same molecular facies than their surrounding clayey and dilated deposits and finally no significant evolution is reported through the mineralogical transition except an increase of the relative proportion of diasterenes. This last variability remains slight because diasterenes are much more abundant than steranes whatever the clay mineralogy.
Some nuances have to be pointed out concerning the homogeneity of the claystones. From a quantitative point of view, the organic matter content is significantly higher in part 2 (Middle Callovian claystones) than in the upper parts. Then, from a qualitative point of view, some parameters as the $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ also show vertical variations. These vertical changes on the molecular composition remain slight (TOC remains low except for few samples associated to a brief anoxic event and $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ only fluctuates between 0.5 and 1) and are laterally well correlated between the wells located around the URL. Similar vertical evolutions on many wells far away from several kilometres are indicative of a good lateral homogeneity of the organic matter within the geological barrier. These data support many previous geochemical, mineralogical, geomechanical and sedimentological studies demonstrating the good lateral homogeneity of the Callovo-Oxfordian claystones (Andra, 2005).

Significant lateral evolution of the molecular composition appears at a larger geographic scale, when the molecular facies of the claystones from the East of the Paris basin is compared to those of A 901. While these two molecular facies show many similarities, the marine contribution is significantly higher in A 901. This evolution is imputed to a paleoenvironmental change because A 901 claystones were deposited relatively close to the paleocoasts of the London-Brabant Massif while those from the East of the Paris basin lay in a distal position (Fig. IV.2c). Coastal environments are characterized by a higher marine contribution because the supply of nutrient coming from emerged lands favors the development of marine organisms.

5.4.2 Variabilities through the transitions to the surrounding limestones

The transitions from the claystones to the limestones are characterized by noticeable changes of the molecular composition of organic extracts. These changes are induced by the evolution of :

1) the source of the sedimentary organic matter. Indeed, the progressive installation of the Oxfordian platform is marked by a change and a diversification of the source organisms as indicated for instance by the appearance of a cyanobacterial contribution and a change of land plants input induced by a paleoclimatic shift (Hautevelle et al., in press). Because the nature of the source organisms is directly linked to paleoenvironmental conditions, its change and its diversification through the transitions to the limestones indicate an evolution and a diversification of the paleoenvironments. This is consistent with the facts that the claystones were deposited in a unique offshore environment while the limestones are characterized by many sedimentological facies (more or less argillaceous, bioclastic, oolitic, bioconstructed...) which reflect a wider range of shoreface environments. This is also supported by sedimentological and geochemical studies which highlight the wide diversity of paleoenvironments and diagenetic conditions encountered in the Oxfordian carbonate platform (Carpentier, 2004; Vincent et al., 2004).

2) the quality of the preservation and of the diagenetic conditions. Indeed, the claystones/limestones transitions are marked by major changes in the distribution of the steroids and hopanoids due to a decrease of the catalytic effects and the physical protection by clay minerals. These conditions are thus clearly influenced by the nature of the mineral matrix, and more especially by the clay content.

5.5 Primary factors controlling variabilities of the composition of organic matter in sedimentary series

This study highlights that the lateral and vertical variability of the molecular composition of the organic matter within the studied sedimentary series is related to :

1) the spatio-temporal evolution of depositional environments during the sedimentation which controls the changes of the sources of the organic matter.

2) the lateral and vertical variabilities of the sedimentological facies because the mineral matrix has a major influence on the preservation and the diagenesis of the organic matter afterwards its deposition.

More generally, these paleoenvironmental and faciological changes are strongly correlated and are both mainly controlled by the paleogeographic position and the morphology of the depositional setting.

5.5.1 Paleogeographic position of the depositional setting

The paleogeography, and more especially the distance between the depositional setting and the paleocoasts, has a major influence on the variability of the distribution of organic matter within sedimentary series. Indeed, in coastal environments, the quantity and the quality of organic matter preserved in sediments is very variable as well in space than in time. The spatial variability of organic matter in coastal environments depends on the proximity of river mouths, on the characteristics of the watersheds and on the sea currents (Fernandes and Sicre, 2000). Its temporal variability occurs as well at the season-scale (Lambert et al., 1999), at the secular and millennium-scale (Kong et al., 2005) and in relation to sudden catastrophic events as cyclones or tsunamis (Shiah et al., 2000). At the opposite, in offshore environments, the composition of organic matter is much less dependent of these sources of variabilities. Therefore, the sedimentary organic matter is more likely to be heterogeneously distributed within sedimentary series deposited in coastal than in offshore environments. This is supported by many studies of the organic matter in recent sediments along proximal-distal transects (*e.g.* Tselepides et al., 2000) and was confirmed by the study of another potential geological barrier (Fleck et al., 2002). In our case study, the geological barrier is located far away from the paleocoasts of the massifs surrounding the Paris basin which partly explains its homogeneity. On the other hand, some variabilities appear between the wells from the East of the Paris basin and A 901 because this last well was located in a more proximal position.

5.5.2 Morphology of the depositional setting

The sequence stratigraphic concepts describe the 3D distribution of sedimentological facies within depositional sequences. They also highlight the major influence of the morphology of the depositional setting, and more particularly the topography on which the deposition takes place, on the vertical and lateral evolution of the sedimentary facies within the deposits. The classic and frequently used model proposed by the EXXON Group concerns sequences deposited in passive margin basins which are characterised by a shelf-break topography (Vail et al., 1977). In such a model, the sigmoid geometry of the initial topography produces an abrupt deepening from upslope to downslope which induces a rapid evolution of paleoenvironments and sedimentological facies along the proximal-distal transect. Consequently, depositional sequences settled on a shelf-break topography present an important vertical and lateral variability of its sedimentological facies which should undoubtedly induce a high degree of variability of the composition of the organic matter within the deposits (Fig. IV.13).

At the opposite, the claystones constituting the geological barrier were not deposited within a passive margin basin but on a side of a flexural intracratonic basin. They are thus deposited on a plane and slightly-tilted ramp (Dromart et al., 1996; Robin et al., 2000). With this type of initial topography, the deepening from upslope to downslope remains slight and the evolution of paleoenvironments and sedimentological facies are therefore much more progressive than in the case of a sigmoid topography. Because the paleoenvironments and the facies do not change in an important way in 3rd order sequences deposited on slightly-tilted and plane ramp, their sedimentary organic matter should be more homogenous on a regional scale (Fig. IV.13).

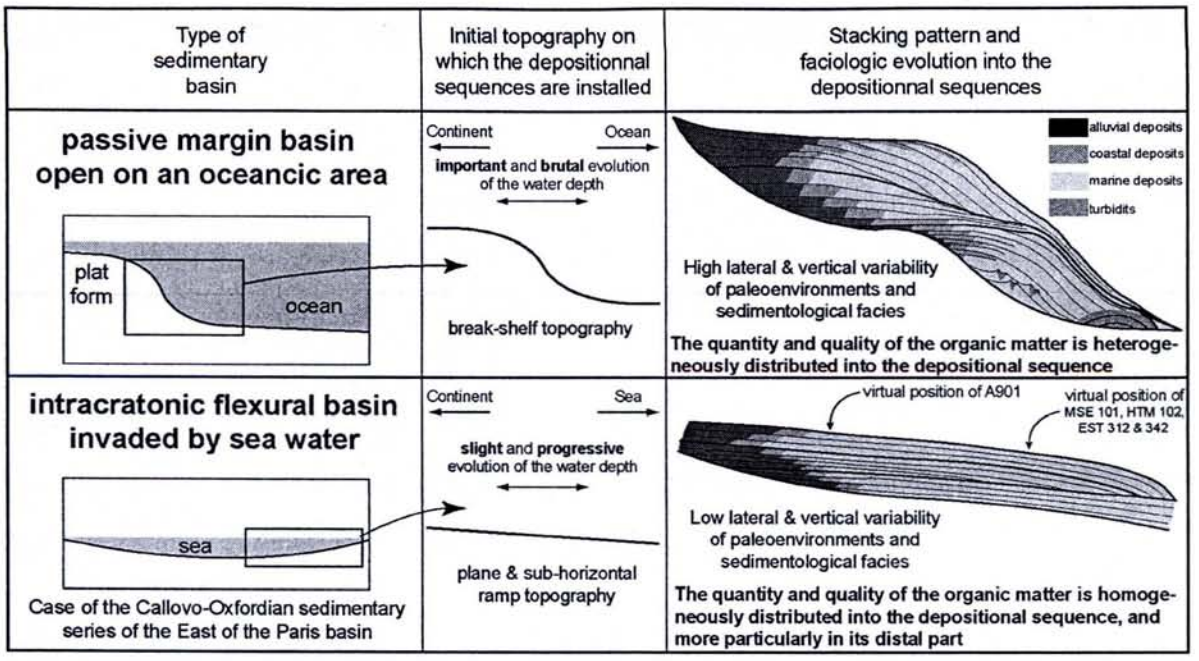


Figure IV.13. Comparison of the stacking pattern and distribution of the sedimentological facies within depositional sequences deposited on a shelf-break topography and those deposited on a plane and sub-horizontal ramp.

6 Conclusion

The molecular biomarker composition of the Callovo-Oxfordian claystones and their surrounding limestones located at the North-East of Paris basin indicates that the sedimentary organic matter is thermally immature and is a mixture of marine (algae, plankton, bacteria) and continental (terrestrial plants) contributions. Our data also indicate that the organic matter was deposited under oxic and open-sea conditions except for a brief event of photic zone anoxia during the deposition of the very first argillaceous sediments at the East of Paris basin.

These claystones, which may constitute a geological barrier in the case of the realization of an in-depth storage of nuclear wastes, display a unique molecular facies without major lateral and vertical change of the biomarker distribution. These results suggest no important evolution of paleoenvironmental and/or diagenetic conditions. At the opposite, the transitions to the surrounding limestones are marked by many changes in the distribution of biomarkers reflecting both paleoenvironmental and diagenetic evolutions. Limestones are characterised by a higher variability of the biomarkers distribution than the claystones, thus reflecting a greater diversity of paleoenvironments which can be encountered in shoreface domains. Our data also point out a noticeable evolution of the molecular facies between the four wells of the East of the Paris basin and A 901. The higher marine contribution recorded in A 901 can be explain by a large nutrient supply

coming from the London-Brabant Massif supporting the development of marine organisms.

More generally, the obvious homogeneity of the organic content of the Callovo-Oxfordian claystones from the East of the Paris Basin can be explained by :

– the paleogeographic position of their depositional setting. The deposition took place in a distal offshore domain which was not under the influence of coastal phenomena which are very variable in space and time.

– the morphology of the Paris basin. Because the Paris basin is a flexural intracratonic basin, the deposition of the studied sedimentary series took place on a plane and sub-horizontal ramp. A such paleotopography favors a homogenous distribution on the organic matter within the deposits.

This study combined with the results of Fleck et al. (2002) on the potential geological barrier of Marcoule demonstrates the efficiency of organic geochemistry in the assessment of the heterogeneity of geological barriers.

Acknowledgements. Authors thank Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) for financial support and for providing samples and more particularly Hervé Rebours and Patrick Landais. We are grateful to Stéphanie Fleck, Pierre Faure (University Henri Poincaré, Nancy 1) and Hervé Chamley for fruitful discussions.

7 Références

Andra, 2005. Dossier 2005 – Référentiel de site Meuse / Haute-Marne. – Tome 1. Public Report.

Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-parrafins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta 22, 2–15.

Brocks, J.J., Summons, R.E., 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Holland, H.D., Turekian, K. (Eds.), Treatise in Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 63–115.

Bromley, R.G., 1996. Trace Fossils: Biology, Taphonomy and Applications. Chapman and Hall, London.

Caldicott, A.B., Eglinton, G., 1973. Surface waxes. In: Miller, L.P. (Ed.), Phytochemistry 3, Inorganic Elements and Special Groups of Chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 162.

Carpentier, C., 2004. Géométries et environnements de dépôt de l'oxfordien de Lorraine. Ph. D. thesis, University of Nancy 1.

Claret, F., Schäfer, T., Bauer, A., Buckau, G., 2003. Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. Sci. Total Environ. 317, 189–200.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): possible influence of organic matter on clay mineral evolution. Clay Clay Miner. 52, 515–532.

De Leeuw, J.W., Baas, M., 1986. Early-stage diagenesis of steroids. In: John, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, pp. 101–123.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.-F., Recourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the Northern Paris Basin. Sci. Drilling 3, 138–152.

Dromart, G., Allemand, P., Garcia, J.-P., Robin, C., 1996. Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France. Bull. Soc. Géol. Fr. 167, 423–433.

Dromart, G.,Garcia, J.-P., Picard, S., Atrops, F., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., 2003. Ice age at the Middle-Late Jurassic transition ? Earth Planet. Sci. Let. 213, 205–220.

Dydick, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. Nature 272, 216–222.

Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. Science 156, 1322–1335.

Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., 2000. Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: comparison of chemical changes in hydrocarbons. Energ. Fuel 14, 854–861.

Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., Mansuy, L., Martinez, L., 2004. Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment. Appl. Clay Sci. 26, 309–323.

Faure, P., Landais, P., Griffault, L., 1999. Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. Fuel 78, 1515–1525.

Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., 2000. The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by *n*-alkanes, OC and $\delta^{13}C$ values. Org. Geochem. 31, 363–374.

Fleck, S., Michels, R., Ferry, S., Malartre, F., Elion, P., Landais, P., 2002. Organic geochemistry in a sequence stratigraphic framework. The siliciclastic shelf environment of Cretaceous series, SE France. Org. Geochem. 33, 1533–1557.

Grice, K., Gibbison, R., Atkinson, J.E., Schwark, L., Eckardt, C.B., Maxwell, J.R., 1996. Maleimides (1H-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3913–3924.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodin. Acta 13, 189–246.

Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2005. Vascular plant biomarkers as proxies of paleoflora and paleoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of Paris Basin (France). Org. Geochem., in press.

Hartgers, W.A., Lòpez, J.F., Sinninghe Damsté, J.S., Reiss, C., Maxwell, J.R., Grimalt, J.O., 1997. Sulphur-binding in recent sediments: II. Speciation of sulphur and iron and implications for the occurrence of organic-sulphur compounds. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 4769–4788.

Hedges, J.I., Oades, J.M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. Org. Geochem. 27, 319–361.

Herbin, J.P., Deroo, G., Rouraché, J., 1983. Organic geochemistry in the Mesozoic and Cenozoic formations of site 534, leg 76, Blake-Bahamas Basin, and comparison with site 391, leg 44. In: Sheridan R. E. and Gradstein F. M. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 76. US Govt. Printing Office, Washington D.C., pp. 481–493.

Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 739–745.

Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 3581–3598.

Jacquin, T., Dardeau, G., Durlet, C., De Graciansky, P.-C., Hantzpergue, P., 1998. The North Sea cycle: an overview of 2nd order transgressive/regressive facies cycles in Western Europe. In: De Graciansky, P.-C. et al. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. SEPM Spec. Publ. 60, pp. 445–466.

Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. Org. Geochem. 29, 1721–1735.

Kenig, F., Sinninghe Damsté, J.S., van Dalen, A.C.K., Rijpstra, W.I.C., Huc, A.Y., De Leeuw, J. W., 1995. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 2999–3015.

Kenig, F., Hudson, J.D., Sinninghe Damste, J.S., Popp, B.N., 2004. Intermittent euxinia: Reconciliation of a Jurassic black shale with its biofacies. Geology 32, 421–424.

Kenig, F., Dimons, D.-J.H., Crich, D., Cowen, J.P., Ventura, G.T., Rehbein-Khalily, T., 2005. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales in Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). Org. Geochem. 36, 117–138.

Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing, Oxford.

Kong, G.S., Park, S.-C., Han, H.-C., Chang, J.H., Mackensen, A., 2005. Late Quaternary paleoenvironmental changes in the southeastern Yellow Sea, Korea. Quaternary International (in press).

Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1996. Diagenetic and catagenic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 4467–4496.

Lambert, C.D., Bianchi, T.S., Santschi, P.H., 1999. Cross-shelf changes in phytoplankton community composition in the Gulf of Mexico (Texas shelf/slope): the use of plant pigments as biomarkers. Cont. Shelf Res. 19, 1–21.

Landais, P., Elie, M., 1999. Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. In: Etude de l'Est du Bassin Parisien. Actes des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA. Bar-le-Duc, 20 & 21 october, 1997. EDP Sciences, pp. 35–61.

Lebon, P., Mouroux, B., 1999. Knowledge of the three French underground laboratory sites. Eng. Geol. 52, 251–256.

Le Solleuz, A., Doin, M.-P., Robin, C., Guillocheau, F., 2004. From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. Tectonophysics 386, 1–27.

Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., Fleck, S., Faure, P., 1998. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction – application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. Fuel 81, 747–755.

MacKenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. Science 217, 491–504.

Michel, P., 2005. Etude expérimentale des interactions organo-minérales. Cas du Callovo-Oxfordien de Meuse-Haute Marne. Ph. D. thesis, University of Strasbourg.

Moldowan, J.M., Lee, C., Watt, D. S., Jeganathan, A., Slougui, N.-E., Gallegos, E. J., 1991. Analysis and occurrence of C_{26}-steranes in petroleum and source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1065–1081.

Nelson, P.N., Baldock, J.A., Oades, J.M., Churchman, G.J., 1999. Dispersed clay and organic matter in soil: their nature and associations. Aust. J. Soil Res. 37, 289–315.

Norris, M.S., Hallam, A., 1995. Facies variations across the Middle-Upper Jurassic boundary in Western Europe and the relationship to sea-level changes. Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol. 116, 189–245.

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure Appl. Chem. 51, 709–729.

Pellenard, P., 2003. Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France. Ph. D. thesis, Université de Lille. Société Géologique du Nord, Publ. 31.

Pellenard, P., Deconinck, J.-F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., Vigneron, G. 1999. Contrôle géodynamique de la sedimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du Bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes 328, 807–813.

Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Elsevier, Amsterdam.

Philp, R.P., 1994. Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. In : A.C. Scott and A J. Fleet (Eds.), Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. Geol. Soc. Spe. Publ. 77, London, pp. 71–91.

Philp, R.P., Mansuy, L., 1997. Petroleum geochemistry: concepts, applications, and results. Energ. Fuel 11, 749–760.

Peakman, T.M., Farrimond, P., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1986. De-A-steroids in immature marine shales. Org. Geochem. 10, 779–789.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide. Cambridge University Press, Cambridge.

Robin, C., Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Dromart, G., Gaulier, J.-M., Prijac, C., 2000. Echelles de temps et d'espace du contrôle tectonique d'un bassin flexural intracratonique : le bassin de Paris. Bull. Soc. Géol. Fr. 171, 181–196.

Schaeffer, P., Adam, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Connan, J., 1995. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. Org. Geochem. 23, 87–89.

Schäfer, T., Claret, F., Bauer, A., Griffault, L., Ferrage, E., Lanson, B., 2003. Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline solution: spectromicroscopic evidence. J. Phys. IV 104, 413–416.

Schwark, L., Püttmann, W., 1990. Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany. Org. Geochem. 16, 749–761.

Shiah, F.-K., Chung, S.-W., Kao, S.-J., Gong, G.-C., Liu, K.-K., 2000. Biological and hydrological responses to tropical cyclones (typhoons) in the continental shelf of the Taiwan Strait. Cont. Shelf Res. 20, 2029–2044.

Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1675–1679.

Simoneit, B.R.D., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: John, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, pp. 43–99.

Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., De Leeuw, J. W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1895–1900.

Summons, R.E., Powell, T.G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 557–566.

Summons, R.E., Volkman, J., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 3075–3082.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Bonnot, A., 2005. Les faunes d'ammonites des sondages Andra : bio- chrono- stratigraphie des séries callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris. C. R. Geoscience, submitted.

Thierry, J., Barrier, E., 2000. Middle Callovian. In: Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), Atlas Peri-Tethys, Paleogeographical Maps. CCGM-CGMW, Paris, Map 9.

Tissot, B., Pelet, R., Roucoche, J., Combaz, J., 1977. Alkanes as geochemical fossil indicators of geological environments. In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1975, Enadimsa, Madrid, pp. 117–154.

Tselepides, A., Polychronaki, T., Marrale, D., Akoumianaki, I., Dell'Anno, A., Pusceddu, A., Danovaro, R., 2000. Organic matter composition of the continental shelf and bathyal sediments of the Cretan Sea (NE Mediterranean). Progr. Oceanogr. 46, 311–344.

Vail, P.R., Mitchum, R.M., Jr., Todd, R.G., Widmier, J.M., Thompson, S. III, Sangree, J.B., Bubb, J.N., Hatlelid, W.G., 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea-level. In: Payton, C.E., (Ed.), Seismic Stratigraphy–Application to Hydrocarbon Exploration. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem. 26, pp. 49–212.

van Kaam-Peters, H.M.E., Köster, J., van der Gaast, S.J., Dekker, M., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. Geochim. Cosmochim. Acta 62, 2923–2929

Vincent, B., Emmanuel, L., Loreau, J.-P., 2004. Signification du signal isotopique ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) des carbonates néritiques : composante diagénétique et composante originelle (Jurassique supérieur de l'Est du bassin de Paris, France). C. R. Geoscience 336, 29–39.

Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Org. Geochem. 9, 83–99.

Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. Appl. Microbiol. Biotechnol. 60, 496–506.

Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–42.

Volkman, J.K., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Mansour, M.P., Kackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. Phytochemistry 42, 659–668.

Chapitre V

Evidences chimiostratigraphiques d'un changement paléofloristique et paléoclimatique vers la fin de l'Oxfordien inférieur.

Chapitre V. Evidences chimiostratigraphiques d'un changement paléofloristique et paléoclimatique vers la fin de l'Oxfordien inférieur

Préambule

Depuis les travaux précurseurs de Gough & Mills (1972), il est bien connu que certains biomarqueurs de plantes sont spécifiques de certains taxons et qu'ils sont donc, en théorie, d'excellents *proxies* paléofloristiques et paléoclimatiques. Cependant, jusqu'à présent, très peu d'études de géochimie organique sont véritablement parvenues à mettre en évidence des changements de paléoflore et à les interpréter en termes d'évolutions paléoclimatiques.

1. Synthèse bibliographique des études ayant utilisé les biomarqueurs de plantes pour tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques

a. *Evolutions de la proportion relative des plantes en C4 et en C3 depuis le Miocène*

La grande majorité de ces études se sont intéressées à tracer l'évolution de la proportion relative des plantes en C4 et en C3 (C4/C3) sur les continents au cours du Cénozoïque (Miocène-Actuel).

Les **plantes en C3** regroupent la plupart des espèces végétales et la composition isotopique de leur carbone ($\delta^{13}C$) est comprise entre -20 et -32‰.

Les **plantes en C4** ne regroupent en revanche que quelques taxons apparus vers le Miocène (comme le maïs, le sorgho...) et possèdent un métabolisme photosynthétique particulier. Du fait de ce métabolisme, la composition isotopique de leur carbone ($\delta^{13}C$) est comprise entre -9 et -17‰.

C'est pourquoi, la composition isotopique des n-C_{27}, n-C_{29} et n-C_{31} alcanes est utilisée comme *proxy* de la proportion relative de plantes en C4 et en C3 (C4/C3) dans les paléo-bassins versants.

Par ailleurs, le métabolisme photosynthétique particulier des plantes en C4 leur confère un avantage compétitif sur les plantes en C3 dans des conditions de sécheresse, de forte température et de déficience en azote biodisponible. Ainsi, l'évolution stratigraphique de la composition isotopique des n-C_{27}, n-C_{29} et n-C_{31} alcanes est également un *proxy* paléoclimatique utilisé pour distinguer les alternances de périodes sèches et chaudes et de périodes humides et fraiches. Cette approche a depuis fait ses preuves pour des séries sédimentaires marines (Bird et al., 1995; Menzel et al., 2004) et continentales comme par exemple les loess de Chine, les paléosols ou les sédiments lacustres (Huang et al., 1999, 2001; Freeman & Colarusso, 2001; Zhang et al., 2003; Liu et al., 2005).

b. Evolutions de la paléoflore des zones humides au cours de l'Holocène

D'autres travaux se sont intéressés aux changements paléofloristiques enregistrés par les tourbières de l'Europe septentrionale au Quaternaire en utilisant conjointement la géochimie organique moléculaire et isotopique. Ces études sont essentiellement menées à Bristol sur les tourbières ombrotrophiques dans le cadre du programme ACCROTELM (Abrupt Climate Change aCROss The European Land Mass). Ces travaux ont notamment montré que la distribution des n-alcanes (n-C_{21} à n-C_{25} alcanes / n-C_{27} à n-C_{31} alcanes) reflète la proportion relative de sphaignes dans les tourbières. Les triterpénoïdes (amyrines, taraxérol et leurs produits diagénétiques) sont également utilisés pour tracer l'abondance relative des *Ericaceae* (famille des bruyères, Angiospermes) au sein de ces mêmes tourbières. L'évolution stratigraphique de la proportion et de la distribution de ces biomarqueurs ainsi que celles d'autres composés (n-acides, n-alcools, 5-n-alkylresorcinols, *etc.*) montrent une étroite corrélation avec l'évolution de nombreux marqueurs paléobotaniques, palynologiques et paléoclimatiques (Nott et al., 2000; Pancost et al., 2002b, Xie et al., 2004; McClymont et al., 2005).

La distribution des n-alcanes fut également utilisée par Tareq et al. (2005) comme traceur des changements de végétation au cours de l'Holocène dans une zone humide d'Indonésie. Les auteurs ont défini pour cela le *Hydrocarbon Vegetation Index* ou indice

HVI (HVI= n-C_{27} + n-C_{29} alcanes) / n-C_{31} alcanes) sensé représenter la proportion relative des plantes arborescentes sur celle des plantes herbacées. Ce rapport est plus élevé dans les sédiments déposés pendant les périodes sèches.

Dans des sédiments lacustres quaternaires du Brésil, Jacob et al. (2004) détectent deux niveaux particulièrement riches en onocérane I (triterpane dont la structure est proche de celle du gammacérane mais avec le cycle C ouvert). La comparaison du contenu palynologique de ces deux niveaux avec celle de leurs encaissants montre qu'ils correspondent chacun à une période sèche. Ainsi, d'après ces auteurs, le précurseur de l'onocérane I serait synthétisé par une plante encore non identifiée (*Ononis* ?) qui se développerait plus particulièrement pendant les périodes arides.
De plus, au sein de la même série sédimentaire, Jacob et al. (2005) ont identifié de nombreux triterpénoïdes sous leur forme méthyl éther. Ces composés proviennent probablement des *Gramineae* (Légumineuses) qui colonisaient la savanne brésilienne au moment du dépôt.

c. *Evolutions de la proportion relative des angiospermes et des gymnospermes depuis le Crétacé*

Killop et al. (1995) ont défini puis utilisé l'index AGI (*Angiosperm / Gymnosperm Index*) (AGI ≈ abondance des triterpénoïdes caractéristiques des angiospermes / abondance des diterpénoïdes caractéristiques des conifères) pour tracer l'apparition puis la radiation des angiospermes entre le Crétacé et l'Eocène en Nouvelle-Zélande.

La distribution des di- et des triterpénoïdes a également été utilisée pour tracer les changements de la proportion des gymnospermes par rapport à celle des angiospermes dans des charbons Oligocène-Miocène. Ces évolutions sont également corroborées par des données palynologiques et paléobotaniques et ne correspondent à priori pas à des changements climatiques (Bechtel et al., 2002, 2003, 2004). Plus récemment, Bechtel et al. (2005) ont mis en évidence une augmentation de la proportion de conifères au passage Paléogène/Néogène dans les charbons de Bulgarie sur la base de données palynologiques, paléobotaniques et géochimiques. Ces auteurs attribuent ce changement paléofloristique à une baisse de la température.

d. Evolutions des paléoflores antérieures au Crétacé

van Aarssen et al. (2000) ont étudié les sesqui- et les diterpénoïdes aromatiques des roches sédimentaires d'âge Jurassique du bassin de Carnarvon (Australie). Ils ont défini et utilisé l'indice *Higher Plant Parameter* ou HPP (HPP = rétène / (cadalène + rétène)) qui représente la proportion de conifères au sein de la flore continentale. L'indice HPP montre des variations significatives au cours du Jurassique, notamment à l'Oxfordien, qui reflètent le développement ou la réduction des forêts de conifères en Australie. Ces variations sont associées à des changements climatiques d'extension mondiale. Plus récemment, Grice et al. (2005) ont également montré que l'évolution des assemblages de biomarqueurs de plantes précédemment publiés par Jiang et al. (1998) au sein de ces mêmes séries sédimentaires australiennes est associée à des changements majeurs des sporomorphes et de la composition isotopique des biomarqueurs de plantes. Ces changements sont corrélés avec les changements paléoclimatiques reconnus en Australie.

Dans les charbons carbonifères et permiens du bassin de Saar-Nahe (Allemagne), Vliex et al. (1986) ont mis en évidence une augmentation de la proportion de triterpénoïdes de la classe des arboranes et des fernanes comme le MATH (5-méthylpentyl-des-A-25-norarbora(ferna)-5,7,9-triène) au Westphalien. Les données palynologiques indiquent que ces biomarqueurs dérivent certainement de gymnospermes (Ptéridospermales, Cordaitales et/ou Coniférales). D'après ces auteurs, l'augmentation de la proportion de ces végétaux reflèterait une augmentation de l'aridité.

2. Limites de ces études et avantages de l'approche présentée dans ce chapitre

Cette synthèse bibliographique souligne les limites de ces études visant à tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques par l'analyse moléculaire et/ou isotopique des biomarqueurs de plantes terrestres. Ces limites sont :

– Ces études se sont essentiellement focalisées sur les périodes "récentes" ;

La plupart de ces études concerne les périodes cénozoïques et surtout le Quaternaire. Les travaux qui recherchent des changements paléofloristiques aux Paléo- et Mésozoïque sont peu nombreux. Ceci est expliqué par le fait que pour les sédiments et roches sédimentaires d'âge Cénozoïque, les biomarqueurs ont souvent subi une évolution diagénétique peu poussée et qu'ils ont par conséquent conservé une grande partie de l'information chimiotaxonomique initiale. De plus, pour les périodes récentes, l'interprétation des

assemblages floristiques en termes de conditions paléoclimatiques est facilitée puisque des flores analogues existent encore.

– **Le manque d'automonie des informations paléochimiotaxonomiques** ;

La reconstruction des paléoflores et leurs interprétations paléoclimatiques sont souvent aussi bien basées sur des données palynologiques et paléobotaniques que sur des données paléochimiotaxonomiques. La paléochimiotaxonomie botanique apparaît donc rarement suffisante pour reconstruire les flores des temps anciens de manière autonome. Cet inconvénient est bien illustré par les études sur les tourbières holocènes et sur les charbons oligo-miocènes dans lesquelles les changements paléofloristiques sont avant tout déterminés par l'identification des débris végétaux. Les travaux sur l'onocérane I montrent également bien le rôle prépondérant de la palynologie.

– **Le manque de précision de la paléochimiotaxonomie vis-à-vis de la classification végétale**.

Les descriptions des changements de paléoflore restent souvent imprécises, c'est-à-dire sans pouvoir cerner avec précision (*i.e.* à l'échelle de la famille ou du genre) les taxons qui deviennent plus ou moins abondants, disparaissent ou apparaissent. Pourtant, pour pouvoir interpréter un changement de flore en termes de conditions de température, d'humidité et/ou de saisonnalité, il est absolument nécessaire de déterminer précisément le changement de paléoflore. En effet, les grands groupes de la classification systématique (*i.e.* embranchements, classes, ordres) regroupent de nombreux genres et espèces qui peuvent vivre sous des climats très différents. Par exemple, le rapport angiospermes/gymnospermes ne peut être interprété en termes de climat car leurs représentants ont colonisé toutes les ceintures climatiques.

3. Présentation de l'article

A l'inverse, ce chapitre présente une approche originale de l'utilisation chimiostratigraphique des biomarqueurs de plantes pour tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques. Les résultats et interprétations de cette étude ont fait l'objet d'un article accepté pour publication à **Organic Geochemistry**. Cet article est présenté dans le corps de ce chapitre.

Cette étude a pour avantages par rapport aux études précédemment citées :
– de mettre en évidence un changement de paléoflore enregistré par des dépôts "anciens", c'est-à-dire d'âge pré-Cénozoïque (Jurassique) ;
– d'interpréter les biomarqueurs de plantes sur la seule base des informations paléochimiotaxonomiques, c'est-à-dire de manière indépendante des données palynologiques, paléobotaniques et paléoclimatiques. Ces dernières ne sont utilisées que pour confirmer les interprétations ;
– de décrire le changement de paléoflore à l'échelle de la famille. Le Tableau V.I inclu dans l'article présente la classification systématique utilisée pour cette étude.

Cette étude s'appuie sur des données paléochimiotaxonomiques publiées qui ont été synthétisées dans le Tableau V.2. Le détail de ces données est expliqué dans l'article. Le Tableau V.2 récapitule la distribution des différentes classes de sesqui- et de diterpénoïdes au sein des différentes familles de conifères. Il met notamment en évidence la différence de composition moléculaire entre la famille des *Pinaceae* et celles des autres familles. Cependant, même si ce tableau est un outil pertinent, il convient de l'utiliser avec prudence car :
– il ne prend pas en compte la variabilité chimique intrinsèque à chaque famille de conifères. La composition moléculaire n'est pas rigoureusement identique entre tous les représentants d'une même famille et peut varier en fonction des habitats pour une même espèce (Takahashi et al., 2001) ;
– seulement une faible proportion de genres et d'espèces de conifères ont fait l'objet d'études chimio- et paléochimiotaxonomiques ;
– le Tableau V.2 ne prend en compte que les composés majeurs détectés dans la plupart des représentants d'une même famille ;
– la composition moléculaire des *Cheirolepidiaceae*, une famille de conifères répandue au Mésozoïque mais aujourd'hui disparue, n'a jamais fait l'objet d'une étude de paléochimiotaxonomie.

4. La composition moléculaire des *Cheirolepidiaceae* fossiles

Pour combler l'absence de données paléochimiotaxonomiques concernant les *Cheirolepidiaceae*, des bois de cette famille de conifères fournis par Marc Philippe (Université de Lyon) ont fait l'objet d'analyses moléculaires. Ces bois appartiennent au

xylomorphe *Brachioxylon Trautii* et proviennent de gisements français (Gy, Charbonnières, Marchaux) datés du Bathonien et de l'Oxfordien. Ces analyses montrent que la fraction aliphatique contient, outre des *n*-alcanes et des stéranes-diastérènes, des diterpanes appartenant aux classes des labdanes, des abiétanes (norabiétane, abiétane), des béyéranes et des kauranes (Fig. V.I). Ces composés ont été identifiés par comparaison avec les spectres de masse publiés par Philp (1985) et Noble et al. (1985, 1986). Deux bisnorditerpanes qui n'ont pu être identifiés plus précisément sont également présents. Les spectres de masse de ces composés ont été publiés par Wang & Simoneit (1995).

Les fractions aromatiques contiennent de faibles proportions de rétène et de ses dérivés diagénétiques (tétrahydrorétène, déhydroabiétines). Les fractions polaires ne contiennent pas d'acide déhydroabiétique mais contiennent en revanche du ferruginol et l'un de ses dérivés diagénétiques, le 12-hydroxysimonellite (Fig. V.I).

Ainsi, les *Cheirolepidiaceae* contiennent bien des biomarqueurs typiques des conifères (labdanes, abiétanes, béyéranes et kauranes). La distribution de ces biomarqueurs diffère de celle de *Pinaceae* et est proche de celle des autres familles de conifères. Les biomarqueurs spécifiques des *Cupressaceae* et des *Taxodiaceae* (sesquiterpénoïdes appartenant aux classes des cuparanes et des cédranes) n'ont pas été détectés dans ces extraits.

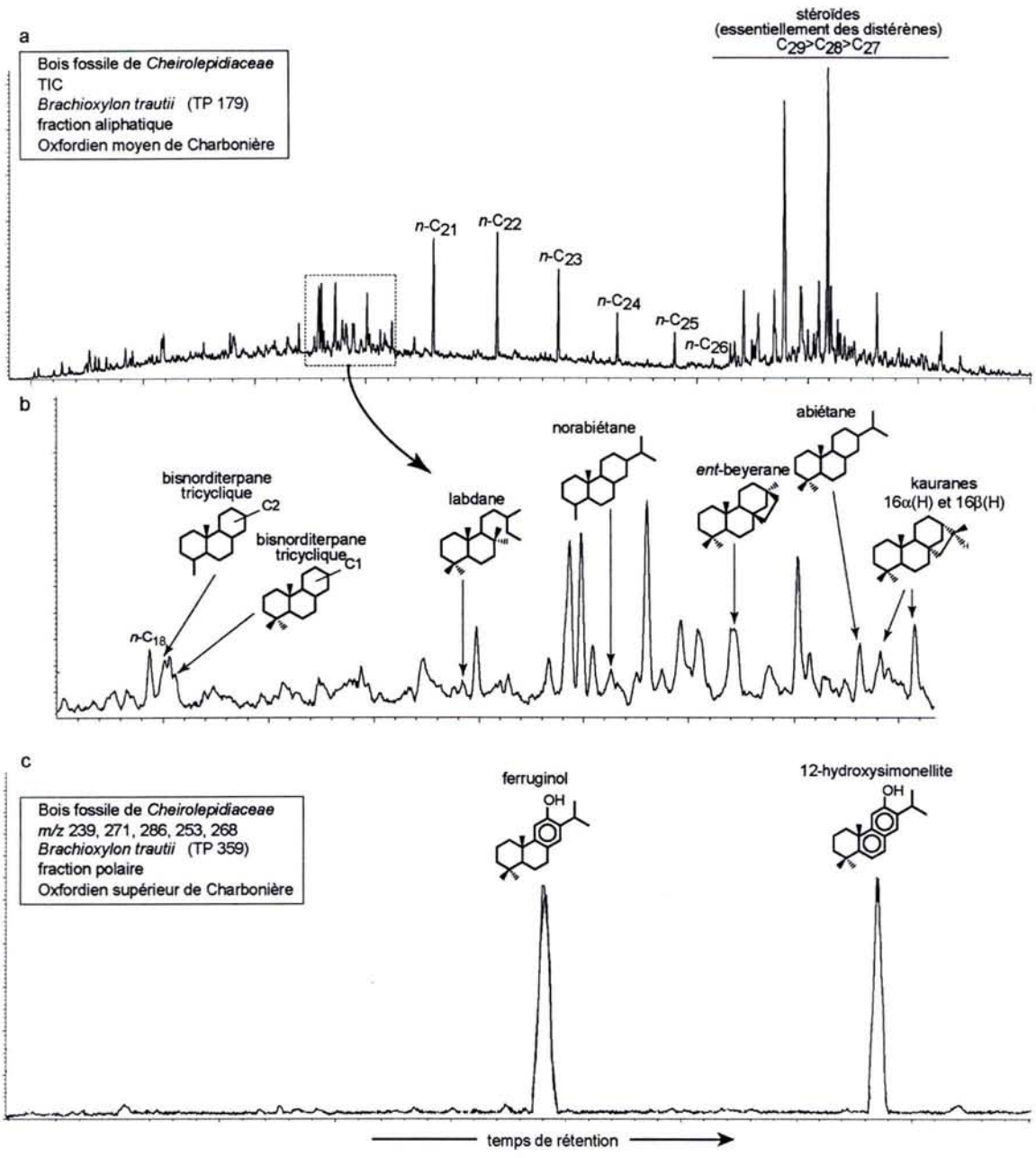


Figure V.1. (a) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'un bois fossile de *Cheirolepidiaceae*. (b) Zoom sur la zone à diterpanes du chromatogramme présenté en (a). (c) Fragmentogramme *m/z* 239, 271, 285, 286, 300 de la fraction polaire d'un bois fossile de *Cheirolepidiaceae*.

Article accepté pour publication à **Organic Geochemistry**

Vascular plant biomarkers as proxies of paleoflora and paleoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of Paris Basin (France)

Yann HAUTEVELLE * [1,2], Raymond MICHELS[1], Fabrice MALARTRE[3], Alain TROUILLER[2]

[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Résumé – Cette étude porte sur la distribution des biomarqueurs de plantes vasculaires. Ces biomarqueurs sont utilisés comme un outil chimiostratigraphique pout tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques pendant le Callovien et l'Oxfordien dans le Nord-Est du bassin de Paris. Le rapport rétène/cadalène est très faible dans les argilites datées du Callovien moyen à l'Oxfordien inférieur puis augmente de manière importante vers la fin de l'Oxfordien inférieur (zone à Cordatum). Cette évolution est synchrone avec l'installation progressive de la plate-forme carbonatée oxfordienne. La proportion relative de rétène, un biomarqueur semi-spécifique de conifères, est fortement corrélée à l'abondance relative de ses précurseurs (déhydroabiétines, simonellite, tétrahydrorétène et acide déhydroabiétique) et de diterpanes saturés de la classe des labdanes et des abiétanes.

Cet assemblage de biomarqueurs de plantes vasculaires est tout à fait typique de celui des *Pinaceae* fossiles et est incompatible avec celui des autres familles de conifères. Les biomarqueurs spécifiques des autres familles de conifères (diterpanes tétracycliques, abiétanes cétono-phénoliques) ne sont effectivement pas détectés dans les extraits organiques. Ainsi, cette augmentation du rapport cadalène/rétène à la fin de l'Oxfordien inférieur reflète un changement de la paléoflore caractérisé par l'augmentation de la proportion de *Pinaceae*, ou de leurs précurseurs, sur le massif de Londres-Brabant. Ce massif était la terre émergée la plus proche du milieu de dépôt à cette époque et certainement la source des produits terrigènes.

Les *Pinaceae* ont pour particularité de présenter des adaptations morphologiques leur permettant de mieux résister à la sécheresse. Les autres taxons (Bennettitales, Cycadales, etc.) répertoriés dans les taphoflores jurassiques du bassin de Paris sont plutôt adaptés aux conditions humides. C'est pourquoi l'augmentation de la proportion de ce taxon au sein de la flore est interprétée comme un changement paléoclimatique caractérisé par une augmentation de l'aridité.

Un tel changement climatique à cet époque est étayé par de nombreuses études géochimiques, paléobiogéographiques, palynologiques, paléobotaniques et minéralogiques. De plus, une augmentation comparable de la proportion de rétène par rapport au cadalène a été mise en évidence dans des séries sédimentaires oxfordiennes en Australie. La similitude de ces signaux enregistrés dans des dépôts éloignés de plusieurs milliers de kilomètres est un argument en faveur d'un changement climatique d'extension mondiale à la fin de l'Oxfordien inférieur.

Mots-clefs : chimiostratigraphie, paléochimiotaxonomie, chimiotaxonomiostratigraphie, biomarqueur de plante vasculaire, *Pinaceae*, paléoflore, paléoclimat, Callovo-Oxfordien, Jurassique, bassin de Paris.

* Corresponding author.
E-mail address : yann.hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr

Vascular plant biomarkers as proxies of paleoflora and paleoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of Paris Basin (France)

Yann HAUTEVELLE * [1,2], Raymond MICHELS[1], Fabrice MALARTRE[3], Alain TROUILLER[2]

[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Abstract : Vascular plant biomarkers are used in this study as a chemostratigraphic tool for tracing both paleoflora and paleoclimatic changes during Callovian and Oxfordian at the North-East of the Paris Basin. The retene/cadalene ratio shows low values in claystones from Middle Callovian to the end of the Lower Oxfordian then increase drastically since the end of Lower Oxfordian (*cordatum* Zone) synchronously with the progressive development of the Oxfordian carbonate platform. The relative proportion of retene, a conifer biomarker, is strongly correlated to the abundance of some of its diagenetic precursors and saturated diterpanes. Some of them are very common and abundant in the Pinaceae family while specific markers of non-Pinaceae conifers are not detected. Thus, the increase of the retene/cadalene ratio around the *cordatum* Zone reflects the rising proportion of Pinaceae on the London-Brabant Massif which was the nearest land from the studied locations. As Pinaceae show many morphological adaptations to dry climate compared to the other plants reported in Jurassic taphofloras of the Paris basin, their increasing proportion indicates an increasing aridity. This climatic change is also supported by published geochemical, paleobiogeographical, palynological, paleobotanical and mineralogical data. A comparable increase of the relative proportion of retene was also described in the Oxfordian of Western Australia which could be an argument for a worldwide increase of aridity at the end of the Lower Oxfordian.

Keywords : chemostratigraphy, paleochemotaxonomy, chemotaxonomiostratigraphy, vascular plant biomarker, *Pinaceae*, paleoflora, paleoclimate, Callovo-Oxfordian, Jurassic, Paris basin.

* Corresponding author.
E-mail address : yann.hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr

1 Introduction

Terrestrial plants are major producers of biological substances which are thereafter transported within various kinds of particles (soot, resin grains, phytoclasts...) from land to sedimentary basins both by wind and rivers. During the transport, sedimentation and diagenesis, most of these compounds are mineralised but some of them are converted into biomarkers and preserved within sediment. Vascular plant biomarkers are now well-recognised molecular compounds classically used in organic geochemistry to reconstruct paleoenvironments (*e.g.* Fleck et al., 2001, 2002; Bechtel et al., 2002). These land-plants biomarkers are mainly 1) *n*-Alkanes with more than 24 carbon atoms, characterised by an odd-over-even carbon number predominance and a mode at C_{29} or C_{31} typical for cuticular waxes (Caldicott and Eglinton, 1973). 2) Non-alkylated PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) produced by incomplete biomass burning during ancient vegetation fires (Killops and Massoud, 1992; Jiang et al., 1998). 3) Geoterpenoids derived from diagenesis of bioterpenoids common in vascular plant tissues and resins. Terpenoid analyses in extant plants (Swain, 1965; Otto and Wilde, 2001), in well-identified plant fossils and sometimes in their surrounding sediment (Otto et al., 1999, 2002b; Otto and Simoneit, 2001, 2002; Staccioli et al., 2002), in fossil resins and ambers still associated with their well identified biological producers (Simoneit et al., 1986; Otto and Simoneit, 2002; Otto et al., 2002a) and in organic aerosols produced by biomass burning (Simoneit, 2002 and references therein) yield valuable information on the specific plant sources of geoterpenoids.

These studies indicate that certain sesqui-, di- and triterpenoids have a chemosystematic or a chemotaxonomic value and can be linked to specific plant taxa. Thus, diterpenoids mainly originate from gymnosperms and could provide useful chemotaxonomic information on fossil and extant coniferale families (Otto and Wilde, 2001; Otto and Simoneit, 2001) while triterpenoids of the oleanane, ursane and lupane classes derive essentially from angiosperms (Woolhouse et al., 1992).

Consequently, the nature and relative proportions of geoterpenoids preserved in sediments and rocks are potentially useful proxies of ancient flora and reflect the plant paleobiodiversity on emerged lands close to sedimentary basins at the time of deposition. Therefore, vascular plant biomarkers can be used as a chemostratigraphic tool in order to trace paleoflora changes on emerged lands (Fig. V.2). As paleoflora changes are under climatic control and forced by seasonality, temperature and humidity variations (Barale, 1990; Vakhrameev, 1991), the precise determination of which plant families

appear/disappear or become more/less predominant can theoretically allow us to specify the nature of climatic variations if their favourable temperature and/or humidity requirements are known (Fig. V.2).

Molecular and isotopic tracers of paleoflora and paleoclimatic changes have been reviewed recently by Pancost and Boot (2004) who point out that paleofloras reconstructions remain a largely unexplored field and a great challenge in organic geochemistry applied to paleoenvironmental research. Van aarssen et al. (2000) reveal the most convincingly evidence of a paleovegetation change recorded by sesqui- and diterpenoids, suggesting that large forests of conifers developed during the Oxfordian on Australian hinterland. However, an increase of conifer forests area cannot be interpreted in terms of climatic change because conifers live under all climates. Thus, it is absolutely necessary to define the paleoflora change with more precision in order to specify the nature of the climatic change.

This paper concerns Callovo-Oxfordian sedimentary series located at the North and East of Paris Basin in which a major change in the vascular plant biomarkers distribution is recorded and here described. For the first time, a change in the plant biomarkers distribution is interpreted in terms of paleoflora change and of paleoclimatic evolution.

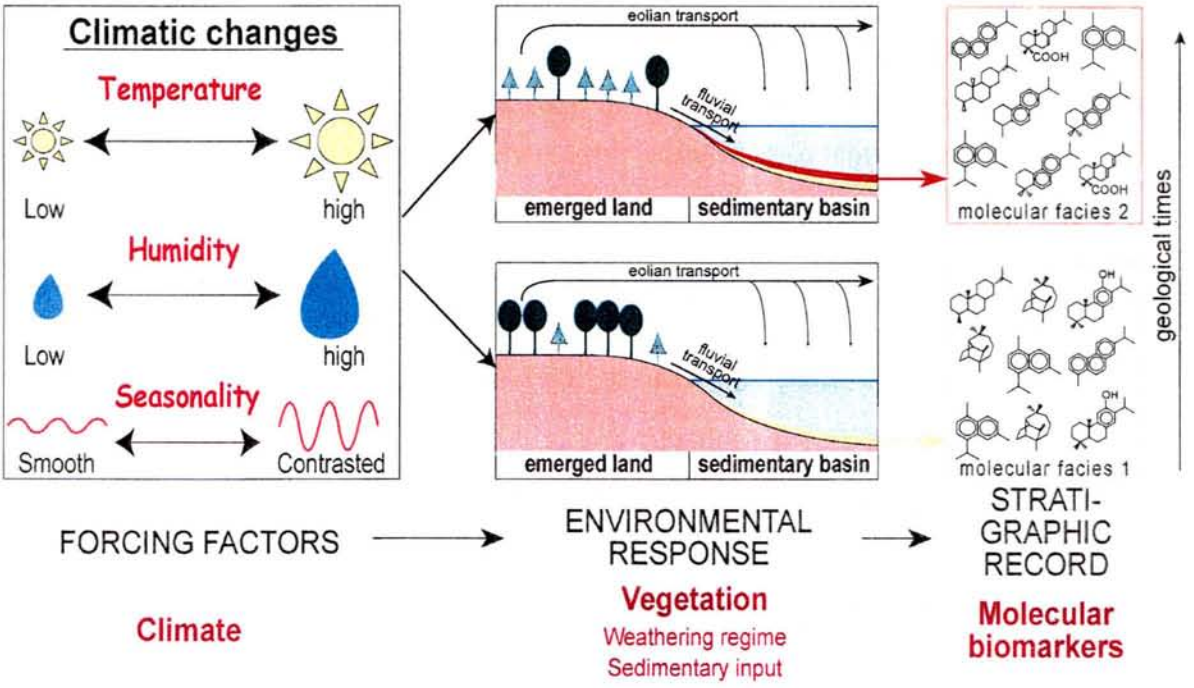


Figure V.2. Main factors implied in the stratigraphic record of paleoclimatic and paleoflora changes by molecular biomarkers.

Molecular and isotopic tracers of paleoflora and paleoclimatic changes have recently been reviewed by Pancost and Boot (2004) who point out that paleofloras reconstructions remain a largely unexplored field and a great challenge in organic geochemistry applied to paleoenvironmental research. van Aarssen et al. (2000) reveal the most convincingly evidence of a paleovegetation change recorded by sesqui- and diterpenoids, suggesting that large forests of conifers developed during the Oxfordian on Australian hinterland. However, an increase of conifer forests area cannot be interpreted in terms of climatic change because conifers live under all climates. Thus, it is absolutely necessary to define the paleoflora change with more precision in order to specify the nature of the climatic change.

This paper concerns Callovo-Oxfordian sedimentary series located at the North and East of Paris Basin in which a major change in the vascular plant biomarkers distribution is recorded and here described. For the first time, a change in the plant biomarkers distribution is interpreted in terms of paleoflora change and of paleoclimatic evolution.

2 Geological setting and paleoflora on emerged lands

2.1 Geological Setting

The Paris Basin (France) is an intracratonic flexural basin initiated by the post-hercynian breakdown of Pangea since Triassic and has accumulated sediments during Meso-Cenozoic times (Guillocheau et al., 2000; Le Solleuz et al., 2004). During Jurassic, its tropical position (between 20 and 35°N in latitude, Fig. V.3), a globally warm greenhouse climate (Hallam, 1994) and a low to moderate bathymetry (Guillocheau et al., 2000) were favorable to the development of large carbonate platforms. This carbonate sedimentation was periodically interrupted by argillaceous deposits during platform drownings, which correspond to second order maximum flooding events (Jacquin et al., 1998; Guillocheau et al., 2000). The studied Callovian and Oxfordian series have successively recorded the drowning of the carbonate Bathonian-Callovian platform, the deposition of Argiles de la Woëvre Formation from the Middle Callovian to the Lower Oxfordian, a progressive transition to carbonate facies at the end of the Lower Oxfordian and finally the development of the Middle Oxfordian carbonate platform. Major changes in clay mineralogy in the sedimentary record have previously been described in the studied sedimentary series (Debrabant et al., 1992; Pellenard, 2003). During Callovian and

Oxfordian, the Paris Basin was covered by a shallow epicontinental sea limited by shoals at the South and East, the Channel Basin towards England and two emerged lands, Armorican and London-Brabant Massifs (Fig.V.3). London-Brabant Massif is the nearest land from investigated in the five wells of this study and is probably the main source of detrital clays and organic matter deposited in this area.

2.2 Paleoflora on Emerged Lands

The paleobotanical classification used in this study is summarized in Table V.1. Vascular plants (Tracheophyta) are classically divided into two phylums, Pteridophyta and Spermatophyta (seed plants). Spermatophyta is also divided into two sub-phylums, Gymnospermae and Angiospermae. Gymnosperms are very abundant during Jurassic which is sometimes called "Age of gymnosperms" while angiosperms appear during Early Cretaceous (Crane et al., 1995) and do not concern this study. The term gymnosperm is used *s.l.* in the present paper and includes numerous Jurassic-living orders as Ginkgoales, Cycadales, Bennettitales, Caytoniales and the most diversified Coniferales. Conifers were also abundant and represented by various extant families like Araucariaceae, Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae, Taxodiaceae and the extinct Cheirolepidiaceae (Lemoigne, 1988).

Table V.1. Paleobotanical classification followed in this work.

	Phylum	sub-Phylum	Orders
Tracheophyta presence of a structured and lignified vascular system	**Spermatophyta or Phanerogams** seed plants	Angiospermae	not represented in this study
		Gymnospermae s.l. non-flowering plants	Ginkgoales, Cycadales, Caytoniales, Bennettitales, Coniferales (conifers [a])
	Pteridophyta plants without seeds		Psilophytales, Lycopodiales, Equisetales, Filicales (ferns)
Thallophyta absence of a structured and lignified vascular system	**Bryophyta** (mosses, liverworts...)		
	Fungi, Algae		

[a] : conifers are divided into many families (Araucariaceae, Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae, Taxodiaceae, Cheirolepidiaceae)

Predominant plants in the Middle Floristic Province defined by Lemoigne (1988), in which the studied area is, are Pteridophyta, Bennettitales, Cycadales, Ginkgoales and Caytoniales. Barale (1981) reported the presence of Filicales (Ferns), Cycadales, Bennettitales, Coniferales and more particularly Araucariaceae in the Upper Jurassic of Jura (France). Lemoigne and Thierry (1968) reported the presence of Pteridophyta, Bennettitales, Araucariaceae and Cupressaceae in Callovo-Oxfordian series of Burgundy

(France). Care must be taken with these paleobotanical reports because they are based on uncommon and exceptional deposits leading to a low spatial-temporal resolution of the paleobotanic stratigraphic record. Many paleoxylology studies on Jurassic fossil woods of France also provide information on ancient floras (Philippe and Thévenard, 1996; Philippe et al., 1998; Garcia et al., 1998). These studies indicate the presence of Taxodiaceae as well of a conifer mangal in Middle Bathonian and Middle Oxfordian of Franche-Comté (Eastern France). Palynology was essentially used for biostratigraphy and less for paleobotany studies because, as xylomorphs, palynomorphs do not necessarily correspond to well-identified botanic taxa. Also, the presence of conifer pollens and the increase of spore-pollen abundance in the East of Paris Basin during Oxfordian were reported (*e.g.* Rauscher and Schmitt, 1990; Huault et al., 1995, 2003).

Paleoflora described on emerged lands bordering the Paris Basin during Jurassic is quite consistent with typical Jurassic vegetation. Indeed, Pteridophyta (notably Filicales), Cycadales, Ginkgoales, Bennettitales, Caytoniales and Coniferales are reported in Jurassic taphofloras all over the world (Vakhrameev, 1991; Stewart and Rothwell, 1993; Taylor and Taylor, 1993).

3 Major Jurassic vascular plant biomarkers and their paleochemotaxonomic significance

3.1 Sesquiterpenoids

Sesquiterpenoid biomarkers derived from vascular plants occur frequently in sediments and crude oils. Some are non specific like dihydro-*ar*-curcumene ($C_{15}H_{24}$, **I**), isodihydro-*ar*-curcumene ($C_{15}H_{24}$, **II**) as well as their enantiomers because they derive from bisabolanes which are widespread in vascular plants (Bastow et al., 1997). At the other hand, others are very specific like the cedranes as α-cedrene ($C_{15}H_{24}$, **III**) and cuparanes as cuparene ($C_{15}H_{22}$, **IV**) and which have a Cupressaceae or a Taxodiaceae origin (Grantham and Douglas, 1980; Otto et al., 1999; Otto and Wilde, 2001).

Cadinenes and cadinols occur in mostly vascular plants and are degraded during diagenesis into cadalene ($C_{15}H_{28}$, **V**) via the formation of monoaromatic cadinanes and cadinenes (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986). Furthermore, it is not excluded that cadalene can partly derive from cadinane class sesquiterpenoids also present in some Bryophyta, Fungi and Algae (Simoneit et al., 1986; Bordoloi et al., 1989; Elias et al.,

1997). During catagenesis, cadalene can also be produced from polycadinene, a component of dammar resin synthesized by few angiosperm-like Dipterocarpaceae (van Aarssen et al., 1994). However, such an origin can be ruled out since the studied series are of pre-angiosperm age and are thermally immature (Landais and Elie, 1999).

3.2 Diterpenoids

Diterpenoids are excellent biomarkers for terrestrial plants because they are major compounds in gymnosperm tissues (Simoneit et al., 1986). Bioditerpenoids are very diversified and essentially comprise unsaturated hydrocarbons, resin acids and phenolic compounds.

Diterpenoids with a kaurane (**VI**), phyllocladane (**VII**), beyerane (**VIII**) or totarane (**IX**) skeleton derive from all conifer families except Pinaceae. Labdane (**X**) and pimarane classes (**XI**) diterpenoids are generic conifer biomarkers (Noble et al., 1985, 1986; Otto et al., 1997; Otto and Wilde, 2001). Abietane class diterpenoids constitute an important class in paleochemotaxonomy; although they are also widespread among conifers. Indeed, abietanoic acids as abietic acid ($C_{20}H_{30}O_2$, **XII**) are major compounds of ancient and modern Pinaceae resins (Otto and Wilde, 2001; Otto and Simoneit, 2001, 2002; Rezzi et al., 2005). Many diagenetic pathways of abietic acid have been proposed and all lead to the formation of retene ($C_{18}H_{18}$, **XIII**) via intermediate compounds as dehydroabietic acid ($C_{20}H_{28}O_2$, **XIV**), dehydroabietins (18-norabieta-8,11,13-triene, $C_{19}H_{28}$, **XV** and 19-norabieta-8,11,13-triene, $C_{19}H_{28}$, **XVI**), simonellite ($C_{19}H_{24}$, **XVII**), tetrahydroretene ($C_{18}H_{22}$, **XVIII**) (*e.g.* Simoneit, 1986; Otto and Simoneit, 2001, 2002; Marchand-Geneste and Carpy, 2003). 2- and 9-methylretenes ($C_{19}H_{21}$, **XIX**) are often associated with these aromatic abietanes (Bastow et al., 2001). Dehydroabietane ($C_{20}H_{30}$, **XX**) is a bioditerpenoid synthesized by conifers but can also derive from the diagenesis of abietic acid. Norabietatetraenes ($C_{19}H_{26}$, **XXI**) can also be formed during the diagenesis of abietic acid. Under more reducing conditions, norabietanes as fichtelites ($C_{19}H_{34}$, **XXII**) can be formed instead of retene (Simoneit, 1986; Otto and Simoneit, 2001).

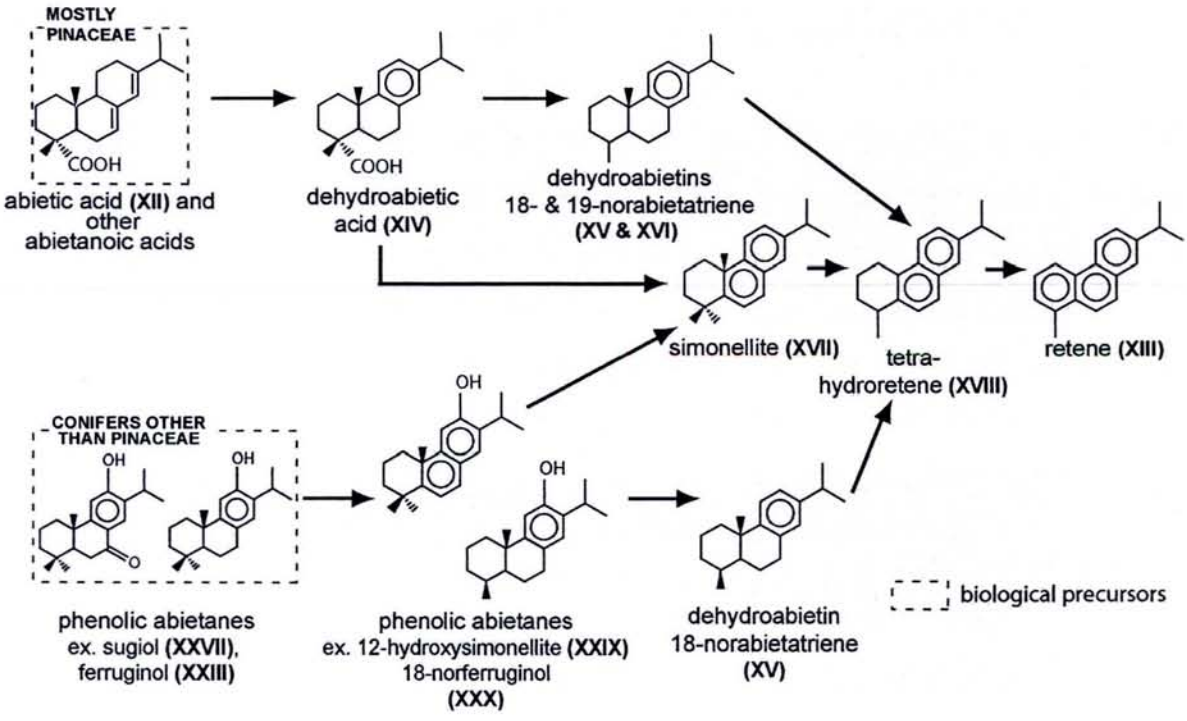


Figure V.4. Simplified diagenetic pathway for the degradation of abietane class bioditerpenoids (synthesized after Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986; Otto and Simoneit, 2001; Stephanova et al., 2002).

Also, as pointed by Otto et al. (1997), Otto and Simoneit (2001), and Stephanova et al. (2002), abietanoic acids are not the only possible precursors for retene. Actually, all abietane class bioditerpenoids, as phenolic and ketophenolic abietanes (*e.g.* ferruginol, $C_{20}H_{30}O$, **XXIII**; hinokiol, $C_{20}H_{30}O_2$, **XXIV**; hinokione, $C_{20}H_{28}O_2$, **XXV**; taxodone, $C_{20}H_{28}O_3$, **XXVI** and sugiol, $C_{20}H_{28}O_2$, **XXVII**), which occur in non-Pinaceae conifer families, may be degraded to produce retene (Fig. V.4). While the early diagenesis of abietanoic acids leads to the formation of dehydroabietic acid, phenolic and ketophenolic abietanes are transformed into diagenetic phenolic abietanes like 6,7-dehydroferruginol ($C_{20}H_{28}O_2$, **XXVIII**), 12-hydroxysimonellite ($C_{19}H_{24}O_2$, **XXIX**), 18-norferruginol ($C_{19}H_{28}O_2$, **XXX**) and 3-oxo-12-hydroxysimonellite ($C_{19}H_{22}O_2$, **XXXI**; Otto and Simoneit, 2001; Stephanova et al., 2002). 6,7-dehydroferruginol, 12-hydroxysimonellite and 3-oxo-12-hydroxysimonellite are degraded into simonellite while 18-norferruginol is converted into 18-norabieta-8,11,13-triene. Thus, retene is a semi-specific biomarker of conifers which cannot be used to distinguish between their different families, while some of its less altered precursors can. Therefore, this study focuses on precursors and reactional intermediates of retene in order to determine which precise conifer families contribute to the sedimentary organic matter.

Table V.2 summarizes the occurrence of these structural classes among conifer families. Even if Table V.2 appears to be a useful tool for paleochemotaxonomy, some limits must be pointed out: 1) The chemical intra-family variability is not taken into account. Indeed, the terpenoid distribution is not rigorously identical between all species of a same family and can slightly vary in function of the habitats within a same species. 2) Only few fossil and modern genera have been analysed within each family. 3) The major compounds detected in most of the representatives of the same family have only been taken into account, but it cannot be excluded that varing proportions of markers specific of other families occur in some species. 4) To our knowledge, the biomarkers from fossil Cheirolepidiaceae, an extinct Mesozoic family of conifers, have never been published.

3.3 Dimethoxyalkylcoumarins

Recent studies on extant and fossil ginkgolean plants show the chemotaxonomic value of two dimethoxyalkylcoumarins with $C_{14:1}$ and $C_{16:1}$ alkyl (**XXXII**) chains, which however occur in low amounts (Nguyen Tu et al., 2003).

Table V.2. Occurrence of sesqui- and diterpenoids in the different families of conifers.

Vascular plant biomarkers	Compound numbers referring to appendix	Examples of compound	Conifer families				
			Araucariaceae	Cupressaceae	Pinaceae	Podocarpaceae	Taxodiaceae
Sesquiterpenoids							
Bisabolane class	I.-II.	dihydro-*ar*-curcumene	X	X	X	X	X
Cedrane class	III.	α-cedrene		X			X
Cuparane class	IV.	cuparene		X			
Cadinane class	V.	cadalene	X	X	X	X	X
Diterpenoids							
Kaurane class	VI.	*ent*-kauranes	X	X		X	X
Phyllocladane class	VII.	phyllocladanes	X	X		X	X
Beyerane class	VIII.	*ent*-beyeranes	X	X		X	X
Totarane class	IX.	diaromatic totarane		X		X	X
Labdane class	X.	labdanes	X	X	X	X	X
Pimarane class	XI.	pimarane	X	X	X	X	X
Abietane type							
Abietanoic acids	XII.,XIV.	abietic acid, dehydroabietic acid	(X)	(X)	X	(X)	(X)
Retene	XIII.		X	X	X	X	X
Dehydroabietins	XV.XVI.	18- & 19-norabieta-8,11,13-trienes	X	X	X	X	X
Simonellite	XVII.		X	X	X	X	X
Tetrahydroretene	XVIII.		X	X	X	X	X
Methylretenes	XIX.		X	X	X	X	X
Dehydroabietane	XX.		X	X	X	X	X
Saturated abietanes	XXII.	norabietanes, abietane	X	X	X	X	X
(Keto-)Phenolic abietanes	XXIII.-XXXI.	ferruginol	X	X		X	X

Roman numbers refer to appendix. References and explanations are in the text.
X : reported in this family.
(X) : reported in this family associated with higher proportion of totaranes and/or (keto)phenolic abietanes.

4 Experimental

4.1 Samples

Thick argillaceous series and their surrounding carbonate platforms deposited during Callovian and Oxfordian (Middle/Upper Jurassic) were investigated for vascular plant biomarkers. About 150 core and cuttings samples distributed through five wells drilled for Andra (French National Radioactive Waste Management Agency) in North-East of Paris Basin were studied. Four of them (MSE 101, HTM 102, EST 312 and EST 342) are located in the Eastern part of Paris Basin (Meuse and Haute-Marne, France) and form two transects oriented NNW-SSE (15 km long) and NE-SW (30 km long). A 901 core was drilled at Montcornet (Aisne, France), located in the north of Paris Basin (Fig. V.3).

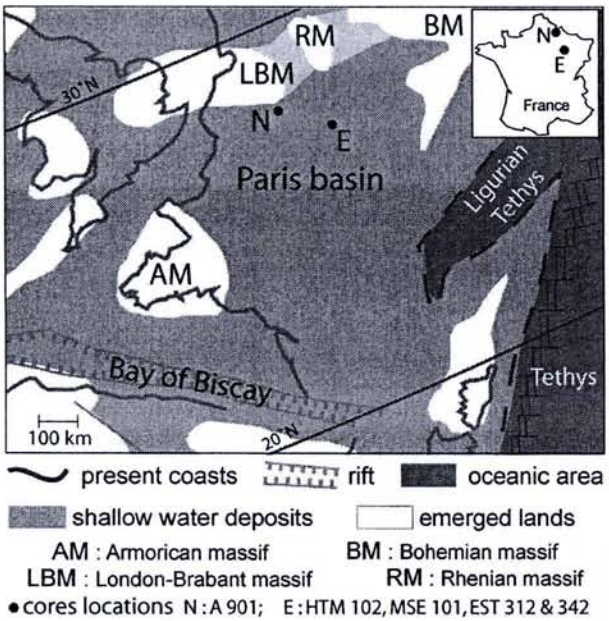


Figure V.3. Paleogeographic map of Western Europe at the Dogger/Malm boundary (modified from Dercourt et al., 2000).

4.2 Analytical Procedure

Rock samples were first crushed, then powdered to a granulometry inferior to 300 µm. Soluble organic matter was extracted by dichloromethane at 100 bars and 80°C from 80 to 120 g of rock powder using an Accelerated Solvent Extractor (DIONEX ASE 200). Steel cells filled with pulverised samples were carefully solvent prewashed in the ASE 200. Purge gas was nitrogen. The heating phase and the static extraction times were both 5 min. Two extraction cycles were performed to ensure that the lipidic fraction was completely extracted. Elemental sulphur was removed by introduction of HCl-activated copper chips in vials containing the solvent and the extract. Dichloromethane was evaporated using a Zymark TurboVap LV then left to dry overnight and weighted. The

hydrocarbon fraction was separated from the polar fraction by column chromatography on alumina with eluting successively with dichloromethane and methanol/dichloromethane (50/50 v/v). Hydrocarbons were further fractionated using silica gel column chromatography to recover aliphatic, aromatic and a more polar fraction by successive elution with pentane, pentane/dichloromethane (65/35 v/v) then methanol/dichloromethane (50/50 v/v). The two polar fractions were both recovered into the same vial. An aliquot of the polar fractions was methylated using TMAH. Aliphatic, aromatic, and polar fractions were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS; a HP 5890 Serie II GC coupled with a HP 5971 MS used in fullscan and SIM modes with an ionising voltage of 70 eV). The capillary column used was a DB-5 J&W (60 m x 0.25 mm i.d. with 0.1 µm film thickness). The temperature program was 70–315°C at 15°C/min until 130°C then 3°C/min followed by an isothermal stage at 315°C for 15 min. Helium was the carrier gas (1 ml/min flow rate). All fractions were diluted in hexane (4 mg/ml for aliphatic and 8 mg/ml for aromatic and polar fractions) and 1 µl of solution for GC-MS analysis. Identification of compounds was made using published mass spectra and relative retention times. The cadalene to retene ratio was calculated by measuring the respective peak areas using the characteristic fragments at *m/z* 219 for retene and *m/z* 183 for cadalene.

5 Results

Dimethoxyalkylcoumarins which seem to be specific compounds of the Ginkgoales order are absent from our samples. This is not surprising in regards to their low abundance in living Ginkgos and their low preservation potential during geological times (Nguyen Tu et al., 2003).

In this study, the cadalene/retene ratio is used at first place because retene and cadalene are the final degradation products of cadinanes and abietane classes compounds. Evolution of the retene/cadalene ratio as a function of depth is shown in Fig. V.5 for the five studied wells. Most of the samples located at the top of the Bathonian-Callovian platform are characterised by the greater abundance of cadalene over retene while others show higher proportion of retene. The retene/cadalene ratio is very low, close to 0, in Callovo-Oxfordian claystones of the four wells of the East of the Paris Basin and relatively low in the claystones of A 901 well.

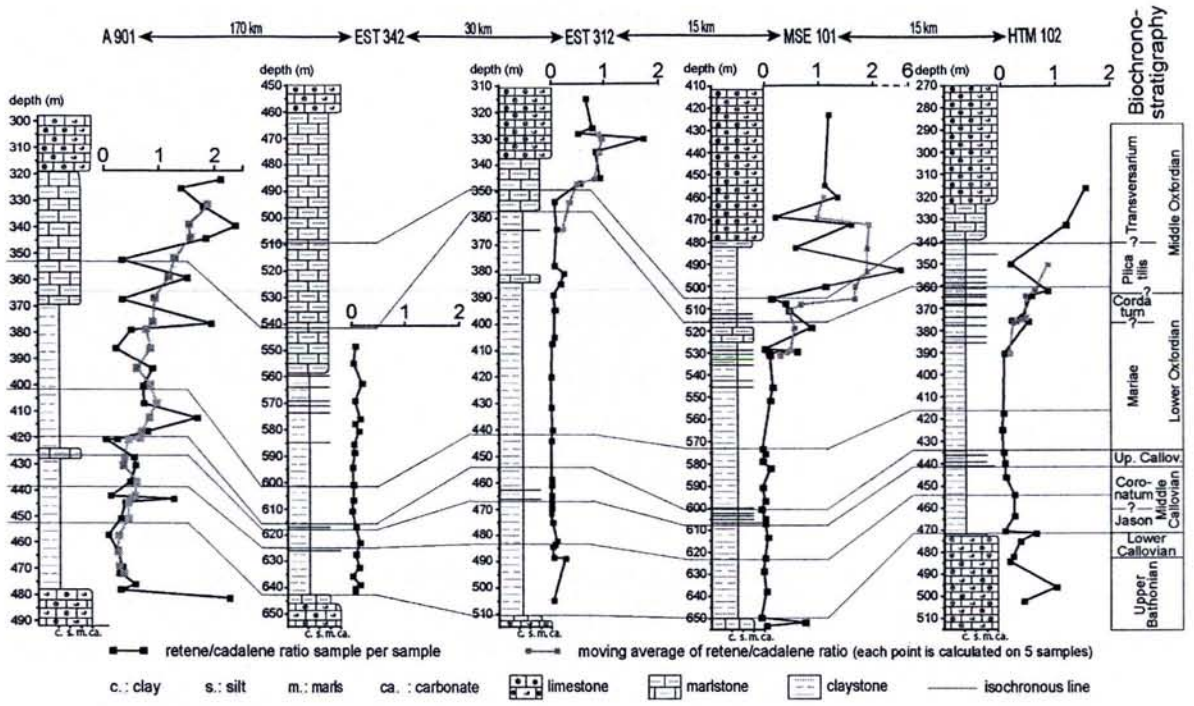


Figure V.5. Evolution of the retene/cadalene ratio from Callovian to Oxfordian in the studied wells. Values calculated by a moving average on 5 samples are represented by the grey plot lines. Correlations are made after biostratigraphic data (Thierry et al., 2006) and well log study.

The relative proportion of retene increases significantly and simultaneously on EST 312, HTM 102 and MSE 101 from the *cordatum* Zone. In A 901 well, the retene/cadalene curve displays high frequency variations which may be due to its proximity to the London-Brabant Massif. In order to smooth these high-frequency variations, we calculated a moving average for each sample taking into account the value of the sample and those of the four surrounding samples (two samples below and two samples above). The resulting curve is relatively stable during the Callovian, then increases slightly during the *mariae* Zone and finally increases more intensively from the *cordatum* zone. This increase of the relative proportion of retene on these wells is synchronous to the appearance of the first carbonate layers announcing the installation of the Oxfordian carbonate platform. The retene/cadalene ratio remains high during Middle Oxfordian and retene, which was almost absent beneath *cordatum* Zone, is now one of the most predominant compounds in aromatic fractions. However, a few samples dated from *cordatum* Zone and Middle Oxfordian show lower proportion of retene.

Cadalene is associated to minor amounts of monoaromatic cadinane class sesquiterpenoids. Cuparane and cedrane classes sesquiterpenoids are not significantly present and were just observed in low amounts in a few samples. The abundance of retene is associated to other tricyclic aromatic diterpenoids with an abietane class skeleton like

dehydroabietane, dehydroabietins (18- and 19-norabieta-8,11,13-trienes), 1,2,3,4-tetrahydroretene, simonellite and methylretenes. These compounds were identified by comparison of their mass spectra with those published by Simoneit (1977), Philp (1985) and Bastow et al. (2001). The abundance of these diterpenoids is strongly positively correlated with the relative abundance of retene (Fig. V.6a,b).

The abundance of diterpanes, classically monitored with *m/z* 123 and 109 in the aliphatic fraction, is also strongly correlated to the presence of retene in the corresponding aromatic fractions. Diterpanes are almost absent in samples characterized by low retene/cadalene values and are very abundant in samples associated to high retene/cadalene values (Fig. V.6c,d). Their distribution is similar in all samples in which they are significantly present. These compounds are tentatively determined by interpretation of mass-spectrometry fragmentation pattern and by comparison with published mass spectra. The compound corresponding to peak **1** (Fig. V.6d) shows a short retention time in GC and a mass spectrum with a molecular ion at *m/z* 278 ($C_{20}H_{38}$) consistent with 8β(H)-labdane (Noble et al.,1986). Compounds corresponding to the doublet of peaks **3** and **4** also have mass spectral fragmentation similar to those of labdane and it seems likely that one of these peak corresponds to 8α(H)-labdane, whereas the second compound may be another, unknown, saturated labdane derivative. Compounds corresponding to peaks **2**, **5-11** all have identical mass spectra characterized by a molecular fragment at *m/z* 262 which indicate that they are $C_{19}H_{34}$ tricyclic diterpenoids. Their mass spectra match very well with the published mass spectra of norabietane, fichtelite and their isomers (Philp, 1985; Dzou et al., 1999). The low intensity of peak **12** does not allow us to have a good quality mass spectrum for this compound, but its molecular ion at *m/z* 276 corresponds to a $C_{20}H_{36}$ tricyclic diterpane which could be abietane. These diterpanes occur in very low amounts in the A 901 samples, whatever the value of the retene/cadalene ratio. If present, tetracyclic diterpanes as beyeranes, kauranes and phyllocladanes are under detection limit. Fig. V.7 shows the distribution of other compounds named **13** and **14** using the selection of fragment *m/z* 163. These compounds display similar mass spectra with a molecular ion at *m/z* 260 and an intense M^+-CH_3 fragment at *m/z* 245. These compounds have not, to our knowledge, been described before and their abundance is also correlated to those of retene. The Fig. V.7 points out the similarities of their partial mass spectrum with those of dehydroabietins. Fragments generated by these unknown compounds have 4 *m/z* units fewer than, and relative intensities close to, fragments for dehydroabietins. This suggests the dehydrogenation of two of the three double bonds located at the cycle C of

dehydroabietins. Furthermore, the molecular ion at *m/z* 260 is also consistent to a norabietane structure bearing one double bond and the fragmentation pattern shown in Fig. V.7 can be proposed. So, these two compounds are tentatively identified as two isomers of norabietane monoenes. The occurrence of diterpenes is not surprising because the studied sedimentary series also contain unsaturated terpenoids as sesquiterpenes, diasterenes and hopenes. Norpimaranes and pimaranes which are often found in association with abietanes and norabietanes are not reported in these extracts.

Dehydroabietic acid as methyl-ester (identification certified by co-injection of a standard), are only reported in the polar fraction of the samples in which retene was detected in significant proportion (Fig. V.6e,f) while (keto)phenolic abietanes and other abietanoic acids (*e.g.* abietic acid) are never reported.

Therefore, the increase in the retene/cadalene ratio from *cordatum* Zone does not only represent an increasing abundance of retene over cadalene but also reflects a significant change in the distribution of many vascular plant biomarkers.

6 Discussion

6.1 Significance of the change in the land plants biomarkers distribution

The increase of the relative proportion of retene dated from the *cordatum* Zone takes place in conjunction with a progressive lithological transition from offshore claystone deposits to shallow-water carbonate platform, expressing a paleobathymetric drop as sedimentological data suggest. A possible diagenetic control of the increase of the retene/cadalene ratio due to these paleoenvironmental and sedimentological changes can be ruled out since the cadalene and retene are both aromatic hydrocarbon with precursors having similar sensitivity to the depositional and diagenetic conditions. In other words, any chemical factor leading to an enrichment of one of these compounds also leads to an enrichment of the other one. This means that the retene/cadalene ratio is not affected by depositional and diagenetic conditions and its variation must reflect paleoflora changes on proximal emerged lands.

Therefore, the increase of retene from the *cordatum* Zone indicates a higher relative input of retene and its precursors in the sedimentary environment in direct relationship to a major change of paleoflora in the London-Brabant Massif.

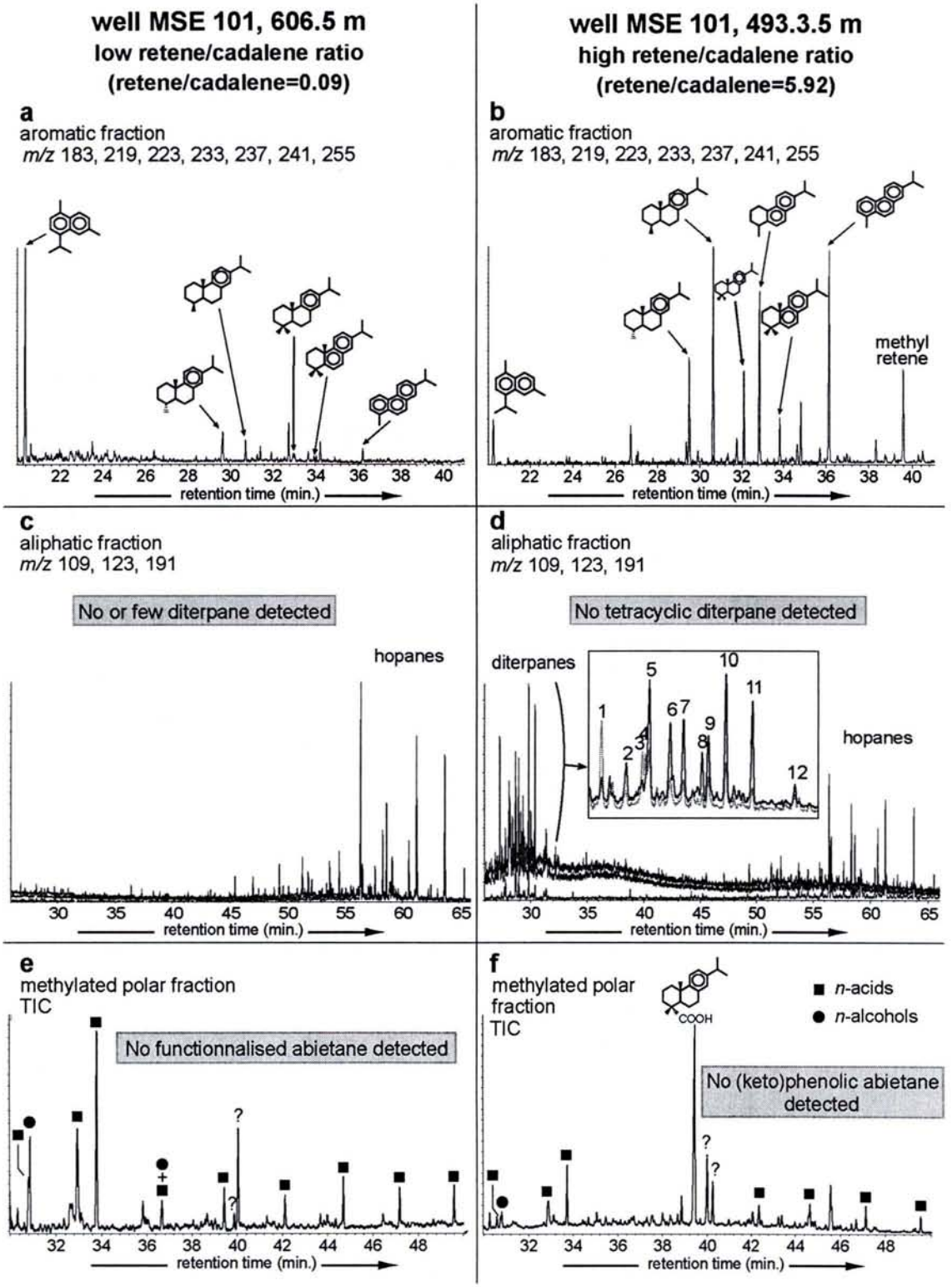


Figure V.6. GC-MS traces of the aromatic (a, b), aliphatic (c, d) and polar (e, f) fractions of two samples respectively characterized by a low and a high retene/cadalene ratio.

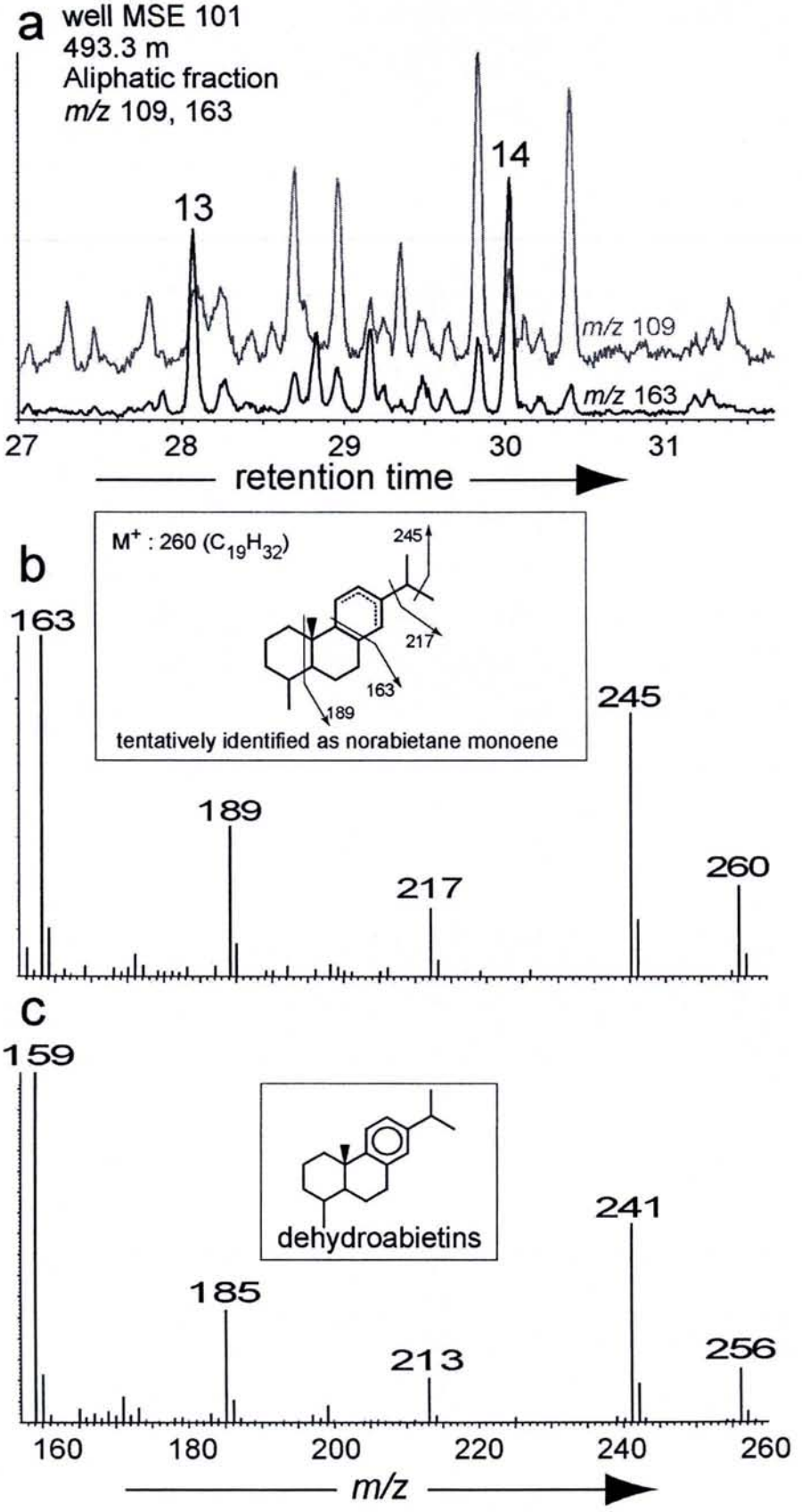


Figure V.7. Partial chromatogram of the aliphatic fraction of a sample characterized by a high retene/cadalene ratio showing two compounds **13** and **14** tentatively assigned as isomers of norabietane monoene (a). The mass spectrum of these compounds (b) is compared to those of 19-norabieta-8,11,13-triene (c).

6.2 Nature of the Paleoflora Change

Cadalene derives from cadinenes and cadinols synthesized by most land-plants like some Bryophyta, Coniferales and Ginkgoales (Bordoloi et al., 1989; Otto and Wilde, 2001; Nguyen Tu et al., 2003) and cannot be used, as well as its precursors, to determine the nature of the paleoflora change.

Retene derives from abietane class bioditerpenoids which occur in conifer resins and is thus classically used as a generic biomarker for conifers. However, if some retene precursors can be used to determine which conifer family or families were present on hinterland at the time of the deposition, some others, like simonellite and tetrahydroretene, are not more specific than retene since diagenetic degradation of all abietane class bioditerpenoids leads to their formation (Fig. V.4). However, the occurrence or absence of certain specific diterpenoids associated to retene in our samples provides useful information on the precise origin of these compounds. The high abundance of dehydroabietic acid together with the lack of phenolic and ketophenolic abietanes strongly suggest that these diterpenoids mainly originate from the sole Pinaceae family. Indeed, the chemical composition of Pinaceae is characterized by the abundance of abietanoic acids and the absence of (keto)phenolic abietanes. At the opposite, other conifers show lower abundance of abietanoic acids and the presence of (keto)phenolic abietanes.

Saturated diterpanes also have chemosystematic values (Noble et al., 1985, 1986; Otto and Simoneit, 2001). The presence of labdane and abietane class diterpanes together with the absence of tetracyclic diterpanes is in agreement with a Pinaceae origin for diterpenoids associated to retene. Indeed, fossil Pinaceae do not contain significant proportions of kaurane, phyllocladane and beyerane on the contrary to other conifer families but contain high amount of labdane and abietane class diterpenoids (Otto et al., 1997; Otto and Simoneit et al., 2001; Otto and Wilde, 2001). The very low proportions of sesquiterpenoids with cuparene or cedrane structures detected in our samples also support that Cupressaceae and Taxodiaceae were poor contributors to the organic matter of Callovo-Oxfordian sedimentary series which is in agreement with fossil woods data (M. Philippe, personal communication). Thus, retene, which classically derives from a wide range of bioditerpenoids produced by all conifer families, has the particularity in the Callovo-Oxfordian deposits of the North-East of Paris Basin to derive almost exclusively from abietanoic acids synthesized by Pinaceae or their forerunners. Therefore, the increase of its relative proportion compared to cadalene reflects a major paleoflora change and more precisely an increase of the proportion of Pinaceae on London-Brabant Massif.

6.3 Interpretation in Terms of Paleoclimatic Change

Vegetation change dynamics are essentially controlled by climate (Fig. V.2) but in some cases they could be ruled by tectonic events or significant paleogeographic evolutions (Bruch and Mosbrugger, 2002). These last forcing factors are excluded in our study because neither major tectonic event nor paleogeographic change is reported during Callovian and Oxfordian in Paris Basin (Jacquin et al., 1998; Guillocheau et al., 2000; Dercourt et al., 2000). Furthermore, as paleolatitude of London-Brabant Massif does not change significantly from the Callovian to the Oxfordian (Dercourt et al., 2000), the paleoflora change cannot be due to plate tectonic displacement of the massif through climatic zones, but is more convincingly due to a climatic change. Pinaceae have acquired many xeromorphic adaptations, meaning morphological adaptations to dry climate. Indeed, Pinaceae differ from other conifer families by their more or less flat needle-like leaves covered by a thick layer of epicuticular waxes with stomata sunken in wells or furrows below the leaf surface. These xeromorphic adaptations reduce considerably the evapo-transpiration and allow them to colonize arid regions. Furthermore, other conifer families, which do not bear morphological adaptations to dry climate, preferentially settle humid environments in which Pinaceae are absent or poorly represented. Indeed, Meso-Cenozoic swamps and peat were intensively studied by paleobotanists, palynologists and organic geochemists who report the abundance of Podocarpaceae, Cupressaceae, Araucariaceae and Taxodiaceae fossils, pollens and biomarkers while those of Pinaceae are seldom mentioned (*e.g.* Bechtel et al., 2002; Stephanova et al., 2002). Extant Cycadales live under equatorial and tropical climates without important climatic fluctuations (Jones, 1993). Ferns preferentially colonize humid zones (Van Konijnenburg-Van Cittert, 2002) and their spores and fossils are often reported in ancient swamps and peat (*e.g.* Wang, 2002; Eble et al., 2003). Bennettitales are also excellent climatic markers because they are restricted to tropical and subtropical regions (Vakhrameev, 1991).

Consequently, the increasing proportion of Pinaceae within flora rather adapted to a tropical, then humid, climate indicates undoubtedly an increase of aridity.

Many studies have pointed out a climatic change at the end of Early Oxfordian. Paleothermometric data indicate a warming of oceanic water at the European scale (Riboulleau et al., 1998 and references therein) which explains diverse shifting of biogeographic boundaries toward the North either for reefs and corals or for cephalopods (Martin-Garin, 2005; Cecca et al., 2005). Abbink et al. (2001) also highlight a sharp warming associated to an increase of aridity on lands just after the end of the *cordatum*

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Zone (*plicatilis* Zone) using palynology on cores drilled in England. Kaolinite is a clay mineral produced by the intense hydrolysis of soils under wet climate (Chamley, 1989). At the British and Paris Basins scale, the relative proportion of kaolinite compared to other clay minerals largely decrease, and sometimes disappears, between *mariae* and *transversarium* Zones in many localities. This change in clay mineralogy is also interpreted as a progressive drying from Lower to Middle Oxfordian (Pellenard, 2003). World-scale paleoclimatic maps drawn by Rees et al. (2000) using foliar morphologies observed worldwide in fossil plants show that London-Brabant Massif is in the Warm Temperate Zone during Middle Jurassic and in the Winterwet Zone during Late Jurassic. This means that through the Dogger/Malm boundary, climate of London-Brabant Massif, initially warm and moderately humid, became globally dryer with one humid season.

A similar increase of the retene proportion, quantified by the Higher Plant Parameter (HPP), has been described by van Aarssen et al. (2000) in Oxfordian sedimentary rocks of three wells located in Carnarvon Basin (Western Australia). In the Middle and Late Jurassic, this basin was positioned at a similar longitude than Paris Basin but in 40-50°S of latitude (after maps of Rees et al., 2000). This evolution was also interpreted as a paleovegetation and paleoclimatic global change by its authors. Such evolution in vascular plant biomarkers occurring during the same time interval in two regions thousands kilometres apart strongly suggests a worldwide drying event. Furthermore, these same authors (*i.e.* van Aarssen et al., 2000) show that the HPP evolves cyclically from the Toarcian to the Barriasian and that this cyclicity is of a second-order *sensu* Vail (periods during 10-45 Ma). This type of cyclicity is under the control of global scale forcing factors (Vail et al., 1991). This is a second argument in favor to a worldwide drying event during the Oxfordian.

7 Conclusions

At the North-East of the Paris Basin, the progressive development of the Oxfordian carbonate platform above the argillaceous facies dated from the *cordatum* Zone occurs in conjunction with a major modification of the composition of vascular plant biomarkers. This change is marked by an increase of the relative proportion of certain diterpenoids compared to the proportion of cadinane class sesquiterpenoids represented in this study by the retene/cadalene ratio. Abietane class diterpenoids are characterized by the presence of dehydroabietic acid which has abietanoic acids as precursors while neither phenolic

abietanes nor tetracyclic diterpanes were significantly detected in our samples. This molecular association strongly suggests a single Pinaceae origin for these diterpenoids. The major increase of the relative abundance of these diterpenoids from the *cordatum* Zone indicates that Pinaceae became much more present on the London-Brabant Massif. Because paleoflora change dynamic is essentially under climate control and Pinaceae are more adapted to arid climate than other taxa reported by paleobotanical studies, their increasing proportion must reflect a drying event at the end of the Lower Oxfordian. In addition, this climatic change is supported by isotopic paleothermometry, palynology, paleobiogeography, clay mineralogy and plant morphology data. The increase of retene/cadalene ratio is finally compared to the Higher Plant Fingerprint of retene (HPF) and Higher Plant Parameter (HPP) evolutions, which also show an increase of the relative proportion of retene in Oxfordian sedimentary series of Western Australia. The similar increase of retene relative proportion during Oxfordian supports the hypothesis of a global drying event. Paleochemotaxonomy appears to be an innovative and effective stratigraphic tool for tracing paleoflora and paleoclimatic changes during geological times. Palynology and paleoxylology are usually used to assess paleoflora but unfortunately good preservation of fossil spores, pollens and woods are not common, then cannot be easily linked to precise botanic taxa. This work highlights that paleochemotaxonomy is an excellent complementary tool to paleobotany, palynology and paleoxylology and significantly contributes to paleoclimatic assessment.

Acknowledgements. We thank Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) for financial support and for providing samples and more particularly Hervé Rebours and Patrick Landais. We are grateful to Bernard Lathuilière, Vincent Huault, Stéphanie Fleck, Marcel Elie, Pierre Faure (University Henri Poincaré, Nancy 1), Marc Philippe (University Claude Bernard, Lyon 1), and Hervé Chamley for fruitful discussions. Angelika Otto (University of Toronto) is thanked for providing bibliography and for some comments. We are grateful to the Associate Editor, Philippe Schaeffer (University Louis Pasteur, Strasbourg), for helpful comments and for provision of the dehydroabietic acid standard. The two reviewers, Ben van Aarssen (Curtin University, Australia) and Jacques Connan (University Louis Pasteur, Strasbourg), are thanked for their valuable suggestions in revising the manuscript. We also thank James R. Maxwell for correction of the revised version.

8 References

Abbink, O., Targarona, J., Brinkhuis, H., Visscher, H., 2001. Late Jurassic to earliest Cretaceous palaeoclimatic evolution of the southern North Sea. Global Planetary Change 30, 231–256.

Barale, G., 1981. La paléoflore jurassique du Jura français. Etude systématique. Aspects stratigraphiques et paléoécologiques. Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon 81.

Barale, G., 1990. Les stratégies adaptatives chez les végétaux du Trias supérieur au Crétacé inférieur dans l'aire eurosinienne, en relation avec l'évolution du climat. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 311, 265–269.

Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R., 1997. Identification and analysis of dihydro–*ar*–curcumene enantiomers and related compounds in petroleum. Organic Geochemistry 26, 79–83.

Bastow, T.P., Singh, R.K., van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. 2-methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker. Organic Geochemistry 32, 1211–1217.

Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A., Püttmann, W., 2002. Organic geochemistry of the lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin, Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment. International Journal of Coal Geology 51, 31–57.

Bordoloi, M., Shukla, V.S., Nath, S.C., Sharma R.P., 1989. Naturally occurring cadinenes. Phytochemistry 28, 2007–2037.

Bruch, A.A., Mosbrugger, V., 2002. Palaeoclimate versus vegetation reconstruction – palynological investigations on the Oligocene sequence of the Sava Basin, Slovenia. Review of Palaeobotany and Palynology 122, 117–141.

Caldicott, A.B., Eglinton, G., 1973. Surface waxes. In : Miller, L.P. (Ed.), Phytochemistry 3, Inorganic Elements and Special Groups of Chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 162.

Cecca, F., Martin Garin, B., Marchand, D., Lathuilière, B., Bartolini, A., 2005. Palaeoclimatic control of biogeographic and sedimentary events in Tethyan and Peri-Tethyan areas during the Oxfordian (Late Jurassic). Palaeogeogaphy Palaeoclimatology Palaeoecology 222, 10–32.

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer-Verlag, Berlin.

Crane, P.R., Friis, E.M., Pedersen, K.R., 1995. The origin and early diversification of angiosperms. Nature 374, 27–33.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.-F., Recourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the Northern Paris Basin. Scientific Drilling 3, 138–152.

Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M. F., Cadet, J. P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), 2000. Atlas Peri–Tethys, Palaeogeographical Maps. CCGM/CGMW, 24 Maps and Explanatory Notes: I-XX.

Dzou, L.I., Holba, A.G., Ramón, J.C., Moldowan, J.M., Zinniker, D., 1999. Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia, Organic Geochemistry 30, 515–534.

Eble, C.F., Pierce, B.S., Grady W.C., 2003. Palynology, petrography and geochemistry of the Sewickley coal bed (Monongahela Group, Late Pennsylvanian), Northern Appalachian Basin, USA. International Journal of Coal Geology 55, 187–204.

Elias, V.O., de Barros, A.M.A., de Barros, A.B., Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N., 1997. Sesquiterpenoids in sediments of a hypersaline lagoon: a possible algal origin. Organic Geochemistry 26, 721–730.

Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P., 2001. Palaeoenvironmental assessment of Westphalian fluvio–lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. International Journal of Coal Geology 48, 65–88

Fleck, S., Michels, R., Ferry, S., Malartre, F., Elion, P., Landais, P., 2002. Organic geochemistry in a sequence stratigraphic framework. The siliciclastic shelf environment of Cretaceous series, SE France. Organic Geochemistry 33, 1533–1557.

Garcia, J.-P., Philippe, M., Gaumet, F., 1998. Fossil wood in Middle-Upper Jurassic marine sedimentary cycles of France: relations with climate, sea–level dynamics, and carbonate-platform environments. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 141, 199–214.

Grantham, P.J., Douglas, A.G., 1980. The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1801–1810.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso–Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodinamica Acta 13, 189–246.

Hallam, A.,1994. Jurassic climate inferred by the sedimentary and fossil record. In : Allen J.R.L., Hoskins, B.J., Sellwood, B.W., Spicer, R.A., Valdes, P.J. (Eds.), Paleoclimates and their Modelling. Chapman & Hall, The Royal Society, pp. 79–88.

Huault, V., Merzeraud, G., Rauscher, R., Schuler, M., 1995. Palynological variations and sedimentary cycles in the Jurassic from Paris basin. Review of Palaeobotany and Palynology 87, 27–41.

Huault, V., Elie M., Ruck-Mosser R., 2003. Variabilité spatiale du signal palynologique dans le bassin de Paris à la limite Dogger-Malm. Comptes Rendus Geoscience 335, 401–409.

Jacquin, T., Dardeau, G., Durlet, C., De Graciansky, P.-C., Hantzpergue, P., 1998. The North Sea cycle : an overview of 2nd order transgressive/regressive facies cycles in Western Europe. In : De Graciansky P.-C. et al. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. SEPM Special Publication 60, pp. 445–466.

Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R., Murray, A. P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. Organic Geochemistry 29, 1721–1735.

Jones, D.L., 1993. Cycads of the world, Ancient plants in today's landscape. The New York Botanical Garden, New York.

Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. Organic Geochemistry 18,1–7.

Landais, P., Elie, M., 1999. Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo–Oxfordien du site de l'Est de la France. In : Etude de l'Est du Bassin Parisien. Actes des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA. EDP Sciences, pp. 35–61.

Le Solleuz, A., Doin, M.-P., Robin, C., Guillocheau, F., 2004. From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. Tectonophysics 386, 1–27.

Lemoigne, Y., 1988. La Flore au Cours des Temps Géologiques. Geobios Mémoire Spécial, n°10, 2 volumes.

Lemoigne, Y., Thierry J., 1968. La paléoflore du Jurassique moyen de Bourgogne. Bulletin de la Société Géologique de France 10, 323–333.

Marchand-Geneste, N., Carpy, A., 2003. Theorical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: aromatization to retene. Journal of Molecular Structure-Theochem 635, 55–82.

Martin-Garin, B., 2005. Climatic control of Oxfordian coral reef distribution in the Tethys Ocean including a comparative survey of Recent coral communities (Indian ocean) and a new method of coral morphometrics based on fractal dimensions. Ph. D. thesis, University of Bern.

Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Mariotti, A., Bocherens, H., 2003. Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradation stages: diagenetic and chemotaxonomic implications. Review of Palaeobotany and Palynology 134, 63–78.

Noble, R.P., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 2141–2147.

Noble, R.P., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1986. Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. Organic Geochemistry 10, 825–829.

Otto, A., Simoneit, B.R.D., 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 3505–3527.

Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – A review. The Botanical Review 67, 141–238.

Otto, A., Simoneit, B.R.D., 2002. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and North Vancouver, British Columbia, Canada. Organic Geochemistry 33, 1241–1251.

Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene Oxbow Lake Clays, Weisselster basin, Germany. Organic Geochemistry 26, 105–115.

Otto, A., Kvacek, J., Goth, K., 1999. Biomarkers from the taxodiaceous conifer *Sphenolepsis pecinovensis* and isolated resin from Bohemian Cenomanian. Acta Palaeobotanica Supplement 2, 153–157.

Otto, A., Simoneit, B.R.D., Wilde, V., Kunzmann, L., Püttmann, W., 2002a. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. Review of Palaeobotany and Palynology 120, 203–215.

Otto, A., White, J.D., Simoneit, B.R.D. 2002b. Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. Science 297, 1543–1544.

Pancost, R.D., Boot C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. Marine Chemistry 92, 239–261.

Pellenard, P., 2003. Message terrigène et influences volcaniques au Callovien-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud–Est de la France. Ph. D. thesis, Université de Lille. Société Géologique du Nord, Publ. 31.

Philippe, M., Thévenard, F.,1996. Distribution and palaeoecology of the Mesozoic wood genus Xenoxylon: palaeoclimatological implications for the Jurassic of Western Europe. Review of Palaeobotany and Palynology 40, 353–370.

Philippe, M., Thévenard, F., Barale, G., Ferry, S., Guignard, G., 1998. Middle Bathonian floras and phytocoenoses of France. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 143, 135–158.

Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Applications and spectra. Elsevier, Amsterdam.

Rauscher, R., Schmitt, J.-P., 1990. Recherches palynologiques dans le Jurassique d'Alsace (France). Review of Palaeobotany and Palynology 62, 145–190.

Rees, P.M., Ziegler, A.M., Valdes, P.J., 2000. Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. (Available at http://pgap.uchicago.edu/Reesetal2000.html).

Rezzi, S., Bighelli, A., Castola, V., Casanova, J., 2005. Composition and chemical variability of the oleoresin of *Pinus nigra ssp. laricio* from Corsica. Industrial Crops and Products 21, 71–79.

Riboulleau, A., Baudin, F., Daux, V., Hantzpergue, P., Renard, M., Zakharov V., 1998. Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 326, 239–246.

Simoneit, B.R.D., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta 41, 463–476.

Simoneit, B.R.D., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In : John, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, pp. 43–99.

Simoneit, B.R.D., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 17, 129–162.

Simoneit, B.R.D., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. Organic Geochemistry 10, 877–889.

Staccioli, G., McMillian, N. J., Meli, A., Bartolini, G., 2002. Chemical characterisation of a 45 million year bark from Geodetic Hills forest, Axel Heiberg Island, Canada. Wood Science and Technology 36, 419-427.

Stephanova, M., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.D., 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza–East lignite, Bulgaria. Organic Geochemistry 33, 1079–1091.

Stewart, W.N., Rothwell, G.W., 1993. Paleobotany and the Evolution of Plants. Cambridge University Press, Cambridge.

Swain, T., 1965. Chemical Plant Taxonomy. Academic Press, New York.

Taylor, T.N, Taylor. E.L. (1993) The Biology and Evolution of Fossil Plants. Prentice-Hall, New Jersey.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Bonnot, A., 2005. Les faunes d'ammonites des sondages Andra : bio- chrono- stratigraphie des séries callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris. Comptes Rendus Geoscience, submitted.

Vail, P.R., Audemard, F., Bowman, S.A., Eisner, P.N., Perez-Cruz, C., 1991. The stratigraphic signatures of tectonics, eustasy, and sedimentology – an overview. In : Einsele, G., Ricken, W., Seilacher, A. (Eds.), Cycles and Events in Stratigraphy. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 617–659.

Vakhrameev, V.A., 1991. Jurassic and Cretaceous Floras and Climates of the Earth. Cambridge University Press, Cambridge.

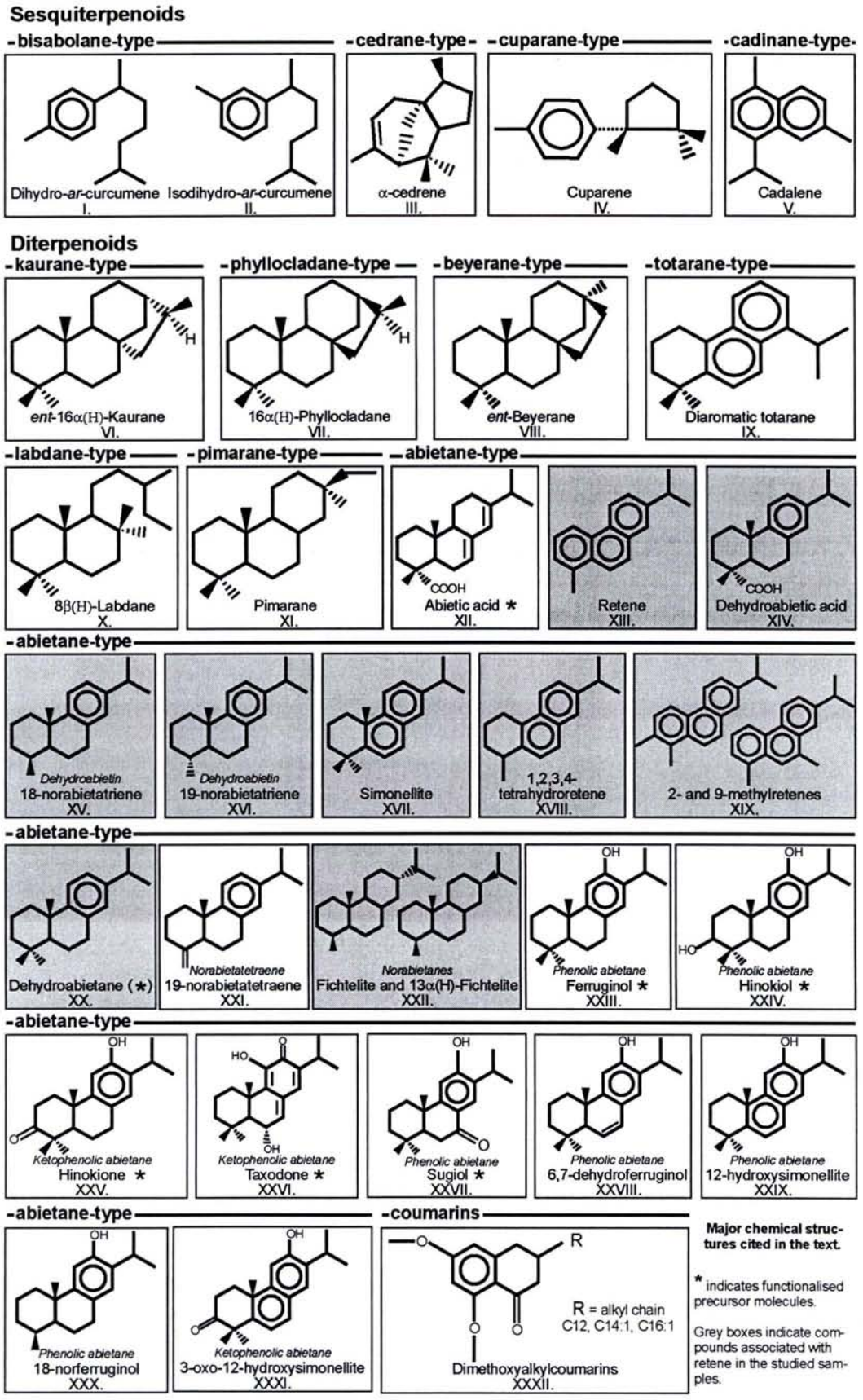
van Aarssen, B.G.K., de Leeuw, J.W., Collinson, J., Boon, J.J., Goth, K., 1994. Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 223–229.

van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 1417–1424.

Van Konijnenburg-Van Cittert, J.H.A., 2002. Ecology of some Late Triassic to Early Cretaceous ferns in Eurasia. Review of Palaeobotany and Palynology 119, 113–124.

Wang, Y., 2002. Fern ecological implications from the Lower Jurassic in Western Hubei, China. Review of Palaeobotany and Palynology 119, 125–141.

Woolhouse, A.D., Oung, J.N., Philp, R.P., Weston, R.J., 1992. Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. Organic Geochemistry 18, 23-31.


Sesquiterpenoids
-bisabolane-type
-cedrane-type-
-cuparane-type
-cadinane-type-
Dihydro-ar-curcumene
I.
Isodihydro-ar-curcumene
II.
α-cedrene
III.
Cuparene
IV.
Cadalene
V.
Diterpenoids
-kaurane-type
-phyllocladane-type
-beyerane-type
-totarane-type
ent-16α(H)-Kaurane
VI.
16α(H)-Phyllocladane
VII.
ent-Beyerane
VIII.
Diaromatic totarane
IX.
-labdane-type
-pimarane-type
-abietane-type
8β(H)-Labdane
X.
Pimarane
XI.
COOH
Abietic acid *
XII.
Retene
XIII.
COOH
Dehydroabietic acid
XIV.
-abietane-type
Dehydroabietin
18-norabietatriene
XV.
Dehydroabietin
19-norabietatriene
XVI.
Simonellite
XVII.
1,2,3,4-
tetrahydroretene
XVIII.
2- and 9-methylretenes
XIX.
-abietane-type
Dehydroabietane (*)
XX.
Norabietatetraene
19-norabietatetraene
XXI.
Norabietanes
Fichtelite and 13α(H)-Fichtelite
XXII.
OH
Phenolic abietane
Ferruginol *
XXIII.
HO
Phenolic abietane
Hinokiol *
XXIV.
-abietane-type
Ketophenolic abietane
Hinokione *
XXV.
Ketophenolic abietane
Taxodone *
XXVI.
Phenolic abietane
Sugiol *
XXVII.
Phenolic abietane
6,7-dehydroferruginol
XXVIII.
Phenolic abietane
12-hydroxysimonellite
XXIX.
-abietane-type
-coumarins
Phenolic abietane
18-norferruginol
XXX.
Ketophenolic abietane
3-oxo-12-hydroxysimonellite
XXXI.
R
R = alkyl chain
C12, C14:1, C16:1
Dimethoxyalkylcoumarins
XXXII.
Major chemical structures cited in the text.
* indicates functionalised precursor molecules.
Grey boxes indicate compounds associated with retene in the studied samples.

Chapitre VI

Géochimie organique des séries sédimentaires du Yorkshire et du Proto-Atlantique. Implications paléoenvironnementales à l'échelle Ouest-européenne.

Chapitre VI. Géochimie organique des séries sédimentaires du Yorkshire et du Proto-Atlantique. Implications paléoenvironnementales à l'échelle Ouest-européenne

1 Etude géochimique du puits Parson Drove

26 échantillons ont été prélevés sur le puits Parson Drove et ont fait l'objet d'analyses moléculaires de la matière organique. Cette série sédimentaire est décrite dans le chapitre II.

1.1 Résultats des analyses géochimiques

1.1.1 Rendements et bilan des fractionnements

Le rendement (mg d'extrait organique/g de roche) a été calculé pour chaque échantillon. Les échantillons localisés à la base de l'Oxford Clay, entre 87 et 75 m de profondeur (Callovien moyen), présentent des valeurs largement supérieures à celles des autres échantillons (Fig. VI.1). La valeur maximale est localisée à 81,5 m et dépasse 0,75 mg d'extrait organique/g de roche. Les autres échantillons localisés dans cet intervalle présentent des valeurs comprises entre 0,30 et 0,55 mg/g, excepté pour l'échantillon situé à 78 m qui présente une valeur plus faible de 0,18 mg/g.

Les rendements diminuent ensuite rapidement vers le sommet de l'Oxford Clay inférieur (≈ 65-70 m; Callovien supérieur) jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 0,1 mg/g. Les valeurs restent ensuite constantes et faibles jusqu'au sommet de la série étudiée. Les trois échantillons prélevés dans les formations sédimentaires du Kellaways Sands et du Kellaways Clay (Callovien inférieur) présentent également de faibles valeurs de rendement.

Cette évolution du rendement est très similaire à celle observée au niveau de l'Est du bassin de Paris où les plus fortes valeurs de rendement étaient également observées au

niveau des dépôts du Callovien moyen alors que les dépôts surincombants (Callovien supérieur-Oxfordien moyen) présentaient de faibles valeurs. Au niveau du bassin de Paris, il a été montré que les valeurs de ce rendement étaient positivement corrélées à celles de la teneur en carbone organique. Il est par conséquent probable que cette corrélation existe également pour le puits Parson Drove et que les dépôts datés du Callovien moyen soient plus riches en matière organique que ceux du Callovien inférieur et supérieur ainsi que de l'Oxfordien.

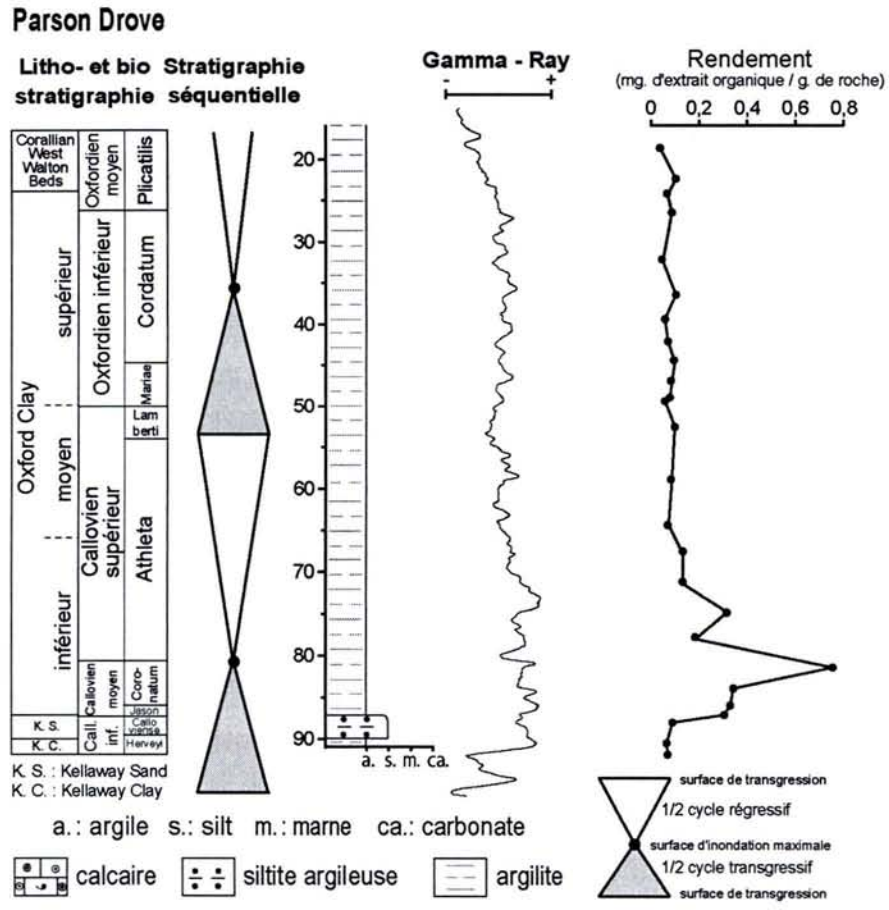


Figure VI.1. Evolution stratigraphique du rendement en extrait organique (mg/g) pour le puits Parson Drove.

La Figure VI.2 présente les proportions pondérales relatives des fractions aliphatiques, aromatiques et polaires. Trois groupes peuvent être distingués suivant la proportion relative de composés polaires. Chacun d'eux correspond à un intervalle bien précis dans la pile sédimentaire étudiée.

Le groupe 1 comprend les échantillons caractérisés par les plus faibles valeurs de la proportion de la fraction polaire (% POL<69 %). Ces échantillons ont tous été prélevés

dans la partie supérieure du puits, c'est-à-dire au sein des formations de l'Oxford Clay moyen et supérieur, du Walton Beds et du Corallian West.

Le groupe 2 comprend les échantillons caractérisés par des valeurs intermédiaires de la proportion de la fraction polaire (69 %<% POL<72 %). Ces trois échantillons proviennent de la partie inférieure du puits (formations du Kellaways Sands et du Kellaways Clay).

Le groupe 3 comprend les échantillons caractérisés par les plus fortes valeurs de la proportion de la fraction polaire (% POL>72 %). Ces six échantillons ont été prélevés dans la formation Oxford Clay inférieur entre 87 et 75 m. Ce sont ces mêmes échantillons qui présentent les plus fortes valeurs de rendement.

Une telle logique concernant les résultats des bilans de masse n'a pas été observée pour les échantillons prélevés dans le bassin de Paris.

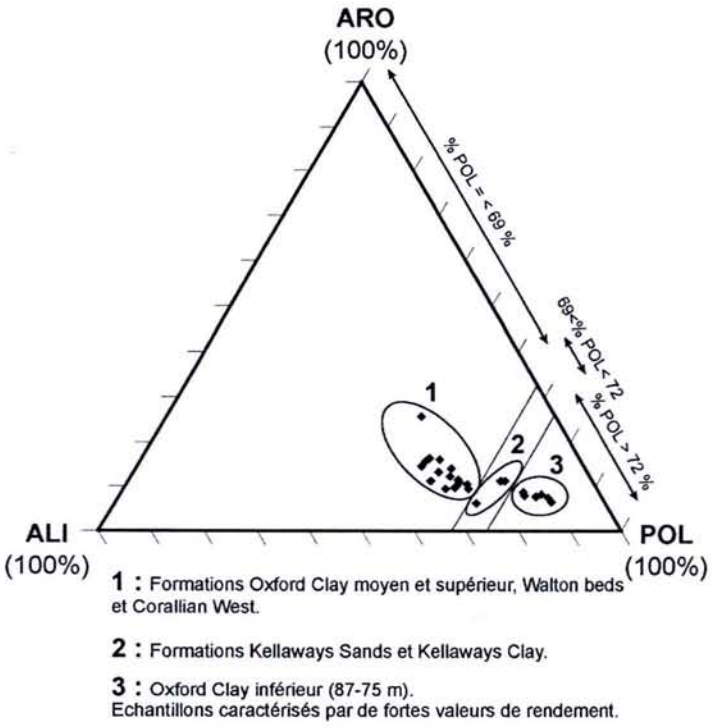


Figure VI.2. Diagramme ternaire représentant les proportions pondérales relatives des fractions aliphatique, aromatique et polaire pour chaque échantillon du puits Parson Drove.

1.1.2 Distribution des n-, iso- et cyclo-alcanes

1.1.2.1 Distribution des *n*-alcanes

Tout comme les échantillons des argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris, la distribution des *n*-alcanes est bimodale. Le premier mode correspond aux *n*-alcanes à chaine courte (entre 13 et 23 atomes de carbone) et le second mode correspond aux *n*-alcanes à chaine longue (entre 24 et 35 atomes de carbone). Le second mode présente quasi-systématiquement une large prédominance des *n*-alcanes possédant un nombre d'atomes de carbone impair sur ceux possédant un nombre d'atomes de carbone pair.

L'indice CPI ("Carbon Preference Index") calculé pour chaque échantillon est presque toujours supérieur à 2 (Fig. VI.3) ce qui confirme que les *n*-alcanes à chaine longue ont essentiellement une origine continentale. Seul un échantillon, localisé à 53 m, ne présente pas d'imparité significative.

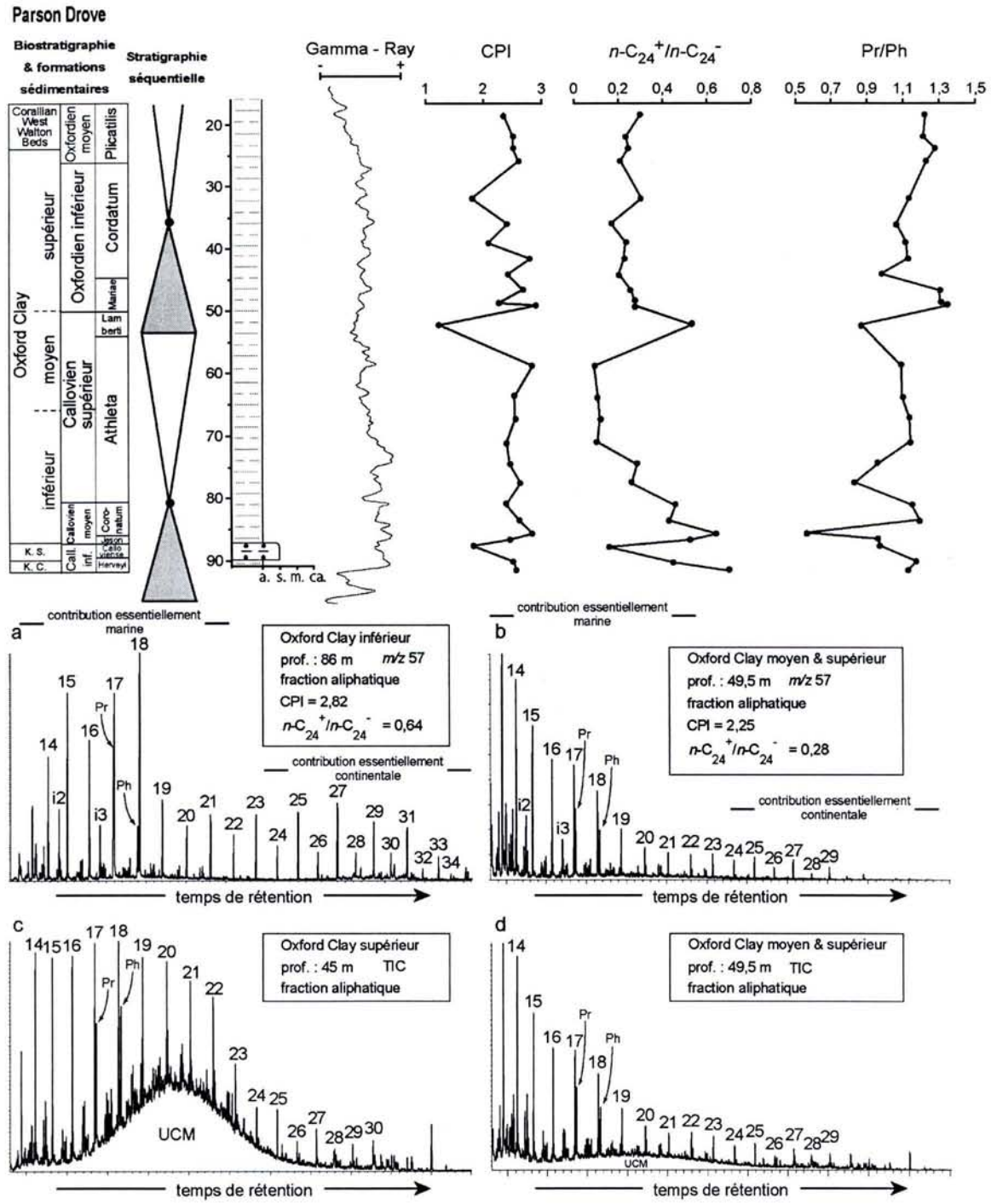


Figure VI.3. Evolution stratigraphique des indices et rapports CPI, $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ et Pr/Ph.
(a) Fragmentogramme *m/z* 57 d'un échantillon (86 m) présentant une contribution continentale relativement forte. (b) Fragmentogramme *m/z* 57 d'un échantillon (49,5 m) présentant une contribution continentale relativement faible. (c) Chromatogramme d'un échantillon (45 m) présentant un UCM important. (d) Chromatogramme d'un échantillon (49,5 m) présentant un UCM négligeable.

Ainsi, le rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ peut être utilisé comme marqueur de la contribution relative de matière organique continentale. L'évolution stratigraphique de ce rapport montre que la contribution continentale est maximale à la base de l'Oxford Clay ($n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ = 0,6; Fig. VI.3a). Elle décroît progressivement jusqu'à atteindre un minimum qui s'étend du sommet de l'Oxford Clay inférieur à l'Oxford Clay moyen. La contribution continentale reste faible jusqu'au sommet de la série étudiée ($n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ compris entre 0,09 et 0,3; Fig. VI.3b). La valeur de l'échantillon prélevé à 53 m n'est pas considérée comme significative du fait d'un CPI très proche de 1. La contribution continentale semble légèrement plus importante à l'Oxfordien qu'au Callovien supérieur.

Les valeurs du CPI des échantillons du puits Parson Drove sont légèrement supérieures à celles acquises au niveau du bassin de Paris (moyenne des CPI des échantillons du puits Parson Drove = 2,42). Les valeurs du rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ sont similaires à celles calculées pour le puits A 901 (moyenne du rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ des échantillons du puits Parson Drove = 0,30).

1.1.2.2 Distribution des *iso-* et *cyclo*-alcanes

Les valeurs du rapport pristane/phytane (Pr/Ph) sont proches de 1 et oscillent entre 0,80 et 1,34 à l'exception de l'échantillon prélevé à 86 mètres présentant une valeur exceptionnellement faible (Pr/Ph = 0,55; Fig. VI.3). De plus, l'évolution stratigraphique de ce rapport montre que les valeurs ont tendance à augmenter de la base de l'Oxford Clay vers le sommet de la série (Fig. VI.3). Les échantillons localisés dans les formations du Kellaways Sand et du Kellaways Clay semblent au contraire présenter une diminution du rapport Pr/Ph jusqu'à la base de l'Oxford Clay.

Le 2,6,10-triméthyldodécane (**i1**), le 2,6,10-triméthyltridécane (**i2**) et le 2,6,10-triméthylpentadécane (**i3**), trois isoprénoïdes acycliques précédemment observés dans le bassin de Paris, sont également présents dans les fractions aliphatiques des échantillons du puits Parson Drove. Ces trois composés ont certainement les mêmes précurseurs que le pristane et le phytane (Volkman & Maxwell, 1986).

Un UCM ("Unresolved Complex Mixture") localisé entre les $n\text{-}C_{17}$ et $n\text{-}C_{25}$ est observé dans la plupart des échantillons avec une intensité très variable. Le spectre de masse des composés majeurs de cet UCM montre la prédominance des fragments *m/z* 55, 69, 83, 97 et 111 et la décroissance exponentielle de l'intensité des fragments en fonction de leur rapport *m/z* (Fig. VI.4). Ce type de fragmentation est typique des composés

constitués d'une chaine carbonée linéaire portant une (des) double(s) liaison(s) et/ou un cycle. Ce spectre de masse est différent de celui de l'UCM observé dans les fractions aliphatiques des échantillons prélevés sur EST 205[7] et dont l'origine est vraisemblablement une contamination par l'huile de la boue de forage. Rien n'indique donc que cet UCM ait pour origine une contamination.

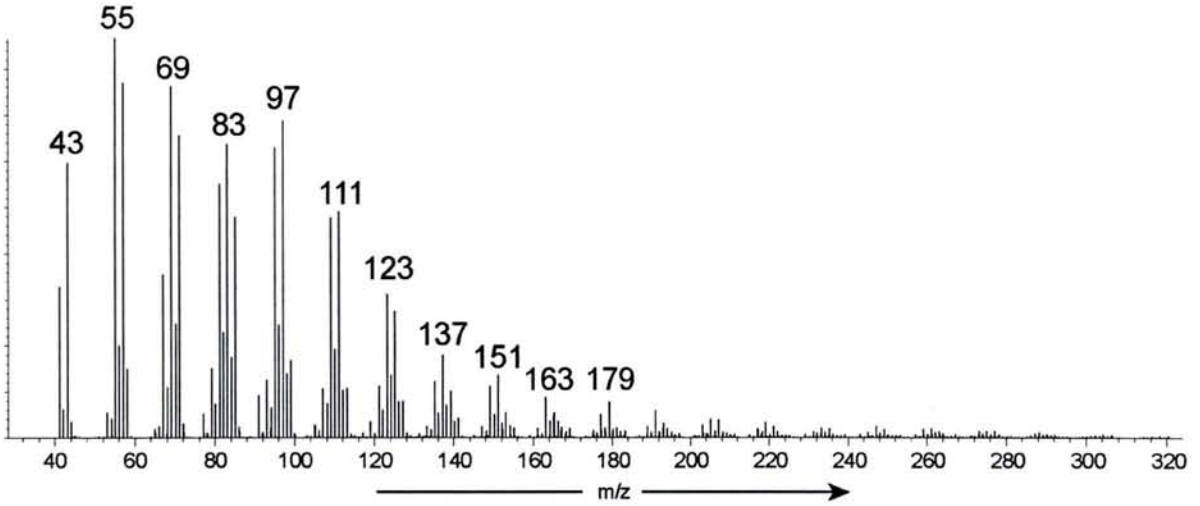


Figure VI.4. Spectre de masse de l'UCM observé au niveau des chromatogrammes des fractions aliphatiques de quelques échantillons du puits Parson Drove.

La faible stabilité des alcènes au cours de la diagenèse permet de penser que l'UCM représente une très grande diversité de composés cycliques. Malheureusement, l'origine exacte de ces composés est imprécise. Cet UCM semble plus important dans la partie médiane du puits, entre 65 et 35 m, excepté pour les échantillons prélevés à 49,5 et 47,5 m pour lesquels l'UCM est de faible intensité. L'échantillon prélevé à 45 m présente l'UCM le plus marqué (Fig. VI.3c,d).

Tous les échantillons de la série présentent deux familles d'*iso*- et de *cyclo*-alcanes qui éluent entre le *n*-C_{13} et le *n*-C_{25} (Fig. VI.5).

– La première famille se présente dans les chromatogrammes sous forme d'amas de pics éluant entre les *n*-alcanes à chaines courtes (surtout entre ceux possédant moins de 19 atomes de carbone) et sont notés A *iso- cyclo-* sur la Figure VI.5. Ces composés, également détectés dans le bassin de Paris, sont difficilement identifiables avec précision.

[7] Cet UCM présentait un spectre de masse dont les fragments majeurs étaient à *m/z* 57, 71, 85, ce qui est typique des iso-alcanes saturés et non cycliques.

– La seconde famille est représentée par des BAQCs ("Branched Alkanes with Quaternary Carbons" – alcanes possédant un ou deux atomes de carbone quaternaire). Leur abondance relative varie suivant les échantillons mais ils sont toujours présents. Ils éluent essentiellement entre le *n*-C_{18} et le *n*-C_{25} (Fig. VI.5). La proportion et la distribution des BAQCs du puits Parson Drove diffèrent notablement de celles observées au niveau de quelques échantillons de la plate-forme carbonatée oxfordienne car :

– Les *n*-alcanes restent largement majoritaires par rapport aux BAQCs dans les échantillons de Parson Drove alors qu'au niveau de la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris, ils étaient à l'inverse beaucoup moins abondants ;

– Les monométhylalcanes sont beaucoup moins abondants que dans les échantillons de la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris. Les 3-monométhylalcanes pairs à chaine courte étaient des composés majeurs dans la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris ;

– Les BAQCs sont moins diversifiés dans le puits de Parson Drove que dans la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris. Cependant, certains d'entre eux (ceux portant les numéros 2, 10, 12, 16-19, Fig. VI.5, Tableau VI.1) n'ont pas été répertoriés dans la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris.

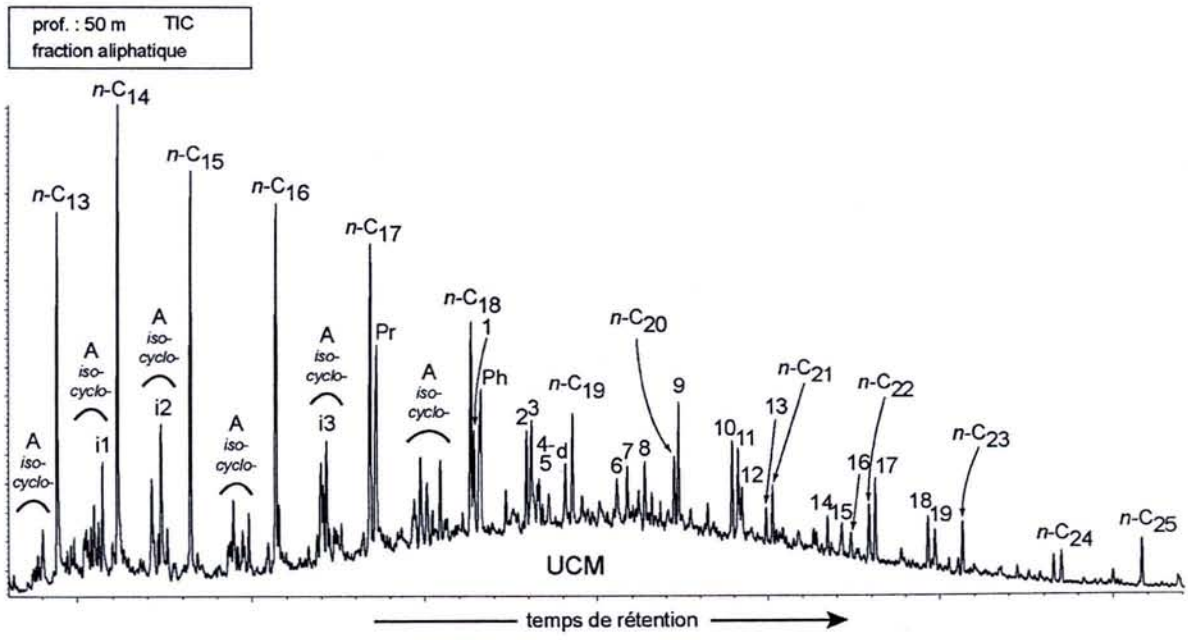


Figure VI.5. Chromatogramme partiel présentant la distribution des *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes à chaine courte typique des échantillons de Parson Drove (les identifications sont indiquées par le Tableau VI.1).

Tableau VI.1. Identification des *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes à chaine courte présents dans les fractions aliphatiques des échantillons du puits Parson Drove et représentés sur la Figure VI.5.

nom du pic	nom du composé	nom du pic	nom du composé
1	5,5-diethylpentadecane	11	C_{20}-cycloalcanes
2	3,3-diethylpentadecane	12	2,2-diméthylicosane
3	C_{18}-cycloalcanes	13	6,6-diethyloctadecane
4	3-ethylheptadecane	14	3-ethyl-3-methylnonadecane
5	2,2-dimethyloctadecane	15	3-methylhenicosane
6	5-butyl-5-ethylpentadecane	16	3,3,13,13-tétraéthylpentadécane
7	3-ethyl-3-methylheptadecane	17	5,5-diéthylnonadécane
8	3-methylnonadecane	18	3,3-diéthylnonadécane
9	5,5-diéthylheptadécane	19	2,2-diméthyldocosane
10	3,3-diethylheptadecane		

1.1.3 Distribution des sesqui-, di- et des sesterterpénoïdes

Les fractions aliphatiques ne contiennent que très peu ou pas de sesquiterpanes et de diterpanes à l'exception du drimane qui est toujours présent en faible quantité. Lorsqu'ils sont présents, les diterpanes sont juste au-dessus de la limite de détection et leurs spectres de masse, bien que le rapport signal/bruit soit très faible, laissent apparaître des ions moléculaires M^+ 262 et 274 ce qui suggère la présence de norditerpanes tri- et tétracycliques. Comme pour les puits du bassin de Paris, le rapport rétène/cadalène a été calculé pour chaque échantillon (Fig. VI.6). D'une manière générale, ce rapport est toujours inférieur à 1. La gamme de variation de ce rapport est donc plus réduite qu'au niveau des puits du bassin de Paris. Les deux isomères des déhydroabiétines, la simonellite, le tétrahydrorétène, les méthylrétènes ne sont détectés qu'en faible proportion dans les fractions aromatiques. Des diterpénoïdes fonctionnalisés sont également présents en faible proportion dans les fractions polaires. L'acide déhydroabiétique méthyl ester est détecté dans tous les échantillons. Par ailleurs, contrairement aux analyses des échantillons du bassin de Paris, les fractions polaires contiennent également des proportions variables de ferruginol (abiétane phénolique) et de sugiol (abiétane cétono-phénolique). Ces deux bioditerpénoïdes sont synthétisés par les conifères à l'exception des *Pinaceae* et des *Taxaceae* (Otto & Wilde, 2001). L'un de leur produit diagénétique, le 12-hydroxysimonellite, est également détecté dans les fractions polaires (Fig. VI.6). L'évolution stratigraphique du rapport acide déhydroabiétique/ferruginol montre que si l'acide déhydroabiétique est toujours prédominant, le ferruginol est lui-aussi toujours présent en proportion significative à l'exception de l'échantillon prélevé à 59 mètres où seul l'acide déhydroabiétique est détecté (Fig. VI.6). L'abondance du sugiol et de 12-hydroxysimonellite semblent suivre celles du ferruginol. Les autres abiétanes cétono-phénoliques biosynthétiques ou diagénétiques (hinokiol, pisifériol, norferruginol, *etc.*) ne

sont jamais détectés tout comme d'autres classes de sesqui- et de diterpénoïdes tel que celles des cuparanes, des cédranes, des longifolanes et des totaranes.

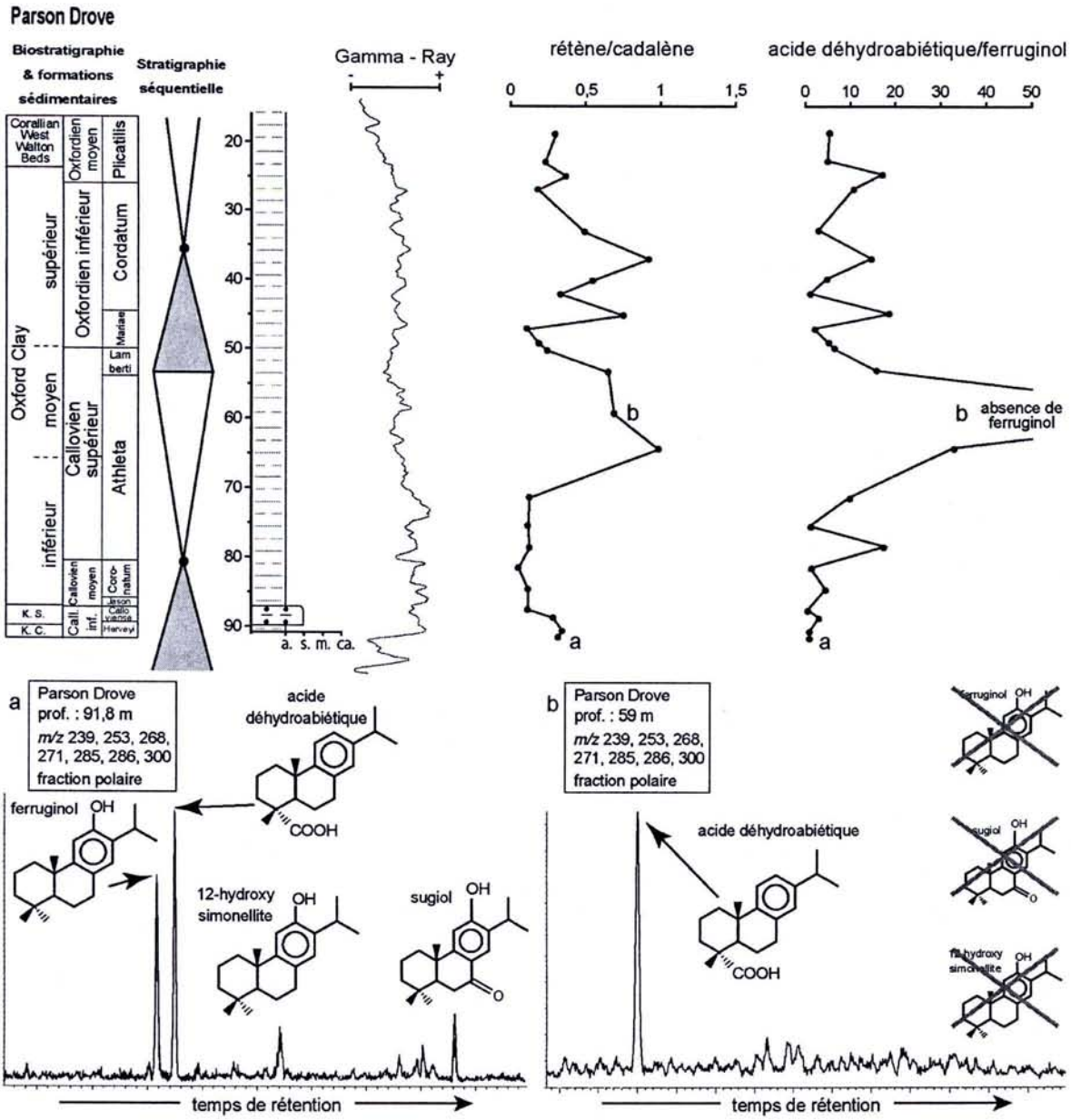


Figure VI.6. Evolution stratigraphique des rapports rétène/cadalène et acide déhydroabiétique/ferruginol du puits Parson Drove. (a) Fragmentogramme partiel *m/z* 239, 271, 286, 285, 300 de la fraction polaire de l'échantillon prélevé à 91,8 m. (b) Fragmentogramme partiel *m/z* 239, 271, 286, 285, 300 de la fraction polaire de l'échantillon prélevé à 59 m.

Les sesterterpénoïdes sont représentés par des cheilanthanes possédant entre 20 (M^+ 276) et 24 (M^+ 332) atomes de carbone (Fig. VI.7). Ils sont toujours présents mais leur proportion relative par rapport aux hopanes et aux hopènes augmente entre 68 et 64 m puis reste assez forte avant de décroitre dès 45 m. Malheureusement, les organismes sources de ces biomarqueurs restent encore mal connus.

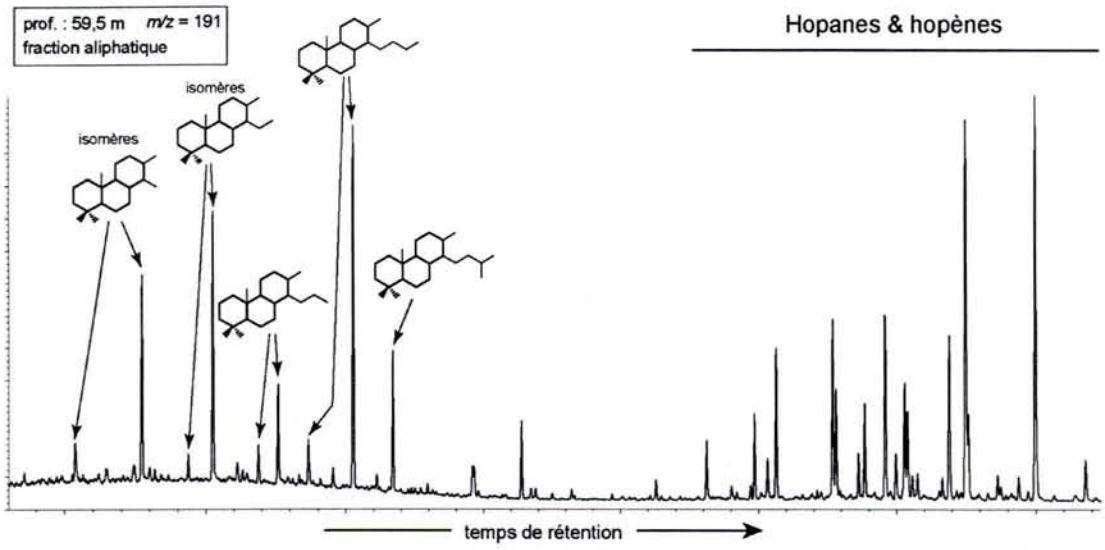


Figure VI.7. Fragmentogramme partiel *m/z* 191 présentant la distribution des cheilanthanes dans la fraction aliphatique d'un échantillon du puits Parson Drove dans laquelle ils sont particulièrement abondants. Leur abondance relative est indiquée par rapport à celle des hopanes et des hopènes.

1.1.4 Distribution des hopanoïdes et autres triterpénoïdes pentacycliques

D'une manière générale, les chromatogrammes des fractions aliphatiques montrent la présence de hopènes. Leurs distributions et leurs proportions relatives par rapport aux hopanes sont variables d'un échantillon à l'autre. Par exemple, le 30-nornéohop-13-ène est plus abondant que les autres hopènes à la base et au sommet de la série étudiée alors qu'il n'est plus largement prédominant dans la partie médiane datée du Callovien supérieur (Fig. VI.8).

Par ailleurs, les hopanes en configuration biologique (ββ hopanes; en noir sur la Figure VI.8) sont toujours largement prédominants sur les hopanes en configuration biologique (αβ hopanes; en blanc sur la Figure VI.8).

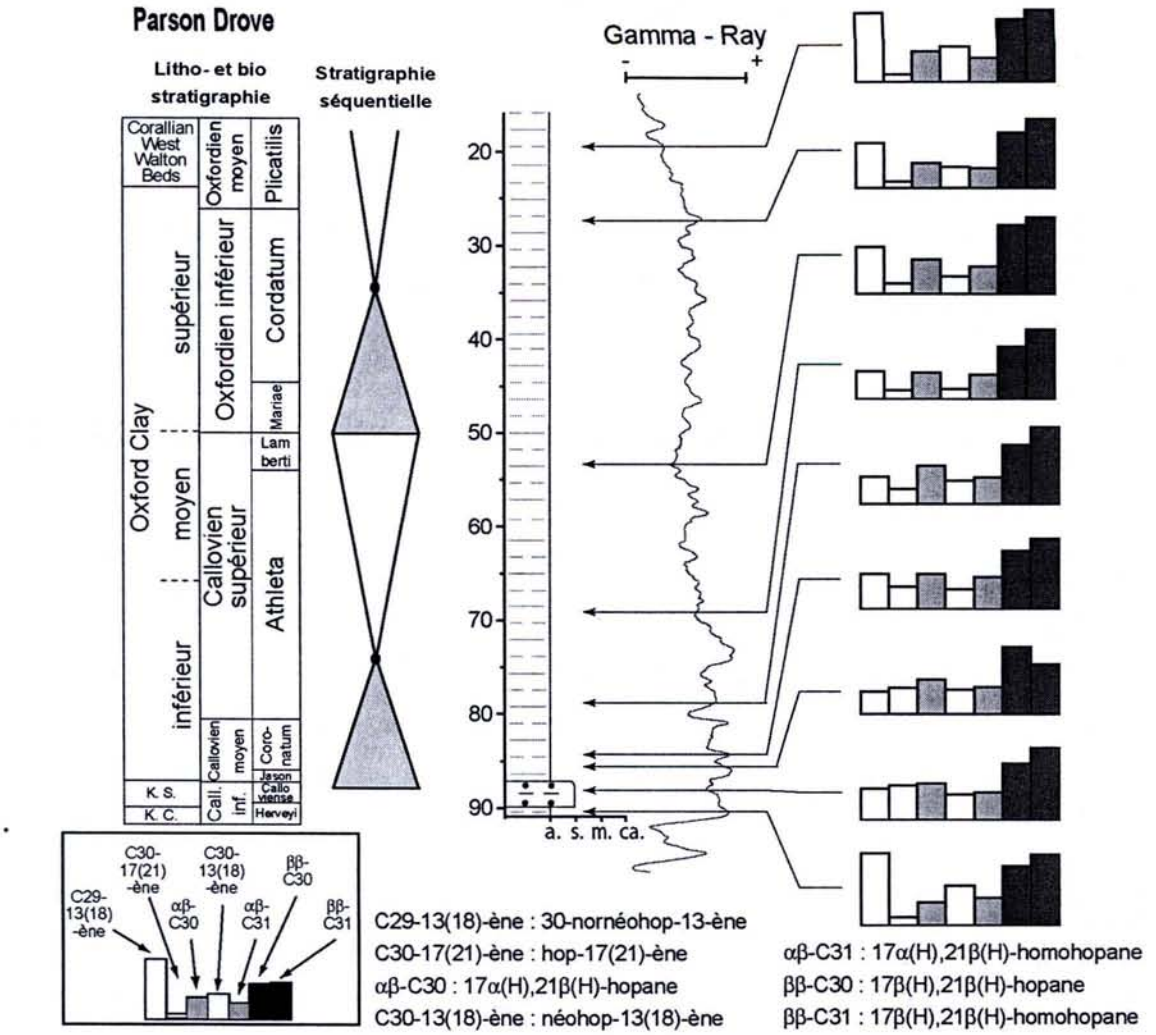


Figure VI.8. Evolution stratigraphique de la distribution de quelques hopènes ainsi que des C_{30}- et C_{31}-hopanes en configurations biologique et géologique.

Dans la partie inférieure du puits, la distribution des hopanes varie beaucoup :

– Les deux échantillons localisés dans la formation du Kellaways Clay (91,8 et 90 m) présentent des distributions très similaires à celles observées dans les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris. Elle est notamment caractérisée par l'abondance des hopènes, la large prédominance des hopanes en configuration biologique (ββ hopanes) sur les hopanes en configuration géologique (αβ hopanes) et l'absence de C_{35}-hopanes (Fig. VI.9).

– L'échantillon prélevé dans la formation du Kellaways Sand présente cette même distribution à l'exception de l'apparition du ββ C_{35}-hopane qui était jusqu'alors indétectable.

– La base de la formation Oxford Clay (87 m) est marquée par un changement drastique dans la distribution des hopanes. Le pic prédominant présente un ion moléculaire M^+ 382, ce qui correspond à un C_{28}-hopène ($C_{28}H_{46}$). Son spectre de masse est assez similaire à celui du 29,30-bisnornéohop-13(18)-ène publié par Otto & Simoneit (2001). Deux autres

pics moins intenses présentent également un spectre de masse assez similaire et sont également identifiés comme des C_{28}-hopènes. Ces deux derniers pics sont séparés par un autre pic dont l'ion moléculaire est M^+ 384, ce qui correspond à un C_{28}-hopane ($C_{28}H_{48}$; Fig. VI.9). L'abondance de C_{28}-hopanoïdes peut paraître surprenante car ces composés sont rares dans la nature. Cette même distribution se caractérise également par l'apparition d'un composé qui élue juste après l'αβ C_{31}-hopane. Son spectre de masse est similaire à celui d'un C_{30}-hopane mais ne présente pas de fragment *m/z* 369, ce qui signifie qu'il s'agit d'un C_{30}-triterpane pentacyclique dont le cycle E porte 6 atomes de carbone. Cette caractéristique structurale et son temps de rétention légèrement supérieur à celui de l'αβ C_{31}-hopane suggèrent qu'il s'agit du gammacérane (G). Un autre pic éluant juste avant l'αβ C_{31}-hopane (noté "**C30 ?**" sur la Figure VI.9) apparaît également dans cet échantillon. Il présente un fragment caractéristique *m/z* 191, un ion moléculaire à M^+ 410, ce qui correspondrait à un C_{30}-hopène. Cependant, le spectre de masse ne correspond à aucun C_{30}-hopène connu et reste pour l'instant non identifié. Tout comme l'échantillon du Kellaways Sand, les ββ C_{34}- et C_{35}-hopanes sont au-dessus du seuil de détection.

– Un mètre plus haut (86 m), les C_{28}-hopènes ont disparu. Le C_{28}-hopane est en revanche toujours présent. A l'inverse, ce sont les C_{29}-hopanes et hopènes qui sont particulièrement abondants dans cet échantillon. Un C_{29}-hopène qui n'a pu être précisément identifié et qui était jusqu'alors absent apparaît. De plus, le ββ C_{29}-hopane est dans cet extrait un composé majeur alors qu'il n'était auparavant présent qu'en faible proportion. Le gammacérane et l'hypothétique C_{30}-hopène sont un peu plus abondant dans cet échantillon. Les ββ C_{34}- et C_{35}-hopanes sont toujours au-dessus du seuil de détection (Fig. VI.9).

– Entre 84 m et 78 m, la distribution des hopanes et des hopènes redevient plus "conventionnelle" et présente des hopanoïdes plus classiques. Cette distribution varie peu au sein de cet intervalle. Le C_{29}-hopène indéterminé est absent dans cet échantillon. Le gammacérane et l'hypothétique C_{30}-hopène sont toujours présents même si leurs abondances relatives ont légèrement diminuées. Les ββ C_{34}- et C_{35}-hopanes sont toujours au-dessus du seuil de détection (Fig. VI.9).

– La distribution des hopanes et des hopènes reste assez peu variable au-dessus de 75 m, à l'exception des variations de la proportion relative des hopènes déjà évoquées (Fig. VI.8). Cette distribution est représentée par le fragmentogramme *m/z* 191 de l'échantillon prélevé à 68 m (Fig. VI.9). Elle se distingue essentiellement de celle des échantillons sous-jacents par la disparition du gammacérane, du possible C_{30}-hopène et des C_{35}-hopanes.

Dans les fractions aromatiques, ils sont présents sous forme de benzohopanes aromatisés en position C(16) et C(20). La distribution des benzohopanes est assez similaire à celle observée dans les puits de l'Est du bassin de Paris mais ils sont en faible proportion relative par rapport aux autres composés aromatiques.

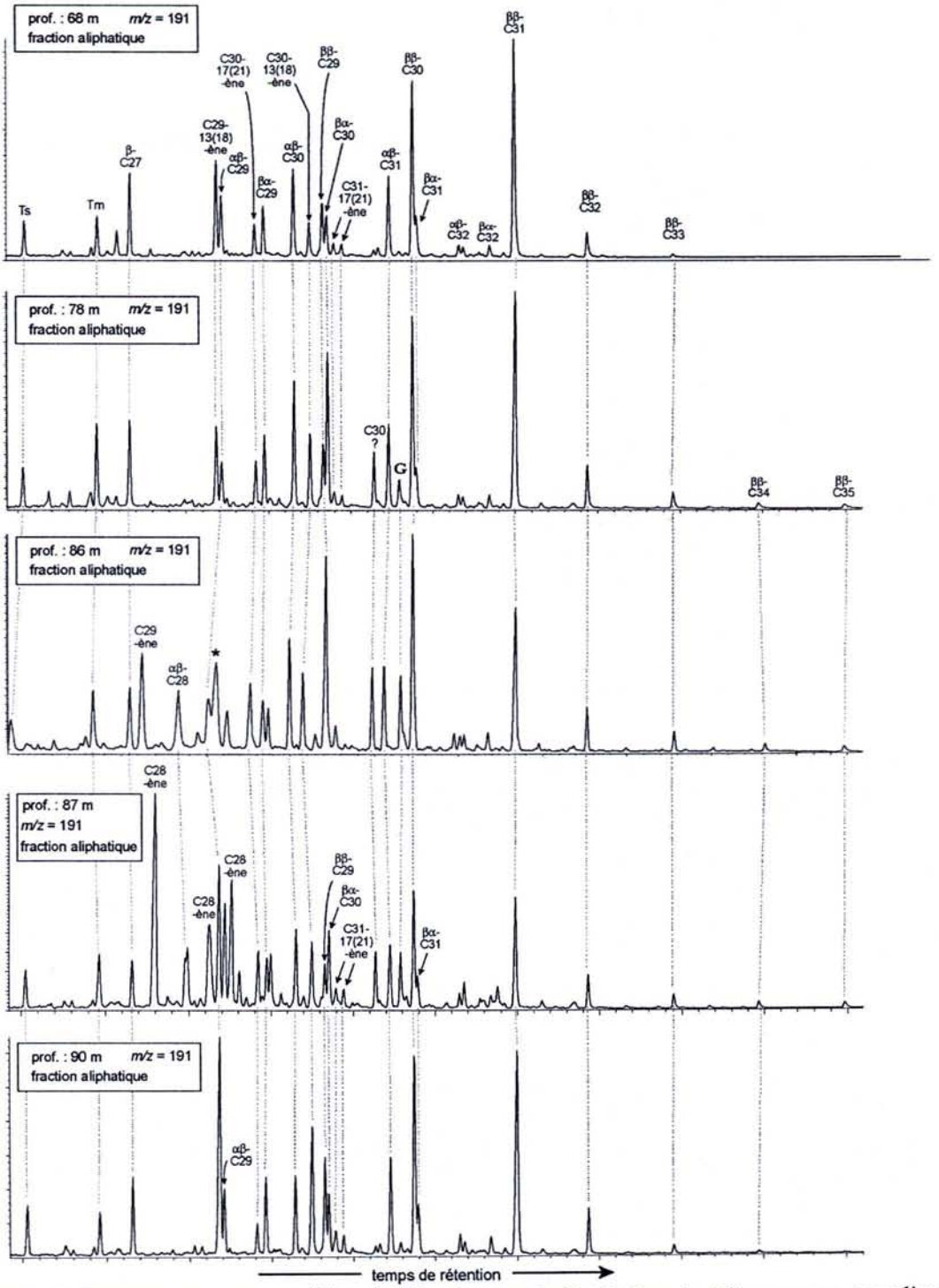


Figure VI.9. Fragmentogrammes partiels *m/z* 191 présentant la distribution des triterpanes pentacycliques de quelques échantillons prélevés à la base du puits Parson Drove. Les identifications sont indiquées par le Tableau VI.2.

nom du pic	nom du composé
Ts	18α(H)-22,29,30-trisnornéohopane
Tm	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane
β-C27	17β(H)-22,29,30-trisnorhopane
C28-ène	C_{28}-hopène non déterminé
C29-ène	C_{29}-hopène non déterminé
αβ-C28	17α(H)-21β(H)-bisnorhopane
C29-13(18)-ène	30-nornéohop-13(18)-ène
αβ-C29	17α(H)-21β(H)-30-norhopane
C30-17(21)-ène	hop-17(21)-ène
βα-C29	17β(H)-21α(H)-30-normorétane
αβ-C30	17α(H)-21β(H)-hopane
C30-13(18)-ène	néohop-13(18)-ène
ββ-C29	17β(H)-21β(H)-30-norhopane
βα-C30	17β(H)-21α(H)-moretane
C31-17(21)-ène	homohop-17(21)-ène
αβ-C31	17α(H)-21β(H)-homohopane
G	gammacérane
ββ-C30	17β(H)-21β(H)-hopane
βα-C31	17β(H)-21α(H)-homomorétane
αβ-C32	17α(H)-21β(H)-bishomohopane
βα-C32	17β(H)-21α(H)-bishomomorétane
ββ-C31	17β(H)-21β(H)-homohopane
ββ-C32	17β(H)-21β(H)-bishomohopane
ββ-C33	17β(H)-21β(H)-trishomohopane
ββ-C34	17β(H)-21β(H)-tétrakishomohopane
ββ-C35	17β(H)-21β(H)-pentakishomohopane

Tableau VI.2. Identification des triterpénoïdes pentacycliques détectés dans les échantillons du puits Parson Drove et représentés sur la Figure VI.9.

1.1.5 Distribution des stéroïdes

Des stéroïdes sont présents dans les fractions aliphatiques et aromatiques.

Dans les fractions aliphatiques, les diastérènes sont, comme dans les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris, prédominants sur les stéranes. La plupart des stéranes sont des stéranes réguliers possèdant entre 27 et 29 atomes de carbone. Les norstéranes comprennant moins de 26 atomes de carbone ainsi que les C_{30}-stéranes sont peu abondants. La proportion relative des stéranes par rapport à celle des diastérènes est significativement plus forte à la base de l'Oxford Clay que vers le sommet de la série (Fig. VI.10).

Les stéroïdes aromatiques sont largement dominés par les stéroïdes monoaromatiques aromatisés au niveau du cycle C (*m/z* 253). Les 4-méthylstéroïdes monoaromatiques aromatisés au niveau du cycle C (*m/z* 267) sont présents en plus faible abondance. Les 4-méthylmonoaromatiques aromatisés au niveau du cycle A (*m/z* 211) ne sont présents qu'à la base de l'Oxford Clay, entre 87 et 68 mètres. Les stéroïdes triaromatiques méthylés ou non (*m/z* 231, 245) ne sont pas détectés en proportion significative.

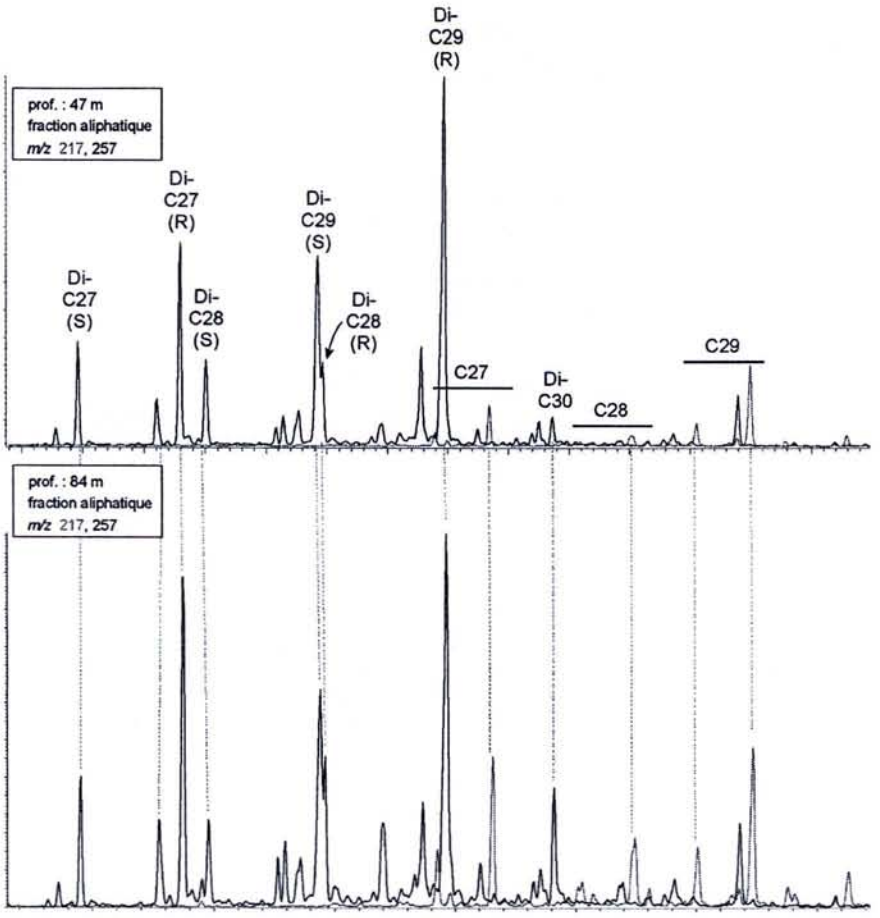


Figure VI.10. Fragmentogrammes *m/z* 217, 257 présentant la distribution des stéranes (notés C#) et des diastérènes (notés Di-C#) pour deux échantillons du puits Parson Drove. # indique le nombre d'atomes de carbone du composé. L'échantillon prélevé à la base de l'Oxford Clay (84 m) est caractérisé par une proportion relative des stéranes par rapport aux diastérènes plus importante que celle de l'échantillon prélevé dans la partie médiane (47 m).

1.1.6 Distribution des caroténoïdes et de leurs produits diagénétiques

La Fig. VI.11 représente les fragmentogrammes *m/z* 133 et 134 des fractions aromatiques de quelques échantillons de la base du puits Parson Drove. Ces fragments sont utilisés pour la détection des produits diagénétiques de l'isoréniératène, un caroténoïde spécifique des *Chlorobiaceae* (bactéries chlorophylliennes sulfato-réductrices qui vivent dans les zones photiques appauvries en oxygène; Koopmans et al., 1996). Dans les formations sédimentaires du Kellaways Clay et du Kellaways Sands, ces biomarqueurs sont sous le seuil de détection et seuls les C_{17}- à C_{19}-alkylbenzènes apparaissent sur les fragmentogrammes. A la base de l'Oxford Clay, des triméthylalkylbenzènes possédant 13 à 21 atomes de carbone et dont la distribution ressemble beaucoup à celle observée dans certains échantillons du Callovien moyen dans le bassin de Paris[8] sont présents.

[8] Voir chapitre IV

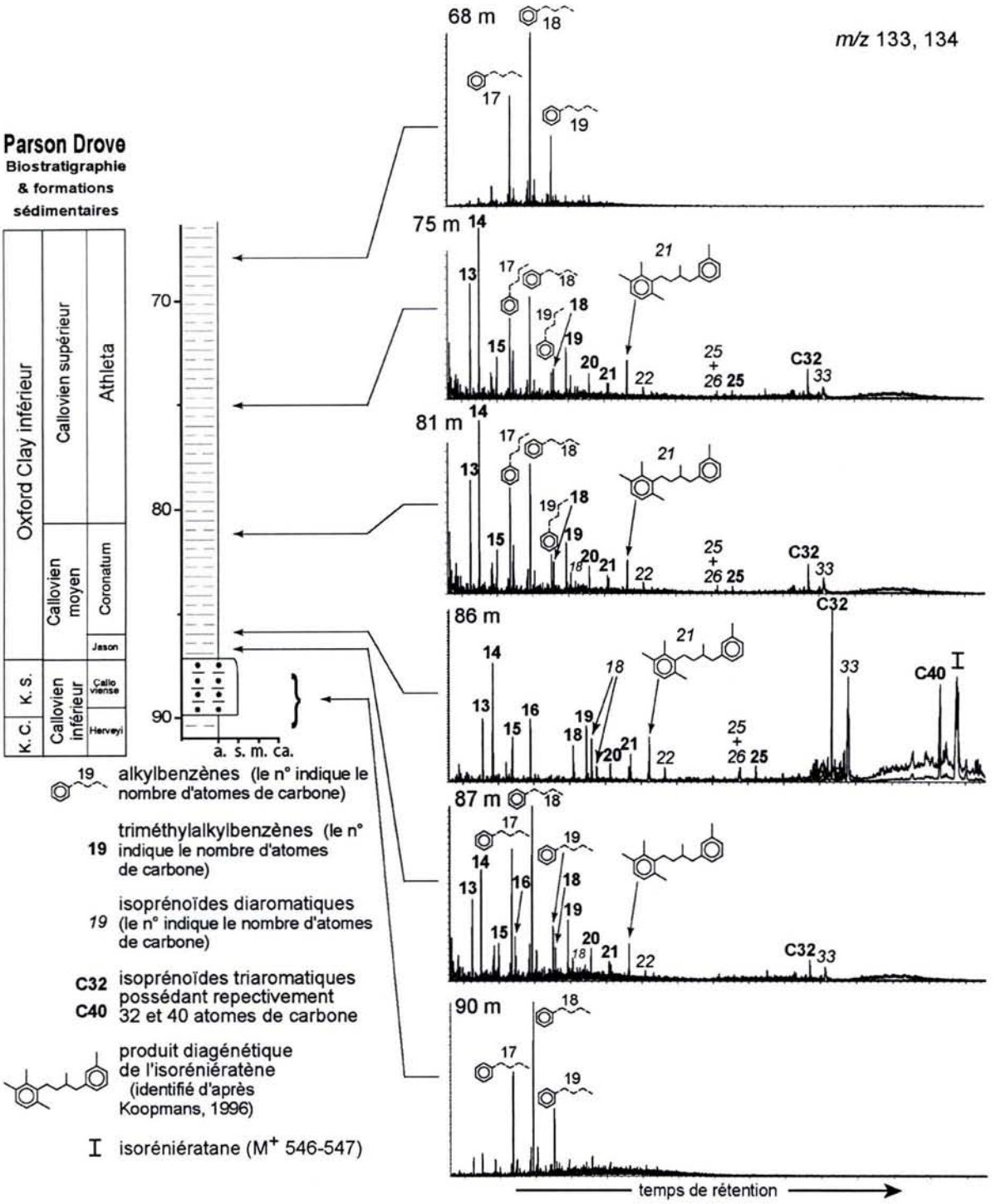


Figure VI.11. Fragmentogrammes *m/z* 133, 134 présentant la distribution des produits diagénétiques de l'isoréniératène pour quelques échantillons localisés à la base de la série sédimentaire étudiée. Attention, seules les formations sédimentaires du Kellaways Clay, Kellaways Sands et de l'Oxford Clay inférieur sont représentées sur cette figure.

De plus, le produit diagénétique identifié sur la base d'un spectre de masse publié par Koopmans et al. (1996) et qui avait également été détecté dans le Callovien moyen du bassin de Paris est également présent. L'échantillon prélevé à 86 m se caractérise par de très fortes concentrations en triméthylalkylbenzènes qui comptent parmi les composés

majeurs de la fraction aromatique de cet échantillon et qui sont largement plus abondants que les C_{17}- à C_{19}-alkylbenzènes. D'autres composés présentant des fragments caractéristiques *m/z* 133-134 ont été identifiés par interprétation spectrométrique de leurs spectres de masse. Il s'agit notamment de composés diaromatiques possédant 18 (M^+ 238; 2 composés), 21 (M^+ 280, il s'agit du composé identifié d'après Koopmans et al., 1996), 22 (M^+ 294), 25 (M^+ 336), 26 (M^+ 350), 33 (M^+ 448) atomes de carbone et deux composés triaromatiques possédant 32 (M^+ 426) et 40 (M^+ 538) atomes de carbone. Tout comme les triméthylalkylbenzènes, ces composés sont des produits diagénétiques de l'isoréniératène (Pancost et al., 1998; Pedentchouk et al., 2004). Le spectre de masse du pic **I** localisé vers la fin du chromatogramme présente un ion moléculaire à M^+ 546-547 et est donc identifié comme l'isoréniératane ($C_{40}H_{66}$).

L'abondance relative de ces biomarqueurs de *Chlorobiaceae* diminue progressivement vers le sommet du puits et ceux-ci restent détectables jusqu'à 75 m. Les triméthylalkylbenzènes sont encore détectés à 71 m et sont sous le seuil de détection à partir de 68 m.

1.1.7 Autres biomarqueurs

Les fractions aliphatiques ne contiennent pas d'autres biomarqueurs que ceux décrits précédemment.

Toutes les fractions aromatiques présentent des chromatogrammes similaires (Fig. VI.12), à l'exception de celui de l'échantillon prélevé à 86 m pour lequel les pics des produits diagénétiques de l'isoréniératène sont beaucoup plus intenses. Outre la présence de certaines familles moléculaires déjà citées (benzohopanes, stéroïdes aromatiques), les chromatogrammes des fractions aromatiques mettent en évidence l'abondance des dérivés du benzène (alkylbenzènes méthylés ou non) et de nombreux composés dont les spectres de masse n'ont à priori pas été publiés et pour lesquels il n'a pas été possible proposer une identification. La plupart d'entres-eux sont des composés majeurs. Les composés soufrés sont relativement abondants dans les fractions aromatiques et sont surtout représentés par le dibenzothiophène et ses dérivés méthylés (Fig. VI.12). Cette composition en hydrocarbures aromatiques est très différente de celle décrite dans le bassin de Paris et peut difficilement faire l'objet d'une interprétation en terme de conditions paléoenvironnementales ou diagénétiques.

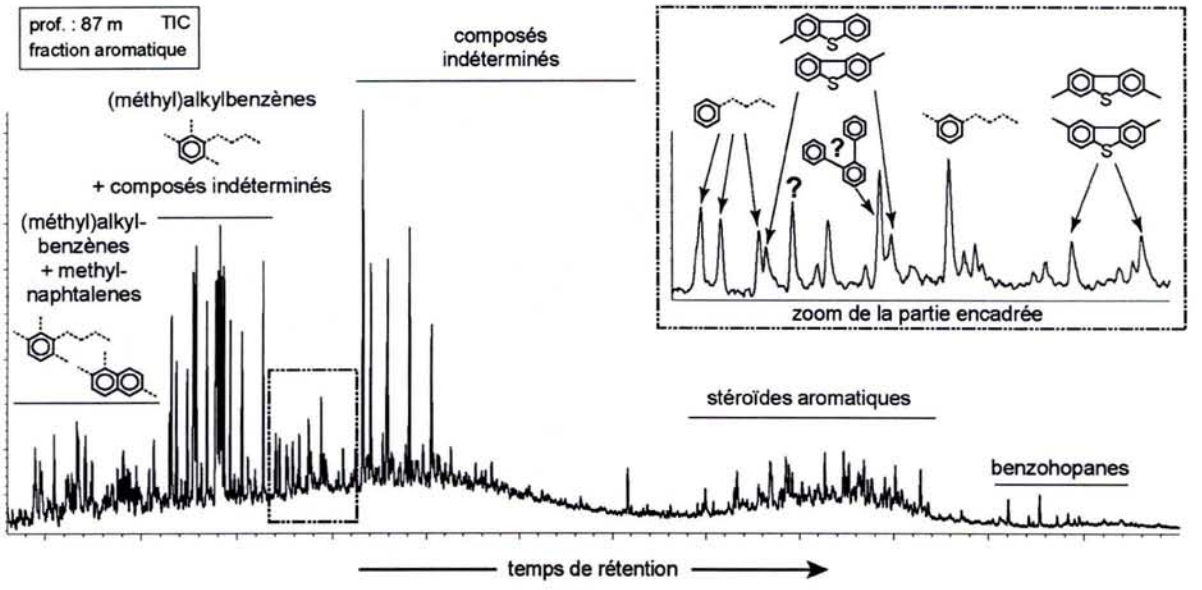


Figure VI.12. Chromatogramme de la fraction aromatique de l'échantillon prélevé à 87 m sur le puits Parson Drove. Toutes les fractions aromatiques des échantillons de ce puits présentent des chromatogrammes très semblables à celui-ci.

1.2 Interprétations en termes de conditions paléoenvironnementales et diagénétiques

1.2.1 Thermicité, qualité de la préservation et évolution diagénétique

Les valeurs des CPI supérieures à 2 pour la plupart des échantillons (Fig. VI.3), la nette prépondérance des hopanes en configuration biologique (ββ hopanes) sur les hopanes en configuration géologique (αβ hopanes), l'absence d'épimères 22S des αβ hopanes et l'abondance des hopènes (Figs. VI.8, 9) indiquent que la matière organique des formations sédimentaires étudiées est thermiquement immature (Peters & Moldowan, 1993). L'enfouissement de cette pile sédimentaire a donc été modéré. La présence de benzohopanes et l'absence de 8,14-sécohopanoïdes monoaromatiques confirment également la faible maturité de la matière organique (Schaeffer et al., 1998).

Cette même distribution des hopanes suggère également que la matière organique n'a pas été oxydée après son dépôt puisque l'oxydation a un effet similaire à la thermicité sur la distribution des hopanes (Faure et al., 1999; Elie et al., 2000). Tout comme pour les argilites de l'Est du bassin de Paris, cette absence d'oxydation est certainement due à la préservation physique de la matière organique par les minéraux argileux dès la fin du dépôt.

Les diastérènes ont pour origine les réarrangements de stéroïdes au cours de la diagenèse précoce à la surface des minéraux argileux (Sieskind et al., 1979). Le fait que le rapport stéranes/diastérènes soit plus important à la base de l'Oxford Clay que dans sa partie médiane ou supérieure peut être expliqué par la plus forte teneur en matière organique dans l'Oxford Clay inférieur. En effet, une teneur élevée en matière organique a tendance à réduire la proportion de stéroïdes qui se réarrangent au cours de la diagenèse (van Kaam-Peters et al., 1998).

1.2.2 Sources de la matière organique

La matière organique sédimentaire a pour origine le mélange d'une contribution marine et d'une contribution continentale. La contribution marine est représentée par l'abondance des *n*-alcanes à chaine courte (n-C_{24}^-), des hopanoïdes qui proviennent des bactéries qui vivent dans le sédiment, des C_{27}-stéroïdes, des méthylstéroïdes et des marqueurs de *Chlorobiaceae*.

La contribution continentale est représentée par les *n*-alcanes à chaine longue (n-C_{24}^+), les sesqui- et les diterpénoïdes ainsi que par l'abondance des C_{29}-stéroïdes.
Malheureusement, de nombreuses familles de composés présentes dans les extraits organiques ont une origine qui reste indéterminée. Les BAQCs peuvent difficilement être reliés à une contribution cyanobactérienne comme ce fut le cas pour ceux observés dans la plate-forme oxfordienne du bassin de Paris. En effet, l'absence, ou la faible abondance, des monométhylalcanes laisse supposer que les cyanobactéries ne sont les organismes sources de ces BAQCs. Les composés constituant l'UCM, les cheilanthanes et la plupart des composés aromatiques ont des origines qui restent encore inconnues.

L'absence d'information fournie par ces composés et ceux qui n'ont pas pu être identifiés illustre bien les limites actuelles de l'approche moléculaire. Ces composés sont certainement spécifiques à certains organismes et sont donc susceptibles de porter des informations pertinentes qui restent pour l'instant inaccessibles.

1.2.3 Mise en évidence d'un événement anoxique important

Les triméthylalkylbenzènes dérivent de la dégradation de caroténoïdes de la classe de l'isoréniératane qui sont spécifiques des *Chlorobiaceae* (Summons & Powell, 1987). Ces micro-organismes sont des bactéries sulfato-réductrices qui se développent

uniquement dans les eaux de surface anoxiques. La distribution des triméthylalkylbenzènes est identique à celle observée dans les séries calloviennes du bassin de Paris et à celle reportée par Schwark & Püttmann (1990). Ces auteurs ont confirmé que les *Chlorobiaceae* étaient effectivement à l'origine de ces biomarqueurs par des mesures d'isotopie moléculaire ($\delta^{13}C$). Ainsi, leur présence dans l'Oxford Clay inférieur (87-71 m) suggère fortement que la zone photique était anoxique au moment de leur dépôt, c'est-à-dire au Callovien moyen et au début du Callovien supérieur. Les triméthylalkylbenzènes sont particulièrement abondants à la base de l'Oxford Clay inférieur (86 m) où ils sont accompagnés par de nombreux autres biomarqueurs dont l'isoréniératane (Fig. VI.11). La présence de ce composé est un argument supplémentaire prouvant que les *Chlorobiaceae* sont bien à l'origine de ces composés. De plus, les composés notés **C32**, *33* et **C40** sur la Fig. VI.11 correspondent très certainement aux composés notés **A**, **B** et **C** par Pancost et al. (1998). Les identifications de ces composés effectuées au cours de ce travail sont tout à fait cohérentes avec celles de Pancost et al. (1998), malgré les imprécisions respectives de ces identifications[9]. Pancost et al. (1998) ont également confirmé, par des mesures isotopiques que les *Chlorobiaceae* étaient bien à l'origine de ces composés. De plus, la distribution des produits diagénétiques de l'isoréniératène de cet échantillon est en tout point similaire de celle décrite par Kenig et al. (2004) qui ont étudiés une autre série sédimentaire d'âge callovien moyen également déposée dans le Yorkshire. La très forte abondance de ces composés à 86 m pourrait indiquer que l'anoxie était particulièrement sévère à la transition zone à Jason / zone à Coronatum (Callovien moyen).

Cet épisode d'anoxie est également confirmé par la distribution des hopanes. En effet, cet intervalle correspond également à l'intervalle où les C_{35}-hopanes sont systématiquement détectés en proportion significative. La préservation des C_{35}-hopanes indique que la conversion des bactériohopanepolyols en hopanes de plus faible poids moléculaire est inhibée. Cette inhibition se produit lorsque le sédiment est anoxique et que le milieu interstitiel est réducteur (Peters & Moldowan, 1993; Sinninghe Damsté et al., 1995a). L'anoxie du sédiment couplée à l'anoxie des eaux de surface indique que toute la colonne d'eau était alors anoxique. Par ailleurs, la base de l'Oxford Clay inférieur se

[9] Identification des composés notés **C32**, *33* et **C40** au cours de ce travail : **C32** = C_{32}-triarylisoprénoïde dont au moins un cycle aromatique porte 3 groupes méthyl; *33* = C_{33}-diarylisoprénoïde dont au moins un cycle aromatique porte 3 groupes méthyl; **C40** = C_{40}-triarylisoprénoïde dont au moins un cycle aromatique porte 3 groupes méthyl.
Identification des composés **A**, **B** et **C** par Pancost et al. (1998) : **A** = C_{32}-diarylisoprénoïde avec un cycle benzénique supplémentaire; **B** = C_{33}-diarylisoprénoïde; **C**= C_{40}-diarylisoprénoïde avec un cycle benzénique supplémentaire.

caractérise également par l'abondance de C_{28}-hopanes et C_{28}-hopènes qui sont pourtant des composés rares dans la nature. Aucune explication n'est avancée quant à leur origine et leur formation mais des C_{28}-hopanes ont également été détectés dans des dépôts anoxiques du Canada et de la Mer du Nord (Summons & Powell, 1987).

La présence de gammacérane dans ce même intervalle indique que des protozoaires ciliés se nourrissant de *Chlorobiaceae* vivaient également dans la zone photique (Harvey & McManus, 1991). La présence de gammacérane est un argument supplémentaire en faveur d'une anoxie de la zone photique et d'une stagnation des eaux (Sinninghe Damsté et al., 1995b).

Les rapports Pristane/Phytane des échantillons prélevés dans cet intervalle oscillent autour de 1 (Fig. VI.3). De telles valeurs indiquent une alternance de périodes pendant lesquelles le milieu est tantôt oxique tantôt anoxique (Volkman & Maxwell, 1986). Cette alternance est tout à fait cohérente avec l'abondance des fossiles d'organismes benthiques et nectoniques (lamellibranches, ammonites, belemnites, *etc.*) retrouvés dans l'Oxford Clay inférieur. Une anoxie continue de la totalité de la colonne d'eau et du sédiment ne permettrait pas la présence de telles formes de vie. Cette alternance de périodes oxiques et anoxiques a récemment été mise en évidence par Kenig et al. (2004).

L'échantillon prélevé à 86 m et qui est caractérisé par la très forte abondance de biomarqueurs de *Chlorobiaceae* se distingue également par sa très faible valeur du rapport Pr/Ph ($\approx$ 0,5) qui confirme bien la forte anoxie de la colonne d'eau à la transition sous-zone à Jason / sous-zone à Coronatum (Callovien moyen).

Cet épisode d'anoxie coïncide avec l'intervalle correspondant aux plus fortes valeurs de rendement et donc certainement aux plus fortes concentrations en matière organique. Cette anoxie généralisée aurait inhibé l'oxydation de la matière organique et facilité ainsi sa préservation et son accumulation dans le sédiment.

1.2.4 Analyse chimiostratigraphique de la distribution des biomarqueurs de plantes

La Figure VI. 6 met en évidence une augmentation de la proportion relative de rétène par rapport à celle du cadalène pendant la sous-zone à Athleta (Callovien supérieur). Cette évolution semble à priori similaire à celle observée à la fin de l'Oxfordien inférieur dans le bassin de Paris.

Cependant, cette apparente similitude des signaux chimiostratigraphiques masque en réalité quelques différences importantes :

– Dans le bassin de Paris, l'abondance relative du rétène était corrélée à celle de ses précurseurs (déhydroabiétines, simonellite, tétrahydrorétène, *etc.*) et de ses équivalents saturés (norabiétanes). Une telle corrélation n'est pas mise en évidence pour le puits Parson Drove car les biomarqueurs aliphatiques sont pas ou peu présents alors que les composés fonctionnalisés le sont toujours quelque soit la valeur du rapport rétène/cadalène. Il n'est donc pas évident que la simple évolution du rapport rétène/cadalène reflète directement l'évolution de la proportion de diterpénoïdes apportés dans le milieu de sédimentation comme cela avait été démontré dans le bassin de Paris (*cf.* Chapitre IV). Il est donc difficile de relier de manière rigoureuse cette évolution avec un changement de paléoflore ;

– Dans le bassin de Paris, le cortège moléculaire associé au rétène était typique de la distribution des *Pinaceae* fossiles (présence d'acide déhydroabiétique couplé à l'absence d'abiétanes cétono-phénoliques, absence de diterpanes tétracycliques). Les extraits organiques du puits Parson Drove, la présence d'abiétanes cétono-phénoliques (ferruginol, sugiol, 12-hydroxysimonellite) et la possible présence en traces de diterpanes tétracycliques ne permet pas de relier ce signal moléculaire aux seuls *Pinaceae* mais marque une contribution d'autres familles de conifères.

Ainsi, aucun changement paléofloristique ne peut être mis en évidence. Cependant, cela ne signifie pas pour autant qu'il n'y a pas eu augmentation de la proportion des *Pinaceae* à la fin de l'Oxfordien inférieur mais cela signifie que cette éventuelle augmentation est masquée par la contribution d'autres conifères. Il n'y a donc pas forcément incompatibilité entre les résultats acquis dans le bassin de Paris et ceux acquis dans le Yorkshire.

Cette absence d'enregistrement d'un changement paléofloristique à la fin de l'Oxfordien inférieur comme dans le bassin de Paris pourrait également s'expliquer par :

– Le fait que les matériaux terrigènes proviennent d'un autre massif que celui de Londres-Brabant malgré la proximité de ce dernier. Cette hypothèse est étayée par l'étude de la minéralogie des argiles qui suggère que les produits terrigènes provenaient de massifs situés plus au Nord (Highlands d'Ecosse, massif de Ringkøbing Fyn ?; Norris, 1993; Norris & Hallam, 1995). Ces massifs étaient alors certainement localisés dans une autre ceinture paléofloristique et paléoclimatique, ce qui explique les différences de la composition en biomarqueurs de plantes entre les deux localités ;

– La proximité du massif de Londres-Brabant dans l'hypothèse où la matière organique terrigène provienne bien majoritairement de ce massif. Du fait de cette proximité, les biomarqueurs de plantes pourraient ne provenir que d'un seul bassin versant. Leur distribution ne reflétant pas la composition florale de l'ensemble du massif. Il est également possible que le bassin de Paris enregistre l'évolution de la flore du versant Sud du massif alors que la partie britannique du bassin de la Mer du Nord (Yorkshire) enregistre l'évolution de la flore du versant Nord. Il est en effet bien connu que les milieux insulaires au relief contrasté se caractérisent par une mosaïque des phytocénoses différentes et que les différents versants peuvent être occupés par des flores différentes. C'est le cas par exemple de l'Ile de la Réunion dont le versant Est est principalement colonisé par une forêt luxuriante (la "forêt de bois de couleur") alors que le versant Ouest est le siège d'une forêt plus sèche (forêt de palmiers, d'oliviers…).

Ces résultats et interprétations montrent les limites de l'utilisation des biomarqueurs de plantes en chimiostratigraphie pour tracer les changements paléofloristiques et paléoclimatiques. Ils soulignent également la nécessité :

– d'affiner nos connaissances en paléochimiotaxonomie afin de mieux discerner la contribution relative de certains taxons au sein d'assemblages de biomarqueurs qui sont plus complexes que celui observé dans les séries callovo-oxfordiennes du bassin de Paris ;

– de mieux comprendre les modalités de l'enregistrement stratigraphique de ces biomarqueurs comme notamment le rôle de la paléogéographie (influence de la proximité des terres émergées, des conditions paléogéographiques propices ou non à la parcellisation de la flore, *etc.*).

2 Etude géochimique du puits DSDP 534A

19 échantillons ont été prélevés sur le puits DSDP 534A (200 m d'épaisseur) et ont fait l'objet d'analyses moléculaires de la matière organique. Cette série sédimentaire est décrite dans le chapitre II. Malheureusement, la très faible quantité de matière disponible pour chaque échantillon et la faible teneur en matière organique n'ont pas permis d'acquérir des résultats analytiques de qualité, sauf à la base de la série où les argilites sont localement riches en carbone organique (Herbin et al., 1983). Les fractions aromatiques sont par exemple inutilisables au-dessus de la cote 1560 mètres.

2.1 Résultats des analyses géochimiques

2.1.1 Rendements

Les rendements (mg d'extrait organique/g de roche) ont été calculés pour tous les échantillons. Les échantillons localisés à la base de la pile sédimentaire étudiée présentent les plus fortes valeurs de rendements (> 0,1 mg/g). Ces échantillons ont été prélevés dans la sous-unité *7d* de l'"Unnamed Formation" et sont datés du Callovien inférieur et/ou moyen. Les valeurs de rendement diminuent ensuite rapidement dans la sous-unité *7c* et restent faibles (<0,05 mg/g) jusqu'au sommet de la série étudiée (Fig. VI.13). Cette évolution du rendement est très similaire à celles observées au niveau du bassin de Paris et du puits Parson Drove où les plus fortes valeurs de rendement étaient également localisées au niveau des dépôts du Callovien moyen. La sous-unité *7d*, caractérisée par de fortes valeurs de rendement se distingue des autres sous-unités par les fortes concentrations en matière organique (2-5 %, Herbin et al., 1983) qui y ont été mesurées. L'évolution du rendement reflète donc là encore très certainement des variations de la teneur en matière organique. Les quantités d'extrait sont trop faibles pour pouvoir déterminer les proportions pondérales relatives des fractions aliphatiques, aromatiques et polaires.

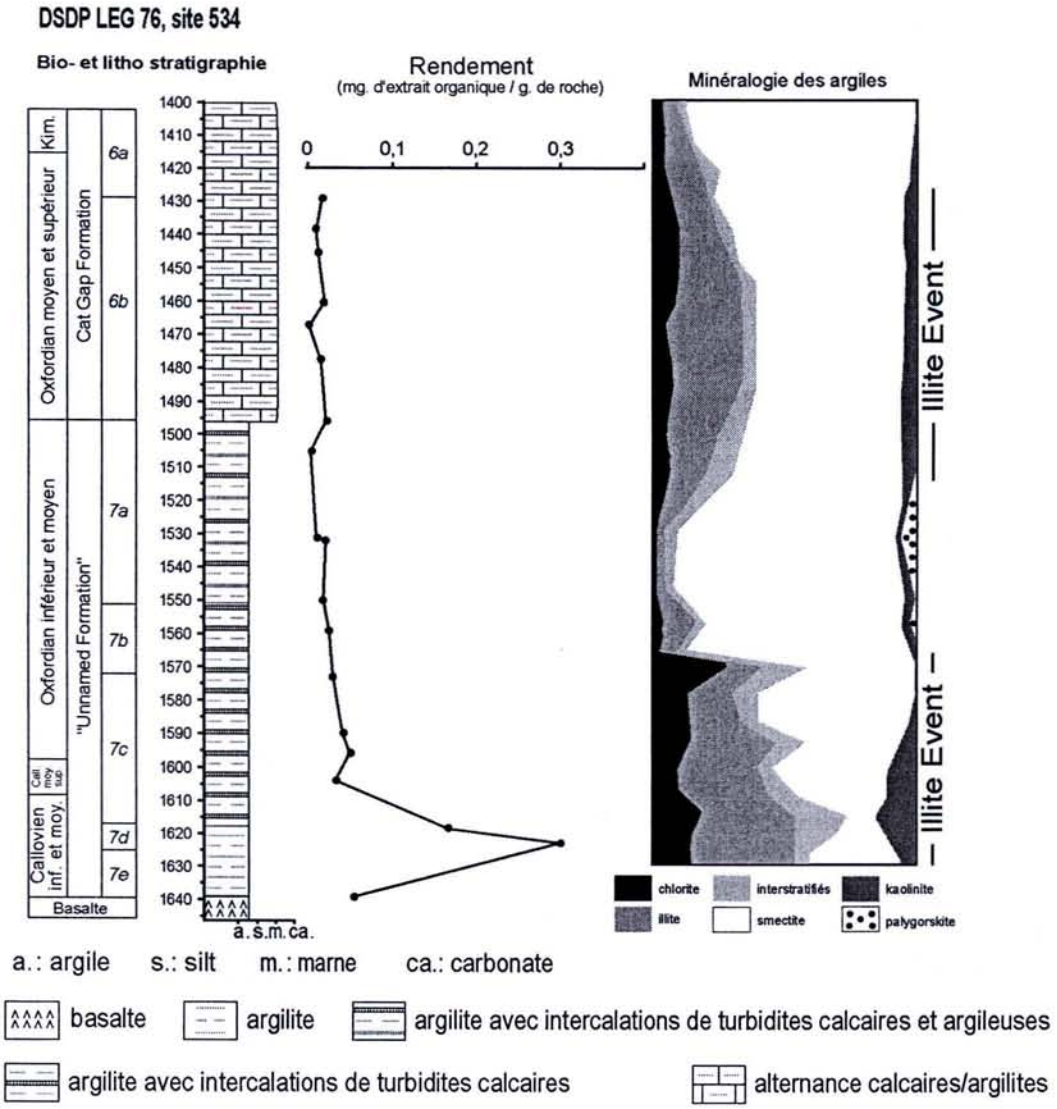


Figure VI.13. Evolution stratigraphique du rendement en extrait organique (mg/g) pour le puits DSDP 534A.

2.1.2 Distribution des n-, iso- et cyclo-alcanes

2.1.2.1 Distribution des *n*-alcanes

La distribution des *n*-alcanes est bimodale. Le premier mode correspond aux *n*-alcanes à chaine courte (entre 13 et 23 atomes de carbone) et le second mode correspond aux *n*-alcanes à chaine longue (entre 24 et 35 atomes de carbone). Le second mode présente une large prédominance des *n*-alcanes à nombre d'atomes de carbone impairs sur ceux possédant un nombre d'atomes de carbone pair. L'indice CPI (Carbon Preference Index), lorsqu'il a pu être calculé, est presque toujours supérieur à 2 (Fig. VI.14) ce qui signifie que les *n*-alcanes à chaine longue proviennent essentiellement des plantes terrestres. Ainsi, le rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ peut être utilisé comme marqueur de la

contribution relative de matière organique continentale. L'évolution stratigraphique de ce rapport montre une certaine cohérence avec l'évolution stratigraphique de la minéralogie des argiles déterminée par Chamley et al. (1983; Fig. VI.14). Les deux "illite events" correspondent à une plus faible contribution continentale alors que celle-ci est plus importante dans l'intervalle caractérisé par la large prépondérance de la smectite et la présence de palygorskite. Si cet intervalle correspond à une période plus sèche, il est possible que les plantes synthétisaient à cette époque des cuticules plus épaisses pour réduire leur évapo-transpiration, ce qui augmentait de ce fait la quantité de *n*-alcanes à chaine longue exportée vers les bassins sédimentaires.

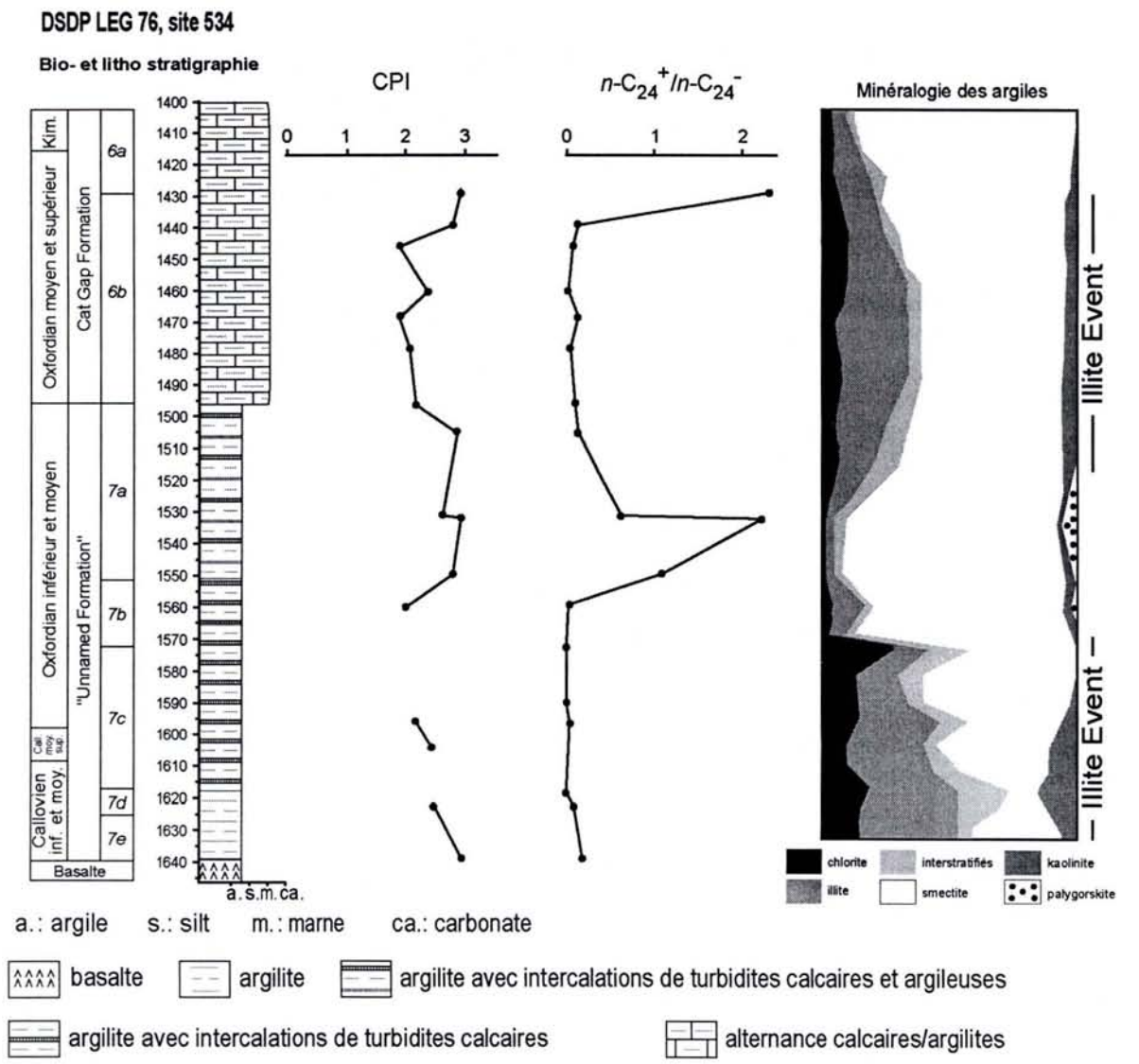


Figure VI.14. Evolution stratigraphique de l'indice CPI et du rapport n-C_{24}^{+}/n-C_{24}^{-} pour le puits DSDP 534A. Les valeurs non calculées des CPI correspondent aux échantillons dont les *n*-alcanes à chaine longue (n-C_{24}^{+}) sont sous le seuil de détection.

2.1.2.2 Distribution des *iso*- et *cyclo*-alcanes

Le rapport Pr/Ph n'a pas pu être calculé pour tous les échantillons. Lorsque l'abondance du pristane et du phytane peut être correctement mesurée, le phytane est toujours plus abondant que le pristane (Pr/Ph ≈2).

Les chromatogrammes de la fraction aliphatique des trois échantillons situés au sommet de la pile sédimentaire étudiée montrent la présence d'un pic éluant entre le *n*-C_{26} et le *n*-C_{27} (Fig. VI.15). Le spectre de masse de ce pic montre qu'il s'agit d'un isoprénoïde acyclique. Ce composé est identifié comme le squalane puisque celui-ci est un isoprénoïde acyclique qui élue entre le *n*-C_{26} et le *n*-C_{27} sur une colonne chromatographique de type DB-5 comme celle utilisée pour cette étude (Putschew et al., 1996). Le squalane a pour précurseur le squalène qui est malheureusement synthétisé par une grande variété d'organismes (Killops & Killops, 2005).

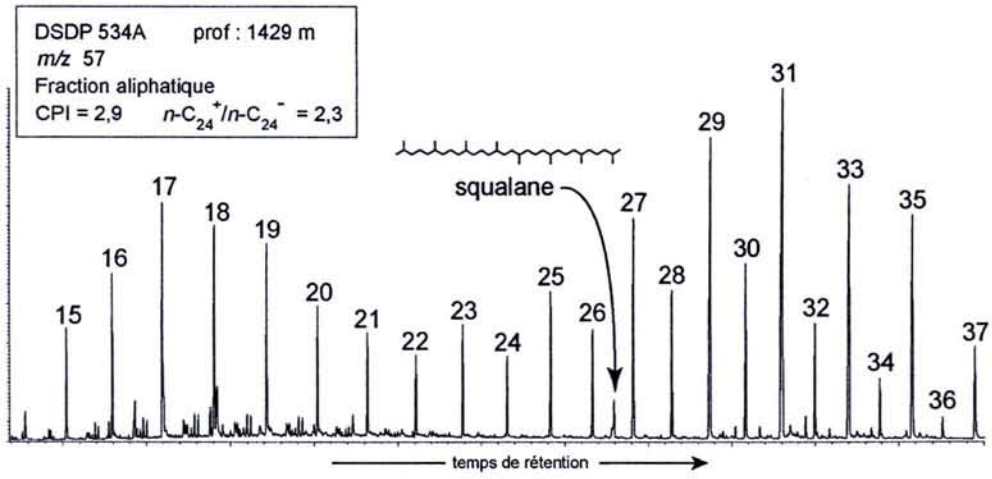


Figure VI.15. Fragmentogrammes *m/z* 57 présentant la distribution des *n*- et *iso*-alcanes de l'échantillon prélevé au sommet de la série sédimentaire étudiée sur le puits DSDP 534A (1429 m). Le composé éluant entre le *n*-C_{26} et le *n*-C_{27} est certainement le squalane. Les *n*-alcanes sont identifiés par un numéro indiquant le nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent.

2.1.3 Distribution des sesqui-, di- et des sesterterpénoïdes

Les fractions aliphatiques ne contiennent pas de sesqui-, di- et sesterterpanes en proportion détectable. Le cadalène est relativement abondant dans les fractions aromatiques des échantillons prélevés entre 1640 et 1560 mètres. Les diterpénoïdes comme le rétène et ses précurseurs ne sont pas détectés dans ces mêmes fractions. Les fractions aromatiques des échantillons prélevés plus haut ne sont malheureusement pas utilisables. Les diterpénoïdes fonctionnalisés comme l'acide déhydroabiétique et les abiétanes cétono-phénoliques ne sont pas présents dans les fractions polaires.

2.1.4 Distribution des hopanoïdes

Les échantillons prélevés sur le puits DSDP 534A se divisent en deux groupes bien distincts suivant la distribution des hopanes et des hopènes.

– Le premier groupe rassemble les échantillons prélevés dans la moitié inférieure du puits, entre 1640 et 1540 mètres. Cette distribution est caractérisée par la prépondérance des ββ C_{30}- et C_{31}-hopanes et par la présence de hopènes. Les hopanes et configuration géologique (αβ hopanes) présentent une intensité relativement importante même si celle-ci est plus faible que celle de leurs homologues en configuration biologique (Fig. VI.16) ;

– Le second groupe rassemble les échantillons prélevés dans la moitié supérieure du puits, entre 1540 et 1440 mètres. Cette distribution diffère de la précédente par la prépondérance des hopanes en configuration géologique (αβ hopanes) sur leurs homologues en configuration biologique (ββ hopanes) et par la faible proportion des hopènes (Fig. VI.16) ;

Les C_{33}-, C_{34}- et C_{35}-hopanes sont sous le seuil de détection pour tous les échantillons.

Les benzohopanes sont également détectés dans toutes les fractions aromatiques.

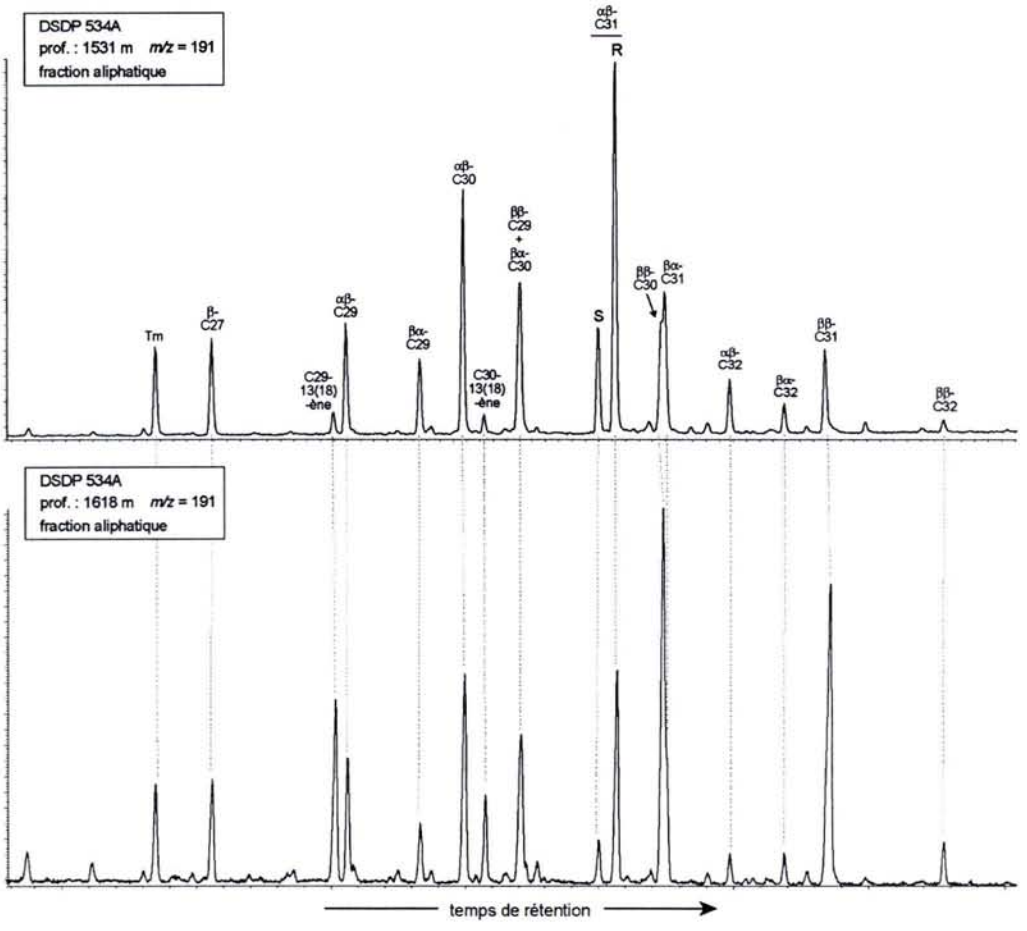


Figure VI.16. Fragmentogrammes partiels *m/z* 191 présentant la distribution des hopanes et hopènes de deux échantillons du puits DSDP 534A. Le premier est situé dans la partie inférieure (1618 m; au dessous de 1560 m) et le second dans la partie supérieure (1531 m; au dessus de 1560 m).

2.1.5 Distribution des stéroïdes

Des stéroïdes sont présents dans les fractions aliphatiques et aromatiques.

Dans les fractions aliphatiques, la distribution des stéroïdes est assez similaire à celle observée pour les échantillons de l'Est du bassin de Paris. Les diastérènes sont en effet toujours prédominants sur les stéranes réguliers (C_{27}- à C_{29}-stéranes). Les stéranes sont également caractérisés par la présence de C_{23}-, C_{25}- et C_{26}-stéranes dont la distribution ressemble beaucoup à celle observée dans les argilites de l'Est du bassin de Paris. Leur abondance reste inférieure à celle des stéranes réguliers. Le dinostérane est également présent (Fig. VI.17).

La distribution des stéroïdes aromatiques est stable entre 1640 et 1560 mètres. Elle est caractérisée par la prédominance des stéroïdes monoaromatiques aromatisés au niveau du cycle C (*m/z* 253). Les 4-méthylstéroïdes monoaromatiques aromatisés au niveau du cycle C (*m/z* 267) sont présents en plus faible abondance. Les 4-méthylmonoaromatiques aromatisés au niveau du cycle A (*m/z* 211) ne sont présents qu'en faible proportion. Les stéroïdes triaromatiques méthylés ou non (*m/z* 231, 245) sont aussi présents.

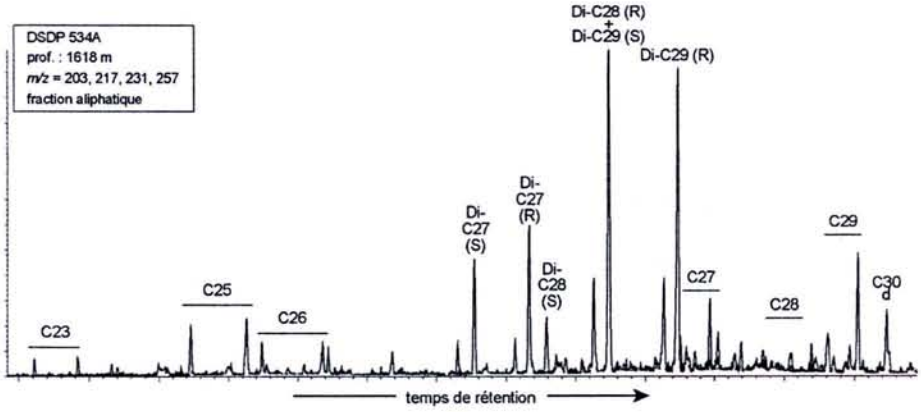


Figure VI.17. Fragmentogrammes partiels *m/z* 203, 217, 231, 257 présentant la distribution des stéroïdes présents dans les fractions aliphatiques des échantillons prélevés entre 1640 et 1560 m. Les stéranes sont indiqués sous la forme C#. Les diastérènes sont indiqués sous la forme Di-C# (R et S représentent différents isomères). # indique le nombre d'atomes de carbone. C30d représente le dinostérane.

2.1.6 Distribution des caroténoïdes et de leurs produits diagénétiques

Les triméthylalkylbenzènes sont détectés à la base du puits DSDP 534 A et sont surtout abondants dans les fractions aromatiques des deux échantillons de la sous-unité *7d*. L'isoréniératane ainsi que les autres dérivés di- et triaromatiques ne sont pas détectés. La proportion relative des triméthylalkylbenzènes diminue ensuite rapidement jusqu'à 1560 m, limite au-dessus de laquelle les chromatogrammes des fractions aromatiques ne sont plus exploitables.

2.2 Interprétations en termes de conditions paléoenvironnementales et diagénétiques

2.2.1 Thermicité, qualité de la préservation et évolution diagénétique

Plusieurs caractéristiques géochimiques indiquent que les argilites callovo-oxfordiennes du puits DSDP 534A sont thermiquement immatures. Tout d'abord, les valeurs des CPI calculées sont supérieures à 2 pour la plupart des échantillons (Fig. VI.14). Ensuite, la distribution des hopanes et des hopènes à la base de la série étudiée est typique d'une matière organique thermiquement immature. Elle est caractérisée par la prépondérance des hopanes en configuration biologique (ββ hopanes) sur les hopanes en configuration géologique (αβ hopanes) et l'abondance des hopènes (Fig. VI.16). La présence de benzohopanes et l'absence de 8,14-sécohopanoïdes monoaromatiques confirment également la faible maturité de la matière organique.

L'augmentation de la proportion des αβ hopanes par rapport aux ββ hopanes et la diminution de la proportion relative des hopènes dans la moitié supérieure du puits (Fig. VI.16) ne peuvent être expliquées par la thermicité. Elle peut en revanche résulter d'une oxydation plus poussée de la matière organique peu après son dépôt dans cette partie du puits. Cette oxydation peut être expliquée par l'augmentation progressive de la teneur en carbonate qui diminue l'efficacité de la protection physique de la matière organique par les argiles et par des conditions plus oxydantes dans la partie supérieure du puits (cf. § 3.1). La présence de diastérènes indique que les stéroïdes ont subi des réarrangements au cours de la diagenèse précoce à la surface des minéraux argileux (Sieskind et al., 1979).

2.2.2 Sources de la matière organique

La matière organique sédimentaire a pour origine le mélange d'une contribution marine et d'une contribution continentale. La contribution marine est représentée par l'abondance des *n*-alcanes à chaine courte (*n*-C_{24}^-), des hopanoïdes qui proviennent des bactéries qui vivent dans le sédiment, des C_{27}-stéroïdes, des méthylstéroïdes et des marqueurs de *Chlorobiaceae*. La présence de ces marqueurs de *Chlorobiaceae* signe là encore une anoxie de la zone photique au Callovien inférieur et/ou au Callovien moyen qui correspond une accumulation importante de matière organique dans sédiment (jusqu'à 2-5 % dans la sous-unité *7d*). La contribution continentale est représentée par les *n*-alcanes à chaine longue (*n*-C_{24}^+), les sesqui- et les diterpénoïdes ainsi que par l'abondance des C_{29}-stéroïdes.

3 Synthèse des résultats et implications paléoenvironnementales à l'échelle de l'Europe de l'Ouest

3.1 Mise en évidence d'un épisode anoxique de grande extension géographique

Les résultats acquis par l'étude des puits Parson Drove et DSDP 534A couplés à ceux acquis au niveau du bassin de Paris ont permis de mettre en évidence un événement anoxique important au Callovien moyen et qui se serait localement poursuivi au Callovien supérieur.

Cet événement semble avoir eu des intensités et des durées variables dans l'espace. En effet, au niveau du puits Parson Drove, cette anoxie a été particulièrement intense et a affecté toute la colonne d'eau ainsi que le sédiment alors il semble avoir été de moindre amplitude et beaucoup plus bref dans le bassin de Paris. En effet, dans le bassin de Paris, aucune évidence d'anoxie du sédiment n'a pu être mise en évidence (seulement une anoxie de la zone photique). En ce qui concerne le puits DSDP 534A, les deux échantillons analysés dans l'intervalle considéré (sous-unité *7d*) laissent supposer que l'anoxie a été relativement faible. Cependant, les fortes teneurs en matière organique (2-5 %) et la richesse en pyrite reportés dans certains niveaux de la sous-unité *7d* permettent de penser qu'en réalité cet événement à été, au moins épisodiquement, particulièrement intense.

L'enregistrement de cette anoxie au Callovien moyen dans différents bassins pourtant très éloignés[10] prouve que ce changement important de la chimie des eaux a vraisemblablement affecté au moins la majeure partie de l'Europe de l'Ouest. L'étude d'autres séries sédimentaires de même âge et localisées dans d'autres bassins devraient permettre à l'avenir de confirmer la large extension géographique de cette anoxie.

Par ailleurs, cet événement anoxique débute immédiatement après la chute soudaine de la production carbonatée dans le bassin de Paris et est enregistré par les tous premiers dépôts argileux. L'enregistrement de cet événement au cours du Callovien moyen / Callovien supérieur est très asymétrique. En effet, l'intensité maximale de cette anoxie est atteinte juste après son initiation puis le retour à une oxygénation normale des eaux est progressif et perdure durant tout le Callovien moyen, voire même au début du Callovien supérieur.

[10] Le puits DSDP 534A est éloigné du Yorkshire et du bassin de Paris de plus de 5000 km.

Cette anoxie des eaux marines des eaux de surface et qui affecte plus localement toute la colonne d'eau et le sédiment est incompatible avec le développement important et diversifié de communautés benthiques et nectoniques. Cette apparente incohérence entre les données géochimiques et paléontologiques indique que cet événement anoxique était intermittent et non continu (Kenig et al., 2004). Ces derniers auteurs ont estimé que les épisodes oxiques avaient une durée de l'ordre de la décennie sans pouvoir estimer celle des épisodes anoxiques.

3.2 Influence potentielle de l'anoxie sur la sédimentation

La coïncidence entre la chute brutale de la production carbonatée et cet événement suggère que cette perturbation soudaine de la chimie des eaux puisse être à l'origine de la crise de la production carbonatée. La diminution de la teneur en oxygène dissout de l'eau de mer pourrait effectivement expliquer la chute de la production carbonatée.

Cette diminution de la teneur en oxygène dissout permet également d'expliquer l'accumulation importante de matière organique dans les sédiments du Callovien moyen. Dans les eaux sous oxygénées, la matière organique échappe en grande partie à la minéralisation et est préservée en quantité importante dans le sédiment. De plus, les eaux de surface anoxiques sont généralement le siège peut être aussi du fait d'une production primaire importante, notamment lorsque l'anoxie a pour origine un phénomène d'eutrophisation.

3.3 Influence potentielle de l'anoxie sur le climat

Cette accumulation importante de matière organique dans les sédiments est décrite par Dromart et al. (2003a,b) dans les séries calloviennes du monde entier (Europe, Proto-Atlantique, Péninsule arabique, *etc.*). D'après ces auteurs, ce piégeage particulièrement efficace de matière organique dans le réservoir sédimentaire serait responsable d'une chute de la teneur en CO_2 atmosphérique qui entraînerait une diminution de l'effet de serre qui était très actif au Jurassique. Ce changement de la chimie de l'atmosphère serait, d'après ces mêmes auteurs, à l'origine d'un refroidissement rapide (durée estimée à 0,8 Ma) et accentué (potentiellement une glaciation). Le retour à des températures typiques du Jurassique serait beaucoup plus progressif et s'effectuerait sur environs 1,8 Ma (Dromart et al. (2003a,b).

Chapitre VII

Utilisation de la pyrolyse en milieu confiné en paléochimiotaxonomie expérimentale. Développement analytique, calibration et résultats préliminaires

Chapitre VII. Utilisation de la pyrolyse en milieu confiné en Paléochimiotaxonomie Expérimentale. Développement analytique, calibration et résultats préliminaires.

Préambule

Les résultats présentés dans le chapitre V montrent que les biomarqueurs de plantes vasculaires préservés dans les sédiments et roches sédimentaires sont de bons *proxies* paléofloristiques et paléoclimatiques. Ils peuvent ainsi être utilisés comme outil chimiostratigraphique pour tracer les changements de paléoflore et du paléoclimat au cours des temps géologiques.

Plus généralement, la **paléobotanique** et la **palynologie** sont les approches les plus courantes pour reconstituer les paléoflores, leurs évolutions au cours des temps géologiques et les changements paléoclimatiques qui leur sont associés.

Ces deux approches ont cependant leurs limites :

– **Problème de représentativité.** Les associations de macrofossiles de plantes bien préservés et identifiables sont essentiellement trouvées dans de rares gisements au sein desquels la préservation a été exceptionnelle. Cette relative rareté des échantillons utilisables limite considérablement leur utilisation pour reconstituer les paléoflores et les paléoclimats et peut entraîner des biais et des lacunes vis-à-vis de leur enregistrement sédimentaire.

– **Problème d'identification.** Dans les séries sédimentaires, les vestiges des anciennes flores se réduisent à des fragments de bois éparses, des spores et pollens. Ceci étant dû au fait que la fossilisation des végétaux est toujours partielle et sélective. En effet, les différents organes des végétaux sont préservés à des degrés divers au cours de la fossilisation (Lemoigne, 1988). Les spores et les pollens sont très bien préservés car ils sont constitués d'une substance très résistante à la dégradation, la sporopollénine. Les bois

sont ainsi mieux conservés que les feuillages qui sont eux-mêmes mieux conservés que les organes reproducteurs. Malheureusement, c'est principalement sur les caractéristiques anatomiques et morphologiques des feuilles et des organes reproducteurs qu'est basée la classification systématique des végétaux, ce qui entraîne de nombreux problèmes d'identification. Il est par exemple déjà arrivé que les paléobotanistes s'aperçoivent *a posteriori* que plusieurs taxons fossiles étaient en réalité différents organes d'un seul et même taxon[11]. Pour contourner cette difficulté, les paléobotanistes et palynologues identifient les bois fossiles, les spores et les pollens par des appellations propres (les **xylomorphes** pour les bois et les **sporomorphes** pour les spores-pollens). Ces classifications sont basées sur les caractères morphologiques et structuraux et restent en marge de la classification systématique du règne végétal. Par exemple, le xylomorphe *Cupressinoxylon* peut très bien être un bois de *Podocarpaceae*, de *Cupressaceae* ou de *Cheirolepidiaceae* (familles de conifères). C'est pourquoi, les bois, spores et pollens préservés dans les séries sédimentaires ne peuvent apporter que des informations parcellaires sur la nature des essences végétales présentes sur les terres émergées à l'époque du dépôt.

Par rapport aux approches paléobotaniques et palynologiques, **l'approche paléochimiotaxonomique** présente certains avantages :

– **Ubiquité.** Les biomarqueurs de plantes sont très fréquents dans la matière organique sédimentaire. Leur ubiquité dans la géosphère contraste largement avec la rareté des plantes fossiles bien identifiables. De plus, ces biomarqueurs sont analysés en routine à partir d'échantillons qui ne proviennent pas nécessairement de gisements exceptionnels (par exemple les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris).

– **Facilité d'identification.** Les biomarqueurs de plantes (rétène, cadalène, les différents diterpanes, *etc.*) sont facilement identifiables dans les extraits organiques et peuvent être directement reliés à des taxons de la classification systématique (par exemple les *Pinaceae*) s'ils ont une valeur paléochimiotaxonomique.

[11] C'est le cas de *Sphenopteris hoeninghausi*, *Crossotheca sp.* et de *Lagenostoma lomaxi* qui se sont finalement révélés être respectivement le feuillage ainsi que les organes reproducteurs mâle et femelle d'une seule et même espèce végétale nommée *Lyginopteris oldhamia*.

Paradoxalement, l'approche paléochimiotaxonomique reste marginale par rapport aux approches paléobotaniques et palynologiques (Pancost & Boot, 2004). Ceci s'explique par le fait que nos connaissances actuelles en paléochimiotaxonomie sont largement insuffisantes pour pouvoir systématiquement interpréter l'évolution de la distribution des biomarqueurs de plantes en termes d'évolution paléofloristique. Pour l'instant, les recherches se sont focalisées sur la paléochimiotaxonomie des conifères car ils synthétisent des terpénoïdes en quantité et en diversité importantes (Otto et al., 1997, 2002; Otto & Simoneit, 2001). Malheureusement, les autres groupes végétaux n'ont fait l'objet que de très peu d'études. De plus, il n'a pas été possible d'établir des relations pertinentes entre la composition chimique de leurs représentants fossiles et la classification systématique. Cependant, ces quelques études, notamment celles concernant les fougères et les angiospermes, sont encourageantes et doivent être poursuivies (Giannasi & Nikla, 1981; Paul et al., 1998; Zodrow & Mastalerz, 2001; Nguyen Tu et al., 2003; Jacob et al., 2005; Pšenička et al., 2005).

De plus, les données paléochimiotaxonomiques existantes proviennent soit de l'extrapolation de données chimiotaxonomiques acquises par les biochimistes (Grantham & Douglas, 1980; Noble et al., 1985, 1986; Otto & Wilde, 2001) soit par l'analyse de plantes fossiles bien identifiées (Otto & Simoneit, 2001; Otto et al., 2002a,b).

Ces approches présentent elles-aussi plusieurs inconvénients :

– les études chimiotaxonomiques sur les plantes actuelles s'intéressent essentiellement à des composés organiques ne présentant pas d'intérêt géochimique (acides nucléïques, protéines, flavonoïdes, *etc.*) ou dont la valeur chimiotaxonomique est perdue dès les premiers stades de la diagenèse (acides gras polyinsaturés, glycérides, lignanoïdes, *etc.*) ;

– l'extrapolation des données chimiotaxonomiques à la paléochimiotaxonomie est effectuée en supposant que les effets de la diagenèse sont limités à la perte de fonctions organiques et à saturation ou à l'aromatisation des structures carbonées ;

– l'analyse des plantes actuelles ne peut fournir d'information sur la composition chimique des taxons disparus ;

– les macrofossiles de plantes bien identifiés et non épigénisés sont rares. Ils sont même quasi-inexistants pour les plantes non ligneuses.

Ainsi, il apparaît nécessaire de trouver et de développer d'autres méthodes complémentaires de celles conventionnellement utilisées afin de combler les lacunes de nos connaissances en paléochimiotaxonomie.

Il y a plusieurs années, une technique de maturation artificielle a été mise au point à Nancy, d'abord au CREGU (Centre de Recherche en Géologie des matières minérales et énergétiques) puis à l'UMR G2R (Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques), pour étudier la maturation des kérogènes (Monthioux et al., 1985; Landais et al., 1989). Il s'agit d'un procédé de pyrolyse en milieu confiné capable de reproduire en laboratoire sur une durée variant de 24 heures à plusieurs mois, l'évolution de la matière organique telle qu'elle est sensée se produire dans les bassins sédimentaires au cours des temps géologiques.

Plus récemment, cette technique a été utilisée avec succès pour mettre en évidence les transformations chimiques qui interviennent lors de la diagenèse de la matière organique (Stankiewic et al., 2000). L'objectif de la présente étude était de développer une procédure de pyrolyse en milieu confiné de plantes actuelles afin de générer par expérimentation les biomarqueurs qui devraient être produits au cours de la fossilisation de ces plantes. L'objectif à plus long terme est de pyrolyser des représentants de tous les taxons végétaux actuels afin de compléter les données de paléochimiotaxonomie botanique.

Cette étude soumise pour publication à *Geochimica et Cosmochimica Acta* montre que la pyrolyse d'un *Pinaceae*, l'*Abies pinsapo* ou sapin d'Espagne, suivant le protocole mis au point a effectivement permis la synthèse en laboratoire de biomarqueurs de plantes qui sont classiquement retrouvés dans les séries sédimentaires. De plus, le cortège moléculaire ainsi obtenu est tout à fait cohérent avec la composition moléculaire de *Pinaceae* fossiles (*e.g.* Heppenheimer et al., 1992; Staccioli et al., 1999, 2000; Otto & Simoneit, 2001, 2002).

Le protocole expérimental mis au point au cours de cette étude est le suivant :

1. les feuilles et les brindilles de la plante à pyrolyser sont finement coupées, séchées au dessiccateur électrique (50°C, 24 h.) puis réduites en poudre à l'aide d'un mortier en agate ;

2. 2x80 mg de plante réduite en poudre sont répartis dans deux capsules en or. La première capsule ne contient que l'échantillon de plante alors que 120 mg d'hydrure métallique ($LiAlH_4$) sont également introduits dans la seconde. L'hydrure a pour rôle de libérer de l'hydrogène par thermolyse au cours de la pyrolyse ;

3. Les deux cellules sont soudées à leurs extrémités puis sont introduites dans un autoclave. La pyrolyse est effectuée à 700 bar, 280°C durant 24 heures ;

4. Les deux cellules sont ouvertes puis les pyrolysats sont extraits au dichlorométhane suivant le protocole énoncé au chapitre III ;

5. Les deux extraits sont fractionnés suivant le protocole énoncé au chapitre III ;

6. La fraction aliphatique du pyrolysat obtenu avec utilisation de l'hydrure contient les biomarqueurs aliphatiques. Les fractions aromatique et polaire du pyrolysat obtenu sans utilisation de l'hydrure contiennent respectivement les biomarqueurs aromatiques et fonctionnalisés. Ces trois fractions sont analysées par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse en vue de l'identification des biomarqueurs.

Les données acquises par la pyrolyse d'un grand nombre de taxons de plantes ou d'autres organismes serviront dans le futur à compléter le catalogue de biomarqueurs ayant une valeur chimiotaxonomique. Ces informations sont essentielles pour pouvoir déterminer la composition des anciennes flores et les climats qui leurs sont associés. Ces données pourraient également être utilisées en archéochimie organique pour déterminer l'origine et le mode de fabrication de divers matériaux d'intérêts archéologiques (poix, peintures, vernis, *etc.*) qui contiennent très souvent des biomarqueurs de plantes similaires (Pastorava et al., 1997; Colombini, 2003, 2005a,b; Osete-Cortina & Domenech-Carbo, 2005).

Article soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta

Confined pyrolysis of extant land plants : A contribution to paleochemotaxonomy

Yann Hautevelle [*1,2], Raymond Michels [1], Lannuzel Frédéric [1], Fabrice Malartre [3], Alain Trouiller [2]

[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Résumé – Les biomarqueurs de plantes vasculaires sont d'excellents *proxies* paléofloristiques et paléoclimatiques. Ils peuvent ainsi être utilisés en chimiostratigraphie pour tracer les changements des paléoflores et des paléoclimats au cours des temps géologiques. Cependant, dans la pratique, les lacunes dans nos connaissances en paléochimiotaxonomie botanique sont un inconvénient majeur qui limite considérablement l'interprétation des assemblages de biomarqueurs de plantes en termes de composition des paléoflores.

Cette étude présente une approche originale basée sur la maturation artificielle de plantes actuelles par pyrolyse en milieu confiné permettant de combler en grande partie ces lacunes. Au cours de ce travail, nous avons pyrolysé un *Pinaceae* (*Abies pinsapo*) car ces plantes synthétisent des acides abiétanoïques en grande quantité et la série de dégradation diagénétique de ces composés est bien connue. Les paramètres de la pyrolyse ont été définis de telle manière à ce que la plus large gamme de dérivés diagénétiques des acides abiétanoïques soit obtenue. Lorsque les paramètres de la pyrolyse sont de 700 bar, 280°C et 24 heures, tous les dérivés diagénétiques aromatiques qui sont communément détectés dans la matière organique sédimentaire sont présents, de l'acide déhydroabiétique au rétène en passant par tous leurs intermédiaires réactionnels. La synthèse expérimentale de leurs équivalents saturés (norabiétanes, abiétanes) est obtenue par la pyrolyse d'un mélange plante-agent réducteur ($LiAlH_4$).

La composition moléculaire des pyrolysats d'*Abies pinsapo* acquis par cette procédure analytique est tout à fait cohérente avec celles des *Pinaceae* fossiles tel qu'elles sont décrites par des études paléochimiotaxonomiques publiées. Cette procédure peut être ainsi reproduite en pyrolysant une grande variété de taxons végétaux dans le but de prédire leur signature moléculaire après fossilisation et ainsi acquérir de nouvelles informations paléochimiotaxonomiques pour les taxons qui n'ont pas encore fait l'objet d'études. A plus long terme, les données ainsi acquises pourraient être particulièrement utiles aux reconstructions paléofloristiques et paléoclimatiques. Elles pourraient également avoir une utilité en archéochimie ou dans d'autres disciplines.

Mots-clefs : biomarqueur de plante vasculaire, maturation artificielle, pyrolyse en milieu confiné, paléochimiotaxonomie expérimentale, diterpénoïde, abiétane, conifère, *Pinaceae*, *Abies pinsapo*.

* Corresponding author.
E-mail address : yann.hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr (Y. Hautevelle)

Utilisation de la pyrolyse en milieu confiné en paléochimiotaxonomie expérimentale. Développement analytique, calibration et résultats préliminaires.

Confined pyrolysis of extant land plants : A contribution to paleochemotaxonomy

Yann Hautevelle [*1,2], Raymond Michels [1], Lannuzel Frédéric [1], Fabrice Malartre [3], Alain Trouiller [2]

[1] UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. [2] ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France. [3] UMR 7566 CNRS G2R, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France.

Abstract – Vascular plant biomarkers are excellent proxies for terrestrial paleoflora assemblages and ancient climates. They can thus be used in chemostratigraphy for tracing paleoflora and paleoclimatic changes through geological times. However, behind the theory, the gap in our knowledge of paleochemotaxonomy is the main disadvantage which presently considerably limits the interpretation of plant biomarker assemblages in terms of paleoflora composition.

To attempt to fill this gap, we developed an approach based on artificial maturation of extant plants using confined pyrolysis. We chose to pyrolyse a representative Pinaceae species (*Abies pinsapo*) because these plants synthesize large amounts of abietanoic acids, whose the diagenetic pathway is well known. Pyrolysis parameters were defined so as to bring about the formation of all abietanoic acid derived diagenetic products as observed in ancient sediments. With pyrolysis parameters of 700 bar, 24 h and 280°C, we show that a part of the dehydroabietic acid is preserved and that all aromatic abietanes (simonellite, retene...) classically found in the geosphere are formed. Synthesis of saturated abietanes (norabietanes, abietanes) was brought out by the pyrolysis of a mixture comprising a reductive agent ($LiAlH_4$) and the plant material.

We also show that the distribution of plant biomarkers formed by these two pyrolysis conditions is consistent with those of the fossil Pinaceae published by paleochemotaxonomic studies. Consequently, the procedure could be extended using a broad range of plant taxa in order to predict their fossil molecular signatures. New paleochemotaxonomic trends for other taxa could therefore be found. In the future, the data thus gathered could not only be useful for the reconstruction of paleoflora populations and paleoclimates but also for archaeological science and other areas.

Keywords : vascular plant biomarker, artificial maturation, confined pyrolysis, experimental paleochemotaxonomy, diterpenoid, abietane, conifer, *Pinaceae*, *Abies pinsapo*.

* Corresponding author.
E-mail address : yann.hautevelle@g2r.uhp-nancy.fr (Y. Hautevelle)

1 Introduction

Vascular plant biomarkers are frequently found in sediments and sedimentary rocks whether they settled in a marine or a terrestrial environment. These biomarkers derive from the diagenesis of compounds biosynthesized by land plants after being transported and deposited in sedimentary basins. Many studies of the chemical composition of terrestrial plants highlight the chemotaxonomic value of numerous biological compounds, meaning that they are synthesized by a restricted number of taxa (*e.g.* Aplin et al., 1963; Smith, 1976; Castro et al., 1976; Mongrand et al., 2001). During diagenesis, some of these biological compounds, mainly terpenoids, are degraded to become geoterpenoids, which can retain the initial chemotaxonomic value (Otto et al., 2002a). The relationship between the biomarker composition of fossil organisms and the systematic classification of living organisms are studied in paleochemotaxonomy. For example, Cupressaceae, a conifer family, is believed to be the unique taxon able to biosynthesize significant amounts of cuparene class sesquiterpenoids such as cuparenic acid. During diagenesis, cuparenic acid is degraded to cuparene which is thus considered as a specific biomarker for ancient Cupressaceae (Grantham and Douglas, 1980).

Because it is in theory possible to link many of these specific markers to ancient organisms, the distribution of vascular plant biomarkers preserved in sedimentary rocks is a proxy for terrestrial plant assemblage constituting the paleoflora. Furthermore, as paleoflora changes are under climatic control, vascular plant biomarkers can be used as a chemostratigraphic tool for tracing both paleoflora and paleoclimatic changes over geological time (Vliex et al., 1994; van Aarssen et al., 2000; Hautevelle et al., 2006).

Paleobotany and palynology are classically used for the reconstruction of ancient flora assemblages and paleoclimates (Barale, 1990; Vakhrameev, 1991; Ziegler et al., 1994). However, these approaches, although complementary, provide only partial information because of :

1) The difficulty in associating fossils, spores and pollen to precise taxa with certainty. Indeed, fossil wood and sporepollen are respectively usually described as xylomorph and sporomorph and their relation to the systematic classification of plants often remains unknown, especially for pre-Cenozoic times. Furthermore, palynology is much more used for biostratigraphy than for paleobotany studies, precisely because xylomorphs and sporomorphs do not necessarily correspond to well identified botanic taxa ;

2) The unusual occurrence of well preserved plant macrofossils. Usable plant macrofossils for paleoflora reconstruction are essentially found in restricted deposits of exceptional preservation (*e.g.* Lagerstätten Formations). Furthermore, fossil wood assemblages also seem to be controlled by sedimentary processes which could bias the paleofloristic and paleoclimatic record (Garcia et al., 1998).

On the other hand, vascular plant biomarkers present the advantage of being directly linked to specific plant taxa and their analysis is routinely performed on whole rocks which are not necessarily collected from exceptional deposits. However, paradoxically, as pointed by Pancost and Boot (2004), they are few examples of paleoclimatic reconstruction using plant biomarkers. This can be explained by our lacunar knowledge in paleochemotaxonomy. Indeed, in order to describe paleoclimatic changes in terms of temperature, humidity and seasonality evolution, it is absolutely necessary to assess the paleoflora change as completely and precisely as possible.

At present, research focusses on the paleochemotaxonomy of the coniferale order (Otto et al., 1997, 2002; Otto and Simoneit, 2001) because conifers are particularly rich in terpenoids. Unfortunately, other taxa have been poorly investigated. However, the few studies attempting to establish relationships between biomarker composition and non-coniferales taxa, such as ferns and angiosperms, are encouraging but need to be pursued further (Giannasi and Nikla, 1981; Paul et al., 1998; Zodrow and Mastalerz, 2001; Nguyen Tu et al., 2003; Jacob et al., 2005; Pšenička et al., 2005). Therefore, the catalogue of biomarkers having a paleochemotaxonomic interest should be significantly expanded.

Until now, paleochemotaxonomic data have been provided by the analysis of extant and fossil plants (including resin and amber). The main problems concerning the analysis of extant plants are:

1) Most of these studies have focussed on biological compounds which are either not of geochemical interest (nucleic acids, proteins, flavonoids, ...) or which lose their chemotaxonomic value during early diagenesis (unsaturated fatty acids, glycerides, lignanoids...) ;

2) The extrapolation of chemotaxonomic data to paleochemotaxonomy is done assuming that the diagenetic effects are simply partial loss of labile functionalities and aromatisation or hydrogenation without structural change ;

3) The molecular composition of extinct taxa, such as Bennettitales and Caytoniales, cannot be determined.

On the other hand, the main problems concerning the analysis of fossil plants are:
1) Well identified and non epigenized macrofossil plants are not common, especially non-woody plants ;
2) Very few fossil taxa have been investigated for their molecular composition, especially considering the wide paleobiodiversity of vascular plants.
Consequently, it appears necessary to find and develop other complementary methods in order to fill the gaps in our knowledge of paleochemotaxonomy.

In this paper, we propose an alternative experimental method based on artificial maturation. Initially developed to study the maturation of kerogen, confined pyrolysis (Monthioux et al., 1985; Landais et al., 1989) was recently successfully applied to provide evidence for a chemical genetic relationship between fossil and extant organisms (Stanckiewic et al., 2000).

The aim of this study was to calibrate the parameters of confined pyrolysis in order to generate the widest range of molecular plant biomarkers classically found in the geosphere. The plant example chosen is representative of the Pinaceae conifer family, for which the molecular composition of the fossil representatives is well known. We believe the calibration is valid when the distribution of biomarkers formed is in accord with the paleochemotaxonomy of the selected taxon.

2 Experimental procedure

The plant used is *Abies pinsapo* (Pinaceae, conifer) obtained from the Montet Botanical Garden (Vandoeuvre-les-Nancy, France). Twigs and needles of *Abies pinsapo* were finely cut using a solvent-washed razor blade. The plant material was dried under vacuum for 24 h in a dessicator at 45° C before being pulverised in an agate mortar. The powder was stored in a freezer to prevent degradation from bacteria and fungi.

Pyrolysis were carried out in closed reactors consisting of gold sealed tubes of 40 mm length, 10 mm i.d. and 0,5 mm thickness. The gold tubes were sealed at one end and filled either with dry plant powder only or with a mixture of dry plant powder and metal hydride under an argon atmosphere (purity 99.995%) to avoid the presence of oxygen. The metal hydride was $LiAlH_4$ (*Fluka* No 62420, purity≥97%, powder form). Finally, gold tubes were arc welded at the other end under a refrigerated nitrogen flow in order not to

damage the samples and put in autoclaves where the experiments were carried out at 700 bar for 24 h.

Five reactors were loaded at five temperatures (150°C, 200°C, 250°C, 280°C, 300°C) in order for the samples to reach various maturity stages. Each gold tube was filled with 80 mg of plant powder without metal hydride. For experiments using metal hydride, each tube was filled with 80 mg of plant powder and 120 mg of $LiAlH_4$.

After pyrolysis, the soluble organic matter was extracted using an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200, Li et al., 1998). The tubes were initially opened using a pair of pliers, then placed inside pre-washed steel cells of the ASE 200. The extraction was carried out at 100 bar and 80°C using CH_2Cl_2 as solvent. Purge gas was N_2. The heating phase and the static extraction times were both 5 min. Two extraction cycles were performed to ensure that the lipid fraction was completely extracted. CH_2Cl_2 was removed using a Zymark TurboVap LV and the extract was left to dry overnight. An aliquot was fractionated using liquid chromatography. The hydrocarbon fraction was separated from the polar fraction using an alumina column with successive elutions with CH_2Cl_2 and CH_3OH/CH_2Cl_2 (50/50 v/v). Hydrocarbons were fractionated to recover aliphatic, aromatic and residual polar fractions on a silica column by successive elutions with pentane, pentane/CH_2Cl_2 (65/35 v/v) then CH_3OH/CH_2Cl_2 (50/50 v/v). Total and fractionated extracts were diluted in hexane (4 mg/ml for aliphatic fractions and 8 mg/ml for the others) before being analysed using an HP 5890 Serie II gas chromatograph coupled to an HP 5971 mass spectrometer (GC-MS). The capillary column used was a DB-5 J&W (60 m x 0.25 mm i.d. with 0.1 µm film thickness). The temperature programme was 70–315°C at 15°C/min to 130°C, then 3°C/min followed by an isothermal stage at 315°C for 15 min. Helium was the carrier gas (1 ml/min flow rate). The MS was operated in the electron ionization mode (EI) at 70 eV ionization energy and the spectra were scanned from 50 to 500 Da using a quadrupole detector. Data were acquired and processed using the Agilent ChemStation software. Compounds were identified by comparison of their spectra with published mass spectra and those from the Wiley275 database or by interpretation of MS fragmentation patterns.

3 Choice of plant and molecular composition of extract

In order to develop and calibrate the confined pyrolysis for experimental paleochemotaxonomy purposes, we chose to pyrolyse a representative of the Pinaceae (Pine family, conifers) because the terpenoid compositions of extant and fossil Pinaceae are both well documented via many bio- and geochemistry studies (Otto and Wilde, 2001; Otto and Simoneit, 2001). All species of Pinaceae synthesize large amounts of diterpenoid acids of the pimarane and abietane classes. Among the abietanoic acids, the most famous is certainly abietic acid but many others can be synthesized by Pinaceae like dehydroabietic, neoabietic, palustric and levopimaric acids (Rezzi et al., 2005). The diagenetic pathway of abietanoic acids is well known (Laflamme and Hites, 1978; Wakeham et al., 1980; Simoneit, 1986; Otto and Simoneit, 2001; Otto and Simoneit, 2002; Marchand-Geneste and Carpy, 2003). Two main processes can occur during the diagenesis of abietanoic acids: aromatization favoored by oxidizing conditions and hydrogenation favored by reducing conditions. Aromatization leads to the geosynthesis of retene via the formation of intermediate compounds such as dehydroabietic acid, dehydroabietins (18- and 19-norabieta-8,11,13-trienes), simonellite and tetrahydroretene. Hydrogenation leads to the formation of norabietanes (as fichtelite) and possibly of abietanes, both of which can present many isomers (Fig.VII.1).

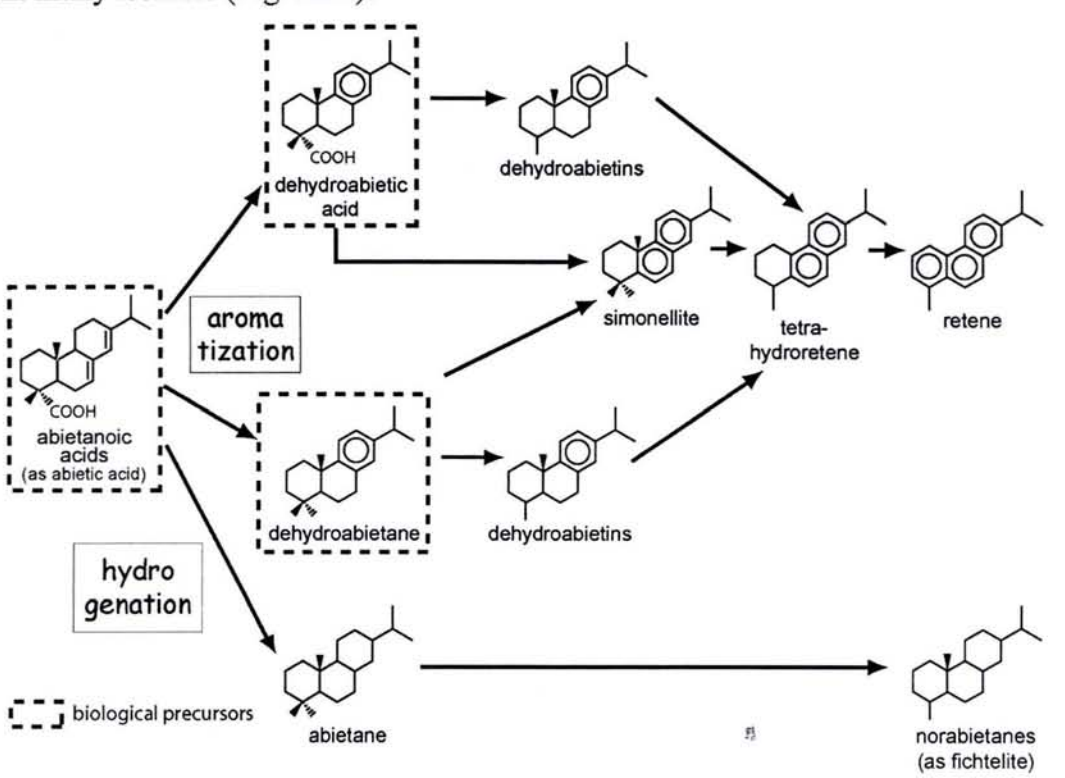


Figure VII.1. Simplified diagenetic pathways of abietanoic acids. Two main pathways lead to the formation of either aromatic abietanes by defunctionalisation and dehydrogenation, or saturated diterpanes by defunctionalisation and hydrogenation.

In this study, we chose to focus on the degradation of abietanoic acids to retene, abietanes and norabietanes during artificial maturation. *Abies pinsapo* (Spanish fir) was chosen among the Pinaceae species because previous studies on its diterpenoid composition indicate that it is particularly rich in abietanoid compounds and that pimaranoids are absent (Barrero et al., 1992, 1993). Pimarane class bioditerpenoids are usually widespread in Pinaceae and their absence from *Abies pinsapo* makes it possible to be better focused on abietanes.

The molecular composition of fresh *Abies pinsapo* using GC-MS confirms the presence of many of these diterpenoids. 11 major ones are present in the total extract and are numbered from 1 to 11 according to retention time (Fig. VII.2).

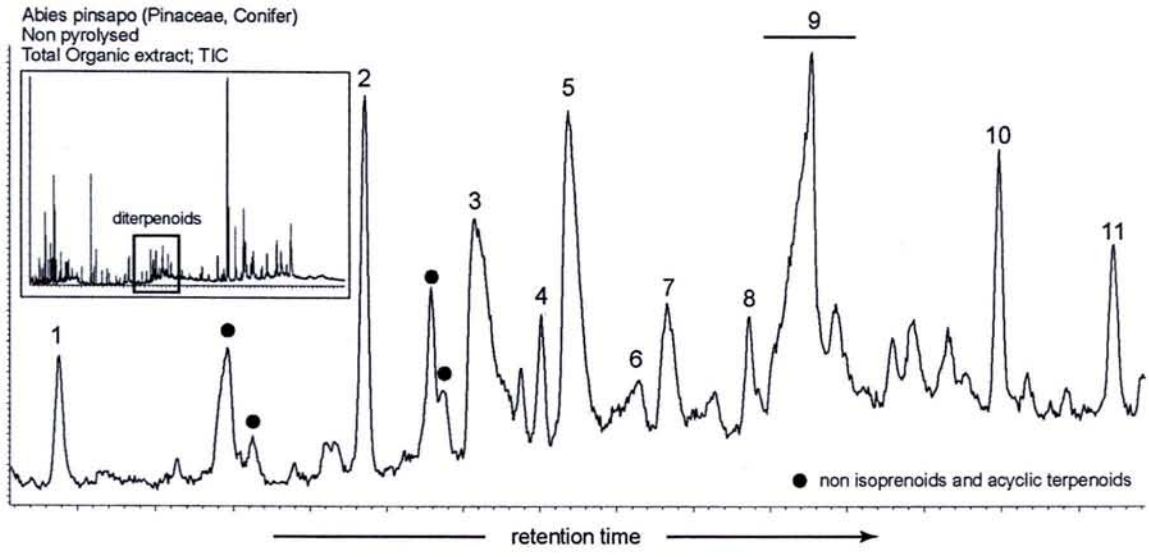


Figure VII.2. Partial chromatogram of total organic extract showing the diterpenoid content of fresh *Abies pinsapo*. Mass spectra and identification of the major compounds 1 to 11 are given in Fig. VII.3.

Compound **1** has been identified as dehydroabietal, or dehydroabietic aldehyde, by comparison of its mass spectrum with those of a reference compound of the Wiley275 database.

Compound **2** is the methyl ester dehydroabietic acid. Its mass spectrum matches very well those published by Simoneit (1977).

The mass spectrum of compound **3** presents a molecular ion at *m/z* 286 and a base fragment at *m/z* 253 which corresponds to dehydroabietol (Otto and Simoneit, 2001).

The mass spectra of compounds **4** and **6** respectively match very well those of methyl ester abietic acid and abietic acid of the Wiley275 database.

Compound **8** has a mass spectrum similar to that of the methyl ester dehydroabietic acid but the mass fragments are lighter by 2 *m/z* units which indicate the presence of a double bond. Generally, the double bond in the dehydroabietane structure lies at the C(6) or at the C(15) position. So, compound 8 could be the abieta-6,8,11,13- or the abieta-8,11,13,15-tetraenoic acid which are two compounds found in Pinaceae (Otto and Simoneit, 2001).

Compound **9** is identified as dehydroabietic acid by comparison of its mass spectrum with those of a reference compound of the Wiley275 database. Compound **10** is also identified using the Wiley275 database as methyl ester abieta-7,13,15-trienoic acid.

Compounds **5**, **7** and **11** are not clearly identified. The fragmentation pattern of the compound **5** suggests that it might be a methyl-ester abietatrienoic acid as indicated by the molecular ion at *m/z* 314 and the presence of *m/z* 159, 173, 185 fragments which seem to be typical of abietatrienoic acids with the double bonds located in ring C and on the isopropyl group. The fragmentation pattern of the compound **7** suggests that it might be a methyl ester abietatetraenoic acid as indicated by the molecular ion at *m/z* 312 and the presence of *m/z* 159, 173, 185 fragments.

Compound **11** remains unidentified. Their mass spectra are represented in Fig. VII.3. Other abietanoic acids, as levopimaric and neoabietic acids, are found in trace amount as well as dehydroabietane and a labdadienol. The presence of abietanoids and labdanoids together with the lack of pimaranoids is consistent with the analysis of the organic extract from a fresh *Abies pinsapo* by Barrero et al. (1992, 1993).

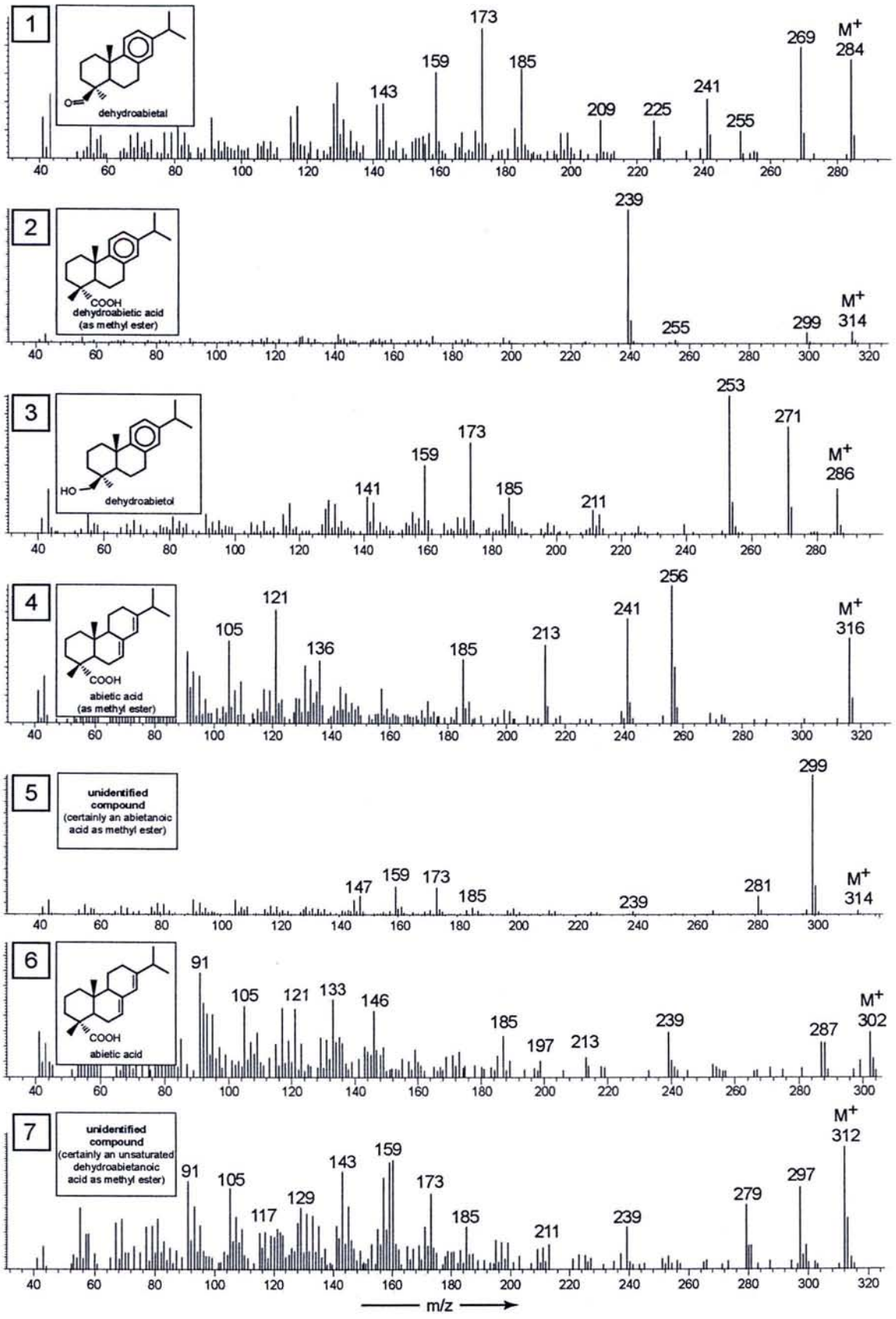


Figure VII.3. Mass spectra and identification of compounds 1 to 11 of the total organic extract of fresh *Abies pinsapo*.

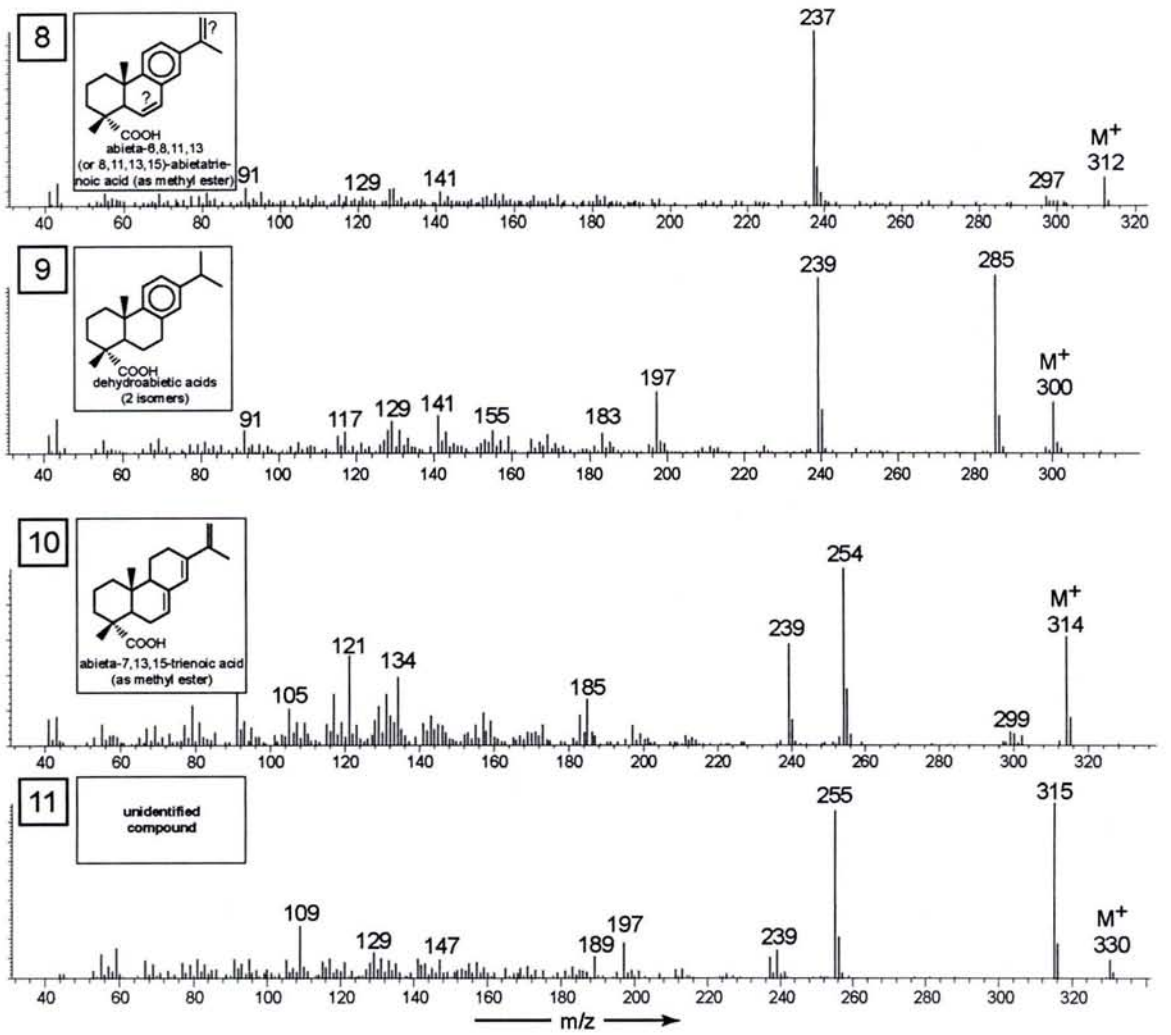


Figure VII.3 (Continued).

4 Experimental results and discussion

4.1 Temperature calibration

Initially, we followed the aromatization of abietanoic acids into retene in order to determine the temperature at which the broadest distribution of abietanoic biomarkers is obtained. Indeed, all these compounds, from the less to the most diagenetised, are widespread in the geosphere. Fig.VII.4 illustrates the relative abundance of the aromatic biomarkers involved in the diagenesis of abietanoic acids at the different pyrolysis temperatures (150, 200, 250, 280 and 300°C). The degradation products of abietanoic acids are the dehydroabietins, the simonellite, the tetrahydroretene and the retene which are identified from the mass spectra published by Philp (1985).

At 150°C, there is no noticeable change of the composition of abietane class diterpenoids compared to those of the fresh *Abies pinsapo*, except the disappearance of abietic acid and unsaturated abietanoic acids. Dehydroabietic acid is abundant while the aromatic abietanoids following in the diagenetic pathway are below the detection level.

At 200°C, dehydroabietic acid is still very abundant and the relative proportions of dehydroabietins, tetrahydroretene and retene are now measurable but remain in low abundance. Simonellite is still undetectable.

At 250°C, dehydroabietins, tetrahydroretene and retene are present in higher relative proportions than at 200°C but are still much less abundant than dehydroabietic acid. Simonellite remains undetectable.

At 280°C, dehydroabietins, tetrahydroretene, retene and dehydroabietic acid have now similar abundances and are significantly above detection level. Simonellite is also present but in low relative proportion compared to the other abietanoids.

At 300°C, dehydroabietic acid almost disappears and retene is the most abundant abietanoid. The relative proportions of dehydroabietins, tetrahydroretene and retene decrease compared to the pyrolysis at 280°C. Simonellite is now close to detection limit.

Dehydroabietal and dehydroabietol (not taken into account in Fig. VII.4) remain detectable in the total organic extracts up to 300°C, except for dehydroabietal which has completely disappeared at 300°C. The unidentified compound **11** disappears from the organic extract as soon as 150°C.

Therefore, the broadest distribution of abietanoic biomarkers is obtained at a pyrolysis temperature of 280°C under 700 bar over 24 h. Lower pyrolysis temperatures do not lead to the formation of significant proportions of non functionalised abietane biomarkers (dehydroabietins, tetrahydroretene, simonellite and retene) while higher temperatures lead to much too advanced level of maturation and to the destruction of the functionalised biomarkers which are often those having the greatest paleochemotaxonomic value (Otto et al., 2002a).

The aliphatic fraction obtained at 280°C has been carefully considered in order to determine if saturated abietanes and norabietanes were also formed. This fraction is composed by a large variety of unsaturated compounds such as acyclic isoprenes like phytene, *n*-alkenes and sterenes. A great number of peaks arise in the diterpane retention time window and their mass spectra indicate that these compounds are mainly mono-unsaturated diterpenes (Fig. VII.5). Most show a molecular ion at *m/z* 260 with an intense M^+-15 fragment (*m/z* 245) suggesting that they are $C_{19}H_{32}$ tricyclic diterpenes. The mass spectrum **a** presented in Fig. VII.5 is similar to that described and tentatively identified by Hautevelle et al. (2006) as a norabietane monoene. Some peaks have mass spectra with few differences, which indicate the presence of various isomeres and positions of the double bond. For example, spectrum **b** also displays the same M^+ and M^+-15 fragments with similar relative abundances but differs via the lower intensities of the fragments at *m/z* 163, 189 and 217. The high intensity of the fragment *m/z* at 107 indicates that ring A bears 2 angular methyl groups (which is consistent to a norabietane structure) and the double bond. Other peaks afford spectra having a molecular ion at *m/z* 274 with an intense M^+-15 fragment (*m/z* 259) as that labelled **c**, suggesting that they are $C_{20}H_{34}$ tricyclic diterpenes. Unsaturated diterpenoids usually do not occur in the geosphere in such abundance and diversity, although they have been reported in a few cases in very immature sediments and rocks (Venkatesan et al., 1986; Li and Johns, 1990; Hautevelle et al., 2006).

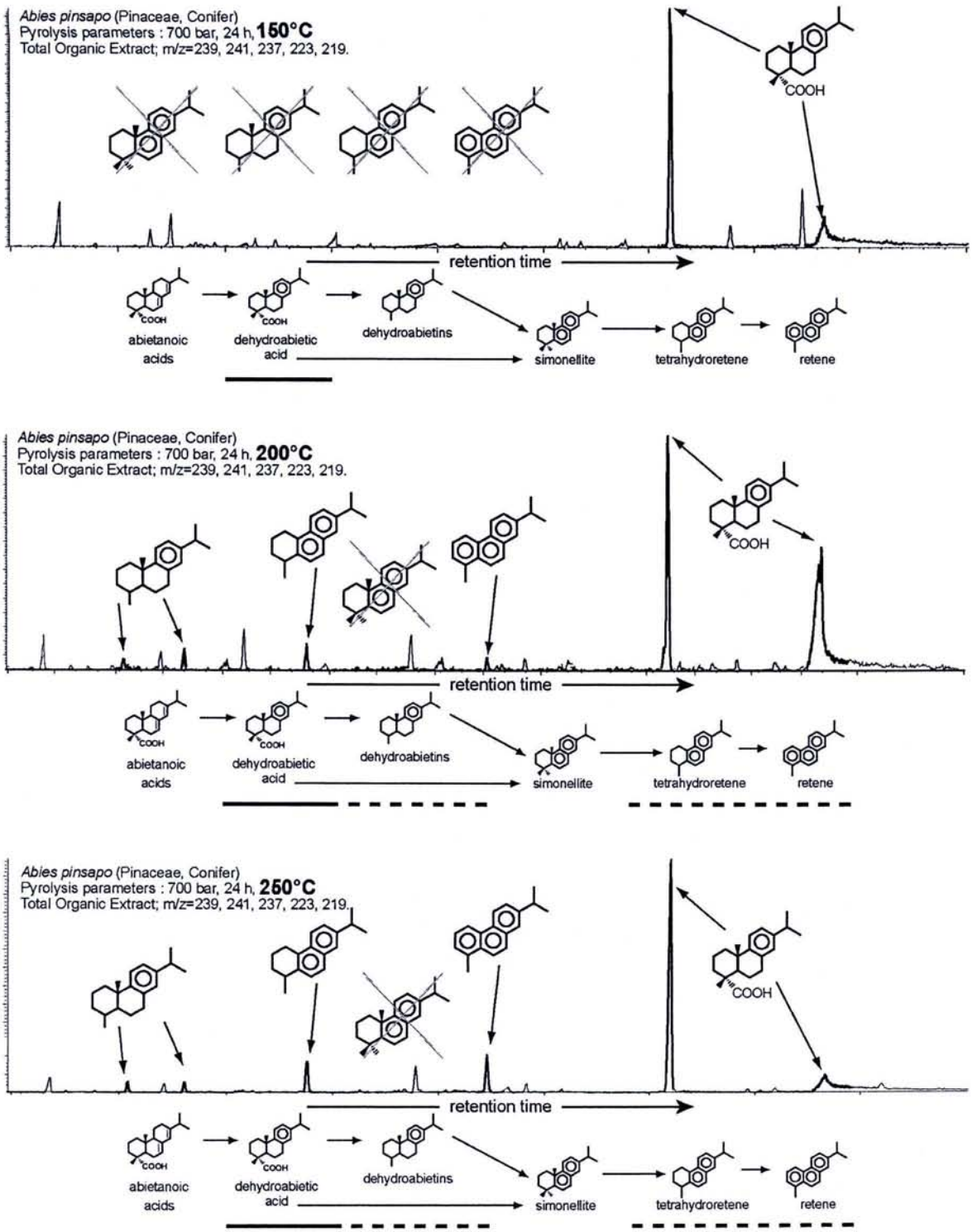


Figure VII.4. Fragmentograms of the total organic extracts of pyrolysed *Abies pinsapo* at different temperatures (150, 200, 250, 280 and 300°C). The selected ions are 239 (dehydroabietic acid), 241(2 isomers of dehydroabietins), 237 (simonellite), 223 (tetrahydroretene), 219 (retene). This first peak of dehydroabietin is the 19-norabieta-8,11,13-triene and the second one is the 18-norabieta-8,11,13-triene. The second peak of dehydroabietic acid corresponds to its methyl ester counterpart. The diagenetic pathways underneath each chromatogram indicate the presence and the abundance of each aromatic abietanes in the corresponding extract.

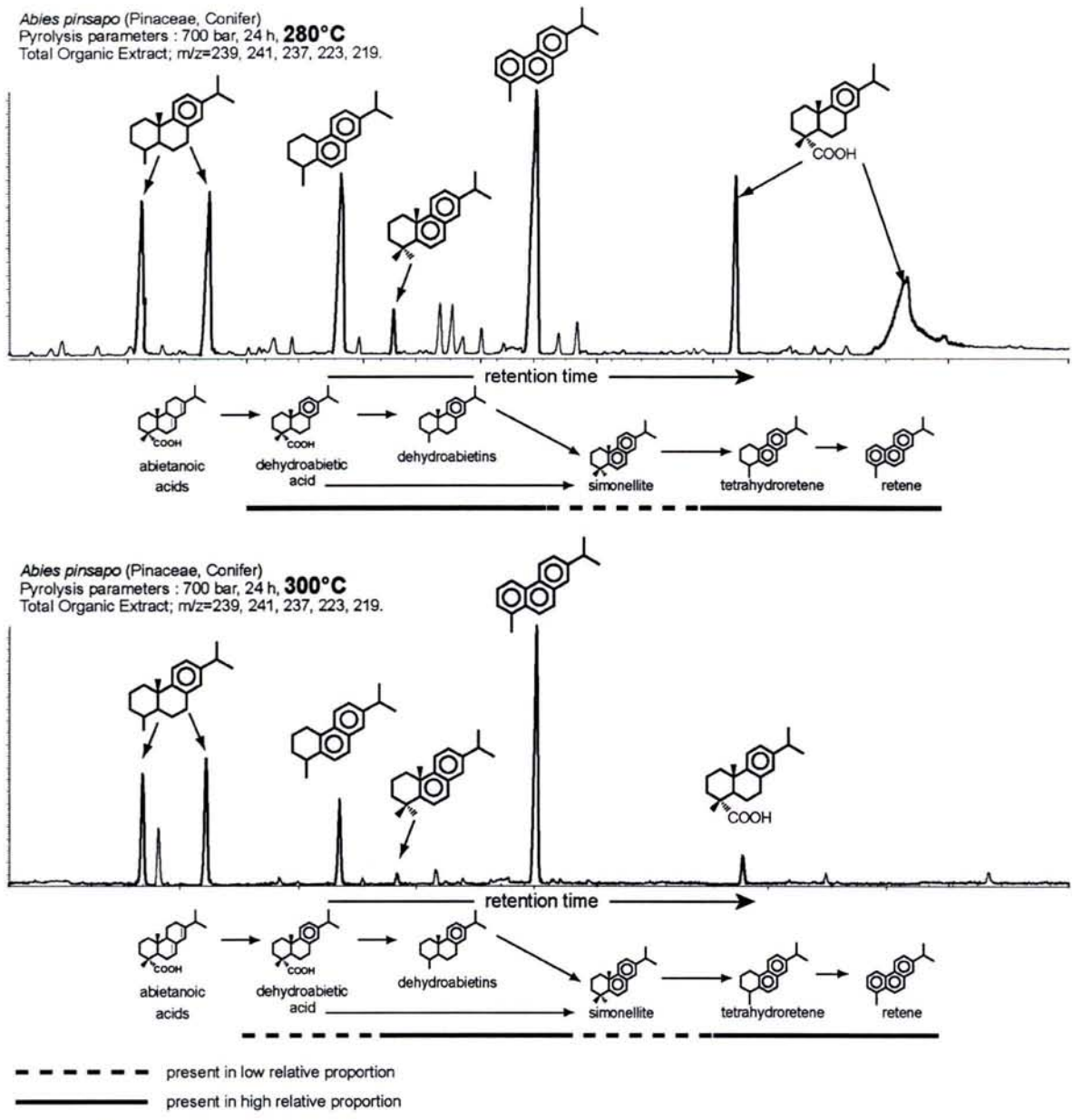


Figure VII.4 (Continued).

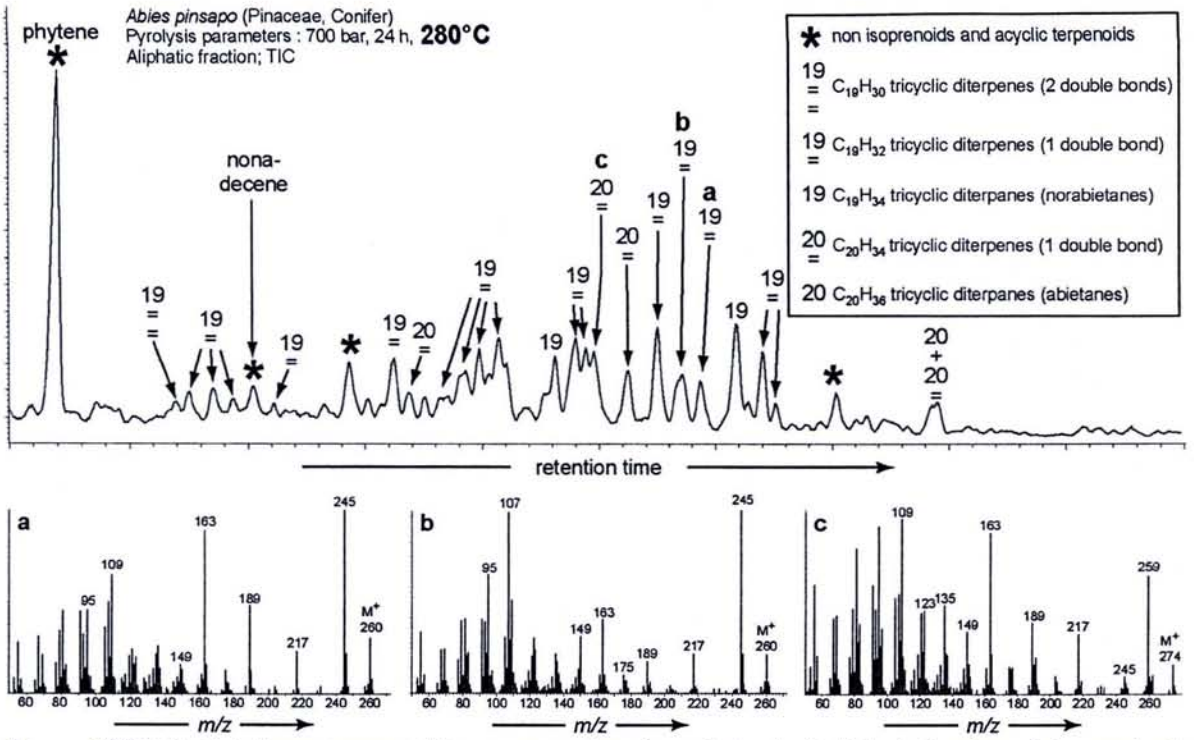


Figure VII.5. Partial chromatogram (diterpane retention time window) of aliphatic fraction of the pyrolysis product at 280°C showing high abundance of diterpenes and the low abundance of diterpanes. The mass spectra of three of these diterpenes (**a**, **b**, **c**) are shown.

4.2 Artificial generation of saturated diterpanes

In order to generate saturated diterpanes during pyrolysis instead of diterpenes, a metal hydride ($LiAlH_4$) was introduced in excess (150 mg) into the gold tube and mixed with the plant powder before the pyrolysis. $LiAlH_4$ is a powerful reductive agent classically used in organic geochemistry. When this compound is heated to more than 200°C, it undergoes a thermal degradation as illustrated by the reaction :

$$LiAlH_4 \rightarrow LiH + Al + 1.5\ H_2$$

The H_2 will easily convert esters, carboxylic acids, aldehydes and ketones into alcohols (Wiench et al., 2004). Because the dihydrogen is in supercritical phase under our experimental conditions (280°C and 700 bar), it is also able to reduce alkenes by hydrogenation.

The analysis of the aliphatic fraction confirms that the diterpenes were hydrogenized during the pyrolysis using $LiAlH_4$ (Fig. VII.6). Three main classes of compounds are represented in this fraction. A single and a double peak have the same mass spectrum noted

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

a in Fig. VII.6. The base peak at *m/z* 123 and the molecular ion at *m/z* 278 suggest a $C_{20}H_{38}$ bicyclic diterpane. These compounds are identified as labdane isomers by comparison of this mass spectrum with those published by Noble et al. (1986). They remain in low abundance and are certainly derived from the labdadienol also detected in low abundance in the extract of fresh *Abies pinsapo*. 8 peaks have a mass spectrum characterized by a base fragment at *m/z* 109 and a molecular ion at *m/z* 262. This indicates that they are $C_{19}H_{34}$ tricyclic diterpanes bearing two angular methyl groups on cycle A. The peak noted **b** and those eluting just before eicosane (*n*-C_{20}-alkane) both have the spectrum noted **b** in Fig. VII.6. This is identical to the mass spectrum of a fichtelite reference published by Barrick and Hedges (1981). The other 6 peaks have almost similar mass spectra characterized by more intense fragments at *m/z* 163, 191 and 219. These spectra resemble those of the norabietane isomers also published by Barrick and Hedges (1981). These 8 compounds could correspond to the eight possible epimers of norabietanes, considering two probable positions which can be taken by the two methyl and the isopropyl groups of the norabietane structure. Residual norabietane monoenes are still present in low relative abundance.

The compounds which mainly elute after eicosane display mass spectra with a base fragment at *m/z* 123 and a molecular ion at *m/z* 276, which is characteristic of the $C_{20}H_{36}$ tricyclic diterpanes. One of these spectra is noted **c** in Fig.VII.6 and corresponds to the compound **b** with an additional methyl group on ring A. This compound is thus an abietane. Some of these peaks have mass spectra with fragments at *m/z* 163 and 191 which are a little more intense and correspond to abietane spectra published by Livsey et al. (1984) and Philp (1985). These compounds are thus assigned as other abietanes isomers. Saturated pimaranes and norpimaranes can be easily distinguished from the abietanes and norabietanes by the intense M^+-29 fragment in their spectra and are not present in this fraction. This is consistent with the lack of pimarane precursors in the extract of fresh *Abies pinsapo*.

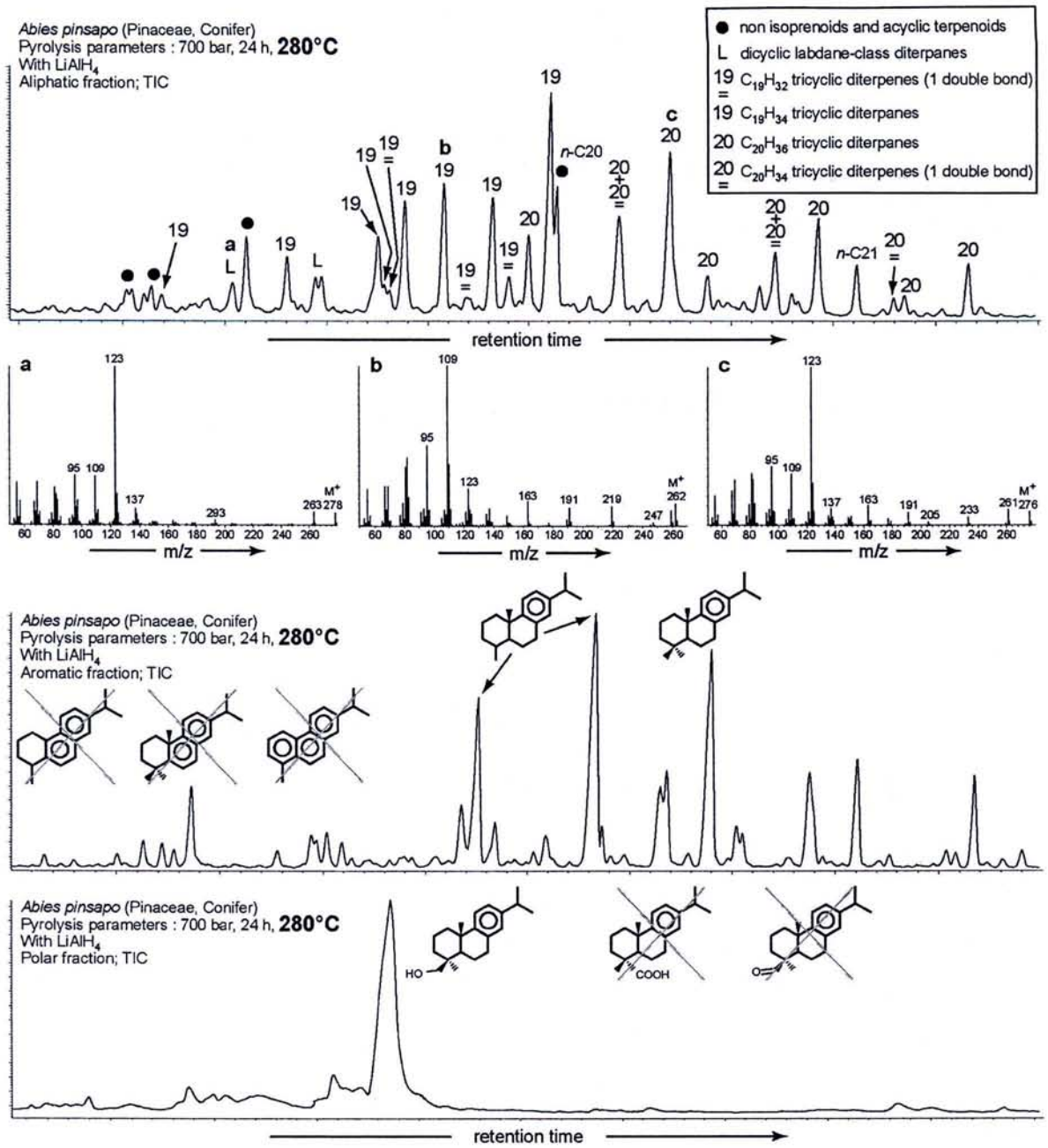


Figure VII.6. Partial chromatograms (diterpane retention time window) of aliphatic, aromatic and polar fractions of pyrolysis product of *Abies pinsapo* at 280°C with addition of metal hydride ($LiAlH_4$). Mass spectra of aliphatic compounds noted **a** (labdane), **b** (norabietane) and **c** (abietane), are shown for the aliphatic fraction.

In the aromatic fraction of *Abies pinsapo* pyrolysed in the presence of $AlLiH_4$, the two isomers of dehydroabietin, as well as dehydroabietane, are present. However, abietanoids bearing more than one aromatic ring such as simonellite, tetrahydroretene and retene are absent. This indicates that the reducing conditions imposed by the presence of H_2 inhibit aromatization. The other compounds eluting in the diterpenoid retention time window remain unidentified and their occurrence has never been, to our knowledge, reported in geological samples.

The polar fraction shows a strong peak in the diterpenoids window. It is the dehydroabietol. Dehydroabietal and dehydroabietic acid are below the detection level. This is explained by the effect of $LiAlH_4$ which converts aldehydes and carboxylic acids into alcohol. The dehydroabietal and the dehydroabietic acids were therefore certainly converted to dehydroabietol.

4.3 Predictive "paleochemotaxonomy" of *Abies pinsapo*

The results clearly demonstrate that :

1) The plant pyrolysis without metal hydride produces aromatic and polar plant biomarkers which are typically detected in sediments and sedimentary rocks. Such experimental conditions are unable to generate saturated plant biomarkers.

2) The plant pyrolysis using metal hydride introduced in excess into the gold tube before the experiment produces saturated plant biomarkers such as abietanes and norabietanes but is unable to generate their aromatic counterparts. Moreover, the pyrolysis with the metal hydride transforms carboxylic acid, aldehyde and ketone biological precursors to alcohol biomarkers which could considerably bias paleochemotaxonomic interpretations.

Therefore, the fractions which have to be investigated in order to predict the molecular composition of a "virtual fossil" of *Abies pinsapo* are the aliphatic fraction of the pyrolysate obtained at 280°C, 700 bar for 24 hours using $LiAlH_4$ and the aromatic and polar fractions of the pyrolysate obtained at 280°C, 700 bar for 24 hours without $LiAlH_4$. The chromatograms are represented in Fig. VII.7.

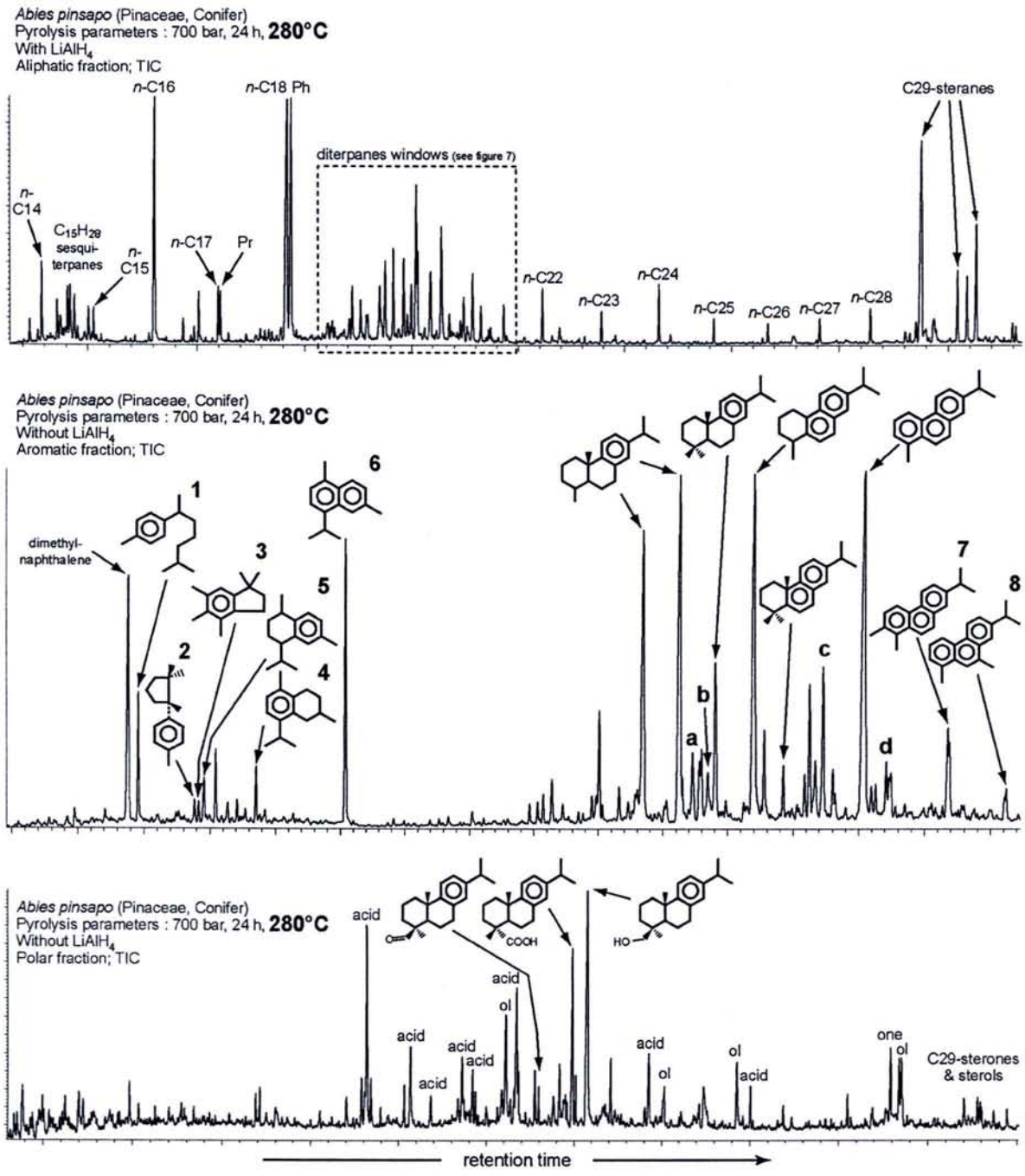


Figure VII.7. Chromatograms of aliphatic (pyrolysis with $LiAlH_4$), aromatic and polar fractions (both pyrolysis without $LiAlH_4$) of pyrolysates of *Abies pinsapo* at 280 °C. The mass spectra of **a**, **b**, **c** and **d** are shown in Fig. VII.8. *n*-C# : *n*-alkanes with # carbon atoms; acid : carboxylic acids; one : ketones; ol : alcohols; 1 : dihydro-ar-curcumene (identified from spectrum in Ellis et al., 1995); 2 : cuparene (identified from spectrum in Grantham and Douglas, 1980); 3 : 2,3-dihydro-1,1,4,5,6-pentamethylindene (identified using Wiley275 database); 4 : calamenene (identified from spectrum in Simoneit and Mazurek, 1982), 5 : cadina-1(10),6,8-triene (identified from spectrum in Simoneit and Mazurek, 1982); 6 : cadalene (identified from spectrum in Philp, 1985); 7 : 2-methylretene (identified from spectrum in Bastow et al., 2001); 8 : 9-methylretene (identified from spectrum in Alexander et al., 1995).

In addition to the diterpanes described above, the aliphatic fraction of the *Abies pinsapo* pyrolysed with $LiAlH_4$ contains :

– *n*-alkanes ;

– $C_{15}H_{28}$ sesquiterpanes (M^+ 208) which mass spectra matching those of muurolanes and amorphanes from the Wiley275 database ;

– C_{29}-steranes and minor amounts of C_{28}-steranes derived from their alcohol and ketone precursors which are typical of terrestrial plants (Volkman, 1986).

The aromatic fraction of the *Abies pinsapo* pyrolysed without $LiAlH_4$ contains :

– a dimethylnaphtalene which was not precisely identified ;

– 2,3-dihydro-1,1,4,5,6-pentamethylindene noted as **3** in Fig. VII.7 ;

– aromatic sesquiterpenoids like dihydro-*ar*-curcumene (**1**), cuparene (**2**), calamene (**4**), cadinatriene (**5**) and cadalene (**6**). The dihydro-*ar*-curcumene certainly derived from sesquiterpenoids related to juvabione identified in the extract of fresh *Abies pinsapo* by Barrero et al. (1989) ;

– 2- and 9- methylretenes (respectively peaks **7** and **8** in Fig. VII.7) in addition to the aromatic diterpenoids of the abietane class described above ;

– several compounds which have, to our knowledge, never been reported. They are in lower abundance than the abietanes and the mass spectra of four of them, noted from **a** to **d**, are represented in Fig. VII.8.

Compounds **a** and **b** were tentatively assigned as diaromatic abietanes with an open naphthenic ring A. These compounds are believed to be respectively the 3-ethyl-4-butyl-8-isopropylnaphthalene and the 3-methyl-4-pentyl-8-isopropylnaphthalene. A similar kind of abietane structure with an open ring has been reported by Ellis et al. (1996).

The mass spectrum of compound **c** displays a molecular ion at *m/z* 238, corresponding to $C_{18}H_{22}$. The loss of 43 mass units indicates that the compound probably bears a propyl side chain or an isopropyl group. It has been found in relatively high abundance in the extracts of the Callovo-Oxfordian claystones from the Paris basin and might possibly have an important paleochemotaxonomic value.

The mass spectrum of the compound **d** displays a base fragment at *m/z* 252, which is also the molecular ion. The M^+-15 fragment is relatively intense as, to a lesser extent, the fragments at *m/z* 165, 179 and 195. This fragmentation pattern seems to be characteristic of a $C_{19}H_{24}$ diaromatic tricyclic diterpenoid with 2 methyl groups at the position C(4) such as

simonellite, diaromatic totarane and diaromatic sempervirane of whose mass spectra have been published respectively by Philp (1985), Otto et al. (1997) and Tuo and Philp (2005). Unfortunately, the structural class of this unidentified component is unclear although it could also have important paleochemotaxonomic value if found in ancient sediments.

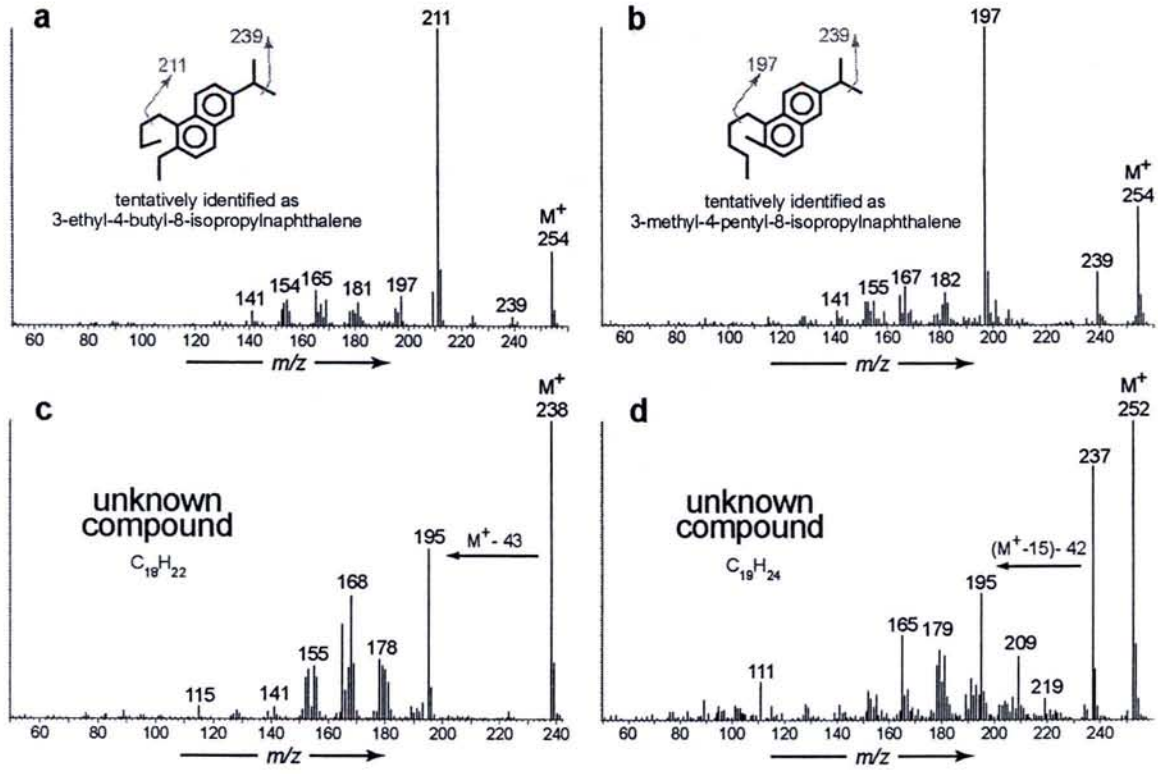


Figure VII.8. Mass spectra of **a**, **b**, **c** and **d** in Fig. VII.7 and suggested mass spectral cleavage patterns for tentatively identified biomarkers **a** and **b** (respectively, 3-ethyl-4-butyl-8-isopropylnaphthalene and 3-methyl-4-pentyl-8-isopropylnaphthalene).

The polar fraction of the *Abies pinsapo* pyrolysed without $LiAlH_4$ contains :

– C_{29}-sterones and sterols which are typical of terrestrial plants (Volkman, 1986) ;

– several linear and branched carboxylic acids, alcohols and ketones ;

– polar abietanoids reported in fresh *Abies pinsapo* (dehydroabietal, dehydroabietol and dehydroabietic acid) ;

– some compounds which remain unidentified.

The study of the molecular content of the above three fractions thus makes it possible to predict the possible terpenoid composition of a "virtual *Abies pinsapo* fossil". The consistency of the prediction can be verified by comparaison with the components of fossil Pinaceae as described in published paleochemotaxonomic studies. The three fractions are characterized by the presence of generic plant biomarkers like the cadinane class sesquiterpenoids (even if these biomarkers seem to be more frequent in conifers than other land plants), as well as more specific biomarkers. The muurolanes and labdanes are semi-specific biomarkers of conifer and occur in almost all conifer families except Taxaceae. The curcumanes and amorphanes found in our pyrolysates are also specific for conifers and are essentially produced by Pinaceae and Cupressaceae (Otto and Wilde, 2001). The high content in abietanes is also characteristic of conifers but a detailed study of their distribution allows precision at the family level. Indeed, the presence of abietanoic acids and dehydroabietol coupled to the lack of ketophenolic and phenolic abietanes is typical of fossil Pinaceae. Furthermore, the absence of totaranes, as well as of tetracyclic diterpenoids (kauranes, phyllocladanes, beyeranes...) is another specificity of the fossil Pinaceae (Otto et al., 1997; Otto and Simoneit, 2001). Cuparene, in theory a specific biomarker for one single conifers family, the Cupressaceae *s. st.*, (Grantham and Douglas, 1980; Otto and Wilde, 2001; Otto et al., 2002b) was found in low abundance within the aromatic fraction of the pyrolyzed *Abies pinsapo*.

Therefore, the distribution of the plant biomarkers experimentally synthesized by confined pyrolysis of *Abies pinsapo* using the procedure developed in this study matches well with those described by conventional paleochemotaxonomic studies of Pinaceae (*e.g.* Heppenheimer et al., 1992; Staccioli et al., 1999, 2000; Otto and Simoneit, 2001, 2002). The experiment also indicates that a low proportion of cuparene is not necessarily a strict indicator of the Cupressaceae family, even if it is generally believed that this biomarker is very specific for Cupressaceae.

Of course, a fossil *Abies pinsapo* could actually display a slightly different molecular composition as a result of its sedimentological and diagenetic histories. Indeed, the maturation state as well as the biological, physical and chemical characteristics of the depositional and interstitial environments can have a major impact on the molecular composition. It could notably affect the functionalised/hydrocarbon and aromatic/aliphatic biomarkers ratios as well as possible structural configuration. However, the biomarker distribution obtained with our experimental procedure is believed to represent an average composition, including functionalised, aromatic as well as aliphatic biomarkers.

5 Conclusions

We have developed an original and alternative approach which allows extension of the catalogue of plant biomarkers having a paleochemotaxonomic value. Indeed, the acquisition of new paleochemotaxonomic data is essential for make valuable and reliable paleoflora and paleoclimate reconstructions. We demonstrate that the confined pyrolysis of a Pinaceae species (*Abies pinsapo*) at 700 bar, 280°C for 24 hours, with and without addition of $LiAlH_4$, allows the laboratory synthesis of a set of plant biomarkers which are commonly found in geological samples. The distribution of these biomarkers using this procedure matches well with those described in conventional paleochemotaxonomic studies of Pinaceae. The reproduction of this experiment using not only other vascular plants, but also other living organisms (bacteria, algae, animals), whose fossil molecular signatures are unknown, should provide new and useful paleochemotaxonomic data. In the long term, these data should allow 1) to find out new paleochemotaxonomic trends for non investigated taxa to be found, 2) the trends already evidenced in previous conventional paleochemotaxonomic studies to be made more precise and possibly even corrected, 3) highlighting of the limits of these chemical trends, for examples as pointed out in this study by the presence of a specific biomarker for Cupressaceae in the Pinaceae pyrolysis product, 4) proposing diagenetic pathways for biogenic compounds which have been less studied than those of abietic acid. This information is essential for suitably interpreting the distribution of vascular plant biomarkers in terms of paleoflora and possibly paleoclimate. These data could also be useful for organic archaeological chemistry. Indeed, plant biomarkers are frequently found in material of archaeological interest (coatings, varnishes, paints, pitches, manufactured oils, desicated botanical remains, mummy balms...) and could be used for assessing their origin and manufacturing process.

Acknowledgements - Authors thank Marcel Elie and Pierre Faure (G2R, CNRS) for fruitful discussions as well as Alain Rouiller and Gilles Bessaque for technical assistance. Financial support from Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) is gratefully acknowledged.

6 References

Alexander R., Bastow T. P. Fisher S. J. and Kagi R. (1995) Geosynthesis of organic compounds: II. Methylation of phenanthrene and alkylphenanthrenes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4259–4266.

Aplin T. T., Cambie R. C. and Rutledge P. S. (1963) The taxonomic distribution of some diterpene hydrocarbons. *Phytochemistry* **2**, 205–214.

Barale G. (1990) Les stratégies adaptatives chez les végétaux du Trias supérieur au Crétacé inférieur dans l'aire eurosinienne, en relation avec l'évolution du climat. *C. R. Acad. Sci. Paris* **311**, 265–269.

Barrero A. F., Sanchez J. F., Alvarez-Manzaneda E. J. and Munoz Dorado M. (1989) Sesquiterpenoids related to juvabione in *Abies pinsapo*. *Phytochemistry* **28**, 2617–2619.

Barrero A. F., Sanchez J. F., Alvarez-Manzaneda E. J., Munoz Dorado M. and Haïdour A. (1992) Diterpenoids and cyclolanostanolides from *Abies marocana*. *Phytochemistry* **31**, 615–620.

Barrero A. F., Sanchez J. F., Alvarez-Manzaneda M., Munoz Dorado M. and Haïdour A. (1993) Terpenoids and sterols from the wood of *Abies pinsapo*. *Phytochemistry* **32**, 1261–1265.

Barrick R. C. and Hedges J. I. (1981) Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region - II. Sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 381–392.

Bastow T. P., Singh R. K., van Aarssen B. G. K., Alexander R. and Kagi R. (2001) 2-methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker. *Org. Geochem.* **32**, 1211–1217.

Castro M. A., Gordaliza M., Miguel Del Corral J. M. and San Feliciano A. (1996) The distribution of lignanoids in the order *Coniferae*. *Phytochemistry* **41**, 995–1011.

Ellis L., Singh R. K., Alexander R. and Kagi R. (1995) Identification and occurrence of dihydro-*ar*-curcumene in crude oils and sediments. *Org. Geochem.* **23**, 197–203.

Ellis L., Singh R. K., Alexander R. and Kagi R. (1996) Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: A new class of biomarker. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4747–4763.

Garcia J.-P., Philippe M. and Gaumet F. (1998) Fossil wood in Middle-Upper Jurassic marine sedimentary cycles of France: relations with climate, sea–level dynamics, and carbonate-platform environments. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **141**, 199–214.

Giannasi D. E. and Niklas K. J. (1981) Comparative paleobiochemistry of some fossil and extant *Fagaceae*. *Am. J. Bot.* **68**, 762–770.

Grantham P. J. and Douglas A. G. (1980) The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1801–1810.

Hautevelle Y., Michels R., Malartre F. and Trouiller A. (2006) Vascular plant biomarkers as proxies of paleoflora and paleoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of Paris Basin (France). *Org. Geochem.*

Heppenheimer H., Steffens K., Püttmann W. and Kalkreuth W. (1992) Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany. *Org. Geochem.* **18**, 273–287.

Jacob J., Disnar J.-R., Boussafir M., Albuquerque A. L. S., Sifeddine A. and Turcq B. (2003) Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caço, Brazil). *Org. Geochem.* **36**, 449–461.

Laflamme R. E. and Hites R. A. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289–303.

Landais P., Michels R. and Poty B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal autoclaves. Experimental approach and application. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **16**, 103–115.

Li M. and Johns R. B. (1990) Kerogen extract interrelationships of terpenoid biomarkers from a Jilin brown coal. *Org. Geochem.* **15**, 109–121.

Li Y., Michels R., Mansuy L., Fleck S. and Faure P. (1998) Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction – application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel* **81**, 747–755.

Livsey A., Douglas A. G. and Connan J. (1984) Diterpenoid hydrocarbons in sediments from an offshore (Labrador) well. *Org. Geochem.* **6**, 73–81.

Marchand-Geneste N. and Carpy A. (2003) Theorical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: aromatization to retene. *Theochem* **635**, 55–82.

Mongrand S., Badoc A., Patouille B., Lacomblez C., Chavent M., Cassagne C. and Bessoule J.-J. (2001) Taxonomy of gymnospermae : multivariate analyses of leaf fatty acid composition. *Phytochemistry* **58**, 101–115.

Monthioux M., Landais P. and Monin J. C. (1985) Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Org. Geochem.* **8**, 275–292.

Nguyen Tu T. T., Derenne S., Largeau C., Mariotti A. and Bocherens H. (2003) Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradation stages: diagenetic and chemotaxonomic implications. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **124**, 63–78.

Noble R. P., Alexander R., Kagi R. I. and Knox J. (1986) Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Org. Geochem.* **10**, 825–829.

Otto A. and Simoneit B. R. D. (2001) Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3505–3527.

Otto A. and Simoneit B. R. D. (2002) Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and North Vancouver, British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **33**, 1241–1251.

Otto A. and Wilde V. (2001) Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – A review. *Bot. Rev.* **67**, 141–238.

Otto A., Walther H. and Püttmann W. (1997) Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene Oxbow Lake Clays, Weisselster basin, Germany. *Org. Geochem.* **26**, 105–115.

Otto A., White J. D. and Simoneit B. R. D. (2002a) Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. *Science* **297**, 1543–1544.

Otto A., Simoneit B. R. D., Wilde V., Kunzmann L. and Püttmann W. (2002b) Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Rev. Palaeobot. Palyno.* **120**, 203–215.

Pancost R. D. and Boot C. S. (2004) The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Mar. Chem.* **92**, 239–261.

Paull R., Michaelsen B. H. and McKirdy D. M. (1998) Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in *Dicroidium*-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. *Org. Geochem.* **29**, 1331–1343.

Philp R. P. (1985) *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and spectra.* Elsevier, Amsterdam.

Pšenička J., Zodrow E. L., Mastalerz M. and Bek J. (2005) Functional groups of fossil marattialeans: chemotaxonomic implications for Pennsylvanian tree ferns and pteridophylls. *Int. J. Coal Geol.* **61**, 259–280.

Rezzi S., Bighelli A., Castola V. and Casanova J. (2005). Composition and chemical variability of the oleoresin of *Pinus nigra ssp. laricio* from Corsica. *Ind. Crop Prod.* **21**, 71–79.

Simoneit B. R. D. (1977) Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 463–476.

Simoneit B. R. D. (1986) Cyclic terpenoids of the geosphere. In *Biological Markers in the Sedimentary Record* (ed. R. B. John). Elsevier, Amsterdam. pp. 43–99.

Simoneit B. R. T. and Mazurek M. A. (1982) Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* **16**, 2139– 2159.

Smith P. (1976) *The Chemotaxonomy of Plants*. Arnold, London.

Staccioli G., Sturaro A., Parvoli G. and Menchi G. (1999) The lipophilic extractives of an interglacial fossil *Picea abies* from Zeifen (Germany). *Holzforschung* **53**, 391–396.

Staccioli G., Meli A., Menchi G., Matteoli U and Ricottini G. (2000) Role of a labile terpene compound in the assessment of the age of a fossil wood from Siena (Tuscany, Italy). *Holzforschung* **54**, 591–596.

Stankiewicz B. A., Briggs D. E. G., Michels R., Collinson M. E., Flannery M. B. and Evershed R. P. (2000) Alternative origin of aliphatic polymer in kerogen. *Geology* **28**, 559–562.

Tuo J. and Philp R. P. (2005) Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. *Appl. Geochem.* **20**, 367–381.

Vakhrameev V. A. (1991) *Jurassic and Cretaceous Floras and Climates of the Earth.* Cambridge University Press, Cambridge.

van Aarssen B. G. K., Alexander R. and Kagi R. (2000) Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1417–1424.

Venkatesan M. I., Ruth E. and Kaplan I. R. (1986) Terpenoid hydrocarbons in Hula peat: Structure and origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1133–1139.

Vliex M., Hagemann H. W. and Püttmann W. (1994) Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Low Permian strata of the Saar-Nahe basin, southwestern Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4689–4702.

Volkman J. K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* **9**, 83–99.

Wakeham S.G., Schaffner C. and Giger W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments–II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 415–429.

Wiench J. W., Balema V. P., Pecharsky V. K. and Pruski M. (2004) Solid-state ^{27}Al NMR investigation of thermal decomposition of $LiAlH_4$. *J. Solid State Chem.* **177**, 648–653.

Ziegler A. M., Parrish J. M., Yao J. P., Gyllenhaal E. D., Rowley D. B., Parrish J. T., Nie S. Y., Bekker A. and Hulver M. L. (1994) Early Mesozoic phytogeography and climate. In *Palaeoclimates and their modelling: with special reference to the Mesozoic Era.* (eds. J. R. L. Allen, B. J. B. Hoskins, W. Sellwood, R. A. Spicer, P. J. Valdes). Chapman and Hall, London. pp. 89–97.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions générales

Ce présent travail comportait trois problématiques principales :

1) caractériser le degré de variabilité latérale et verticale de la composition moléculaire de la matière organique des dépôts sédimentaires callovo-oxfordiens de l'Est du bassin de Paris situés entre les fossés de la Marne et de Gondrecourt ;

2) déterminer les facteurs qui contrôlent la variabilité et la répartition des faciès moléculaires au sein des dispositifs sédimentaires ainsi que les modalités de ces contrôles ;

3) déterminer précisément les sources, les conditions de dépôt et de diagenèse de la matière organique des séries callovo-oxfordiennes du bassin de Paris ainsi que d'autres bassins sédimentaires. Ceci dans le but d'apporter de nouvelles informations sur les conditions paléoenvironnementales qui régnaient dans l'Est du bassin de Paris, et plus généralement en Europe de l'Ouest, à la transition Dogger/Malm. En effet, bien que de nombreuses études se soient intéressées à cet épisode particulier du Jurassique, il existe toujours de nombreuses interrogations ou contradictions concernant notamment l'eustatisme, le climat, les causes et conséquences de la crise de la production carbonatée, l'origine et la mise en place des séries condensées, les raisons des migrations fauniques, *etc.*

Caractérisation de la variabilité de la composition moléculaire de la matière organique au sein des séries sédimentaires callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris

Les analyses moléculaires de la matière organique extractible d'environs 150 échantillons d'argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris ont permis de déterminer le degré de variabilité latérale et verticale de la composition chimique de la matière organique qu'elles contiennent. Les résultats montrent que ces argilites présentent un seul et unique faciès moléculaire.

Ce faciès moléculaire se caractérise surtout par :

– une distribution bimodale des *n*-alcanes. Le premier mode (*n*-alcanes à chaine courte) est presque toujours prédominant et le second mode (*n*-alcanes à chaine longue) présente une imparité marquée (CPI généralement > 2) ;

– un rapport pristane/phytane (Pr/Ph) toujours supérieur à 1 et généralement inférieur à 3 ;

– une distribution de biomarqueurs de plantes qui se limite à quelques sesquiterpenoïdes, notamment le cadalène. Les diterpénoïdes sont absents ou peu abondants ;

– une très grande diversité de stéroïdes qui sont essentiellement sous forme réarrangée et insaturée (diastérènes) ou aromatique. Les stéranes ne représentent en effet qu'une très faible proportion des stéroïdes (certainement moins de 5 %) et les C_{25}-stéranes et/ou les des-A-diastérènes sont plus abondants que les stéranes réguliers (C_{27} à C_{29}-stéranes). Les méthylstéroïdes et le dinostérane sont aussi présents en faible proportion ;

– une distribution de hopanoïdes caractérisée par 1) l'abondance des hopènes, 2) la prédominance des hopanes en configuration biologique (ββ hopanes) sur les hopanes en configuration géologique (αβ hopanes), 3) l'absence d'isomères 22S des αβ homohopanes et 4) des C_{35}-hopanes en concentrations trop faibles pour être détectées ;

– la très faible abondance des composés soufrés ainsi que l'absence de biomarqueurs spécifiques tels que le gammacérane, les BAQCs et des marqueurs d'archaebactéries (*e.g.* squalane). Les produits diagénétiques de caroténoïdes de la classe de l'isoréniératane ne sont détectés qu'à l'extrême base des argilites sur MSE 101.

Le fait que tous les échantillons prélevés dans les argilites de l'Est du bassin de Paris présentent le même faciès moléculaire suppose qu'au cours de la sédimentation les sources, ainsi que les conditions de dépôt et de diagenèse étaient stables dans l'espace et le temps.

De plus, l'étude détaillée de cet unique faciès moléculaire montre que :

– la matière organique est thermiquement immature ;

– elle provient du mélange syn-sédimentaire d'une contribution marine (algues, bactéries, plancton) et d'une contribution continentale (plantes terrestres) ;

– elle s'est principalement déposée dans un environnement de type *offshore* (comme l'indiquent les données sédimentologiques) et oxique. Cette bonne oxygénation du milieu de dépôt implique que celui-ci était ouvert sur les parties plus distales du bassin de Paris ;

– après son dépôt, la matière organique a été rapidement isolée des agents oxydants grâce à la protection physique des argiles. Ces mêmes argiles ont également une influence sur

l'évolution diagénétique de certaines molécules comme les stéroïdes du fait de leur pouvoir catalytique bien connu.

Ainsi, à l'échelle régionale autour du laboratoire souterrain de Bure (Meuse), les argilites callovo-oxfordiennes apparaissent **homogènes** du point de vue de la composition moléculaire de leur contenu organique.
Cette apparente homogénéité du contenu organique des argilites doit être modérée par le fait que certaines caractéristiques géochimiques présentent une variabilité verticale significative. Ainsi, la proportion relative de la contribution continentale par rapport à la contribution marine a tendance à augmenter vers le sommet des argilites et la proportion de stéroïdes réarrangés (diastérènes) augmente légèrement au niveau de la transition minéralogique des argiles. De plus, la teneur en matière organique est plus importante à la base de la série argileuse (Callovien moyen). Ces variations verticales sont cependant modestes et apparaissent corrélées entre les différents puits. La bonne corrélation latérale de ces variations est un argument supplémentaire en faveur de l'homogénéité latérale des argiles à l'échelle des deux transects étudiés.

A l'inverse, les passages de ces argilites aux carbonates encaissants se caractérisent par une **évolution** et une **diversification** importante du faciès moléculaire. Ces changements reflètent à la fois une évolution et une diversification :
– des **sources de la matière organique** et des **conditions paléoenvironnementales** comme le montrent par exemple l'apparition d'une contribution cyanobactérienne importante à certains niveaux de la plate-forme oxfordienne et le changement dans la composition des paléoflores terrestres imputé à une évolution climatique. L'évolution et la diversification des environnements de dépôt et des conditions de la diagenèse au niveau des transitions entre les argilites déposées en milieu de type *offshore* et les carbonates déposés en milieu de type *shoreface* est également confirmée par des études de sédimentologie et de géochimie minérale ;
– de la **qualité de la préservation** et des **conditions diagénétiques** qui sont essentiellement contrôlés par la nature de la matrice minérale, c'est-à-dire par le faciès sédimentaire. Ainsi, dans les faciès plus carbonatés, la matière organique a été moins bien protégée des agents oxydants et présente dans les niveaux les moins argileux des évidences d'oxydation. La proportion relative des stéroïdes réarrangés varie également de manière importante en fonction de l'argilosité.

Par ailleurs, les argilites du puits A 901, localisé sur le versant Nord du bassin de Paris, présentent un faciès moléculaire relativement similaire mais caractérisé par une contribution marine significativement plus importante. Paradoxalement, la proximité des terres émergées permet expliquer l'importance de la contribution marine car les apports de nutriments en provenance du massif pourraient être à l'origine d'une productivité alguaire plus importante qu'au large.

Détermination des facteurs contrôlant le degré de variabilité et la répartition des faciès moléculaires au sein des séries sédimentaires

Les résultats acquis pour résoudre la première problématique montrent que les variations du faciès moléculaire ont pour origine des **évolutions paléoenvironnementales** qui contrôlent les sources de la matière organique et les **changements du faciès sédimentaire** qui ont une influence majeure sur la qualité de la préservation et certaines transformations diagénétiques. Bien sûr, l'évolution des paléoenvironnements et des faciès sédimentaires sont étroitement corrélés et leurs variabilités conjointes sont sous le contrôle de :

– la **position paléogéographique**. En effet, les milieux proximaux et peu profonds se caractérisent par une importante variabilité spatiale et temporelle des environnements de dépôt et des faciès sédimentaires. Cette variabilité va donc se traduire par une variabilité latérale et verticale importante du faciès moléculaire au sein du dépôt. Ces variabilités sont largement atténuées au sein des séries sédimentaires déposées dans des milieux plus distaux et plus profonds.

– de la **morphologie du bassin sédimentaire**. En effet, les dépôts installés sur une topographie à fort relief, tel une bordure de plateau continental, présentent d'importantes évolutions intrinsèques du faciès sédimentaire comme le décrit le modèle séquentiel de Vail. A l'inverse, les dépôts installés sur une topographie relativement plane et sub-horizontale, tel un versant de bassin intracratonique flexural, présentent des évolutions intrinsèques du faciès sédimentaire beaucoup plus discrètes et moins contrastées.

Les argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris se sont déposées 1) dans un milieu offshore, éloigné des terres émergées, 2) sur le versant Est d'un bassin flexural intra-cratonique. Ainsi, toutes les conditions favorables à une bonne homogénéité du contenu organique sont réunies pour cette série sédimentaire.

Données nouvelles apportées par ce travail sur les conditions paléoenvironnementales du bassin de Paris et plus généralement de l'Europe de l'Ouest au Callovien et à l'Oxfordien

Les données acquises au cours de cette étude permettent de mieux comprendre le contexte paléoenvironnemental du bassin de Paris et plus généralement de l'Europe de l'Ouest.
Deux événements particuliers sont mis en évidence :

1) Un événement daté du **Callovien moyen** (Chapitre VI). Il s'agit d'une anoxie de la zone photique mise en évidence par la présence de biomarqueurs spécifiques de bactéries chlorophylliennes sulfato-réductrices qui vivent dans les eaux de surface appauvries en oxygène (*Chlorobiaceae*). Ce changement important de la chimie des eaux semble avoir concerné l'ensemble de l'Europe de l'Ouest et a certainement eu une intensité variable dans l'espace. En effet, dans la partie occidentale de la Mer du Nord (Parson Drove, Yorkshire, Angleterre), cet événement est particulièrement accentué alors qu'il a apparemment eu une importance moindre dans le bassin de Paris.
Cet épisode d'anoxie est également enregistré dans le Proto-Atlantique (puits DSDP 534A, bassin de Blake-Bahamas), dans un bassin sédimentaire distant de plusieurs milliers de kilomètres des précédents sites d'étude.
L'enregistrement d'un événement similaire à la même époque dans différents bassins pourtant très éloignés prouve que ce changement important de la chimie des eaux a affecté les domaines marins et océaniques sur une très large superficie.
De plus, pour les trois sites d'étude, les argilites déposées au cours de cet événement présentent systématiquement de fortes teneurs en matière organique. Cet enfouissement accru de matière organique pourrait avoir fonctionné tel un puits de carbone important à cette époque et être à l'origine d'une diminution de le teneur en CO_2 atmosphérique. Ce phénomène inverse de celui de l'effet de serre pourrait expliquer le refroidissement

drastique (glaciation ?) qui a été mis en évidence par des données sédimentologiques, isotopiques et paléontologiques publiées. Il suit directement cet épisode d'anoxie généralisée. Cet événement d'anoxie de la zone photique correspond exactement à la période de chute de la production carbonatée qui va perdurer dans toute l'Europe de l'Ouest jusqu'au début de l'Oxfordien moyen. De ce fait, il est probable que ce changement important de la chimie des eaux marines (diminution de la teneur en oxygène dissout) soit la cause, ou l'une des causes, de cette crise de la production carbonatée qui caractérise le Callovo-Oxfordien à l'échelle de l'Europe.

2) Un événement daté de la fin de l'**Oxfordien inférieur** (Chapitre IV). Il s'agit d'un changement de la composition de la paléoflore mis en évidence par l'évolution de la distribution des biomarqueurs de plantes vasculaires dans les dépôts du bassin de Paris. Ce changement est exprimé par l'augmentation importante du rapport rétène/cadalène vers la fin de l'Oxfordien inférieur (zone à Cordatum) conjointement à l'installation progressive de la plate-forme carbonatée oxfordienne. La proportion relative de nombreux autres diterpénoïdes est positivement corrélée à celle du rétène. Ce cortège moléculaire est notamment caractérisé par la présence d'acide déhydroabiétique et de ses descendants diagénétiques alors que les abiétanes (cétono-)phénoliques et les diterpanes tétracycliques sont absents. L'interprétation de ce cortège moléculaire sur la base de données paléochimiotaxonomiques a permis de montrer que ce changement de paléoflore se caractérisait notamment par l'augmentation de la proportion de *Pinaceae*, ou de leurs précurseurs, sur les terres émergées proches. Puisque les *Pinaceae* actuels présentent certaines adaptations morphologiques à la sécheresse alors que les autres plantes qui constituaient également les paléoflores à cette époque (Bennettitales, Cycadales, fougères, autres conifères, *etc.*) étaient au contraire plutôt adaptées aux climats humides, ce changement paléofloristique est interprété comme une augmentation de l'aridité. Un tel changement paléoclimatique à cette époque est par ailleurs corroboré par des études isotopiques, paléobiogéographiques, palynologiques, *etc.* Par ailleurs, une augmentation similaire de la proportion relative de rétène par rapport au cadalène a également été mise en évidence dans les séries oxfordiennes australiennes. Une telle similitude dans les signaux géochimiques sur des distances aussi éloignées suggère que ce changement climatique s'est produit à l'échelle globale.

Ces deux événements mis en évidence par ce travail interviennent à deux périodes clés du Jurassique à savoir 1) la période de **chute de la production carbonatée** à la transition Callovien inférieur/Callovien moyen et 2) la période de **reprise de la production carbonatée** dès la fin de l'Oxfordien inférieur.

Il est ainsi possible de proposer un scénario concernant l'initiation et le déclin de cette crise majeure de la production carbonatée.

Bathonien à Callovien inférieur : le climat tropical/intertropical, la faible profondeur des bassins sédimentaires européens et la forte teneur en CO_2 atmosphérique sont propices à la sédimentation carbonatée. Dans toute l'Europe de l'Ouest se développement de vastes et épaisses plates-formes carbonatées.

Callovien moyen : dès le début du Callovien moyen, une anoxie généralisée de la zone photique, voire dans certaines régions de toute la colonne d'eau et du sédiment, se développe en Europe de l'Ouest. Cette perturbation majeure de la chimie des eaux dont l'origine reste indéterminée a une double conséquence :

1. une chute de la production carbonatée du fait de la diminution de la teneur en oxygène dissout des eaux marines. C'est le début de la crise de la production carbonatée. La sédimentation terrigène prend le relai de la sédimentation carbonatée dans les bassins situés au Nord de la Téthys ;
2. une accumulation importante de carbone organique dans les sédiments argileux qui se traduit par une diminution de l'effet de serre qui initie un refroidissement climatique rapide et accentué.

Callovien supérieur : c'est la fin de la période d'anoxie et le retour progressif à une chimie des eaux typique des milieux marins et océaniques. C'est également la période du refroidissement climatique. Une chute du niveau marin relatif due à une régression forcée observée à l'échelle globale à cette époque pourrait éventuellement avoir pour origine un court épisode glaciaire. La chute de la température des eaux marines n'est pas favorable à la reprise de la production carbonatée et la crise se poursuit donc malgré la disparition de la perturbation initiale de la chimie des eaux.

Oxfordien inférieur : suite à la fin de la perturbation qui avait engendré la crise de la production carbonatée, le retour à un climat plus typique du Jurassique est très progressif. Au cours de la majeure partie de l'Oxfordien inférieur, la sédimentation reste à dominance argileuse. Vers la fin de l'Oxfordien inférieur et au début de l'Oxfordien moyen, un nouveau changement climatique caractérisé par un réchauffement et une aridification. Ce changement climatique se traduit par :

1. une diminution du flux terrigène du fait d'un lessivage moins important des terres émergées ;
2. la reprise de la production carbonatée rendue à nouveau favorable par le réchauffement des masses d'eau marines.

Oxfordien moyen et supérieur : la sédimentation carbonatée franche reprend et les plates-formes carbonatées se développent à nouveau dans les bassins européens.

Perspectives de recherche et stratégies futures

1. Améliorer la résolution spatiale de ce travail.

D'autres séries callovo-oxfordiennes européennes, et même localisées ailleurs dans le monde, devraient faire l'objet d'études de ce type afin de mieux caractériser ces deux événements. L'interprétation de ces données géochimiques complémentaires en étroite relation avec les données sédimentologiques et stratigraphiques devrait permettre de déterminer plus précisément les moteurs de ces deux événements ainsi que leurs interactions avec d'autres paramètres paléoenvironnementaux et la sédimentation.

2. Elargir cette étude à l'ensemble du Jurassique.

La crise de la production carbonatée de l'épisode Callovo-Oxfordien n'est pas singulière dans l'histoire du Jurassique. Il serait ainsi intéressant d'étudier de manière analogue d'autres périodes au cours desquelles la sédimentation carbonatée s'est temporairement interrompue au profit de la sédimentation terrigène. Les formations sédimentaires des *Schistes Cartons* du bassin de Paris (Toarcien) et de la *Kimmeridge Clay* du bassin de la Mer du Nord (Kimméridgien) sont des cibles de choix pour cette étude, surtout que des événements anoxiques ont déjà été mis en évidence dans ces unités sédimentaires dans de nombreux bassins. Une étude sur la série Trias-Jurassique du puits A 901 est actuellement en cours dans cet objectif.

3. Paléochimiotaxonomie expérimentale.

Certains résultats acquis au cours de ce travail de thèse montrent que les biomarqueurs de plantes vasculaires préservés dans les sédiments et roches sédimentaires sont de bons *proxies* paléofloristiques et paléoclimatiques. Ils peuvent ainsi être utilisés comme marqueurs chimiostratigraphiques pour tracer les changements de paléoflore et du paléoclimat au cours des temps géologiques.

Cependant, l'interprétation systématique des assemblages de biomarqueurs de plantes préservés dans les archives sédimentaires en termes de composition des paléoflores nécessite l'acquisition de données paléochimiotaxonomiques supplémentaires. Pour l'instant, ces données proviennent :

– de l'extrapolation des données chimiotaxonomiques acquises sur les plantes actuelles en prédisant les transformations qui devraient intervenir au cours de la diagenèse ;

– de l'analyse de plantes fossiles bien identifiées (Fig. 1).

Les inconvénients de ces deux approches ont été présentés et une approche alternative a été validée au cours de ce travail. La méthode consiste à effectuer une maturation artificielle de plantes actuelles par pyrolyse en milieu confiné et de déterminer l'assemblage moléculaire spécifique du taxon étudié. A l'avenir, la pyrolyse d'un nombre significatif de représentant de chaque grand groupe de la classification botanique devrait permettre d'améliorer considérablement nos connaissances en paléochimiotaxonomie botanique.

Ce nouvel outil pourrait également permettre de suivre l'évolution isotopique de ces biomarqueurs au cours de la diagenèse.

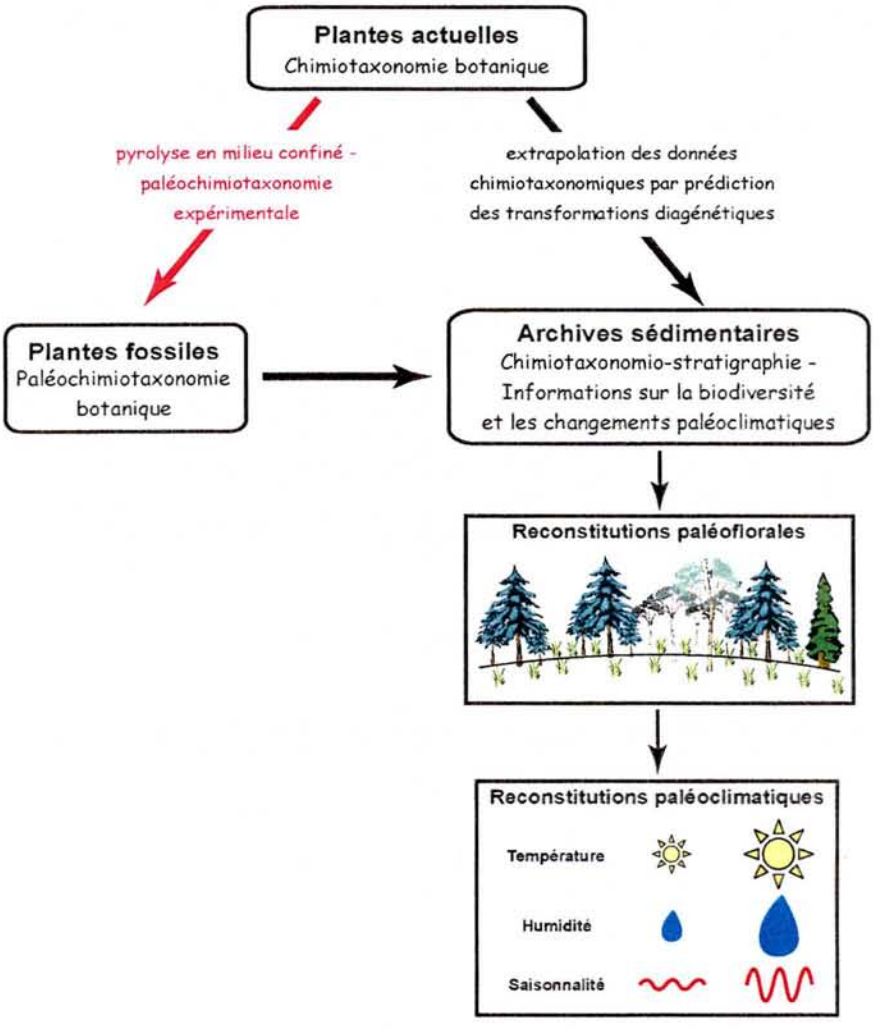


Figure 1. Schéma illustrant le rôle de la paléochimiotaxonomie expérimentale pour les reconstructions paléofloristiques et paléoclimatiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

A.

Abbink O., Targarona J., Brinkhuis H. et Visscher H. (2001). Late Jurassic to earliest Cretaceous palaeoclimatic evolution of the Southern North Sea. *Global Planetary Change* **30**, 231–256.

Adam P., Schneckenburger P., Schaeffer P. et Albrecht P. (2000). Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3485–3503.

Alam M. et Pearson M.J. (1990). Bicadinanes in oils from the Surma Basin, Bangladesh. *Organic Geochemistry* **15**, 461–464.

Ahmed M. et George S.C. (2004). Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. *Organic Geochemistry* **35**, 137–155.

Alexander R., Kagi R.I. et Noble R. (1983). Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimanes and eudesmane in petroleum. *Journal of the Chemical Society and Chemical Community*, 226–228.

Alexander R., Kagi R.I., Noble R. et Volkman J.K. (1984). Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Organic Geochemistry* **6**, 63–70.

Alexander R., Bastow T.P., Fisher S.J. et Kagi R.I. (1995). Geosynthesis of organic compounds: Methylation of phenanthrene and alkylphenanthrenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 4259–4266.

Andra – collectif (2005). Dossier 2005 – Référentiel de site Meuse / Haute-Marne. – Tome 1. Rapport public.

Aplin T.T., Cambie R.C. et Rutledge P.S. (1963). The taxonomic distribution of some diterpene hydrocarbons. *Phytochemistry* **2**, 205–214.

Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restle A., Connan J. et Albrecht P.A. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In : Advances in Organic Geochemistry 1981 (Eds. M. Bjorøy et al.). Chichester, Wiley, pp. 659–667.

Asakawa Y. (2001). Recent advances in phytochemistry of bryophytes-acetogenins, terpenoids and bis(bibenzyl)s from selected Japanese, Taiwanese, New Zealand, Argentinean and european liverworts. *Phytochemistry* **56**, 297–312.

Asakawa Y. (2004). Chemosystematics of the Hepaticae. *Phytochemistry* **65**, 623–669.

Aurell M. et Mélendez G. (1988). Upper Jurassic of the Iberian Chain: a synthesis. In : First Oxfordian Working Group Meeting (International Subcommission on Jurassic

stratigraphy) (Ed. G. Mélendez). Publication of the Seminar of Paleontology, Zaragova 2, pp. 5–32.

Azevedo D.A., Aquino Neto F.R., Simoneit B.R.D. et Pinto A.C. (1992). Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* **18**, 9–16.

B.

Baas M., Pancost R.D., van Geel B. et Sinninghe Damsté J.S. (2000). A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry* **31**, 535–541.

Barale G. (1981). La paléoflore jurassique du Jura français. Etude systématique. Aspects stratigraphiques et paléoécologiques. *Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon* **81**. 466 pages.

Barale G. (1990). Les stratégies adaptatives chez les végétaux du Trias supérieur au Crétacé inférieur dans l'aire eurosinienne, en relation avec l'évolution du climat. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **311**, 265–269.

Barrero A.F., Sanchez J.F., Alvarez-Manzaneda E.J. et Munoz Dorado M. (1989). Sesquiterpenoids related to juvabione in *Abies pinsapo*. *Phytochemistry* **28**, 2617–2619.

Barrero A.F., Sanchez J.F., Alvarez-Manzaneda E.J., Munoz Dorado M. et Haïdour A. (1992). Diterpenoids and cyclolanostanolides from *Abies marocana*. *Phytochemistry* **31**, 615–620.

Barrero A.F., Sanchez J.F., Alvarez-Manzaneda M., Munoz Dorado M. et Haïdour A. (1993). Terpenoids and sterols from the wood of *Abies pinsapo*. *Phytochemistry* **32**, 1261–1265.

Barrick R.C. et Hedges J.I. (1981). Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region - II. Sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 381–392.

Bastow T.P., Alexander R. et Kagi R. (1997). Identification and analysis of dihydro–*ar*–curcumene enantiomers and related compounds in petroleum. *Organic Geochemistry* **26**, 79–83.

Bastow T.P., van Aarssen G.G.K., Alexander R. et Kagi R. (1999). Biodegradation of aromatic land-plant biomarkers in some Australian crude oils. *Organic Geochemistry* **30**, 1229–1239.

Bastow T.P., Singh R.K., van Aarssen B.G.K., Alexander R. et Kagi R.I. (2001). 2-methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker. *Organic Geochemistry*. **32**, 1211–1217.

Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Kolcon I., Gratzer R., Otto A. et Püttmann W. (2002). Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite, (Styrian Basin, Austria): its

relation to petrography, palynology and the paleoenvironment. *International Journal of Coal Geology* **51**, 31–57.

Bechtel A., Gruber W., Sachsenhofer R.F., Gratzer R., Lücke A. et Püttmann W. (2003). Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine, Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon, isotopes. *International Journal of Coal Geology* **53**, 153–180.

Bechtel A., Markic M., Sachsenhofer R.F., Jelen B., Gratzer R., Lücke A. et Püttmann W. (2004). Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam, (Slovenia). *International Journal of Coal Geology* **57**, 23–48.

Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Zdravkov A., Kostova I. et Gratzer R. (2005). Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry*, in press.

Béhar F. et Vandenbroucke M. (1987). Chemical modelling of kerogen. *Organic Geochemistry* **11**, 15–24.

Behrens A., Schaeffer P., Bernasconi S. et Albrecht P. (2000). Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3327–3336.

Bendoraitis J.G. (1974) Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum – aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. In : Advances in Organic Geochemistry 1973 (Eds. B. Tissot et F. Biener). Technip, Paris, pp. 209–224.

Bird M.I., Summons R.E., Gagan M.K., Roksandic Z., Dowling L., Head J., Fifield L.K., Cresswell R.G. et Johnson D.P. (1995). Terrestrial vegetation change inferred from *n*-alkane $\delta^{13}C$ analysis in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2853–2857.

Blumer M. (1965). Organic pigments: their long-term fate. *Science* **149**, 722–726.

Blumer M. (1973). Chemical fossils: trends in organic geochemistry. *Pure Applied Chemistry* **34**, 591–609.

Blumer M. (1976). Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American* **234**, 35–45.

Blumer M., Guillard R.R.L. et Chase T. (1971). Hydrocarbons of marine plakton. *Marine Biology* **8**, 183–189.

Blumer M. et Youngblood W.W. (1975). Polycyclic aromatics hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science* **188**, 53–55.

Bordoloi M., Shukla V.S., Nath S.C. et Sharma R.P. (1989). Naturally occurring cadinenes. *Phytochemistry* **28**, 2007–2037.

Brassell A., Wardroper A.M.K., Thomson I.D., Maxwell J.R. et Eglinton G. (1981). Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* **290**, 693–696.

Brassell S.C., McEvoy J., Hoffmann C.F., Lamb N.A., Peakman T.M. et Maxwell J.R. (1984). Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. *Organic Geochemistry* **6**, 11–23.

Bray E.E. et Evans E.D. (1961). Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 2–15.

British Geological Survey – collectif (1976). Sedimentological description of the Parson Drove West Bridge core (TF31SE/5). Rapport interne B.G.S.

Britton G. (1983). The biochemistry of natural pigments. Cambridge University Press, Cambridge. 376 pages.

B.R.G.M. (1991). Argiles de l'Aisne. Forage A 901. Log Géologique et Stratigraphique. Rapport Andra 621RPBRG91–003.

Brochwicz-Lewinski W., Gasiewicz A., Suffczynski S., Szatkowski K. et Zbik M. (1984). Lacunes et condensations à la limite Jurassique moyen-supérieur dans le sud de la Pologne : manifestation d'un phénomène mondial ? *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **299**, 1359–1362.

Brocks J.J. et Summons R.E. (2003). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In : Treatise in Geochemistry (Eds. H.D. Holland et K. Turekia). Elsevier, Amsterdam, pp. 63–115.

Bromley R.G. (1996). Trace Fossils: Biology, Taphonomy and Applications. Chapman and Hall, London. 280 pages.

Bruch A.A. et Mosbrugger V. (2002). Palaeoclimate versus vegetation reconstruction – palynological investigations on the Oligocene sequence of the Sava Basin, Slovenia. *Review of Palaeobotany and Palynology* **122**, 117–141.

C.

Caldicott A.B. et Eglinton G. (1973). Phytochemistry, III. Inorganic elements and special groups of chemicals. In : Inorganic Elements and Groups of Chemicals (Ed. L.P. Miller), Van Nostrand-Reinhold, New York, pp. 162–194.

Cariou E., Contini D., Dommergues J.-L., Enay R., Geyssant J., Mangold C. et Thierry J. (1985). Biogéographie des Ammonites et évolution structurale de la Téthys au cours du Jurassique. *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 679–697.

Cariou E., Enay R., Atrops F., Hantzpergue P., Marchand D. et Rioult M. (1997). Oxfordien. In : Biostratigraphie du Jurassique Ouest-européen et méditerranéen : zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles. Bulletin du Centre Recherche Elf, Exploration et Production (Mémoires) **17**, pp. 79–86.

Carpentier C. (2004). Géométries et environnements de dépôt de l'Oxfordien de Lorraine. Thèse de l'Université Nancy 1-Henri Poincaré. 470 pages.

Carpentier C., Lathuilière B. et Ferry S. (2004). La plate-forme carbonatée oxfordienne de Lorraine : arguments pour une ouverture vers la mer Germanique. *Comptes Rendus Geoscience* **336**, 59–66.

Carpy A. et Marchand-Geneste N. (2003). Molecular characterization of retene derivatives obtained by thermal treatment of abietane skeleton diterpenoids. *Journal of Chemical Structures-Theochem* **635**, 45–53.

Castro M.A., Gordaliza M., Miguel Del Corral J.M. et San Feliciano A. (1996). The distribution of lignanoids in the order *Coniferae*. *Phytochemistry* **41**, 995–1011.

Cecca F., Martin-Garin B., Marchand D., Lathuilière B. et Bartolini A. (2005). Paleoclimatic control of biogeographic and sedimentary events in Tethyan and peri-Tethyan areas during the Oxfordian (Late Jurassic). *Palaeogeograhy Palaeoclimatology Palaeoecology* **222**, 10–32.

Chamley H. (1989). Clay Sedimentology. Springer-Verlag, Berlin. 623 pages.

Chamley H., Debrabant P., Candillier A.-M. et Foulon J. (1983). Clay mineralogical and inorganic geochemical stratigraphy of Blake-Bahamas Basin since the Callovian, site 534, Deep Sea Drilling Project LEG 76. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 437–449.

Claret F., Schäfer T., Bauer A. et Buckau G. (2003). Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. *Science of the Total Environement* **317**, 189–200.

Claret F., Sakharov B.A., Drits V.A., Velde B., Meunier A., Griffault L. et Lanson B. (2004). Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals* **52**, 515–532.

Collin P.-Y. (2000). Environnements, géochimie et processus de formation de séries condensées au Callovo-Oxfordien: du bassin de Paris à des considérations plus globales. Thèse de l'Université de Bourgogne. 288 pages.

Collin P.-Y. et Courville P. (2000). Paléoenvironnements et biostratigraphie d'une série oxfordienne non condensée de référence (Saint Blin-Sémilly, Haute-Marne, France). *Géologie de la France*, **1**, 59–63.

Collin P.-Y., Courville P., Loreau J.-P., Marchand D. et Thierry J. (1999). Séries condensées et indice de préservation d'unité biostratigraphique : exemple de l'ennoiement de la plate-forme bourguignone (France) au Callovo-Oxfordien. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Sciences de la Terre et des Planètes* **328**, 105–111.

Colombini M.P., Giachi G., Modugno F., Pallecchi P. et Ribechini E. (2003). The characterization of paints and waterproofing materials from shipwrecks found at the archaeological site of the etruscan and roman harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry* **45**, 659–674.

Colombini M.P., Modugno F. et Ribechini E. (2005). Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archéological amphorae. *Journal of Mass Spectrometry* **40**, 675–687.

Colombini M. P., Giachi G., Modugno F. et Ribechini E. (2005). Characterization of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchemical Journal* **79**, 83–90.

Crane P.R., Friis E.M. et Pedersen K.R. (1995). The origin and early diversification of angiosperms. *Nature* **374**, 27–33.

Curnelle R. et Dubois P. (1986). Evolution mésozoïque des grands bassins sédimentaires français ; bassins de Paris, d'Aquitaine et du Sud-Est. *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 529–546.

D.

Dachs J., Bayona J.M., Fowler S.W., Miquel J.C. et Albaiges J. (1998). Evidence for cyanobacterial inputs and heterotrophic alteration of lipids in sinking particles in the Alboran Sea (SW Mediterranean). *Marine Chemistry* **60**, 189–201.

De Grande S.M.B., Aquino F.R. et Mello M.R. (1993). Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. *Organic Geochemistry* **20**, 1039–1047.

de Leeuw J.W. et Baas M. (1986). Early-stage diagenesis of steroids. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (Ed. R.B. John). Elsevier, Amsterdam, pp. 101–123.

Debrabant P., Chamley H., Deconinck J.-F., Recourt P. et Trouiller A. (1992). Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the Northern Paris Basin. *Scientific Drilling* **3**, 138–152.

Debrand-Passard S., Lorenz J. et Tintant H. (1974). Précisions sur le passage Dogger-Malm et la série Jurassique supérieur dans le Sud du bassin de Paris (région d'Issoudun, Indre). *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 470–475.

Debrand-Passard S. et Marchand D. (1979). Réflexions sur la répartition des Ammonoïdés dans l'est et le sud du Bassin parisien au Callovien supérieur (zone à Lamberti) et à l'Oxfordien inférieur (zone à Mariae). *Bulletin du B.R.G.M.*, section **IV**, 103–112.

Debrand-Passard S., Marchand D., Lorenz J. et Odin G.-S. (1980). Les variations de faciès dans le département du Cher à la limite Dogger-Malm. Tentative de reconstitution paléogéographique. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 657–572.

Dercourt J., Zonenshain L.P., Ricou L.-E., Kazmin V.G., Le Pichon X., Knipper A.L., Grandjacquet C., Sborshchikov I.M., Boulin J., Sorokhtin O., Geyssant J., Lepvrier C., Biju-Duval B., Sibuet J.-C., Savostin L.A., Westphal M. et Lauer J.P. (1985). Présentation de 9 cartes paléogéographiques au 1/20.000.000e s'étendant de l'Atlantique au Pamir pour la période du Lias à l'Actuel. *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 637–652.

Dercourt J., Gaetani M., Vrielynck B., Barrier E., Biju-Duval B., Brunet M.F., Cadet J.P., Crasquin S. et Sandulescu M. – éditeurs (2000). Atlas Peri–Tethys, Palaeogeographical Maps. CCGM/CGMW, 24 Maps and Explanatory Notes: I-XX.

Devon T.K. et Scott A.I. (1972). Handbook of Naturally Compounds, Volume 2, Terpenes. Academic Press, New York, N.Y.

Dewey J.F., Pitmann W.C., Ryan W.B.F. et Bonnin J. (1973). Plate tectonics and the evolution of the Alpine System. *Geological Society of America Bulletin* **84**, 3137–3180.

Disnar J.R., Le Strat P., Farjanel G. et Fikri A. (1996). Sédimentation de la matière organique dans le nord-est du Bassin de Paris: conséquences sur le dépôt des argilites carbonées du Toarcien inférieur. *Chemical Geology* **131**, 15–35.

Dromart G., Allemand P., Garcia J.-P. et Robin C. (1996). Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France. *Bulletin de la Société Géologique de France* **167**, 423–433.

Dromart G., Garcia J.-P., Picard S., Atrops F., Lécuyer C. et Sheppard S.M.F. (2003a). Ice age at the Middle-Late Jurassic transition ? *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 205–220.

Dromart G., Garcia J.-P., Gaumet F., Picard S., Rousseau M., Atrops F., Lecuyer C. et Sheppard S.M.F. (2003b). Perturbation of the carbon cycle at the Middle/Late Jurassic: geological and geochemical evidence. *American Journal of Science* **303**, 667–707.

Dugué O. (1989). Géodynamique d'une bordure de massifs anciens. La bordure occidentale du bassin anglo-parisien au Callovo-Oxfordien. Thèse de l'Université de Caen. 593 pages.

Dugué O. (1990). Transits argileux à l'ouest du bassin anglo-parisien, au Callovo-Oxfordien : discrination des apports armoricains et externes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **311**, 159–165.

Dugué O. (1991). Comportement d'une bordure de massifs anciens et cortèges de minéraux argileux : l'exemple de la bordure occidentale du bassin anglo-parisien au Callovo-Oxfordien. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **81**, 323–346.

Dugué O. (2003). The Atlantic oceanic influences in the Paris Basin during the Jurassic. *Comptes Rendus Geoscience* **335**, 1049–1050.

Durand B. et Espitalié J. (1973). Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **276**, 2253–2256.

Dydick B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. et Eglinton G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216–222.

Dzou L.I., Holba A.G., Ramón J.C., Moldowan J.M. et Zinniker D. (1999). Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia. *Organic Geochemistry* **30**, 515–534.

E.

Eble C.F., Pierce B.S. et Grady W.C. (2003). Palynology, petrography and geochemistry of the Sewickley coal bed (Monongahela Group, Late Pennsylvanian), Northern Appalachian Basin, USA. *International Journal of Coal Geology* **55**, 187–204.

Eganhouse R.P. (1997). Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview. In : Molecular Markers in Environmental Geochemistry (Ed. R.P. Eganhouse). American Chemical Society, Washington D.C., pp. 1–20.

Eglinton G. et Calvin M. (1967). Chemical fossils. *Scientific American* **261**, 32–43.

Eglinton G. et Hamilton R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science* **156**, 1322–1335.

Eglinton G., Scott P., Besky T., Burlingame A.L. et Calvin M. (1964). Hydrocarbons of biological origin from a one-billion year old sediment. *Science* **145**, 263–264.

Elias V.O., De Barros A.M.A., De Barros A.B., Simoneit B.R.D. et Cardoso J.N. (1997). Sesquiterpenoids in sediments of a hypersaline lagoon: a possible algal origin. *Organic Geochemistry* **26**, 721–730.

Elie M., Faure P., Michels R., Landais P. et Griffault L. (2000). Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: comparison of chemical changes in hydrocarbons. *Energy & Fuel* **14**, 854–861.

Elie M., Faure P., Michels R., Landais P., Griffault L., Mansuy L. et Martinez L. (2004). Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment. *Applied Clay Science* **26**, 309–323.

Ellis L., Singh R.K., Alexander R. et Kagi R. (1995). Identification and occurrence of dihydro-*ar*-curcumene in crude oils and sediments. *Organic Geochemistry* **23**, 197–203.

Ellis L., Singh R.K., Alexander R. et Kagi R. (1996). Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: A new class of biomarker. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4747–4763.

Enay R., Cariou E., Bellion Y., Guiraud R., Mangold C. et Thierry J. (1993). Callovian Palaeoenvironments (162-158 Ma). In : Atlas Tethys, Palaeoenvironmenral Maps (Eds. J. Dercourt, L.-E. Ricou et B. Vrielynck). CCGM CGMW, Paris.

Enzell C. et Erdtman H. (1958). The chemistry of the natural order Cupressales. XLVII. Cuparene and cuparenic acid, two sesquiterpenic compounds with a new carbon skeleton. *Tetrahedron* **4**, 361–368.

Espitalié J., Marquis F., Sage L. et Barsony I. (1987). Géochimie organique du bassin de Paris. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **42**, 271–302.

F.

Farrimond P., Head I.M. et Innes H.E. (2000). Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2985–2992.

Faure P., Landais P. et Griffault L. (1999). Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel* **78**, 1515–1525.

Fernandes M.B. et Sicre M.-A. (2000). The importance of terrestrial organic carbon inputs on Kara Sea shelves as revealed by *n*-alkanes, OC and $\delta^{13}C$ values. *Organic Geochemistry* **31**, 363–374.

Fleck S. (2001). Corrélation entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements de dépôt. Thèse de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1. 400 pages.

Fleck S., Michels R., Izart A., Elie M. et Landais P. (2001). Palaeoenvironmental assessment of Westphalian fluvio–lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. *International Journal of Coal Geology* **48**, 65–88

Fleck S., Michels R., Ferry S., Malartre F., Elion P. et Landais P. (2002). Organic geochemistry in a sequence stratigraphic framework. The siliciclastic shelf environment of Cretaceous series, SE France. *Organic Geochemistry* **33**, 1533–1557.

Frakes L.A., Francis J.E. et Syktus J.I. (1992). Climate modes of the Phanerozoic : the history of the earth's climate over the past 600 million years. Cambridge University Press, Cambridge. 286 pages.

Freeman K.H. et Colarusso L.A. (2001). Molecular and isotopic records of C4 grassland in the late Miocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1439–1454.

G.

Garcia J.-P., Dromart G., Guillocheau F., Allemand P., Gaumet F., Robin C. et Sambet G. (1996). Bathonian-Callovian Paris Basin-Subalpine Basin intercorrelations along an Ardennes-Ardèche cross section. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **323**, 697–703.

Giannasi D.E. et Niklas K.J. (1981). Comparative paleobiochemistry of some fossil and extant *Fagaceae*. *American Journal of Botany* **68**, 762–770.

Gough L.J. et Mills J.S. (1972). The composition of succinite (Baltic amber). *Nature* **239**, 527–528.

Gradstein F.M. et Sheridan R.E. (1983). On the Jurassic Atlantic Ocean and a synthesis of results of Deep Sea Drilling Project Leg 76. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 913–943.

Gradstein F.M., Agterberg F.P., Ogg J.G., Hardenbol J., Veen P.V., Thierry J. et Huang Z. (1995). A Triassic, Jurassic and Cretaceous time scale. In : Geochronology, Time Scales and Global Stratigraphic Correlations: A Unified Temporal Framework for an Historical Geology, volume 54. (Eds. W.A. Berggren, D.V. Kent et J. Hardenbol), SEPM Special Publication, pp. 96–125.

Grantham P.J. et Douglas A.G. (1980). The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1801–1810.

Greenwood P.F. et Summons R.E. (2003). GC-MS detection and significiance of crocetane and pentamethyllicosane in sediments and crude oils. *Organic Geochemistry* **34**, 1211–1222.

Grice K., Gibbison R., Atkinson J.E., Schwark L., Eckardt C.B. et Maxwell J.R. (1996). Maleimides (1H-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3913–3924.

Grice K., Backhouse J., Alexander R., Marshall N. et Logan G.A. (2005). Correlating terrestrial signatures from biomarker distributions, [delta]13C, and palynology in fluvio-deltaic deposits from NW Australia (Triassic-Jurassic). *Organic Geochemistry* **36**, 1347–1358.

Groupe Français d'Etude du Jurassique – collectif (1980). Synthèse Paléogéographique du Jurassique Français. *Documents du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lyon*, Hors-Série, **5**. 210 pages.

Guillocheau F., Robin C., Allemand P., Bourquin S., Brault N., Dromart G., Friedenberg R., Garcia J.-P., Gaulier J.-M., Gaumet F., Grosdoy B., Hanot F., Le Strat P., Mettraux M., Nalpas T., Prijac C., Rigollet C., Serrano O. et Grandjean G. (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinamica Acta* **13**, 189–246.

Gygi R.A. et Persoz F. (1987). The epicontinental sea of Swabia (southern Germany) in the Late Jurassic—factors controlling sedimentation. *Neues Jahrbuch fuer Geologie und Palaeontologie. Abhandlungen* **176**, 49–65.

H.

Habib D. (1983). Sedimentation-rate-dependent distribution of organic matter in the North Atlantic Jurassic-Cretaceous. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 781–794.

Hallam A. (1988). A re-evaluation of Jurassic eustasy in the light of new data and the revised Exxon curve. In : Sea-Level Changes — An Integrated Approach. (Eds. C.K. Wilgus, B.S. Hastings, C.G.St.C. Kendall, H.W. Posamatier, C.A. Ron et J.C. van Wagner). SEPM Special Publication 42, pp. 261–273.

Hallam A. (1994). Jurassic climate inferred by the sedimentary and fossil record. In : Paleoclimates and their Modelling (Eds. J.R.L. Allen, B.J. Hoskins, B.W. Sellwood, R.A. Spicer et P.J. Valdes). The Royal Society, Chapman and Hall., Londres, pp. 79–88.

Hallam A. (1998). The determination of Jurassic environments using paleoecological methods. *Bulletin de la Société Géologique de France* **169**, 681–687.

Hallam A. (1999). Evidence of sea-level fall in sequence stratigraphy: Examples from the Jurassic. *Geology* **27**, 343–346.

Hallam A. (2001). A review of the broad pattern of Jurassic sea-level changes and their possible causes in the light of current knowledge. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **167**, 23–37.

Haq B.U., Hardenbol J. et Vail P.R. (1987). Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic (250 million years ago to present). *Science* **235**, 1156–1167.

Hardenbol J., Thierry J., Farley M.B., Jacquin T., de Graciansky P.C. et Vail P.R. (1998a). Mesozoic and Cenozoic Sequence Chronostratigraphic Chart. In : Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins (Eds. P.C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin et P.R. Vail). SEPM Special Publication, volume 60, Chart 1.

Hardenbol J., Thierry J., Farley M.B., Jacquin T., de Graciansky P.C. et Vail P.R. (1998b). Jurassic Sequence Chronostratigraphy. In : Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins (Eds. P.C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin et P.R. Vail). SEPM Special Publication, volume 60, Chart 6.

Hartgers W.A., Lòpez J.F., Sinninghe Damsté J.S., Reiss C., Maxwell J.R. et Grimalt J.O. (1997). Sulphur-binding in recent sediments: II. Speciation of sulphur and iron and implications for the occurrence of organic-sulphur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4769–4788.

Harvey H.R. et McManus G.B. (1991). Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3β-ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3387–3390.

Hashimoto T., Tahara S., Takaoka S., Tori M. et Asakawa Y. (1994). Structures of a novel binaphtyl and three novel benzophenone derivatives with plant-growth inhibitory

activity from the fungus *Daldinia concentrica*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **42**, 1528–1530.

Hauke V., Adam P., Trendel J.-M., Albrecht P., Schwark L., Vliex M., Hagemann H.W. et Püttmann W. (1995). Isoarborinol through geological times: evidence for its presence in the Permian and Triassic. *Organic Geochemistry* **23**, 91–93.

Hautevelle Y., Michels R., Malartre F. et Trouiller A. (in press). Vascular plant biomarkers as proxies of paleoflora and paleoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of Paris Basin (France). *Organic Geochemistry*.

Hedberg H.D. (1968). Significiance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *The AAPG Bulletin* **52**, 736–750.

Hedges J.I. et Oades J.M. (1997). Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* **27**, 319–361.

Heppenheimer H., Steffens K., Püttmann W. et Kalkreuth W. (1992). Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany. *Organic Geochemistry* **18**, 273–287.

Herbin J.P., Deroo G. et Roucaché J. (1983). Organic geochemistry in the Mesozoic and Cenozoic formations of Site 534, LEG 76, Blake-Bahamas basin, and comparison with Site 391, LEG 44. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 481–493.

Hites R.A., Laflamme R.E. et Farrington J.W. (1977). Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical records. *Science* **198**, 829–831.

Hoef M.J.L., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1995). A novel C35 highly branched isoprenoid polyene in recent Indian Ocean sediments. *Organic Geochemistry* **23**, 263–267.

Hsieh M. et Philp R.P. (2001). Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* **32**, 955–966.

Huang W.-Y. et Meinschein W.G. (1976). Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 323–330.

Huang W.-Y. et Meinschein W.G. (1979). Sterols as source ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 739–745.

Huang Y.S., Street-Perrott F.A., Perrott R.A., Metzger P. et Eglinton G. (1999). Glacial–interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific d13C analyses of sediments from Sacred lake Mt. Kenya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1383–1404.

Huang Y.S., Street-Perrott F.A., Metcalfe S.E., Brenner M., Moreland M. et Freeman K.H. (2001). Climate change as the dominant control on glacial–interglacial variations in C3 and C4 plant abundance. *Science* **293**, 1647– 1651.

Huault V., Merzeraud G., Rauscher R. et Schuler M. (1995). Palynological variations and sedimentary cycles in the Jurassic from Paris basin. *Review of Palaeobotany and Palynology* **87**, 27–41.

Huault V., Elie M. et Ruck-Mosser R. (2003). Variabilité spatiale du signal palynologique dans le bassin de Paris à la limite Dogger-Malm. *Comptes Rendus Geoscience* **335**, 401–409.

Huc A.Y. (1980). Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In : Kerogen (Ed. B. Durand). Technip, Paris, pp. 445–474.

Hughes W.B., Holba A.G. et Dzou L.I. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3581–3598.

Hunt J.M. (1995). Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company, 2ème édition, New York. 773 pages.

Hussler G., Connan J. et Albrecht P. (1984). Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Organic Geochemistry* **6**, 39–49.

J.

Jacob J., Disnar J.-R., Boussafir M., Ledru M.-P., Albuquerque A.L.S., Sifeddine A. et Turcq B. (2004). Onocerane attests to dry climatic events during the Quaternary in the tropics. *Organic Geochemistry* **35**, 289–297.

Jacob J., Disnar J.-R., Boussafir M., Albuquerque A.L.S., Sifeddine A. et Turcq B. (2005). Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do, Caço, Brazil). *Organic Geochemistry* **36**, 449–461.

Jacquin T. et de Graciansky P.C. (1998). Major transgressive/regressive cycles: the stratigraphic signature of European basin development. In : Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins (Eds. P.C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin et P.R. Vail). SEPM Special Publication, volume 60, pp. 15–29.

Jacquin T., Dardeau G., Durlet C., de Graciansky P.-C. et Hantzpergue P. (1998). The North-Sea cycle: an overview of 2nd-order transgressive/regressive facies cycles in western Europe. In : Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins (Eds. P.C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin et P.R. Vail). SEPM Special Publication, volume 60, pp. 445–466.

Javaux C. (1992). La plate-forme parisienne et bouguignone au Bathonien terminale et au Callovien (France). Dynamique sédimentaire, séquentielle et diagénétique. Place et

création des réservoirs potentiels. Thèse de l'Université de Bourgogne et *Mémoire Géologique de l'Université de Dijon* **16**. 342 pages. .

Jenkyns H.C. (1978). Pelagic environments. In : Sedimentary Environments and Facies (Ed. H.C. Reading). Blackwell, Oxford, pp. 314–371.

Jiang N., Tong Z., Ren D., Song F., Yang D., Zhu C. et Gao Y. (1995). The discovery of retene in Precambrian and Lower Paleozoic marine formations. *Chinese Journal of Geochemistry* **14**, 41–51.

Jiang C., Alexander R., Kagi R. et Murray A.P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. *Organic Geochemistry* **29**, 1721–1735.

Jiang C., Alexander R., Kagi R. et Murray A.P. (2000). Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* **31**, 1545–1559.

Jones D.L. (1993). Cycads of the world, Ancient plants in today's landscape. The New York Botanical Garden, New York. 456 pages.

K.

Kenig F., Sinninghe Damsté J.S., Dalen A.C.K., Rijpstra A.Y., Huc A.Y. et de Leeuw J.W. (1995) Occurrence and origin of monomethylalkanes, dimethylalkanes, and trimethylalkanes in Modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu-Dhabi, United-Arab-Emirates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2999–3015.

Kenig F., Simons D.J.H. et Anderson K.B. (2001). Distribution and origin of ethyl-branched alkanes in a Cenomanian transgressive shale of the Western Interior Seaway (USA). *Organic Geochemistry* **32**, 949–954.

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura T., Rehbein-Khalily T. et Brown T.C. (2003). Branched aliphatic alkanes with quaternary susbtituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 100, 12554–12558.

Kenig F., Hudson J.D., Sinninghe Damste J.S. et Popp B.N. (2004). Intermittent euxinia: Reconciliation of a Jurassic black shale with its biofacies. *Geology* **32**, 421–424.

Kenig F., Dimons D.-J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura, G.T. et Rehbein-Khalily T. (2005). Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales in Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Organic Geochemistry* **36**, 117–138.

Killops S.D. et Massoud M.S. (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Organic Geochemistry* **18**, 1–7.

Killops S.D. et Killops V.J. (2005). Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing, 2ème édition, Oxford. 393 pages.

Killops S.D., Raine J.I., Woolhouse A.D. et Weston R.J. (1995). Chemostratigraphic evidence of higher-plant evolution in the Taranaki Basin, New Zeland. *Organic Geochemistry* **23**, 429–445.

Killops S.D., Carlson R.M.K. et Peters K.E. (2000). High-temperature GC evidence for the early formation of C_{40}^{+} *n*-alkanes in coals. *Organic Geochemistry* **31**, 589–597.

Kohnen M.E.L., Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., Ten Haven H.L., Rullkötter J. et de Leeuw J.W. (1990). Origin and diagenetic transformation of C_{25} and C_{30} highly branched isoprenoid sulphur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulphur during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 3053–3063.

Koopmans M.P., Köster J., van Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1996). Diagenetic and catagenic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4467–4496.

L.

Laflamme R.E. et Hites R.A. (1978). The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 289–303.

Landais P. et Elie M. (1999). Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo–Oxfordien du site de l'Est de la France. In : Etude de l'Est du Bassin Parisien. Actes des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA. Bar-le-Duc, France, EDP Sciences, pp. 35–61.

Lambert C.D., Bianchi T.S. et Santschi P.H. (1999). Cross-shelf changes in phytoplankton community composition in the Gulf of Mexico (Texas shelf/slope): the use of plant pigments as biomarkers. *Continental Shelf Research* **19**, 1–21.

Landais P., Michels R. et Poty B. (1989). Pyrolysis of organic matter in cold-seal autoclaves. Experimental approach and application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **16**, 103–115.

Le Roux J. (1980). La tectonique de l'auréole orientale du Bassin de Paris. Ses relations avec la sédimentation. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 655–662.

Le Roux J. (1999). Le contexte structural de l'Est du bassin Parisien et les relations avec la sédimentation. *Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris* **36**, 7–13.

Le Solleuz A., Doin M.-P., Robin C. et Guillocheau F. (2004). From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. *Tectonophysics* **386**, 1–27.

Lebon P. et Mouroux B. (1999). Knowledge of the three French underground laboratory sites. *Engineering Geology* **52**, 251–256.

Lefrançois A. (1995). Etude de la variabilité sédimentaire dans le Callovo-Oxfordien de la bordure ardennaise du Bassin Parisien. Thèse de l'Université de Lille. 377 pages.

Lefrançois A., Marchand D., Beaudoin B., Chamley H. et Trouiller A. (1996). Contexte géodynamique au passage Callovien-Oxfordien dans le NNE du Bassin Parisien. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIa* **323**, 229–235.

Leg 76 Shipboard Scientific Party (1983). Site 534: Blake Bahamas Basin. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 141–340.

Lemoigne Y. (1988). La Flore au Cours des Temps Géologiques. *Geobios* Mémoire Spécial, n°10, 2 volumes. 384 et 296 pages.

Lemoigne Y. et Thierry J. (1968). La paléoflore du Jurassique moyen de Bourgogne. *Bulletin de la Société Géologique de France* **10**, 323–333.

Li M. et Johns R.B. (1990). Kerogen extract inter-relationships of terpenoid biomarkers from a Jilin brown coal. *Organic Geochemistry* **15**, 109–121.

Li Y., Michels R., Mansuy L., Fleck S. et Faure P. (1998). Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction – application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel* **81**, 747–755.

Lichtfouse E., Albrecht P., Béhar F. et Hayes J.M. (1994). A molecular and isotopic study of the organic matter from the Paris basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 209–221.

Liu W., Huang Y., An Z., Clemens S.C., Li L., Prell W.L. et Ning Y. (2005). Summer monsoon intensity controls C4/C3 plant abundance during the last 35 ka in the Chinese Loess Plateau: Carbon isotope evidence from bulk organic matter and individual leaf waxes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **116**, 243–254.

Livsey A., Douglas A.G. et Connan J. (1984). Diterpenoid hydrocarbons in sediments from an offshore (Labrador) well. *Organic Geochemistry* **6**, 73–81.

Lu H., Peng P. et Sun Y. (2003). Molecular and stable carbon isotopic composition of monomethylalkanes from one oil sand sample: source implications. *Organic Geochemistry* **34**, 745–754.

M.

MacKenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G. et Maxwell J.R. (1982). Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* **217**, 491–504.

Malchus N. et Steuber T. (2002). Stable isotope record (O, C) of Jurassic aragonitic shells from England and NW Poland: palaeoecologic and environmental implications. *Geobios* **35**, 29–59.

Marchand-Geneste N. et Carpy A. (2003). Theorical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: aromatization to retene. *Journal of Chemical Structures-Theochem* **635**, 55–82.

Martin J.D. et Darias J. (1978). Algal sesquiterpenoids. In : Marine Natural Products, Chemical and Biological Perspectives, volume I (Ed. P.J. Scheuer). Academic Press, New York, pp. 125–173.

Martin-Garin B. (2005). Climatic control of Oxfordian coral reef distribution in the Tethys Ocean including a comparative survey of Recent coral communities (Indian ocean) and a new method of coral morphometrics based on fractal dimensions. Ph. D. thesis, University of Bern. 264 pages.

Maxwell J.R., Douglas A.G., Eglinton G. et McCormick A. (1968). The botryococcenes – hydrocarbons of novel structure from the alga *Botryococcus braunii*, Kutzing. *Phytochemistry* **7**, 2157–2171.

McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A., Summons R.E., Peters K.E., Jeganathan A. et Watt D.S. (1994). Paleoenvironmental implications of novel C_{30} steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 529–532.

McClymont E.L., Avsejs L.A., Nott C.J., Roberts Z.E., Volders F.D.M., Pancost R.D. et Evershed R.P. (2005). Reconstructing abrupt climate changes over the European land mass during the late Holocene using biomarker analysis of ombrotrophic peats. 22nd International Meeting of Organic Geochemistry, Book of Abstracts, volume 1, Séville, Espagne, 12-16 septembre, 2005, OPC2–2.

McEvoy J. et Giger W. (1986). Origin of hydrocarbons in Triassic Serpiano oil shales: Hopanoids. *Organic Geochemistry* **10**, 943–949.

Mégnien C. et Mégnien F. (1968). Relations entre les faciès du Callovien et de l'Oxfordien des vallées de l'Armançon, du Serein et de la Cure. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 316–322.

Mégnien C. et Mégnien F. – coordonnateurs (1980). Synthèse Géologique du Bassin de Paris. 1. Stratigraphie et Paléogéographie. Mémoires du B.R.G.M. **101**. 466 pages.

Meinschein W.G. (1959). Origin of petroleum. *The AAPG Bulletin* **43**, 925–943.

Meinschein W.G. (1961). Significiance of hydrocarbons in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 58–64.

Meléndez G., Sequeiros L. et Brochwic-Lewinski W. (1983). Lower Oxfordian in the Iberian chain, Spain: Part II. Ammonite fauna. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Série Sciences de la Terre* **30**, 173–180.

Menzel D., Schouten S., van Bergen P.F. et Sinninghe Damste J.S. (2004). Higher plant vegetation changes during Pliocene sapropel formation. *Organic Geochemistry* **35**, 1343–1353.

Michel P. (2005). Etude expérimentale des interactions organo-minérales. Cas du Callovo-Oxfordien de Meuse-Haute Marne. Thèse de l'Université de Strasbourg.

Moldowan J.M., Lee C., Watt D.S., Jeganathan A., Slougui N.-E. et Gallegos E.J. (1991). Analysis and occurrence of C_{26}-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1065–1081.

Mongrand S., Badoc A., Patouille B., Lacomblez C., Chavent M., Cassagne C. et Bessoule J.-J. (2001). Taxonomy of gymnospermae : multivariate analyses of leaf fatty acid composition. *Phytochemistry* **58**, 101–115.

Monthioux M., Landais P. et Monin J.C. (1985). Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry* **8**, 275–292.

Mueller E. et Philp R.P. (1998). Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an exemple from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry* **28**, 625–631.

N.

Nelson P.N., Baldock J.A., Oades J.M. et Churchman G.J. (1999). Dispersed clay and organic matter in soil: their nature and associations. *Australian Journal of Soil Research* **37**, 289–315.

Nguyen Tu T.T., Derenne S., Largeau C., Mariotti A. et Bocherens H. (2003). Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradation stages: diagenetic and chemotaxonomic implications. *Review of Palaeobotany and Palynology* **124**, 63–78.

Noble R.P., Alexander R., Kagi R.I. et Knox J. (1985). Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2141–2147.

Noble R.P., Alexander R., Kagi R.I. et Knox J. (1986). Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Organic Geochemistry* **10**, 825–829.

Norris M.S. (1993). A facies analysis of Middle–Upper Jurassic boundary beds in Europe. Thèse de l'Université de Birmingham.

Norris M.S. et Hallam A. (1995). Facies variations across the Middle-Upper Jurassic boundary in Western Europe and the relationship to sea-level changes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **116**, 189–245.

Nott C.J., Xie S., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M. et Evershed R.P. (2000). *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry* **31**, 231-235.

O.

Ogg J.G., Robertson A.H.F. et Jansa L.F. (1983). Jurassic sedimentation history of site 534 (Western North Atlantic) and of the Atlantic-Tethys seaway. In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 829–884.

Oros D.R. et Simoneit B.R.T. (2001a). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* **16**, 1513–1544.

Oros D.R. et Simoneit B.R.T. (2001b). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochem*istry **16**, 1545–1565.

Osete-Cortina L. et Domenech-Carbo M.T. (2005). Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with on line trimethylsilylation. *Journal of Chromatography A* **1065**, 265–278.

Otto A. et Simoneit B.R.D. (2001). Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochimimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3505–3527.

Otto A. et Wilde V. (2001). Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers. *Botanical Review* **67**, 141–238.

Otto A. et Simoneit B.R.D. (2002). Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and North Vancouver, British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry* **33**, 1241–1251.

Otto A., Walther H. et Püttmann W. (1997). Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene Oxbow Lake Clays, Weisselster basin, Germany. *Organic Geochem*istry **26**, 105–115.

Otto A., Kvacek J. et Goth K. (1999). Biomarkers from the taxodiaceous conifer *Sphenolepsis pecinovensis* and isolated resin from Bohemian Cenomanian. *Acta Palaeobotany Supplement* **2**, 153–157.

Otto A., Simoneit B.R.D., Wilde V., Kunzmann L. et Püttmann W. (2002a). Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology* **120**, 203–215.

Otto A., White J.D. et Simoneit B.R.D. (2002b). Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. *Science* **297**, 1543–1544.

Otto A., Simoneit B.R.D. et Rember W.C. (2003). Resin compounds from the seed cones of three fossil conifer species from the Miocene Clarkia flora, Emerald Creek, Idaho, USA, and from related extant species. *Review of Palaeobotany and Palynology* **126**, 225–241.

Ourisson G., Albrecht P. et Rohmer M. (1979). The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 709–729.

Ourisson G. et Albrecht P. (1992) Hopanoids 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth ? *Accounts of Chemical Research* **25**, 398–402.

P.

Pancost R.D. et Boot C.S. (2004). The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* **92**, 239–261.

Pancost R.D., Freeman K.H., Patzkowsky E., Wavrek D.A. et Collister J.W. (1998). Molecular indicators of redox and marine photoautotroph composition in the late Middle Ordovician of Iowa, U.S.A. *Organic Geochemistry* **29**, 1649–1662.

Pancost R.D., Crawford N. et Maxwell J.R. (2002a). Molecular evidence for basin-scale photic zone euxinia in the Permian Zechstein Sea. *Chemical Geology* **188**, 217–227.

Pancost R.D., Bass M., van Geel B. et Sinninghe Damsté J.S. (2002b). Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* **33**, 675–690.

Pastorova I., van der Berg K.J., Boon J.J. et Verhoeven J.W. (1997). Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **43**, 41–57.

Paull R., Michaelsen B.H. et McKirdy D.M. (1998). Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in *Dicroidium*-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. *Organic Geochemistry* **29**, 1331–1343.

Peakman T.M. et Maxwell J.R. (1988). Early diagenetic pathways of steroid alkenes. *Organic Geochemistry* **13**, 583–592.

Peakman T.M., Farrimond P., Brassell S.C. et Maxwell J.R. (1986). De-A-steroids in immature marine shales. *Organic Geochemistry* **10**, 779–789.

Pedentchouk N., Freeman K.H., Harris N.B., Clifford D.J. et Grice K. (2004). Source of alkylbenzenes in Lower Cretaceous lacustrine source rocks, West African basins. *Organic Geochemistry* **35**, 33–45.

Pellenard P. (2003). Message terrigène et influences volcaniques au Callovo-Oxfordien dans les bassins de Paris et du Sud-Est de la France. Thèse de l'Université de Lille. *Société Géologique du Nord*, **31**, 362 pages.

Pellenard P., Deconinck J.-F., Marchand D., Thierry J., Fortwengler D. et Vigneron G. (1999). Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Sciences de la Terre et des Planètes* **328**, 807–813.

Peters K.E. et Moldowan J.M. (1993). The Biomarker Guide. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 363 pages.

Peters K.E., Walters C.C. et Moldowan J.M. (2005). The Biomarker Guide. Cambridge University Press, 2ème édition, Cambridge. 471 pages.

Philippe M. et Thévenard F. (1996). Distribution and palaeoecology of the Mesozoic wood genus *Xenoxylon*: palaeoclimatological implications for the Jurassic of Western Europe. *Review of Palaeobotany and Palynology* **40**, 353–370.

Philippe M., Thévenard F., Barale G., Ferry S. et Guignard G. (1998). Middle Bathonian floras and phytocoenoses of France. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **143**, 135–158.

Philp R.P. (1985). Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Elsevier, Amsterdam. 294 pages.

Philp R.P. (1994). Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. In: Coal and Coal-bearing Strata as Oil-prone Source Rocks ? (Eds. A.C. Scott et A.J. Fleet). The Geochemical Society, Londres, pp. 71–91.

Philp R.P. et Mansuy L. (1997). Petroleum Geochemistry: Concepts, applications and results. *Energy & Fuel* **11**, 749–760.

Philp R.P., Gilbert T.D. et Friedrich J. (1981). Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 1173–1180.

Podlaha O.G., Mutterlose J. et Veizer J. (1998). Preservation of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ in belemnite rostra from Jurassic/early Cretaceous successions. *American Journal of Science* **298**, 324–347.

Price G.D. (1999). The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* **48**, 183–210.

Pšenička J., Zodrow E.L., Mastalerz M. et Bek J. (2005). Functional groups of fossil marattialeans: chemotaxonomic implications for Pennsylvanian tree ferns and pteridophylls. *International Journal of Coal Geology* **61**, 259–280.

Putschew A., Scholz-Bottcher B.M. et Rullkotter J. (1996). Early diagenesis of organic matter and related sulphur incorporation in surface sediments of meromictic Lake Cadagno in the Swiss Alps. *Organic Geochemistry* **25**, 379–390.

R.

Radke M. (1987). Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In : Advances in Organic Geochemistry, volume 2 (Eds. J. Brooks et D. Welte). Academic Press, Londres, pp. 141–207.

Rais P., Louis B., Bernasconi S. et Weissert H. (2005). Evidence for changes in intermediate-water currents in the Alpine Tethys during the Late Jurassic. General Assembly 2005 of the European Geosciences Union, Geophysical Research Abstracts, volume 7, Vienna, Autriche, 24-29 avril, 2005, 06583.

Rauscher R. et Schmitt J.-P. (1990). Recherches palynologiques dans le Jurassique d'Alsace (France). *Review of Palaeobotany and Palynology* **62**, 145–190.

Rees P.M., Ziegler A.M. et Valdes P.J. (2000). Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. (Disponible sur http://pgap.uchicago.edu/Reesetal2000.html).

Rezzi S., Bighelli A., Castola V. et Casanova J. (2005). Composition and chemical variability of the oleoresin of *Pinus nigra ssp. laricio* from Corsica. *Industrial Crops Products* **21**, 71–79.

Riboulleau A, Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M. et Zakharov V. (1998). Evolution de la température des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **326**, 239–246.

Ricou L.-E. (1994). Tethys reconstructed : plates, continental fragments and their bounderies since 260 Ma from Central America to South-eastern Asia. *Geodinamica Acta* **7**, 169–218.

Rieley G., Collier R.J, Jones D.M., Eglinton G., Eakin P.A. et Fallick A.E. (1991). Sources and sedimentary lipids inferred from carbon isotopic analysis of individual compounds. *Nature* **352**, 425–427.

Riolo J., Hussler G., Albrecht P. et Connan J. (1986). Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameter. *Organic Geochemistry* **10**, 981–990.

Rioult, M., Dugué O., Jan du Chêne R., Ponsot C., Fily G., Moron J.-M. et Vail P.R. (1991). Outcrop sequence stratigraphy of the Anglo-Paris basin, Middle to Upper Jurassic (Normandy, Maine, Dorset). *Bulletin du Centres de Recherche, d'Exploration-Production d'Elf Aquitaine* **15**, 101–194.

Robin C., Guillocheau F., Allemand P., Bourquin S., Dromart G., Gaulier J.-M. et Prijac C. (2000). Echelles de temps et d'espace du contrôle tectonique d'un bassin flexural intracratonique : le bassin de Paris. *Bulletin de la Société Géologique de France* **171**, 181–196.

Robinson N., Eglinton G. et Brassell S.C. (1984). Dinoflagellate origin for sedimentary 4α-methylsteroids and 5α-(H)stanols. *Nature* **308**, 439–442.

Robson J.N. et Rowland S.J. (1986). Identification of novel widely distributed sedimentary acyclic sesterterpenoids. *Nature* **324**, 561–563.

Rousset D. (2002). Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. 270 pages.

Rullkötter J., Peakman T.M. et ten Haven H.L. (1994). Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* **21**, 215–233.

S.

Scalan R.S. et Smith J.E. (1970). An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 611–620.

Schaeffer P., Adam P., Trendel J.M., Albrecht P. et Connan J. (1998). A novel series of benzohopanes widespread in sediments. *Organic Geochemistry* **23**, 87–89.

Schäfer T., Claret F., Bauer A., Griffault L., Ferrage E. et Lanson B. (2003). Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline solution: spectromicroscopic evidence. *Journal de Physique IV* **104**, 413–416.

Scholle P.A., Arthur M.A. et Ekdale A.A. (1983). Pelagic environment. AAPG Memoire **33**, pp. 619–691.

Schouten S., Baas M., van Kaam-Peters H.M.E. et Sinninghe Damsté J.S. (1998). Long-chain 3-isopropyl alkanes: A new class of sedimentary acyclic hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 961–964.

Schouten S., Rijpstra W.I.C., Kok M., Hopmans E.C., Summons R.E., Volkman J.K. et Sinninghe Damsté J.S. (2001). Molecular organic tracers of biogeochemical processes in a saline meromictic lake (Ace Lake). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1629–1640.

Schwark L. et Püttmann W. (1990). Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany. *Organic Geochemistry* **16**, 749–761.

Seifert W.K. et Moldowan J.M. (1981). Paleoreconstruction of biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 873–794.

Shiah F.-K., Chung S.-W., Kao S.-J., Gong G.-C. et Liu K.-K. (2000). Biological and hydrological responses to tropical cyclones (typhoons) in the continental shelf of the Taiwan Strait. *Continental Shelf Research* **20**, 2029–2044.

Sieskind O., Joly G. et Albrecht P. (1979). Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1675–1679.

Silliman J.E., Meyers P.A. et Eadie B.J. (1998). Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials ? *Organic Geochemistry* **29**, 1737–1744.

Simoneit B.R.D. (1977). Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 463–476.

Simoneit B.R.D. (1986). Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (Ed. R.B. John). Elsevier, Amsterdam. Pp. 43–99.

Simoneit B.R.T. et Mazurek M.A. (1982). Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment* **16**, 2139– 2159.

Simoneit B.R.D., Grimalt J.O., Wang T.G., Cox R.E., Hatcher P.G. et Nissenbaum A. (1986). Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry* **10**, 877–889.

Sinninghe Damsté J.S., van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L. et de Leeuw J.W. (1995a). Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 5141–514.

Sinninghe Damsté J.S., Kenig F., Koopmans M.P., Köster J., Schouten S., Hayes J.M. et de Leeuw J. W. (1995b). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1895–1900.

Sinninghe Damsté J.S., Schouten S. et van Duin A.C.T. (2001). Isorenieratene derivatives in sediments: Possible controls on their distribution. *Geochimica et Cosmochimica* **65**, 1557–1571.

Sinninghe Damsté J.S., Kuypers M.M.M., Schouten S., Schulte S. et Rullkötter J. (2003). The lycopane/C31 *n*-alkane ratio as a proxy to assess palaeoxicity during sediment deposition. *Earth and Planetary Science Letters* **209**, 215–226.

Smith P.V. (1952). The occurrence of hydrocarbons in recent sediments from the Gulf of Mexico. *Science* **116**, 437–439.

Smith P. (1976). The Chemotaxonomy of Plants. Arnold, London.

Staccioli G., Sturaro A., Parvoli G. et Menchi G. (1999). The lipophilic extractives of an interglacial fossil *Picea abies* from Zeifen (Germany). *Holzforschung* **53**, 391–396.

Staccioli G., Meli A., Menchi G., Matteoli U et Ricottini G. (2000). Role of a labile terpene compound in the assessment of the age of a fossil wood from Siena (Tuscany, Italy). *Holzforschung* **54**, 591–596.

Staccioli G., McMillian N.J., Meli A. et Bartolini G. (2002). Chemical characterisation of a 45 million year bark from Geodetic Hills forest, Axel Heiberg Island, Canada. *Wood Science and Technology* **36**, 419–427.

Stankiewicz B.A., Briggs D.E.G., Michels R., Collinson M.E., Flannery M.B. et Evershed R.P. (2000). Alternative origin of aliphatic polymer in kerogen. *Geology* **28**, 559–562.

Stephanova M., Oros D.R., Otto A. et Simoneit B.R.D. (2002). Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry* **33**, 1079–1091.

Stewart W.N. et Rothwell G.W. (1993). Paleobotany and the Evolution of Plants. Cambridge University Press, Cambridge. 535 pages.

Sukh D. (1989). Terpenoids. In : Natural Products of Woody Plants, volume 1 (Ed. J.W. Rowe), Springer-Verlag, Berlin, pp. 691–807.

Summerhayes C.P. et Masran T.C. (1983). Organic facies of Cretaceous and Jurassic sediments from Deep Sea Drilling Project SITE 534 in the Blake-Bahamas basin, Western North Atlantic In : Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LXXVI (Eds. R.E. Sheridan et F.M. Gradstein). US Government Printing Office, Washington D.C., pp. 469–480.

Summons R.E. et Powell T.G. (1987). Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 557–566.

Summons R.E., Volkman J. et Boreham C.J. (1987). Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3075–3082.

Summons R.E., Jahnke L.L., Hope J.M. et Logan G.A. (1999). 2-methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* **400**, 554–557.

Swain T. (1965). Chemical Plant Taxonomy. Academic Press, New York.

T.

Takahashi K., Nagahama S., Nakashima T. et Suenaga H. (2001). Chemotaxonomy on the leaf constituents of *Thujopsis dolabrata* Siab. et Zucc. – Analysis of neutral extracts (diterpene hydrocarbon). *Biochemical Systematics and Ecology* **29**, 839–848.

Talbot H.M., Watson D.F., Pearson E.J. et Farrimond P. (2003). Diverse biohopanoid compositions of non-marine sediments. *Organic Geochemistry* **34**, 1353–1371.

Tareq S.M., Tanoue E., Tsuji H., Tanaka N. et Ohta K. (2005). Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. *Chemosphere* **59**, 1655–1665.

Taylor T.N et Taylor E.L. (1993). The Biology and Evolution of Fossil Plants. Prentice-Hall, New Jersey. 982 pages.

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

ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkötter J. et Sinninghe Damsté J.S. (1987). Restricted utility of the Pristane/Phytane ratio as palaeoenvironment indicator. *Nature* **330**, 641–643.

ten Haven H.L., Rohmer M., Rullkötter J. et Bisseret P. (1989). Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3073–3079.

Thierry J. (1966). Analyse stratigraphique de la série Bathonien-Oxfordien du Châtillonnais. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 642–651.

Thierry J. et Barrier E. (2000). Middle Callovian – Map 9. In : Atlas Peritethys. Paleogeographical Maps (Eds. J. Dercourt, M. Gaetani, B. Vrielynck, E. Barrier, B. Biju-Duval, M.F. Brunet, J.P. Cadet, S. Crasquin et M. Sandulescu). CCGM CGMW, Paris.

Thierry J., Cariou E., Elmi S., Mangold C., Marchand D. et Rioult M. (1997). Callovien. In : Biostratigraphie du Jurassique Ouest-européen et méditerranéen : zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles (Eds. E. Cariou et P.Hantzpergue). Bulletin du Centre Recherche Elf, Exploration et Production (Mémoires) **17**, pp. 63–78.

Thierry J., Marchand D., Fortwengler D. et Bonnot A. (2006). Les faunes d'ammonites des sondages Andra : bio- chrono- stratigraphie des séries callovo-oxfordiennes de l'Est du Bassin de Paris. *Comptes Rendus Geoscience.*

Tissot B.P. et Welte D.H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, 2ème édition, Berlin. 699 pages.

Tissot B., Pelet R., Roucoche J., Combaz J. (1977). Alkanes as geochemical fossil indicators of geological environments. In: Advances in Organic Geochemistry 1975. (Eds. R. Campo et J. Goni), Enadimsa, Madrid, pp. 117–154.

Treibs A. (1936). Chlorophyll and hemin derivatives in organic mineral substances. *Angewandte Chemie* **49**, 682–686.

Tselepides A., Polychronaki T., Marrale D., Akoumianaki I., Dell'Anno A., Pusceddu A. et Danovaro R. (2000). Organic matter composition of the continental shelf and bathyal sediments of the Cretan Sea (NE Mediterranean). *Progress in Oceanography* **46**, 311–344.

Tuo J. et Philp R.P. (2005). Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. *Applied Geochemistry* **20**, 367–381.

Tyson R.V. – éditeur (1995). Sedimentary Organic Matter, Organic Facies and Palynofacies. Chapman and Hall, London. 615 pages.

U.

Ungerer P. et Durand B. (1987). La géochimie organique pétrolière. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 1343–1356.

V.

Vail P.R., Mitchum R.M. Jr., Todd R.G., Widmier J.M., Thompson S. III, Sangree J.B., Bubb J.N. et Hatlelid W.G. (1977). Seismic stratigraphy and global changes of sea-level. In: Seismic Stratigraphy–Application to Hydrocarbon Exploration (Ed. C.E. Payton), *AAPG memoire* **26**, pp. 49–212.

Vail P.R., Audemard F., Bowman S.A., Eisner P.N. et Perez-Cruz C. (1991). The stratigraphic signatures of tectonics, eustasy, and sedimentology – an overview. In : Cycles and Events in Stratigraphy (Eds. G. Einsele, W. Ricken et A. Seilacher), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 617–659.

Vakhrameev V.A. (1991). Jurassic and Cretaceous Floras and Climates of the Earth. Cambridge University Press, Cambridge. 318 pages.

van Aarssen B.G.K., Cox H.C., Hoogendoorn P. et de Leeuw J.W. (1990). A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* **54**, 3021–3031.

van Aarssen B.G.K., de Leeuw J.W., Collinson J., Boon J.J. et Goth K. (1994). Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 223–229.

van Aarssen B.G.K., Alexander R. et Kagi R. (2000). Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1417–1424.

van Kaam-Peters H.M.E., Köster J., van des Gaast S.J., Dekker M., de Leeuw J.W. et Sinninghe Damsté J.S. (1998). The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2923–2929.

Van Konijnenburg-Van Cittert J.H.A. (2002). Ecology of some Late Triassic to Early Cretaceous ferns in Eurasia. *Review of Palaeobotany and Palynology* **119**, 113–124.

Venkatesan M.I., Ruth E. et Kaplan I.R. (1986). Terpenoid hydrocarbons in Hula peat: Structure and origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1133–1139.

Vincent B. (2001). Sédimentologie et Géochimie de la Diagenèse des Carbonates. Application au Malm de la Bordure Est du Bassin de Paris. Thèse de l'Université de Bourgogne. 395 pages.

Vincent B., Emmanuel L. et Loreau J.-P. (2004). Signification du signal isotopique ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) des carbonates néritiques : composante diagénétique et composante originelle (Jurassique supérieur de l'Est du bassin de Paris, France). *Comptes Rendus Geoscience* **336**, 29–39.

Vliex M., Hagemann H.W. et Püttmann W. (1994). Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous / Low Permian strata of the Saar-Nahe basin, southwestern Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4689–4702.

Volkman J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* **9**, 83–99.

Volkman J.K. (2003). Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* **60**, 495–506.

Volkman J.K. (2005). Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathway. *Organic Geochemistry* **36**, 139–159.

Volkman J.K. et Maxwell J.R. (1986). Acyclic isoprenoids as biological markers. In : Biological Markers in the Sedimentary Record (Ed. R.B. Johns). Elsevier, Amsterdam, pp. 1–42.

Volkman J.K., Barrett S.M. et Dunstan G.A. (1994). C_{25} and C_{30} highly branched isoprenoid alkanes in laboratory cultures of two marine diatoms. *Organic Geochemistry* **21**, 407–413.

Volkman J.K., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W., Mansour M.P., Kackson A.E. et Blackburn S.I. (1999). Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. *Phytochemistry* **42**, 659–668.

W.

Wakeham S.G. (1987). Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the Earstern tropical North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3051–3059.

Wakeham S.G., Schaffner C. et Giger W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments–II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 415–429.

Wang Y. (2002). Fern ecological implications from the Lower Jurassic in Western Hubei, China. *Review of Palaeobotany and Palynology* **119**, 125–141.

Wang T.G. et Simoneit B.R.D. (1995). Tricyclic terpanes in Precambrian bituminous sandstone from the Eastern Yanshan region, North China. *Chemical Geology* **120**, 155–170.

Wei H. et Songnian L. (1990). A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. *Organic Geochemistry* **16**, 1007–1013.

Weil J-.H. (2005). Biochimie Générale. 6ème édition. Masson, Paris, 603 pages.

Welte D.H. et Waples D. (1973). Uber die Bevorzugung geradzahliger *n*-alkane in sedimentgesteinen. *Naturwissensch* **60**, 516–517.

Wen Z., Ruiyong W., Radke M., Qingyu W., Guoying S. et Zhili L. (2000). Retene in pyrolysate of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry* **31**, 757–762.

Whitehead E.V. (1973). Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In : Proceedings of Symposium on hydrogeochemistry and biogeochemistry, volume 2 (Ed. E. Ingerson). Clarke Co., pp. 158–211.

Wiench J.W., Balema V.P., Pecharsky V.K. et Pruski M. (2004). Solid-state ^{27}Al NMR investigation of thermal decomposition of $LiAlH_4$. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 648–653.

Withers N. (1983). Dinoflagellate sterols. In : Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, volume 5 (Ed. P.J. Scheuer). Academic Press, New York, pp. 87–130.

Wolff G.A., Lamb N.A. et Maxwell J.R. (1986). The origin and fate of 4-methyl steroids—II. Dehydration of stanols and occurence of C_{30} 4-methyl steranes. *Organic Geochemistry* **10**, 965–974.

Woolhouse A.D., Oung J.N., Philp R.P. et Weston R.J. (1992). Triterpanes and ring–A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. *Organic Geochemistry* **18**, 23–31.

X.

Xie S., Nott C.J., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M. et Evershed R.P. (2004). Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2849–1862.

Y.

Youngblood W.W. et Blumer M. (1975). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 1303–1314.

Z.

Zhang Z., Zhao M., Lu H. et Faiia A.M. (2003). Lower temperature as the main cause of C4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau. *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 467–481.

Ziegler P.A. (1990). Geological Atlas of Western and Central Europe. Shell Petroleum Maatschappig BV, 2ème édition. The Hague. 239 pages.

Ziegler A.M., Parrish J.M., Yao J.P., Gyllenhaal E.D., Rowley D.B., Parrish J.T., Nie S.Y., Bekker A. et Hulver M.L. (1994). Early Mesozoic phytogeography and climate. In : Palaeoclimates and their modelling: with special reference to the Mesozoic Era. (Eds. J.R.L. Allen, B.J.B. Hoskins, W. Sellwood, R.A. Spicer et P.J. Valdes). Chapman and Hall, London, pp. 89–97.

Zodrow E.L. et Mastalerz M. (2001). Chemotaxonomy for naturally macerated tree-fern cuticles (Medullosales and Marattiales), Carboniferous Sydney and Mabou Sub-Basins, Nova Scotia, Canada. *International Journal of Coal Geology* **47**, 255–275.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures et des tableaux

– Introduction –

Figure 3. Schéma illustrant le concept du stockage multi-barrières retenu pour le stockage en milieu géologique.

Figure 4. Bloc 3D montrant la localisation des argilites callovo-oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris (source : www.andra.fr).

Tableau 1. Les différentes classes de déchets radioactifs et moyens mis en oeuvre pour leur stockage et leur gestion (source : www.andra.fr).

– Chapitre I –
La matière organique sédimentaire et les biomarqueurs moléculaires

Figure I.1. Cycle du carbone avec ses deux sous-cycles, le sous-cycle biologique (représenté en bleu) à rotation rapide et le sous-cycle sédimentaire (représenté en rouge) à rotation lente.

Figure I.2. (a) Modèle structural d'un kérogène de type II (origine marine) au début de la diagenèse et (b) à la fin de la catagenèse (d'après Béhar & Vandenbroucke, 1986). Le kérogène mature (b) se distingue du kérogène immature (a) par la disparition de structures biologiques reconnaissables (pigments, saccharides, *etc.*), la perte de groupements fonctionnels et une structure plus aromatique.

Figure I.3. Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène au début de la diagenèse et leurs évolutions chimiques jusqu'au stade de métagenèse (d'après Durand & Espitalié, 1973).

Figure I.4. Les principales familles de biomolécules. Exemples de biopolymères et de biomonomères.

Figure I.5. Quelques exemples de bioterpénoïdes.

Figure I.6. Quelques exemples de stérols synthétisés par différents taxons d'eucaryotes.

Figure I.7. Evolution chimique de la matière organique expliquant la formation du kérogène et des hydrocarbures libres (modifié d'après Tissot & Welte, 1984). Les hydrocarbures libres contiennent les fossiles géochimiques ou biomarqueurs qui sont analysés pour cette étude.

Figure I.8. Schéma illustrant l'évolution de la proportion d'hydrocarbures libres générés au cours de la diagenèse, de la catagenèse et de la métagenèse (d'après Tissot & Welte, 1984).

Figure I.9. Exemples de *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes qui peuvent être présents dans la fraction extractible de la matière organique.

Figure I.10. Exemples de biomarqueurs de la famille des sesquiterpénoïdes.

Figure I.11. Exemples de biomarqueurs de la famille des diterpénoïdes. Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

Figure I.12. Structure de la famille des cheilanthanes (sesterterpénoïde). Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

Figure I.13. Evolution diagénétique simplifiée des biohopanoïdes les plus courants. Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

Figure I.14. Evolution diagénétique simplifiée des familles de biotriterpénoïdes les plus courantes (à l'exception des hopanoïdes). Les chiffres arabes indiquent les numéros des atomes de carbone auxquels ils sont associés.

Figure I.15. Exemples de biomarqueurs qui proviennent de la diagenèse de l'isoréniératène (biocaroténoïde synthétisé par les *Chlorobiaceae*).

Figure I.16. Exemples de géostéroïdes fréquemment retrouvés dans la matière organique sédimentaire.

Figure I.17. Exemples d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) non alkylés fréquemment retrouvés dans la matière organique sédimentaire.

– Chapitre II –
Contextes géographique et géologique des séries sédimentaires étudiées

Figure II.1. Découpage biostratigraphique des étages Callovien et Oxfordien utilisé pour les provinces boréale et téthysienne. Biostratigraphie d'après Thierry et al. (1997) pour le Callovien et Cariou et al. (1997) pour l'Oxfordien. Ages absolus d'après Gradstein et al. (1995) et Hardenbol et al. (1998b).

Figure II.2. Comparaison entre les cycles de 1er et de 2nd ordre enregistrés dans les bassins sédimentaires mésozoïques de l'Europe de l'Ouest (d'après Jacquin & de Granciansky, 1998) avec la cyclicité de 2nd ordre enregistrée dans le bassin de Paris et une coupe géologique de référence du bassin (d'après Guillocheau et al., 2000). Les principales phases tectoniques affectant la plaque Ouest-Européenne et les périodes de crises de la production carbonatée sont également indiquées.

Figure II.3. Carte paléogéographique de l'Europe de l'Ouest au Callovo-Oxfordien (modifiée d'après Enay et al., 1993). Les principaux bassins sédimentaires et terres émergées sont indiqués.
Terres émergées : L.-B. : massif de Londres-Brabant (ou Ardennais); Am. : massif armoricain; Rh. : massif rhénan; Bo. : massif bohémien; Ib. Massif ibérien; Eb. massif de l'Ebre; Co. : massif cornubien; Ga. : massif de Galles; Ir. : massif irlandais; Hi. : Highlands d'Ecosse; Sh. : plate-forme de Shetland; R.-F. : massif de Ringkøbing Fyn; F.-S. : massif fenno-scandien; He. : plate-forme des Hébrides; Ha. : massif de Hatton; Ro. : massif de Rockall; Ka. : massifs kabiles; Fe. : massif de Féroé.
Les limites des terres émergées ne sont pas connues avec exactitude et ont fluctué au cours du Callovo-Oxfordien.
Bassins sédimentaires : Pa. : bassin de Paris; Aq. : bassin d'Aquitaine; S.-E. : bassin du Sud-Est; So. : bassin souabe; Sa. : bassin saxo-néerlandais; Po. : bassin polonais; MdN. : bassin de la Mer du Nord; M.C. : bassin de la Mer Celtique; J.A. : bassin de Jeanne d'Arc. B.-B. : bassin de Blake-Bahamas bordé par les plates-formes carbonatées de Blake (pf. Blake) et de Guinée (pf. Guinée).

Figure II.4. Variations climatiques et eustatiques proposées pour le Callovien et l'Oxfordien.

Figure II.5. Localisation géographique des sites et puits étudiés.

Figure II.6. (a) Carte du Nord-Est du bassin de Paris montrant la position des puits étudiés. (b) Détail de la carte précédente mettant en évidence la structure des dépôts mésozoïques dans l'Est du basin de Paris. La position des puits étudiés dans cette région est également donnée ainsi que la localisation du laboratoire de recherche souterrain en cours de construction (URL). (c) Carte paléogéographique du Nord-Est du bassin de Paris au Callovien (modifié d'après Enay et al., 1993).

Figure II.7. Découpage séquentiel de 2ème et 3ème ordres proposé pour les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris et ses relations avec l'évolution du Gamma-Ray. Les évènements géologiques ayant influencé cette cyclicité sont également donnés.

Figure II.8. (a) Transect MSE 101-EST 205-HTM 102. (b) Transect EST 312-HTM 102-EST 342. Les puits sont corrélés entre eux par des lignes-temps tracées sur la base des découpages séquentiel et biostratigraphique qui sont également indiqués.

Figure II.9. Evolution de la composition minéralogique des argiles des puits de l'Est du bassin de Paris (d'après Pellenard, 2003; Andra, 2005).

Figure II.10. Transect HTM 102-MSE 101-A 901. La minéralogie de la fraction argileuse du puits A 901 est également représentée.

Figure II.11. Lithostratigraphie, biostratigraphie, évolution du gamma-ray et découpage séquentiel du puits Parson Drove (Yorkshire, partie britannique du bassin de la Mer du Nord).

Figure II.12. Lithologie, biostratigraphie, évolution du gamma-ray et de la teneur en carbonate, minéralogie des argiles et découpage séquentiel du puits 534A du Leg DSDP n°76 (Océan Atlantique, bassin de Blake-Bahamas).

Tableau II.1. Epaisseurs et position des argilites callovo-oxfordiennes, des trois séquences de dépôt ainsi que de leurs demi-cycles au niveau des puits du bassin du Paris. La répartition des échantillons est également indiquée.

– Chapitre III –
Protocole et méthodes analytiques

Figure III.1. (a) Vue schématique de l'extracteur automatique ASE 200 et de ses différents éléments. (b) Vue en coupe schématique d'une cellule d'extraction remplie de roche réduite en poudre à extraire.

Figure III.2. Schéma des circuits fluidiques du solvant et de l'azote de l'ASE 200.

Figure III.3. Réaction d'oxydo-réduction mise en œuvre pour l'élimination du soufre élémentaire S^0.

Figure III.4. (a) Principe de l'évaporation au TurboVap. (b) Principe de l'évaporation fine sous flux d'azote.

Figure III.5. Exemples de composés constituants les fractions aliphatiques, aromatiques et polaires.

Figure III.6. Principe de la chromatographie liquide sur phase solide.

Figure III.7. Principe de la constitution.

Figure III.8. Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (modifié d'après Peters & Moldowan, 1993).

Figure III.9. (a) Exemple de chromatogramme d'une fraction aliphatique représentant l'intensité de tous les ions enregistrés. (b) Fragmentogrammes *m/z* 191 et 57 d'une même fraction aliphatique. (c) Spectre de masse du composé éluant à 63,77 minutes. (d) Méthodes d'identification du composé associé au spectre de masse présenté en (c).

Tableau III.2. Valeurs des paramètres entrés dans les méthodes de lavage des cellules et d'extraction.

Tableau III.2. Exemples de valeurs *m/z* d'ions caractéristiques et leurs familles moléculaires associées.

– Chapitre IV –
Le traçage des variabilités au sein des séries sédimentaires par la géochimie organique. Le cas des dépôts callovo-oxfordiens du Nord-Est du bassin de Paris.

Figure IV. 1. (a) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'un échantillon du puits EST 205 (500,6 m) a priori contaminé à l'huile de boue de forage. La contamination serait à l'origine de l'UCM. (b) Spectre de masse de l'UCM présenté en (a). (c) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'une huile vidange présentant également un UCM. (d) Spectre de masse de l'UCM présenté en (c).

Figure IV.2. (a) Geological map of the North-East of the Paris Basin showing the location of the studied wells. (b) Detail of the previous geological map showing the location of the four wells around the Underground Research Laboratory (URL). (c) Paleogeographic map of the Callovian of the North-East of the Paris Basin (drawned after Thierry and Barrier, 2000).

Figure IV.3. Litho-, bio- and sequence stratigraphy of the studied wells. The division into the 6 parts, the carbonate content and the gamma-ray (well-log) are also reported.

Figure IV.4. Ternary plots of the weight proportions of aliphatic, aromatic and polar fractions for each well.

Figure IV.5. Typical distribution of *n*-, *iso*- and *cyclo*-alkanes (*m/z* 57) of the Callovo-Oxfordian claystones (*n*-alkane group I).

Figure IV.6. Long term (arrows) and short-term (curves) evolution of the $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ ratio for each well.

Figure IV.7. (a) *n*-alkane profile of limestone samples presenting an unimodal distribution (*n*-alkane group II). (b) Partial chromatogram of the aliphatic fraction of limestone samples presenting high content of *iso*- and *cyclo*-alkanes (*n*-alkane group III). Peak assignments are given in Table IV.3. d : diterpanes.

Figure IV.8. (a) Distribution of steranes and methylsteranes (*m/z* 203, 217, 231). (b) Distribution of steranes, diasterenes and methyldiasterenes (*m/z* 203, 217, 257, 271). (c) Distribution of aromatic steroids (*m/z* 231, 239, 245, 253, 267). Preg. : pregnane; C23 to C29 : regular steranes having from 23 to 29 carbon atoms; C30d : dinosterane; Mest : methylsterane; Di-C27 to Di-C29 : diasterenes having from 27 to 29 carbon atoms; Me-Di-C27 to Di-C29 : methyldiasterenes having from 27 to 29 carbon atoms; Mono(C) : monoaromatic steroids; Me-Mono(C) : monoaromatic methylsteroids; Me-Tri : triaromatic methylsteroids.

Figure IV.9. Stratigraphic evolution of the diasterenes/steranes ratio in relation to the lithology and the clay mineralogy.

Figure IV.10. (a) Distribution of hopanes and hopenes (*m/z* 191) in the aliphatic fraction of claystones samples. (b) Distribution of hopanes and hopenes (*m/z* 191) in the aliphatic fraction of limestones samples. (c) Distribution of benzohopanes (*m/z* 191) in aromatic fractions of all samples. Peak assignment is given in Table IV.4. Histograms in (a) and (b) represent the distribution hopanes and hopenes of the corresponding samples (see legend of histograms in Fig. IV.11).

Figure IV.11. Vertical and lateral evolutions of the distribution of hopenes and hopanes.

Figure IV.12. Distribution of trimethylalkylbenzenes (*m/z* 133, 134) at the extreme bottom of MSE 101. Numbers indicates the number of carbon atoms of the trimethylakylbenzenes. * : other diagenetic products of isorenieratene.

Figure IV.13. Comparison of the stacking pattern and distribution of the sedimentological facies within depositional sequences deposited on a shelf-break topography and those deposited on a plane and sub-horizontal ramp.

Figure IV.11. Vertical and lateral evolutions of the distribution of hopenes and hopanes.

Figure IV.12. Distribution of trimethylalkylbenzenes (*m/z* 133, 134) at the extreme bottom of MSE 101. Numbers indicates the number of carbon atoms of the trimethylakylbenzenes. * : other diagenetic products of isorenieratene.

Figure IV.13. Comparison of the stacking pattern and distribution of the sedimentological facies within depositional sequences deposited on a shelf-break topography and those deposited on a plane and sub-horizontal ramp.

Tableau IV.1. Distribution of all samples among the cores and their divisions.

Tableau IV.2. Averages and standard deviations of TOC, CPI, $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$, Pr/Ph, diasterenes/steranes, hopenes/hopanes and ββ C_{30}-hopane/ αβ C_{30}-hopanes calculated for each part of each core.

Tableau IV.3. Peak assignments for *n*-, *iso*- and *cyclo*-alkanes of the *n*-alkane group III represented in Fig. IV.7. Identifications were made after Kenig et al. (2005).

Tableau IV.4. Peak assignments for hopanes, hopenes and benzohopanes (*m/z* 191) represented in Fig. IV.10.

– Chapitre V –

Evidences chimiotaxonomiostratigraphiques d'un changement climatique vers la fin de l'Oxfordien inférieur

Figure V.1. (a) Chromatogramme de la fraction aliphatique d'un bois fossile de *Cheirolepidiaceae*. (b) Zomme sur la zone à diterpanes du chromatogramme présenté en (a). (c) Fragmentogramme *m/z* 239, 271, 285, 286, 300 de la fraction polaire d'un bois fossile de *Cheirolepidiaceae*.

Figure V.2. Main factors implied in the stratigraphic record of paleoclimatic and paleoflora changes by molecular biomarkers.

Figure V.3. Paleogeographic map of Western Europe at the Dogger/Malm boundary (modified from Dercourt et al., 2000).

Figure V.4. Simplified diagenetic pathway for the degradation of abietane class bioditerpenoids (synthesized after Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986; Otto and Simoneit, 2001; Stephanova et al., 2002).

Figure V.5. Evolution of the retene/cadalene ratio from Callovian to Oxfordian in the studied wells. Values calculated by a moving average on 5 samples are represented by the grey plot lines. Correlations are made after biostratigraphic data (Thierry et al., 2006) and well log study.

Figure V.6. GC-MS traces of the aromatic (a, b), aliphatic (c, d) and polar (e, f) fractions of two samples respectively characterized by a low and a high retene/cadalene ratio.

Figure V.7. Partial chromatogram of the aliphatic fraction of a sample characterized by a high retene/cadalene ratio showing two compounds **13** and **14** tentatively assigned as isomers of norabietane monoene (a). The mass spectrum of these compounds (b) is compared to those of 19-norabieta-8,11,13-triene (c).

Table V.1. Paleobotanical classification followed in this work.

Table V.2. Occurrence of sesqui- and diterpenoids in the different families of conifers.

– Chapitre VI –
Géochimie organique des séries sédimentaires du Yorkshire et du proto-atlantique. Implications paléoenvironnementales à l'échelle Ouest-européenne

Figure VI.1. Evolution stratigraphique du rendement en extrait organique (mg/g) pour le puits Parson Drove.

Figure VI.2. Diagramme ternaire représentant les proportions pondérales relatives des fractions aliphatique, aromatique et polaire pour chaque échantillon du puits Parson Drove.

Figure VI.3. Evolution stratigraphique des indices et rapports CPI, $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ et Pr/Ph.
(a) Fragmentogramme *m/z* 57 d'un échantillon (86 m) présentant une contribution continentale relativement forte. (b) Fragmentogramme *m/z* 57 d'un échantillon (49,5 m) présentant une contribution continentale relativement faible. (c) Chromatogramme d'un échantillon (45 m) présentant un UCM important. (d) Chromatogramme d'un échantillon (49,5 m) présentant un UCM négligeable.

Figure VI.4. Spectre de masse de l'UCM observé au niveau des chromatogrammes des fractions aliphatiques de quelques échantillons du puits Parson Drove.

Figure VI.5. Chromatogramme partiel présentant la distribution des *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes à chaine courte typique des échantillons de Parson Drove (les identifications sont indiquées par le Tableau VI.1).

Figure VI.6. Evolution stratigraphique des rapports rétène/cadalène et acide déhydroabiétique/ferruginol du puits Parson Drove. (a) Fragmentogramme partiel *m/z* 239, 271, 286, 285, 300 de la fraction polaire de l'échantillon prélevé à 91,8 m. (b) Fragmentogramme partiel *m/z* 239, 271, 286, 285, 300 de la fraction polaire de l'échantillon prélevé à 59 m.

Figure VI.7. Fragmentogramme partiel *m/z* 191 présentant la distribution des cheilanthanes dans la fraction aliphatique d'un échantillon du puits Parson Drove dans laquelle ils sont particulièrement abondants. Leur abondance relative est indiquée par rapport à celle des hopanes et des hopènes.

Figure VI.8. Evolution stratigraphique de la distribution de quelques hopènes ainsi que des C_{30}- et C_{31}-hopanes en configurations biologique et géologique.

Figure VI.9. Fragmentogrammes partiels *m/z* 191 présentant la distribution des triterpanes pentacycliques de quelques échantillons prélevés à la base du puits Parson Drove. Les identifications sont indiquées par le Tableau VI.2.

Figure VI.10. Fragmentogrammes *m/z* 217, 257 présentant la distribution des stéranes (notés C#) et des diastérènes (notés Di-C#) pour deux échantillons du puits Parson Drove. # indique le nombre d'atomes de carbone du composé. Celui prélevé à la base de l'Oxford Clay (84 m) est caractérisé par une proportion relative des stéranes par rapport aux diastérènes relativement importante alors que celui prélevé dans la partie médiane (47 m) est caractérisé par une plus faible proportion relative des stéranes.

Figure VI.11. Fragmentogrammes *m/z* 133, 134 présentant la distribution des produits diagénétiques de l'isoréniératène pour quelques échantillons localisés à la base de la série sédimentaire étudiée. Attention, seules les formations sédimentaires du Kellaways Clay, Kellaways Sands et de l'Oxford Clay inférieur sont représentées sur cette figure.

Figure VI.12. Chromatogramme de la fraction aromatique de l'échantillon prélevé à 87 m sur le puits Parson Drove. Toutes les fractions aromatiques des échantillons de ce puits présentent des chromatogrammes très semblables à celui-ci.

Figure VI.13. Evolution stratigraphique du rendement en extrait organique (mg/g) pour le puits DSDP 534A.

Figure VI.14. Evolution stratigraphique de l'indice CPI et du rapport $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$ pour le puits DSDP 534A. Les valeurs non calculées des CPI correspondent aux échantillons dont les *n*-alcanes à chaine longue ($n\text{-}C_{24}^{+}$) sont sous le seuil de détection.

Figure VI.15. Fragmentogrammes *m/z* 57 présentant la distribution des *n*- et *iso*-alcanes de l'échantillon prélevé au sommet de la série sédimentaire étudiée sur le puits DSDP 534A (1429 m). Le composé éluant entre le *n*-C_{26} et le *n*-C_{27} est certainement le squalane. Les *n*-alcanes sont identifiés par un numéro indiquant le nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent.

Figure VI.16. Fragmentogrammes partiels *m/z* 191 présentant la distribution des hopanes et hopènes de deux échantillons du puits DSDP 534A. Le premier est situé dans la partie inférieure (1618 m; au dessous de 1560 m) et le second dans la partie supérieure (1531 m; au dessus de 1560 m).

Figure VI.17. Fragmentogrammes partiels *m/z* 203, 217, 231, 257 présentant la distribution des stéroïdes présents dans les fractions aliphatiques des échantillons prélevés entre 1640 et 1560 m. Les stéranes sont indiqués sous la forme C#. Les diastérènes sont indiqués sous la forme Di-C# (R et S représentent différents isomères). # indique le nombre d'atomes de carbone. C30d représente le dinostérane.

Tableau VI.1. Identification des *n*-, *iso*- et *cyclo*-alcanes à chaine courte présents dans les fractions aliphatiques des échantillons du puits Parson Drove et représentés sur la Figure VI.5.

Tableau VI.2. Identification des triterpénoïdes pentacycliques détectés dans les échantillons du puits Parson Drove et représentés sur la Figure VI.9.

– Chapitre VII –
Utilisation de la pyrolyse en milieu confiné en paléochimiotaxonomie expérimentale. Développement analytique, calibration et résultats préliminaires

Figure VII.1. Simplified diagenetic pathways of abietanoic acids. Two main pathways lead to the formation of either aromatic abietanes by defunctionalisation and dehydrogenation, or saturated diterpanes by defunctionalisation and hydrogenation.

Figure VII.2. Partial chromatogram of total organic extract showing the diterpenoid content of fresh *Abies pinsapo*. Mass spectra and identification of the major compounds 1 to 11 are given in Fig. VII.3.

Figure VII.3. Mass spectra and identification of compounds 1 to 11 of the total organic extract of fresh *Abies pinsapo*.

Figure VII.4. Fragmentograms of the total organic extracts of pyrolysed *Abies pinsapo* at different temperatures (150, 200, 250, 280 and 300°C). The selected ions are 239 (dehydroabietic acid), 241(2 isomers of dehydroabietins), 237 (simonellite), 223 (tetrahydroretene), 219 (retene). This first peak of dehydroabietin is the 19-norabieta-8,11,13-triene and the second one is the 18-norabieta-8,11,13-triene. The second peak of dehydroabietic acid corresponds to its methyl ester counterpart. The diagenetic pathways underneath each chromatogram indicate the presence and the abundance of each aromatic abietanes in the corresponding extract.

Figure VII.5. Partial chromatogram (diterpane retention time window) of aliphatic fraction of the pyrolysis product at 280°C showing high abundance of diterpenes and the low abundance of diterpanes. The mass spectra of three of these diterpenes (**a**, **b**, **c**) are shown.

Figure VII.6. Partial chromatograms (diterpane retention time window) of aliphatic, aromatic and polar fractions of pyrolysis product of *Abies pinsapo* at 280°C with addition of metal hydride ($LiAlH_4$). Mass spectra of aliphatic compounds noted **a** (labdane), **b** (norabietane) and **c** (abietane), are shown for the aliphatic fraction.

Figure VII.7. Chromatograms of aliphatic (pyrolysis with $LiAlH_4$), aromatic and polar fractions (both pyrolysis without $LiAlH_4$) of pyrolysates of *Abies pinsapo* at 280 °C. The mass spectra of **a**, **b**, **c** and **d** are shown in Fig. VII.8. *n*-C# : *n*-alkanes with # carbon atoms; acid : carboxylic acids; one : ketones; ol : alcohols; 1 : dihydro-ar-curcumene (identified from spectrum in Ellis et al., 1995); 2 : cuparene (identified

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES

from spectrum in Grantham and Douglas, 1980); 3 : 2,3-dihydro-1,1,4,5,6-pentamethylindene (identified using Wiley275 database); 4 : calamenene (identified from spectrum in Simoneit and Mazurek, 1982), 5 : cadina-1(10),6,8-triene (identified from spectrum in Simoneit and Mazurek, 1982); 6 : cadalene (identified from spectrum in Philp, 1985); 7 : 2-methylretene (identified from spectrum in Bastow et al., 2001); 8 : 9-methylretene (identified from spectrum in Alexander et al., 1995).

Figure VII.8. Mass spectra of **a**, **b**, **c** and **d** in Fig. VII.7 and suggested mass spectral cleavage patterns for tentatively identified biomarkers **a** and **b** (respectively, 3-ethyl-4-butyl-8-isopropylnaphthalene and 3-methyl-4-pentyl-8-isopropylnaphthalene).

– Conclusions générales –

Figure 1. Schéma illustrant le rôle de la paléochimiotaxonomie expérimentale pour les reconstructions paléofloristiques et paléoclimatiques.

ANNEXES

ANNEXE 1

DESCRIPTIONS PETROGRAPHIQUES DES ECHANTILLONS

Annexes

Descriptions pétrographiques des échantillons

Description pétrographique

EST 205

416,5	marne.
419,5	marne.
422	marne.
423,68	marne.
427,4	argilite silto-carbonatée.
429,9	marne.
430,7	marne.
432,3	argilite silto-carbonatée.
434,2	marne.
438,15	argilite silto-carbonatée.
445,15	marne.
445,65	argilite silto-carbonatée.
446,23	marne.
446,7	argilite silto-carbonatée.
454,77	argilite silto-carbonatée.
456	argilite silto-carbonatée.
457,75	argilite silto-carbonatée.
459,2	argilite carbonatée.
466,9	argilite silto-carbonatée.
473,5	argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
474,37	argilite silto-carbonatée.
476	argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
485,15	argilite silto-carbonatée.
485,55	argilite silto-carbonatée.
490	argilite silto-carbonatée.
490,47	argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
491,04	argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
492,23	argilite silto-carbonatée.
494,2	argilite silto-carbonatée.
495,7	argilite silto-carbonatée.
496,7	argilite silto-carbonatée.
499,6	argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
500,6	argilite silto-carbonatée.
506,5	argilite silto-carbonatée.
510	argilite silto-carbonatée.

MSE 101

423,6	calcaire.
455	calcaire avec quelques lits fins, noirs et argileux. Présence de cristaux de sparite.
460,38	calcaire bioclastique à texture *grainstone*. Cristaux de sparite fréquents.
469,5	calcaire bioclastique à texture *grainstone*. Cristaux de sparite fréquents.
472,5	calcaire bioclastique à texture *grainstone*. Cristaux de sparite fréquents.
483,15	argilite silto-carbonatée.
493,3	calcaire bioclastique à texture *grainstone*. Cristaux de sparite fréquents.
500	argilite silto-carbonatée avec quelques lits noirs et argileux. Présence de cristaux de sparite.
505,52	argilite silto-carbonatée.
507,78	argilite silto-carbonatée.
511	argilite silto-carbonatée.
518,2	Marne.

528,2	argilite calcaire.
529,23	argilite calcaire.
529,82	argilite calcaire.
530,6	argilite silto-carbonatée.
545,2	argilite silto-carbonatée.
551,2	argilite noire avec bioturbations pyritisées.
573,2	argilite silto-carbonatée.
575	argilite silto-carbonatée foncée avec bioturbations pyritisées.
578,25	argilite silto-carbonatée foncée assez carbonatée avec bioturbations pyritisées.
581,6	argilite silto-carbonatée foncée avec quelques bioturbations pyritisées.
596,27	argilite silto-carbonatée.
600	argilite silto-carbonatée.
604,39	argilite silto-carbonatée.
606,5	calcaire argileux.
612,8	argilite silto-carbonatée grise claire.
622	argilite silto-carbonatée grise claire.
628	argilite silto-carbonatée grise claire.
637	argilite silto-carbonatée grise claire.
649	argilite silto-carbonatée grise-jaunâtre.
651	marne bioclastiques (présence de lamellibranches).
653	marne bioclastiques (présence de lamellibranches).

HTM 102

86	calcaire oolitique.
117	lit noir et argileux (≈ 3mm d'épaisseur).
117	calcaire micritique gris assez argileux.
231,9	calcaire micritique blanc avec des lits noirs argileux.
315,85	calcaire bioclastique à entroques. Présence de lits noirs argileux.
305,3	calcaire récifal. Présence de coraux et de divers bioclastes.
332,38	marne noire à grise assez carbonatée.
342	marne noire à grise.
350	argilite grise carbonatée.
362	argilite grise carbonatée.
364,4	argilite grise carbonatée et silteuse.
374	argilite grise carbonatée et silteuse.
375	marne compacte noire grise assez carbonatée.
375,68	marne compacte noire grise assez carbonatée.
376,26	argilite silto-carbonatée noire avec bioturbations pyritisées.
390,4	argilite silto-carbonatée noire avec bioturbations pyritisées.
417,5	argilite silto-carbonatée noire avec bioturbations pyritisées.
425	argilite silto-carbonatée grise fine avec quelques bioclastes de lamellibranches et d'ammonites.
435	calcaire argileux avec des bioturbations pyritisées et quelques bioclastes.
440	argilite silto-carbonatée noire avec bioturbations pyritisées.
446,2	argilite silto-carbonatée grise.
454,15	argilite silto-carbonatée noire avec bioturbations pyritisées.
464	argilite silto-carbonatée grise.
471	argilite carbonatée.
472	calcaire argileux avec quelques lamellibranches et éparses et oolites ferrigineuses.
475,71	calcaire bioclastique.
482,5	calcaire fine avec quelques bioclastes de petite taille (lamellibranches).
485	argilite carbonatée.
496,4	calcaire bioclastique avec quelques plages de matrice fine comprenant un petit lit noir, fin et onduleux.
503	calcaire bioclastique comprenant un petit lit noir, fin et onduleux.

EST 312

407,6	argilite silto-carbonatée.
420,2	argilite calcaire avec quelques bioturbations pyritisées.
431,8	argilite calcaire avec quelques bioturbations pyritisées.
440,5	argilite calcaire avec des bioturbations pyritisées.

444,3 argilite calcaire avec quelques bioturbations pyritisées.
458,6 argilite silto-carbonatée.
461,2 argilite calcaire avec quelques bioturbations pyritisées.
465 argilite calcaire avec quelques bioturbations pyritisées.
465,95 argilite calcaire.
467 calcaire argileux bioclastique (lamellibranches). Présence d'un morceau de bois de type vitrinite.
467,75 argilite silto-carbonatée.
470 argilite silto-carbonatée.
471,8 argilite silto-carbonatée.
475 argilite silto-carbonatée.
483,4 argilite silto-carbonatée.
483,8 argilite silto-carbonatée.
484,5 argilite silto-carbonatée.
488,8 argilite silto-carbonatée.

EST 342

590,2 argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
595 argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
596,25 argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
603 argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
609,2 argilite silto-carbonatée avec des bioturbations pyritisées. Présence d'un rostre de bélemnite.
613,5 argilite silto-carbonatée avec quelques bioturbations pyritisées.
620 argilite carbonatée avec un lamellibranche centimétrique.
626,4 argilite silto-carbonatée.
631 argilite silto-carbonatée.
636,2 argilite silto-carbonatée.
639,5 argilite silto-carbonatée.
643 argilite carbonatée avec beaucoup de bioclastes centimétriques. Présence de pyrite et de sparite.
644,5 argilite carbonatée.
645,94 marne.

A 901

318 argilite carbonatée présentant un bioclaste de gros lamellibranche. Présence de sparite.
321,3 argilite fine grise claire.
324,37 argilite grise claire avec quelques bioclastes rougeâtres.
331,17 argilite avec quelques bioclastes et quelques bioturbations pyritisées.
338,67 argilite silto-carbonatée.
343,7 argilite silto-carbonatée.
351,62 argilite silto-carbonatée grise. Echantillon friable, certainement un peu altéré.
358,7 argilite silto-carbonatée.
366,66 argilite carbonatée grise claire avec quelques fragments de bivalves.
375,87 argilite silteuse avec quelques bioturbations pyritisées.
378,46 argilite silto-carbonatée grise assez foncée avec quelques bioclastes.
385,56 argilite silto-carbonatée grise avec quelques bioturbations pyritisées.
393,44 argilite silto-carbonatée grise claire.
399,87 argilite silto-carbonatée grise claire.
406,76 argilite silto-carbonatée grise claire avec quelques fragments de coquilles d'ammonites.
412,19 argilite silto-carbonatée avec quelques bioclastes.
417,45 argilite silto-carbonatée avec quelques bioclastes.
420,45 argilite assez carbonatée avec quelques bioclastes.
420,4 argilite assez carbonatée avec quelques bioclastes.
427,12 argilite silto-carbonatée grise claire avec quelques bioclastes.
430,26 argilite assez carbonatée avec quelques bioclastes.
436,58 argilite silto-carbonatée grise claire.
442 argilite carbonatée avec quelques bioclastes.
442,9 argilite carbonatée avec quelques bioclastes.
444,45 argilite silto-carbonatée grise claire.
450,53 argilite silto-carbonatée grise claire.
456,89 argilite silto-carbonatée grise claire.
463,09 argilite silto-carbonatée grise claire.

469,25 argilite silto-carbonatée présentant un gros lamellibranche.
471,8 argilite silto-carbonatée grise avec quelques morceaux de bois.
475,98 argilite silto-carbonatée grise claire.
478,04 argilite silto-carbonatée assez foncée.
481,09 calcaire oolitique.

Parson Drove

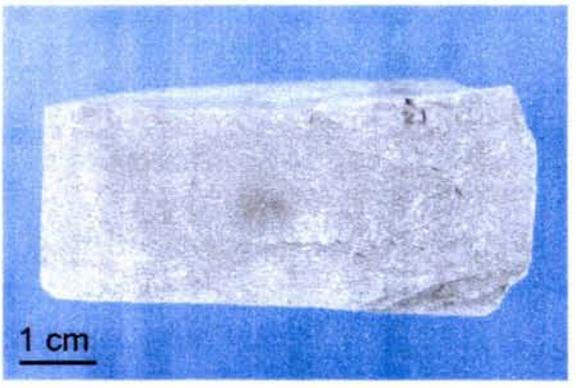
19,5 argilite grise claire plus silteuse avec quelques bioclastes.
23,1 argilite grise claire. Echantillon friable, certainement un peu altéré.
25 argilite grise claire avec quelques morceaux de bois.
27 argilite grise claire.
33 argilite grise claire.
37 argilite grise claire avec morceaux de bois.
40 argilite grise claire avec de rares traces de bioturbations pyritisées.
42,5 argilite grise claire avec de rares traces de bioturbations pyritisées.
45 argilite grise claire avec de rares traces de bioturbations pyritisées.
47,5 argilite grise claire.
49,5 argilite grise claire avec quelques bioturbations pyritisées.
50 argilite grise claire.
53 argilite grise claire avec quelques gros bioclastes de lamellibranches et de bélemnite.
59,48 argilite grise claire avec quelques morceaux de bois.
64,5 argilite grise claire avec un petit bivalve.
68 argilite grise claire présentant quelques morceaux de bois.
71,5 argilite grise claire.
75 argilite assez foncée avec des lits de bioclastes (lamellibranches) dont un *pecten*.
78 argilite grise foncée avec un lit riche en bioclastes.
81,5 argilite grise claire.
84 argilite grise claire assez avec quelques morceaux d'huitres éparces.
86 argilite assez foncée riche en bioclastes dont des huitres.
87 argilite grise assez foncée avec quelques bioclastes et un lamellibranche entier.
88 siltite fine jaunâtre.
90,5 argilite grise claire avec de rares bioturbations pyritisées.
91,8 argilite plus foncée avec quelques bioturbations pyritisées.

DSDP 534A

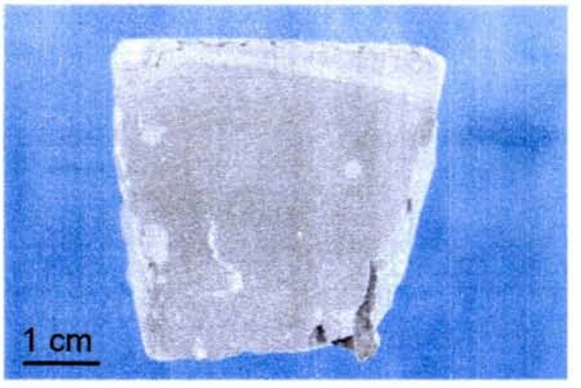
1429 argilite mauve.
1439 calcaire.
1446 argilite calcaire litée.
1460 calcaire fin.
1468 calcaire fin.
1478 calcaire fin.
1496 calcaire argileux gris clair.
1505 calcaire argileux gris clair.
1531 argilite verdâtre et violacée.
1532 argilite foncée mauve.
1550 argilite foncée mauve.
1559,5 calcaire argileux gris clair.
1572,6 argilite grise légèrement verdâtre et violacée.
1590 calcaire argileux gris clair.
1596 argilite carbonatée grise claire.
1604 argilite carbonatée grise claire.
1618,5 argilite grise.
1622,9 argilite grise.
1639 argilite mauve.

ANNEXE 2

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

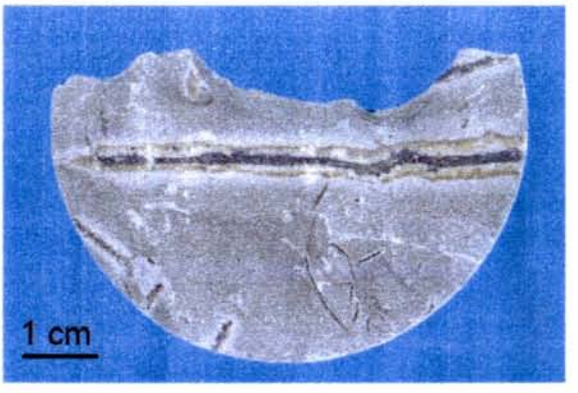


Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits MSE 101 (612,8 m).

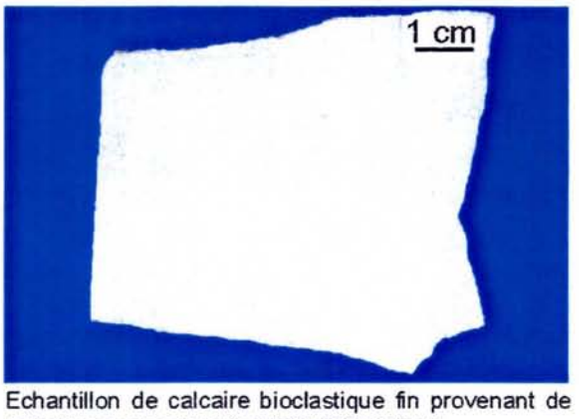


Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits HTM 102 (446,2 m).

Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits A 901 (469,5 m) présentant un gros lamellibranche.

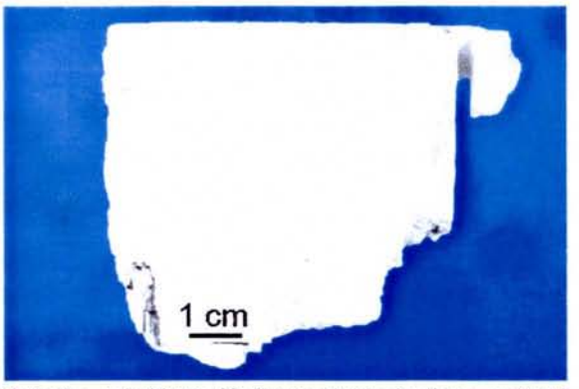


Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits MSE 101 (581,6 m) présentant des bioturbations sulfurisées.

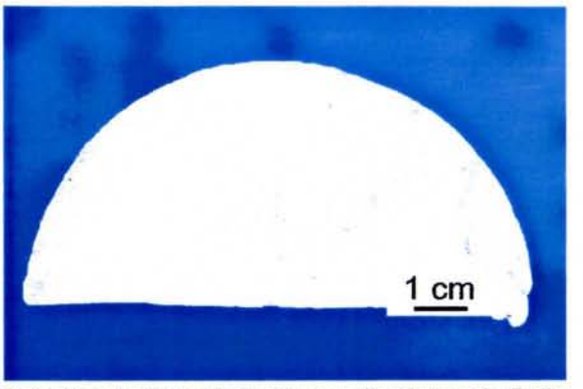


Echantillon de calcaire bioclastique fin provenant de la Dalle nacrée du puits HTM 102 (485 m).

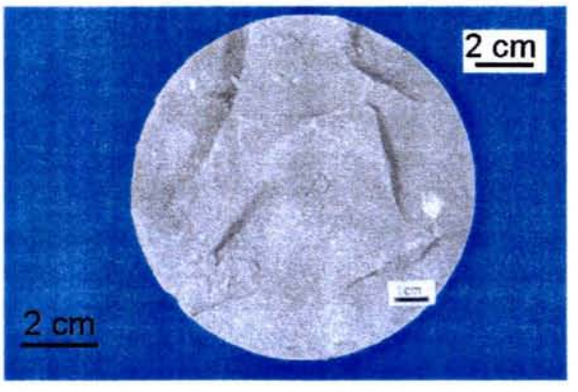
Echantillon de calcaire argileux fin prélevé dans la plate-forme oxfordienne du puits MSE 101 (469,5 m). Les traces noires proviennent de matériaux remplissant le stylolites.



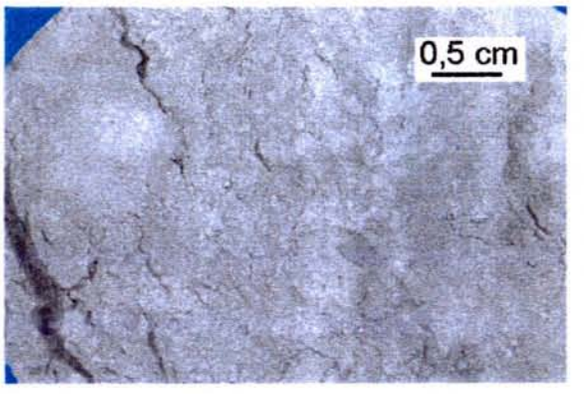
Calcaire micritique légèrement bioclastique prélevé dans la plate-forme oxfordienne du puits HTM 102 (231,9). Un stylolite noir est présent au bas de l'échantillon.



Calcaire micritique bioclastique prélevé dans la Dalle Nacrée sur HTM 102 (482,5 m).



Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits Parson Drove (86 m, Oxford Clay inférieur).



Echantillon d'argilites callovo-oxfordiennes du puits Parson Drove (49,5 m, Oxford Clay moyen) présentant un lit bioclastique avec des lamellibranches entiers de taille centimétriques.

Echantillon de siltite de la formation Kellaways Sands prélevé sur le puits Parson Drove (88 m).

ANNEXE 3

DONNEES NUMERIQUES TOC, RENDEMENT, BILAN DES FRACTIONNEMENTS

	TOC (%)	Rendement (mg/g)	fr. aliphatique (%)	fr. aromatique (%)	fr. polaire (%)
EST 205					
416,5		0,05	26,1	17,6	56,2
419,5		0,04	4,5	9,5	85,9
422		0,03	8,5	8,8	82,7
423,68		0,10	39,1	4,0	56,8
427,4		0,06	10,1	6,8	83,1
429,9		0,02	47,1	7,8	45,1
430,8		0,02	8,5	7,7	83,8
432,2		0,09	62,3	2,1	35,7
434,2	0,49	0,55	66,7	2,4	30,8
438,15		0,11	53,0	6,1	40,9
445,15		0,26	4,8	2,0	93,2
445,65		0,04	36,7	9,6	53,6
446,23		0,11	23,1	9,8	67,1
446,7		0,11	17,3	10,6	72,1
454,77		0,15	59,2	4,2	36,7
456		0,05	23,9	10,5	65,6
457,75		0,11	35,8	6,6	57,6
459,2		0,09	46,4	7,1	46,5
466,84		0,17	40,6	4,1	55,3
473,5		0,09	25,6	8,8	65,6
474,37		0,07	28,0	9,2	62,8
476		0,10	31,2	9,3	59,5
478,5	0,81	0,13	13,2	9,0	77,8
485,15	0,54	0,08	26,6	14,2	59,1
485,55		0,21	52,2	2,6	45,2
490		0,12	40,4	4,7	54,9
491,04		0,09	32,7	7,1	60,1
492,23		0,26	66,2	4,9	29,0
494,2		0,11	33,4	8,0	58,5
495,7		0,18	43,3	4,2	52,5
496,7		0,10	39,5	5,7	54,7
499,6		0,16	33,3	5,1	61,5
500,6		0,15	47,6	5,5	46,9
506,5		0,15	68,1	3,7	28,2
510		0,18	27,7	5,1	67,2
MSE 101					
423,6		0,01	11,2	6,3	82,5
455		0,02	16,3	23,9	59,9
460,38		0,02	15,5	9,4	75,2
469,5		0,01	10,9	11,3	77,7
472,5		0,03	10,8	5,1	84,1
483,15	0,34	0,05	11,6	12,9	75,5
493,3		0,02	16,4	12,1	71,5
500	0,44	0,05	16,6	10,2	73,1
505,52	1,22	0,07	16,2	8,5	75,2
507,78		0,05	15,1	10,2	74,7
511		0,03	23,2	6,4	70,3
518,2		0,04	18,3	6,6	75,1
528,2	0,62	0,02	19,1	14,9	66,0
529,23		0,05	15,6	15,8	68,6

	TOC (%)	Rendement (mg/g)	fr. aliphatique (%)	fr. aromatique (%)	fr. polaire (%)
MSE 101 (suite)					
529,82		0,03	20,3	11,9	67,7
530,6	0,51	0,06	16,7	12,0	71,3
545,2	0,50	0,06	17,2	15,3	67,5
551,2		0,06	22,5	9,7	67,7
573,2	0,74	0,09	18,6	16,8	64,6
575		0,06	19,3	14,1	66,7
578,25		0,07	13,8	13,7	72,5
581,6	0,48	0,06	23,3	12,4	64,2
590		0,07	18,5	17,1	64,4
596,27		0,06	28,6	10,3	61,1
600	0,60	0,06	18,6	16,5	64,9
604,39		0,04	18,7	13,6	67,7
606,5	0,39	0,06	12,8	13,2	74,0
612,8	1,06	0,16	16,1	16,0	68,0
622	0,73	0,11	17,0	18,2	64,8
628	0,84	0,15	13,8	16,6	69,6
637		0,22	14,8	15,4	69,8
649	2,09	0,35	9,7	17,7	72,7
651		0,04	14,2	10,9	74,9
653		0,03	13,9	15,3	70,8
HTM 102					
86		0,04	13,8	6,9	79,3
117 lit noir		0,22	7,2	10,8	82,0
117 matrice		0,01	25,9	32,4	41,7
231,9		0,04	9,2	11,1	79,7
315,85	0,08	0,02	17,3	5,9	76,8
305,3		0,03	12,5	10,9	76,7
332,38		0,03	27,9	14,9	57,3
350		0,04	11,5	12,6	75,9
362	0,68	0,07	20,6	13,5	65,9
364,4		0,06	20,0	14,3	65,7
374	0,58	0,05	15,1	11,3	73,6
375		0,05	17,8	10,5	71,8
375,68		0,08	9,9	8,4	81,6
376,26		0,04	13,5	13,5	73,0
390,4		0,06	16,2	9,7	74,2
417,5		0,05	17,7	11,0	71,4
425		0,05	13,1	9,3	77,6
435		0,07	16,8	11,7	71,5
440		0,06	11,4	9,2	79,4
446,2		0,14	15,3	10,9	73,8
454,15		0,13	15,1	11,5	73,5
464		0,09	15,8	11,4	72,9
471	0,85	0,10	12,3	11,3	76,5
472		0,02	19,4	20,4	60,2
475,71		0,03	31,7	11,6	56,7
482,5	0,46	0,05	16,2	11,4	72,3
485		0,04	15,0	10,3	74,7
496,4		0,05	17,0	8,8	74,2
503		0,06	13,8	12,0	74,2

		TOC (%)	Rendement (mg/g)	fr. aliphatique (%)	fr. aromatique (%)	fr. polaire (%)
EST 312						
	312	0,10	0,02	4,8	5,3	89,9
	315		0,02	4,9	6,2	88,9
	326	0,13	0,02	7,8	8,2	84,0
	328		0,02	6,6	9,9	83,5
	330		0,02	13,8	3,8	82,4
	335	0,10	0,02	26,3	15,5	58,2
	345		0,01	12,1	7,6	80,3
	347		0,01	11,8	12,9	75,2
	354		0,01	17,4	12,1	70,5
	364	0,16	0,02	16,6	10,2	73,1
	378		0,02	16,4	8,5	75,1
	381	0,31	0,01	15,5	10,2	74,3
	385		0,02	23,4	6,4	70,1
	389	0,44	0,02	18,3	6,6	75,1
	395		0,02	23,1	25,9	51,0
	405		0,04	6,6	10,2	83,2
	407,6	0,60	0,09	24,4	10,6	65,0
	420,2		0,09	23,4	12,5	64,2
	431,8	0,55	0,07	21,1	10,7	68,1
	440,5	0,51	0,10	11,3	10,9	77,9
	444,3	0,59	0,04	20,2	12,3	67,5
	458,6	0,46	0,12	8,6	9,4	82,0
	461,2		0,05	31,7	13,4	55,0
	465		0,04	16,1	13,7	70,2
	465,95	0,50	0,10	13,4	10,0	76,6
	467		0,08	14,0	15,2	70,8
	467,75		0,10	12,4	16,0	71,6
	470		0,15	9,6	7,4	83,0
	471,8		0,41	12,5	11,5	76,0
	475	0,67	0,12	13,4	14,0	72,6
	482,6		0,27	12,3	8,5	79,1
	483,4		0,23	15,4	14,3	70,3
	483,8		0,63	13,8	10,4	75,8
	484,5		0,37	11,0	12,6	76,4
	488,8	0,94	0,44	12,5	11,6	75,9
	489		0,05	12,5	11,4	76,1
	505		0,13	16,5	50,5	33,0
EST 342						
	548	0,41	0,06	11,5	7,3	81,2
	555		0,05	16,1	24,2	59,7
	563	0,43	0,02	8,6	11,4	80,0
	570		0,04	15,2	19,6	65,2
	574		0,04	13,1	17,1	69,8
	577		0,02	12,1	15,9	72,0
	579	0,66	0,04	16,6	16,6	66,8
	582		0,02	29,9	31,7	38,3
	587		0,04	25,2	20,1	54,7
	590,2	0,67	0,05	7,2	14,1	78,7
	595		0,06	15,7	15,4	68,8
	596,25		0,06	4,6	7,5	87,9
	603		0,06	20,5	15,7	63,7
	609,2		0,05	6,4	14,0	79,6

	TOC (%)	Rendement (mg/g)	fr. aliphatique (%)	fr. aromatique (%)	fr. polaire (%)
EST 342 (suite)					
613,5	0,46	0,05	18,8	18,7	62,4
620	0,67	0,15	15,4	24,0	60,6
626,4		0,25	13,5	19,2	67,3
631	0,80	0,16	17,3	21,1	61,6
636,2		0,18	17,0	18,2	64,8
639,5		0,16	14,8	18,8	66,3
643		0,06	30,0	20,6	49,4
644,5		0,02	17,1	16,7	66,2
645,94	0,58	0,13	19,3	23,8	56,9
A 901					
318		0,04	36,5	5,3	58,2
321,3		0,06	17,3	6,2	76,5
324,37		0,06	11,7	7,8	80,5
331,17		0,04	23,1	7,6	69,3
338,67	0,62	0,05	19,0	9,0	72,0
343,72		0,06	15,9	8,9	75,2
351,62	0,41	0,03	14,6	10,3	75,1
358,7		0,05	24,0	9,3	66,7
366,66	0,11	0,01	18,9	7,5	73,6
375,87		0,04	27,3	8,9	63,9
378,46		0,04	9,8	8,0	82,2
385,56	0,52	0,04	6,7	7,8	85,5
393,44		0,04	23,7	9,2	67,0
399,87	0,56	0,06	20,1	7,9	72,0
406,76	0,49	0,04	16,6	5,5	77,9
412,19		0,07	14,1	9,7	76,2
417,45		0,12	12,0	7,9	80,0
420,4		0,12	6,5	5,4	88,0
420,4	0,84	0,12	25,8	10,7	63,5
427,12		0,04	15,3	10,3	74,4
430,26	0,43	0,06	14,4	8,1	77,4
436,58		0,07	21,2	9,9	68,9
442		0,04	8,5	11,2	80,2
442,9		0,07	18,7	23,0	58,3
444,45		0,06	19,0	11,6	69,4
450,53		0,14	11,6	6,4	82,0
456,89	1,32	0,15	11,9	6,3	81,8
463,09		0,31	14,6	7,6	77,8
469,25		0,07	19,6	11,5	68,9
471,8	0,55	0,06	27,8	6,5	65,8
475,98		0,08	15,7	10,2	74,0
478,04	0,44	0,07	21,4	3,0	75,6
481,09	0,20	0,05	28,3	10,9	60,8
Parson Drove					
19,5		0,04	27,0	16,2	56,9
23,1		0,10	26,7	10,3	63,0
25		0,07	31,2	11,4	57,4
27		0,08	28,6	13,5	57,9
33		0,04	27,4	9,8	62,8
37		0,10	31,3	14,6	54,1
40		0,06	25,9	11,5	62,6

	TOC (%)	Rendement (mg/g)	fr. aliphatique (%)	fr. aromatique (%)	fr. polaire (%)
Parson Drove (suite)					
42,5		0,07	29,3	9,6	61,1
45		0,09	29,0	16,4	54,6
47,5		0,08	25,7	25,7	48,7
49,5		0,08	24,6	10,6	64,8
50		0,06	25,9	11,1	63,0
53		0,10	29,8	15,7	54,4
59,48		0,08	25,9	14,1	59,9
64,5		0,07	27,0	12,5	60,5
68		0,13	24,8	9,7	65,5
71,5		0,13	24,9	6,3	68,8
75		0,32	11,4	8,3	80,3
78		0,18	10,2	6,7	83,1
81,5		0,75	10,6	7,7	81,8
84		0,34	14,6	8,9	76,5
86		0,53	12,7	7,8	79,5
87		0,30	15,0	8,0	77,1
88		0,09	17,9	11,3	70,8
90,5		0,06	17,0	11,4	71,6
91,8		0,07	20,8	9,3	69,9
Leg 76 - DSDP 534A					
1429		0,02	—	—	—
1439		0,01	—	—	—
1446		0,01	—	—	—
1460		0,02	—	—	—
1468		0,00	—	—	—
1478		0,02	—	—	—
1496		0,02	—	—	—
1505		0,00	—	—	—
1531		0,01	—	—	—
1532		0,02	—	—	—
1549,6		0,02	—	—	—
1559,5		0,03	—	—	—
1572,6		0,03	—	—	—
1590		0,04	—	—	—
1596		0,05	—	—	—
1604		0,03	—	—	—
1618,5		0,17	—	—	—
1622,9		0,30	—	—	—
1639		0,05	—	—	—

ANNEXE 4

DONNEES NUMERIQUES
CPI, $n\text{-}C_{24}^{+}/n\text{-}C_{24}^{-}$, Pr/Ph, ββ hopanes/αβ hopanes hopènes/hopanes, rétène/cadalène

	CPI	$n\text{-}C_{24}^{+}$/ $n\text{-}C_{24}^{-}$	Pr/Ph	diastérènes / stéranes	ββ C_{30}-hopane / αβ C_{30}-hopane	ββ C_{31}-hopane / αβ C_{31}-hopane	C_{29}-hopène / C_{30}-hopanes	hop-17(21)ène / C_{30}-hopanes	rétène / cadalène
EST 205									
416,5	1,43	1,43	0,35	5,62	1,18	2,75	0,51	0,05	—
419,5	1,79	1,77	2,29	5,27	1,94	2,31	0,50	0,02	—
422	1,74	1,37	2,58	8,20	2,57	2,30	0,41	0,02	—
423,68	2,04	0,59	1,96	9,87	1,86	2,13	0,41	0,04	—
427,4	1,95	0,57	1,43	12,81	2,64	2,36	0,39	0,04	—
429,9	1,62	0,14	0,58	9,85	1,80	1,74	0,57	0,04	—
430,8	1,35	0,22	1,16	2,53	1,06	1,42	0,47	0,02	—
438,15	1,96	0,06	2,15	4,01	1,29	1,65	0,82	0,01	—
445,15	1,85	0,09	0,66	3,88	0,49	0,82	0,53	0,02	—
446,23	2,24	0,20	2,00	16,76	2,56	3,42	1,04	0,08	—
446,7	2,29	0,26	1,18	33,49	2,92	2,58	0,97	0,08	—
454,77	2,10	0,09	0,48	25,26	1,92	2,54	1,25	0,11	—
456	2,01	0,36	1,69	25,85	2,16	2,46	1,07	0,10	—
457,75	2,03	0,24	1,22	24,89	2,60	2,43	0,93	0,09	—
459,2	1,93	0,08	0,73	7,65	1,83	1,98	0,69	0,02	—
466,84	2,05	0,14	1,73	16,08	2,43	1,96	0,87	0,08	—
473,5	2,42	0,40	1,66	20,73	2,39	2,25	1,24	0,11	—
474,37	2,27	0,44	2,00	21,24	1,99	2,37	1,15	0,10	—
476	2,26	0,46	1,88	16,56	1,92	2,49	0,81	0,04	—
478	2,13	1,31	1,32	18,12	2,46	2,97	0,71	0,06	—
485,15	2,24	0,45	1,97	18,22	2,70	2,87	0,78	0,04	—
485,55	1,67	0,16	—	26,35	2,47	2,71	0,88	0,11	—
490	2,22	0,09	1,06	15,86	2,13	2,35	0,63	0,05	—
491,4	2,48	0,51	1,62	30,49	3,23	2,57	0,73	0,08	—
492,23	3,04	0,06	0,00	9,94	1,51	2,06	0,67	0,04	—
494,2	2,34	0,39	1,13	20,05	2,18	2,70	0,90	0,09	—
495,7	1,90	0,16	0,56	18,33	2,70	2,58	0,77	0,09	—
496,7	2,48	0,21	0,77	12,79	1,94	2,49	0,78	0,07	—
499,6	1,76	0,23	1,18	16,28	2,37	2,56	0,96	0,10	—
500,6	1,97	0,17	1,06	7,95	2,14	2,62	0,67	0,05	—
506,5	—	—	1,09	7,59	2,46	2,38	0,70	0,06	—
510	—	—	0,82	8,81	1,65	2,66	0,88	0,06	—
MSE 101									
423,6	1,53	0,16	1,26	0,18	0,18	0,15	0,26	0,01	1,19
455	coélutions avec BAQCs			2,86	0,48	0,35	0,87	0,13	1,12
460,38	coélutions avec BAQCs			1,17	0,02	0,19	0,44	0,05	1,34
469,5	1,50	0,40	1,43	1,57	0,78	0,67	0,67	0,01	0,22
472,5	1,64	0,32	1,60	0,47	0,43	0,50	0,49	0,01	1,60
483,15	1,60	0,64	1,70	2,51	1,67	1,24	0,71	0,02	0,59
493,3	1,43	0,71	1,23	2,53	0,96	1,38	0,63	0,01	5,92
500	1,80	0,58	1,34	6,36	1,82	2,19	0,85	0,06	1,22
505,52	1,82	0,46	1,29	7,78	1,72	2,14	0,26	0,01	0,21
507,78	1,51	0,42	1,28	7,76	2,13	1,95	0,32	0,02	0,49
511	1,37	0,64	1,34	7,41	1,78	1,60	0,31	0,02	0,55
518,2	1,32	0,27	1,00	2,10	1,66	2,23	0,51	0,01	0,95
528,2	1,59	0,68	1,98	7,57	1,42	1,58	0,65	0,04	0,10
529,3	1,61	0,46	1,35	13,35	2,20	1,79	0,69	0,05	0,70
529,82	1,81	0,45	1,98	12,68	1,61	1,73	0,87	0,06	0,18
530,6	1,60	0,73	1,60	13,30	1,78	1,61	0,73	0,06	0,20
545,2	2,13	0,76	2,50	17,80	2,14	2,28	0,71	0,06	0,23
551,2	2,18	0,85	3,38	21,62	2,75	2,74	0,84	0,07	0,20
573,2	2,17	0,78	2,05	11,76	1,87	2,02	0,56	0,05	0,04
575	2,16	0,96	2,61	18,67	2,34	1,99	0,63	0,06	0,09
578,25	2,02	0,62	2,17	15,74	2,44	2,02	0,64	0,07	0,04
581	2,10	0,49	1,93	5,88	1,34	1,65	0,51	0,04	0,19

	CPI	n-C_{24}^{+}/ n-C_{24}^{-}	Pr/Ph	diastérènes / stéranes	ββ C_{30}-hopane / αβ C_{30}-hopane	ββ C_{31}-hopane / αβ C_{31}-hopane	C_{29}-hopène / C_{30}-hopanes	hop-17(21)ène / C_{30}-hopanes	rétène / cadalène
590	1,51	1,02	2,84	10,74	2,18	2,46	0,78	0,06	0,05
596,27	2,70	0,50	1,82	2,87	2,66	2,27	0,36	0,00	0,10
600	1,92	0,77	2,52	7,00	1,96	1,72	0,84	0,08	0,02
604,4	1,65	0,34	1,50	10,83	2,32	2,65	0,86	0,07	0,09
606,5	1,89	0,44	3,20	7,92	2,73	3,13	0,87	0,05	0,09
612,8	2,11	0,58	1,78	5,31	1,39	1,26	1,13	0,09	0,14
622	2,31	0,61	2,14	4,51	1,83	1,36	0,78	0,07	0,08
628	2,42	0,63	1,61	5,78	1,83	1,35	0,86	0,08	0,08
637	2,45	0,54	1,66	6,23	1,82	1,18	0,88	0,09	0,11
649	2,27	0,33	2,46	9,53	2,24	1,85	0,99	0,11	0,02
651	1,40	0,38	1,66	2,11	2,18	1,92	0,49	0,01	0,84
653	1,52	0,23	2,49	4,48	2,19	2,11	0,88	0,05	0,11
HTM 102									
86,0	1,49	0,13	0,92	0,00	0,41	0,25	0,05	0,01	1,70
117,0	1,47	0,36	0,70	2,37	2,11	1,63	0,47	0,09	0,06
117,0	2,09	0,62	1,56	0,57	1,85	1,52	0,39	0,01	3,56
231,9	1,71	0,06	0,87	0,36	0,26	0,22	0,32	0,03	0,10
305,3	1,16	0,21	0,95	0,26	0,82	1,58	0,27	0,02	0,43
315,9	1,75	0,17	0,88	0,00	0,58	0,56	0,16	0,01	1,54
332,4	1,68	0,29	1,25	2,09	1,87	1,39	0,72	0,03	1,19
350,0	1,78	0,53	1,47	8,68	2,49	2,22	0,32	0,02	0,17
362,0	1,61	0,53	1,40	11,11	2,15	2,49	0,71	0,04	0,85
364,4	2,82	0,94	1,13	5,82	1,83	3,28	0,97	0,03	0,56
374,0	1,56	1,26	2,26	12,05	2,49	2,71	0,83	0,05	0,39
375,0	1,19	3,91	0,79	9,02	1,82	2,09	0,75	0,05	0,35
375,7	2,39	0,76	1,95	7,98	2,29	2,53	0,69	0,02	0,20
376,3	1,28	0,70	1,09	7,34	2,02	2,53	0,72	0,03	0,51
390,4	1,41	1,12	1,60	8,24	2,32	2,77	0,79	0,02	0,06
417,5	1,68	0,60	1,27	5,66	2,24	2,80	0,71	0,02	0,04
425,0	2,52	0,44	2,31	2,94	2,52	3,09	0,61	0,01	0,03
435,0	1,34	0,84	1,43	8,29	2,44	2,56	0,65	0,06	0,05
440,0	2,50	0,39	2,87	2,1	2,66	3,30	0,50	0,01	0,07
446,2	1,87	0,55	1,62	2,46	1,46	1,54	1,01	0,05	0,08
454,2	2,03	0,50	1,55	3,82	1,63	1,73	0,95	0,05	0,25
464,0	1,85	0,58	1,66	3,85	2,17	2,10	0,84	0,04	0,23
471,0	2,38	0,36	2,79	4,08	2,43	2,68	0,99	0,03	0,08
472,0	2,02	0,41	0,82	0,69	2,93	3,08	0,52	0,01	0,65
475,7	1,43	0,13	0,92	1,45	1,29	1,22	0,69	0,03	0,34
482,5	1,59	0,51	1,15	1,09	1,85	1,95	0,70	0,01	0,22
485,0	1,82	0,38	1,41	9,70	2,27	2,54	0,85	0,03	0,16
496,4	1,38	0,91	0,98	0,00	0,75	0,52	0,36	0,00	1,01
503,0	1,19	0,60	1,02	0,00	0,47	0,44	0,37	0,01	0,42
EST 312									
312	1,34	1,32	1,59	0,00	1,41	0,95	0,09	0,00	0,14
315	1,19	1,48	0,64	1,35	0,53	0,35	0,55	0,06	0,65
326	1,80	0,51	1,41	0,00	0,91	0,78	0,17	0,00	0,79
328	1,71	0,47	0,88	3,81	0,38	0,36	0,38	0,01	0,52
330	1,22	1,40	0,94	0,00	0,59	0,55	0,02	0,01	1,73
335	1,72	0,82	1,24	0,26	0,51	0,60	0,38	0,02	0,85
345	1,44	0,56	0,80	1,27	0,73	0,97	0,21	0,01	0,92
347	1,82	1,01	0,95	0,19	0,69	0,85	0,45	0,01	0,56
354	1,82	0,71	1,62	5,66	1,89	2,20	0,78	0,02	0,08
364	1,72	0,56	1,22	4,98	1,29	2,06	0,94	0,03	0,11
378	1,84	0,64	2,17	10,22	1,67	1,84	1,19	0,06	0,07
381	1,81	0,52	1,89	4,50	1,94	2,45	0,87	0,01	0,26
385	1,74	0,38	1,37	6,21	1,62	2,24	1,03	0,02	0,20
389	1,92	0,52	2,00	9,82	2,32	3,18	1,00	0,02	0,07
395	1,94	0,46	2,27	3,58	2,18	2,81	0,50	0,01	0,10

	CPI	$n\text{-}C_{24}^{+}$/ $n\text{-}C_{24}^{-}$	Pr/Ph	diastérènes / stéranes	ββ C_{30}-hopane / αβ C_{30}-hopane	ββ C_{31}-hopane / αβ C_{31}-hopane	C_{29}-hopène / C_{30}-hopanes	hop-17(21)ène / C_{30}-hopanes	rétène / cadalène
405	1,76	1,09	1,57	7,77	1,59	1,67	0,66	0,09	0,07
407,6	2,40	1,24	2,90	31,17	2,19	2,58	1,00	0,10	0,05
420,2	2,68	1,07	3,27	28,98	2,84	2,77	0,97	0,13	0,02
431,8	2,67	0,70	2,79	17,93	2,90	2,99	0,82	0,09	0,02
440,5	2,59	0,47	3,13	11,87	2,65	3,07	1,07	0,12	0,03
444,3	2,60	0,76	3,08	11,50	3,05	2,82	0,77	0,08	0,02
458,6	2,67	0,64	3,39	14,51	2,75	3,05	1,02	0,13	0,02
461,2	2,54	0,70	3,37	11,89	2,92	3,02	0,95	0,09	0,02
465	2,62	0,48	3,21	13,72	2,36	3,14	1,32	0,11	0,02
465,95	2,55	0,53	3,58	15,39	2,90	3,37	1,24	0,12	0,01
467	2,53	0,55	3,82	15,00	3,23	2,98	1,02	0,11	0,01
467,75	2,59	0,48	3,81	9,38	3,38	3,02	0,86	0,10	0,01
470	2,51	0,54	3,88	9,01	3,32	3,49	1,10	0,08	0,02
471,8	2,48	0,47	2,54	9,57	2,79	2,52	1,10	0,15	0,00
475,0	2,52	0,63	2,39	6,92	2,38	1,97	1,01	0,14	0,03
482,6	2,32	0,69	1,72	4,87	1,70	1,76	1,17	0,12	0,12
483,4	2,41	0,64	1,51	5,73	2,08	1,41	0,84	0,11	0,11
483,8	2,41	0,62	1,83	5,93	2,30	1,77	0,87	0,12	0,08
484,5	2,58	0,52	1,76	5,24	2,36	1,52	0,88	0,11	0,05
488,8	2,19	0,68	1,04	6,82	2,06	1,58	0,72	0,15	0,07
489	2,31	0,61	0,97	7,82	1,13	1,20	0,22	0,01	0,27
505	2,26	0,82	2,14	7,83	2,18	2,08	0,73	0,10	0,07
EST 342									
548	2,19	0,60	4,43	13,94	0,95	0,84	0,50	0,03	0,09
555	1,89	0,49	4,31	6,29	0,78	0,86	0,35	0,02	0,05
563	1,90	0,68	4,63	3,10	1,01	1,06	0,21	0,01	0,21
570	1,78	0,69	3,94	3,44	0,88	0,89	0,22	0,02	0,07
577	1,82	0,99	3,34	2,16	0,81	0,75	0,15	0,01	0,18
579	1,79	0,94	4,78	2,47	0,95	0,73	0,19	0,01	0,07
582	1,66	0,98	4,22	2,40	1,01	0,80	0,21	0,00	0,15
587	1,78	0,87	4,15	4,14	0,73	0,61	0,18	0,03	0,05
590,2	1,97	0,72	4,58	10,70	1,04	0,89	0,29	0,03	0,06
595	1,94	0,84	3,98	9,10	1,28	0,83	0,31	0,04	0,03
596,25	2,01	0,74	4,59	7,13	1,14	0,78	0,23	0,02	0,03
603	2,02	0,73	5,38	5,90	1,34	0,76	0,28	0,01	0,04
609,2	2,00	0,65	4,96	4,36	1,32	0,68	0,22	0,02	0,03
613,5	2,13	0,73	5,44	5,75	0,94	0,57	0,28	0,03	0,02
620	1,72	0,25	2,75	5,49	0,62	0,38	0,74	0,06	0,09
626,4	1,70	0,52	2,16	5,27	0,76	0,48	0,76	0,05	0,16
631	1,99	0,48	2,21	7,17	0,70	0,44	0,63	0,06	0,08
636,2	2,28	0,47	5,01	10,37	1,02	0,72	0,59	0,06	0,15
639,5	2,13	0,51	4,38	7,33	1,56	0,96	0,71	0,06	0,02
643	1,49	0,28	1,27	2,55	0,64	1,21	0,43	0,04	0,16
644,5	1,43	0,22	1,38	0,76	0,56	0,46	0,44	0,01	0,07
645,94	1,52	0,48	3,78	3,09	1,23	1,03	0,54	0,03	0,08
A 901									
318,0	contamination parrafine			2,28	0,79	0,65	0,34	0,12	0,13
321,3	1,90	0,18	1,12	2,47	0,39	0,46	0,30	0,04	2,09
324,37	2,60	0,36	0,91	3,85	0,35	0,46	0,34	0,10	1,39
331,17	2,47	0,19	0,81	7,84	0,38	0,45	0,41	0,08	1,79
338,67	2,35	0,11	1,41	11,85	0,41	0,36	0,54	0,08	2,37
347,1	2,57	0,29	1,33	11,63	0,32	0,35	0,39	0,12	1,84
351,62	2,57	0,57	1,70	2,59	0,34	0,26	0,29	0,06	0,34
358,7	1,81	0,04	0,92	2,37	0,31	0,28	0,48	0,07	1,52
366,66	1,39	0,10	0,86	2,16	0,46	0,25	0,36	0,03	0,33
375,8	2,34	0,04	0,88	2,75	0,36	0,27	0,32	0,02	1,94
378,46	2,43	0,36	1,24	10,24	0,31	0,30	0,43	0,08	0,50
385,56	2,85	0,97	1,61	5,30	0,34	0,33	0,43	0,11	0,23

	CPI	$n\text{-}C_{24}^{+}$/ $n\text{-}C_{24}^{-}$	Pr/Ph	diastérènes / stéranes	ββ C_{30}-hopane / αβ C_{30}-hopane	ββ C_{31}-hopane / αβ C_{31}-hopane	C_{29}-hopène / C_{30}-hopanes	hop-17(21)ène / C_{30}-hopanes	rétène / cadalène
393,44	2,94	0,11	0,90	7,80	0,34	0,28	0,50	0,12	0,89
399,87	2,51	0,23	2,28	5,53	0,32	0,27	0,32	0,07	0,72
406,76	2,02	0,11	1,01	3,50	0,33	0,28	0,61	0,04	0,73
412,19	2,53	0,41	1,46	5,32	0,31	0,34	0,34	0,05	1,67
417,45	2,10	0,31	1,08	4,97	0,36	0,31	0,34	0,05	0,78
420,4	2,18	0,42	1,71	5,37	0,34	0,36	0,34	0,10	0,06
420,4	2,34	0,23	1,52	7,07	0,37	0,37	0,38	0,13	0,26
427,12	2,64	0,27	1,38	2,88	0,43	0,42	0,34	0,04	0,55
430,2	2,00	0,21	1,29	5,89	0,43	0,42	0,34	0,04	0,57
436,58	1,58	0,13	1,12	2,74	0,52	0,45	0,48	0,06	0,48
442	1,64	0,45	2,75	5,45	0,47	0,39	0,50	0,09	0,14
442,9	1,67	0,14	1,05	4,93	0,52	0,39	0,42	0,11	1,24
444,45	1,99	0,23	1,11	5,96	0,44	0,42	0,45	0,08	0,39
450,53	2,69	0,66	1,22	3,64	0,34	0,47	0,34	0,04	0,31
456,89	2,51	0,71	1,15	3,63	0,34	0,51	0,36	0,03	0,09
463,09	2,97	0,57	1,12	4,12	0,34	0,47	0,34	0,13	0,26
469,25	1,65	0,96	1,36	6,57	0,35	0,37	0,58	0,14	0,34
471,8	2,29	0,12	0,41	3,29	0,33	0,35	0,46	0,03	0,29
475,98	2,29	0,36	1,46	2,66	0,35	0,37	0,55	0,04	0,58
478,04	1,70	0,22	1,55	0,00	0,28	0,36	0,21	0,00	0,31
481,09	1,22	0,08	0,89	0,00	0,63	0,24	0,23	0,04	2,24
Parson Drove									
19,5	2,35	0,30	1,23	—	2,03	2,92	0,74	0,08	0,30
23,1	2,50	0,24	1,22	—	1,96	3,04	0,61	0,10	0,23
25	2,50	0,25	1,28	—	1,03	2,11	0,42	0,08	0,38
27	2,59	0,21	1,23	—	2,22	3,47	0,56	0,08	0,18
33	1,79	0,31	1,13	—	1,68	2,60	0,57	0,15	0,49
37	2,41	0,17	1,06	—	1,56	2,32	0,31	0,11	0,92
40	2,08	0,23	1,12	—	1,77	2,43	0,40	0,11	0,55
42,5	2,79	0,22	1,12	—	2,11	2,86	0,65	0,13	0,33
45	2,41	0,20	0,98	—	2,29	2,96	0,43	0,09	0,75
47,5	2,66	0,26	1,30	—	2,40	3,18	0,47	0,13	0,11
49,5	2,25	0,28	1,31	—	1,91	2,91	0,57	0,08	0,19
50	2,91	0,27	1,35	—	2,06	3,06	0,44	0,09	0,25
53	1,23	0,53	0,87	—	2,01	2,82	0,46	0,10	0,65
59,48	2,84	0,09	1,09	—	2,00	2,63	0,30	0,08	0,69
64,5	2,51	0,11	1,09	—	2,05	2,63	0,35	0,09	0,99
68	2,53	0,12	1,13	—	1,98	2,86	0,35	0,11	0,19
71,5	2,38	0,11	1,14	—	2,11	2,40	0,30	0,15	0,13
75	2,44	0,28	0,96	—	1,55	2,66	0,34	0,38	0,12
78	2,63	0,26	0,83	—	1,55	2,91	0,28	0,15	0,12
81,5	2,38	0,46	1,14	—	1,69	2,30	0,45	0,32	0,06
84	2,59	0,43	1,19	—	1,66	2,23	0,37	0,24	0,12
86	2,82	0,64	0,55	—	1,97	1,86	0,22	0,26	0,05
87	2,43	0,52	0,96	—	1,32	1,74	0,81	0,29	0,12
88	1,80	0,15	0,97	—	1,75	1,79	0,64	0,13	0,29
90,5	2,50	0,45	1,18	—	2,60	2,57	0,88	0,10	0,35
91,8	2,55	0,70	1,12	—	2,39	2,80	0,89	0,11	0,32

ANNEXE 5

AVIS DES RAPPORTEURS, RAPPORT DE SOUTENANCE ET PERMIS D'IMPRESSION

Doctorate

# of Henri Poincaré University, Nancy 1

THE PhD STUDENT : Yann HAUTEVELLE

DOCTORAL SCHOOL RP2E

Date envisaged for this maintaining : 14th December 2005

THE REFEREE _____

Surname and Given name : Pancost, Richard David

Title : Lecturer (equivalent to Assistant Professor)

Establishment : University of Bristol

It is requested for the referee to fulfil the following columns and provide on a separated paper a detailed report.

General evaluation

According to the recent defended thesis in the field or whose referee has personal knowledge, this thesis according to his (her) opinion is:

- ALLOWED TO BE DEFENDED TO OBTAIN A DOCTORATE DEGREE

X Yes without any modifications	☐ Yes with main modifications before the defence
☐ Yes with minor modifications	☐ No the thesis can't be defended in the present form, important additional modifications should be provided, and a new version should be submitted to the referee

⇨ *if yes, is:*

- THE SCIENTIFICAL LEVEL

☐ Outstanding	X Excellent	☐ Very good
☐ Good	☐ Satisfactory	☐ Pass

- THE MATERIAL PRESENTATION

☐ Outstanding	X Excellent	☐ Very good
☐ Good	☐ Satisfactory	☐ To be revised

Place and date 15/11/2005; Bristol UK

Signature RVDP

3C-F5B

This document should be returned, with a detailed report, signed, to :

Mr Georges BILLANT
Faculty of Sciences & Technology
Student Registration Office – Scolarité – Bureau des Etudes Doctorales
Domaine Scientifique Victor Grignard - B.P. 239 - F 54506 VANDŒUVRE-lès-NANCY Cédex – France
Tél. : 03 83 68 40 36 - International : 00 333 83 68 40 36 - Fax : 03 83 68 40 01 - www.scadmin.uhp-nancy.fr - Adresse électronique : 3c-sciences@scadmin.uhp-nancy.fr

I have read the thesis of Yann Hautevelle and believe that it is a novel and significant body of work and deserves to be defended by oral examination. Overall, the English language chapters are well written, the thesis is well structured and the science is robust. The goal of the PhD research has been an investigation of Oxfordian sediments of the Paris Basin that have been proposed as a repository for nuclear waste. The thesis focuses on organic geochemical and, to a lesser degree, mineralogical analyses of the sediments in order to constrain vertical and lateral homogeneity. Beyond providing a greater understanding of the studied horizons, this work also provides significant new insight into the regional climate and environment in which the sediments were deposited. To achieve these goals, the candidate characterized a wide range of geochemical parameters, including the distribution of diterpenoids from which changes in ancient vegetation could be reconstructed.

The strength of the thesis is in the thoroughness of M. Hautevelle's approach. This is reflected in his introduction where two excellent chapters describe: 1) the range of biomarkers found in sediments, their sources and their diagenetic evolution and utility; and 2) the depositional setting, including regional and palaeoclimate context. This thoroughness extends into the research. The organic geochemical analyses used throughout the thesis are extensive with a large number of compounds having been characterised and quantified. In chapter IV, the proxies included the *n*-alkane distributions (CPI, C_{24}^{+}/C_{24}^{-} ratio, etc.), sterane (including 4-methylsterane) and hopane distributions, various aromatic compounds and the relative abundances of isoprenoids, methyl branched and quaternary branched hydrocarbons. This represents the range of compounds expected in sediments of this thermal maturity. In the clays, the relative similarity of such a diverse range of compound distributions provides a particularly strong argument for a lack of vertical and lateral variability (with the exception of the more proximal site from the northwestern part of the basin). In contrast, the same proxies identified clear differences between the clays and carbonates, some of which were due to the effect of clays on diagenesis and some due to differences in depositional environment. In sum, this work represents an important amount of background information on the Oxfordian sediments of the Paris Basin.

This thoroughness was also applied to evaluating palaeoclimatic change as recorded in the analysed sediments (Chapters V and VII). Again, although a range of biomarkers were analysed – representing a significant increase in our knowledge of this depositional system – little variability was observed. However, the candidate observed major differences in the distribution of gymnosperm-derived diterpenoids. This provided insight into changing vegetation patterns and, by extension, an increasingly arid climate. This is a very important observation that complements previous findings and improves our understanding of the climate history of Mesozoic Europe. However, it also provides one of the first examples of how higher plant diterpenoids can be used in palaeoenvironmental investigations. Although these compounds have been known for decades and are commonly found in ancient sediments and petroleums, they have rarely been used to reconstruct past vegetation or climate change. This research clearly shows the utility of such compounds and I believe that it could serve as a strong stimulant to other scientists to target these compounds in future investigations.

In total, the candidate has produced three strong and thorough manuscripts from his research and has the potential to generate one or two more. It is particularly impressive that he has produced these manuscripts while conducting his degree research and it is a credit to his hard work and organisation. All three manuscripts have been or will be published in international journals and chapter VII will likely be published in *Geochimica*

et Cosmochimica Acta, the leading journal in the field of geochemistry. Moreover, all three will make significant impacts on either the field of organic geochemistry or palaeoclimate reconstruction. I anticipate the opportunity to examine the candidate during the oral defense; I believe that he is a strong candidate and will ably defend this strong piece of research. Moreover, I believe that Yann Hautevelle has produced an excellent thesis and deserves to be awarded the doctorat degree from the University Henri Poincare.

Doctorat
de l'Université Henri Poincaré Nancy 1

FORMULAIRE A JOINDRE A VOTRE RAPPORT POUR AUTORISER LA SOUTENANCE

CANDIDAT(E) : HAUTEVELLE Yann

ECOLE DOCTORALE RP2E

Date de soutenance envisagée : 14 décembre 2005

RAPPORTEUR

Nom et prénom : LANDAIS PATRICK

Qualité : Directeur International

Etablissement : CNRS

Il est demandé au rapporteur de renseigner les rubriques ci-dessous et de rédiger un rapport détaillé sur papier à en-tête du laboratoire.

Evaluation générale

Par comparaison avec des thèses de doctorat récentes soutenues dans la même discipline ou dont vous avez eu connaissance personnellement, cette thèse est à votre avis :

♦ DIGNE D'ETRE SOUTENUE EN VUE DU DOCTORAT

☒ oui sans modification	☐ oui avec modifications notables avant la soutenance
☐ oui avec modifications mineures	☐ non des modifications importantes doivent être apportées au mémoire de thèse, la thèse ne peut être soutenue en l'état, une nouvelle version doit être à nouveau soumise à un rapporteur

⇨ *dans l'affirmative, cette thèse est-elle* :

♦ D'UN NIVEAU SCIENTIFIQUE

☐ exceptionnel	☒ excellent	☐ très bon
☐ bon	☐ satisfaisant	☐ Passable

♦ D'UNE PRESENTATION MATERIELLE

☐ exceptionnelle	☐ excellente	☒ très bonne
☐ bonne	☐ satisfaisante	☐ à revoir

Fait à Nancy **, le** 14/11/05

Signature

3C-F5B

Merci de retourner ce document accompagné d'un rapport détaillé, signé à :
Georges BILLANT – Faculté des Sciences & Techniques – Bureau des Etudes Doctorales
Domaine Scientifique Victor Grignard - B.P. 239 - F 54506 VANDŒUVRE-lès-NANCY Cédex – France
Tél. : 03 83 68 40 36 - International : 00 333 83 68 40 36 - Fax : 03 83 68 40 01 - www.scadmin.uhp-nancy.fr - Adresse électronique : 3c-sciences@scadmin.uhp-nancy.fr

Le mémoire de thèse de Y. Hautevelle est principalement consacré à l'étude de la matière organique contenue dans différents faciès du Callovo-Oxfordien de l'Ouest européen.

Le document est globalement divisé en trois grandes parties:

- les chapitres I, II et III, principalement bibliographiques permettent au lecteur de disposer des informations nécessaires pour la compréhension et l'interprétation des résultats présentés dans le mémoire.
    - La structure de la matière organique, les différentes familles de biomarqueurs, leur origine ainsi que la signification de leur occurrence dans les sédiments sont présentés dans le chapitre I. On appréciera le caractère relativement exhaustif de la présentation, s'attachant d'abord à décrire les grandes familles, leur provenance puis à présenter les évolutions liées à la diagenèse afin de mieux comprendre les liens qui relient les précurseurs biologiques aux molécules extractibles des sédiments anciens.
    - Le chapitre II donne les éléments nécessaires au positionnement de la reberche dans le cadre géologique et paléogéographique du Callovo-Oxfordien. Il est suffisamment rare que des travaux analytiques pointus, comme celui réalisé par Y. Hautevelle, s'attachent à préciser le contexte géologique pour remarquer l'effort réalisé das le cadre de ce mémoire. On ajoutera que la description précise du positionnement des échantillons (avec une annexe dédiée) ainsi que la prise en compte des données diagraphiques relève d'une volonté de lier les caractéristiques sédimentologiques et stratigraphiques aux données géochimiques, indispensable dans une telle étude.
      Le contexte géologique des puits étudié est présenté dans les détails, avec les successions et variations de faciès et leurs interprétations séquentielles. Bien qu'il s'agisse d'une synthèse bibliographique, dans les cas où les interprétations disponibles étaient insuffisantes ou lacunaires, Yann Hautevelle a fait un travaild'interprétation sédimentologique. Il en résulte un ensemble cohérent de données sédimentologiques et de stratigraphie séquentielle permettant de comparer tous les puits.
    - Le chapitre III concerne les méthodes d'analyse moléculaire de la matière organique et plus particulièrement les techniques de séparation chromatographique, de détection et d'identification spectroscopique.

- le chapitre IV est basé sur un article soumis à Applied Geochemistry qui s'attache à présenter les résultats obtenus sur le Callovo-Oxfordien de l'est du bassin de Paris. Il était initialement censé constituer l'essentiel du travail dédié à mettre en évidence d'éventuelles variations latérales et verticales de composition de la matière organique sur le secteur étudié par l'Andra.
  Dans ce chapitre, Yann Hautevelle présente la méthodologie qu'il a développée et qui vise à caractériser les hétérogénéités d'une barrière géologique argileuse. Elle se base sur un canevas sédimentologique et séquentiel solide (corrélation entre puits) sur lequel sont projetées les données géochimiques. Ces dernières sont un relevé détaillé de toutes les familles de molécules contenues dans chaque échantillon, avec un inventaire exhaustif. Chaque famille de molécules est ensuite interprétée en termes d'origine, d'état de maturité thermique, de préservation. Les variations de chaque famille de molécules sont reportées à l'échelle de l'échantillon, puis intégrées à l'échelle du puits, de l'ensemble des puits du secteur de Bure et à l'ensemble de la Formation du Callovo-Oxfordien de Bure à la bordure ardennaise.
  Cette méthodologie, basée sur une intégration détaillée de données desédimentologie, de stratigraphie séquentielle et de géochimie organique moléculaire conduisent à des conclusions importantes concernant la variabilité de la matière organique dans le Callovo-Oxfordien du secteur de Bure. Sans être exhaustif, les résultats principaux sont
    - la matière organique de l'argilite du Callovo-Oxfordien est partout identique. Seules changent, dans des limitées quantifiées, les proportions relatives de biomarqueurs.
    - des variations subtiles des proportions de certaines familles de biomarqueurs sont identifiées et correspondent à des variations de source (contributions de matières organiques marine et terrestre), de préservation (en liaison avec la proportion des différentes variétés d'argiles).

  Des variations plus marquées (sans qu'il n'y ait toutefois de modification dans la nature des familles moléculaire) sont décrites dans la comparaison avec la bordure ardennaise, et sont imputées à une position paléogéographique plus proximale des côtes.

  Ce n'est qu'à la transition au sommet de la série argileuse vers les faciès argilecarbonatés puis carbonatés que des changements majeurs dans la nature et la proportion des marqueurs moléculaires sont notés. Ceci est lié à un changement drastique dans le dispositif sédimentaire à l'Oxfordien moyen. Un autre événement important dans le dispositif sédimentaire est signalé par Yann Hautevelle pour le sommet du Callovien dans ce chapitre, mais reste anecdotique pour le secteur de Bure : il s'agit de marqueurs moléculaires marquant un épisode d'anoxie.

  A la lecture de ce chapitre, on pourrait nourrir une certaine déception quant à lefficacité des approches de géochimie organique moléculaire pour mettre en évidence des variations de milieu de dépôt. En effet, la composition minéralogique des sédiments varie de façon significative sur l'épaisseur de la série callovo-oxfordienne (y compris au sein de la fraction argileuse) et on aurait pu s'attendre légitimement à ce que la matière organique enregistre également ce type de variations. Ce n'est pas le cas et le mémoire de Yann Hautevelle sait en décrire les raisons.
  Sur cette base, Yann Hautevelle va alors rechercher d'autres pistes et d'autres marqueurs moins ubiquistes ou moins classiquement étudiés pour affiner son approche sur le plan moléculaire et l'étendre géographiquement. Ce travail fait en particulier l'objet des deux chapitres qui suivent.

- Les recherches présentées dans le chapitre V font l'objet d'un article accepté à Organic Geochemistry. Concernant la dérive paléoclimatique dans l'Oxfordien, Yann Hautevelle construit une démonstration, basée sur l'analyse et l'interprétation de biomarqueurs de plantes supérieures, des changements de paléoflore et du climat. C'est grâce à une synthèse bibliographique exhaustive et une analyse extrêmement fine de la nature et de la distribution de marqueurs de plantes supérieures que Yann Hautevelle démontre une augmentation de la proportion des *pinaceae* dès le sommet de l'Oxfordien inférieur. Au vu de la nature des milieux dans lesquels vivent ces plantes, il est conclu à une augmentation de l'aridité du climat à partie de la fin de l'Oxfordien inférieur. Ceci est en accord avec d'autres auteurs et coïncide avec une augmentation de la sédimentation carbonatée. Des données de géochimie organique très similaires ont été publiées sur la même période de temps dans une série d'Australie. Ceci suggère que cette dérive climatique était d'ampleur mondiale.

- Le chapitre VI compare les données obtenues sur le CalloveOxfordien de l'est du bassin de Paris à des puits d'Angleterre et de l'est de la Floride, afin d'étendre l'étude à une échelle plus large, c'est à dire des confins du bassin parisien, du bassin de Mer du Nord et du bassin proloatlantique.
  Yann Hautevelle applique la même méthodologie que celle développée dans le chapitre IV analyse et interprétation fine de la sédimentologie et dela stratigraphie séquentielle, tentative de corrélations entre puits, puis synthèse avec les données de géochimie organique.

Les principaux résultats concernent la caractérisation de l'événement anoxique du Callovien. En effet, cet événement avait été signalé dans le cadre de l'étude des puits de Bure, mais était resté anecdotique. L'anoxie est bien mieux enregistrée dans les sédiments d'Angleterre et de Floride.
Grâce à l'ensemble de son travail, Yann Hautevelle documente de façon détaillée la sédimentologie et la géochimie organique de la période CallovienOxfordien à l'échelle de l'Europe de l'Ouest. Ceci lui permet notamment de discuter du rôle de l'anoxie sur la sédimentation et le climat, et du rôle réciproque d'une augmentation de l'aridité conjointed'une diminution de la sédimentation argileuse au profit de carbonates.

Ces trois chapitres (IV, V et VI) montrent une cohérence dans l'approche utilisée: rechercher des marqueurs dont l'évolution est pertinente par rapport aux objectifs fixés, déduire des éléments paléogéographiques et climatiques et enfin vérifier leur réalité à une échelle plus large pour pouvoir en tirer des conclusions de portée plus générale sur l'évolution de la planète au cours de la période considérée.

- Le chapitre VII (présenté sous forme d'un article soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta) développe un aspect très différent du travail de Yann Hautevelle. En effet, l'interprétation de biomarqueurs de plantes supérieures en termes de communautés paléoflorisiques et de marqueurs paléoclimatiques nécessite des informations précises reliant les caractéristiques moléculaires des matières organiques préservées dans les sédiments anciens à celles des composés présents dans les précurseurs biologiques. Plus spécifiquement, pour ce qui concerne les gymnospermes, la corrélation entre les biomarqueurs observés dans les sédiments callovo-oxfordiens et la présence de *pinacea* nécessitait d'être basée sur des éléments plus déterminants que ceux extraits de l'étude bibliographique.
Pour soutenir sa démonstration, Yann Hautevelle a adapté une méthodologie dérivée de la maturation expérimentale de la matière organique permettant, à partir d'une plante actuelle, de reproduire en laboratoire les transformations chimiques du matériel organique correspondantau transfert du signal moléculaire du vivant vers le sédiment. Yann Hautevelle décrit ainsi la suite diagénétique complète des transformations des biomarqueurs associés au*pinacea* , telle que rencontrée dans les sédiments anciens. Il confirme notamment les critères moléculaires d'identification de ce type de gymnosperme, et valide de ce fait l'approche expérimentale. Il met ainsi au point un outil ouvrant la voie à la paléochimiotaxonomie expérimentale, dont l'objectif actuel est de construire une base de données moléculaires couvrant l'ensemble des représentants des gymnospermes. Une telle base de données servira de référence pour l'interprétation paléofloristique et donc paléoclimatique des signatures moléculairesobservables dans les sédiments.

En conclusion, la recherche développée dans la thèse de YannHautevelle relève d'une approche minutieuse et pluridisciplinaire originale. Elle montre également que sur la based'objectifs initialement limités dans le temps et dans l'espace, il est possible de proposer des interprétations dont les implications dépassent largement le cadre initialement fixé Le Callovo-Oxfordien de Meuse / Haute-Marne présente des caractéristiques géochimiques compatibles avec l'homogénéité déduite d'études diagraphiques et stratigraphiques: chacun s'y attendait mais il est heureux de constater que le signal moléculaire est cohérent avec les interprétations géologiques. On regrettera néanmoins que l'analyse repose presqu'exclusivement sur des aspects moléculaires et ne prenne pas en compte des données certes plus globales, mais représentatives de la totalité de la matière organique présente dans le Callovo-Oxfordien.

Ce qui est particulièrement appréciable dans le travail de Yann Hautevelle, c'est qu'il a su surmonter un certain nombre de difficultés (manque d'attrait du Callovo-Oxfordien pour réaliser une étude géochimique passionnante, pollution de certains échantillons lors du forage) pour aller plus loin dans la recherche et finalement proposerdes résultats que les promoteurs de la thèse n'avaient pas envisagés. L'étude expérimentale telle qu'elle est proposée dans le chapitre VII ouvre la voie à des travaux complémentaires et à des approches novatrices permettant de mieux associer les biologistes, climatologues et géochimistes. Une perspective pluridisciplinaire déjà engagée dans le cadre de ce travail.

Pour l'ensemble de ces raisons, je considère que Yann Hautevelle est digne de recevoir le grade de docteur de l'Université Henri Poincaré.

P. Landais

Université HENRI POINCARÉ NANCY 1

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

RAPPORT DE SOUTENANCE

Concernant la thèse de **Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1**

en Géosciences

Présentée par : HAUTEVELLE Yann

Date de la soutenance : 14/12/2005

Université Henri Poincaré Faculté des Sciences et Techniques

Monsieur Yann HAUTEVELLE a présenté ses travaux de doctorat le 14 décembre 2005 à partir de 14h40 devant la totalité du jury, à l'exception de Dr Patrick Landais retenu à Paris par une réunion non déplaçable. L'exposé, d'une durée de 45 minutes, a été vivement apprécié pour sa clarté ainsi que pour son caractère documenté et pédagogique. Conçu de manière à être compris par un auditoire scientifique large, il a été marqué par une logique solide, une progressivité remarquable du général vers le particulier, une illustration concrète et attractive, une élocution assurée et fluide. L'intéressé, qui a pris soin en permanence de replacer ses résultats de biogéochimie organique, remarquables mais très pointus, dans le cadre physiographique, géologique, stratigraphique et sédimentologique du Jurassique supérieur ouest-européen, a fourni une illustration convaincante de sa maîtrise du sujet, elle-même inscrite dans une culture scientifique large.

Les commentaires du jury et les discussions avec le candidat ont duré plus de 2 heures et ont porté sur de multiples aspects du travail. Les réponses de Yann Hautevelle aux questions posées ont été réfléchies, pondérées et concises. Il est apparu clairement que l'intéressé, dont le comportement demeure modeste et réceptif à la critique, a acquis une bonne maturité scientifique, et a déjà des idées mûries sur les retombées potentielles de ses recherches, les doutes subsistant, les développements à prévoir, les pistes additionnelles à explorer. On note que le représentant de l'ANDRA a considéré que les travaux effectués étaient en bonne adéquation avec les attendus de l'Agence, qui a commandité les recherches et participé à leur suivi.

Après délibération, le jury a décerné à Monsieur Yann HAUTEVELLE le grade de Docteur en Géosciences de l'Université Henri Poincaré (Nancy 1) ; à l'unanimité, les membres du jury ont adressé leurs félicitations personnelles à l'intéressé.

Président du Jury - Nom, Prénom et signature : PANCOST, RICHARD

Membres du Jury - Nom, Prénom et signature :

Raymond MICHEL

Luis Martinez

Alain TROUILLER

Fabrice MALARTRE

Anne-Marie Aucour

Hervé CHAMLEY

N.B. De par décision du Conseil d'administration de l'Université en date du 2 décembre 2002, les jurys de soutenance de thèse de l'UHP Nancy 1 n'attribuent plus aucune mention à compter du 1er janvier 2003.

3C-F8A **A retourner au Service de la Scolarité de la Faculté des Sciences & Techniques dans les meilleurs délais.**

— Domaine Scientifique Victor Grignard - B.P. 239 - F 54506 VANDŒUVRE-lès-NANCY Cédex - France —
Tél. : 03 83 68 40 36 - International : 00 333 83 68 40 36 - Fax : 03 83 68 40 01 - www.scadmin.uhp-nancy.fr - Adresse électronique : doctorat-sciences@scadmin.uhp-nancy.fr

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
54600 VILLERS-LÈS-NANCY Cedex

Service de la Scolarité
Affaire suivie par : Georges BILLANT

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Ecole Doctorale
..................RP²E..................

Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I en
..................Géosciences..................

Nom et prénom de l'auteur : HAUTEVELLE, YANN
Date de la soutenance : 14 · 12 · 2005

Président du Jury - Nom, Prénom : PANCOST, RICHARD
Membres du Jury - Nom, Prénom :

Luis Martinez, Alain TROUILLER, Fabrice MALARTRE, Anne-Marie AUCOUR, Hervé CHAMLEY, R. MICHELS

☒ Thèse pouvant être reproduite en l'état

☐ Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées au cours de la soutenance

☐ Thèse ne pouvant être reproduite

Le 14 DEC 2005
Le Président du Jury

3C-F8B **A renvoyer au Service de la Scolarité de la Faculté des Sciences & Techniques dans les meilleurs délais.**

université HENRI POINCARÉ
NANCY 1

Monsieur **HAUTEVELLE Yann**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en GEOSCIENCES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1151

Nancy, le 22 décembre 2005

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 — LE PRÉSIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Cadre et objectifs de l'étude

Les argilites callovo-oxfordiennes (Jurassique, ≈ 165-155 Ma) de l'Est du bassin de Paris sont actuellement étudiées par l'Andra afin d'y tester la faisabilité d'un éventuel stockage de déchets radioactifs. Dans cet objectif, il est utile de caractériser la variabilité latérale et verticale des paramètres physico-chimiques au sein de ces dépôts sédimentaires. L'étude des biomarqueurs (fossiles moléculaires) de la matière organique sédimentaire peut permettre de caractériser les variabilités dans des séries sédimentaires pourtant réputées monotones comme ces argilites. Les objectifs sont de caractériser ces éventuelles variabilités et de déterminer les facteurs qui contrôlent leur répartition de la matière organique au sein d'un dispositif sédimentaire. Ce travail vise également à acquérir de nouvelles informations sur l'évolution des conditions paléoenvironnementales à la transition Dogger/Malm.

Etude de la variabilité intrinsèque des dépôts callovo-oxfordiens de l'Est du bassin de Paris

L'étude du faciès moléculaire de plus de 150 échantillons prélevés dans ces argilites et les carbonates encaissants au niveau de 5 puits (4 à l'Est et 1 au Nord du bassin de Paris) montre que les argilites sont caractérisées par un seul faciès moléculaire et qu'elles sont donc homogènes du point de vue de leur contenu organique. Quelques variations mineures sont cependant mises en évidence. En revanche, le passage des argilites aux carbonates se caractérise par une évolution importante du faciès moléculaire traduisant un changement et une diversification des conditions de dépôt et de diagenèse. Les influences de la paléogéographie et de la paléotopographie sur le degré de variabilité et la répartition du contenu organique au sein des séries sédimentaires sont également soulignés.

Etude de l'évolution des paléoenvironnements au cours du Callovien-Oxfordien

Mise en évidence d'un événement anoxique au Callovien moyen

L'étude conjointe des argilites callovo-oxfordiennes déposées dans le Yorkshire (Angleterre) et dans le Proto-Atlantique a mis en évidence un événement anoxique au Callovien moyen (≈ 161 Ma) sur l'ensemble de l'Europe de l'Ouest. Ce changement de la chimie des eaux est synchrone aux premiers dépôts argileux recouvrant la plate-forme carbonatée du Dogger et pourrait contribuer à la crise de la production carbonatée du Callovo-Oxfordien. Cet épisode d'anoxie peut être à l'origine d'un piégeage important de matière organique dans les sédiments qui aurait induit une diminution de la teneur en CO_2 atmosphérique à l'origine d'une chute brutale et drastique de la température au Callovien supérieur (≈ 160 Ma).

Mise en évidence d'un changement climatique vers la fin de l'Oxfordien inférieur

L'augmentation, à la fin de l'Oxfordien inférieur (≈ 158 Ma), de la proportion relative des diterpénoïdes dont la distribution est typique de celle des *Pinaceae* (conifères) fossiles est interprétée comme une augmentation de la proportion de ce taxon, ou de ses précurseurs, à cette époque au sein de la flore terrestre. Puisque les *Pinaceae* actuels présentent des adaptations morphologiques à la sécheresse, ce changement paléofloristique reflète une augmentation de l'aridité. Un tel changement paléoclimatique est étayé par de nombreux travaux publiés. Une évolution chimiostratigraphique similaire dans des séries sédimentaires oxfordiennes d'Australie indique vraisemblablement un changement climatique à l'échelle globale. Ce changement paléoclimatique signe le retour à des conditions favorables à la reprise de la production carbonatée.

Mise au point d'une procédure analytique de paléochimiotaxonomie expérimentale

Au cours de ce travail, une technique de maturation artificielle de plantes par pyrolyse en milieu confiné a été mise au point. La pyrolyse d'un sapin d'Espagne (*Abies pinsapo*, *Pinaceae*) en utilisant le protocole mis au point a permis de générer artificiellement une large gamme de biomarqueurs caractéristiques des *Pinaceae* fossiles. Les biomarqueurs aromatiques et/ou fonctionnalisés sont obtenus par pyrolyse de la plante seule (280°C, 700 bar, 24 h) et les biomarqueurs saturés/insaturés sont obtenus par pyrolyse avec un agent réducteur ($AlLiH_4$). La reproduction de cette procédure avec d'autres organismes vivants (plantes, bactéries, algues, *etc.*) pourrait permettre à l'avenir de prédire la signature moléculaire de leurs équivalents fossiles et d'améliorer ainsi nos connaissances en paléochimiotaxonomie.

Mots-clefs : géochimie organique, biomarqueur moléculaire, stratigraphie, sédimentologie, paléoenvironnement, paléoflore, paléoclimat, paléochimiotaxonomie, anoxie, Callovo-Oxfordien, Jurassique, bassin de Paris.