

# THESE

## Présentée à

## L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

## Par M. Pierre LE METAYER

Pour obtenir le grade de

# DOCTEUR

# Marqueurs biogéochimiques d'environnements marins de l'Oligocène du fossé rhénan

Soutenue le 16 Mai 2007 devant le jury composé de :

Pierre BENVENISTE Lorenz SCHWARK Luis MARTINEZ Philippe DURINGER Philippe SCHAEFFER Pierre ALBRECHT Rapporteur interne Rapporteur externe Rapporteur externe Co-Directeur de Thèse Co-Directeur de Thèse Co-Directeur de Thèse

## PREAMBULE

J'aimerais avant toute chose remercier sincèrement les personnes qui ont, d'une façon ou d'une autre, contribué à l'achèvement de ce travail.

En premier lieu, je remercie Monsieur Pierre Albrecht pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire et pour la formation de chercheur qu'il m'a permis d'acquérir.

Je remercie Monsieur Philippe Duringer pour m'avoir ouvert les yeux sur la sédimentologie et qui m'a permis, par la richesse de ses connaissances dans le domaine, d'appréhender le contexte géologique indispensable à ce travail.

Je remercie plus spécialement Monsieur Philippe Schaeffer, qui a assuré le suivi au quotidien de cette thèse et qui par ses compétences scientifiques, sa patience et sa disponibilité a contribué à rendre ces années particulièrement enrichissantes.

Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs Pierre Benveniste, Luis Martinez et Lorenz Schwark pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Stéphane Roussé, certainement l'auteur le plus cité dans cette thèse, pour la qualité de ses travaux (Roussé, 2006) qui m'ont permis d'avancer, sa pédagogie et son enthousiasme.

Merci également aux autres étudiants du laboratoire de géochimie bioorganique et du CGS qui ont partagé avec moi ces quelques années : mes glorieux aînés (Nicolas Rouquette, Stéphane Dubant, Claude Lemilbeau, Julien Moreau et Sabine Mehay), ceux qui s'efforceront d'assurer la relève (Mohamed Jati, Aurélie Loison et Pauline Burger), sans oublier ceux qui ont juste été de passage (Joachim Maurer, Laura Chiappini et Frédéric Jamil).

Je remercie tous les permanents du laboratoire de géochimie bioorganique; en particulier Pierre Adam, Jean Trendel, et Ruben Ocampo pour nos discussions, plus ou moins scientifiques selon les circonstances, mais toujours constructives et Gaby Schmitt qui m'a guidé lors de mes débuts dans le laboratoire.

Je suis également redevable au personnel technique et administratif de l'institut de chimie pour tous les services rendus, et plus particulièrement à Patrick Wehrung et Estelle Motsch pour leur aide dans les analyses de spectrométrie de masse, à Roland Graff et Lionel Allouche pour l'acquisition et le traitement des spectres RMN.

Enfin, je remercie l'ensemble des personnes, famille et amis, qui m'ont soutenu durant ces longues études.

# SOMMAIRE

SOMMAIRE		5
CONVENTIONS		9
ABREVIATIONS	5	10
INTRODUCTION	N GENERALE	11
CHAPITRE I	Contexte de l'étude des séries marines	
	de l'Oligocène du fossé rhénan.	17
<b>I.1.</b> Contexte géol	ogique	19
I.1.1 Introd	duction : le fosse rhénan	19
<b>I.1.2.</b> Strat	igraphie des séries tertiaires dans le fossé rhénan	21
<b>I.1.3</b> Evolu	ution tectonique du rift et incidences sur la sédimentation	
et la paléo	géographie	21
<b>I.1.4.</b> Rem	plissage sédimentaire dans le fossé rhénan	26
I.2. Présentation d	les échantillons	28
<b>I.2.1</b> Les c	arottes	29
<b>I.2.2.</b> Les	Affleurements de terrain	31
I.3. Protocole ana	lytique	34
<b>I.3.1</b> . Extra	action de la matière organique	35
<b>I.3.2.</b> Frac	tionnement de l'extrait organique	35
<b>I.3.3</b> . Iden	tification des biomarqueurs	37
<b>I.3.4.</b> Iden	tification de molécules inconnues	39
I.4. Composition	de la matière organique	40
<b>I.4.1</b> Com	position en carbone total et en carbone organique	40
<b>I.4.2.</b> Frac	tions polaires	40
<b>I.4.3.</b> Frac	tion des hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques	43

CHAPITRE <b>II</b>	Analyse des Marqueurs Biogéochimiques	45
II 1 N-alcanes et a	utres composés linéaires	47
II 2 Isoprénoïdes a	avelique	47 70
II 2 1 Driste	and at phytopa	<b>4</b> 0
<b>II 2 2</b> Autre	ane et priytane	49 51
II 3 Chromanes		53
<b>II.4.</b> Caroténoïdes		54
II.5. Stéroïdes		60
<b>II.6.</b> Hopanoïdes		68
<b>II.7.</b> Dérivés organ	o-soufrés	74
<b>II.8.</b> Pérylène et au	itres composés polyaromatiques compacts	77
<b>II.9.</b> Terpènes de vo	égétaux supérieurs	78
Annexe: PUBLICA	ATIONS	85
- 4,4'-dimeth	ylnaphto[a,d]cycloheptane, a naturally occurring polyaromatic	87
derivative r	related to terpenoids of the serratane series	
- A novel pat	hway leading to the formation of unreported $C_{40}$ bis-diterpenoids	99
in sediment	ts	
CHAPITRE <b>III</b>	Environnements de dépôt :	
	Les Marnes à Foraminifères	115
III.1. Données géol	logiques	117
<b>III. 1.1.</b> Séd	limentologie des Marnes à Foraminifères	117
<b>III.1.2.</b> Ech	antillons rattachés aux Marnes à Foraminifères	119
III. 2. Etude des for	ssiles moléculaires	121
<b>III. 2. 1</b> . Pré	ésentation générale des profils chromatographiques	121
<b>III. 2. 2.</b> L'i	influence continentale	122
<b>III. 2. 3.</b> La	contribution phytoplanctonique marine	127
<b>III. 2. 4.</b> L'a	apport bactérien et/ou cyanobactérien	133
<b>III. 2. 5.</b> Ma	arqueurs d'anoxie	138
<b>III. 2. 6.</b> Au	itres biomarqueurs	139

III. 3. La transition	n inférieure : Etude moléculaire du Salifère Supérieur	141
<b>III. 3. 1.</b> Co	ontexte géochimique	141
<b>III. 3. 2.</b> M	arqueurs biologiques des séries évaporitiques du Salifère Supérieur	144
<b>III. 3. 3.</b> Tr	ansition Salifère Supérieur / Marnes à Foraminifères	148
III. 4. Conclusion		150
CHAPITRE <b>IV</b>	Environnements de dépôt :	
	Les Schistes à Poissons	155
IV.1. Données géo	ologiques	157
<b>IV.1.1</b> Sédi	imentologie des Schistes à Poissons	157
<b>IV.1.2.</b> Ech	antillons rattachés aux Schistes à Poissons	160
<b>IV.2</b> . Etude des fos	ssiles moléculaires	162
<b>IV. 2. 1.</b> Pro	ésentation générale des profils chromatographiques	162
<b>IV. 2. 2.</b> L'	influence continentale	164
<b>IV. 2. 3.</b> La	a contribution phytoplanctonique marine	166
<b>IV. 2. 4.</b> L'	apport bactérien et / ou cyanobactérien	174
<b>IV. 2. 5.</b> Ma	arqueurs d'anoxie	178
<b>IV. 2. 6.</b> Au	atres biomarqueurs	188
IV.3. Conclusion		189
CHAPITRE V	Environnements de dépôt :	
	Les Marnes à Mélettes	195
V.1. Données géol	ogiques	197
V.1.1 Sédir	nentologie des Marnes à Mélettes	197
<b>V.1.2.</b> Echa	antillons rattachés aux Marnes à Mélettes	197
<b>V.2</b> . Etude des foss	siles moléculaires	205
V. 2. 1. Pré	sentation générale des profils chromatographiques	205
<b>V. 2. 2.</b> L'in	nfluence continentale	209
<b>V. 2. 3.</b> La	contribution phytoplanctonique marine	220
<b>V. 2. 4.</b> L'a	pport bactérien et / ou cyanobactérien	223
<b>V. 2. 5.</b> Ma	rqueurs d'anoxie	226

V. 2. 6. Autres biomarqueurs	228
V. 3. Conclusion	228
CONCLUSION GENERALE	233
- Contexte général	235
- Environnements de dépôt	236
- Salifère Supérieur	243
- Marnes à Foraminifères	245
- Schistes à Poissons	247
- Marnes à Mélettes	251
- Perspectives	255
BIBLIOGRAPHIE	257
Annexe: COMMUNICATIONS	275
- Biogeochemical markers for palaeoenvironment assessment of the Oligocene	277
of the Rhine rift valley (Alsace, France).	
- C <sub>40</sub> bis-diterpenoids, novel chemotaxonomic biomarkers of <i>podocarpaceae</i>	279
in sediments?	

## **CONVENTIONS**

Numérotaion des hopanoïdes



Numérotation des stéroïdes



Numérotation des triterpènes de végétaux supérieurs



# **ABREVIATIONS**

CC	Chromatographie liquide sur colonne de silice
ССМ	Chromatographie liquide sur couche mince de silice
CG	Chromatographie en phase gazeuse
SM	Spectrométrie de masse
CG-IRMS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse i
	sotopique
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
НАР	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
CG-SM	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
LC-SM	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
FID	Détecteur à ionisation de flamme
IC	Ionisation chimique (en SM)
IE	Impact électronique (en SM)
<i>m/z</i> ,	Rapport masse sur charge (SM)
R <sub>f</sub>	Facteur de rétention en CCM
SS	Salifère Supérieur
MF	Marnes à Foraminifères
SP	Schistes à Poissons
MM	Marnes à Mélettes

INTRODUCTION GENERALE

La reconstitution d'environnements de dépôt anciens est un objectif classique des Sciences de la Terre. A cet égard, l'étude de la matière organique (et en particulier l'étude des biomarqueurs) préservés dans les sédiments s'avère être un complément précieux aux études sédimentologiques et palynologiques.

La matière organique est un constituant ubiquiste des roches sédimentaires au même titre que les minéraux ou les débris fossilisés d'organismes. Elle provient essentiellement de producteurs primaires marins, de végétaux supérieurs et de bactéries. Les composés biologiques (lipides, glucides, protéines, cellulose...) sont rapidement dégradés lors de la sédimentation et aux stades précoces de l'enfouissement. Classiquement, il est admis que seule 0.01% de la biomasse produite dans la colonne d'eau est fossilisée. Cette matière organique correspond pour plus de 80% à un mélange complexe et insoluble dans les solvants organiques, constitué de macromolécules condensées, appelé le kérogène. La matière organique soluble dans les solvants organiques est, quant à elle, composée de petites molécules (biomarqueurs libres) et de macromolécules polaires (résines, asphaltènes...) ayant notamment incorporé de petites sous-unités lipidiques (biomarqueurs liés).

Le développement des techniques d'analyses chimiques a permis de proposer des outils adaptés à l'étude de ces mélanges lipidiques complexes, dont certains constituants ne sont présents qu'à de très faibles concentrations dans le sédiment. L'étude de la matière organique fossile, et en particulier l'étude des biomarqueurs, permet d'aborder des problématiques liées à l'étude des matières fossiles, la nature des mécanismes chimiques affectant la biomasse pendant sa sédimentation et au cours de son enfouissement, et la reconstitution de paléoenvironnements de dépôts.

Les biomarqueurs sont des fossiles moléculaires, ce qui signifie que ces composés proviennent, à l'origine, d'organismes vivants. Idéalement, un biomarqueur n'a subi que de très légères modifications structurales pendant les différentes étapes de la sédimentation et de la diagenèse, ce qui permet d'établir une relation de filiation entre le biomarqueur et sa molécule précurseur fonctionnalisée, elle-même parfois spécifique d'un organisme biologique donné, ce dernier pouvant également être caractéristique d'un type d'environnement particulier. Ainsi, les relations qui existent entre biomarqueurs, précurseurs biologiques et organismes vivants permettent d'apporter des informations concernant l'origine de la matière organique (source) et, dans certains cas, le paléoenvironnement de dépôt du sédiment étudié. D'autre part, les biomarqueurs témoignent des conditions de dépôt (chimie du milieu de dépôt) et de l'enfouissement (maturité thermique de l'échantillon géologique). Par ailleurs, des informations concernant le degré de biodégradation, la lithologie et, éventuellement, l'âge des sédiments peuvent être obtenues. Il convient de préciser que notre étude de la matière organique fossile de sédiments du Rupélien du fossé rhénan s'appuie principalement sur les biomarqueurs libres, la matière organique insoluble, le kérogène, n'ayant pas été l'objet d'une attention particulière.

Notre étude, basée sur l'utilisation des biomarqueurs dans le cadre d'une reconstitution de paléoenvironnements de dépôt, nécessite une approche pluridisciplinaire et c'est précisément dans le cadre d'une étroite collaboration entres géochimistes et sédimentologues que s'inscrivent nos travaux.

Dans une première partie, nous avons fait l'inventaire des différentes familles de biomarqueurs détectées dans nos échantillons. Au cours de ces travaux, nous avons mis en évidence la présence de biomarqueurs inconnus et nous avons entrepris l'isolation puis l'identification structurale par R.M.N. de plusieurs nouvelles séries de terpènes de végétaux supérieurs. La caractérisation de ces nouvelles molécules fossiles permet, dans certains cas, de mettre en évidence de nouveaux processus diagenétiques qui affectent la matière organique et/ou d'identifier de nouvelles sources biologiques. Plus particulièrement, l'identification de marqueurs de végétaux supérieurs spécifiques d'espèces données permet de remonter aux populations végétales inféodées à leur substrat terrestre, ces dernières constituant des "témoins privilégiés" des évènements géologiques majeurs. La caractérisation chimique et isotopique de nouvelles plantes fossiles en biogéochimie, au même titre que l'étude des bois fossiles (paléoxylologie) et des pollens fossiles (palynologie), permet en effet d'affiner la distinction des paléoécosystèmes végétaux qui se sont succédés au cours des temps géologiques en permettant la caractérisation de nouvelles populations végétales jusqu'alors uniquement identifiées par des analyse paléoxylologiques ou palynologiques. D'autre part, les végétaux sont d'excellents "enregistreurs de climats" et permettent l'obtention de modélisations climatiques pour des périodes reculées. Pour toutes ces raisons, l'identification

structurale de nouvelles séries de biomarqueurs est une nécessité si l'on désire affiner la reconstitution de paléoenvironnements par la méthode des biomarqueurs.

Dans une seconde partie de nos travaux, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement aux paléoenvironnements de dépôt associés aux différentes séries stratigraphiques du Rupélien, à savoir les Marnes à Foraminifères (MF), les Schistes à Poissons (SP) et les Marnes à Mélette (MM), en confrontant les informations obtenues par le biais d'une analyse détaillée des distributions des biomarqueurs et de leurs évolutions au long de la colonne sédimentaire, aux données sédimentologiques (Roussé, 2006).



#### **I.1.** Contexte géologique.

**I.1.1** Introduction : le fossé rhénan.

Le fossé rhénan, d'orientation sub-méridienne NNE, est un bassin d'effondrement de type rift. Il est délimité par les massifs des Vosges à l'Ouest et par la Forêt Noire à l'Est. Le bassin ou fossé rhénan s'étend sur près de 300 km de long, entre Bâle et Francfort, et sur 35 à 40 km de large (Fig. 1). Il appartient à un vaste système de rifts intracontinentaux ouesteuropéens diversement reliés entre eux, qui traversent l'Europe occidentale de la Méditerranée à la Mer du Nord. La formation de cette méga-structure, d'âge cénozoïque, est étroitement liée à la poussée alpine Nord-Sud. Le bassin du rift et ses bordures paléozoïques ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières décennies et des compilations de données (Duringer, 1988; Ziegler et al., 1994; Sissingh et al., 1998; Behrmans et al., 2005 ; Berger et al., 2005 ; Cloetingh et al., 2006 ; Rousse, 2006) établies dans le cadre de vastes collaborations internationales (EUCOR, ENTEC), ont permis de clarifier, de façon très nette, la compréhension générale des grandes phases de l'histoire géologique cénozoïque du continent ouest-européen. Néanmoins, dans certaines régions, et plus particulièrement au niveau de la terminaison méridionale du fossé rhénan, il demeure des séries complètes de sédiments tertiaires qui, faute de surfaces d'affleurements et/ou d'intérêts économiques, ont été partiellement négligées. Jusqu'à très récemment, les formations du Rupélien et du Chattien ne furent que peu investies (Sittler, 1965) et leur contexte tant sédimentaire que tectonique n'a pu être clairement appréhendé qu'à l'issu des travaux de la thèse de S. Roussé (2006).

Les géochimistes organiciens se sont également intéressés aux bassins tertiaires du Sud du fossé rhénan, notamment dans le cadre d'une collaboration internationale (ENOG), dont le but était d'affiner la connaissance des dépôts de matières organiques dans des environnements évaporitiques (Hoffmann et al., 1993 ; Keely et al., 1993 ; Schaeffer et al., 1993 ; Sinninghe Damsté et al., 1993a). Cependant, leurs investigations se sont limitées aux séries évaporitiques du Salifère Supérieur (Fig. 2) et les séries marines qui leur succèdent (Fig. 4) ont été jusqu'à présent négligées. Pourtant, il nous est apparu très rapidement que ces séries, comprenant des niveaux de couleur sombre, très riches en matière organique, pourraient se prêter particulièrement bien aux analyses géochimiques. Disposant d'un solide contexte géologique (Roussé, 2006), l'interprétation des données moléculaires a pu être approfondi. L'étude des biomarqueurs préservés au sein de la matière organique nous a permis d'apporter des informations concernant les différents paléoenvironnements de dépôt des séries rupéliennes du fossé rhénan, afin d'en compléter certains aspects. Les hypothèses paléoenvironnementales émises au cours de nos travaux sont généralement en adéquation avec les conclusions des travaux des sédimentologues. La confrontation de ces différentes approches permet de proposer un modèle paléoenvironnemental cohérent.



**I.1.2.** Stratigraphie des séries tertiaires dans le fossé rhénan.

Les séries tertiaires forment un ensemble de sous-unités lithostratigraphiques caractérisées par des critères lithologiques et/ou faunistiques. Ces formations ont été définies au gré des études menées depuis le début du XIX<sup>ème</sup> siècle aussi bien par les géologues du domaine académique que par les géologues de l'exploration pétrolière et de la recherche de la potasse. Plusieurs nomenclatures sont donc données en parallèle selon les bassins ou sous-bassins étudiés. Face à l'importante synonymie qui peut caractériser certaines formations, il a été nécessaire de restreindre l'utilisation de certains termes afin de clarifier le cadre temporel de cette étude. L'ensemble des terminologies stratigraphiques usitées dans ce manuscrit est présenté dans le tableau ci-après (Fig. 2), qui comporte également un ensemble de corrélations stratigraphiques pour les différentes aires géographiques du fossé rhénan inférieur, de l'Eocène Moyen jusqu'au Quaternaire. Nous attirons plus particulièrement l'attention du lecteur sur la nomenclature des formations de notre champ d'étude : les séries marines du Rupélien dans la partie méridionale du fossé Rhénan.

**I.1.3** Evolution tectonique du rift et incidences sur la sédimentation (Fig. 3) et la paléogéographie (Fig. 4).

a) Contexte pré-rift (du Jurassique supérieur à l'Eocène moyen).

En liaison avec la collision des plaques européenne et africaine, toute la couverture européenne se soulève à la fin du Jurassique supérieur. Il se forme un bloc « Vosges / Forêt-Noire qui va rester émergé pendant tout le Crétacé (Fig. 3.1). Le socle jurassique s'érode alors et un hiatus sédimentaire de près de 100 Ma apparaît, souligné par l'absence des dépôts relatifs au Crétacé sur le bloc Vosges / Forêt Noire.

b) Evolution syn-rift : L'Eocène supérieur - Oligocène inférieur

Les premiers mouvements d'extension E-O apparaissent à partir du Lutécien (Eocène moyen). Sous les contraintes régionales liées à l'orogenèse alpine, la distension, puis l'effondrement du rift, s'amorcent alors (Fig. 3.2). Dans la phase initiale de rifting, les dépôts



du Lutétien (dépôts en remplissage de dépressions karstiques, dépôts alluviaux et lacustres : lac de Bouxwiller par exemple) se sont accumulés dans une série de dépressions topographiques de dimensions réduites plus ou moins isolées les unes des autres (Fig. 4.1).

Pendant le Bartonien et le Priabonien (Eocène Supérieur), le fossé rhénan connaît une phase de rifting très prononcée, caractérisée par l'effondrement du bassin (phénomènes de subsidence) allié à la remontée progressive des bordures (Fig. 3.3). Dans le bassin se mettent en place une série de sous-bassins définis par des régimes locaux de subsidence plus particulièrement importants et délimités par des zones de seuil. Le seuil de Colmar, par exemple, va constituer pendant toute l'histoire du rift une zone qui restera en partie en position haute. Ces phénomènes tectoniques de structuration du bassin ont une influence directe sur l'enregistrement sédimentaire. Pendant cette période, c'est dans la partie méridionale du fossé que les dépôts sont les plus importants. Ils atteignent plus de 1000 mètres d'épaisseur dans le bassin potassique (Fig. 4.2). Un climat alternant périodes humides et très arides est le moteur de la genèse d'un bassin à salinité très fluctuante. Des périodes particulièrement arides provoquent le dépôt de grandes masses d'évaporites. Localement, une lagune de plus en plus sursalée conduit à la précipitation de sel de potassium (Salifère Supérieur). En effet, pendant la période du Salifère alternent plusieurs fois des dépôts riches ou pauvres en sels. Pendant la Zone Fossilifère, le bassin est même entièrement lacustre dulçaquicole (Duringer, 1988). Les bordures du rift surélevées (relief des Vosges et de la Forêt Noire) s'érodent rapidement. La mise en relief des bordures et leur érosion consécutive, entretenu par la tectonique, entraînent l'accumulation en bordure du bassin d'une masse de matériaux grossiers conglomératiques provenant des roches de l'ancienne couverture du socle hercynien (Duringer, 1988 - Figs. 3.3 et 4.2).

c) Evolution syn-rift à post rift : La transgression rupélienne de l'Oligocène

Au cours du Rupélien moyen, une transgression marine généralisée envahit l'ensemble du bassin rhénan à partir de la Mer du Nord (Figs. 3.4 et 4.3), conduisant au dépôt d'une série sédimentaire très uniforme du Nord au Sud (tant en épaisseur qu'en faciès) : la **Série Grise** (Fig. 2). Cette formation se sub-divise en quatre parties se superposant successivement, les **Marnes à Foraminifères** (MF), les **Schistes à Poissons** (SP), les **Couches** ou **Marnes à Mélettes** (MM) et enfin les **Marnes à Cyrènes** (MC). Les sous-unités de la base de la Série Grise (MF et SP), en particulier, présentent des faciès franchement marins, ainsi qu'une riche faune marine. Un milieu de dépôt marin, avec une profondeur conséquente (~100m) est alors



I.1.3 Evolution tectonique du rift et incidences.

Fig. 4 : Reconstitutions paléogéographiques simplifiées de la période Paléogène (Eocène / Oligocène), pour le fossé rhénan et le bassin molassique suisse (Roussé, 2006).



Position du chevauchement frontal du Jura



Marin peu profond

Marin profond

de rigueur (Roussé, 2006). Au moment du dépôt des SP, le confinement du bassin se dessine. Puis, pour la partie supérieure de la série grise (MM et MC), un vaste appareil deltaïque se met en place dans la région du Jura et prograde vers le nord, permettant le comblement du fossé rhénan (Roussé, 2006). L'ensemble de la formation se dépose avec ses équivalents latéraux (**Meeressand** et **Molasse Alsacienne**) le long des bordures (Figs. 2 et 3.4), et délimitent partiellement la mer du Rupélien. D'un point de vue paléogéographique, il semblerait que les dépôts marins dépassent latéralement les zones de bordures faillées et s'étendent au Sud jusqu'au sillon péri-alpin (Fig. 4.3). La subsidence, plus homogène dans la région, permet au total l'accumulation de près de 450 mètres de sédiments, essentiellement marneux, au cours du Rupélien supérieur.

La continentalisation du bassin se poursuit et atteint son apogée au cours du Chattien : le bassin se dessale très progressivement, les régions méridionales se soulèvent, la mer se retire et des conditions de dépôt fluvio-lacustres s'installent (Fig. 4.4).

I.1.4. Remplissage sédimentaire dans le fossé rhénan.

Les aires géographiques du continent ouest européen comprenant des dépôts tertiaires sont présentées en figure 1. Dans ce cadre, on constatera que le fossé rhénan, objet géologique cible de notre intérêt, constitue l'une des principales aires de sédimentation tertiaire. Les caractéristiques de son cortège sédimentaire (distribution et épaisseur) pourront être plus finement appréhendées grâce aux figures 5 et 6.

La sédimentation dans le fossé rhénan reprend à l'Eocène moyen (Lutétien) après un épisode d'érosion (hiatus) de 100 Ma et se poursuit jusqu'au quaternaire dans sa partie septentrionale. Les nombreux processus qui dirigent la distribution et l'épaisseur du remplissage sédimentaire sont intimement liés à l'évolution tectonique du graben. L'effondrement du bassin débute au cours de l'Eocène par le Sud puis s'étend progressivement vers le Nord. Pendant l'Eocène et l'Oligocène, les phénomènes de subsidence sont plus importants dans la partie méridionale que dans la partie septentrionale, si bien que l'épaisseur maximale des sédiments qui se sont déposés pendant l'Oligocène est atteinte dans la partie méridionale du fossé (Figs. 5 et 6). A partir du Miocène, la subsidence du fossé s'arrête, mais la poussée alpine se poursuit et provoque la surrection des régions méridionales. L'expulsion partielle de la partie sud du fossé rhénan implique des phénomènes de non-dépôt et d'érosion qui ont fait disparaître la majeure partie des séries supra-

Oligocènes. Ainsi, de nos jours, les roches sédimentaires du Miocène, du Pliocène et du quaternaire ne sont présentes que dans la partie Nord du Fossé. L'épaisseur sédimentaire cénozoïque maximale (plus de 3300 mètres) est atteinte dans la partie septentrionale, comprenant principalement des roches sédimentaires du Miocène (plus de 2000 mètres – Figs. 2 et 3). Dans la partie méridionale du fossé, le remplissage sédimentaire dépasse 2500 mètres et est exclusivement constitué de dépôts de l'Eocène et de l'Oligocène (Fig. 5 et 6).



## I.2. Présentation des échantillons (Figs. 7 et 8)



Affleurements	D	DP202		DP212		
série		profondeur	série		profondeur	série
Burnaupt	1.	633 m.	Marnes à Mélettes	1.	311 m.	Marnes à Mélettes
1 Marnes à Mélettes	2.	653 m.	Marnes à Mélettes	2.	328 m.	Marnes à Mélettes
2. Marnes à Mélettes	3.	684 m.	Marnes à Mélettes	3.	355 m.	Marnes à Mélettes
	4.	685 m.	Marnes à Mélettes	4.	362 m.	Marnes à Mélettes
Guewenheim	1.	686 m.	Schistes à Poissons	5.	373 m.	Marnes à Mélettes
1 Marnes à Mélettes	2.	688 m.	Schistes à Poissons	6.	388 m.	Marnes à Mélettes
2. Marnes à Mélettes	3.	690 m.	Schistes à Poissons	7.	397 m.	Marnes à Mélettes
	4.	691 m.	Schistes à Poissons	8.	402 m.	Marnes à Mélettes
Retzwiller	5.	692 m.	Schistes à Poissons	9.	409 m.	Marnes à Mélettes
1. Marnes à Mélettes	6.	694 m.	Schistes à Poissons	10.	418 m.	Marnes à Mélettes
2. Marnes à Mélettes	7.	695 m.	Schistes à Poissons	11.	423 m.	Marnes à Mélettes
3. Marnes à Mélettes	1.	697 m.	Marnes à Foraminifères	1.	424 m.	Schistes à Poissons
	1.	706 m.	Zone Salifère	2.	426 m.	Schistes à Poissons
Rheinweiller	2.	710 m.	Zone Salifère	3.	428 m.	Schistes à Poissons
1. Schistes à Poissons	1 -			4.	430 m.	Schistes à Poissons
2. Schistes à Poissons				1.	434 m.	Marnes à Foraminifères
3. Schistes à Poissons				2.	436 m.	Marnes à Foraminifères
				3.	437 m.	Marnes à Foraminifères
Laufen				4.	440 m.	Marnes à Foraminifères
1. Marnes à Mélettes				5.	444 m.	Marnes à Foraminifères
2. Marnes à Mélettes				6.	446 m.	Marnes à Foraminifères
· · ·				7.	447 m.	Marnes à Foraminifères

## I.2.1 Les carottes (Figs. 9 et 10).

Nos travaux se basent essentiellement sur l'étude d'échantillons provenant de deux carottes des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace (MDPA) prélevées dans la région du bassin potassique de Mulhouse (Fig. 7). Topographiquement, cette région ne se distingue pas des autres secteurs de la plaine d'Alsace. Cependant, la découverte, en 1904, d'un important gisement potassique à la base du Salifère Supérieur qui s'est déposé au cours de l'Eocène supérieur et de l'Oligocène inférieur et l'exploitation du bassin pendant près d'un siècle ont permis l'étude géologique de sa stratigraphie et de sa structure très faillée.

Contrairement aux dépôts de l'Eocène supérieur (Bartonien) et du Rupélien inférieur qui dépendent de contraintes paleogéographiques régionales très fortes, les dépôts d'âge Rupélien moyen (appartenant à l'unité lithostratigraphique de la Série Grise) recouvrent l'ensemble des diverses formations précédentes de façon homogène. Pour des raisons qui ont été évoquées précédemment (cf. I.2.3), cette Série Grise, marine et transgressive, est présente dans tout le fossé rhénan et les épaisseurs sont globalement les mêmes dans toute la zone du bassin. De ce fait, les échantillons étudiés, provenant de l'aire du bassin potassique de



Mulhouse, peuvent, *a priori*, être considérés comme étant représentatifs de ceux déposés dans l'ensemble du fossé rhénan au cours du Rupélien moyen.

La carotte du forage DP212 présente l'ensemble des séries marines qui ont fait l'objet de cette étude. Sept échantillons ont été prélevés dans la série des Marnes à Foraminifères (soit un échantillon tous les 2-4 mètres), quatre dans la série des Schistes à Poissons et onze dans la série des Marnes à Mélettes (soit un échantillon tous les 5-15 mètres). Cependant, compte tenu de leurs fortes similitudes du point de vue moléculaire, seuls sept des onze échantillons de la série des Marnes à Mélettes ont été analysés. Toutefois, en ce qui concerne cette carotte, la série des Schistes à Poissons était incomplète et les échantillons qui y ont tout de même été prélevés correspondent à la partie supérieure de la série. C'est pourquoi nous avons prélevé une seconde série d'échantillons à partir de la carotte du sondage DP202. Sept échantillons ont été prélevés dans la série des Schistes à Poissons (soit un échantillons tous les 1-2 mètres) afin de compléter l'étude de cette série, ainsi qu'un échantillon prélevé au sommet des Marnes à Foraminifères et un échantillon à la base des Marnes à Mélettes pour l'étude des transitions entre ces différentes séries. Par la suite, nous avons élargi le cadre de notre étude en y incluant deux nouveaux échantillons de la carotte du sondage DP202, prélevés dans le Salifère Supérieur (les dépôts qui précèdent la formation marine du Rupélien), une formation spécifique au bassin de Mulhouse, afin de caractériser la transition entre les dépôts salins (Séries salifères) et marins (Rupélien). selon des critères moléculaires. Puis, sur cette même carotte, nous avons prélevé trois nouveaux échantillons dans des bancs calcaires présents dans la série des Marnes à Mélettes.

### I.2.2. Les Affleurements de terrain.

Au sud de Mulhouse, le fossé rhénan forme une région naturelle de collines doucement vallonnées : c'est le Sundgau. Les terrains rupéliens profondément enfouis dans le fossé rhénan au Nord de Mulhouse affleurent fréquemment ici. Nous avons étudié certaines des nombreuses carrières ouvertes dans les terrains rupéliens.

Situé dans un champ de fracture au pied de la Forêt Noire (Allemagne - Fig. 7), le site de Rheinweiller comporte un affleurement de marnes schistoïdes brunes à noires, finement laminées (laminations crayeuses blanchâtres intercalées, enrichies en nanoplancton) et riches en fossiles de poissons, surmontée par une série de marnes silteuses massives (Figs. 11 et 13). Cet affleurement s'ouvre dans la série des Schistes à Poissons et dans la série des Marnes à Mélettes. La série des Schistes à Poissons a été échantillonnée (3 échantillons) et nous nous sommes plus particulièrement intéressé à un banc de marnes dolomitiques.



Dans le fossé de Dannemarie (Fig. 7), nous avons prélevé trois échantillons sur le site de Retzwiller (Figs. 12 et 14), deux échantillons sur le site de Burnhaupt-le-Haut (Figs. 13 et 15) et deux échantillons sur le site de Guewenheim (Figs. 13 et 16). Ces trois carrières présentent des faciès généralement marneux constitués de marnes grises à beiges sableuses et

micacées ou de marnes compactes et sont rattachées à la série des Marnes à Mélettes. Alors que cette série est globalement très monotone et pauvre en matière organique (Fig. 12), des petits bancs, de couleur sombre, riches en débris végétaux, peuvent être observés sur les sites de Burnhaupt-le-Haut (Fig. 13.1) et de Guewenheim (Fig. 13.2). Ces niveaux se seraient déposés, d'après Roussé (2006), par des écoulements générés à l'embouchure de rivières par de grandes crues (cas particulier de « rytmites gradées »). Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à ces bancs relativement riches en matière organique (Fig. 15).



#### I.2.2. Affleurements (Roussé, 2006)

#### Fig. 16: Guewenheim

#### Fig. 17: Laufen



Enfin, au sein du Jura suisse, une dépression synclinale abrite le bassin tertiaire de Laufen (Fig. 7) qui comporte des carrières rattachées aux Marnes à Mélettes (Marnes grisbleu, micacées) et aux Marnes à Cyrènes / Molasse Alsacienne (sables argileux avec passées gréseuses). Nous avons prélevé deux échantillons dans la série des Marnes à Mélettes, sur le site de Laufen (Fig. 17).

#### **I.3.** Protocole analytique.

### **I.3.1**. Extraction de la matière organique.

Les roches sédimentaires sont broyées et une partie de la matière organique qu'ils contiennent (comprenant les biomarqueurs libres) est extraite deux fois à 50°C pendant 2 heures à l'aide d'un mélange de solvants organiques (dichlorométhane / méthanol : 1 / 1). Lorsque les roches contiennent de l'eau (dans le cas de certains échantillons prélevés sur des affleurements), ils sont extraits préalablement avec de l'acétone. Après centrifugation, le surnageant est récupéré. Les extraits organiques sont combinés et les solvants d'extraction sont éliminés sous pression réduite.

#### I.3.2. Fractionnement de l'extrait organique.

Afin de faciliter l'analyse du mélange lipidique complexe que représente l'extrait organique total, celui ci subit une série de fractionnements (Fig. 18). Les biomarqueurs sont séparés selon leur polarité grâce aux techniques de chromatographie classiques :

- En premier lieu, l'extrait organique est fractionné grossièrement par chromatographie liquide sur gel de silice (CL). La fraction apolaire (F1) est recueillie en éluant au dichlorométhane. La fraction alcools / cétones (F2) est recueillie en éluant avec un mélange dichlorométhane / éther (4 / 1). La fraction polaire (F3) est recueillie en éluant avec un mélange dichlorométhane / méthanol (1 / 1).

- La fraction F1 est déposée sur plaque de silice et éluée au cyclohexane. L'utilisation de produits de référence (soufre) facilite le fractionnement qui dépend des rapports frontaux (RF). La fraction des alcanes / alcènes (F11) correspond à des RF supérieurs à 0,8. La fraction des hydrocarbures aromatiques correspond à des RF compris entre 0,15 et 0,8. La fraction « polaires cyclohexane » (F13) correspond à des RF inférieurs à 0,15 (Fig. 19).

- La fraction F2 est déposée sur plaque de silice (CCM) et est éluée au dichlorométhane. L'utilisation de produits de référence (friedeline et lupéol) facilite le fractionnement qui


dépend des RF. La fraction « front dichlorométhane » (F21) correspond à des RF supérieurs à 0,8. La fraction des cétones (F22 - référence : friedeline) correspond à des RF compris entre 0,4 et 0,8. La fraction des alcools (F23 - référence : lupéol) correspond à des RF compris entre 0,1 et 0,4. La fraction « polaires dichlorométhane » (F24) correspond à des RF inférieurs à 0,1 (Fig. 20).

- La fraction F3 est traitée au diazométhane afin d'estérifier les acides libres. La fraction des acides estérifiés (F31) peut alors facilement être séparée des composés plus polaires par chromatographie liquide sur gel de silice (CL) en éluant au dichlorométhane. La fraction polaire (F32) est recueillie en éluant avec un mélange dichlorométhane / méthanol (1 / 1).

Chromatographie sur colonne (CL):

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 MERCK de granulométrie 40-63 µm.

Chromatographie sur couche mince (CCM) :

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de gel de silice 60F254 MERK de 0,25 ou 0,5mm d'épaisseur.

**I.3.3**. Identification des biomarqueurs.

Les différentes fractions ainsi isolées ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CG) puis par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CG-SM). L'interprétation des spectres de masse et des fragmentogrammes de masse nous a permis d'identifier les principales familles de biomarqueurs que nous avons tenté de rattacher à leurs précurseurs biologiques respectifs et d'en déduire des informations concernant l'origine de la matière organique et le type de conditions prévalant lors du dépôt des échantillons.

# Chromatographie en phase gazeuse (CG) :

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Hewlett-Packard HP 6890 series équipé d'un injecteur "on-column", d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) maintenu à 300°C et d'une colonne capillaire HP-5 30m x 0,32mm x 0,25μm. L'hydrogène est utilisé comme gaz vecteur (débit constant de 2,5 mL/min). Le programme de température utilisé est le suivant : 80°C - 200°C (10°C/min), 200°C - 300°C (4°C/min), isotherme à 300°C.

Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (**CG-SM**) : Les spectres de masse ont été obtenus en impact électronique (IE), par couplage CG-SM sur un appareil FINNIGAN MAT TSQ 700 couplé à un chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400 équipé d'un injecteur "on-column" et à un ordinateur US Design 11-73. Les conditions d'utilisation ont été les suivantes :

- IE, énergie d'ionisation : 70eV
- Température de la source : 200°C
- Colonnes capillaires HP-5MS 30m x 0,25mm x 0,1µm (épaisseur du film).
- *Température de l'injecteur : 80°C 300°C (250°C/min)*

— Température du four :  $80^{\circ}C - 200^{\circ}C$  ( $10^{\circ}C/min$ ) ;  $200^{\circ}C - 300^{\circ}C$  ( $4^{\circ}C/min$ ), isotherme à  $300^{\circ}C$ .

Afin de caractériser la contribution à la matière organique d'organismes spécifiques (*Chlorobiaceae*), les fractions F12 et F13 de certains échantillons ont également été analysées par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse isotopique (CG-irMS).

Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse isotopique (CGirSM) :

Les mesures du  $\delta^{3}C$  ont été réalisées par couplage CG-SM sur un appareillage FINNIGAN MAT 252 couplé à un chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400 équipé d'un injecteur "on-column" avec à l'interface, un four FINNIGAN MAT NiO/O<sub>2</sub> fonctionnant à 1000°C. Les mesures sont déterminées par comparaison avec un standard de référence international (PDB, PEE Dee Belemnite), les valeurs isotopiques ( $\delta^{3}C$ ) étant calculées selon la formule suivante et exprimées en ‰ :

 $\delta^{3}C = \left[ \left( {}^{13}C/{}^{12}C_{mesuré} - {}^{13}C/{}^{12}C_{standard} \right) / {}^{13}C/{}^{12}C_{standard} \right] X 100$ Les conditions d'utilisation ont été les suivantes :

- Colonne DB5 (J&W) 60m x 0,25mm x 0,1µm (épaisseur du film).
- Gaz vecteur : Hélium, 29cm/s à 40°C.

— Programmation de température :  $80^{\circ}C - 300^{\circ}C$  (2.5°C/min), isotherme à 300°C.

I.3.4. Identification de molécules inconnues.

Certaines molécules inconnues ont été isolées afin de permettre une analyse structurale détaillée par spectroscopie RMN. Pour obtenir un fractionnement aussi précis que possible, la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est utilisée. Les conditions d'utilisation dépendent de la polarité de la molécule étudiée. Lorsque l'on obtient environ un milligramme de composé pur, des études structurales du composé isolé peuvent être réalisées par spectroscopie RMN.

Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Isolement du 4,4'-Dimethyldinaphtho[a,d]cycloheptane (1) et des bis-diterpénoïdes (2), (3) et (4) :

A partir de 3,3 kg de sédiment, 720mg de matière organique a pu être extraite. Un premier fractionnement grossier par CL est réalisé sur gel de silice en éluant avec mélange chlorure de méthylène / cyclohexane (gradient de 0% à 20% de chlorure de méthylène) Les fractions contenant les composés (1), (2), (3) et (4) ont été purifiées par HPLC avec un appareil Waters (Model 590). Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- colonne : phase inverse - Zorbax ODS, 250 mm X 9.4 mm

- Phase mobile : CH<sub>3</sub>OH / acétone 7:3 v/v pour les composés (1), (2) et (3)

CH<sub>3</sub>OH / acétone 85:15 v/v pour le composé (4)

- débit : 5 mL.min<sup>-1</sup>

On obtient 2 mg du composé (1) et 1 mg des composés (2), (3) et (4)

## *Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*

Les études de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H, 1H-RMN (500MHz) et <sup>13</sup>C-RMN (125 MHz) et les corrélations homonucléaires <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (COrrelated SpectroscopY et Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) et hétéronucléaire <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (Heteronuclear Single QuantumCorrelation (<sup>1</sup>J) et Heteronuclear Multiple QuantumCorrelation (<sup>2,3</sup>J) ont été réalisées en solution dans le chlorure de méthylène deutérié sur un appareil Brucker ARX-500 (500 MHz). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane en utilisant comme référence interne le chlorure de méthylène deutérié  $(\delta H: 5.32 \text{ ppm}, \delta^{l3}C: 53.84 \text{ ppm})$ . Les constantes de couplage sont exprimées en hertz (Hz).

**I.4.** Composition de la matière organique.

**I.4.1** Composition en carbone total et en carbone organique.

Nos travaux se basant sur l'étude de la matière organique fossile, nous avons naturellement cherché à quantifier le carbone total et le carbone organique dans nos différentes séries d'échantillons. Les résultats des analyses élémentaires organiques sont présentés en Fig. 21. La série des Schistes à Poissons, la plus riche en matière organique, présente des teneurs en carbone total de l'ordre de 7% et des teneurs en carbone organique de l'ordre de 3 à 4%.

Les teneurs maximales sont observées pour l'échantillon prélevé dans le banc dolomitique de la carrière de Rheinweiller ( $C_{tot} = 10.2\%$  et  $C_{org} = 6.7\%$ ). Les autres séries sédimentaires sont nettement moins riches en matière organique. Les Marnes à Foraminifères et le Salifère Supérieur présentent des teneurs en carbone organique de l'ordre de 0.4%. Les Marnes à Mélettes ont, en moyenne, des teneurs en carbone organique de l'ordre de 0.5% mais avec une certaine variabilité. Les échantillons des carrières de Guewenheim et de Burnhaupt-le-Haut présentent des teneurs en carbone organique de l'ordre de 2.8%, pour les échantillons prélevés dans les bancs riches en fossiles de végétaux.

La matière organique sédimentaire étant essentiellement constituée de kérogène, les rendements d'extraction sont nettement inférieurs aux teneurs en  $C_{org}$ . Ainsi, selon les échantillons, l'extrait organique peut représenter de l'ordre de 0,1% à 10% du carbone organique total. La masse relative de la matière organique extraite est approximativement proportionnelle aux valeurs des teneurs en  $C_{org}$  de l'échantillon concerné. Après le fractionnement, la matière organique soluble se répartit principalement entre les fractions polaires et les fractions des hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques.

**I.4.2.** Fractions polaires.

I.4.1 Composition en carbone total et en carbone organique

Fig. 21: Analyses élémentaires (Corganique et Ctotal)

Rheinweiller

6,66

10,22

Salifère Supérieur			Marnes à Foraminifères		
DD202.	%C organique	%C total		%C organique	%C total
DP202:	0.45	2.06	DPZTZ:	0.60	1 70
1	0,45	2,96	1	0,69	1,78
2	0,71	3,5	2	1,02	2,05
			3	0,30	3,45
			4	0,23	4,17
			5	0,30	4,74
			0	0,15	5,2
			/	0,34	3
			DP202:		
			1	0,46	1,58
Schistes à Poissons			Marnes à Mélettes		
	%C organique	%C total		%C organique	%C total
DP212:	5 1		DP212:	5 1	
1	0,84	2,85	2	0,42	3,81
			5	1,25	4,03
DP202:			6	0,44	3,63
1	1,93	4,02	7	0,55	3,71
2	3,41	5,27	9	0,52	3,58
3	3,74	6,68	10	0,86	3,78
4	4,31	7,19			
5	3,88	7,16	DP202:		
6	3,88	7,32	1	0,52	4,6
7	3,80	7,19	3	0,46	10,5
			4	0,65	3,75
A.CCI					

La fraction des composés polaires (F32) est quantitativement la plus importante : elle représente généralement plus de 50% de l'extrait organique total. Cette fraction est notamment constituée de macromolécules organiques de structures complexes, ce qui rend son analyse difficile. Ces macromolécules fossiles peuvent provenir de macromolécules biologiques dont la structure stable peut être préservée (Tissot et Welte, 1984). Pendant la

Affleurements:

Laufen

Retzwiller

Guewenheim

Burnhaupt

0,07

0,33

2,69

2,89

3,22

4,06

6,17

6,13

sédimentation, il existe différents mécanismes qui permettent d'incorporer par condensation différents types de lipides fonctionnalisés à ces structures macromoléculaires. Ainsi, par exemple, les mécanismes abiotiques de sulfuration au cours desquels des espèces réduites du soufre (H<sub>2</sub>S, polysulfures) générées par des processus microbiologiques (sulfato-réduction bactérienne) vont interagir avec des lipides fonctionnalisés provenant de la biomasse peuvent conduire à la formation de macromolécules lipidiques réticulées par des ponts (poly)sulfures. De très nombreuses méthodes analytiques permettent d'étudier les fractions polaires. En particulier, les macromolécules peuvent être soumises à des dégradations chimiques sélectives affectant les liaisons esters, éthers et sulfures de manière à libérer les sous-unités lipidiques (chaînes aliphatiques, stéroïdes, hopanoïdes...) qui peuvent alors être analysées par les techniques classiques de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Afin d'étudier les différences entre les distributions des biomarqueurs libres et les distributions des biomarqueurs liés aux macromolécules, nous avons réalisé, sur la fraction F32 de certains de nos échantillons, des expériences de désulfuration et d'hydrolyse acide mais les rendements en sous-unités lipidiques libérées se sont avérés faibles et ces expériences n'ont pas apporté d'informations supplémentaires en ce qui concerne l'origine de la matière organique et les paléoconditions de dépôt.

#### Désulfuration par le nickel de Raney

Les fractions F32 sont solubilisées dans un mélange toluène/éthanol 1 :1. On ajoute alors un excès de nickel de Raney lavé préalablement plusieurs fois avec de l'eau distillée, de l'éthanol et du toluène. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à reflux sous atmosphère d'hydrogène. Au bout de trois heures, le reflux est arrêté et le montage purgé à l'argon. Le liquide surnageant est récupéré et le catalyseur lavé plusieurs fois au chlorure de méthylène. La fraction organique obtenue est séparée par CCM (élution au cyclohexane) afin de récupérer les hydrocarbures saturés et les alcènes ainsi que le hydrocarbures aromatiques.

Les composés oxygénés présents dans les fractions des cétones (F22), des alcools (F23), des acides estérifiés (F31) représentent un quart de l'extrait organique total. En moyenne, la fraction des cétones représente approximativement 10% de l'extrait organique; la fraction des alcools 10% et la fraction des acides 5%. Ces fractions sont constituées de composés biologiques fonctionnalisés ou de produits intermédiaires de dégradation de faible stabilité. Les composés oxygénés sont habituellement caractéristiques de sédiments récents ou immatures. En effet, ils vont évoluer au cours de la diagenèse vers les alcènes, les alcanes ou

les hydrocarbures aromatiques suivant des mécanismes de réduction, déshydratation, d'oxydation, décarboxylation, ou de rupture de liaisons C-C, l'orientation de ces processus pouvant dépendre des conditions de dépôt. Nous avons étudié les fractions cétones, alcools et acides de quelques échantillons seulement. En effet, Les fractions cétones et alcools sont, en général, plus difficiles à étudier que les fractions apolaires puisqu'elles comprennent des composés fonctionnalisés mal résolus en chromatographie en phase gazeuse. De plus, nous n'avons pu identifier, au sein de ces fractions, qu'un nombre restreint de composés oxygénés spécifiques de leurs organiques producteurs. En effet, ces fractions sont de manière générale assez pauvres en biomarqueurs (fond non résolu important). Dans certains cas également, elles comportent des molécules inconnues qui ne peuvent par conséquent pas être utilisées. Aussi, ne s'étonnera t'on pas du faible recourt à l'étude des composés polaires au cours de cette étude.

I.4.3. Fraction des hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques.

La fraction des alcanes/alcènes (F11) et la fraction des hydrocarbures aromatiques (F12) représentent chacune approximativement 5% des extraits organiques totaux. Ces composés proviennent généralement de la défonctionnalisation des molécules biologiques (cétones, alcools, acides) suivant des mécanismes de réduction ou d'oxydation / décarboxylation. Les hydrocarbures insaturés (alcènes) sont, de manière générale, directement issus de cette défonctionnalisation, et représentent souvent un stade d'évolution intermédiaire entre les composés oxygénés d'une part, les alcanes, les hydrocarbures aromatiques ou les composés organo-soufrés d'autre part. Du fait de leur instabilité, ces composés sont plus spécifiquement rencontrés dans des échantillons immatures. Ils peuvent subir des phénomènes d'isomérisation (de Leeuw et al., 1989), de réarrangement (Rubinstein et al., 1975 ; Peakman et al., 1984), de réduction (Schaeflé et al., 1977 ; Mermoud et al., 1984 ; Sinninghe Damsté et Koopmans, 1997), de sulfuration (Kohnen et al., 1990; Adam et al., 1991; Schouten et al., 1995), d'aromatisation (Mackenzie et al., 1982a ; Hussler et al., 1984b ; Brassell et al., 1984). Les mécanismes d'aromatisation, en particulier, sont très répandus dans la géosphère. Ils peuvent être liés à des processus thermiques, via des réactions de transfert d'hydrogène, lors des stades avancés de l'enfouissement, ou à des processus biotiques, accompagnés par la perte ou la migration de groupement méthyles, de rupture de cycle, de réarrangement du squelette hydrocarboné pendant la sédimentation. Les hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques représentent une classe importante en géochimie organique et leur étude est particulièrement bien documentée. Les différentes structures rencontrées nous ont permis de distinguer les principales sources biologiques ayant contribué à la matière organique, de déterminer les paléoconditions de dépôt et d'évaluer la maturité thermique de nos échantillons



Illustration: A. Restlé - Photo J.M. Trendel

# II.1. n-Alcanes et autres composés linéaires.

Les n-alcanes font partie des composés prédominants dans la fraction des alcanes / alcènes. Du fait de la simplicité de leurs structures, ces marqueurs ne sont pas toujours spécifiques puisqu'ils peuvent potentiellement provenir de nombreux précurseurs issus de sources biologiques différentes. Classiquement, les principales informations que peuve fournir l'étude de cette famille de biomarqueurs sont obtenues en observant les caractéristiques de la distribution des n-alcanes, et notamment la présence d'une éventuelle prédominance des composés à nombre d'atomes de carbone impairs ou pairs.

Les distributions de n-alcanes lourds ( $C_{25}$  à  $C_{35}$ ) avec une forte prédominance impaire sont rattachées aux végétaux supérieurs. D'une manière générale, nos échantillons présentent une série de n-alcanes s'étendant de l'homologue en  $C_{13}$  jusqu'à l'homologue en  $C_{35}$ . Pour les n-alcanes lourds, la prédominance des composés à nombre d'atomes de carbone impair est systématique. Ces composés proviennent des n-alcanes de rang impair, les acides et les alcools de rang pair que l'on retrouve dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs (Tissot et al., 1984) et qui ont pour fonction de protéger les végétaux de l'évaporation.

Il est à noter que nos échantillons étant relativement immatures, les acides linéaires, les alcools et les 2-méthylcétones y sont présents dans leurs fractions respectives. La distribution des **acides linéaires**, en particulier, fait apparaître une prédominance paire marquée (Fig. 5) et la distribution des 2-méthylcétones fait apparaître une prédominance impaire (Fig. 6).

Ainsi, les n-alcanes lourds de rang impair peuvent soit être directement synthétisés par les végétaux supérieurs, soit être issus, après diagenèse précoce, des autres composés linéaires de ces cires cuticulaires. En particulier les n-alcanes de rang impair peuvent provenir de réactions d'oxydation / décarboxylation des acides linéaires de rang pair.

Enfin, parmi les n-alcanes de bas poids moléculaire, une forte prédominance des nalcanes en  $C_{15}$  et  $C_{17}$  a pu être observée dans certains de nos échantillons. Ces n-alcanes pourraient provenir de lipides synthétisés par le phytoplancton, les algues benthiques ou les cyanobactéries et caractérise la contribution marine à la matière organique (Cranwell et al., 1987 ; Spooner et al., 1994).

Dans tous nos échantillons, y compris dans ceux provenant des séries franchement marines (Marnes à Foraminifères et Schistes à Poissons), les distributions de n-alcanes



présentent une prédominance impaire pour les composés lourds (Figs. 1 - 4) avec une prédominance impaire plus marquée dans le cas des échantillons de la série des Marnes à Mélettes. De même, les autres composés linéaires plus polaires (Figs. 5 et 6), tels que les acides linéaires (Fig. 5), présentent systématiquement une prédominance paire. Cependant, l'abondance relative de ces n-alcanes lourds par rapport aux n-alcanes légers est plus ou

moins accentuée selon la formation étudiée. Ainsi, les n-alcanes légers en  $C_{15}$  et  $C_{17}$  sont généralement les n-alcanes majoritaires pour les échantillons de la série des **S**chistes à **P**oissons alors qu'ils sont quasiment inexistants dans la plupart des échantillons de la série des **M**arnes à **M**élettes. De cette manière, nous pouvons évaluer la productivité autochtone (nalcanes légers) dans le milieu de dépôt vis-à-vis des apports allochtones (n-alcanes lourds).

# II.2. Isoprénoïdes acycliques.

**II.2.1.** Norpristane, pristane et phytane.

Le norpristane, le pristane (Pr) et le phytane (Ph) sont des composés isoprénoïdes en  $C_{18}$ , en  $C_{19}$  et en  $C_{20}$ , respectivement, que l'on retrouve dans la fraction alcanes / alcènes de tous nos échantillons. Ils représentent dans plusieurs échantillons, comme dans ceux de la série des Schistes à Poissons, par exemple, les produits majoritaires de cette fraction.

Le pristane et le phytane présentent un intérêt particulier puisqu'ils sont généralement utilisés dans le but d'évaluer le caractère oxydant ou réducteur des milieux de dépôt (Tissot et



Welte, 1984 ; Peters et Moldowan, 1993 ; Didyk et al., 1978). Ces biomarqueurs sont des dérivés diagénétiques de la chaîne phytyle de la chlorophylle a (en  $C_{20}$ ). En milieu réducteur, le phytane (en  $C_{20}$ ) sera préférentiellement formé tandis qu'en milieu oxydant, l'oxydation de la chaîne suivie d'une décarboxylation favorisera la formation du pristane (en  $C_{19}$ ) ou, éventuellement, du norpristane (en  $C_{18}$ ) (Fig. 7).

On signalera toutefois que d'autres molécules précurseurs ont été proposées pour ces composés. Goossens et al. (1984) suggèrent notamment une filiation pristane / tocophérol, mais uniquement dans le cas de sédiments ayant atteint des degrés de maturation supérieurs aux nôtres. Kapplan et Bardecker (1970) et Nissenbaum et al. (1972), quant à eux, proposent une filiation phytane / phospholipides. Les phospholipides concernés étant présents dans certaines bactéries halophiles, le phytane peut alors être considéré comme un marqueur d'environnements (hyper)salins (Hahn, 1982 ; Langworthy, 1982 ; Chappe, 1982).

Le phytane, au même titre que les dérivés de hopanoïdes en  $C_{35}$  (cf. II), les composés organo-soufrés (cf. II) ou les dérivés de certains caroténoïdes (cf. II), est un marqueur d'anoxie. Sa formation, à partir du phytol, se déroule au cours des premiers stades de la sédimentation (les fonctionnalités du phytol sont rapidement dégradées). Aussi, l'orientation des mécanismes de dégradation du phytol conduisant à la formation préférentielle du pristane ou du phytane est liée à la présence ou non d'oxygène dans le milieu de dépôt. Dans les séries marines que nous avons étudiées, un rapport Pr/Ph (nettement) supérieur à l'unité est révélateur d'un environnement de sédimentation bien oxygéné (Fig. 8), propice au



développement de l'ichnofaune (présence de bioturbations). La zone oxique s'étend jusque dans le sédiment, la diffusion de l'oxygène dans le sédiment dépendant souvent de sa porosité. Au contraire, un rapport Pr/Ph (nettement) inférieur à l'unité témoigne de fonds rendus disoxiques (Fig. 9). Le cycle du soufre est alors actif dans les sédiments, voire même, dans certains cas, dans une partie de la colonne d'eau. La diffusion de l'oxygène dans les couches d'eau profondes étant liée au brassage des eaux marines, l'anoxie d'un milieu marin s'explique principalement par le confinement du milieu. La matière organique y fermente alors, en conditions anaérobies, et peut s'accumuler dans les sédiments.

Dans nos échantillons, le rapport Pr/Ph est compris entre 0.3 et 3.0. D'importantes variations de ce rapport peuvent être observées, aussi bien entre des échantillons de séries différentes qu'au sein d'une même série. Les échantillons possédant les rapports Pr/Ph les plus faibles (milieux réducteurs) proviennent des Schistes à Poissons. Globalement, les échantillons possédant les rapports Pr/Ph les plus élevés (milieux oxydant) proviennent des Marnes à Mélettes.

### II.2.2. Autres isoprénoïdes.

Un alcane **isoprénoïde hautement ramifié** en  $C_{25}$ , dans la fraction F11 (alcanes / alcènes), et/ou des dérivés organo-soufrés possédant le même squelette hydrocarboné (Sinninghe Damsté et al., 1989b ; de Lemos Scofield, 1990 ; Sinninghe Damsté et Rijpstra, 1993 ; Sinninghe Damsté et al., 2007), ont été détectés dans la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) de tous les échantillons des Schistes à Poissons (Fig. 11.1). Ce type de composés, fréquemment rencontrés dans des milieux aquatiques variés, lacustres, marins et hypersalins, (Robson et Rowland, 1986) proviendraient de la transformation de précurseurs (poly)insaturés (Fig. 10 - Belt et al., 2000) présents de manière spécifique dans des microalgues de type diatomées (Nichols et al., 1988 ; Volkman et al., 1994).

Une série de dérivés organo-soufrés d'isoprénoïdes hautement ramifiés en  $C_{26}$  dont le précurseur (poly)insaturé est, à ce jour, inconnu, a également été détectée à l'état de traces (Fig. 11.2) dans la série des Schistes à Poissons. Les séries de thiophènes en  $C_{25}$  et en  $C_{26}$  présentent des similarités structurales ainsi que des distributions identiques. De ce fait, une même espèce de diatomées peut être envisagé en tant qu'organisme précurseur pour les dérivés d'isoprénoïdes hautement ramifiés en  $C_{25}$  et en  $C_{26}$  (Rospondek et al., 1997).



L'isoprénoïde irrégulier en C<sub>25</sub> (2,6,10,15,19-pentaméthylicosane, ou PMI - Teixidor et al., 1993 ; Schouten et al., 1997) est caractéristique de la contribution d'archaebactéries halophiles et/ou méthanogènes à la matière organique (Brassell et al., 1981 ; Hahn, 1982). L'isoprénoïde en C<sub>30</sub> (squalane) pourrait avoir la même origine (Brassell et al., 1981 ; Vella et Holtzer, 1992). Bien que de nombreuses sources puissent être à l'origine du squalane, nous avons pu constater que ce composé apparaissait dans les échantillons comportant le PMI. Ces isoprénoïdes ont été détectés dans la formation du Salifère Supérieur, mais également dans un échantillon prélevé à la base de la formation des Marnes à Foraminifères.

## **II.3.** Chromanes.

Les mono-, di-, et triméthyl-2, méthyl-2-(4,8,12-triméthyltridécyl) chromanes (MTTCs) apparaissent de manière significative dans la fraction des hydrocarbures aromatiques de certains des échantillons des Marnes à Foraminifères, et dans tous les échantillons des Schistes à Poissons et des Marnes à Mélettes.

L'origine biologique de ces composés n'est pas clairement établie. Apparentés aux tocophérols (eux-mêmes présents dans les fractions alcools des échantillons des Schistes à Poissons) du fait de la similarité de leurs structures, il reste toutefois difficile de proposer un mécanisme diagénétique cohérent qui serait impliqué dans la transformation des tocophérols en chromanes (Sinninghe Damsté et al., 1987). D'autre part, on pourrait également supposer que ces composés proviennent de la condensation d'alkylphénols et de phytol chlorophyllien (Li et al., 1995).

Quoi qu'il en soit, il est classiquement admis que ces biomarqueurs témoignent de la salinité du milieu de dépôt. Il a été observé que, statistiquement, les milieux de dépôt hypersalins se caractérisent par une prédominance du chromane monométhylé alors que les milieux de dépôt marins possédant une salinité proche de la normale (environ 35‰) sont généralement nettement dominés par le chromane triméthylé (de Leeuw et Sinninghe Damsté, 1990 ; Schwark et Püttman, 1990). Afin d'évaluer la prédominance de l'un ou l'autre de ces composés, un rapport de chromanes a été défini (Sinninghe Damsté et al., 1989a ; Sinninghe Damsté et al., 1993a) : rapport de chromanes = 5,7,8 triméthyl MTTC / total MTTCs. Le rapport de chromanes est un outil moléculaire fréquemment utilisé dans les études paléoenvironnementales (Sinninghe Damsté et al., 1993a ; Schwark et al., 1998 ; Barakat et Rullkötter, 1997 ; Schulz et al., 2005).

Lorsque les chromanes apparaissent dans nos échantillons, le composé triméthylé est nettement majoritaire, systématiquement (Fig. 12), ce qui suggère des conditions de paléosalinité généralement proches de la normale (milieu euhalin : 30-40 g/l). Toutefois, l'étude des rapports de chromanes dans les échantillons de la formation des Schistes à Poissons pourrait rendre compte d'une certaine fluctuation de la paléosalinité. Dans certains échantillons, une augmentation des concentrations relatives des chromanes monométhylés et diméthylé pourrait être liée à la mise en place d'un milieu avec une salinité supérieure à la normale. Bien sûr, le composé triméthylé reste toujours majoritaire et la formation d'un milieu hypersalin ne peut être envisagée dans le cas de ces échantillons ; toutefois ce type de distribution de chromanes pourrait être caractéristique d'un milieu métahalin lié au confinement du milieu marin.



# II.4. Caroténoïdes.

Les caroténoïdes sont des pigments impliqués dans la photosynthèse et sont présents dans de très nombreux (micro)organismes. Le  $\beta$ -carotène en est le composé le plus répandu. Le  $\beta$ -carotane, formé par réduction du  $\beta$ -carotène, est le premier dérivé diagénétique de caroténoïdes identifié dans les échantillons géologiques (Murphy, 1967). Depuis, les dérivés diagénétiques de caroténoïdes issus de leur réduction ou de leur aromatisation ont été couramment identifiés dans les milieux sédimentaires récents (Schaeffer et al., 1997 ; Huang et al., 2001 ; Rinna et al., 2002) ou anciens (Schaeflé, 1977 ; Summons et Powell, 1987 ; Adam, 1991 ; Sinninghe Damsté et al., 1995 ; Koopmans et al., 1996 ; Grice et al., 1996 ; Sinninghe Damsté et Koopmans, 1997). Le  $\beta$ -carotène est un caroténoïde générique : il est biosynthétisé par un nombre important de taxons. Cependant, il existe d'autres caroténoïdes, plus spécifiques, parmi lesquels l'isoréniératène, le  $\beta$ -isoréniératène ou le chlorobactène (Fig. 13), dont les dérivés diagénétiques ont également été identifiés dans de nombreux échantillons sédimentaires. L'isoréniératène, en particulier, est un caroténoïde diaromatique possédant deux noyaux benzéniques triméthylés en positions 2, 3 et 6, qui est exclusivement biosynthétisé par les bactéries vertes photosynthétiques du soufre (*Chlorobiaceae* - Summons et Powell, 1987 ; Koopmans et al., 1996 ; Grice et al., 1996 ; Sinninghe Damsté et Koopmans, 1997).



L'isoréniératane, issu de la réduction de l'isoréniératène lors de la sédimentation, et un nombre important de ses dérivés, ont été identifiés dans plusieurs échantillons des Schistes à Poissons (Fractions des hydrocarbures aromatiques : Fig. 16 et fraction F13 : Fig. 17), mais également dans quelques échantillons particuliers des Marnes à Mélettes. Les fragmentogrammes de masse m/z 133 (correspondant à la rupture prédominante en position benzylique en spectrométrie de masse), m/z 237 et m/z 287, nous ont permis de détecter :

- *L'isoréniératane (en C*<sub>40</sub>) : (Fraction des hydrocarbures aromatiques) formé par réduction à partir de l'isoréniératène (Fig. 13). Nous pouvons noter que l'identification de ce composé a été confirmée par co-injection en CG avec une molécule de référence synthétique.

- Les dérivés (poly)aromatiques : (Fraction des hydrocarbures aromatiques et F13) formés par des réactions diagénétiques de cyclisation / aromatisation à partir de l'isoréniératène (Fig. 14).

- *Les dérivés organo-soufrés* : de type thiophènes et thiolanes (Fraction des hydrocarbures aromatiques et F13), formés par incorporation de soufre sur le squelette polyinsaturé du caroténoïde (Fig. 15).

#### II.4. : Dérivés de caroténoïdes

#### A.Formation

Fig. 14: Formation des dérivés aromatiques de l'isoréniératène (d'après Grice et al., 1996).



- Les dérivés en  $C_{32}$  et en  $C_{33}$ : formés par l'expulsion de m-xylène ou de toluène, avant réduction (Byers et Erdman, 1983)

- Les triméthylalkylbenzènes : formés par coupure thermique (Summons et Powell, 1987).

- Des dérivés de structures inconnues. (Figs. 18 – 24)

L'isoréniératane, ainsi que les nombreux dérivés diagénétiques de l'isoréniératène, sont des biomarqueurs précieux en tant qu'indicateurs de paléoenvironnements car les relations entre biomarqueur(s), précurseur(s) biologique(s), organisme(s) vivant(s) et milieux de dépôt sont ici sans ambiguïté. En effet, l'isoréniératène, est exclusivement produit par les Chlorobiaceae (bactéries vertes photosynthétiques du soufre). Ces microorganismes sont strictement anaérobes et nécessitent à la fois de la lumière et des espèces réduites du soufre



pour accomplir la photosynthèse. Ainsi, l'écosystème associé au développement de ces bactéries répond à des critères précis. Il s'agit d'un milieu aquatique dans lequel la colonne d'eau, généralement relativement peu profonde, stable et stratifiée, fait apparaître une zone anoxique riche en sulfure d'hydrogène qui est atteinte par la lumière, la zone photique anoxique (Fig. 25; Summons et Powell, 1986). Ainsi, les dérivés sédimentaires de l'isoréniératène sont caractéristiques de bactéries anaérobes et constituent par conséquent d'excellents marqueurs d'anoxie. Leur identification dans les échantillons indique clairement que la zone anoxique s'étend dans la colonne d'eau jusque dans la zone photique (zone



comprise entre la surface et la profondeur maximale, d'un lac ou d'un océan, exposée à une lumière suffisante pour que la photosynthèse se produise). La stratification de la colonne d'eau permettant de distinguer des parties anoxiques, sub-oxiques et oxiques est généralement observée dans des milieux marins calmes, qui ne sont que peu perturbés, soit dans un milieu

marin confiné (modèle euxinique - Figs. 25 et 26). Enfin, dans la mesure où le chevauchement de la zone anoxique avec la zone photique fait nécessairement apparaître une notion de profondeur, ces biomarqueurs sont également susceptibles d'apporter des informations concernant la bathymétrie. Dans l'Actuel, la grande majorité des milieux marins présentant une zone photique anoxique (permanente) ont une bathymétrie limitée (<100m), à l'exception notable de la mer Noire (plus de 2000m de profondeur !).



Par ailleurs, les mécanismes de fixation du carbone lors de la photosynthèse sont inhabituels chez les *Chlorobiaceae*, les lipides biosynthétisés étant relativement enrichis en <sup>13</sup>C par rapport aux lipides provenant des autres (micro)organismes qui utilisent des modes de fixation du carbone plus « classiques » (Summons et Powell, 1987 ; Sinninghe Damsté et al., 1993b ; Freeman et al., 1994). De ce fait, la signature du rapport isotopique (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) des lipides provenant de *Chlorobiaceae* doit, en principe, être relativement plus enrichie en <sup>13</sup>C (c'est-à-dire moins négative) que celle des biomarqueurs provenant d'autres sources biologiques. Nous avons mesuré le rapport isotopique de plusieurs dérivés aromatiques de l'isoréniératène dans les fractions des hydrocarbures aromatiques et F13, et nous avons observé qu'en effet, ces composés se caractérisent par des valeurs isotopiques moins négatives d'environ 10‰ par rapport à celles de biomarqueurs d'autres origines, confirmant ainsi l'origine présupposée de l'isoréniératane et de ses dérivés.

# II.5. Stéroïdes.

Les stérols (par exemple, le cholestérol), dont le rôle physiologique est la stabilisation des membranes cellulaires, sont synthétisés par divers organismes eucaryotes aussi bien d'origine marine que continentale (Mackenzie et al., 1982a). On retrouve bon nombre de leurs dérivés dans tous nos échantillons.

Ainsi, dans les fractions alcanes/alcènes de nos échantillons, nous noterons la présence de :

- Stérènes : formés par déshydratation des stérols (fig. 27).

- Stéranes : formés par réduction des stérènes et méthylstérènes (fig. 27).

- *Méthylstéranes* : 4-méthylstéranes, 3-méthylstéranes et dinostéranes formés à partir de stérols spécifiques. Certain d'entre eux, méthylés en C-4, peuvent être caractéristiques des dinoflagellés.

Diastérènes et méthyldiastérènes : formés par réarrangement acido-catalysé des stérènes en présence de minéraux acides tels que les argiles (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979; Peakman et Maxwell, 1988) (fig. 27).

- Diastéranes et méthyldiastéranes : obtenus par réduction des diastérènes (fig. 27).



- *Stéranes à chaînes courtes* : ils peuvent être formés par craquage thermique de la chaîne latérale dans le cas d'échantillons matures, par biodégradation ou à partir d'un précurseur biologique possédant une chaîne courte.

Dans la fraction des hydrocarbures aromatiques de nos échantillons, nous noterons la présence de :

- *Stéroïdes mono-, di- et tri-aromatiques* : formés par aromatisations successives des stérols ou des stérènes.

- Stéroïdes soufrés (cf. II.7.).

Les stérols précurseurs peuvent être d'origine marine (algaire) ou terrestre (animale ou végétale). L'origine biologique des stérols se détermine grâce à la nature du groupement situé sur la chaîne latérale, en position 24. Cette distinction est préservée lors de la sédimentation et la prédominance d'un apport marin ou continental peut être observée, dans nos échantillons, grâce aux distributions de stéranes (m/z = 217) et de diastérènes (m/z = 257). Ainsi, la prédominance de cholestane (stérane en C<sub>27</sub> : R=H) est généralement considérée comme indicatrice de la contribution algaire à la matière organique (Volkman, 1986), alors que, au contraire, la prédominance de dérivés stéroïdiques en C29, possédant un groupement éthyle sur la chaîne latérale, est plutôt caractéristique des apports de végétaux terrestres (Volkman, 1986). Les figures 29.1, 29.2, 30.1, 30.2, 31.1 et 31.2 montrent des distributions de stéranes et de diastéranes correspondant aux différentes séries étudiées. Dans le cas de l'échantillon de la série des Schistes à Poissons (Fig. 30), on constatera que les termes en  $C_{27}$  sont nettement majoritaires, ce qui est caractéristique d'apports phytoplanctoniques et correspond plutôt à un milieu marin. Au contraire, pour l'échantillon des Marnes à Mélettes (Fig. 31), la distribution est très largement dominée par les termes en C<sub>29</sub>, ce qui est habituellement caractéristique de milieux continentaux.

Lors de la sédimentation, les transformations diagénétiques affectent également la stéréochimie originelle de certaines molécules. Ainsi, dans le cas des stéranes, la configuration naturelle  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ , 20R des stanols va évoluer vers une configuration thermodynamiquement plus stable  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ . De même, on observe au cours de l'enfouissement une épimérisation au niveau de la position 20 avec un rapport 20R/20S qui tend vers 1 (Seifert et al., 1978). La stéréochimie des stéranes permet ainsi d'évaluer la maturité d'un sédiment. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les configurations  $\alpha\alpha\alpha\alpha R$  et, dans une moindre mesure,  $\beta\alpha\alpha R$  sont largement majoritaires (Fig.



28.1) alors que la configuration  $\alpha\beta\beta$ , observée grâce au fragmentogramme de masse m/z = 218 (Fig 28.2) est très peu représentée. Ces observations attestent de l'immaturité de nos échantillons.

Les **méthylstéranes** sont des biomarqueurs dont les précurseurs biologiques, lorsqu'ils sont connus, proviennent de différents types de microorganismes phytoplanctoniques, dont notamment les dinoflagellés (Summons et al., 1987) ou certaines espèces de diatomées (Volkman et al., 1984 ; 1993 ; Volkman, 2003). Les dinoflagellés (Robinson et al., 1987), la bactérie méthylotrophe *Methylococcus capsulatus* (Bouvier et al., 1976), certaines espèces d'Haptophytes (*Pavlova sp.* – Volkman et al., 1990 ; Volkman, 2003) ou certaines espèces de diatomées (*Navicula sp.* – Volkman et al., 1993 ; Volkman, 2003) ont pour spécificité de biosynthétiser des stérols méthylés en position 4, dont les dérivés sédimentaires sont les **4\alphaméthylstéranes**. En particulier, la présence de **dinostéranes** (4 $\alpha$ -méthylstéranes spécifiques), identifiés généralement dans des sédiments d'origine marine (Summons et al., 1992), atteste de la présence de dinoflagellés dans l'environnement de dépôt (Volkman, 1990). La série des **3\beta-méthylstéranes** est également rattachée à des milieux marins possédant une forte dominante algaire, même si le mode de formation de ces composés n'a pas été élucidé (Dany et al., 1990, Dahl et al., 1992 ; 1995). Les méthylstéranes sont peu abondants dans les échantillons des **Ma**rnes à **F**oraminifères et des **M**arnes à **M**élettes, alors qu'ils sont plus



répandus dans les échantillons des Schistes à Poissons. Le fragmentogramme de masse m/z = 231, dans les échantillons de la série des Schistes à Poissons, est très probablement constitué de 4-méthylstéranes et est dominé par les termes en  $C_{29}$  et en  $C_{30}$  (Fig. 32). Parmi les nombreux isomères de méthylstéranes en  $C_{30}$ , les dinostéranes ont pu être identifiés, ce qui permet d'affilier l'ensemble des méthylstéranes aux dinoflagellés (Robinson et al., 1984). Le fragmentogramme de masses m/z = 271 (**méthyldiastérènes**) fait également apparaître de nombreux isomères pour les termes en  $C_{30}$  (Fig. 33). Certains d'entres eux pourraient correspondre à des « dinodiastérènes ». La contribution des dinoflagellés n'a pas pu être clairement mise en évidence dans les autres séries sédimentaires.

Les stéroïdes aromatiques sont issus de l'aromatisation progressive des stérols ou des stérènes lors de l'enfouissement. Le rapport stéroïdes monoaromatiques / stéroïdes triaromatiques permet d'évaluer le degré de maturité thermique atteint par les sédiments au cours de l'enfouissement (Seifert et Moldowan, 1978 ; Seifert et al., 1983 ; Mackenzie et al., 1982b). Parmi les stéroïdes monoaromatiques (Fig. 34), on distinguera les stéroïdes monoaromatiques du cycle A et B des stéroïdes monoaromatiques du cycle C puisque les mécanismes de formation proposés (Hussler et al., 1981; Hussler et Albrecht, 1983; Hussler, 1985; Spyckerelle, 1977) sont radicalement différents pour ces deux séries de composés (Fig. 35). Les stéroïdes monoaromatiques du cycle C sont quantitativement bien mieux représentés dans les sédiments anciens (Riolo et Albrecht, 1985) et sont largement utilisés en géochimie pétrolière en tant que marqueurs d'origine de la matière organique, de maturité thermique, de corrélation pétroles / roches mères et permettent également d'évaluer le degré de biodégradation (Seifert et Moldowan, 1978 ; Seifert et al., 1983 ; Mackenzie et al., 1982b ; Peters et Moldowan, 1993). Les stéroïdes monoaromatiques du cycle A ou B, quant à eux, sont moins répandus et leur formation semble s'effectuer à des stades précoces de la diagenèse. Les stéroïdes diaromatiques AB et BC (Fig. 36) représentent des intermédiaires de faible stabilité thermique dans les processus d'aromatisation totale des stéroïdes, à partir des stéroïdes monoaromatiques du cycle A et du cycle C respectivement. Une fois formés, ils seraient rapidement transformés en stéroïdes triaromatiques ABC (Fig. 36), ce qui expliquerait le fait qu'ils soient peu fréquents et mal caractérisés dans les échantillons géologiques (Mackenzie et al., 1982b).

Les différents composés monoaromatiques, diaromatiques et triaromatiques sont présents dans la plupart de nos échantillons. Dans la série des Schistes à Poissons, où ces composés sont les plus abondants, les stéroïdes monoaromatiques du cycle C (Fig. 37.2) sont



largement mieux représentés que les stéroïdes triaromatiques (Fig. 39), ce qui serait révélateur de l'immaturité de nos sédiments. Les stéroïdes monoaromatiques du cycle A ou B (Fig. 37.1) ont également été détectés, mais leurs faibles concentrations ne nous permettent pas d'obtenir des spectres de masse suffisamment « propres » pour pouvoir distinguer les stéroïdes monoaromatiques du cycle A des stéroïdes monoaromatiques du cycle B. La présence des composés diaromatiques, instables, (Figs. 38.1 et 38.2) témoigne une nouvelle fois de l'immaturité de nos sédiments. Les composés diaromatiques, habituellement rares dans les sédiments, sont relativement abondants dans la formation des **S**chistes à **P**oissons. Cependant,

quelques auteurs avaient déjà pu observer de telles distributions de stéroïdes diaromatiques (Spyckerelle, 1975 ; De Lemos Scofield, 1990 ; Schaeffer, 1993 ; Grosjean, 2002) dans des échantillons similaires aux nôtres (milieux confinés et / ou évaporitiques, zones d'upwelling,...)



# II.6. Hopanoïdes.

Les (géo)hopanoïdes sont des composés pentacycliques très largement répandus dans les sédiments (Ourisson et Albrecht, 1992). Leurs précurseurs biologiques sont des constituants membranaires d'organismes procaryotes (Ourisson et al., 1979) qui remplissent le même rôle que les stérols dans les organismes eucaryotes (Ourisson et Rohmer, 1992). Le bactériohopanepolyol est l'exemple de précurseur biologique de hopanoïdes le plus couramment cité dans la littérature, mais de très nombreux dérivés polyfonctionnalisés de hopanoïdes ont été identifiés à ce jour. Les hopanoïdes issus de microorganismes aquatiques sont généralement biosynthétisés par des bactéries hétérotrophes aérobes et/ou des cyanobactéries se développant dans la tranche d'eau supérieure. A de rares exceptions près, découvertes très récemment, et comprenant des bactéries sulfato-réductrices et des bactéries responsables de l'oxydation anaérobie d'ammonium (Blumenberg et al., 2006; Sinninghe Damsté et al., 2004), la grande majorité des bactéries anaérobes connues à ce jour ne biosynthétisent pas de hopanoïdes. On retrouve une grande variété de dérivés hopaniques dans nos sédiments. Signalons également que, dans des cas particuliers, certains (géo)hopanoïdes (hopanes  $\leq C_{30}$ ) peuvent être des produits de dégradation de triterpènes de végétaux supérieurs de la classe du diploptène, originaires du domaine continental.

Ainsi, dans les fractions alcanes/alcènes de l'ensemble de nos échantillons, nous noterons la présence de :

- *Hopènes* : issus de la déshydratation de hopanepolyols précurseurs, après coupure plus ou moins poussée de la chaîne latérale et migration de la double liaison vers le système polycyclique (Fig. 40).

- *Hopanes* : issus de la réduction des hopènes, les processus de réduction sédimentaire étant encore peu connus à ce jour (Fig. 40).

- *8,14-secohopanes et 17,21-secohopanes* : mode de formation incertain: formés par la rupture thermique, au cours de la diagenèse, de la liaison 8,14 (ou 17-21) ou par rupture microbienne de la liaison 8,14 (ou 17-21) faisant intervenir d'éventuels précurseurs fonctionnalisés spécifiques (Trendel et al., 1982 ; Rullkötter et Wendisch, 1982 ; Tritz, 1999).

Dans la fraction des hydrocarbures aromatiques de nos échantillons, nous noterons la présence de :

- Hopanes mono-, di-, tri- et tétra-aromatiques : formés par aromatisations successives des

hopanepolyols ou des hopènes (Fig. 41).

- *Benzohopanes* : formés par différentes réactions de cyclisation-aromatisation à partir de précurseurs hopaniques présentant des insaturations sur la chaîne latérale (Fig. 42).

- 8-14-secohopanes monoaromatiques : formés par aromatisation des sécohopanes.

- Hopanoïdes soufrés (cf. II.7.).

Les **hopanes** et les **hopènes** de la fraction des hydrocarbures saturés sont les dérivés hopaniques les mieux représentés dans les sédiments. Ils permettent d'évaluer la contribution bactérienne ou cyanobactérienne (Ourisson et Rohmer, 1992 ; Ourisson et Albrecht, 1992).



Les hopanes peuvent présenter des distributions de l'homologue en  $C_{27}$  (perte totale de la chaîne latérale) à l'homologue en  $C_{35}$  (préservation de la chaîne latérale dans son intégralité). Les caractéristiques de cette distribution permettent d'évaluer le caractère oxydant ou réducteur du milieu de dépôt. Ainsi, dans des conditions oxydantes, la dégradation de la chaîne latérale sera favorisée pour conduire à la formation des homologues les plus légers, alors que dans des conditions réductrices, la chaîne latérale demeurera préférentiellement intacte (Tissot et Welte, 1984).

Tout comme pour les stéranes, les transformations diagénétiques affectent la stéréochimie des hopanes. La configuration naturelle  $17\beta(H),21\beta(H),22R$  (notée  $\beta\beta R$ ) va évoluer vers des configurations thermodynamiquement plus stables : la configuration  $17\beta(H),21\alpha(H)$  ( $\beta\alpha$ ) tout d'abord, puis la configuration  $17\alpha(H),21\beta(H)$  ( $\alpha\beta$ ). Parallèlement, on observe une épimérisation progressive du centre asymétrique en position 22 (dans le cas des hopanes > C<sub>30</sub>) avec un rapport 22R/22S qui tend vers 1,5 à l'équilibre thermodynamique. La stéréochimie des hopanes (Fig. 40) permet ainsi d'évaluer le degré de maturité d'un sédiment (Seifert et Moldowan, 1980).

Le fragmentogramme de masse m/z 191 nous permet de visualiser la distribution des hopanes et hopènes. Les distributions des hopanes diffèrent d'une série à l'autre (Figs. 43 - 46) et les conclusions qui en découlent, concernant le caractère oxydant ou réducteur du milieu de dépôt, sont en accord avec les conclusions que l'ont aura pu tirer de l'étude des autres marqueurs caractérisant l'anoxie du milieu de dépôt, tel que le rapport entre le pristane et le phytane. Pour les échantillons des Schistes à Poissons (Fig. 45), ces distributions s'étendent du terme en C<sub>27</sub> au terme en C<sub>35</sub> à l'exception du terme en C<sub>28</sub>, dont la formation est énergétiquement peu favorable puisqu'elle nécessite la rupture de deux liaison C-C (Volkman et al., 1983). Pour les échantillons des Marnes à Foraminifères (Fig. 44) ou des Marnes à Mélettes (Fig. 46), ces distributions s'étendent du terme en C<sub>27</sub> au terme en C<sub>32</sub>. Pour l'ensemble de nos échantillons, la configuration prédominante des hopanes est la configuration naturelle  $17\beta$ (H),21 $\beta$ (H),22R, ce qui indique que les sédiments sont encore peu matures.

Les séries de **sécohopanes**, dont le mode de formation n'a pas été clairement déterminé, ont été identifiées dans de nombreux échantillons géologiques (Trendel et al., 1982 ; Schmitter et al., 1982 ; Wang et al., 1990) et sont généralement considérées comme caractéristiques d'environnements carbonatés et/ou évaporitiques (Conan et al., 1986). Les fragmentogrammes de masse m/z = 191 des échantillons du Salifère Supérieur et des Marnes



à Foraminifères (bas de la série uniquement) comportent des 17,21-secohopanes en  $C_{24}$ ,  $C_{25}$  et  $C_{26}$ . La série des 8,14-secohopanes (fragmentogramme de masse m/z = 123) n'est pas présente dans ces échantillons, mais nous avons pu mettre en évidence la présence de 8,14-secohopanes monoaromatiques (cycle D) dont le mode de formation pourrait être similaire à

celui des autres hopanoïdes aromatiques (voir ci-dessous). La série des 8,14-secohopanes monoaromatiques du cycle D (Hussler et al., 1984b) serait également caractéristique de milieux carbonatés et/ou évaporitique (Fig. 49).

Les **hopanoïdes aromatiques** sont issus de l'aromatisation progressive de hopènes lors de l'enfouissement. Les hop-17(21)-ènes ou les néohop-13(18)-ènes sont des intermédiaires vraisemblables présentant les fonctionnalités nécessaires pour débuter l'aromatisation des hopanoïdes dans le cycle D, ces mécanismes d'aromatisation progressant par la suite vers le cycle A. La série des hopanoïdes mono- à tétra-aromatiques a été identifiée dans des sédiments d'origines variées, et notamment dans des échantillons immatures (Albrecht et al., 1969 ; Spyckerelle, 1975 ; Greiner et al., 1976, 1977). Par conséquent, ces phénomènes d'aromatisation pourraient avoir lieu pendant les stades précoces de la diagenèse et impliqueraient la participation de microorganismes (Spyckerelle et al., 1977), contrairement aux mécanismes impliqués dans l'aromatisation des stéroïdes monoaromatiques du cycle C. Dans nos échantillons, les hopanoïdes aromatiques ont été détectés, le composé tétraaromatique étant nettement majoritaire.

Des hopanoïdes monoaromatiques, aromatisés au niveau du cycle B (Hauke et al., 1992) ont également été identifiés. La formation de ces composés pourrait être favorisée par l'action catalytique de certains minéraux (argiles). Par conséquent, l'identification de ces différentes séries de biomarqueurs (dans les Marnes à Foraminifères, par exemple) pourrait mettre en évidence des mécanismes diagenétiques particuliers qui souligneraient un important pouvoir d'isomérisation et/ou de réarrangement de la matrice minérale (Hauke et al., 1992).

Les **benzohopanes** sont formés via un mécanisme de cyclisation / aromatisation de la chaîne latérale à partir de précurseurs hopaniques présentant les fonctionnalités adéquates sur la chaîne latérale. Généralement, cette cyclisation s'effectue au niveau du carbone 20 (Hussler et al., 1984a), mais, dans certains cas, plus rares, des benzohopanes formés par cyclisation au niveau du carbone 16 ont également été observés (Adam, 1991 ; Schaeffer et al., 1995b). Leur formation se déroulerait lors des stades précoces de la diagenèse puisque ces composés ont été identifiés dans des échantillons immatures (Hussler et al., 1984a ; Schaeffer et al., 1995b). Les benzohopanes cyclisés en position 16, contrairement aux benzohopanes cyclisés en position 20, n'ont été identifiés que dans des sédiments immatures, ce qui dénoterait d'une stabilité moindre. De manière générale, les benzohopanes sont très répandus dans les roches sédimentaires et tout particulièrement dans le cas de sédiments issus de séries évaporitiques et/ou carbonatées (Fig. 49 - Hussler et al., 1984a ; He Wei et Lu Songnian, 1990).
Les benzohopanes ont été détectés à de faibles concentrations dans la plupart de nos échantillons. La distribution des benzohopanes cyclisés en position 20 s'étend de l'homologue en  $C_{32}$  jusqu'à l'homologue en  $C_{35}$  (Fig. 48), la cyclisation en position 20 nécessitant un squelette hopanique comprenant un minimum de 32 atomes de carbone. Parmi les benzohopanes cyclisés en position 16, seul l'homologue en  $C_{31}$  (et, dans une moindre mesure, celui en  $C_{32}$ ) a été identifié (Fig. 47). La cyclisation en position 16 est possible à partir d'une structure hopanique en  $C_{31}$  et une distribution s'étendant de l'homologue en  $C_{31}$  à l'homologue en  $C_{35}$  devrait, en principe, pouvoir être observée. Cependant, les distributions complètes sont rares, ce qui pourrait indiquer que le composé en  $C_{31}$  majoritaire est formé par coupure diagénétique en  $\alpha$  d'une fonctionnalité hydroxyle en C-31, suivie de la cyclisation et de l'aromatisation à partir de précurseurs particuliers, des hopanepolyols adéquatement fonctionnalisés (Schaeffer et al., 1995b).



### II.7. Dérivés organo-soufrés.

La sulfuration des biolipides (incorporation d'hétéroatomes de soufre) fait partie des mécanismes abiotiques affectant la matière organique pendant la diagenèse. Les espèces réduites du soufre (H<sub>2</sub>S, polysulfures) vont interagir avec les lipides de la biomasse, ou leurs intermédiaires, comportant les fonctionnalités adéquates (double liaisons, fonctions carbonyles), soit de manière intramoléculaire (formation de composés organo-soufrés de bas poids moléculaire), soit de manière intermoléculaire (formation de macromolécules réticulées

par des ponts sulfures et polysulfures – Kohnen et al., 1992 ; Adam et al., 1993 ; 2000 ; Schaeffer et al., 1995a). Les espèces réduites du soufre impliquées dans ces mécanismes de sulfuration proviennent de la sulfato-réduction bactérienne. Ainsi, les espèces réduites du soufre sont générées dans la zone anoxique de la colonne d'eau ou du sédiment, puis sont incorporées à la biomasse pendant la sédimentation et la diagenèse, permettant la formation de dérivés organo-soufrés caractérisant un milieu de dépôt anoxique.

De nombreux composés organo-soufrés ont été détectés dans la série des Schistes à Poissons, ce qui est révélateur de la forte anoxie du milieu de dépôt. Parmi ceux-ci, nous pouvons distinguer les:

- Thiophènes à chaînes carbonées linéaires et thiophènes isoprénoïdes.

Ces composés sont issus de l'incorporation de soufre sur des précurseurs à chaînes linéaires et des isoprénoïdes tel que le phytol ou les isoprénoïdes hautement ramifiés en  $C_{25}$  biosynthétisés par les diatomées. Le cycle soufré peut se former sur l'ensemble des fonctionnalités (insaturations, par exemple) de la chaîne hydrocarbonée, mais les isomères principaux possèdent un cycle soufré à l'extrémité de la chaîne carbonée (fragmentogrammes de masse m/z=111 et m/z=125 – fig. 51). Les isomères thiophéniques de l'isoprénoïde hautement ramifié en  $C_{25}$  peuvent être visualisés sur le chromatogramme de masse m/z = 378 (cf. planche II.2.). L'étude des distributions des thiophènes isoprénoïdes en  $C_{20}$  possédant le squelette hydrocarboné du phytane peut être utilisée pour caractériser la salinité du milieu de dépôt (Sinninghe Damsté et al., 1989b, 1990). Les thiophènes formés à partir de précurseurs de type phytanediol ou géranylgéraniol, sont effectivement caractéristiques d'organismes se développant dans des milieux hypersalins. Toutefois, les distributions de thiophènes isoprénoïdes en  $C_{20}$  de nos échantillons ne font pas apparaître ces composés spécifiques.

- Thiolanes à chaînes carbonées linéaires et thiolanes isoprénoïdes.

Ces composés sont formés par l'incorporation de soufre sur des précurseurs à chaînes linéaires et des isoprénoïdes tel que le phytol ou les isoprénoïdes hautement ramifiés biosynthétisés par des diatomées. Les fragmentogrammes de masse m/z = 101 et m/z=115 correspondant aux composés qui possèdent un cycle soufré à l'extrémité de la chaîne sont présentés en fig. 52.

### - Benzothiophènes et benzothiophènes isoprénoïdes.

Cette série de composés résulterait de la cyclisation et de l'aromatisation de thiophènes dont

le cycle soufré se situe au milieu de la chaîne hydrocarbonée (Perakis, 1986). Comme le motif de base benzothiophénique peut se former en diverses positions, de nombreux isomères peuvent être détectés. Le fragmentogramme de masse m/z=161 (cf. fig. 52) représente l'une de ces séries d'isomères, abondante dans les **S**chistes à **P**oissons.



### - Thiochromanes

Les échantillons des Schistes à Poissons présentent également une classe de composés apparentée aux benzothiophènes : les benzothiacyclohexanes. En particulier, le thiochromane

triméthylé a pu être identifié sur la base de la spectrométrie de masse, ce composé présentant le même type de fragmentation que le chromane triméthylé identifié par Sinninghe Damsté et al. (1987), mais décalé de 16 unités de masse. Les thiochromanes mono- et diméthylés n'ont pas été détectés dans nos échantillons et, de ce fait, les distributions de thiochromanes sont comparables aux distributions des chromanes. Rappelons que le chromane triméthylé est un composé majoritaire de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) dans les échantillons des Schistes à Poissons. Les thiochromanes ont probablement la même origine que les chromanes (ou, tout au moins, proviennent de molécules précurseurs similaires). Toutefois, les mécanismes impliqués dans leur formation n'ont pas été clairement établis. Les thiochromanes pourrait provenir du tocophérol (Adam, 1991) et/ou de quinones isoprénoïques (Adam, communication personnelle).

### - Dérivés soufrés de l'isoréniératène (cf. II.4.)

### - Dérivés soufrés de stéroïdes (Behrens et al., 1997)

Les échantillons des Schistes à Poissons contiennent également une série de stéroïdes soufrés dont la structure a été identifiée par R.M.N. à partir d'un homologue en C<sub>29</sub> isolé d'un sédiment riche en soufre. Ce composé résulte de l'incorporation de soufre en position 14 et 22, vraisemblablement à partir d'un précurseur de type  $\Delta^{8,14}$  stérène insaturé en position 22 provenant probablement de l'isomérisation de composés biologiques de type  $\Delta^7$  stéroïdes. Ce type de stéroïdes étant présent dans de nombreuses espèces de phytoplancton (algues vertes, diatomées...), l'identification des 14,22R-Epithiosteranes serait caractéristique de la contribution algaire à la matière organique.

### - Thiophènes et thiolanes hopaniques (Valisolalao et al., 1984 ; Schaeffer et al., 2006).

Des composés de type thiénylhopanes, formés par incorporation de soufre sur la chaîne latérale d'un précurseur de type hopanepolyol, ont été identifiés dans les Schistes à Poissons. Le fragmentogramme de masse m/z = 191 (cf. fig. 48) permet d'étudier la distribution des thienylhopanes. La présence d'un fragment à m/z 97 indique que le cycle thiophénique est situé à l'extrémité de la chaîne latérale. Seul l'homologue en  $C_{35}$  a pu être détecté et la configuration  $\alpha\beta$  est majoritaire. Plusieurs (stéréo)isomères du thiolane hopanique en  $C_{35}$  possédant un cycle soufré en position terminale de la chaîne latérale ont également été observés.



### II.8. Pérylène et autres composés polyaromatiques compacts.

Le pérylène, facilement identifiable dans la fraction des hydrocarbures aromatiques par sa couleur jaune fluorescente en solution, est le composé dominant de la fraction des hydrocarbures aromatiques pour une majorité des échantillons des **M**arnes à **M**élettes. Par contre, on ne le retrouve pas dans les autres séries. Ce composé est extrêmement répandu dans des échantillons géologiques d'origine aussi bien marine que continentale. Son origine biologique reste aujourd'hui incertaine, même si certains précurseurs (rodoaphine, xanthoaphine...) ont été proposés (Orb et Grady, 1967 ; Aizenshtat, 1973 ; Wakeham et al., 1979). La présence massive de pérylène nécessiterait, dans ce cas, des conditions anoxiques. Cette observation semble toutefois en contradiction avec les conclusions que l'on a avancées préalablement lors de l'étude des biomarqueurs de ces échantillons, qui tendent à indiquer un milieu de dépôt plutôt oxydant.

La fraction des hydrocarbures aromatiques des échantillons des Marnes à Mélettes et des Marnes à Foraminifères comporte également toute une série d'autres composés polyaromatiques (dérivés pyréniques, benzopyréniques, anthracéniques, ...) dont l'origine n'a pu être élucidée.

### II.9. Terpènes de végétaux supérieurs.

Les **triterpènes pentacyliques** oxygénés en position 3 sont très largement répandus dans les végétaux supérieurs (angiospermes, ou plantes à fleurs) et leurs dérivés diagénétiques sont décrits dans de nombreuses sources géologiques. La plupart sont des dérivés des séries de l'ursane et de l'oléanae et, dans une moindre mesure, du lupane, de l'amyrine, du fernane. Ils sont utilisés en tant qu'indicateurs de l'influence continentale. Ces composés apparaissent à partir du Crétacé inférieur (ten Haven et Rullkötter, 1988 ; Moldowan et al., 1994)

Cette classe de composés extrêmement diversifiée, présente toutefois des caractéristiques structurales communes (Fig. 53), telles que la présence d'une fonction oxygénée en position 3 (alcool ou cétone), qui ont permis d'envisager des voies de dégradation qui affecteraient l'ensemble de ces composés lors de la sédimentation et de la diagenèse. Quatre principales voies de transformation des triterpènes de végétaux supérieurs oxygénés en C-3 coexistent (Fig. 54) :

1. Ouverture du cycle A conduisant à la formation d'acides 3,4-seco-triterpéniques.

2. Perte du cycle A permettant la formation de composés saturés par réduction ou d'hydrocarbures tétracyclique mono- à tetra-aromatiques par aromatisation progressive des cycles B à D (Trendel et al., 1989). Les dérivés tétracycliques de triterpènes sont généralement répandus dans les échantillons géologiques. Ces mécanismes d'aromatisation ont par ailleurs été bien étudiés. Il a été prouvé par différentes expériences d'incubation (Trendel, 1982 ; Lohmann, 1988 ; Wolff et al., 1989) que ces réactions d'aromatisation sont le résultat d'une activité biotique lors des stades précoces de la diagenèse (Wolff et al., 1989).

3. Aromatisation directe du cycle A puis progression de l'aromatisation du cycle A vers le cycle E conduisant à la formation d'hydrocarbures pentacycliques mono- à penta-

II.9 : Terpènes de végétaux supérieurs.

A. Triterpènes de végétaux supérieurs: Formation

Fig. 53: Quelques exemples de triterpènes oxygénés en position 3 chez les angiospermes



aromatiques. Comparativement aux dérivés tétracycliques, les dérivés pentacycliques sont peu répandus dans les échantillons géologiques. La prédominance des composés pentacycliques a été rapportée dans le cas de charbons (Chaffee et Fookes., 1988 ; Hazai et al., 1989 ; Curiale et Lin., 1991 ; Li et al, 1991) et de tourbes (Ries-Kautt, 1986). La particularité des conditions de dépôt et la faune microbienne spécifique qui y est associée pourraient être responsables de la prédominance des composés pentacycliques dans certains types de milieux comme les tourbières. Toutefois, les conditions du dépôt de la matière organique qui favoriseraient la formation des dérivés tétracycliques vis-à-vis des dérivés pentacycliques restent à ce jour peu connus.

4. Réduction directe des fonctionnalités conduisant à la formation de composés pentacycliques (poly)insaturés puis saturés.

Nous avons pu identifier dans les échantillons riches en matière organique des Marnes à Mélettes un nouveau biomarqueur, le 4,4'-Dimethyldinaphto[a,d]cycloheptane (Le Métayer et al., 2005) qui pourrait provenir de l'aromatisation complète d'un précurseur biologique de la famille du serratane, tel que le serratènediol (Fig. 56). Les mécanismes d'aromatisation proposés sont d'autant plus pertinents qu'ils sont en adéquation avec les mécanismes généraux d'aromatisation des triterpènes pentacycliques évoqués ci-dessus. Notez que le cycle A et le cycle E sont préservés lors de l'aromatisation du serratènediol. L'étude des autres dérivés de triterpènes de végétaux supérieurs nous informe que la voie 3 (aromatisation directe) est quasi-systématiquement privilégiée dans cet échantillon spécifique (cf. partie V). Les autres dérivés aromatiques probables du serratènediol, formés par perte du cycle A et/ou du cycle E, n'ont, en revanche, pas pu être identifiés dans nos échantillons. Les composés biologiques de la classe du serratane sont peu répandus dans le règne végétal et ils n'ont pu être identifiés que dans un nombre de taxons très restreint. De ce fait, le 4,4'dimethyldinaphto[a,d] cycloheptane est un biomarqueur potentiellement spécifique d'une source biologique encore indéterminée. La confrontation de ces résultats avec les données palynologiques de la série pourrait permettre par la suite de spécifier plus précisément l'espèce végétale associée à ce nouveau marqueur biologique. (Pour plus de précisions, voir en annexe).

Les **diterpènes tricycliques et tétracycliques** sont essentiellement biosynthétisés par les gymnospermes (Otto et Wilde, 2001; Otto et Simoneit, 2001). Leurs dérivés diagénétiques ont été identifiés dans de nombreuses sources géologiques et sont également utilisés pour caractériser l'influence continentale. De manière générale, les diterpènes sont II.9 : Terpènes de végétaux supérieurs.

B. Diterpènes de végétaux supérieurs: Formation

Fig.55: Dégradation des diterpènes de végétaux supérieurs (série de l'abietane) (D'après Otto et Simoneit, 2001)



également affectés par des mécanismes d'aromatisation (Simoneit, 1986 ; Otto et Simoneit, 2001 ; Stephanova et al., 2002) lors des stades précoces de la diagenèse et l'aromatisation progresse du cycle C vers le cycle A. Cependant la grande diversité des composés précurseurs qui sont fonctionnalisés en différentes positions ne permet pas de distinguer des mécanismes de dégradation communs à l'ensemble des diterpènes tricycliques et tétracycliques. La figure 55 présente de manière simplifiée des mécanismes diagénétiques dans le cas des composés de la classe de l'abiétane (acide abiétique, sugiol, ferruginol, totarol...).



Nous avons pu identifier après isolement de trois homologues et études structurales par R.M.N. dans des échantillons riches en matière organique des Marnes à Mélettes une nouvelle série de biomarqueurs (Le Métayer et al., en préparation) formés par la dimérisation de diterpénoïdes tricycliques identifiés dans certains conifères (Fig. 57). Les sous-unités monomériques identifiées sont le totarol et le sempervirol, mais dans la mesure où cette nouvelle série de bis-diterpénoïdes est présente sous la forme de nombreux isomères non identifiés, il est envisageable que d'autres diterpénoïdes fassent également partie des sousunités de base. Dans la nature, seuls quelques bis-diterpénoïdes, telle que la podototarine, formés par oxydation directe du totarol, ont pu être identifiés, et ce spécifiquement parmi des espèces de Podocarpaceae (Bennett et Cambie, 1967; Cambie et al., 1963; Bendall et Cambie, 1995). La podototarine pourrait être un excellent précurseur biologique pour l'un de ces nouveaux composés géologiques (Fig. 58). Malheureusement, tous les bis-diterpénoïdes que nous avons identifié ne peuvent être rattachés à la podototarine. En l'état actuel, l'origine de ces biomarqueurs reste en partie énigmatique. Ils pourraient provenir de différents bisditerpénoïdes qui n'auraient pas encore été identifiés par les phytochimistes. D'autre part, la dimérisation, pendant la sédimentation, par oxydation directe des différents monomères présents dans le milieu de dépôt peut également être envisagée (Fig. 59) et permettrait d'expliquer le grand nombre d'isomères et stéréoisomères observés. La formation de ces bisditerpénoïdes dans le milieu de dépôt correspondrait à une nouvelle voie de transformation affectant les diterpénoïdes de gymnospermes pendant la sédimentation et la diagenèse. Ces diagénétiques de dimérisation nécessitent toutefois d'envisager des mécanismes concentrations relativement importantes de sous-unités (i.e. le totarol et le sempervirol) au moment du dépôt. Compte tenu de la relative rareté de ces diterpénoïdes phénoliques dans la plupart des conifères, il faudrait pouvoir justifier de la présence de bois d'espèces spécifiques de conifères riches en ce type d'unités monomériques. Tel est le cas, en particulier, de certaines espèces de Podocarpacaea, dont la teneur en totarol ramenée à la masse de bois sec peut atteindre des valeurs de l'ordre de 8% (Bendall et Cambie, 1995). Pour toutes ces raisons, l'étude paléoxylologique (étude des bois fossiles) de l'affleurement de Burnhaupt-le-Haut pourrait nous apporter de précieuses informations.

Les fractions des cétones, des alcools, des alcanes / alcènes, des hydrocarbures aromatiques des échantillons des Marnes à Mélettes présentent les différentes formes des dérivés diagénétiques de ces triterpènes et diterpènes de végétaux supérieurs, caractéristiques d'un apport terrigène. Les composés tétracycliques polyaromatiques, formés par des phénomènes d'aromatisation progressive du cycle B vers le cycle D après la perte du cycle A, sont généralement prédominants par rapport aux composés pentacycliques. Ces triterpènes de végétaux supérieurs sont également présents dans les échantillons des autres séries (Fig. 60), traduisant certaines influences continentales, mais ils y sont toutefois nettement moins abondants que dans les échantillons des Marnes à Mélettes (Fig. 61).



**A N N E X E : Publications.** 

### [Signalement bibliographique ajouté par : SICD Strasbourg - Département de la Documentation électronique Service des thèses électroniques]

# 4,4'-Dimethyldinaphtho[a,d]cycloheptane, a Naturally Occurring Polyaromatic Derivative Related to Triterpenoids of the Serratane Series

Pierre Le Métayer, Philippe Schaeffer, Philippe Duringer, Stéphane Roussé, and Pierre Albrecht

Organic letters, 2005, Vol. 7, Pages 3041 - 3044

### Pages 87-90 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

http://dx.doi.org/10.1021/ol0509944

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services : <u>http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/</u>







# naturally-occurring polyaromatic derivative related 4,4'-dimethyldinaphtho[a,d]cycloheptane, a to triterpenoids of the serratane series

Pierre Le Métayer,<sup>¶</sup> Philippe Schaeffer,<sup>¶\*</sup> Philippe Duringer,<sup>‡</sup> Stéphane Roussé,<sup>‡</sup> and Pierre Albrecht<sup>¶</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de géochimie bioorganique, UMR 7509 du CNRS, E cole E uropéenne Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, F rance

<sup>\*</sup>Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517 du CNRS, EOST, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg, France.













# A novel pathway leading to the formation of unreported C<sub>40</sub> *bis*-diterpenoids of Podocarpaceae origin in sediments

PIERRE LE MÉTAYER,<sup>1</sup> PHILIPPE SCHAEFFER,<sup>1\*</sup> PIERRE ADAM,<sup>1</sup> PIERRE ALBRECHT,<sup>1</sup> STÉPHANE ROUSSÉ,<sup>2</sup> and PHILIPPE DURINGER<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Laboratoire de Géochimie Bioorganique, UMR 7177 du CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France.
 <sup>2</sup> Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517 du CNRS, E.O.S.T., Université Louis Pasteur, 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg, France.

\* Author to whom correspondance should be addressed (pschaeffer@chimie.u-strasbg.fr)

Abstract — In the course of a detailed palaeoenvironmental study based on biomarker distributions in sediments from the Rupelian (Lower Oligocene) of the Rhine rift valley, an outcrop sample rich in higher plant fossil remains was collected in a quarry near the city of Burnhaupt-le-Haut (South of Alsace, France). In agreement with the macrofossil assemblage, most of the biomarkers were related to terrigenous inputs, as evidenced by the presence of di- and triterpenoid derivatives from vascular plants. However, the aromatic hydrocarbon fraction was shown to contain additional series of unknown high molecular weight compounds. Based on GC-MS analysis, these unknown compounds were shown to consist mainly of two series of compounds (at least five isomers per series) characterized by a molecular mass of 570 Da (first eluted series) and 552 Da (second eluted series). However, in the absence of additional MS information, isolation of the predominant compound from the first series and of two isomers from the second series was undertaken in order to determine their structures by NMR studies. Thus, we could determine that both series of compounds consist of *bis*-diterpenoids made of phenolic sub-units related to totarol and sempervirol, most likely originating from Podocarpaceae. The formation of both series of compounds likely comprises a first step involving an oxidative coupling between the two phenolic sub-units following a free radical mechanism and leading to the formation of an ether bond (first series of compounds) or a carbon-carbon bond (second series of compounds). In the case of the compounds from the second series ( $M_w$  of 552 Da), a second, acido-catalysed cyclisation step likely results in the formation of a central dibenzofuranyl moiety. It however remains unclear whether these condensation/cyclization mechanisms are biologically-mediated, or result from diagenetic reactions. These novel sedimentary bis-diterpenoids likely represent specific chemotaxonomic biomarkers indicators of the contribution of Podocarpaceae to fossil organic matter.

### 1. INTRODUCTION

Biomarkers related to higher plant terpenoids have been shown to be useful geochemical tools and are used for numerous purposes like, for example, assessing allochthonous *vs.* autochthonous inputs in geological settings (Wakeham et al., 1980; Meyers and Ishiwatari, 1993; Boot et al., 2006; van Dongen et al., 2006; Haberer et al., 2006), distinguishing angiosperm *vs.* gymnosperm inputs (Simoneit, 2005), tracing back the first appearance of angiosperms in the geological record (Moldowan et al., 1994), or evaluating climatic or hydrologic changes through time (Schefuß et al., 2003; Pancost and Boot, 2004; Hautevelle et al., 2006). Mono- to tetra- (or penta-) aromatic higher plant triterpenoids related to the oleanane (**I**) -numbers refer to the structures represented in the appendix-, ursane (**II**) or lupane (**III**) series formed by bacterially- or thermallymediated reactions during diagenesis and catagenesis, are among the most frequent higher plant biomarkers in geological sediments dated younger than Early Cretaceous (Laflamme and Hites, 1979; Lohmann, 1988; Lohmann et al., 1990; Poinsot et al., 1995; Wolff et al., 1989) and their presence gives evidence for the contribution of angiosperms. In addition to angiosperm indicators, bi- and tricyclic aromatic diterpenoids, such as, for instance, cadalene **IV**, retene **V**, simonellite **VI** or dehydroabietane **VII** are also frequently observed in the sedimentary record, their presence being generally attributed to the contribution of various types of gymnosperms (Otto and Simoneit, 2001; Otto et al., 1997; 2002; Stefanova et al., 2002; Stefanova, 2004). We report here on the identification of novel series of  $C_{40}$  aromatic *bis*-diterpenoids occurring in Rupelian (Lower Oligocene) outcrop samples, these identifications being based on the structural elucidation by NMR spectroscopy of three homologues (**VIII-Xa**). Their structures, not reported yet in the biological and geological record, arise from a condensation reaction of the rather rare totarol (**XI**) and/or sempervirol (**XII**) diterpenoid sub-units, and suggest that they originate from specific conifer precursors most likely related to Podocarpaceae or, less likely, from Cupressaceae. In addition, we describe the distribution of various hydrocarbon biomarkers likely originating from higher plants in these sediments, comprising notably new unknown alkanes with a molecular weight of 542 Da.

### 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Sample

A sediment sample (2.9% TOC) from the Meletta Marl Formation (Rupelian, Lower Oligocene) was collected in a quarry located near the city of Burnhaupt-le-Haut (south of Alsace, France; Fig. 1a). The outcrop (ca. 12 m height) consists of grey clay layers with lenticular sandstones and sand beds (Roussé, 2006; Fig. 1b).

Three successive dark marly/sandy layers of ca. 5 cm thickness near the top of the quarry (Fig. 1b) were shown to contain numerous plant fossils, the intermediate layer having been selected for biomarker analysis and isolation of compounds **VIII-Xa** (see below).

## 2.2. Extraction and fractionation of the organic extract

The sediment sample (*ca.* 3300 g) was crushed and extensively extracted under stirring at 40°C using successively acetone (1000 mL, ×2) and a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (1:1 v/v; 1000 mL, ×2). The organic extracts were combined and the solvent removed under reduced pressure, yielding *ca.* 720 mg of solvent extract. An aliquot (*ca.* 20 mg) of the latter was fractionated by thin layer chromatography (TLC; Merck 60 F<sub>254</sub>; 0.25 mm SiO<sub>2</sub> thickness) with hexane as developer in order to recover the alkane and alkene fraction (1 < R<sub>f</sub> <0.9) and the aromatic hydrocarbons(0.1 < R<sub>f</sub> < 0.9) that were further examined by GC and GC-MS.



**Figure 1 :** (a) Map showing the location of the outcrop from Burnhaupt-le-Haut (South of Alsace, France) belonging to the Meletta bed formation (Lower Oligocene).; (b) Stratigraphic and photographic representation of the three layers rich in plant debris ("lignite-type") from which sediment samples were collected.

### 2.3. Isolation of compounds VIII-Xa

The remaining part of the solvent extract (ca. 700 mg; see above) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and adsorbed onto silica gel. Fractionation of the extract by liquid chromatography (silica gel) eluting with a gradient of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in hexane (from 0% to 20% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) yielded the alkane and alkene hydrocarbons and 15 aromatic hydrocarbon sub-fractions. One of the less polar fraction (fraction F4: ca. 4 mg) was shown by GC to contain compounds VIII and IX as main products. A last clean-up step was performed using HPLC (Dupont, Zorbax ODS 5mm; 250 x 9.4 mm; CH<sub>3</sub>OH –acetone 7:3; 5 mL min<sup>-1</sup>), yielding ca. 0.5 mg of each compound **VIII** and **IX** with a purity > 95% (GC). Another, more polar fraction (fraction F10: ca. 7mg), eluted with hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2 v/v) was shown by GC to contain compound Xa which could be purified using HPLC (Dupont, Zorbax ODS 5mm; 250 x 9.4 mm; CH<sub>3</sub>OH – Acetone 85:15; 5 mL min<sup>-1</sup>), leading to the isolation of ca. 1.0 mg of **Xa** with a purity > 95% (GC).

# **2.4.** Catalytic hydrogenation of the alkane and alkene fraction

*Ca.* 5 mg of the alkane + alkene fraction recovered by TLC (see above) in 5 mL of a mixture of ethylacetate/acetic acid (1:1, v/v) were refluxed under  $H_2$  in the presence of PtO<sub>2</sub> as catalyst. After 2 h, the mixture was cooled to room temperature and filtered over a short column filled with celite in order to remove the catalyst. The solvent was removed under reduced pressure and the hydrogenated fraction analysed by GC and GC-MS.

# 2.5. Acetylation of the aromatic hydrocarbon fraction

An aliquot of the aromatic hydrocarbon fraction isolated by TLC (see above) was dissolved in a mixture of pyridine/acetic anhydride (ca. 1 mL; 1:1 v/v) and maintained at room temperature overnight. The solvent was then removed under reduced pressure, the organic mixture filtered over a pipette filled with silica gel using  $CH_2Cl_2$  as eluant, and further investigated by GC and GC-MS.

### 2.6. Clay-catalysed isomerization of totarol XI

Montmorillonite K10 activated overnight at  $120^{\circ}$ C was added to totarol (50 mg) dissolved in cyclohexane (ca. 10 mL) under inert atmosphere (N<sub>2</sub>) and maintained under reflux and stirring for 3 hours. Following cooling down to room temperature, the crude mixture was filtered over a short column filled with silica gel using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent and analysed by GC-MS.

### 2.7. Analytical measurements

*GC analyses* were carried out on a Hewlett Packard 6890 gas chromatograph equipped with an on-column injector, a FID detector and a HP-5 fused silica capillary column (30 m x 0.32 mm; 0.25  $\mu$ m film thickness). H<sub>2</sub> was used as carrier gas (constant flow mode, 2.5 mL min<sup>-1</sup>), and the oven was programmed as follows: 70°C–200°C (10°C min<sup>-1</sup>), 200°C–300°C (4°C min<sup>-1</sup>), isothermal at 300°C.

*GC–MS analyses* were carried out on a Varian 3400 gas chromatograph coupled to a Finnigan MAT TSQ 700 mass spectrometer operating in the electron impact mode (70 eV). Chromatographic separations were performed on a HP5-MS column (30 m x 0.25 mm, 0.1  $\mu$ m film thickness) using helium (32 cm s<sup>-1</sup> at 40°C) as carrier gas and a temperature program of 70°C–100°C (10°C min<sup>-1</sup>), 100°C–300°C (4°C min<sup>-1</sup>), followed by isothermal at 300°C.

The same conditions were used for the analysis in the chemical ionisation (CI) mode, with methane as CI gas.

*High resolution–MS analyses* of compounds **IX** and **Xa** were carried out on a Bruker Daltonics microTOF mass spectrometer in the infusion mode using an APCI (compound **IX**) or an APPI (compound **Xa**) source operated in positive ion mode. MS settings were as follows: drying gas temperature 150°C, APCI heater 300°C or 380°C,

corona discharge current 1074 nA (APCI). For APCI analyses, calibration was performed using an Agilent "TuneMix" mixture diluted by a factor of 60. The flow rate for the infusion analyses was set between 400 and 500  $\mu$ l min<sup>-1</sup> using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as solvent. In the case of the APPI source, 1% of toluene or acetone was added to the solvent. *NMR analyses* were performed on a Bruker ARX-500 spectrometer equipped with a microprobe system and operating at observation frequencies of 500.1 MHz (<sup>1</sup>H) and 125.8 MHz (<sup>13</sup>C), respectively. The chemical shifts are reported in ppm relative to tetramethylsilane with the solvent used as internal standard (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta^{1}$ H 5.32 ppm;  $\delta^{13}$ C 53.5 ppm). 1D NMR analyses comprised conventional <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) spectra,

and 2D analyses comprised <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (COrrelated SpectroscopY), <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY), <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Connectivity) experiments.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In the course of a palaeoenvironmental reconstruction study of Lower Oligocene sediments from the Rhine valley (France), the biomarkers from a series of outcrop and core sediment samples from the Meletta Marl Formation (Rupelian, Lower Oligocene; ca. -30 Myrs) were investigated (Le Métayer, 2007). These detritic sediments, deposited in a fluvial/estuarian system prograding in the open sea (Roussé, 2006), consist mainly of organic-lean silty marls and sandstones (TOC  $\leq$ 0.5%). However, an outcrop located near the city of Burnhaupt-le-Haut (South of Alsace, France; Fig. 1a) was shown to present three dark-colored layers (Fig. 1b), likely deposited during flooding events (Roussé, 2006; Le Métayer, 2007), and which contain abundant fossils of plant debris (TOC of ca. 3%). In the present article, we report the detailed investigation of the saturated and aromatic hydrocarbon biomarkers from the middle layer collected in this outcrop, which notably led us to identify several novel series of  $C_{40}$ aromatic bis-diterpenoids.

### 3.1. Alkane and alkene fraction

The gas chromatogram of the alkanes and alkenes from the sediment sample collected in the outcrop from Burnhaupt-le-Haut is represented in Fig. 2. Unexpectidly, unlike immature sediments containing organic matter dominated by terrigenous inputs and which are usually dominated by long-chain *n*-alkanes with a strong odd-over-even carbon number predominance (e.g., Rieley et al., 1991; Meyers and Ishiwatari, 1993; Pancost and Boot, 2004), this fraction is characterized by the complete absence of straight-chain hydrocarbons. In this sample, the alkane and alkene distribution consists mainly of polycyclic terpenoids comprising tri- and tetracyclic diterpenoids, tetra- and pentacyclic triterpenoid derivatives and an unknown series of high molecular weight compounds eluted

at the end of the gas chromatogram. Among diterpenoids, fichtelite XIII, norpimarane XIV and phyllocladane/kaurane **XV** were detected, indicating the contribution of conifers to the organic matter (Otto and Simoneit, 2001; Otto et al., 1997). Tetracyclic alkanes and alkenes are also present as ring-A degraded triterpenoids formed by bacterial degradation of triterpene precursors during early diagenesis (Trendel et al., 1989). Among the latter, des-A lupane XVI identified by Corbet et al. (1980), predominates the distribution, and co-occurs with several unknown compounds, the mass spectra of some of them suggesting that they are likely related to ring-A degraded monoene and diene derivatives of the  $\alpha$ - and  $\beta$ - amyrin series (**XVII** and XVIII; cf. Trendel et al., 1989). Pentacyclic hydrocarbons are also present as C29 and C30 alkenes and, on the basis of their mass spectra, comprise notably olean/ursan-12-enes, olean-18-enes and olean/ursan-13(18)-enes and their 24-nor derivatives (e.g., XIX-XX; Peakman et al., 1991).



**Figure 2 :** Gas chromatogram (RIC) of the alkane and alkene fraction from the sample collected in the outcrop of Burnhaupt-le-Haut (France) belonging to the Meletta bed formation (Lower Oligocene).

However, the mass spectrum of the predominant compound of this fraction shows a molecular ion at m/z 396 Da (Fig. 3a) corresponding to the formula  $C_{29}H_{48}$  and, to our knowledge, this compound has not yet been reported in the literature. The general fragmentation pattern is characterized by a  $[M-15]^+$  base peak and fragments at m/z 191, 217 and 243, showing some similarities with the fragmentation pattern reported in the case of the norlanostene derivatives identified in the stem of a fossil plant belonging to Lauraceae (Murae et al., 1990). In addition to these higher plant biomarkers, a cluster of compounds, relatively poorly resolved in GC, is eluted isothermally at 300°C. All these compounds display very similar mass spectra characterized by a very intense m/z 191 fragment, and, when present, a very small ion (<2% intensity) at m/z 542 Da that could correspond to the molecular ion, suggesting either a molecular formula of  $C_{40}H_{62}$  or  $C_{39}H_{74}$  (Fig. 3b). The

possibility that the small ion at m/z 542 may indeed correspond to the molecular ion was further confirmed using GC-MS in the chemical ionization mode with methane as ionization gas, resulting in the obtention of mass spectra with a  $(M-H)^+$  ion at m/z 541 as a base peak. In order to obtain further structural information, and notably to determine if these unknown compounds bear double bonds or occur as fully saturated hydrocarbon derivatives, catalytic hydrogenation under relatively drastic conditions was carried out (H<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>; AcOH/AcOEt 1:1), but no changes in the mass spectra of the "hydrogenated" compounds were observed, suggesting either that no double bonds are present, or, if present, that the double bonds must be located at highly sterically hindered positions.



Figure 3 : Mass spectrum (EI, 70eV) of (a) the predominant unknown hydrocarbon ; (b) one of the late eluted unknown compounds from the alkane + alkene fraction of the sample investigated.

Consequently, given the poor fragmentation pattern in mass spectrometry and since no additional information concerning these novel series of compounds could be obtained, no hypotheses can be proposed regarding both the structure and possible origin(s) of these unknown compounds. However, it is plausible that they are related to the  $C_{40}$  predominant aromatic hydrocarbons reported in the present article (see below).

### 3.2. Aromatic hydrocarbon fraction

The gas chromatogram of the aromatic hydrocarbons from the outcrop sediment sample investigated is represented in Fig. 4. Like for the saturated hydrocarbons (see above), the vast majority of the compounds present in this fraction correspond to triterpenoids of higher plants aromatized to various extent that occur as mono- to tetraaromatic derivatives (Spyckerelle et

al., 1977). The predominant compound is unknown and has a mass spectrum characterized by a molecular ion at m/z 310 Da (C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>) with a base peak at m/z 145 (Fig. 5a), showing close similarity to that of ring A monoaromatic lupane **XXI** (Wolff et al., 1989). It is also noteworthy that one of the predominant compound, the mass spectrum of which being shown in Fig. 5b, is the rather rare 4,4'-

dimethyldinaphtho[a,d]cycloheptane **XXII** that was recently identified after isolation from the sediment sample from Burnhaupt-le-Haut outcrop (Le Métayer et al., 2005).



**Figure 4 :** Gas chromatogram (RIC) of the aromatic hydrocarbon fraction from the sample collected in the outcrop of Burnhaupt-le-Haut (France) in the Meletta bed formation (Lower Oligocene). \* : Mass spectra shown in Figs. 5a-g.

This symmetrical compound possesses notably an unusual central seven-membered ring C and was likely formed by aromatization of a functionalized precursor molecule related to serratenediol XXIII bearing an oxygenated functionality at both rings A and E (Le Métayer et al., 2005 and references therein). Another striking feature of the aromatic fraction from this sample is the presence, at the end of the gas chromatogram, of a number of compounds eluted much later than the pentacyclic aromatic triterpenoids. Among these, a first series of nine isomeric compounds (compounds represented by empty and filled circles in Fig. 6) have mass spectra with a molecular ion at m/z 570 Da as a base peak (Figs. 5c, d) and shows little fragmentation pattern (presence of a  $[M-15]^+$  fragment together with small fragments at m/z459, 473 and 485). For the three first eluting compounds (empty circles in Fig. 6), the presence of an additional fragment at m/z 191 can be noticed (Fig. 5c). A second series of five compounds (filled squares in Fig. 6), including two predominant ones eluted after the first series, exhibit mass spectra with a molecular ion and fragments shifted downwards by 18 mass units as represented in Figs. 5e,f. Finally, the third, last eluted, minor series of two compounds have mass spectra with a molecular ion at m/z 534 Da (Fig. 5g), again shifted downward by 18 mass units as compared to the previous, second-eluted series.

Since no structural hypothesis could be proposed on such tenuous information, we carried out isolation of the two predominant members from the series having a molecular ion at m/z 552 Da (compounds **VIII** and **IX**) and of one member of the series with a molecular ion at m/z 570 Da (compound **Xa**) for NMR structural elucidation, *ca.* 0.5 - 1 mg of each compound being obtained with a purity > 95% (estimated using GC).



**Figure 5 :** Mass spectrum (EI, 70eV) of : (a) the predominant, unknown aromatic hydrocarbon ; (b) 4,4'-dimethyl dinaphtho[a,d]cycloheptane identified by Le Métayer et al. (2005) ; (c) unknown *bis*-diterpenoid related to compound **Xa** (belonging to the series represented by empty circles in Fig. 6); (d) isolated compound **Xa**.



Figure 5 (continued): Mass spectrum (EI, 70eV) of (e) isolated compound VIII; (f) isolated compound IX; (g) unknown compound tentatively proposed to correspond to a triaromatic *bis*-diterpenoid related to VIII or IX; (h) acetylated derivative (Xb) of compound Xa.

isolation of the two predominant members from the series having a molecular ion at m/z 552 (compounds **VIII** and **IX**)

High resolution mass spectrometry analysis of the isolated compounds **VIII** and **Xa** gave the molecular formula  $C_{40}H_{57}O$ and  $C_{40}H_{59}O_2$ , respectively for protonated molecules  $[M+H]^+$ , indicating that these compounds contain oxygen atom(s), and that compounds from the first eluted series with a molecular ion at m/z 570 Da differ from those of the second series by the presence of two additional hydrogen atoms and one oxygen atom. Further structural information for compounds **VIII**, **IX** and **Xa** were finally obtained by means of NMR spectroscopic studies, comprising 1D homonuclear (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C DEPT), 2D homonuclear (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H: COSY and NOESY) and 2D heteronuclear (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C: HSQC and HMBC) correlation experiments that allowed the structures of compounds **VIII**, **IX** and **Xa** to be unambiguously determined.



**Figure 6** : Summed mass chromatograms m/z 534+552+570 showing the distribution of the novel series of aromatic *bis*-diterpenoids occurring in the sample from Burnhaupt-le-Haut (France) belonging to the Meletta bed formation (Lower Oligocene). \* : Mass spectra shown in Figs. 5d-g.

### 3.3. NMR identification of VIII

The interpretation of the NMR spectra of compound **VIII** was simplified by the obvious symmetry of the molecule, as evidenced by the presence of only 13 distinct non quaternary carbon atoms on the DEPT spectrum, as well as by the relatively simple 1D <sup>1</sup>H-NMR spectrum which shows the presence of only 28 protons (as determined by integration) for a structure with the formula  $C_{40}H_{56}O$  as determined by high resolution mass spectrometry (see above).

The <sup>1</sup>H NMR spectrum reveals that one of the two moieties which can be exchanged by the symmetry elements presents two methyl doublets and three methyl singlets, one aromatic proton and three deshielded protons at 2.91, 3.09 and 3.44 ppm (cf. Table 1 in the Appendix for the values of the carbon and protons chemical shifts) which likely correspond to protons located at benzylic positions. The basic skeleton could be established from the long range ( ${}^{2,3}J_{CH}$  7 Hz) <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlation network mainly starting from the methyl groups (Fig. 7a). Two geminal methyl groups (C-18 and C-19) display connections to each other as well as to three other common carbon atoms, respectively a methylene (C-3), a methine (C-5) and a

quaternary (C-4) carbon atom. The third singlet methyl group (C-20) has also remote  ${}^{2,3}J$  connections to the same methine group (C-5), as well as to a methylene group (C-1), and to two quaternary, respectively non aromatic (C-10) and aromatic (C-9) carbon atoms. The latter, as well as two other quaternary aromatic carbon atoms (C-8 and C-14) are also "seen" by a benzylic methylenic proton (H-7eq) at 3.09 ppm. The carbon sequence (Fig. 7a) deduced from the HMBC experiment shows therefore that the A/B ring system is typically that of a terpenoid and that ring B is connected to an aromatic ring C. The position of the substituents on the aromatic ring C could be established based on both HMBC and on the <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY experiments providing the spatial connectivities (Fig. 7b). Thus, the fact that the methine proton H-15 (3.44 ppm) has, like H-7eq, two remote  $^{2,3}J$ connections with C-8 and C-14 indicates that C-15 is located at the benzylic position directly adjacent to C-7, a point further confirmed by the detection of Nuclear Overhauser Effects (NOEs) between H-15 and H-7eq (Fig. 7b).



**Figure 7 :** (a) Carbon sequence (bold) established from inverse long-range <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC) correlation experiment for compound **VIII**. (b) Spatial representation of **VIII** showing the most relevant NoEs observed.

In addition, the NOESY, as well as the COSY experiments, clearly show that H-15, which has correlations with the two methyl doublets (CH<sub>3</sub>-16 and CH<sub>3</sub>-17), is located at the central position of an isopropyl group. The aromatic proton (H-11) shows four long range  ${}^{1}\text{H}{}^{-13}\text{C}$  correlations comprising one with the quaternary carbon atom C-10 and another with an aromatic carbon C-9 (both "seen" by CH<sub>3</sub>-20), thus indicating that C-11 is directly adjacent to C-9. This point was also confirmed by the detection of NOEs between H-11 and H-1eq and CH<sub>3</sub>-20, respectively. It results that the structure of compound **VIII** corresponds to that of a *bis*-diterpenoid with two identical diterpenic moieties (with superimposed  ${}^{1}\text{H}$  and  ${}^{13}\text{C}$  NMR signals) related to totarol **XI** 

connected via a C-C bond between C-12/C-12' and an ether bridge between C-13/C-13'. The precise location of the C-C bond and of the ether bridge could be unambiguously established based on the detection of long range correlations between H-11 and C-12/C-12' (superimposed signals). Since  ${}^{2}J_{CH}$  correlations cannot be detected in aromatic rings using our experimental conditions, this correlation necessarily corresponds to that of a  ${}^{3}J_{CH}$  correlation between H-11 and C-12', thus demonstrating that the C-C bond is located between C-12 and C12'. Consequently, the ether bridge must located between C-13 and C13'. All the carbon and proton chemical shifts could be assigned except that of the carbon chemical shift of C-2/C-2' (Table 1), and are in good agreement with the  ${}^{1}$ H and  ${}^{13}$ C data published for totarol XI (although the latter were determined using deuteriated pyridine as solvent; Ying and Kubo, 1991).

### 3.4. NMR identification of IX

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **IX** presents many analogies with that of compound VIII, with notably a partial <sup>1</sup>H-NMR signal pattern similar to that observed for the diterpenic moiety of compound **VIII**. In addition, the <sup>1</sup>H-NMR spectrum presents a second, almost identical, but slightly shifted, group of signals, suggesting that compound IX has, in contrast to VIII, an asymmetric bis-diterpenoid structure possibly involving two different diterpenic subunits or two identical subunits not symmetrically coupled. Finally, the structure of this compound was unambiguously established based mainly on the HMBC and NOESY experiments (Figs. 8a,b), which enabled to determine that compound IX corresponds to a "mixed" bis-diterpenoid made of two diterpenic moieties related to totarol XI and sempervirol XII linked by a C-12/C-14' bond and an ether bridge between C-13 and C-13'. The chemical shifts of all the protons and carbon atoms could be determined on the complete set of 1D and 2D NMR experiments (cf. Table 2 in the appendix).

Concerning the structure of the diterpenic moieties, the identification of one moiety as totarol XI is based on a set of <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H correlations similar to that described in the case of compound VIII (see above). The identification of the second diterpenic moiety as sempervirol **XII** relies, notably, on the long range <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlation experiment, given notably the presence of NOEs involving the aromatic proton H-11' with carbon atoms and protons located in its vicinity. Thus, the proton H-11' shows four long range <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlations comprising one correlation with the quaternary carbon atom C-10' (bearing CH<sub>3</sub>-20'), thus indicating that H-11' and C-10' are located on two adjacent carbon atoms (C-11' and C-9'). This point was further confirmed by the detection of NOEs between H-11' and H-1'eq. In addition, H-11' shows also a remote connection  $({}^{3}J)$  with C-15', which is the central carbon atom of the isopropyl group located on the aromatic ring. Therefore, the isopropyl group must be located, like in the case of sempervirol **XII**, at the aromatic carbon atom directly adjacent to C-11' (C-12'). The location of the C-C bond and of the ether bridge connecting the sempervirol XII and the totarol XI moieties could be clearly

determined based on long range  ${}^{1}$ H- ${}^{13}$ C correlation experiments involving H-11 and H-7' with the carbon atoms from the aromatic rings. Thus,  ${}^{3}J$  ${}^{1}$ H- ${}^{13}$ C correlation between both H-11 and H-7' with C-14' allowed precise location of the C-C bond connecting the totarol and sempervirol moieties between C-12 and C-14'. This result was further corroborated by the presence of a NOE between H-11 and H-7' (Fig. 8b). Consequently, the ether bridge, taking into account the position of the isopropyl groups, must be located between C-13 and C-13'.



**Figure 8 :** (a) Carbon sequence (bold) established from inverse long-range  ${}^{1}H{-}{}^{13}C$  ( ${}^{1}H{-}{}^{13}C{-}HMBC$ ) correlation experiment for compound **IX** ; (b) Spatial representation of **IX** showing the most relevant NoEs observed.

### 3.5. NMR identification of Xa

Again, the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **Xa** shows close analogies with the spectra of compounds VIII and IX, showing two similar and slightly shifted signal patterns typical for diterpenoid monoaromatic moieties, and suggesting that compound Xa has a disymmetric bisditerpenoid structure. However, the formula of compound Xa obtained by high resolution mass spectrometry ( $C_{40}H_{58}O_2$ ; see above) indicates that compound Xa has two additional hydrogen atoms and one oxygen atom as compared to compound IX. This implies that compound Xa might correspond either to a bis-diterpenoid for which two distinct phenolic diterpenoid moieties are connected via a C-C bond (as in the case of podototarin XXIV; e.g., Cambie and Bocks, 1966) or to a bis-diterpenoid with an aromatic moiety and a phenolic moiety linked via an ether bridge. Since the first possibility corresponds to a diphenolic compound, whereas the second one represents a monophenol, acetylation

(Ac<sub>2</sub>O/Pyridine) was carried out. This resulted in the formation of a monoacetate derivative (Xb), as determined from its mass spectrum showing a prominent fragment at  $[M^+-42]$  typical for a phenolic acetate derivative and a molecular ion at 612 Da. (Fig. 5h), therefore ruling out the possibility of a structure related to podototarin XXIV. However, the nature of the two diterpenoid moiety as well as the mode of binding between the two terpenoid sub-units remained unknown, and consequently, NMR structural characterization of compound Xa was carried out. The detection of three aromatic proton signals, two doublets (6.45 and 7.00 ppm) and one singlet (6.57 ppm), in the  $^{1}$ H-NMR spectrum is in agreement with the latter structural hypothesis. Furthermore, a singlet signal at 5.53 ppm corresponds to a phenolic proton signal, showing a correlation with the proton of residual water (at 1.51 ppm) in the NOESY spectrum, as is typically the case for exchangeable protons. In addition, it has remote  ${}^{1}\text{H}{}^{-13}\text{C}$ connectivities only with aromatic carbon atoms at 144.8 ppm (H-12'), 143.1 ppm (H-13') and 132.1 ppm (H-14'). Unambiguous structural resolution of the two diterpenoid moieties and of the connection between these two moieties was finally established based on the detailed NMR study comprising <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C direct (HSQC) and long-range (HMBC) correlation experiments (Fig. 9a), together with <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and NOESY experiments (Fig. 9b), which allowed assignment of all proton and carbon chemical shifts (cf. Table 3 in the appendix).



**Figure 9 :** (a) Carbon sequence (bold) established from inverse long-range  ${}^{1}H{-}{}^{13}C$  ( ${}^{1}H{-}{}^{13}C{-}HMBC$ ) correlation experiment for compound **Xa** ; (b) Spatial representation of **Xa** showing the most relevant NoEs observed.

In particular, both moieties were shown to be related to totarol **XI**. Thus, the fact that both diterpenoid moieties have the carbon skeleton of totarol **XI**, *i.e.*, that the isopropyl group is located at positions 14 and 14' of the *bis*-diterpenoid

skeleton is based, notably, on the presence of common remote <sup>2,3</sup>J <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlations between the protons H-16 and H-17 (respectively H-16' and H-17'), the benzylic protons at C-7 (respectively at C-7'), with the same carbon atom in the aromatic ring C-14 (respectively C-14') at 135.8 ppm (respectively at 132.1 ppm). The presence of a NOE between H-15 (respectively H-15') located at the central position of the isopropyl group and H-7eq and H-7ax (resp. H-7'eq and H-7'ax) further supports this result. Concerning the connection between the two terpenic moieties, the presence of two vicinal aromatic protons on the non phenolic moiety indicates that the ether bridge is located either at position 13 or 11 of the totarol carbon skeleton. However, the latter possibility can be ruled out since a  ${}^{3}J$  long range correlation with the quaternary carbon atom C-10 is observed. This point is further supported by the presence of a NOE between H-11 and H-1 and implies that the ether bridge is located at C-13. Based on similar arguments as for H-11, it could be determined that the aromatic proton on the phenolic moiety is located at position 11'. As a consequence, the ether bridge and the phenolic group must be located at C-12/C-13. The precise location of the phenolic group at C-13' could be established based on the fact that one aromatic carbon atom (C-14') is "seen" through long range  ${}^{1}$ H- ${}^{13}$ C correlations by both the phenolic proton and H-16' and H-17' from the isopropyl group. Consequently, the isopropyl and the phenolic groups must be vicinal on the aromatic ring, a point further confirmed by the presence of a NOE between the phenolic proton and H-16' and H-17' from the isopropyl group (Fig. 9b).

### 3.6. Origin(s) and formation of the aromatic bisditerpenoids VIII-Xa

The NMR structural identification of compounds VIII and **IX** reveals that they are both  $C_{40}$  bis-diterpenoids formed by dimerisation of monomeric phenolic diterpenoids belonging to the series of totarol XI (e.g., Cambie et al., 1963; Cambie and Bocks, 1966; Bendall and Cambie, 1995) and sempervirol XII (Mangoni and Caputo, 1967), totarol being an abundant terpenoid found in the heartwood of Podocarpaceae (up to 8% yield by weight of the timber of Podocarpus totara; Bendall and Cambie, 1995 and references therein). Identification of bis-diterpenoids has been only seldom reported in living organisms, and one of the first (and sole) example of a bis-diterpenoid, the sub-units of which being linked by a single carbon-carbon bond, is that of podototarin XXIV reported to occur among heart-wood constituents of several species of vascular plants belonging to a number of Podocarpaceae species (i.e., Podocarpus totara, P. rospigliosii, P. nivalis, P. acutifolia, P. nagi, P. macrophylla, P. halli; Cambie et al., 1963; Bennett and Cambie, 1967; Bendall and Cambie, 1995). In addition, other few bis-diterpenoids, all having a structure closely related to **XXIV**, like the macrophyllic acid **XXV** (Bocks et al., 1963; Cambie et al., 1983; 1984; Bendall and Cambie, 1995) or the monoacetate derivative of podototarin XXVI (Benett and

Cambie, 1967; Bendall and Cambie, 1995), have been isolated from some of these species of Podocarpaceae. It has been demonstrated that podototarin XXIV is formed by the enzymatic coupling of totarol monomers due to the presence of p-diphenyloxidase in the leaves of some species of Podocarpaceae (Bocks and Cambie, 1963; Cambie and Bocks, 1966). The same enzymatic system was also detected in other conifer species, such as Cryptomeria, but bisditerpenoids could not be identified among the terpenoids biosynthesized by the latter (Cambie and Bocks, 1966). Given the structural similarities between the sedimentary bisditerpenoid VIII and podototarin XXIV, it can be envisaged that the novel sedimentary compound was formed by diagenetic alteration of podototarin, and this biomarker may therefore represent a specific geochemical indicator for the presence of Podocarpaceae in Western Europe during the Lower Oligocene. The first (enzymatic?) step leading from totarol to podototarin, involves the oxidative coupling between the two phenolic moieties. This results in the formation of a carbon-carbon bond between the two totarol subunits, likely via a radical mechanism (Fig. 10), as shown by Falshaw et al. (1963a,b) who obtained podototarin XXIV from totarol XI by oxidation using alkaline potassium ferricyanide. Podototarin may then undergo an intramolecular cyclisation, possibly acido-catalysed (Fig. 10), as shown in the case of dihydroxybiphenyls which form dibenzofurans under acidic catalysis (Yamato et al., 1991). Regarding the formation of **IX**, a similar mode of formation may be considered, but would involve the dimerization between totarol (XI) and sempervirol (XII) sub-units (Fig. 10). To our knowledge, such "mixed" bis-diterpenoids have never been reported to occur in vascular plants. However, whereas it appears from the litterature that if the presence of sempervirol is most generally restricted to members of Cuppressaceae (e.g., Mangoni and Caputo, 1967), there is at least one example of Podocarpaceae (Podocarpus neriifolius) which has been shown to biosynthesize both totarol and sempervirol (Cambie et al., 1983). Although the "mixed" equivalent of podototarin has not been reported yet, based on chemical point of view, it can be envisaged that the same enzymatic reaction as that leading to podototarin may yield the bisditerpenoid **XXVII**. The validity of the *bis*-diterpenoids as chemotaxonomic biomarkers specific of Podocarpaceae may however be questioned since the vast majority of the members from this gymnosperm family do biosynthesize totarol XI, and, for some species, ferruginol XXVIII (Bennett and Cambie, 1967; Cambie et al., 1971; Cambie et al., 1984; Bendall and Cambie, 1995), but usually not sempervirol XII, and alternative origins should be considered. Hence, it should be envisaged that the sedimentary bis-diterpenoids VIII and IX originate from other vascular plant precursors known to contain phenolic diterpenoids related both to totarol and sempervirol. This is the case, for instance, of some species of Cupressaceae (see above), which biosynthesize these two diterpenoids, together with ferruginol XXVI, sempervirol being however present as a very minor diterpenoid (Mangoni and Caputo, 1967). We failed to detect C<sub>40</sub> bis-diterpenoids among the terpenoids

extracted from the foliage and heartwood of *Cupressus* sempervirens, in agreement with the literature.



Figure 10: Hypothetical (diagenetic) pathway leading to the formation of VIII-Xa from totarol XI and sempervirol XII.

We however detected the monomeric sub-units totarol, ferruginol and sempervirol in the heartwood of Cupressus sempervirens, the latter compound being however present in minute amounts (<1% relative to totarol and ferruginol), as reported by Mangoni and Caputo (1967). Alternatively, an abiotic formation of these sedimentary bis-diterpenoids can be considered. We indeed observed that under clay-catalysed conditions, the monomeric sub-unit totarol XI undergoes rearrangement reactions, leading predominantly, besides unknown isomeric compounds, to the formation of sempervirol XII and ferruginol XXVIII (Fig. 11). Hence, the possibility that totarol (and/or ferruginol) originating from Podocarpaceae underwent abiotic rearrangement reactions during sedimentation due to the presence of acidic clay minerals has to be envisaged. Following acidic isomerisation, the sedimentary diterpenoid mixture formed may dimerize in a first step that involves an oxidative coupling between two phenolic sub-units following a free radical mechanism and leading to the formation of an ether bond (compounds related to Xa) or a carbon-carbon bond (compounds related to VIII and IX). In the case of the compounds related to VIII and IX, a second, acido-catalysed cyclisation step likely resulted in the formation of a central dibenzofuranyl moiety. It however remains unclear whether the first condensation reaction step is biologically-mediated, due to the presence of endocellular pdiphenyloxidase, results from purely diagenetic reactions (perhaps triggered by the presence of *p*-diphenyloxidase released during the first stages of the vascular plant decay), or is the result of both processes. However, given the rather complex mixture of bis-diterpenoids as that observed in the sediment sample investigated, and which likely comprises

"mixed" dimers made of totarol, sempervirol and possibly ferruginol sub-units, a diagenetic process would be more likely, especially since compounds belonging to the series related to **Xa** have never been observed among lipids biosynthesized by vascular plants.



**Figure 11** : (a) Gas chromatogram (RIC) showing the isomeric mixture obtained by clay-catalysed treatment (montmorillonite K10) of totarol **XI** ; Mass spectrum (EI, 70 eV) of : (b) Sempervirol **XII**; (c) Totarol **XI**; (d) Ferruginol **XXVIII**.

It can be noted that if present, *bis*-diterpenoids of the second series (black squares in Fig. 6), and comprising a ferruginol sub-unit, would occur in rather low amounts, but this could be due to sterical reasons (cf. structure **XXIX** showing the sterically-hindered structure).

Finally, a third, minor series of two compounds with a molecular weight of 534 Da. (empty squares in Fig. 6) has been detected by GC-MS. Their mass spectra (Fig. 5g) show a fragmentation pattern close to that from the two other series of *bis*-diterpenoids, but with a molecular ion and fragments shifted downwards by 18 mass units relative to the compounds with a molecular mass of 552 Da. This could indicate that these compounds correspond to triaromatic *bis*-diterpenoids related to compounds **VIII** and/or **IX**, such as **XXX-XXXII** that could be formed by further aromatization processes upon diagenesis.

### CONCLUSIONS

4.

In the course of a detailed palaeoenvironmental study based on biomarker distributions in sediments from the Rupelian (Lower Oligocene) of the Rhine rift valley, three series of unknown high molecular weight compounds was detected. Based on GC-MS analysis, these unknown compounds were shown to consist mainly of two series of compounds (at least five isomers per series) characterized by a molecular mass of 570 Da (first eluted series) and 552 Da (second eluted series). However, since no additional structural information could be obtained by MS, isolation of the predominant compound from the first series and of two isomers from the second series was carried out in order to determine their structures by NMR studies. We could determine that both series of compounds consist of bisditerpenoids made of phenolic sub-units related to totarol and sempervirol, most likely originating from Podocarpaceae. The formation of both series of compounds likely comprises a first step involving an oxidative coupling between two phenolic diterpenoid sub-units following a free radical mechanism, leading to the formation of an ether bond (first series of compounds) or a carbon-carbon bond (second series of compounds). In the case of the compounds from the second series, an additional, acido-catalysed cyclisation step, would result in the formation of a central dibenzofuranyl moiety. It remains unclear whether these condensation/cyclization mechanisms are biologicallymediated, or result from diagenetic reactions, the rather complex mixture of compounds observed suggesting however that the latter possibility is more likely. Given the rather rare occurrence of totarol in the plant kingdom (except in Podocarpaceae), and given the presence of  $C_{40}$ bis-diterpenoids related to totarol in Podocarpaceae, we suggest that these newly identified series of sedimentary bisditerpenoids represent potential and specific chemotaxonomic biomarkers indicators of the contribution of Podocarpaceae to terrestrial organic matter.

Acknowlegements — We thank the University Louis Pasteur from Strasbourg for providing a PhD studentship to P.L.M., E. Mastio-Motsch and P. Wehrung for their unvaluable contribution regarding the GC-MS analyses, and Dr. R. Graff for his help for the NMR analyses.

### REFERENCES

- Bendal J.G., and Cambie R.C. (1995). Invited review . Totarol : a nonconventional diterpenoid. *Aust. J. Chem.* **48**, 883-917.
- Bennett C.R., and Cambie R.C. (1967). Chemistry of the Podocarpaceae-XIII. Constituents of the heartwoods of *Podocarpus nivalis* Hook and *Podocarpus acutifolius* Kirk. *Phytochemistry* 6, 883-887.
- Bocks S.M., and Cambie R.C. (1963). The enzymic coupling of totarol. *Proc. Chem. Soc.*, 143.
- Bocks S.M., Cambie R.C., and Takahashi T. (1963). Chemistry of the Podocarpaceae-VIII. Macrophyllic acid, a bisditerpenoid from Podocarpus macrophyllus D. Don. *Tetrahedron* **19**, 1109-1116.
- Boot C.S., Ettwein V.J., Maslin M.A., Weyhenmeyer C.E., and Pancost R.D. (2006). A 35,000 year record of terrigenous and marine lipids in Amazon Fan sediments. *Org. Geochem.* 37, 208-219.
- Cambie R.C., and Bocks S.M. (1966). A *p*-diphenol oxidase from gymnosperms. *Phytochemistry* **5**, 391-396.
- Cambie R .C., Simpson W.R., and Colebrook, L.D. (1963). Chemistry of the Podocarpaceae-VII. Podototarin and the constituents of the hearwood of Podocarpus halii Kirk. *Tetrahedron* **19**, 209-217.
- Cambie R.C., Cox R.E., Croft K.D., and Sidwell, D. (1983). Phenolic diterpenoids of some Podocarps. *Phytochemistry* **22**, 1163-1166.
- Cambie R.C., Cox R.E., and Sidwell D. (1984). Phenolic diterpenoids of *Podocarpus ferrugineus* and other Podocarps. *Phytochemistry* **23**, 333-336.
- Corbet B. (1980). Origine et transformation de triterpènes dans des sédiments récents. PhD thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Corbet B., Albrecht P., and Ourisson G. (1980). Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. J. Am. Chem. Soc. 102, 1171-1173.
- Falshaw C.P., Johnson A.W., and King, T.J. (1963a). Formation of podototarin by direct oxidation of totarol. *Chem. & Ind.*, 451.
- Falshaw C.P., Johnson A.W., and King T.J. (1963b). The oxidation of 4methylthymol, ferruginol and totarol. *J. Chem. Soc.*, 2422-2428.
- Haberer R.M., Mangelsdorf K., Wilkes H., and Horsfield, B. (2006).
   Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Malik 5L-38 gas hydrate production research well (Canada). Org. Geochem. 37, 519-538.
- Hautevelle Y., Michels R., Malartre F., and Trouiller A. (2006). Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin. Org. Geochem. 37, 610-625.
- Laflamme R.E., and Hites R.A. (1979). Tetra- and pentacyclic, naturallyoccurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1687-1691.
- Le Métayer P. (2007). Marqueurs biogéochimiques d'environnements marins de l'Oligocène du fossé rhénan. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Le Métayer P., Schaeffer P., Duringer P., Roussé S., and Albrecht P. (2005). 4,4'-Dimethyldinaphtho[*a*,*d*]cycloheptane, a naturally-occurring polyaromatic derivative related to triterpenoids of the serratane series. *Org. Lett.* **7**, 3041-3044.

Lohmann F. (1988). Aromatisations microbiennes de triterpènes de végétaux. PhD thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Lohmann F., Trendel J.M., Hetru C., and Albrecht P. (1990). C-29 tritiated β-amyrin : chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments. *J. Labell. Comp. Radiopharm.* **28**, 377-386.

Mangoni L., and Caputo R. (1967). Sempervirol, a novel type of diterpene phenol. *Tetrahedron Letters* **8**, 673-675.

Meyers P.A., and Ishiwatari R. (1993). Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Org. Geochem. 20, 867-900.

Moldowan J.M., Dahl J., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., and Winship Taylor D. (1994). The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science* **265**, 768-771.

Murae T., Naora M., Hosokawa K., Tsuyuki T., and Takahashi T. (1990). The occurrence of 19,28-bisnorlanostane derivatives in a plant fossil : a novel geochemical degradation process of triterpenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3253-3257.

Otto A., and Simoneit B.R.T. (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., 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.T. (2002). Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. *Science* **297**, 1543-1545.

Pancost R.D., and Boot C.S. (2004). The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Mar. Chem.* 92, 239-261.

Peakman T.M., ten Haven H.L., and Rullkötter J. (1991). Characterisation of 24-*nor*-triterpenoids occurring in sediments and crude oils by comparison with synthesized standards. *Tetrahedron* 47, 3779-3786.

Poinsot J., Adam P., Trendel J.M., Connan J., and Albrecht P. (1995). Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4653-4661.

Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., and Eglinton G. (1991). The biogeochemistry of Ellesmere lake, U.K. – I : Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochem.* **17**, 901-912.

Roussé S. (2006). Architecture et dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène Moyen et Supérieur de sud du fossé rhénan. Evolution des milieux de dépôt en contexte de rift en marge de l'avant-pays alpin. PhD thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Schefuβ E., Schouten S., Fred Jansen J.H., and Sinninghe Damsté J.S. (2003). African vegetation controlled by tropical sea surface

temperatures in the mid-Pleistocene period. Nature 422, 418-421.

Simoneit B.R.T. (2005). A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrom. Rev.* 24, 719-765.

Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., and Ourisson G. (1977).
Aromatic hydrocarbons from geological sources : Part IV . An octahydrochrysene derived from triterpenes in oil shale : 3,3,7,12a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,11,12,12a-octahydrochrysene. J. Chem. Res. (S), 332-333.

Stefanova M. (2004). Molecular indicators for *Taxodium dubium* as coal progenitor of "Chukurovo" lignite, Bulgaria. *Bull. Geol. Soc. Gr.* 36, 342-346.

Stefanova M., Oros D.R., Otto A., and Simoneit B.R.T., 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. Org. Geochem. 33, 1079-1091.

Trendel J.M., Lohmann F., Kintzinger J.P., Albrecht P., Chiaroni A., Riche C., Cesario M., Guilhem J., and Pascard C. (1989).
Identification of *des*-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457-4470.

Van Dongen B.E., Talbot H.M., Schouten S., Pearson P.N., and Pancost R.D. (2006). Well preserved Palaeogene and Cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania. *Org. Geochem.* 37, 539-557.

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.

Wolff G.A., Trendel J.M., and Albrecht P. (1989). Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron* 45, 6721-6728.

Yamato T., Hideshima C., Surya Prakash G.K., and Olah G.A. (1991). Solid superacid catalysed organic synthesis. 6. Perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalyzed ring closure reaction of 2,2'-dihydroxybiphenyls. A preparative route to dibenzofurans. J. Org. Chem. 56, 3192-3194.

Ying B.-P., and Kubo I. (1991). Complete <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR assignments of totarol and its derivatives. *Phytochemistry* **30**, 1951-1955.

Appendix 1

Structures cited in the text


# Appendix 2: NMR data for compound VIII

C number	<sup>13</sup> C (δ, ppm)	<sup>1</sup> Η (δ, ppm)	<sup>1</sup> Η (δ, ppm)		
1/1'	39.7	2.46 eq.	1.46 ax.		
2/2'	19.2	1.65 eq.	1.82 ax.		
3/3'	41.2	1.51 eq.	1.28 ax.		
4/4'	32.9				
5/5'	49.3	1.38 ax.			
6/6'	18.9	1.99 eq.	1.75 ax.		
7/7'	28.1	3.10 eq.	2.91 ax.		
8/8'	130.6				
9/9'	145.2				
10/10'	38.0				
11/11'	113.5	7.67			
12/12'	122.2				
13/13'	152.5				
14/14'	128.8				
15/15'	27.0	3.44			
16/16'	20.5	1.51			
17/17'	20.4	1.49			
18/18' eq.	32.7	0.98			
19/19' ax.	20.9	0.96			
20/20'	25.0	1.27			

Table 1 :  ${}^{1}$ H (500 MHz) and  ${}^{13}$ C (125.8 MHz) NMR data for compound **VIII** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K).

# Appendix 3: NMR data for compound IX

Cnumber	$^{13}C(\delta \text{ ppm})$	$^{1}$ H ( $\delta$ npm)		Cnumber	$^{13}C(\delta \text{ ppm})$	${}^{1}H(\delta \text{ ppm})$	
Спишост	C (0, ppm)	11(0, ppii)		·	C (0, ppin)	11(0	, ppm)
1	39.7	2.47 eq.	1.44 ax.	1'	39.2	2.39 eq.	1.41 ax.
2	19.2	1.81 ax.	1.64 eq.	2'	19.2	1.79 ax.	1.61 eq.
3	41.1	1.48 eq.	1.35 ax.	3'	41.1	1.48 eq.	1.35 ax.
4	33.0			4'	33.0		
5	49.3	1.36		5'	50.1	1.43	
6	18.7	1.98 eq.	1.73 ax.	<b>6'</b> 18.4		2.06 eq.	1.79 ax.
7	28.1	3.11 eq.	2.92 ax.	7' 28.4		3.37 eq.	3.15 ax.
8	130.3			8'	128.0		
9	145.0			9'	144.1		
10	38.1			10'	37.6		
11	115.7	7.74		11'	120.2	7.16	
12	nd			12'	128.6		
13	152.7			13'	151.4		
14	128.6			14'	121.2		
15	27.1	3.43		15'	29.9	3.34	
16	20.5	1.46		16'	21.9	1.404	
17	20.5	1.49		17'	21.9	1.406	
18 eq.	32.7	0.969		18' eq.	32.7	0.985	
19 ax.	20.9	0.947		19' ax.	20.9	0.955	
20	24.8	1.28		20'	24.6	1.24	

Table 2 : <sup>1</sup>H (500 MHz) and <sup>13</sup>C (125.8 MHz) NMR data for compound **IX** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K).

# Appendix 4: NMR data for compound Xa

C number	<sup>13</sup> C ( <b>ð</b> , ppm)	<sup>1</sup> Η (δ, ppm)		C number	<sup>13</sup> C (δ, ppm)	<sup>1</sup> Η (δ, ppm)	
1	39.1	2.22 eq.	1.28 ax.	1'	39.1	1.95 eq.	1.17 ax.
2	18.8	1.74 ax.	1.56 eq.	2'	18.8	1.66 ax.	1.49 eq.
3	40.9	1.46 eq.	1.21 ax.	3'	40.9	1.41 eq.	1.16 ax.
4	32.8			4'	32.7		
5	49.3	1.27		5'	49.4	1.23	
6	±18.6	1.97 eq.	1.70 ax.	6'	±18.6	1.94 eq.	1.65 ax.
7	28.4	3.00 eq.	2.80 ax.	7'	28.1	2.92 eq.	2.72 ax.
8	133.9			8'	127.9		
9	145.3			9'	142.1		
10	37.5			10'	37.4		
11	123.0	7.02		11'	111.9	6.59	
12	114.8	6.48		12'	143.9		
13	153.4			13'	142.3		
14	134.9			14'	131.1		
15	27.1	3.37		15'	27.3	3.29	
16	20.4 <sup>a</sup>	1.38		16'	19.7 <sup>a</sup>	1.38	
17	20.4 <sup>a</sup>	1.34		17'	19.7 <sup>a</sup>	1.36	
18 eq.	32.4	0.98		18' eq.	32.4	0.95	
19 ax.	20.9	0.94		19' ax.	20.8	0.90	
20	24.5	1.19		20'	24.5	1.11	
O <u>H</u> -phenol		5.53		- <b>.</b>			

Table 3 :  ${}^{1}$ H (500 MHz) and  ${}^{13}$ C (125.8 MHz) NMR data for compound Xa (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293K).

<sup>a</sup> : values interchangeable



III.1. Données géologiques.

III. 1.1. Sédimentologie des Marnes à Foraminifères.

Cette partie fait largement appel aux résultats de la thèse de Stéphane Roussé (2006) consacrée à l'architecture et à la dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène du Sud du Fossé Rhénan.

Il s'agit de marnes argileuses de couleur gris-bleu à gris-vert, devenant jaunâtres à l'affleurement (Doebl et al, 1976), souvent massives, contenant, comme leur nom l'indique, de nombreux foraminifères fossiles. Ces marnes sont légèrement pyriteuses, avec de rares intercalations de calcaire et/ou de dolomie. Les teneurs en carbone de la série sont, par ailleurs, relativement faibles (de 0.15 à 1% de  $C_{organique}$ ).

Facilement identifiables par leurs caractéristiques pétrographiques et paléontologiques dans les sondages de l'ensemble des bassins du rift, les transitions supérieure et inférieure de cette formation se distinguent également par deux repères diagraphiques bien marqués (Blanc-Valleron et al., 1990). Alors que les Marnes à Foraminifères présentent un signal gamma ray faible et relativement lisse, le faciès diagraphique (gamma ray et PS) des séries salifères est, au contraire, très irrégulier, avec des incursions très peu radioactives qui correspondent aux niveaux plus concentrés en évaporites. Quant aux argiles de la formation des Schistes à Poissons, celles-ci présentent un gamma ray extrêmement radioactif lié aux fortes teneurs en matière organique.

La formation des Marnes à Foraminifères surmonte la Zone du Salifère Supérieur (formation des Marnes sans Sel) dans le bassin potassique ou les Couches de Pechelbronn Supérieures dans les régions septentrionales. Contrairement aux dépôts des séries salifères sous jacentes, les dépôts des Marnes à Foraminifères et, plus généralement, les dépôts du Rupélien, sont uniformes du Nord au Sud du fossé rhénan.

Cette uniformité est l'une des conséquences de l'ennoiement rapide du bassin pendant la transgression généralisée du Rupélien. En effet, cette formation présente les premiers faciès à caractère franchement marin déposés dans le fossé rhénan depuis le Jurassique supérieur. D'un point de vue lithologique, la série comprend de nombreuses bioturbations. La microfaune est riche et diversifiée et contient de nombreux foraminifères benthiques et planctoniques, des ostracodes, ainsi que du nanoplancton calcaire. La série contient également quelques mollusques et bivalves (*Ostrea sp.*), ainsi que quelques écailles et des





restes fossilisés de poissons. On trouve également des rares dents de sélaciens. L'environnement de dépôt associé aux Marnes à Foraminifères est franchement marin, dans un contexte globalement transgressif, avec une bathymétrie maximale estimée à 100/150 m déduite de l'étude des foraminifères benthiques qui révèle la présence massive de *Sphaeroidina bulloides* (Pirkenseer et al., 2005). Les données relatives à l'étude des foraminifères montrent également le passage d'une sédimentation de zone littorale peu profonde à une zone de plate-forme néritique, en accord avec la logique de transgression marine (Sittler et Olivier-Pierre, 1994). La présence de rares intervalles silteux très fins, interprétés en termes de turbidites / tempestites, suggère des conditions marines plutôt calmes et profondes (Roussé, 2006). Le fossé rhénan communique à cette période avec la mer ouverte, par le Nord du fossé, même si la situation paléogéographique complexe permettrait d'envisager d'autres connections maritimes au Sud.

La mer du Rupélien présente des faciès littoraux (faciès de Meeressands – Fig. 2) assez bien développés le long des bordures du rift (Roussé, 2006).

### III.1.2. Echantillons rattachés aux Marnes à Foraminifères.

Les affleurements de Marnes à Foraminifères étant très rares, les échantillons destinés à l'étude des Marnes à Foraminifères proviennent des sondages DP 212 et DP 202 réalisés dans la partie méridionale du fossé rhénan (localisation sur la figure 1 par les Mines Domaniales de Potasse d'Alsace). La série des Marnes à Foraminifères s'étend sur environ 10 m dans ces deux carottes (Fig. 2). La répartition des échantillons au sein de ces carottes s'organise de la manière suivante :

- DP212 (Fig. 3) : Sept échantillons ont été prélevés, notés de FO1 à FO7 (1 : 447m – transition inférieure, 2 : 446m, 3 : 444m, 4 : 440m, 5 : 437m, 6 : 435.5m, 7 : 434m – transition supérieure). Ces sept échantillons couvrent l'ensemble de la série et nous permettent de suivre l'évolution des biomarqueurs au sein des Marnes à Foraminifères. L'échantillon FO1 a été prélevé au niveau de la transition entre la Formation du Salifère Supérieur et celle des Marnes à Foraminifères et peut par conséquent être indifféremment rattaché à l'une ou l'autre de ces formations.

- DP202 (Fig. 4) : Un échantillon (FO8 : 697m.) a été prélevé à l'extrémité supérieure de la série et nous permet de caractériser la transition supérieure selon des critères moléculaires.

Les deux échantillons prélevés dans les dépôts proches de la transition avec la série des **S**chistes à **P**oissons (FO7 et FO8) présentent une bonne correspondance d'un point de vue moléculaire.



### Présentation des échantillons

III. 2. Etude des fossiles moléculaires.

Cette partie vise à mettre en évidence des critères moléculaires percutants dans le but de reconstituer les paléoenvironnements de dépôt et d'étudier l'évolution des distributions des marqueurs caractéristiques au sein des Marnes à Foraminifères. Les marqueurs caractéristiques des différentes contributions à la matière organique, les marqueurs d'anoxie et les autres marqueurs spécifiques de la série, seront successivement étudiés.

III. 2. 1. Présentation générale des profils chromatographiques.

La série des Marnes à Foraminifères est pauvre en fossiles moléculaires, ce qui pourrait être lié aux faibles teneurs en carbone organique de la série (cf. partie I.4). Pour chaque fraction étudiée, les profils chromatographiques des différents échantillons présentent un certain nombre de caractéristiques communes qui permettent de les différencier d'un point de vue moléculaire par rapport aux autres séries du Rupélien.

Ainsi, de manière générale, la fraction F11 (alcanes / alcènes) est dominée par les dérivés du phytol, le phytane (Fig. 5) ou le pristane (Fig. 7), à l'exception des échantillons FO2 et FO3 (Fig. 6) dominés par les n-alcanes lourds (termes en  $C_{23}$  et en  $C_{27}$  prédominants, respectivement). En dehors de la série des n-alcanes (Figs. 5 - 7) qui constitue en quelque sorte « l'ossature » de ces profils chromatographiques, et des séries de hopanoïdes (hopènes et hopanes – Figs. 5 - 7), peu de biomarqueurs caractéristiques ont pu être identifiés dans l'ensemble des fractions alcanes / alcènes. En particulier, les stéroïdes (stéranes, diastéranes, méthylstéranes), qui figurent parmi les composés les plus répandus dans les échantillons géologiques, n'apparaissent de manière significative que dans les dépôts proches de la transition (échantillons FO8 et FO7 – Fig. 7) alors qu'ils sont absents dans la plupart des autres échantillons.

La fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) est très nettement dominée par le phénanthrène (Figs. 8 et 10) dans tous les échantillons, à l'exception de FO3 (Fig. 9) dominé par un alkylnaphtalène. On notera également la présence d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ainsi que de plusieurs séries d'alkylbenzènes. Ces séries de biomarqueurs, non spécifiques et habituellement peu répandues dans des échantillons



immatures, sont ici présentes dans des concentrations relativement importantes. Comme pour la fractions des alcanes / alcènes, les distributions de hopanoïdes (benzohopanes et autres dérivés aromatiques) sont bien représentées dans l'ensemble des échantillons (Figs. 8 - 10), alors que les stéroïdes (stéroïdes monoaromatiques) n'ont pu être identifiés que dans la partie supérieure de la série (Fig. 10). De même, la famille des chromanes, extrêmement répandue dans les Schistes à Poissons, apparaît uniquement dans les échantillons du haut de la série (Fig. 10).

Les fractions polaires présentent un intérêt moindre. Les fractions des cétones F22 et des alcools F23 (Figs. 11 et 12) sont particulièrement pauvres en biomarqueurs. De plus, certains composés majoritaires sont inconnus (Fig. 11). La fraction des acides estérifiés F31 (Fig. 13) peut être comparée, d'un point de vue origine des biomarqueurs, à la fraction des alcanes / alcènes puisqu'elle présente de belles distributions d'acides linéaires à prédominance paire et d'acides hopaniques, ainsi que quelques acides isoprénoïdes.

# III. 2. 2. L'influence continentale.

a) n-alcanes lourds (et autres composés linéaires).

La contribution à la matière organique des producteurs primaires terrestres peut être caractérisée dans les Marnes à Foraminifères par plusieurs familles de biomarqueurs. La plus représentative d'entre elles pour cette formation, les **n-alcanes lourds** (n- $C_{21}$  à n- $C_{35}$ ),



présente une distribution caractérisée par une prédominance marquée des composés de rang impair, que nous pouvons rattacher à des constituants de cires cuticulaires de végétaux supérieurs (Tissot et Welte, 1984). La prédominance impaire, que l'on peut visualiser à l'aide du fragmentogramme da masse m/z 71 (Figs. 14 et 15), est une constante pour l'ensemble des échantillons de cette série. Toutefois, en étudiant dans le détail les distributions des n-alcanes (paragraphe I.2.3), on constatera que la contribution des n-alcanes lourds de rang impair est bien plus marquée dans les trois échantillons de la partie inférieure de la série, FO1, FO2 et FO3 (Fig. 14).

De manière similaire, la distribution de la série des **acides linéaires** présente une prédominance paire marquée, notamment dans le cas des composés les plus lourds de la série (Fig. 16) et la distribution de la série des **cétones linéaires** présente une prédominance impaire marquée (Fig. 17). Ces composés ont la même origine biologique (végétaux supérieurs) que les n-alcanes (Tissot et Welte, 1984).



b) Dérivés de terpènes de végétaux supérieurs.

On notera également la présence de quelques **dérivés de terpènes de végétaux supérieurs**, que nous avons pu identifier dans les fractions F12 (hydrocarbures aromatiques). Comme nous pouvons le voir sur les chromatogrammes ci-après (Figs. 18 et 19), leur présence demeure toutefois anecdotique dans tous les échantillons de cette série marine. Dans les échantillons du bas de la série (FO1, FO2 et FO3), qui, sur la base de l'étude des n-alcanes, semblent se distinguer par un apport terrigène plus marqué, la contribution des terpènes de plantes terrestres n'est pas supérieure à ce qui est observé dans le cas des autres

échantillons de la formation. Concrètement, le peu de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs et leurs faibles concentrations ne permettent pas de distinguer une évolution significative au sein de la série en ce qui concerne ces biomarqueurs. Nous avons pu détecter un composé diaromatique et un composé triaromatique qui pourraient provenir des différents diterpènes identifiés dans les conifères (Otto et Simoneit, 2001), ainsi qu'un dérivé monoaromatique de triterpène d'angiospermes, possédant le squelette hydrocarboné de l'oléanane. Par ailleurs, deux composés de structure inconnue pourraient correspondre aux deux isomères d'un dérivé déméthylé de ce composé monoaramatique de la série de l'oléanane / ursane (proposition sur la base de la spectrométrie de masse – Fig. 19).

Les dérivés de l'oléanane que nous avons identifiés sont aromatisés au niveau du cycle D, ce qui diffère des mécanismes d'aromatisation ordinaires affectant les triterpènes de végétaux supérieurs (cf. II.9) et nous n'avons pas pu caractériser d'autres molécules fossiles en série oléanane. Ce type de biomarqueurs a été identifié par Poinsot et al. (1995) au terme de l'étude de séries évaporitiques tertiaires de Sainte Cécile (France). Ces auteurs proposent que ces composés sont formés par des mécanismes d'aromatisation affectant le cycle D, à partir, par exemple, de précurseurs possédant un groupement méthyle fonctionnalisé en position 17, fréquemment observés dans les plantes terrestres. L'apparition, dans les échantillons géologiques, de ce type de biomarqueurs serait liée à un environnement de dépôt associé à des sédiments évaporitiques. Poinsot et al. (1995) avancent plusieurs hypothèses justifiant l'orientation particulière des mécanismes d'aromatisation affectant ces triterpènes de végétaux supérieurs dans les sédiments évaporitiques.



c) Conclusion.

Nous disposons de plusieurs critères moléculaires nous permettant de distinguer une influence continentale lors du dépôt des Marnes à Foraminifères. Tous les échantillons de la série sont concernés, mais l'influence continentale semble nettement plus marquée pour les échantillons prélevés à la base de la série. L'étude des faciès des Marnes à Foraminifères (Roussé, 2006) nous informe de l'existence de petits bancs gréso-silteux situés à la base de la formation, jusqu'à ~444m, sur la carotte DP212, c'est-à-dire dans l'intervalle correspondant aux dépôts des échantillons FO1, FO2 et FO3. Ces bancs gréso-silteux sont de caractère turbiditique (apports continentaux lors de crues). Par rapport aux marnes qui se sont déposées dans le bassin pendant l'épisode des Marnes à Foraminifères, ils ont un caractère allochtone marqué. Aussi, la forte contribution des n-alcanes lourds dans les échantillons prélevés à la base de la formation pourrait avoir une justification sédimentologique.

D'autre part, il faut garder à l'esprit que, pendant le dépôt des Marnes à Foraminifères, la mer du Rupélien transgresse progressivement sur la plus grande série salifère du fossé rhénan, comprenant des environnement lacustres / continentaux à évaporitiques. Ces trois échantillons pourraient correspondre à des sédiments déposés lors d'une période transitoire caractérisée par une alternance de milieux lacustres à évaporitiques et de milieux marins ou par d'éventuels phénomènes de remaniement des dépôts sous-jacents (Salifère Supérieur). Nous pourrions ainsi justifier de la présence, à la base de la formation, des marqueurs continentaux et des marqueurs caractéristiques d'environnements évaporitiques tels que les dérivés de l'oléanane aromatisés au niveau du cycle D et autres (cf. IV.2.4).

En ce qui concerne les autres échantillons, une telle contribution à la matière organique d'une « série marine » n'est pas illogique puisque, d'un point de vue paléogéographique, la localisation des sondages DP202 et DP212 n'est que peu distante des faciès de Meeressands (cf. III.1.A - Fig. 2). Il a été estimé que ces deux sondages se situent à une quinzaine de kilomètres des bordures seulement. Il est donc normal qu'il y ait une contribution continentale légère. En effet, l'importance de cet apport terrigène, pour les échantillons de la partie supérieure de la formation, reste quantitativement très limitée par rapport, notamment, aux échantillons de la série continentale des Marnes à Mélettes.

III. 2. 3. La contribution phytoplanctonique marine.

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre d'une formation caractérisée par des faciès marins, les différents marqueurs caractéristiques de l'apport algaire ne sont pas toujours bien représentés dans la série des Marnes à Foraminifères. Leurs concentrations relatives dans les différents échantillons analysés présentent un certain nombre de fluctuations permettant d'envisager la distinction de plusieurs paléoenvironnements.

Dans son ensemble, l'interprétation des données géologiques indique que le dépôt des Marnes à Foraminifères s'inscrit dans une logique globale de transgression marine. En particulier, les études locales des dépôts littoraux, contemporains aux Marnes à Foraminifères (faciès de Meeressands ; Roussé, 2006), corrélées par les données diagraphiques (gamma ray, P.S. et résistivité ; Roussé, 2006) établissent clairement l'existence de cette transgression généralisée et permettent en outre de distinguer des variations plus fines au sein du milieu



marin (Fig. 20). De cette manière, un premier cycle transgressif / régressif (Fig. 20-C), avec une transgression maximale lors du dépôt des Marnes à Foraminifères à 442m sur la carotte

DP212 (vers le milieu de la formation), a pu être mise en évidence. Un second cycle transgressif / régressif (Fig. 20-C) débute ensuite à 435,5m sur la carotte DP212 (sur le sommet de la formation), le maximum de transgression se situant dans la série des Schistes à **P**oissons (cf. IV.2.3.).

Nous tenterons de confirmer ces résultats grâce à l'étude des principaux biomarqueurs caractéristiques de la contribution marine : les n-alcanes légers et, dans une moindre mesure, les dérivés de stéroïdes algaires, ces biomarqueurs n'ayant pas pu être identifiés dans tous les échantillons de la série. En effet, les n-alcanes et les stéranes peuvent avoir une origine biologique marine ou continentale et l'étude des variations des concentrations relatives des termes rattachés à l'une ou l'autre de ces contributions devrait pouvoir permettre d'établir des corrélations avec l'étude diagraphique.

### a) n-alcanes légers.

Dans une distribution de n-alcanes, une forte prédominance des **n-alcanes légers** en  $C_{15}$  et en  $C_{17}$ , rattachés à des lipides synthétisés par le phytoplancton et les algues benthiques, est caractéristique d'un milieu marin (Cranwell et al., 1987 ; Spooner et al., 1994). De telles prédominances sont patentes dans plusieurs échantillons des Marnes à Foraminifères, et tout particulièrement pour le haut de la série, à la transition (échantillon FO7 - Fig. 21 – et FO8). Comparativement, l'abondance des n-alcanes légers par rapport aux n-alcanes lourds est moins marquée pour l'échantillon FO6 (Fig. 22), qui correspondrait à un minimum de transgression. Ces résultats tendent à démontrer que le milieu marin est plus marqué sur le sommet de la série et pourraient de ce fait mettre en évidence l'existence de la deuxième transgression marine, débutant sur la fin des Marnes à Foraminifères, et qui pourra être confirmée grâce à l'étude des Schistes à Poissons (cf. IV.2.3).

La comparaison des distributions des n-alcanes entre les échantillons FO4 ou FO5 d'une part, et l'échantillon FO6 d'autre part, qui se seraient déposés dans le cadre d'une régression marine (de 442m. à 435,5m : échantillon FO6 (minimum de transgression) – dans la carotte DP212) fait apparaître une légère diminution des n-alcanes légers par rapport aux nalcanes lourds (Figs. 22 - 24), ce qui pourrait confirmer l'existence de la régression marine. Toutefois, de si faibles variations ne permettent pas de confirmer avec certitude l'existence de cette régression au moment du dépôt de ces échantillons.



Cependant, comme nous l'avons évoqué au cours du paragraphe I.2.2 consacré aux marqueurs caractéristiques de l'apport terrestre, les divergences les plus importantes dans les distributions de n-alcanes se situent entre les échantillons déposés avant le maximum de transgression du premier cycle transgressif / régressif (FO1, FO2 et FO3) et les échantillons déposés après le maximum de transgression du premier cycle transgressif / régressif (FO4, FO5, FO6 et FO7). L'étude des distributions de n-alcanes des échantillons FO1 (Fig. 27), FO2 (Fig. 26), FO3 (Fig. 25) et SA1 (cf. III.3.2) ne permet pas de mettre en évidence la transgression marine qui aurait lieu au début des Marnes à Foraminifères dans le sens où la contribution des n-alcanes légers n'évolue pas. Les concentrations relatives des n-alcanes légers sont systématiquement très faibles à la base de la formation et n'atteignent des niveaux réellement caractéristiques de séries marines qu'à partir de l'échantillon FO4. La forte augmentation des concentrations relatives en n-alcanes légers qui est observée entre les échantillons FO3 (Fig. 25) à 444m (sur la carotte DP212) et FO4 (Fig. 24) à 440m permettrait, a priori, de mettre en évidence la première transgression marine qui pourrait être à l'origine de la formation de la mer ouverte du Rupélien. Cet intervalle faisant apparaître un pic du signal de gamma-ray à 442m qui correspond à un maximum de transgression (Roussé, 2006), nous pourrions envisager qu'au moment du maximum de transgression, tout le bassin est envahi par la mer. Ceci mettrait un terme aux situations de transitions (fin du mélange Salifère Supérieur / Marnes à Foraminifères). A partir de cet épisode, les dépôts sont pleinement marins, comme en atteste l'étude des distributions de n-alcanes (Figs. 21 - 24). Un échantillonnage plus précis de la carotte DP202, au niveau du maximum de transgression, nous aurait peut-être permis de conforter avec plus de certitudes ces hypothèses.

## b) Dérivés de stéroïdes.

Parmi les différentes distributions de dérivés de stéroïdes, les **stéranes** en  $C_{27}$ , ainsi que les **diastéranes** en  $C_{27}$ , fournissent également de précieuses informations sur la contribution algaire à la matière organique (Volkman, 1986). Malheureusement, les dérivés de stéroïdes ont été détectés uniquement dans les échantillons FO1, FO6, FO7 et FO8 et n'apparaissent en quantités notables que dans les dépôts de la transition supérieure (échantillons FO7 et FO8). Par conséquent, l'étude des dérivés stéroïdiques ne nous permet pas de confirmer ou d'infirmer l'existence du premier cycle transgressif / régressif qui existerait au moment du dépôt des Marnes à Foraminifères. La prédominance des homologues en  $C_{27}$  dans les distributions de stéranes et de diastérènes est plus marquée dans les

échantillons FO7 (Figs. 28 et 29) et FO8 que dans les autres échantillons de la série, FO1 (Figs. 31 et 32) et FO6 (Fig. 30), ce qui témoignerait à nouveau de « l'océanisation » du milieu de dépôt au niveau de la transition supérieure. Ces résultats concordent avec l'étude des distributions des n-alcanes.



Comme la plupart des dérivés de stéroïdes, les 4-méthylstéranes apparaissent dans les échantillons FO7 et FO8, mais leurs concentrations sont trop faibles pour permettre leur étude détaillée. Cependant, dans ces mêmes échantillons, nous avons pu obtenir de belles distributions de méthyldiastérènes (Fig. 33), comparables à celles obtenues pour les Schistes à Poissons (cf. IV.2.3.B). Ce type de distribution pourrait caractériser la présence de dinoflagellés dans le milieu de dépôt (cf. IV.2.3).

Il existe, dans la série des Marnes à Foraminifères, d'autres dérivés de stéroïdes, mais ces biomarqueurs n'apportent pas de précisions supplémentaires sur l'environnement de dépôt. En particulier, les échantillons FO7 et FO8 présentent de belles distributions de stéroïdes monoaromatiques du cycle C, comparables aux distributions obtenues pour la série des Schistes à Poissons qui sont présentées, à titre indicatif, dans la partie II (cf. II.5.E.). On signalera également la présence de stéroïdes triaromatiques (Fig. 34) dans tous les échantillons de la série, y compris dans des échantillons qui ne présentent pas d'autres dérivés de stéroïdes. Les raisons pour lesquelles seuls les stéroïdes triaromatiques ont été préservés dans les Marnes à Foraminifères, alors que ces échantillons présentent un caractère relativement immature, ne sont pas claires.



c) Autres biomarqueurs : chromanes et isoprénoïdes hautement ramifiés.

Les **chromanes** ne sont pas caractéristiques des environnements de dépôt marins. Toutefois, ils peuvent être utilisés pour évaluer la paléosalinité (Sinninghe Damsté et al, 1987 ; de Leeuw et Sinninghe Damsté et al, 1990). Dans la série des **M**arnes à **F**oraminifères, ces biomarqueurs sont présents à l'état de trace dans la plupart des échantillons, à l'exception des échantillons FO7 et FO8, où ils sont relativement plus abondants. Dans l'échantillon FO7 (Fig. 35), la nette prédominance du composé triméthylé est caractéristique d'un milieu marin à salinité normale.



Par ailleurs, des **isoprénoïdes hautement ramifiés** en C<sub>25</sub>, marqueurs spécifiques de diatomées (Nichols et al, 1988) apparaissent dans la partie supérieure de la série (échantillons FO7 – Fig. 36, FO8 et FO6), ce qui permet une meilleure caractérisation du milieu marin. Les molécules incriminées étant présentes sous la forme de composés organo-soufrés généralement formés dans des milieux de dépôt réducteurs, leurs très faibles concentrations (Fig. 36) peut s'expliquer par le caractère relativement oxydant de l'environnement associé au dépôt de ces échantillons (cf. III.2.5).

### d) Conclusion.

Ainsi, l'étude des différents marqueurs biologiques indique que le milieu marin est mieux marqué sur le sommet de la série, pour des dépôts proches de la transition Marnes à Foraminifères / Schistes à Poissons, alors que les échantillons prélevés à la base de la série se distinguent par une contribution marine à la matière organique étonnement faible. Les différentes considérations concernant les phénomènes de transgression et de régression marine établies sur la base de l'étude des dépôts littoraux et des faciès diagraphiques semblent donc globalement pouvoir être confirmées par les informations issues de l'étude des biomarqueurs.

### III. 2. 4. L'apport bactérien et/ou cyanobactérien.

Il est possible d'estimer la contribution à la matière organique des bactéries et des cyanobactéries, en partie tout au moins, en étudiant les distributions des différents dérivés hopaniques (hopanes, hopènes, secohopanes, benzohopanes... - Ourisson et Rohmer, 1992; Ourisson et Albrecht, 1992). Les dérivés hopaniques sont nettement plus abondants que les dérivés stéroïdiques (ces derniers traduisant principalement une origine algaire et continentale) dans tous les échantillons de la formation des Marnes à Foraminifères (y compris dans les échantillons de la transition supérieure), ce qui témoignerait d'un apport bactérien et/ou cyanobactérien relativement important.

a) Dérivés saturés et insaturés de hopanoïdes.

Dans les Marnes à Foraminifères, les distributions de hopanes, que l'on peut visualiser à l'aide du fragmentogramme de masse m/z = 191, s'étendent généralement de l'homologue en C<sub>27</sub> à l'homologue en C<sub>32</sub> (Figs. 37 - 40). Cependant, des hopanes comportant de plus longues chaînes latérales (jusqu'en C<sub>35</sub>), caractéristiques d'un milieu de dépôt réducteur (Tissot et Welte, 1984), ont été détectés dans les échantillons FO4 et FO5 (Fig. 39). Ces mêmes échantillons possèdent, par ailleurs, les valeurs de Pr/Ph les plus faibles de la série (Pr/Ph = 0,7 : milieu anoxique – cf. III.2.5). Les fragmentogrammes de masse m/z = 191 révèlent également la présence de 13(18)-néohopènes, qui, dans certains échantillons (Fig. 40), atteignent des concentrations relatives importantes.

L'abondance de ces composés de faible stabilité thermique est révélatrice d'une certaine immaturité des sédiments, ce qui peut être, par ailleurs, confirmé par la bonne préservation des hopanes de configuration biologique  $\beta\beta R$  (Seifert et Moldowan, 1980).

Comme dans le cas des n-alcanes, on peut distinguer deux types de distributions de dérivés hopaniques pour les échantillons FO1, FO2, et FO3 d'une part, et pour les échantillons FO4, FO5, FO6, FO7, FO8 d'autre part. Les fragmentogrammes de masse m/z = 191 sont dominés par le dérivé hopanique en C<sub>30</sub> ou en C<sub>31</sub> (Figs. 39 et 40) pour le haut de la série, alors qu'à la base de la série, l'homologue en C<sub>27</sub> est nettement majoritaire (Figs. 37 et 38). L'abondance de l'homologue en C<sub>27</sub> pourrait être révélatrice de la contribution de produits de dégradation de triterpènes précurseurs de type diploptène / diploptérol. Ces composés, identifiés notamment dans différentes plantes terrestres, possèdent un squelette hydrocarboné similaire à celui de hopanoïdes bactériens en C<sub>30</sub> fonctionnalisés en C-22. Dans la mesure où, sur de seuls critères moléculaires, il n'est pas possible de distinguer entre contribution bactérienne ou végétale, nous proposons que l'abondance relative des dérivés hopaniques  $\leq C_{30}$  dans les échantillons du bas de la série des **M**arnes à **F**oraminifères pourrait être liée à la contribution, en partie tout au moins, de végétaux supérieurs plutôt que de bactéries, ce qui permettrait de confirmer la forte influence terrigène, en accord avec ce que nous avons observé lors de l'étude des n-alcanes (cf. III.2.2).

Les fragmentogrammes de masse m/z = 191 des échantillons FO1, FO2 et FO3 se distinguent également par la présence de **17(21)-secohopanes** (Figs. 37 et 38), caractérisés par Trendel et al. (1982). Ces biomarqueurs, non spécifiques, ont été identifiés dans des sédiments d'origines variées (Aquino Neto et al., 1983) et plusieurs hypothèses expliquant leur formation ont été avancées. Dans notre cas, la néoformation des 17(21)-secohopanes par des phénomènes de dégradation thermo-catalytiques lors de la maturation (Aquino Neto et al., 1983) peut être exclue, puisque nos échantillons n'ont pas atteint des degrés de maturation importants. Ces composés pourraient en revanche provenir de la dégradation de précurseurs hopaniques pentacycliques par ouverture oxydante du cycle E à partir de 17(21)-hopènes résultant de l'activité de microorganismes spécifiques présents dans le milieu de dépôt lors des stades précoces de la diagenèse. L'hypothèse que les précurseurs fonctionnalisés de ces composés géologiques constituent une nouvelle classe de lipides spécifiques, *a priori* d'origine bactérienne, résultant de la cyclisation incomplète du squalène, peut également être envisagée (Trendel et al., 1982).



b) Dérivés aromatiques de hopanoïdes.

Nous avons pu identifier, dans tous les échantillons des Marnes à Foraminifères, plusieurs séries de composés tétracycliques et pentacycliques aromatiques au niveau du cycle B (Fig. 41), que nous avons rattachées à la famille des hopanoïdes bactériens. La formation de ces composés ne répond donc pas aux mécanismes d'aromatisation classiques concernant les hopanoïdes (Greiner et al., 1976). Par ailleurs, les hopanes mono-, di-, tri- et tétra-aromatiques, formés par mécanismes d'aromatisation conventionnels (i.e. à partir du cycle D; Greiner et al., 1976), n'ont pas été détectés, à l'exception des 13(18)-secohopanes monoaroaromatiques (Fig. 42), généralement indicateurs de milieux de dépôt évaporitiques (Hussler et al., 1984b), qui ont été identifiés dans l'échantillon FO3. Hauke et al. (1992), à travers l'étude moléculaire de roches sédimentaires du Trias d'Italie, ont identifié de nombreux triterpènes monoaromatiques du cycle B et plusieurs modes de formation ont été proposés. Les composés apparaissant sur le fragmentogramme de masse m/z 225 pourraient être formés par protonation de 13(18)-néohopènes, eux même formés par migration vers la position 13(18) (via la position 17(21)) d'une double liaison initialement située sur la chaîne latérale, pour conduire à des structures de type 18α-fernénoïdes qui évolueraient ensuite en composés aromatiques (Fig. 43). Les composés apparaissant sur le fragmentogramme de masse m/z 213 pourraient être les équivalents aromatiques des 17(21)-sécohopanes identifiés sur le bas de la série. L'ensemble de ces mécanismes diagénétiques pourrait être favorisé par l'action catalytique de certains minéraux (argiles). L'hypothèse que les précurseurs fonctionnalisés de ces composés géologiques constituent une nouvelle classe de lipides, d'origine bactérienne ou non, reste également envisageable. Enfin, il ne nous est pas permis d'écarter l'hypothèse d'une origine à partir de végétaux supérieurs puisque les dérivés de cette série possédant de longues chaînes latérales (>C<sub>30</sub>), qui démontreraient sans ambiguïté l'origine bactérienne de ces biomarqueurs, n'ont pas été identifiés dans nos échantillons. En effet, les triterpènes de végétaux supérieurs de la série de l'arborane et du fernane (en C<sub>30</sub>), notamment, pourraient également être à l'origine de la formation de ces biomarqueurs (Fig. 43). Cependant, la présence de 13(18)-néohopènes et la quasi-absence des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs ne militent pas en faveur de cette dernière hypothèse. Par conséquent, l'identification de ces différentes séries de biomarqueurs pourrait mettre en évidence des mécanismes diagénétiques particuliers, qui souligneraient un important pouvoir d'isomérisation et/ou de réarrangement de la matrice minérale. Dans le même ordre d'idée, on

signalera que, lorsque les dérivés de stéroïdes ont été détectés dans les Marnes à Foraminifères, les dérivés réarrangés (diastérènes, méthyldiastérènes - Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979; Peakman et Maxwell, 1988) formés par catalyse acide liée à la présence de minéraux argileux, ont des concentrations relatives nettement supérieures à leurs homologues non réarrangés (stéranes, méthylstéranes).



Les **benzohopanes**, dont la formation est généralement associée à des milieux de dépôt évaporitiques et / ou carbonatés (Hussler et al., 1984a ; He Wei et Lu Songnian, 1990), ont été identifiés dans les **M**arnes à **F**oraminifères (Figs. 44 et 45). Les concentrations relatives de ces biomarqueurs semblent être plus importantes dans le bas de la série (Fig. 45). La série des benzohopanes cyclisés à partir du carbone 20 (Hussler et al., 1984a) et un homologue de la série des benzohopanes cyclisés à partir du carbone 16 (Schaeffer et al., 1995b), y sont abondants.



c) Conclusion.

Les concentrations relatives des dérivés hopaniques caractéristiques de l'apport bactérien et cyanobactérien sont globalement importantes dans les **M**arnes à **F**oraminifères, en particulier si on les compare aux concentrations relatives des dérivés de « l'équivalent eucaryote » de cette classe de composés, les stéroïdes. Par ailleurs, les différents dérivés hopaniques étudiés pourraient témoigner d'un milieu réarrangeant et globalement peu réducteur.

On signalera également que les distributions des dérivés hopaniques ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la série et les échantillons du bas de la série pourraient présenter certaines caractéristiques moléculaires généralement observées dans le cas de milieux évaporitiques. L'identification des marqueurs caractéristiques d'environnements évaporitiques dans les échantillons ME1, ME2 et ME3 peut être lié à des phénomènes de remaniement des séries salifères sous-jacentes et ce mélange affecterait le cortège des biomarqueurs dans les dépôts proches de la transition avec le Salifère Supérieur.

III. 2. 5. Marqueurs d'anoxie.

Les conclusions de l'étude des distributions des hopanes, qui suggèreraient, pour les Marnes à Foraminifères, un milieu de dépôt peu réducteur, sont confirmées par l'étude des dérivés du phytol (rapport Pristane / Phytane). Les valeurs de ce rapport pour les différents échantillons de la série sont présentées cidessous :

échantillon	FO1	FO2	FO3	FO4	FO5	FO6	FO7	FO8
Pr / Ph	0.9	0.8	0.9	0.6	0.6	1.1	1.3	1.3

Les échantillons FO1, FO2 et FO3 présentent des rapports Pr / Ph semblables aux échantillons du Salifère (cf. III.3.2) et seraient révélateurs d'un milieu de dépôt faiblement réducteur. Les échantillons marins FO4 et FO5 présentent des valeurs plus faibles, correspondant à des environnements anoxiques. La détermination, parmi la macrofaune d'invertébrés, de *Lucina sp.*, serait à associer à ce type de dépôt. En effet, cette famille de bivalves marins à habitat peu restrictif a de fortes affinités pour les fonds vaseux riches en soufre puisqu'ils possèdent une biologie symbiotique avec des bactéries qui lui permet de vivre dans des fonds soufrés et pauvres en oxygène. Ces échantillons, au même titre que les autres échantillons de la série, ne présentent cependant pas de composés organo-soufrés. Enfin, les échantillons FO6, FO7 et FO8, qui possèdent les valeurs du rapport Pr / Ph les plus élevées de la série, auraient été déposés dans le cadre d'un milieu de dépôt oxydant. L'environnement de dépôt associé à ces derniers échantillons pourrait correspondre à un milieu de type mer ouverte.

#### III. 2. 6. Autres biomarqueurs.

Nous signalerons également la présence, dans la série des Marnes à Foraminifères, de séries de biomarqueurs non spécifiques. Ces composés, même s'ils n'apportent que peu de précisions quant aux paléoconditions de dépôt, sont, du fait de leurs fortes concentrations relatives dans cette série, caractéristiques des Marnes à Foraminifères et pourraient être révélateurs des mauvaises conditions de préservation de la matière organique dans la série.

#### a) Alkylbenzènes

Nous avons détecté, dans tous les échantillons des Marnes à Foraminifères, des séries d'alkylbenzènes dans des concentrations relativement importantes. Connan et al (1986) avaient déjà pu identifier ce type de composés dans des anhydrites et des dolomites du Guatemala provenant de milieux de dépôt évaporitiques. Ces auteurs ont observé des distributions d'alkylbenzènes dominées par un terme portant une chaîne latérale en  $C_{15}$  et ont

proposé pour ces biomarqueurs une origine bactérienne. Les alkylbenzènes seraient formés soit par conversion diagenétique de quinones isoprénoïdes (Connan et al., 1986), soit par biosynthèse directe par des archaeabactéries spécifiques (Holzer et al., 1979), soit à partir de caroténoïdes aromatiques spécifiques (pour les composés de type triméthylalkylbenzènes ; fragmentogramme de masse m/z 133). Les fragmentogrammes de masse m/z 91, m/z 105, m/z 119, correspondant respectivement aux alkylbenzènes non méthylés, monométhylés et diméthylés sont présentés sur les figures 46, 47 et 48 et dénotent de fortes variations au niveau des distributions dans les différents échantillons.





Dans la quasi-totalité des échantillons des Marnes à Foraminifères, le phénantrène est très nettement majoritaire dans la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) et plusieurs autres hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) y ont également été détectés (Figs. 49 et 50). Ces composés, non spécifiques, sont généralement considérés comme le résultat de pollution liée à la combustion de matière fossile dans des milieux récents et comme des produits de combustion de plantes terrestres, caractéristiques de feux de forêts, dans les sédiments anciens (Killops et al., 1992). Dans le cadre de l'étude de certaines séries stratigraphiques, les variations des concentrations relatives de ces biomarqueurs ont pu fournir des critères paléoclimatiques, en «quantifiant» l'intensité de l'aridité saisonnière associée aux feux de forêts (Chungquing et al., 1998 ; Finkelstein et al., 2005). L'étude des HAP dans nos séries

sédimentaires ne nous permet cependant pas de rentrer dans de telles considérations paléoclimatiques.



#### **III. 3.** La transition inférieure : Etude moléculaire du Salifère Supérieur.

Les séries évaporitiques du Salifère Supérieur n'entrent pas dans le cadre de notre étude. Toutefois, afin d'affiner notre compréhension des environnements de dépôt associés aux Marnes à Foraminifères, nous avons cherché à caractériser la transition Salifère Supérieur / Marnes à Foraminifères d'un point de vue moléculaire. Pour cela, deux échantillons, notés SA1 (706 m.) et SA2 (710 m.), ont été prélevés au sommet de la série, sur la carotte du forage DP212.

III. 3. 1. Contexte géochimique.

On signalera par ailleurs que les géochimistes se sont déjà intéressés à cette formation. En effet, une série évaporitique prélevée à la base du Salifère Supérieur a fait l'objet de plusieurs études moléculaires. Ces travaux ont permis notamment de définir des paramètres moléculaires spécifiques des séries carbonatées à tendance évaporitique (Keely et al, 1993 ; Sinninghe Damsté et al, 1993a), de mieux appréhender les principales étapes de la transformation diagénétique des précurseurs biologiques (Keely et al, 1993 ; Schaeffer et al., 1993) ou de mettre en évidence les phénomènes de cyclicité dans le milieu de dépôt de la matière organique sédimentaire inhérents à cette série (Hofmann et al, 1993 ; Carpentier et al., 1993 ; Fache-Dany, 1990). Ces travaux ont également permis de compléter les études sédimentologiques en permettant la distinction de trois principaux types de matière organique (Hofmann et al., 1993 ; Blanc-Valleron et al., 1991 ; Fache-Dany, 1990) reflétant des variations dans les paléoenvironnements de dépôt.

- Type A : Ces échantillons sont les plus riches en matière organique. Ils correspondent à des milieux de dépôt fortement anoxiques caractérisés par une salinité nettement supérieure à la normale et sont dominés par un apport algaire et bactérien.
- Type B : Ces échantillons présentent des caractéristiques moléculaires intermédiaires (entre le type A et le type C) : échantillons moins riches en matière organique ; milieu de dépôt moins réducteur ; diminution de la salinité ; apports essentiellement algaires et bactériens avec, cependant, un apport continental non négligeable.
- Type C : Ces échantillons sont les plus pauvres en matière organique. La matière organique, essentiellement d'origine allochtone, est dominée par les apports terrestres et bactériens. Le milieu de dépôt est très faiblement réducteur.

La compilation des données sédimentologiques, lithologiques et géochimiques a permis à Hoffmann et al (1993) de proposer un modèle paléoenvironnemental pour le dépôt de ces séries évaporitiques. De manière générale, les sédiments ont été déposés dans un bassin évaporitique oscillant en permanence entre des stades méromictes (stratification de la colonne d'eau, dépôt des sédiments détritiques – Figs. 51 et 52) et des stades monomictes (colonne d'eau non stratifiée, précipitation des sédiments évaporitiques).

Les figures 51 et 52, proposées par Hoffmann et al. (1993), représentent différents environnements de dépôt permettant l'accumulation de sédiments détritiques (type A et type C, respectivement) dans un bassin évaporitique (stade méromicte). Toutefois, ces modèles paléoenvironnementaux ne s'appliquent qu'imparfaitement au bassin de Mulhouse dans la mesure où les connections entre le fossé rhénan et le milieu marin n'ont, à ce jour, pas pu être mises en évidence par les géologues (dépôts lacustres, absence de faune marine...). Ces derniers ont envisagé deux modèles génétiques permettant d'expliquer l'origine de ces dépôts salifères. Une sédimentation régie par des saccades tectoniques, chaque phase de subsidence enclenchant l'appel d'eaux marines dont l'évaporation provoquerait la précipitation des sels dissous, a pu être proposé par le passé. Cependant, il est admis à présent que la sédimentation des dépôts salifères du bassin de Mulhouse s'est déroulée au sein d'eaux continentales dans lesquelles venaient se déverser périodiquement des solutions salines secondaires engendrées par le lessivage de dépôts salifères permiens ou triassiques (Fontes et al., 1991).



Les variations dans les distributions des biomarqueurs caractéristiques observées au niveau des sédiments détritiques semblent indiquer que la matière organique de type A correspondrait à des périodes de forte productivité autochtone dans le bassin, principalement d'origine algaire (stéroïdes en  $C_{27}$  prépondérants, dinostéranes) associées à de bonnes conditions de préservation (teneur en  $C_{org}$  élevée) et à un milieu de dépôt particulièrement réducteur (rapport Pr/Ph faible). La très nette prédominance des apports autochtones (absence des apports du continent) correspondrait à des phases de concentration de la saumure. Un milieu hypersalin, caractérisé grâce aux distributions des chromanes, devait alors s'installer suite à l'évaporation progressive de la tranche d'eau supérieure.

La matière organique de type C, quant à elle, est marquée par un fort apport continental (prédominance impaire des n-alcanes lourds, présence de triterpènes de végétaux supérieurs) et des conditions de dépôt plus oxydantes (rapport Pr/Ph proche de l'unité). A ce stade, la productivité autochtone est plus faible, les conditions de préservation sont moins bonnes (teneurs en  $C_{org}$  plus faibles) et la salinité du milieu est proche de la normale. Ces échantillons correspondraient à une phase de dilution de la saumure. Le « lac salé rhénan » est alors bien alimenté en eau douce.

Situés entre ces deux situations extrêmes, les échantillons de type B pourraient correspondre à des situations intermédiaires.

Lors de notre étude des échantillons du Salifère Supérieur proches de la transition avec les Marnes à Foraminifères, nous avons cherché à nous référer à ces études préalables, plus complètes. Les distributions des biomarqueurs observées dans nos échantillons respectent effectivement certaines des conclusions des travaux antérieurs : du point de vue moléculaire, les dépôts du Salifère Supérieur que nous avons étudiés, sont similaires aux échantillons du groupe C.

# III. 3. 2. Marqueurs biologiques des séries évaporitiques du Salifère Supérieur.

Les profils chromatographiques de la fraction F11 (alcanes / alcènes), très nettement dominés par les dérivés du phytol (Fig. 53), présentent de nombreuses similitudes avec les



chromatogrammes représentatifs de la matière organique de type C, décrits dans la littérature (Hoffmann et al, 1993 ; Schaeffer, 1993). Les profils chromatographiques de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) sont, comme pour les Marnes à Foraminifères, dominés par le phénanthrène (Fig. 54). Toutefois, la concentration relative de ce produit majeur est moins importante que dans les Marnes à Foraminifères, nous permettant de mieux discerner les autres apports dans cette fraction.

#### a) L'influence continentale

Comme pour les échantillons FO1, FO2, et FO3, les distributions de n-alcanes sont nettement dominées par les n-alcanes lourds et font apparaître une prédominance impaire marquée (Fig. 55). Par ailleurs, plusieurs dérivés aromatiques de végétaux supérieurs (angiospermes et gymnospermes) ont été identifiés (Fig. 56), mais leurs contributions ne présentent que peu de différences par rapport aux échantillons des Marnes à Foraminifères, autant qualitativement que quantitativement. Au contraire, la contribution des n-alcanes légers d'origine algaire est particulièrement faible (Fig. 55). Ces observations peuvent être confirmées par l'étude des dérivés de stéroïdes (Fig. 57) qui ont été détectés dans de faibles concentrations relatives. En effet, la contribution des stéranes (et diastérènes) en C<sub>29</sub> (apport terrestre) est largement supérieure à celle des stéranes en C<sub>27</sub> (apport marin) et les séries de méthylstéranes ou de méthyldiastérènes, qui auraient pu caractériser un apport algaire spécifique (dinoflagellés, notamment) ne sont pas présentes dans les échantillons du **S**alifère **S**upérieur.



## b) Apports bactériens et cyanobactériens.

Les concentrations relatives des dérivés de stéroïdes sont sensiblement inférieures aux concentrations relatives des dérivés hopaniques, ce qui temoignerait d'un apport (cyano)bactérien important. Les distributions des hopanoïdes dans le Salifère Supérieur sont comparables aux distributions équivalentes des Marnes à Foraminifères : - 1°) Les hopanes s'étendent de l'homologue en  $C_{27}$  à l'homologue en  $C_{32}$  (Fig. 58). - 2°) Les 13(18)-néohopènes et les 17(21)-sécohopanes ont été identifiés (Fig. 58). - 3°) Les mécanismes d'aromatisation sont identiques (formation de benzohopanes - Fig. 60, aromatisation à partir du cycle B - Fig. 59 et présence de 13(18)-secohopanes monoaromatiques - Fig. 61).

Le rapport pristane / phytane, de l'ordre de 0,8 (Fig. 53), indiquerait des conditions de dépôt plutôt réductrices. Le fragmentogramme de masse m/z 71 (Fig. 55) fait apparaître d'autres isoprénoïdes fréquemment rencontrés dans des environnements caractérisés par une intense activité archaebactérienne. On signalera en particulier la présence probable de l'isoprénoïde irrégulier en C<sub>25</sub> (2,6,10,15,19-pentaméthylicosane, ou PMI - Teixidor et al., 1993; Schouten et al, 1997) et en C<sub>30</sub> (squalane). L'identification de ces différents isoprénoïdes, qui pourraient être spécifiques, nous permettrait d'envisager la contribution d'archaebactéries halophiles et/ou méthanogènes (Brassell et al., 1981; Hahn, 1982) qui pourraient se développer au sein de la saumure. Ces résultats nous inciteraient également à reconsidérer la validité du rapport Pr / Ph dans le cas de ces échantillons. En effet, l'estimation de l'anoxie du milieu de dépôt (Didyk et al., 1978) que fournissent ces composés, pourrait, dans ce cas précis, être faussée par la contribution de phytane issu du métabolisme des archaebactéries, notamment halophiles (ten Haven et al, 1983 ; de Leeuw et Sinninghe Damsté, 1990). En revanche, les chromanes (autres indicateurs de paléosalinité) n'ont pas été détectés. Cependant, les études de séries de la base du Salifère Supérieur par Sinninghe Damsté et al. (1993a) indiqueraient que les échantillons rattachés au groupe C se distinguent par des distributions de chromanes révélatrices d'une salinité à peine supérieure à la normale. Compte tenu de la très probable identification de la contribution des archaebactéries, révélatrices d'un milieu saumâtre, on pourra être surpris par l'obtention de telles distributions de chromanes dans les échantillons du type C. L'absence d'apports algaires et la forte contribution continentale indiqueraient que la tranche d'eau supérieure du bassin, principalement alimentée en eau douce, aurait un taux de salinité relativement faible. La distinction entre saumure (sursalée) et tranche d'eau supérieure (salinité normale) permettrait d'expliquer la faible concentration relative du chromane monométhylé. En effet, même si l'origine biologique et le mode de formation des chromanes n'ont pas encore été clairement établies, leur biosynthèse directe dans l'environnement de dépôt a été proposée



à cause du nombre limité d'isomères potentiels (Sinninghe Damsté et al., 1987). Si les organismes vivants à l'origine de ces composés se développaient dans la tranche d'eau supérieure, nous serions en mesure de justifier les caractéristiques des distributions de chromanes obtenues pour les échantillons du Salifère Supérieur de type C.

Enfin, la série du Salifère Supérieur présente des critères moléculaires spécifiques des séries carbonatées et/ou évaporitiques. L'identification des benzohopanes (Fig. 60), et, plus particulièrement, des 13(18)-secohopanes monoaromatiques (Fig. 61), ainsi que du dérivé de l'oléanane aromatisé au niveau du cycle D (Fig. 59), confirmerait la tendance évaporitique du milieu de dépôt associé aux échantillons du sommet de la série du Salifère Supérieur.

c) Conclusion.

L'ensemble de ces donnés nous permet d'envisager, pour les échantillons du Salifère Supérieur que nous avons étudiés, un paléoenvironnement de dépôt similaire à ce qui a été proposé par Hofmann et al (1993), suite à l'étude de séries sédimentaires situées à la base du
Salifère Supérieur (cf. III.3.1: Matière organique de type C). Le milieu de dépôt est très fortement marqué par les apports du continent. Il présente également plusieurs marqueurs caractéristiques de séries évaporitiques (milieu lacustre à évaporitique). Les dépôts du sommet de la formation du Salifère Supérieur se situeraient dans une phase de dilution de la saumure.

### III. 3. 3. Transition Salifère Supérieur / Marnes à Foraminifères.

L'étude des échantillons de la transition Salifère Supérieur / Marnes à Foraminifères aura permis de mettre en évidence les nombreuses similitudes des distributions de biomarqueurs entre les échantillons du SA1 et SA2 et les échantillons FO1, FO2 et FO3. D'un point de vue moléculaire, les échantillons FO1, FO2, FO3 sont bien plus proches des échantillons du Salifère Supérieur (de type C) que des autres échantillons des Marnes à Foraminifères. En effet, la plupart des distributions de biomarqueurs spécifiques (n-alcanes, hopanoïdes) ou non spécifiques (HAP, alkylbenzenes) sont identiques et les seules différences significatives entre les échantillons à tendance évaporitique du Salifère Supérieur et les échantillons prélevés à la base de la série « marine » des Marnes à Foraminifères sont : 1°) la forte diminution de la contribution des dérivés du phytol et la disparition des isoprénoïdes caractéristiques des archaebactéries, ce qui pourraient être lié à la dilution ou à la disparition de la saumure. 2°) la disparition de la plupart des dérivés de stéroïdes, qui pourrait être liée à une augmentation relative de la contribution bactérienne et cyanobactérienne et/ou à une dégradation des conditions de préservation. Dans tous les cas de figures, ces disparités ne permettent pas d'envisager des paléoenvironnements radicalement différents et il semblerait raisonnable d'associer un environnement lacustre aux dépôts prélevés à la base des Marnes à Foraminifères. Plus particulièrement, l'échantillon FO3 présente tous les marqueurs biologiques caractéristiques de séries à tendance évaporitique (13(18)-secohopanes monoaromatiques et dérivé de l'oléanane aromatisé au niveau du cycle D) identifiés dans les échantillons du Salifère Supérieur que nous avons étudiés. De plus, l'isoprénoïde en C<sub>25</sub> (PMI) fait à nouveau son apparition. Par conséquent, il existe de fortes présomptions quant à la nature évaporitique de cet échantillon.

Ainsi, l'environnement de dépôt associé aux échantillons prélevés à la base des Marnes à Foraminifères semble être relativement isolé du milieu marin ouvert puisque l'invasion marine du fossé rhénan qui surviendrait, *a priori*, au moment de la transition, ne semble pas se répercuter au niveau moléculaire. Par définition, la formation des Marnes à Foraminifères est effectivement présentée comme une série sédimentaire à faciès franchement marin, résultant de l'ennoiement rapide du bassin, son nom faisant référence à la grande quantité de foraminifères benthiques et planctoniques qu'elle contient. De ce fait, l'association à la formation des Marnes à Foraminifères de ces trois échantillons, à caractère plutôt lacustre, peut paraître antinomique. Du point de vue moléculaire, il nous semble préférable de rattacher ces échantillons initialement associés aux Marnes à Foraminifères, à la série du Salifère Supérieur. D'un point de vue lithologique, cette hypothèse n'est pas illogique, puisque la distinction des lithofaciès sur les carottes n'est pas aisée dans les zones de transition et dépend souvent des données des foreurs. En outre, on pourra également remarquer que les deux carottes étudiées, bien que très proches géographiquement, présentent des différences d'épaisseur marquées pour la formation des Marnes à Foraminifères (soit 12m sur DP212 pour 7m sur DP202), alors qu'en plaçant la transition à 442m (i.e., après l'échantillon FO3) sur la carotte DP212, on aurait des épaisseurs sensiblement identiques. A ce stade de la discussion, on se rend compte qu'il aurait été intéressant d'étudier la transition inférieure des Marnes à Foraminifères dans d'autres bassins (au Nord) afin de vérifier si les dépôts des Marnes à Foraminifères incriminés sont spécifiques au bassin de Mulhouse, ou s'ils sont communs à l'ensemble du bassin rhénan.

Toutefois, la persistance, à la base des Marnes à Foraminifères, d'un modèle paléoenvironnemental hérité du Salifère Supérieur, n'est pas réellement problématique dans la mesure où l'existence d'environnements de transition entre des dépôts salifères et des dépôts marins semble inévitable. On pourrait, par conséquent, envisager que les échantillons FO1, FO2, et FO3, se soient déposés dans une période transitoire caractérisée par une alternance de milieux lacustres à évaporitiques et de milieux marins ou par d'éventuels phénomènes de réarrangement de sédiments sous-jacents du Salifère Supérieur.

L'incursion d'eau marine dans le système évaporitique, dont la topographie est certainement accidentée (présence de seuils, reliefs, chenaux), se fait par étape. Avant que le bassin ne soit totalement inondé, il existait vraisemblablement de nombreuses lagunes, en partie évaporitiques, situées entre le cordon littoral et le front jurassien. Ces lagunes seraient alimentées temporairement en eau de mer, par des passes ou des chenaux, et en eaux douces comme en témoigne la présence, à la base de la formation, de petits bancs gréso-silteux de caractère turbiditique. Par conséquent, ces environnements de transition consisteraient en un mélange de dépôts encore lacustres (et évaporitiques) et de dépôts plutôt marins. Le fait que nous n'ayons pas pu observer d'échantillons présentant un enrichissement relatif en

marqueurs d'origine marine, intercalés entre deux échantillons à caractère lacustre, pourrait être imputé à la parcimonie de l'échantillonnage. Par ailleurs, lors de la transgression progressive de la mer du Rupélien sur la plus grande formation évaporitique du fossé, il parait évident qu'il y a un facteur de remaniement des séries salifères sous-jacentes qui pourrait également justifier la nature des distributions de biomarqueurs observées à la base des **M**arnes à **F**oraminifères.

Comme nous l'avons vu précédemment, le passage d'un milieu dominé par l'apport continental à un milieu dominé par l'apport marin se situerait entre 444 m (échantillon FO3) et 440 m (échantillon FO4) sur la carotte DP202. Cet intervalle fait apparaître un pic du signal de gamma-ray à 442 m qui correspond à un maximum de transgression. A ce niveau, l'ennoiement du bassin est probablement total et les dépôts sont pleinement marins, du Nord au Sud. L'étude moléculaire des échantillons FO4 et FO5 fait effectivement apparaître une forte productivité autochtone dans le bassin, principalement d'origine algaire, dans un milieu de dépôt réducteur (rapport Pr/Ph de 0.6) qui serait associé soit à un bassin subissant des incursions marines nettement plus fréquentes, soit à un milieu marin relativement confiné.

# III. 4. Conclusion.

Au terme de l'étude des fossiles moléculaire de la série des Marnes à Foraminifères (sur la carotte du forage DP212), nous pouvons proposer les éléments suivants :

1°) <447 m.: Le Salifère Supérieur - Milieux lacustres (apports essentiellement continentaux, milieu faiblement réducteur) à évaporitiques (précipitation de gypse à 456 m dans la carotte DP212, identification de biomarqueurs caractéristiques de milieux carbonatés à tendances évaporitiques, contribution d'archaebactéries halophiles et/ou méthanogènes).

Des études antérieures de la série du Salifère Supérieur ont abouti à la distinction de plusieurs modèles paléoenvironnementaux (groupe A, B, C - Hofmann et al., 1993) auxquels nous avons tenté de nous rattacher (les échantillons du groupe C, en particulier). La prédominance de l'apport continental pourrait être la conséquence d'un environnement lacustre. La contribution algaire est, au contraire, très restreinte. La contribution limitée des archaebactéries halophiles et/ou methanogènes pourrait être révélatrice de milieux saumâtres. En se référant aux travaux de Hofmann et al. (1993), il semblerait que les échantillons du

sommet de la formation Salifère Supérieur se soient déposés au cours d'une phase de dilution de la saumure.

2°) 447 m, 446 m, 444 m - Paléoenvironnements de dépôt proches des paléoenvironnements du Salifère Supérieur: Milieux lacustres.

Les profils chromatographiques sont similaires : forte prédominance des biomarqueurs caractéristiques de la contribution terrestre et contribution algaire minime, milieu de dépôt faiblement réducteur : rapport Pr/Ph proche de l'unité.

### 3°) 444 m - Milieux lacustres et **tendances évaporitiques (?)**.

Pour cet échantillon, la réapparition des 13(18)-secohopanes monoaromatiques et des isoprénoïdes en  $C_{25}$  (PMI) et en  $C_{30}$  (squalane), certes à de faibles concentrations, symboliserait la tendance évaporitique du milieu de dépôt associée aux échantillons prélevés à la base des Marnes à Foraminifères. On signalera par ailleurs que le dérivé de l'oléanane aromatisé au niveau du cycle D, qui est également considéré comme étant caractéristique de séries évaporitiques, a été identifié sur l'ensemble de la formation des Marnes à Foraminifères. Ces trois échantillons pourraient correspondre à des environnements de transition.

### 4°) 442 m – Maximum de transgression marine.

Cette hypothèse, établie sur la base de l'étude des faciès diagraphiques, semble pouvoir être corrélée par l'étude des biomarqueurs : la contribution algaire à la matière organique est désormais nettement prépondérante par rapport à la contribution terrestre. A ce moment, l'ennoiement du bassin est total et cet événement a une répercussion au niveau moléculaire : les dépôts seront désormais pleinement marins.

# 5°) 440 m, 437 m - Incursions marines.

La nette augmentation de la contribution marine couplée à la diminution du rapport pristane / phytane suggèrent, au minimum, un accroissement très net de la fréquence des connections entre le bassin et la mer ouverte et, très certainement, la formation d'une vaste surface d'inondation marine. Le bassin resterait toutefois assez confiné et ces échantillons pourraient avoir été déposés lors d'épisodes de restriction du milieu (fonds rendus temporairement dysoxiques).

# 6°) 435.5 m - Ralentissement du caractère marin franc (?).

D'après l'étude des faciès diagraphiques, cet échantillon correspondrait à un minimum de transgression. L'étude de la distribution des n-alcanes permet effectivement de distinguer une légère diminution des n-alcanes légers d'origine algaire, par rapport aux échantillons marins qui le précèdent et qui lui succèdent. Par la suite, la transgression se poursuivra jusque dans la formation des Schistes à Poissons.

# 7°) 435.5 m, 437 m - Milieu marin ouvert.

L'apport algaire reste prépondérant mais le rapport pristane/phytane, supérieur à l'unité, est à présent caractéristique d'un milieu de dépôt oxydant. Par conséquent, l'environnement de dépôt pourrait évoluer vers une mer ouverte au sommet de la série. Ces observations seraient en accord avec les donnés de la littérature relatives à l'étude des foraminifères, qui suggèrent un passage progressif d'une sédimentation en zone littorale peu profonde à une zone de plate-forme néritique, en accord avec la logique de transgression marine (Sittler et Olivier-Pierre, 1994; Roussé, 2006). Les dépôts proches de la transition supérieure présentent des marqueurs moléculaires tels que les dérivés de stéroïdes ou les chromanes, qui sont rares ou absents dans les Marnes à Foraminifères mais particulièrement abondants dans les Schistes à Poissons. La distribution des chromanes est caractéristique d'un milieu marin de salinité normale.

III.4 Conclusion													
- بع وي ي وي (Poussé, 2006) الساب الساب المحالية المحالي محالية المحالية المحاليياني المحاليي محالي محاليية المحالية ال				n-alcanes (et n-acides)	stéranes diastérènes	dinolstéranes dinodiastérènes	marqueurs de diatomées	paléosalinité (chromanes)	hopanes hopènes (et autres)	13(18)-secohopanes monoaroaromatiques	benzohopanes	Pr/Ph	P M I
	S	696.3m	rares SCHISTES	termes légers prédominants A POISSONS	C27 prédominants	oui	oui	normal	C35 présents	n.d.	peu abondants <sub>r</sub>	~0.5 + autres narqueur d'anoxie	n.d. s
	434m		- rares	termes légers prédominants	C <sub>27</sub> prédominants	oui	oui	normal	C29 majotitaires C35 absents	n.d.	peu abondants	0.8 0.9	n.d.
			— rares	termes légers prédominants	C <sub>27</sub> prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	17-21 sécohopanes absents	n.d.	peu abondants	0.9	n.d.
iteres			— rares	termes légers prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C30/C31 majotitaires C35 présents 17-21 sécohopanes absents	n.d.	peu abondants	0.6	n.d.
ssion marine & Foramir	nsgressif / regressif		— rares	termes légers prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C30/C31 majotitaires C35 présents 17-21 sécohopanes absents	n.d.	peu abondants	0.6	n.d.
Marnes	Ter cycle trd		rares	termes lourds prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C27 majotitaires C33 absents 17-21 sécohopanes présents	oui	relativement abondants	1.1	oui
	45 446 m	703 m	]_ <sup>rares</sup>	termes lourds prédominants	C <sub>29</sub> prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	C27 majotitaires C35 absents 17-21 sécohopanes présents	oui	relativement abondants	1.3 1.3	n.d.
Supérieu		75	SALIFERE	SUPERIEUR									
Salifère	Brahves		rares	termes lourds prédominants	C <sub>29</sub> prédominants	n.d.	n.d.	n.d.	C27 majotitaires C35 absents 17-21 sécohopanes présents	oui	relativement abondant	~0.8	oui

### n.d.:non détectés

# Environnements de dépôt (cf. p242) IV. Schistes à Poissons Fonds rendus dysoxiques dans les eaux du lac Cadagno, Suisse (Photo : M. et F. Bernasconi).

IV.1. Données géologiques.

IV.1.1 Sédimentologie des Schistes à Poissons.

Cette partie fait largement appel aux résultats de la thèse de Stéphane Roussé (2006) consacrée à l'architecture et à la dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène du Sud du Fossé Rhénan.

La formation des Schistes à Poissons surmonte dans la plupart des cas celle des Marnes à Foraminifères (Sittler, 1965). Dans la partie méridionale, les Schistes à Poissons se déposent souvent sur les formations de Meeressands contemporaines aux dépôts des Marnes à Foraminifères ou même directement sur le substratum jurassique, ce qui peut être lié à la transgression marine. La formation se dépose avec ses équivalents latéraux, des faciès littoraux (Meeressands - Fig. 7) assez bien développés sur les bordures du rift (Roussé, 2006).

Les sédiments des Schistes à Poissons (Figs. 1, 3 et 4) sont constitués d'argiles marneuses finement litées de couleur brun-gris à gris foncé. Il s'agit de dépôts dominés par la décantation de fines particules en suspension dans un milieu très calme, bien au-delà de toute action des vagues et courants. Ces marnes peuvent être bitumineuses et sont généralement caractérisées par une forte concentration en pyrite. La présence de pyrite, issue de milieux fortement réducteurs, pourrait indiquer des fonds rendus disoxiques. Des niveaux de calcaire marneux, plus ou moins dolomitique, sont très rarement intercalés et dénotent de conditions environnementales différentes. Cette formation présente également de fines intercalations / laminations blanches et crayeuses (Figs. 1, 2 et 4). Enfin, les dépôts des Schistes à Poissons se distinguent des autres formations de la Série Grise par l'absence totale d'apports détritiques : la contribution des bordures est nulle. Ainsi, la mer du Rupélien pourrait dépasser latéralement les épaules du rift au moment du dépôt de Schistes à Poissons.

Les Schistes à Poissons sont riches en matière organique (de l'ordre de 4% de  $C_{organique}$ ), ce qui fait que cette formation représente un excellent marqueur diagraphique corrélable sur l'ensemble du bassin. Classiquement, deux modèles paléoenvironnementaux sont proposés pour des sédiments riches en matière organique : le « modèle euxinique » (bonne conservation), ou le « modèle d'upwelling » (productivité primaire élevé). Dans notre cas, le modèle euxinique s'impose puisqu'il existe plusieurs facteurs, tels que l'incroyable

- II.1. Sédimentologie des Schistes à Poissons
- A: Description des lithofaciès et du contenu fossilifère (S. Roussé, 2006).



Fig. 1: Détail du lithofaciès des Schistes à Poissons (Rheinweiler), montrant l'intercalation de fines lamines argilo-marneuses sombres avec des lamines blanchâtres et crayeuses riches en nanoplancton (coccolithes). - Fig. 2: *Cyclococcolithus floridanus*. Noter la présence de tests de coccolites entiers (cercle rouge). - Fig. 3: Détail du même lithofaciès sur carottes (DP202, 696m). - Fig. 4: Détail du faciès des SP montrant des marnes sombres à intercalations crayeuses à nanoplancton, surmontant des marnes calcaires plus grises (flèche), légèrement dolomitiques et plus ou moins bien indurées (DP202, 695m). - Fig. 5: Exemplaire d'*Aeoliscus (Amphisile) heinreichi* (Rheinweiler).

finesse des dépôts et l'anoxie présumée des fonds marins, permettant de bonnes conditions de préservation.

De manière générale, les foraminifères benthiques sont peu abondants et leur faible diversité (essentiellement des Nodosarides) serait révélatrice d'un environnement anoxique (Grimm et al., 1999). Les intercalations millimétriques blanchâtres et crayeuses sont constituées de coccolithes (Fig. 2) et correspondent vraisemblablement à des phénomènes de bloom de nanoplancton et de mortalité massive liés à des modifications (soudaines?) dans l'environnement de dépôt, comme, par exemple, un fort accroissement de la zone anoxique



dans la colonne d'eau. L'accumulation massive et monospécifique de nanoplancton pourrait également être la conséquence de variations climatiques.

La série contient également, comme son nom l'indique, de nombreux restes fossilisés de poissons, dont *Aeoliscus heinreichi* (Weiler, 1952, 1963 ; Doebl et al., 1976 ; Pharisat, 1991, 1992), un amphysile vivant dans des eaux peu profondes, et quelques rares cas de fossiles d'oiseaux. La bonne conservation des débris fossilisés d'organismes est favorisée par la finesse des dépôts et par l'anoxie poussée de l'environnement de dépôt.

L'étude du nanoplancton (Doebl et al., 1976 ; Sittler et Ollivier-Pierre, 1994) et la présence de *Aeoliscus heinreichi* (Fig. 5) pourraient témoigner d'une possible diminution de la profondeur de la colonne d'eau au moment du dépôt des Schistes à Poissons par rapport à celle envisagée pour les Marnes à Foraminifères. Cependant, cette hypothèse semble se heurter à la logique générale de transgression marine qui serait de nature à engendrer l'augmentation de la bathymétrie.

De manière générale, l'étude du contenu fossilifère est révélatrice d'une détérioration régionale de la vie marine, liée à un probable appauvrissement des fonds en oxygène.

Par ailleurs, la similarité entre les (micro)faunes fossiles du fossé rhénan, de la mer périalpine et de la mer du Nord indiquerait la réalisation d'une connexion temporaire entre ces aires de sédimentation pendant cet épisode de sédimentation (Pharisat, 1991).

IV.1.2. Echantillons rattachés aux Schistes à Poissons.

Les échantillons destinés à l'étude de cette formation (Schistes à Poissons) proviennent des deux carottes des forages DP202 et DP212 (Mines Domaniales de Potasse d'Alsace), mais également d'un affleurement situé à Rheinweiller (Allemagne). La formation des Schistes à Poissons s'étend sur environ 10 m d'épaisseur dans ces deux carottes et sur un peu plus de 3 mètres (partie supérieure de la Formation) dans l'affleurement de Rheinweiller (cf. fig. 6 – isopaque).

Au total, quatorze échantillons ont été prélevés. La répartition des échantillons au sein des différents sites s'organise de la manière suivante :

Carotte DP212 (Fig. 8) : quatre échantillons, notés de PO1 à PO4 (1 : 430m, 2 : 428m, 3 : 426m, 4 : 424m – transition Schistes à Poissons / Marnes à Foraminifères) ont été prélevés.
L'échantillon PO4 a été prélevé au niveau de la transition entre les Schistes à Poissons et les

Marnes à Mélettes. La série des Schistes à Poissons est incomplète sur la carotte du forage DP212. Les échantillons recueillis correspondent à la partie supérieure de la série et permettent d'étudier la transition supérieure.



Carotte DP202 (Fig. 9) : sept échantillons, notés de PO5 à PO11 (5: 695m, 6: 694m, 7: 692m, 8: 691m, 9: 690m, 10: 688m, 11: 686m) ont été prélevés. Ces sept échantillons couvrent l'ensemble de la série et nous permettent de suivre l'évolution des biomarqueurs au sein des Schistes à Poissons et d'étudier les transitions avec la série inférieure (Marnes à Foraminifères) et la série supérieure (Marnes à Mélettes).

- Affleurement de Rheinweiller (Fig. 10) : trois échantillons (PO12, PO13 et PO14) ont été prélevés sur l'affleurement de Rheinweiller. L'échantillon PO12, prélevé dans un banc de marnes dolomitiques indurées, présente des teneurs en  $C_{org}$  et en  $C_{tot}$  particulièrement élevées (cf. partie A.5).

IV.2. Etude des fossiles moléculaires.

Il s'agira dans cette partie de dégager les critères moléculaires percutants dans le cadre de la reconstitution des paléoenvironnements de dépôt et d'étudier l'évolution de leurs distributions au sein de cette formation. Les biomarqueurs caractéristiques des différentes contributions à la matière organique, et, plus particulièrement, les marqueurs d'anoxie, seront successivement étudiés.

IV. 2. 1. Présentation générale des profils chromatographiques.

Contrairement aux Marnes à Foraminifères, la série des Schistes à Poissons comporte une grande diversité de fossiles moléculaires, ce qui pourrait notamment être lié aux fortes teneurs en carbone organique de la série (cf. partie A.5). Pour chaque fraction étudiée, les profils chromatographiques, présentés ci-après, font apparaître un certain nombre de caractéristiques communes qui sont spécifiques à cette série d'échantillons.

Ainsi, de manière générale, la fraction F11 (alcanes / alcènes) est dominée par le phytane (Figs. 11 et 12) et on notera la présence d'autres isoprénoïdes (isoprénoïdes ramifiés en  $C_{25}$  – Fig. 11). La série des n-alcanes, les séries de hopanoïdes (hopènes et hopanes) sont toujours aussi bien représentées, mais l'apparition, au niveau de la transition **M**arnes à Foraminifères – Schistes à Poissons, des différentes séries de stéroïdes (stéranes, diastéranes, méthylstéranes, méthyldiastéranes...) nous permettra d'affiner l'étude de l'apport marin pour

cette formation géologique. Les concentrations relatives des stéroïdes sont par ailleurs supérieures aux concentrations relatives des hopanoïdes (Figs. 11 et 12).

La fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) est généralement dominée par le chromane triméthylé (Figs. 13 et 14). On constatera d'emblée un important fond non résolu qui témoigne de la grande diversité des fossiles moléculaires (composés organo-soufrés,



notamment). L'apparition, à la transition inférieure, de composés organo-soufrés (Figs. 13 et 14) présentant de nombreux isomères est l'un des facteurs impliqué dans cette diversité moléculaire. Comme pour les fractions F11 (alcanes / alcènes), les distributions de hopanoïdes (benzohopanes et autres dérives aromatiques) et de stéroïdes (stéroïdes mono-, diet triaromatiques) sont abondamment fournies pour l'ensemble des échantillons (Figs. 13 et 14). On distingue également en fin de chromatogramme de la plupart des échantillons, la présence de dérivés d'un caroténoïde particulier (l'isoréniératène -Fig. 13). L'identification de ces composés est une des principales spécificités des profils chromatographiques de la formation des Schistes à Poissons. Des séries de HAP et d'alkylbenzènes ont également été identifiées, mais, alors que ces séries avaient des concentrations relatives importantes dans les formations antérieures, c'est généralement avec peine que l'on peut les distinguer du bruit de fond dans les sédiments des Schistes à Poissons. Ces observations confirmeraient les mauvaises conditions de préservation de la matière organique dans la formation des Marnes à Foraminifères. Au contraire, la finesse des dépôts (absence de détritisme) et l'anoxie poussée du milieu (cf. IV.2.5) favorise la préservation de la matière organique dans la formation des Schistes à Poissons.

Enfin, les informations tirées de l'étude des fractions polaires peuvent une nouvelle fois être considérées comme étant "facultatives". Les fractions F22 (cétones) et F23 (alcools) (Figs. 15 et 16) sont ici sensiblement plus riches en biomarqueurs, mais la plupart de ces composés n'ont pu être identifiés au cours de ces travaux. La fraction des acides estérifiés F31 (Fig. 17) présente de belles distributions d'acides linéaires et d'acides hopaniques, ainsi que quelque acides isoprénoïdes. Nous n'avons toutefois pas réalisé l'étude systématique des fractions polaires (acides inclus) dans le cadre de ce travail.

# IV. 2. 2. L'influence continentale.

### a) n-alcanes et autres composés linéaires.

Au sein de la série des Schistes à Poissons, des marqueurs moléculaires caractéristiques de la contribution continentale à la matière organique ont été identifiés. Nous avons déjà évoqué ces différentes familles de biomarqueurs au paragraphe III.2.2. (Marnes à Foraminifères) et leurs distributions ne présentent pas d'évolution significative lors de la transition Marnes à Foraminifères / Schistes à Poissons.

La série des **n-alcanes lourds** (n- $C_{21}$  à n- $C_{35}$ ) présente une distribution caractérisée par une prédominance marquée des composés de rang impair, que nous pouvons rattacher à des constituants de cires cuticulaires de végétaux supérieurs (Tissot et Welte, 1984), pour l'ensemble des échantillons de la série (Fig.18). Contrairement aux distributions du Salifère Supérieur, de la base du Marnes à Foraminifères (cf. III.2.2) ou des Marnes à Mélettes (cf. V.2.2), la contribution des n-alcanes lourds reste ici relativement limitée et la distribution représentative de la série, présentée en figure 18, est similaire aux distributions de la partie supérieure des Marnes à Foraminifères. Les autres composés linéaires identifiés dans des fractions plus polaires (acides, notamment) présentent également des prédominances marquées pour les composés les plus lourds de ces séries (prédominance paire dans le cas des n-acides ; Fig. 19) caractéristiques d'une empreinte de type végétaux supérieurs.



### b) Dérivés de terpènes de végétaux supérieurs

On notera également la présence de quelques dérivés de terpènes de végétaux supérieurs, dans des proportions relatives faibles pour tous les échantillons de la série (Fig. 20), à l'exception de l'échantillon PO4 (Fig. 21). La fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) de cet échantillon, prélevé au niveau de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes, contient une plus grande diversité et abondance relative de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs, comme des dérivés aromatiques de triterpènes d'angiospermes, possédant généralement le squelette hydrocarboné de l'oléanane/ursane (angiospermes), en association avec des marqueurs d'anoxie caractéristiques de la série des Schistes à Poissons : les dérivés de l'isoréniératène (cf. IV.2.5). Nous avons par ailleurs détecté des composés mono- à triaromatiques qui pourraient provenir de différents diterpènes caractéristiques de conifères (Otto et Simoneit, 2001). Des composés aromatiques de la série du lupane, également rattachés aux angiospermes, ont aussi été identifiés dans l'échantillon PO4. On constatera, pour cette formation, que contrairement aux échantillons des Marnes à Foraminifères, les dérivés aromatiques de triterpènes de végétaux supérieurs sont très majoritairement formés par perte du cycle A, permettant la formation d'hydrocarbures tétracycliques mono- à tétra-aromatiques par aromatisation progressive des cycles B à D (Trendel et al., 1989).

# c) Conclusion.

Dans cette série, les marqueurs moléculaires caractéristiques de l'apport terrigène, quantitativement très limités par rapport, notamment, aux échantillons de la série continentale des Marnes à Mélettes, est à mettre en relation avec la paléogéographie régionale au moment du dépôt des sédiments de la formation des Schistes à Poissons. Comme pour la partie supérieure des Marnes à Foraminifères, la proximité de la côte (la largeur actuelle du fossé rhénan est d'environ 35 km) permettrait de justifier ce type de contribution à la matière organique au sein d'une formation dont la plupart des indicateurs moléculaires restent d'origine algaire. Pour les échantillons de la transition supérieure, l'apport terrestre est logiquement plus marqué, traduisant le début de la « continentalisation » du milieu de dépôt.

IV. 2. 3. La contribution phytoplanctonique marine.

Les différentes familles de biomarqueurs caractéristiques de la contribution marine (nalcanes légers, stéranes en C<sub>27</sub>...) que comportent les échantillons de la série marine des Schistes à Poissons permettent de suivre l'évolution du milieu marin tout au long de la colonne lithologique. En particulier, les variations des concentrations relatives de ces biomarqueurs phytoplanctoniques devraient nous permettre, comme dans le cas de la série des Marnes à Foraminifères, d'envisager la distinction des environnements de dépôt marins proximaux et distaux. Il a été établi, grâce à l'étude des séquences et faciès littoraux (Meeressands) et des données diagraphiques (gamma ray, P.S. et résistivité), qu'un second cycle transgressif / régressif était en cours au moment du dépôt des Schistes à Poissons (Roussé, 2006). Comme nous l'avons vu précédemment (III.2.3), la transgression débute à la fin des Marnes à Foraminifères et se poursuit dans les Schistes à Poissons. Les Schistes à Poissons présentent un signal gamma ray peu lisse et extrêmement radioactif, qui s'explique par les fortes teneurs en matière organique des argiles de cette série, associé à un pic au sommet de la formation (à 427m sur la carotte du forage DP212), aisément corrélable à l'ensemble de la zone, qui correspondrait au maximum de transgression (Roussé, 2006). La régression marine qui suit concerne quelques échantillons proches de la transition avec les dépôts continentaux des Marnes à Mélettes.

# a) n-alcanes légers.

Pour tous les échantillons de la série des Schistes à Poissons, les n-alcanes légers entre  $C_{15}$  et  $C_{17}$ , rattachés à des lipides synthétisés par le phytoplancton et les algues benthiques (Cranwell et al., 1987; Spooner et al., 1994), ont des concentrations relatives comparables et figurent systématiquement parmi les termes majoritaires de la série des nalcanes. En particulier, le terme en  $C_{17}$  est souvent prépondérant et, dans tous les cas de figure, il est nettement plus abondant que les n-alcanes lourds (n- $C_{23}$  à n- $C_{35}$ ), ce qui est caractéristique d'un milieu marin (Figs. 23 - 26). La prédominance des n-alcanes légers est légèrement plus marquée dans les échantillons des Schistes à Poissons que dans les échantillons des Marnes à Foraminifères.

b) Dérivés de stéroïdes.

D'autre part, contrairement à la série des Marnes à Foraminifères, les dérivés de stéroïdes sont ici abondants. En particulier, nous disposons, pour les Schistes à Poissons, de belles distributions de stéranes, de diastéranes et de méthylstéranes. Les distributions de stéranes pour ces échantillons se distinguent par la prédominance nette des homologues en C<sub>27</sub> (généralement considérés comme marqueurs d'une origine algaire - Volkman, 1986) par opposition aux homologues en C<sub>29</sub> (origine terrestre). L'étude des distributions des stéranes, au même titre que l'étude des distributions des n-alcanes (bonne corrélation), semble indiquer que la contribution marine à la matière organique est globalement plus marquée pour les échantillons des Schistes à Poissons que pour les échantillons des Marnes à Foraminifères. En effet, au niveau de la transition, la comparaison des distributions de stéranes entre l'échantillon PO5 (Fig. 26) et l'échantillon FO7 (cf. III.2.2.) fait apparaître une augmentation évidente des concentrations relatives des homologues en C<sub>27</sub>, et, pour les autres échantillons de la série, les concentrations relatives des stéranes en C<sub>27</sub> sont variables mais restent toujours supérieures à celles observées pour les échantillons des Marnes à Foraminifères. Ces observations semblent logiques au vu des données géologiques qui mettent en évidence l'existence d'une transgression marine pendant le dépôt des Schistes à Poissons. Sur l'ensemble des échantillons de la série, les plus fortes concentrations relatives en stéranes en C<sub>27</sub> ont été observées dans l'échantillon PO12, prélevé dans le banc de marnes dolomitiques de l'affleurement de Rheinweiller, ainsi que dans l'échantillon PO10, prélevé dans la carotte du forage DP2O2 à 688 m (Fig. 24). De ce fait, ces deux échantillons pourraient correspondre à des dépôts très proches du maximum de transgression au niveau de l'affleurement de Rheinweiller et de la carotte DP202, respectivement. On notera que ces deux échantillons ont été prélevés dans des niveaux proches du sommet de la formation. Au contraire, les plus faibles concentrations relatives en stéranes en C<sub>27</sub> ont été observées dans l'échantillon PO4, prélevé au niveau de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes (Fig. 23), et qui se serait déposé dans le cadre d'une diminution très nette de l'influence marine (une régression marine) couplée à la continentalisation du milieu de dépôt (cf. IV.2.2).

De même, les diastérènes en  $C_{27}$  sont généralement prédominants au sein de la formation des Schistes à Poissons. Ces biomarqueurs ont la même origine biologique que les stéranes en  $C_{27}$ . Leur formation massive dans les sédiments, favorisée par l'action catalytique de certains minéraux (argiles), pourrait souligner un important pouvoir d'isomérisation / de réarrangement de la matrice minérale (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979;

IV.2.3: La contribution phytoplanctonique marine.

A. Evolution des distributions de n-alcanes légers, de stéranes et de diastérènes.



Peakman et Maxwell, 1988). Les distributions de diastérènes (Figs. 23-26) présentent une bonne corrélation avec les distributions de stéranes en terme de prédominance des différents homologues.

Les méthylstéranes sont des biomarqueurs dont les précurseurs biologiques, lorsqu'ils sont connus, proviennent de différents types de microorganismes phytoplanctoniques, dont notamment les dinoflagellés (Summons et al., 1987) ou certaines espèces de diatomées (Volkman et al., 1984, 1993). L'identification, dans tous les échantillons de la série des Schistes à Poissons, de **dinostéranes** (carrés noirs sur la figure 27), un type particulier de  $4\alpha$ méthylstéranes en C<sub>30</sub> spécifiquement rattachés aux dinoflagellés, révèlerait la présence de ces microorganismes marins dans le milieu de dépôt. L'identification de ces marqueurs spécifiques pourrait nous permettre d'associer l'ensemble de la série des méthylstéranes (non spécifiques) aux dinoflagellés. Les distributions de méthylstéranes comprenant des dinostéranes sont régulièrement observées dans des sédiments d'origine marine (Volkman, 1990). Toutefois, des dérivés de  $4\alpha$ -méthylstéranes avant été identifiés dans quatre espèces de prymnesiophycées (Pavlova sp. - Volkman et al., 1990) et dans des diatomées (Navicula sp. -Volkman et al., 1993), cette série de biomarqueurs pourrait également caractériser la contribution de ces autres microalgues. Cette remarque est à mettre en relation avec l'identification d'autres biomarqueurs (isoprénoïdes ramifiés en  $C_{25}$  – voir ci après) dont les molécules précurseurs sont également biosynthétisées par les diatomées et/ou par les prymnesiophycées. La contribution à la matière organique de ce type de microalgues pouvait être attendue, dans la mesure ou l'étude du contenu fossilifère (Roussé, 2006 ; Grimm et al., 1999) permettait déjà d'identifier la présence d'amas (tests entiers et fragments) de coccolithophoridées (cf IV.1. : cyclococcolithus floridanus) dans les intercalations millimétriques blanchâtres et crayeuses (cf. IV.1.).

Par ailleurs, les distributions de **méthyldiastérènes** présentent un nombre important d'isomères de l'homologue en  $C_{30}$  (Fig. 28). Nous avons pu identifier six composés en  $C_{30}$ contre seulement deux composés en  $C_{29}$  et deux composés en  $C_{28}$ . La manière la plus appropriée d'expliquer la « dissymétrie » de cette distribution serait d'envisager la présence de « dinodiastérènes » parmi les composés en  $C_{30}$  et de proposer par conséquent une origine biologique commune pour les méthylstéranes et les méthyldiastérènes.

Les dinostéranes ont été identifiés en quantités notables dans tous les échantillons de la série. Seul l'échantillon PO4 se distingue des autres échantillons dans la mesure où ces composés n'y sont présents qu'à l'état de trace, ce qui témoignerait à nouveau de la régression marine associée à la continentalisation du milieu de dépôt au niveau de la transition **S**chistes à **P**oissons / **M**arnes à **M**élettes.



La série des Schistes à Poissons présente également une serie de dérivés organosoufrés stéroïdiques, les 14 $\beta$ ,22R-epithiostéranes, identifiés par Behrens et al. (1997). La formation de ces composés par incorporation de soufre (cf. partie II.8) suggère que les précurseurs biologiques de cette série de biomarqueurs sont adéquatement fonctionnalisés (double liaisons) en C-14 et en C-22. Des  $\Delta^{8,14}$ -stéroïdes possédant une double liaison en position 22, provenant de l'isomérisation de  $\Delta^7$ -stéroïdes, ont été proposés comme molécules précurseurs fonctionnalisées (Behrens et al., 1997). Les  $\Delta^7$ -stéroïdes ayant été identifiés dans différents organismes phytoplanctoniques tels que les algues vertes et les diatomées (Volkman et al., 1986), ces biomarqueurs organo-soufrés sont, par conséquent, à la fois caractéristiques de la contribution algaire et de l'anoxie du milieu (cf. IV.2.5).

Les nombreux **stéroïdes aromatiques** (mono- et diaromatiques, notamment), présents dans les échantillons de la série des **S**chistes à **P**oissons, sont présentés à titre indicatif dans la partie II.5.E. Ils témoignent de la forte immaturité de nos sédiments mais n'apportent pas d'indications particulières quant au paléoenvironnement de dépôt.

c) Autres biomarqueurs : chromanes et isoprénoïdes hautement ramifiés.

L'identification, dans tous les échantillons de la série des Schistes à Poissons, de plusieurs **isoprénoïdes hautement ramifiés en C**<sub>25</sub> (et en C<sub>26</sub>) et, plus particulièrement, de leurs dérivés organo-soufrés, rattachés aux diatomées (Nichols et al., 1988; Sinninghe Damsté et al., 1989b; Rospondek et al., 1997), permet de caractériser une nouvelle contribution de microorganismes algaires et, par conséquent, de mieux contraindre ce milieu marin (Figs. 29 et 30).



Enfin, les estimations de la salinité des milieux de dépôt associés aux Schistes à Poissons, déduites de l'étude des chromanes, sont globalement similaires à celles obtenues lors de l'études des Marnes à Foraminifères: la prédominance du 2,5,7,8- tétraméthyl-2-(4,8,12-trimethyltridécyl)chromane, caractéristique de milieux marins à taux de salinité normal (Sinninghe Damsté et al. 1987; Schwark et Püttman, 1990; de Leeuw et Sinninghe Damsté et al, 1990), est généralement très nette (Fig. 31). Ce composé, très abondant, est souvent le composé majoritaire de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) dans les échantillons des Schistes à Poissons, si bien que l'estimation de la paléosalinité que peuvent fournir ces biomarqueurs ne souffre ici d'aucune ambiguïté. La prédominance du composé triméthylé (Fig. 31) est plus ou moins marquée selon les échantillons et le calcul des rapports de chromanes (Fig. 32) nous permettrait de distinguer différents degrés de salinité (Sinninghe Damsté et al., 1989a). Les rapports de chromanes sont globalement de l'ordre de 0.9, ce qui dénote de la forte prédominance du chromane triméthylé, caractéristique d'un milieu euhalin (milieu marin de salinité normale : 30-40 g/l). Toutefois, certains échantillons présentent des rapports de chromanes plus faibles, compris entre 0.6 et 0.7. Les variations observées pourraient permettre de souligner la mise en place ponctuelle d'un milieu avec une salinité supérieure à la normale. Des études antérieures ont permis de relier de faibles rapports de chromanes à des environnement de dépôt métahalins (40-80 g/l) à hypersalins (80-300 g/l). En particulier, les travaux de Schwark et al. (1998) dévoués à l'étude de sédiments du Jurassique déposés dans une dépression locale de la plate forme carbonatée de Bavière (Allemagne), font état de rapports de chromanes compris entre 0.55 et 0.61 qui pourraient être caractéristiques d'un environnement de dépôt métahalin à hypersalin. L'étude des distributions des thiophènes isoprénoïdes en  $C_{20}$  possédant le squelette hydrocarboné du phytane peut également apporter des informations sur la salinité du milieu de dépôt. Toutefois, les thiophènes formés à partir de précurseurs de type phytanediol ou géranylgéraniol, caractéristiques de milieux hypersalins (Sinninghe Damsté et al., 1990) n'ont pas été détectés dans les Schistes à Poissons.

Ainsi, l'étude des rapports de chromanes et leurs relatives hétérogénéités pourrait rendre compte de fluctuations de la salinité dans les milieux de dépôt associés aux **S**chistes à **P**oissons. Ponctuellement, une augmentation de salinité (milieu métahalin ?) liée à l'évaporation des eaux marines lors d'un épisode de restriction sévère du bassin (cf. IV.2.5) pourrait être observée dans les échantillons présentant un rapport de chromanes de 0.6-0.7. Le rétablissement des connections maritimes avec la mer du Nord et/ou le bassin molassique pourrait mettre un terme à ces épisodes de sursalure relative. D'autre part, même dans le cadre d'un milieu marin qui resterait confiné, un apport sédimentaire argileux fin charrié par l'eau douce des fleuves pourrait amener périodiquement une diminution régionale de la salinité (rapports de chromane >0.9). Cette dernière hypothèse serait confirmée par les arrivées massives de *Braarudosphaera bigelowi*, nanoplancton de milieux désalés, par la présence de plancton d'eau douce et par la faune naine de foraminifères benthoniques (Doebl et al., 1976).



d) Conclusion.

Ainsi, la contribution phytoplanctonique marine a pu être évaluée grâce à l'étude des biomarqueurs. Le milieu marin est globalement mieux marqué dans le cas des Schistes à **P**oissons que dans celui des **M**arnes à Foraminifères, et les variations des différentes familles de biomarqueurs caractéristiques de l'apport algaire peuvent être mises en relation avec le second cycle transgressif / régressif existant au moment du dépôt des Schistes à **P**oissons. D'autre part, la salinité du milieu marin serait généralement proche de la normale (~35 g/l) et la contribution spécifique de diatomées et de dinoflagellés à la matière organique a été mise en évidence.

IV. 2. 4. L'apport bactérien et / ou cyanobactérien.

La contribution à la matière organique des bactéries et des cyanobactéries peut être évaluée grâce à l'étude des distributions des différents dérivés hopaniques (Ourisson et Rohmer, 1992 ; Ourisson et Albrecht, 1992).

a) Dérivés saturés et insaturés de hopanoïdes.

Dans les Schistes à Poissons, les distributions de **hopanes** s'étendent de l'homologue en  $C_{27}$  à l'homologue en  $C_{35}$ . Les hopanes comportant de longues chaînes latérales apparaissent à partir de la transition inférieure, ce qui est révélateur de l'augmentation de l'anoxie du milieu de dépôt (Tissot et Welte, 1984). En effet, la dégradation (oxydation) de la chaîne latérale est un processus rapide qui se fait dans la colonne d'eau ou lors des tous premiers stades de l'enfouissement.

Les distributions de hopanes sont globalement similaires pour l'ensemble de la série et les légères variations que l'on peut observer sont corrélables avec les variations du rapport Pristane / Phytane (Figs. 33 et 34) et, en conséquent, avec les variations de l'anoxie du milieu (cf. II.2.5). Les distributions de dérivés hopaniques sont caractéristiques d'échantillons peu matures, comme le prouvent l'absence des hopanes de stéréochimie 22S et l'abondance des hopènes. On signalera toutefois que la prédominance des composés de configuration naturelle  $\beta\beta$ , caractéristiques de sédiments immatures (Seifert et Moldowan, 1980), n'est pas toujours

très marquée dans la série des Schistes à Poissons (ainsi que dans la série des Marnes à Foraminifères). Le fait que les hopanes de configuration naturelle soit relativement peu abondants alors que, par ailleurs, les autres séries de biomarqueurs caractéristiques d'une faible maturité thermique sont, de manière générale, bien représentées, peut s'expliquer par l'abondance des hopènes dans la série des Schistes à Poissons (cf. ci-après).



Les **hopènes** (Figs. 33 - 36) ont été identifiés dans l'ensemble des échantillons des Schistes à **P**oissons. Ceux-ci sont essentiellement présents sous la forme de 17(21)-hopènes (Figs. 35 et 36) et de 13(18)-néohopènes (Ensminger, 1977). Les 17(21)-hopènes sont nettement plus abondants dans les Schistes à **P**oissons que dans les **M**arnes à **F**oraminifères. Leurs distributions (Fig. 36) sont dominées par les homologues en C<sub>35</sub> et le rapport 22R / 22S est proche de l'unité. Dans la littérature, de telles distributions ont été observées dans des échantillons géologiques similaires aux nôtres, tels ceux des séries messiniennes du Miocène Supérieur de Sicile (Italie ; Schaeffer, 1993) ou du bassin de Pericara (Italie ; ten Haven et al., 1986). Compte tenu de la nature de ces échantillons (bassins évaporitiques, faciès euxiniques – salinité supérieure à la normale), ces auteurs ont suggéré de rattacher ce type de distributions à des milieux de dépôt métahalins à hypersalins. Si l'hypothèse d'un milieu hypersalin est *a priori* à écarter dans notre cas (cf. II.2.3.), un milieu métahalin lié au confinement peut tout à fait être envisagé. D'autre part, afin d'expliquer les fortes concentrations des hopanes de configurations géochimiques (matures) dans des sédiments, *a priori* immatures, ten Haven et al. (1986) proposent que les  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  hopanes sont

formés via la réduction des hop-17(21)-ènes et non via l'isomérisation des 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)hopanes de configuration biologique. Ces réactions de réduction auraient pour conséquence l'augmentation des concentrations relatives des composés de configuration  $\alpha\beta$  dès les stades précoces de la diagenèse. De ce fait, les relations entre l'étude de la stéréochimie des hopanes et la maturité thermique de nos échantillons pourraient être faussées par la présence importante de ces hopènes dans les échantillons des Schistes à Poissons, qui auraient pu, en partie tout au moins, contribuer à la formation des hopanes de configuration  $\alpha\beta$ . Toutefois, dans le cas de nos échantillons, cette contribution reste minime puisque les hopanes de stéréochimie 22S n'ont pas été identifiés et, de ce point de vue, les distributions de hopanes ne font pas écho aux distributions de 17(21)-hopènes, pour lesquelles le rapport 22R / 22S est proche de l'unité.

D'autre part, l'abondance des 17(21)-hopènes, thermodynamiquement peu stables, est révélatrice de l'immaturité de nos échantillons et ce type de distributions, dominées par les termes en C<sub>35</sub>, est également caractéristique de la forte anoxie du milieu de dépôt.



b) Dérivés aromatiques de hopanoïdes.

Les dérivés issus de l'aromatisation de hopanoïdes précurseurs sont également présents, principalement sous la forme de **benzohopanes** cyclisés à partir du carbone 20 et du carbone 16 (Fig. 37), le benzohopane en  $C_{31}$  (cyclisé à partir du carbone 16) n'étant présent qu'à l'état de trace. Les autres dérivés hopaniques aromatiques présentés dans le cadre de l'étude de la série des **M**arnes à **F**oraminifères, les hopanoïdes aromatiques (cycle B) et les

13(18)-secohopanes monoaromatiques, n'ont pas été identifiés dans les sédiments des Schistes à Poissons. Les distributions de benzohopanes des échantillons des Schistes à Poissons se différencient des autres séries par des concentrations relatives de l'homologue en  $C_{35}$  plus importantes, caractérisant une nouvelle fois la forte anoxie du milieu de dépôt. Les benzohopanes ont été identifiés dans des échantillons géologiques variés mais leur formation semble être plus spécifiquement associée à des séries carbonatées et/ou évaporitiques. Toutefois, les benzohopanes sont présents à des concentrations relativement faibles dans les Schistes à Poissons (comparables à celles obtenues au sommet de la série des Marnes à Foraminifères).



c) Conclusion.

De manière générale, les dérivés hopaniques sont relativement peu abondants dans la série des Schistes à Poissons. Leurs concentrations relatives sont nettement moins importantes que celles des dérivés de stéroïdes. Les distributions de dérivés hopaniques apportent des informations complémentaires en ce qui concerne l'anoxie du milieu et la faible maturité thermique de nos échantillons. A de rares exceptions près décourvertes très recemment (Blumenberg et al., 2006; Sinninghe Damsté et al., 2004), la majorité des bactéries anaérobies connues à ce jour ne biosynthétisent pas de hopanoïdes et les hopanoïdes sont généralement produits dans la zone oxique de la colonne d'eau. Toutefois, la présence de

nombreux dérivés organo-soufrés (cf. IV.2.5), incluant entre autres des hopanoïdes de type thiolanes et thiophènes (Fig. 37), implique l'existence d'une activité sulfato-réductrice liée à des bactéries anaérobes. Par ailleurs, l'apport bactérien se traduit également par la présence de nombreux dérivés de l'isoréniératène impliquant l'existence de bactéries photosynthétiques vertes du soufre (*Chlorobiaceae*) dans le milieu de dépôt (cf. IV.2.5).

### IV. 2. 5. Marqueurs d'anoxie.

La série des Schistes à Poissons présente de nombreux marqueurs d'anoxie, tels que le phytane, dont l'abondance relative est particulièrement plus marquée que celle du pristane, les hopanes en  $C_{35}$ , les dérivés organo-soufrés et les dérivés de l'isoréniératène, permettant d'évaluer le degré d'anoxie des différents échantillons étudiés. Globalement, l'environnement associé à cette série sédimentaire est fortement réducteur, mais les concentrations relatives des marqueurs d'anoxie peuvent subir d'importantes variations d'un échantillon à l'autre.

Les valeurs du rapport **pristane / phytane** (cf. planches B et C) sont comprises entre 0.3 (milieu de dépôt fortement réducteur) et 1.0 (milieu de dépôt peu réducteur). La transition Marnes à Foraminifères / Schistes à Poissons est marquée par une diminution du rapport Pr/Ph de 1,3 (milieu oxydant) pour l'échantillon FO8 (Marnes à Foraminifères) à 0,7 (milieu réducteur) pour l'échantillon PO5 (Schistes à Poissons).

L'identification de nombreux **composés organo-soufrés** dans l'ensemble de la série des **S**chistes à **P**oissons témoigne également de l'appauvrissement des fonds marins en oxygène : la couche supérieure du sédiment, et, éventuellement, une partie de la colonne d'eau dépourvue d'oxygène, sont riches en espèces réduites du soufre inorganique (sulfure d'hydrogène) provenant de la sulfato-réduction bactérienne, espèces susceptibles d'être incorporées à la matière organique. Il existe dans les **S**chistes à **P**oissons, pour l'ensemble des familles de biomarqueurs discutés dans cette partie, des équivalents formés par incorporation de soufre inorganique (thiolanes, thiophènes, benzothiophènes, thiochromanes, dérivés soufrés de stéroïdes, dérivés soufrés de hopanoïdes, dérivés soufrés de l'isoréniératène...). Des distributions de certains dérivés soufrés (thiolanes, thiophènes, benzothiophènes) sont présentées dans la partie II.7 et les dérivés soufrés de l'isoréniératène sont visibles sur les fragmentogrammes de masse m/z : 133, 237, 287 des planches A, B et C (ci-dessous). Par ailleurs, les planches B et C comportent une estimation approximative des processus de sulfato-réduction basée sur l'abondance relative des composés organo-soufrés.

Enfin, l'apparition, dès la transition entre les Marnes à Foraminifères et les Schistes à Poissons, des dérivés d'un caroténoïde spécifique, l'isoréniératène, et leur abondance remarquable dans certains des échantillons de la série, permettent de caractériser sans ambiguïté l'anoxie poussé du milieu de dépôt et le confinement de la mer du Rupélien au moment du dépôt des Schistes à Poissons. En effet, la biosynthèse de l'isoréniératène est exclusivement assurée par les *Chlorobiaceae* (Summons et Powell, 1987; Koopmans et al., 1996; Grice et al., 1996) vivant dans la zone photique anoxique de la colonne d'eau. Les dérivés sédimentaires de l'isoréniératène constituent donc d'excellents marqueurs d'anoxie.

Contrairement aux autres marqueurs d'anoxie identifiés dans les Schistes à Poissons, les dérivés de l'isoréniératène sont également considérés comme étant caractéristiques de milieux confinés. En effet, le pristane et les hopanoïdes en  $C_{35}$  pourraient se former à partir du phytol et des hopanepolyols au moment de la sédimentation. Aussi, ces biomarqueurs ne permettent pas d'établir catégoriquement si le milieu de dépôt est anoxique uniquement dans le sédiment ou également dans la colonne d'eau. De même, les bactéries sulfato-réductrices impliquées dans la formation des composés organo-soufrés peuvent se développer dans les sédiments, leur développement ne demandant pas nécessairement la présence, dans l'environnement de dépôt, d'une partie de la colonne d'eau dépourvue d'oxygène. Au contraire, la biosynthèse de l'isoréniératène par les Chlorobiaceae nécessite l'extension de la zone anoxique jusque dans la zone photique. Puisqu'il est, bien évidemment, exclu que la zone photique s'étende dans les sédiments, la formation de la zone photique anoxique nécessite l'existence d'une zone anoxique au sein même de la colonne d'eau. La stratification de la colonne d'eau permettant de distinguer des parties anoxiques, sub-oxiques et oxiques est possible dans le cas de milieux calmes qui ne sont que peu perturbés par les phénomènes de marées, flux et reflux, et autres courants marins, soit un milieu marin confiné (voir également ci-dessous).

Enfin, dans la mesure où le chevauchement de la zone anoxique avec la zone photique fait nécessairement apparaître une notion de profondeur, ces biomarqueurs sont également susceptibles d'apporter des informations concernant la bathymétrie. La profondeur de la zone photique peut être grandement affectée par la turbidité saisonnière. Typiquement, l'épaisseur de la zone photique peut varier de quelques mètres dans les estuaires turbides jusqu'à environ 200 mètres en haute mer. La hauteur de la zone anoxique dépend principalement des conditions plus ou moins sévères de restriction du bassin, mais d'autres facteurs peuvent être évoqués. La zone anoxique peut remonter sur quelques mètres jusqu'à plus de 2000 mètres dans le cas de la mer Noire, modèle euxinique par excellence.

Il subsiste de nombreuses incertitudes quant aux estimations de la bathymétrie proposées par les géologues pour la série des Schistes à Poissons. D'une part, Sittler et Ollivier-Pierre (1994) et Doebl et al. (1976) ont pu identifier plusieurs espèces de nanoplancton caractéristiques du domaine de la plate-forme continentale. De plus, la formation des Schistes à Poissons contient de nombreux restes de l'amphysile Aeoliscus heinreichi, vivant dans des eaux peu profondes et proches des côtes. D'un autre coté, l'absence de détritisme dans la formation des Schistes à Poissons marque, a priori, l'isolement total du bassin, ce qui pourrait signifier que les bordures latérales du bassin disparaissent et/ou que la mer du Rupélien passe au dessus de ces bordures. Dans ce cas, la mer devait être particulièrement profonde. En outre, la logique de transgression marine (Roussé, 2006) serait également de nature à engendrer une augmentation de la bathymétrie au moment du dépôt des Schistes à Poissons par rapport à celle envisagée pour les Marnes à Foraminifères (pour les Marnes à Foraminifères, l'étude des foraminifères benthiques fournit une estimation bathymétrique approximative de 100/150 mètres). Dans le cas général, il est admis que l'écosystème associé au développement des Chlorobiaceae est observé dans des milieux marins de profondeur relativement faible (<100 mètres) et par conséquent, l'identification des dérivés sédimentaires de l'isoréniératène militerait en faveur de la diminution de la bathymétrie. Toutefois, nous pouvons émettre certaines restrictions quant à l'estimation de la paléoprofondeur sur la seule base de l'étude des dérivés de l'isoréniératène. En effet, si la plupart des environnements actuels présentant une zone photique anoxique ont une profondeur limitée, il existe néanmoins des cas plus rares où la zone photique anoxique apparaît dans un milieu marin confiné particulièrement profond.

Ainsi, dans l'actuel, la mer Noire (Fig. 38) représente le plus grand écosystème sur Terre comprenant une zone photique anoxique. Les particularités de la chimie de la mer Noire ont rapidement été appréhendées. Ainsi, dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, les expéditions en eau profonde de l'hydrographe russe Shpindlera établissaient que, des fonds marins jusqu'à 100 à 200 mètres de la surface, la colonne d'eau était chargée en sulfure d'hydrogène, ce qui, à l'époque, permettait d'expliquer pourquoi, dans la mer Noire, l'ancre en métal des navires noircissait si vite. Plus récemment, les travaux de Murray et al. (1989) ont démontré que la colonne d'eau de la mer Noire comprend généralement une zone oxique de 60 mètres (à la surface), puis une zone intermédiaire sub-oxique (avec oxygène et sulfure d'hydrogène) de 40 mètres, et enfin une zone anoxique de près de 2000 mètres. En outre, l'existence, dès l'Holocène, d'une zone photique anoxique permanente et le développement des *Chlorobiaceae* qui y est associé a été prouvé grâce à l'identification des dérivés de l'isoréniératène dans des sédiments de la mer Noire (Repeta et al., 1989 ; Sinninghe Damsté et al., 1993b; Wakeham et al., 1995; Huang et al., 2000). La formation d'une zone photique anoxique permanente, il y 7500 ans, marque la connexion des eaux douces de la mer Noire et des eaux salées, plus denses, de la mer Méditerranée au moment de l'augmentation des niveaux marins de l'Holocène. La mise en place d'une zone anoxique exceptionnellement importante (87% de l'eau de la mer Noire) et son extension jusque dans la zone photique est fortement dépendante de la très faible circulation verticale qui caractérise la mer Noire : ce milieu marin très calme n'est absolument pas perturbé grâce aux conditions particulièrement sévères de restriction du bassin. La différence de densité entre les apports en eaux salées de la haute mer et les apports en eaux douces des fleuves est responsable de la formation d'un gradient de salinité dans la colonne d'eau. Cette stratification inhibe le brassage et la diffusion de l'oxygène vers les couches inférieures et assure, par conséquent, le maintient de l'interface entre la zone oxique et la zone anoxique à un niveau relativement proche de la surface (i.e., dans la zone photique). Dans une moindre mesure, la topographie du bassin, particulièrement encaissé, favorise également l'extension de la zone anoxique. L'identification des dérivés de l'isoréniératène dans la formation des Schistes à Poissons nous permettrait de proposer une stratification de la colonne d'eau similaire et toutes les conséquences environnementales que cela implique peuvent être envisagées. Du point de vue lithologique également, des similitudes entre les dépôts des Schistes à Poissons et ceux de la mer Noire sont à signaler. Les marnes argileuses brunes, bitumineuses et finement laminées des Schistes à Poissons renferment de grandes quantités de pyrite et de carbone organique (bonne conservation de la matière organique), caractéristiques du modèle euxinique. D'autre part, des lits à coccolithes en association monospécifique apparaissent de façon récurrente. Ces phénomènes de bloom ont également été décrits dans les sédiments de la mer Noire. Dans le cas de la mer Noire, des variations de la salinité du milieu de dépôt seraient à l'origine de ces phénomènes. En effet, la formation des niveaux à nanoplancton monospécifique requiert des conditions environnementales spéciales (milieu hypersalin ou milieu dessalé), qui sont idéales pour certaines espèces spécifiques se développant alors massivement et qui sont, au contraire, létales pour d'autres espèces. Une modification des conditions environnementales (une arrivée d'eau douce dans un bassin sursalé) serait susceptible d'enrayer le développement massif d'une espèce unique et de provoquer le dépôt d'un lit à coccolithes.

La mer Noire pourrait être un excellent modèle pour expliquer le paléoenvironnement de dépôt des Schistes à Poissons tant les similitudes avec le modèle euxinique sont nombreuses.



Dans les Schistes à Poissons, les dérivés de l'isoréniératène ont été identifiés dans deux fractions distinctes : de manière générale, ces composés sont présents dans la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques). Toutefois, certains d'entre eux, les composés organo-soufrés notamment, ont tendance à être élués dans la fraction « bas de plaque / hexane » (F13), plus polaire. Les distributions des dérivés de l'isoréniératène (fragmentogrammes de masse m/z 133, 237, 287 des fractions F12 et F13 pour chaque échantillon) sont représentées sur les planches A, B et C. L'échantillon PO10 (Fig. 39), prélevé dans les bancs carbonatés (dolomite) de Rheinweiller, présente certainement les distributions les plus complètes (cf. planche A). Elles comprennent plusieurs dérivés issus de la réduction directe, de la cyclisation / aromatisation ou de la sulfuration de l'isoréniératène ainsi que des « petits dérivés » (Koopmans et al., 1996; Grice et al., 1996) formés notamment par l'expulsion de m-xylene ou de toluène, avant réduction (voir également : II.2.5). Ces distributions ont également permis « l'identification » de quelques composés inconnus sur la base des données de la

spectrométrie de masse (cf. planche B) dont les structures hypothétiques font l'objet d'un paragraphe (cf. partie II.4.C). Enfin, on signalera l'identification de certains dérivés






polycycliques polyaromatiques de l'isoréniératène (Koopmans et al., 1996, van Kaam-Peters et al., 1997), qui n'apparaissent pas sur les fragmentogrammes de masse m/z 133, 237, 287.

Les distributions des dérivés de l'isoréniératène des échantillons prélevés sur les carottes DP212 et DP202 sont représentées sur les planches B et C, respectivement.

Grâce à l'étude de ces différentes familles de biomarqueurs (pristane, composés organo-soufrés et dérivés de l'isoréniératène), il est possible de distinguer, parmi les différents échantillons de la série des Schistes à Poissons, des degrés d'anoxie plus ou moins marqués. Les échantillons PO5, PO6 et PO9, en particulier, présentent les rapports Pr/Ph les plus faibles (entre 0.5 et 0.8) et les nombreux dérivés de l'isoréniératène qui y ont été identifiés ont des concentrations relatives particulièrement élevées (cf. planche C). Ces échantillons présentent tous les critères moléculaires d'un environnement de dépôt marin fortement confiné (Fig. 51).

Au contraire, les échantillons PO7 et PO10 se distinguent par des rapports Pr/Ph proches de l'unité et par l'absence des dérivés de l'isoréniératène (cf. planche C). Ainsi, ces échantillons auraient été déposés dans le cadre d'un milieu marin non (ou peu) confiné (cf. Fig. 52). Enfin, les autres échantillons de la série correspondraient à des situations intermédiaires entre ces deux extrêmes. Il est ainsi possible de distinguer, notamment grâce aux dérivés de l'isoréniératène, des « degrés de confinement » pour les paléoenvironnements associés aux différents échantillons de la série. La bonne corrélation qui existe entre les différents marqueurs d'anoxie est à souligner puisqu'elle facilite grandement la distinction des différents environnements de dépôt.

Lors des paragraphes précédents, nous avons sous-entendu que les variations des concentrations des dérivés de l'isoréniératène pourraient être associées à des modifications d'ordre paléogéographique (?), affectant le confinement du milieu marin. Si cette hypothèse peut être raisonnablement considérée comme la plus probable, on signalera toutefois que l'apparition et la disparition de la zone photique anoxique dans le milieu de dépôt peuvent également dépendre d'autres facteurs. En particulier, une paléoprofondeur trop élevée au niveau, par exemple, de ce qui serait le maximum de transgression, pourrait être responsable de la disparition de la zone photique anoxique dans l'environnement ancien et, par conséquent, des dérivés de l'isoréniératène dans l'échantillon géologique associé (PO10).

Il semble difficile de mettre clairement en évidence une tendance générale dans l'évolution de l'anoxie au sein de la formation. Ainsi, le milieu marin est globalement (très) confiné. Pendant le dépôt des Schistes à Poissons, la présence de la zone photique anoxique est quasi-permanente. Toutefois, la diminution ou la disparition occasionnelle de la zone



photique anoxique semble pouvoir survenir aléatoirement, sans réel rapport avec la logique de transgression marine (cf. II.2.3) ou la continentalisation du milieu de dépôt au sommet de la série (cf. II.2.2). Ces donnés pourraient concorder avec l'étude des lithofaciès (Roussé, 2006), rapportant l'apparition cyclique de fines laminations enrichies en débris de la microfaune correspondant à des phénomènes de blooms planctoniques monospécifiques. Bien sûr, les causes de la mortalité massive du nanoplancton qui peuvent être envisagées sont multiples. Parmi celles-ci, des variations de la hauteur de la zone anoxique dans la colonne d'eau contrôlées par l'ouverture / fermeture des détroits marins qui oxygène / confine le bassin, pourraient engendrer ces phénomènes récurrents de mortalité massive.

## IV. 2. 6. Autres biomarqueurs.



Les biomarqueurs de la série des **alkylbenzènes**, ainsi que quelques **hydrocarbures polyaromatiques compacts**, ont également été identifiés dans la série des **S**chistes à **P**oissons. Toutefois, alors que ces séries de biomarqueurs étaient prépondérantes dans les **M**arnes à **F**oraminifères, leurs concentrations relatives sont ici très faibles. Une distribution d'alkylbenzènes est présentée, à titre indicatif, sur la figure 53. On signalera, au sein de cette distribution, la contribution des *Chlorobiaceae* avec une série de dérivés de type trimethylalkylbenzènes qui s'étend du terme en  $C_{13}$  jusqu'au terme en  $C_{24}$  (Summons et Powell, 1987).

# IV. 3. Conclusion.

Au terme de l'étude des marqueurs biologiques de la série des Schistes à Poissons (sur la carotte du forage DP202), nous pouvons proposer les éléments suivants :

1°) Le milieu marin et la poursuite de la transition.

Nous rappellerons en premier lieu la nette prédominance de la contribution des nalcanes légers et des dérivés de stéroïdes en  $C_{27}$ , d'origine phytoplanctonique, par rapport aux n-alcanes lourds et aux dérivés de stéroïdes en  $C_{29}$ , d'origine terrestre, dans tous les échantillons de la série des Schistes à Poissons. D'autre part, les faibles concentrations des dérivés de hopanoïdes (procaryotes) par rapport aux concentrations des dérivés de stéroïdes (eucaryotes, principalement phytoplanctoniques) dénotent de la faible contribution bactérienne. Enfin, la contribution de microalgues spécifiques (diatomées et dinoflagellés) dans le milieu de dépôt a pu être mise en évidence grâce à l'identification des isoprénoïdes hautement ramifiés en  $C_{25}$  et  $C_{26}$ , des dinostéranes et des « dinodiastérènes » qui traduisent généralement des conditions marines.

L'évolution des biomarqueurs caractéristiques de la contribution algaire semble être en accord avec la logique de transgression marine. L'aire de répartition des Schistes à Poissons dépasse largement celle des Marnes à Foraminifères, en s'étendant vers le Sud. Dans le Sud du fossé rhénan, la formation des Schistes à Poissons se dépose directement sur le substratum jurassique. La mer du Rupélien atteint alors les parties méridionales du bassin, ce qui semble naturellement indiquer la poursuite de la transgression marine. Du point de vue moléculaire, la contribution marine à la matière organique est nettement plus importante dans les Schistes à Poissons que dans les Marnes à Foraminifères. Ainsi par exemple, nous avons constaté que la prédominance des n-alcanes légers et des dérivés de stéroïdes en C<sub>27</sub> par rapport aux n-alcanes lourds et aux dérivés de stéroïdes en C<sub>29</sub>, respectivement, est plus marquée dans les Schistes à Poissons que dans les Marnes à Foraminifères. Ces derniers résultats seraient de nature à confirmer la transgression de la mer du Rupélien, mais pourraient également souligner

l'absence totale de détritisme grossier (apports du continent) dans les dépôts des Schistes à Poissons.

Parmi tous les échantillons analysés, les concentrations relatives des stéroïdes (stéranes et diastérènes) en C<sub>27</sub> sont les plus importantes dans l'échantillon PO10 de la carotte DP202, qui pourrait par conséquent correspondre au maximum de transgression. Même si nous ne disposons pas des donnés diagraphiques pour le forage DP202, cet échantillon, situé au sommet de la formation, pourrait correspondre au secteur faisant apparaître le maximum du signal diagraphique sur le forage DP212 (Roussé, 2006), qui pourrait également correspondre au maximum de la transgression marine. Bien sûr, il faut manier l'outil diagraphique avec parcimonie. Dans le cas de la formation des Schistes à Poissons, le signal gamma ray est influencé par les fortes teneurs en carbone de la série. En effet, les analyses chimiques élémentaires, sur la carotte DP202, montrent une augmentation spectaculaire des teneurs en carbone à la transition entre les Marnes à Foraminifères (Ctot : 1.8 ; Corg : 0.5) et les Schistes à Poissons (Ctot : 7.2 ; Corg : 3.8). Cependant, ces valeurs n'évoluent pas jusqu'à l'échantillon PO9 (Ctot: 6.7; Corg: 3.7), puis sur le sommet de la série, les teneurs en carbone diminuent nettement (PO10 : Ctot : 5.3 et Corg : 3.4 ; PO11 : Ctot : 4.0 et Corg : 1.9 ; PO4 (transition supérieur) : Ctot : 2.9 ; Corg : 0.8), alors que la réponse diagraphique est la plus forte.

## 2°) L'anoxie et le confinement du milieu de dépôt.

Le milieu de dépôt associé aux échantillons de la partie supérieure des Marnes à Foraminifères est un milieu marin franc. La transition Marnes à Foraminifères / Schistes à Poissons se caractérise par une « explosion » des marqueurs d'anoxie (diminution du rapport Pr/Ph; apparition des hopanes en C<sub>35</sub>, des composés organo-soufrés et des dérivés de l'isoréniératène). Cette forte dysoxie des fonds marins est très certainement liée au confinement du milieu de dépôt. En effet, la présence de *Chlorobiaceae* dans le milieu de dépôt est révélatrice de l'extension de la zone anoxique dans la zone photique. Ces phénomènes impliquant la stratification de la colonne d'eau sont fréquemment observés dans des bassins restreints (par exemple, la mer Noire). La présence d'une zone photique anoxique quasi-permanente pendant le dépôt des Schistes à Poissons est, en outre, caractéristique du modèle euxinique. L'origine du confinement à l'échelle du bassin pourrait résider dans la problématique paléogéographique du bassin sud-rhénan pour la période considérée. Au moment du dépôt des Schistes à Poissons, le bras de mer rhénan se confine donc mais il

conserve ses relations avec la mer du Nord. De plus, des connections temporaires avec le domaine parathétysien alpin ont pu être établie. L'amphysile *Aeoliscus Heireichi*, originaire du domaine périalpin, est remonté vers le Nord en passant par le seuil rauracien pour atteindre l'extrémité du bassin de Mayence. L'étude des cartes isopaques et la zonation schématique des faciès littoraux rendent compte de l'activité tectonique au moment du dépôt des **S**chistes à **P**oissons, qui vont guider la répartition des faciès et les possibles communications avec les bassins adjacents. Le passage du seuil rauracien est possible par l'intermédiaire de passes étroites peu profondes et très sensibles aux moindres fluctuations tectono-eustatiques. Aussi, la réactivation récurrente de zones de seuil pourrait contrôler la circulation dans le bassin et donc son degré de confinement.

La bonne corrélation qui existe dans l'évolution des différents marqueurs d'anoxie nous permet de proposer plusieurs environnements de dépôt, présentant différents « degrés d'anoxie ». Les variations de l'anoxie du milieu pourraient être liées au confinement du bassin (réactivations récurrentes de zones de seuil).

milieu marin fortement confiné (Pr/Ph faible, identification de nombreux dérivés de l'isoréniératène et composés organo-soufrés) : PO3 (DP202), PO5 (695m), PO6 (694m), PO9 (690m), PO12 (Rheinweiller).

milieux marins assez faiblement réducteurs (Pr/Ph proche de l'unité) sans zone photique anoxique (absence des dérivés de l'isoréniératène): PO7 (692m), PO10 (688m), PO1 (DP212).

- milieux correspondant à des situations intermédiaires

Globalement, le milieu marin semble donc (très) confiné, mais la diminution ou la disparition occasionnelle de la zone photique anoxique, liée à une possible ouverture du bassin sur le domaine marin, semble pouvoir survenir aléatoirement, sans réel rapport avec le cycle transgressif / régressif en cours au moment du dépôt des Schistes à Poissons. Les variations de l'anoxie du milieu pourraient être contrôlées par l'ouverture / fermeture des détroits marins qui oxygènent / confinent le bassin. Des variations de la hauteur de la zone anoxique pourraient expliquer les phénomènes de blooms de nanoplancton observés dans la formation des Schistes à Poissons.

## 3°) La **bathymétrie**.

Pour les échantillons où les dérivés de l'isoréniératène ont été identifiés (i.e., dans la plupart des échantillons des Schistes à Poissons), nous pouvons apporter des éléments qui

permettraient une évaluation très approximative de la bathymétrie. Il est en effet admis que la formation dans la colonne d'eau de la zone photique anoxique, associée au développement des *Chlorobiaceae*, nécessite généralement un milieu marin confiné de profondeur limitée. L'étude du contenu fossilifère et, plus particulièrement, l'étude des foraminifères benthiques présents dans les Marnes à Foraminifères et dans les Schistes à Poissons a permis d'estimer une bathymétrie maximale à 100 mètres pour la formation des Schistes à Poissons (présence de nanoplancton caractéristique du domaine continental – Doebl et al., 1976), et une diminution de la bathymétrie par rapport aux dépôts des Marnes à Foraminifères (<150 m) a été proposée (Roussé, 2006) malgré la logique de transgression marine. Cette estimation de la bathymétrie pour les Schistes à Poissons pourrait également être compatible avec la présence de bactéries photosynthétiques du soufre (et donc d'une zone photique anoxique dans la colonne d'eau), sans que l'on ne puisse toutefois déterminer à quelle profondeur se situait cette dernière.

# 4°) Evolution de la **salinité**.

Les distributions de chromanes présentent de légères variations qui se répercutent sur les valeurs des rapports de chromanes. Ces distributions sont globalement caractéristiques d'un milieu marin à salinité normale. Toutefois, elles pourraient également permettre de mettre en évidence la mise en place ponctuelle d'un milieu avec une salinité supérieure à la normale (milieu métahalin ?) pour les échantillons présentant les rapports de chromanes de l'ordre de 0.6-0.7. En outre, les spécificités des distributions de 17(21)-hopènes pourraient également être caractéristiques de ce type de milieux. La diminution des rapports de chromanes serait liée à l'évaporation de la tranche d'eau supérieure, au cours d'un épisode de restriction sévère du bassin. L'ouverture de connections maritimes avec la mer du Nord et/ou le bassin molassique pourrait rétablir des conditions de salinité normale. Ainsi, au moment du dépôt des Schistes à Poissons, une circulation anti-estuarienne peut être proposée pour la mer du Rupélien (même si des arrivées d'eau douce amenant périodiquement une diminution régionale de la salinité ont pu être établies grâce à la présence, dans les Schistes à Poissons, de certains (micro)organismes évoluant dans des milieux d'eaux douces ou faiblement salines, comme par exemple Braarudosphaera bigelowi, nanoplancton de milieux désalés (Doebl et al., 1976). Pour les Marnes à Mélettes, au contraire, un modèle de circulation estuarienne est clairement établi (voir partie V). En effet, le détritisme grossier, totalement absent dans la série des Schistes à Poissons, devient très important dans la formation des Marnes à Mélettes.

Cependant, même dans les Marnes à Mélettes, le confinement du milieu semble réapparaître de manière récurrente lors de périodes d'arrêt provisoire du détritisme (voir partie V).

La relative hétérogénéité des rapports de chromanes pourrait rendre compte des fluctuations de la salinité dans les milieux de dépôt associés aux Schistes à Poissons. Ces variations au sein de l'environnement de dépôt associé aux Schistes à Poissons pourraient également expliquer la récurrence des phénomènes de blooms de nanoplancton.

## 5°) Les calcaires dolomitiques (échantillon PO12).

Ces niveaux dolomitiques, de par leur minéralogie, dénotent de conditions paléoenvironnementales différentes. Nous avons échantillonné l'un d'entre eux, dans la carrière de Rheinweiller (PO12). Cet échantillon présente les teneurs en carbone les plus élevées de la formation. L'anoxie du milieu de dépôt est ici particulièrement poussée, comme en témoigne l'incroyable diversité des distributions des dérivés de l'isoréniératène et les fortes concentrations relatives de ces composés. Enfin, cet échantillon présente le rapport de chromanes le plus faible de la formation (salinité supérieure à la normale). Le dépôt de ces calcaires dolomitiques correspondrait donc à un épisode de confinement encore plus drastique.

# 5°) La **Continentalisation** du milieu de dépôt au sommet de la série.

Au sein de la formation des Schistes à Poissons, l'apport continental est remarquablement peu important. Les conclusions issues de l'étude des biomarqueurs sont à mettre en relation avec les observations lithologiques : le détritisme grossier est nul. Toutefois, la continentalisation du milieu semble se dessiner au sommet de la série (transition Schistes à Poissons / Marnes à Mélettes) avec la présence d'un niveau franchement siltosableux (échantillon PO4). Si, d'après les biomarqueurs, le milieu de dépôt associé à cet échantillon reste bien évidemment caractérisé par un apport algaire prépondérant (prédominance des n-alcanes légers, stéranes en C<sub>27</sub> légèrement majoritaires) et par une oxicité particulièrement faible (Pr/Ph très faible, identification des dérivés de l'isoréniératène...), la contribution des dérivés (aromatiques) de terpènes de végétaux supérieurs est, ici, nettement supérieure à ce qui peut être observé dans les autres échantillons de la série. Ces donnés révèleraient la continentalisation progressive du milieu de dépôt au moment de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes. Signalons par ailleurs que les teneurs en carbone de cet échantillon sont particulièrement faibles (Ctot : 2.9 ; Corg : 0.8) bien qu'il présente des indices d'anoxie poussés. Ceci pourrait s'expliquer par une

« dilution » du carbone organique liée à un taux de sédimentation nettement plus important dans le cas de matériel détritique (sablo-silteux) que dans le cas de matériel argileux. La présence de ces apports détritiques grossiers, qui commencent à alimenter le bassin au moment de la transition, traduit la mise en place progressive du système deltaïque qui va combler le bassin lors du dépôt des Marnes à Mélettes.

IV.3. Conclusion												
Carotte Carotte DP212 DP202	Affleurement Rheinweiller	échantillons	Ctot - Corg	tèrpènes de végétaux sup.	n-alcanes (et n-acides)	stéranes diastérènes	dinolstéranes et marqueurs de diatomées	rapports de chromanes	Dérivés de hopanoïdes	Pr/Ph	sulfato-réduction bactérienne	Dérivés de l'isoréniératène
Marnes à Mélettes		DP212 DP202 Rheinweiller	3.7 - 0.8	abondants	légers puis lourds prédominants	C27 puis C29 prédominants	n.d.	~0.9 - 1.0	C35 absents	~1.0	n.d.	n.d.
		4 11 14 3 13 12 10 2 9 1 8 7 6 5	2.9 - 0.8 4.0 - 1.9 - 5.5 - 1.9 - 10.2 - 6.7 5.3 - 3.4 6.9 - 3.6 6.7 - 3.7	moyen rare	termes légers prédominants	C27 légèrement prédominants C27 prédominants C27 nettement prédominants c de transgressi	nants ment nants ment nants gression?	0.77 0.91 0.88 0.89 0.85 0.60 0.90 0.75	Hopanes en C3s générallement présents, parfois abondants Hopènes abondants - benzohopanes peu abondants	0.3 0.5 0.8 0.7 0.5 0.5 0.9 0.7	faible faible moyenne répandue répandue faible moyenne	faibles faibles traces moyens traces abondants n.d. abondants
			- 7.2 - 4.3 7.2 - 3.9 7.3 - 3.9			C27 prédominants		0.81 0.91 0.91 0.71		0.9 0.5 1.0 0.8	faible répandue faible moyenne	n.d. faibles traces abondants
Marnes o Foraminifères Laminations horizontale Rides de courant Flute-cast Groove-cast Déformations syn-sédim	is p D C S S C   	vébris vég alets mou traformat iquelettes equins &	1.6 - 0.5 is ionnels de poisso élaciens raies)	rare	termes légers prédominants	C27 prédominants	présents	~0.9	C35 absents	~1.3	n.d. : nor	n.d.



## V.1. Données géologiques.

#### V.1.1 Sédimentologie des Marnes à Mélettes.

Cette partie fait largement appel aux résultats de la thèse de Stéphane Roussé (2006) consacrée à l'architecture et à la dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène du Sud du Fossé Rhénan.

La formation des Marnes à Mélettes comprend jusqu'à 300 mètres de dépôts très monotones et essentiellement marneux. Elle surmonte la formation des Schistes à Poissons. A la transition entre les deux formations, le changement lithologique est franc : on passe de marnes grises à brunes schistoïdes des Schistes à Poissons, à des marnes grises à bleues (Figs. 1, 2 et 3) moins bien laminées et surtout entrecoupées de niveaux sableux centimétriques à plurimétriques (Figs. 2, 3 et 4) totalement absents dans les Schistes à Poissons. Les teneurs en carbone de la formation sont, par ailleurs, globalement faibles (environ 0.5 de C<sub>organique</sub>). Les mauvaises conditions de préservation de la matière organique peuvent être liées à la nature pétrographique des marnes entre les bancs de grès qui contiennent souvent une fraction sablo-silteuse parfois importante. Cette fraction détritique, omniprésente dans le Sud du fossé rhénan, s'estompe graduellement vers le Nord du bassin mais sans disparaître totalement

Les différents faciès de la formation des Marnes à Mélettes sont, de façon générale, caractéristiques de dépôts résultant d'écoulements gravitaires à la périphérie et en aval d'un appareil deltaïque dans un environnement marin relativement profond (Roussé, 2006). La provenance du détritisme a été déterminée par l'étude des cortèges minéralogiques ainsi que par l'étude de la microfaune. Ces travaux suggèrent une origine quasi-exclusivement alpine des matériaux clastiques (Brianza et al., 1983 ; Kulhemann et al., 1999). D'autre part, la microfaune, relativement pauvre, est principalement constituée de foraminifères remaniés de l'Eocène et de l'Oligocène provenant des formations sub-alpines où elles sont bien connues. Ces données permettent de situer l'appareil deltaïque dans la région du Jura. La direction des paléocourants (du sud vers le nord, parallèlement à l'axe du fossé) souligne la progradation du delta dans le bassin. Ce vaste appareil deltaïque remplit l'espace rhénan dans une direction axiale sans contribution apparente des bordures.



des bancs sableux dans la carrière de Guewenheim. - Fig. 8: Dépression érosive (chenal?) et remplissage.

Les principaux faciès de la formation ainsi que leurs contenus fossilifères respectifs sont succinctement décrits ci-après. Des éléments d'interprétation (Roussé, 2006) sont également évoqués : - Les marnes grises, d'aspect homogène et massif (Figs. 1 et 3), s'interprètent comme le résultat de la décantation des particules fines dans la colonne d'eau dans des conditions faiblement énergétiques mais toujours sous influences détritiques (Fig. 3). Il s'agit de dépôts en milieu marin ouvert en domaine offshore et prodeltaïque (paléoenvironnements calmes et profonds situés en périphérie distale des distributaires continentaux). De rares fossiles de vertébrés apparaissent dans les bancs marneux. Ainsi, on notera à nouveau la présence de *Aeoliscus heinreichi*, amphisile vivant dans des eaux peu profondes omniprésent dans la formation sous jacente des **S**chistes à **P**oissons, mais également de *Clupea (Meletta) sp.* dont le mode de vie est considéré comme pélagique.

- Les laminations de silt et de sable (Figs. 2, 3 et 4) s'interprètent comme le résultat d'évènements détritiques liés à des courants de turbidites, d'intensités variables mais généralement faibles, alternant avec un bruit de fond marno-silteux (période de décantation). Les structures sableuses représentent des épandages détritiques pouvant s'amalgamer en aval des chenaux distributeurs (lobes de crues) et/ou dans un environnement de pro-delta relativement distal, sous la limite d'action des vagues de tempêtes (étant donné l'absence de rides de vagues). Les faciès à dominante sableuse / silteuse peuvent correspondre à des paléoenvironnements marins proximaux, situés au front de l'appareil deltaïque ou même dans le système estuarien. On retrouve de manière systématique dans les faciès sableux une abondance de débris végétaux (fossiles de feuilles en très bon état de conservation) en provenance du domaine continental, source directe de matériaux via des épisodes de crues.

- Situées au sein de ces niveaux sableux, des lamines de couleur plus sombre, enrichies en micas et en débris de végétaux (Fig. 5), sont la conséquence de concentrations organomicacés de type « placers » en fin d'écoulement turbiditiques.

- De très rares récurrences de faciès de marnes brunes schistoïdes et/ou de calcaires marneux dolomitiques pourraient indiquer des périodes d'arrêt quasi-complet du détritisme dans le bassin et la résurgence d'une situation paléoenvironnementale proche de celles décrites dans la partie consacrée aux **S**chistes à **P**oissons (confinement à l'échelle du bassin).

- L'ensemble de la formation se dépose avec ses équivalents latéraux (faciès littoraux de la Molasse alsacienne), assez bien développés sur les bordures du rift (Roussé, 2006).

V.1.2. Echantillons rattachés aux Marnes à Mélettes.



Comme pour les autres formations, l'étude de la série sédimentaire des Marnes à Mélettes se base sur des échantillons provenant des deux carottes de sondage DP202 et DP212 (Mines Domaniales de Potasse d'Alsace). La série des Marnes à Mélettes s'étend sur environ 300 m dans ces deux carottes. D'autre part, l'existence de nombreuses carrières ouvertes dans les Couches à Mélettes, à Retzwiller (40 m), à Burnhaupt-le-Haut (10 m), à Guewenheim (15 m) et à Laufen (30 m) (Fig. 9), nous a permis de compléter l'étude de la formation. Au total, 24 échantillons ont été prélevés. La répartition des échantillons au sein des différents sites s'organise de la manière suivante :

- Carotte DP212 : Onze échantillons ont été prélevés, notés de ME1 à ME11 (1 : 423 m, 2 : 418 m, 3 : 409 m, 4 : 402 m, 5 : 397 m, 6 : 388 m, 7 : 373 m , 8 : 362 m, 9 : 355 m, 10 : 328 m, 11 : 311 m). Au moment de l'échantillonnage, le prélèvement dans des niveaux *a priori* riches en matière organique a été privilégié afin de faciliter l'analyse ultérieure de la matière organique préservée. Par conséquent, les onze échantillons sélectionnés sur cette carotte proviennent généralement de bancs marneux. Les bancs sableux, trop pauvres en matière organique, n'ont pas été étudiés. D'après les travaux de S. Roussé (2006), la plupart des niveaux échantillonnés proviennent de faciès à dominante marneuse et auraient été déposés dans un environnement marin distal (offshore - Fig. 10). Seul l'échantillon ME10 semble pouvoir être clairement rattaché à un environnement de dépôt proximal en front de delta (Fig. 10). Ces échantillons couvrent l'ensemble de la formation et nous permettent de suivre l'évolution des biomarqueurs au sein des Marnes à Mélettes. Par ailleurs, l'échantillon PO4 (cf. partie IV) a été prélevé au niveau de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes et apporte également des informations concernant la série des Marnes à Mélettes (tendance à la continentalisation du milieu de dépôt).

- Carotte DP202 : Quatre échantillons ont été prélevés, notés ME12 à ME15 (12 : 685 m, 13 : 684 m, 14 : 653 m, 15 : 633 m). Ces échantillons proviennent spécifiquement de lamines de récurrence des faciès de marnes brunes schistoïdes et/ou de calcaires marneux dolomitiques (Fig. 11). Les échantillons ME12 et ME13 ont été prélevés dans les dépôts proches de la transition avec la série des **S**chistes à **P**oissons et pourraient correspondre à des situations de transition.

- Carrière de Retzwiller : Trois échantillons ont été prélevés, notés ME16 à ME18 dans des bancs de marnes grises homogènes, très monotones, déposées en milieu marin offshore (Fig.12).



Carrière de Burnhaupt-le-Haut : Deux échantillons ont été prélevés, notés ME19 et ME20. L'échantillon ME19 a été prélevé spécifiquement dans des bancs organo-micacées riches en débris de végétaux (Fig. 13).



- Carrière de Guewenheim : Deux échantillons ont été prélevés, notés ME21 et ME22. ME21 provient de bancs organo-micacés riches en débris de végétaux (Fig. 14). D'un point de vue moléculaire, cet échantillon est proche de l'échantillon ME19, prélevé sur le site de Burnhaupt-le-

# Haut.



204

 Carrière de Laufen : Deux échantillons ont été prélevés, notés ME23 et ME24, dans un banc marneux (distal) proche de la transition entre les Marnes à Mélettes et les Marnes à Cyrènes (Fig.15).

V.2. Etude des fossiles moléculaires.

Il s'agira dans cette partie de dégager les critères moléculaires percutants dans le cadre de la reconstitution des paléoenvironnements de dépôt et d'étudier l'évolution de leurs distributions au sein de cette formation. Nous étudierons successivement les biomarqueurs caractéristiques des différentes contributions à la matière organique (continentale, phytoplanctonique marine et bactérienne/cynobactérienne) et les marqueurs d'anoxie.

# V. 2. 1. Présentation générale des profils chromatographiques.

Dans sa grande majorité, la formation des Marnes à Mélettes est constituée de faciès marno-silteux pauvres en matière organique ( $C_{org.} \sim 0.5\%$ ) Certains bancs présentent toutefois des teneurs en  $C_{organique}$  plus élevées : ce sont les faciès à lamines organo-micacées enrichies en végétaux ( $C_{org.} = 2.9\%$ ) et les rares marnes brunes schistoïdes similaires aux faciès des Schistes à Poissons (récurrence de faciès). Ces variations de teneurs en  $C_{organique}$  se reflètent, dans une certaine mesure, au niveau des profils chromatographiques et témoignent, plus généralement, des modifications du paléoenvironnement et/ou des conditions du dépôt. Aussi, nous distinguerons au sein de la formation des Marnes à Mélettes trois types de roches échantillonnées présentant des teneurs en  $C_{organique}$  plus ou moins importantes.

- Type A : les faciès de marnes grises monotones (~70% de la formation) entrecoupées de niveaux sableux (~30%). Il s'agit donc là de la quasi-totalité de la formation des Marnes à Mélettes (99,9% de la formation). Les faibles teneurs en carbone sont sans doute liées à l'importante fraction sablo-silteuse qui caractérise la formation. La présence de quartz dans les Marnes à Mélettes permet de bonnes conditions de circulation des fluides dans les sédiments et, par conséquent, l'oxydation de la matière organique. Ces conditions ne sont pas favorables à une bonne préservation de la matière organique.

- **Type B** : les lamines organo-micacées riches en débris de végétaux. Ces quelques lamines centimétriques à décimétriques peuvent apparaître localement au sein des lithofaciès nettement dominés par la phase sableuse (sables homolithiques en bancs épais – Roussé, 2006). Ces niveaux s'interprètent comme des « gradded rhytmites » et correspondraient à des dépôts de crues (Roussé, 2006). Dans ce cas, la bonne préservation de la matière organique peut se légitimer par le dépôt de grandes quantités de matériaux inorganiques et organiques (dans le cadre d'une crue, en l'occurrence) et par un enfouissement très rapide. Les échantillons du type B proviennent des affleurements de Guewenheim et de Burnhaupt-le-Haut.

- **Type C** : les rares bancs centimétriques à décimétriques de marnes brunes schistoïdes et/ou de calcaires marneux dolomitiques. De sporadiques récurrences de lithofaciès proche de celui des **S**chistes à **P**oissons apparaissent au sein des **M**arnes à **M**élettes à 684 m (échantillon étudié), 680,5 m,676 m, 662 m 654 m (échantillon étudié), 637 m, 590 m, 585 m (échantillon étudié) et 584 m (échantillon étudié), dans le carottage DP202 (Roussé, 2006). Contrairement aux échantillons du type **A**, l'absence de toute fraction détritique et la finesse du dépôt permettent une bonne préservation de la matière organique. De plus, cet enrichissement relatif en carbone organique pourrait également être lié à la résurgence (temporaire) du modèle euxinique et/ou à des taux de sédimentation plus faibles.

Pour chacun de ces types d'échantillons, les profils chromatographiques des différentes fractions étudiées, présentés ci-après, font apparaître un certain nombre de caractéristiques communes.

## a) Echantillons du type A.

Les profils chromatographiques des échantillons de **type A** sont assez pauvres en biomarqueurs. La fraction F11 (Figs. 16 et 17) est dominée par différents termes de la série des n-alcanes. Les séries de hopanoïdes (hopènes et hopanes), de stéroïdes (stéranes, diastéranes, méthylstéranes), et de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs ont également été identifiées. La plupart des composés aromatiques identifiés dans la fraction F12 (Figs. 18 - 20) correspondent à des dérivés de végétaux supérieurs. En particulier, des biomarqueurs de cette série, tel que le dérivé diaromatique de l'amyrine, figurent parmi les composés majeurs de la fraction dans le cas de plusieurs échantillons. Des dérivés aromatiques de stéroïdes ou de hopanoïdes ont également été détectés, à de faibles concentrations toutefois. Enfin, on signalera les fortes concentrations de pérylène dans de nombreux échantillons et plus



particulièrement dans les échantillons provenant des affleurements de terrain (Fig. 19). D'autres hydrocarbures polyaromatiques compacts ont également été détectés. Les fractions oxygénées, particulièrement pauvres en biomarqueurs (même dans les échantillons de type **B** – Figs. 24 et 25), contiennent également des composés provenant du domaine continental, tels que des dérivés oxygénés de triterpènes de végétaux supérieurs (Fig. 24) ou les n-acides présentant une prédominance paire (Fig. 21).

b) Echantillons du type **B**.

Les différentes fractions des échantillons de **type B** sont nettement plus riches en biomarqueurs. Pour toutes les fractions étudiées (Figs. 22 - 25), les profils chromatographiques diffèrent radicalement des autres échantillons de la série, dans le sens où les concentrations relatives de la plupart des biomarqueurs les plus abondants dans la formation des Marnes à Mélettes, tels que les n-alcanes, les dérivés de stéroïdes ou les dérivés



de hopanoïdes, sont ici extrêmement faibles. Le signal de ces composés généralement abondants semble « dilué » dans un mélange lipidique, essentiellement constitué de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs. En effet, toutes les séries de fossiles moléculaires identifiées par spectrométrie de masse ont une origine continentale, comme le laissait présager les observations sédimentologiques et leurs interprétations (Roussé, 2006). Ces bancs correspondraient à des dépôts de crues (un apport massif de matière organique d'origine continentale). L'étude spectrale des constituants des différentes fractions aura également permis de détecter des composés de structures inconnues auxquels nous nous sommes intéressés (Le Métayer et al., 2005 et 2007 -en préparation-) et de mettre en évidence la présence de nombreux biomarqueurs fonctionnalisés faiblement (bio)dégradés, vraisemblablement proches des composés biologiques. L'ensemble de ces données dénote de conditions de préservation de la matière organique particulièrement favorables. De ce fait, les échantillons de type **B** pourraient plus particulièrement présenter des marqueurs représentatifs de la paléoflore.

#### c) Echantillon du type **C**.

Les échantillons de type **C** présentent des caractéristiques lithologiques communes, mais leurs profils chromatographiques sont relativement hétérogènes. Pour les échantillons prélevés dans des niveaux proches de la transition avec les **S**chistes à **P**oissons, ME12 et ME13, ceux-ci peuvent être comparés aux échantillons présentant une côte équivalente dans l'autre carotte, ME1 et ME2 (de type **A**). Au contraire, pour les échantillons ME14 et ME15, ceux-ci présentent des profils chromatographiques très proches de ceux des échantillons de la formation sous-jacente, à savoir celle des **S**chistes à **P**oissons (Figs. 26 et 27).



# V. 2. 2. L'influence continentale.

La contribution à la matière organique des producteurs primaires terrestres s'accroît très nettement lors de la transition entre la formation des Schistes à Poissons et des Marnes à Mélettes. Comme nous l'avons évoqué précédemment (V.2.1), les marqueurs moléculaires rattachés aux végétaux supérieurs sont prédominants dans la quasi-totalité des échantillons de cette dernière formation (à l'exception des échantillons ME14 et ME15, de type C).

a) n-alcanes lourds (et n-acides).

Les échantillons des Marnes à Mélettes comportent des séries de composés linéaires (n-alcanes et n-acides, principalement), à l'exception des échantillons de type **B** où leur contribution à la matière organique est inexistante. Comme pour l'ensemble des séries sédimentaires du Rupélien, les distributions de **n-alcanes lourds** des Marnes à Mélettes présentent, de façon systématique, une prédominance marquée des composés de rang impair (Figs. 28 - 34), caractéristique de la contribution des végétaux supérieurs (Tissot et Welte, 1984). De même, la série des **n-acides** présente une prédominance paire pour les composés lourds de la série.

Globalement, les distributions de n-alcanes des Marnes à Mélettes sont également caractérisées par une importante contribution des n-alcanes lourds (de rang impair) relativement aux n-alcanes légers ( $< C_{18}$ ) d'origine phytoplanctonique (cf. V.2.3). Au contraire, les distributions de n-alcanes de la série marine des Schistes à Poissons sont dominées par le n-alcane léger en C<sub>17</sub>. L'évolution des distributions des n-alcanes au niveau de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes caractérise une augmentation évidente des apports détritiques continentaux qui peut être reliée à la mise en place progressive d'un environnement de type fluvio-deltaïque pendant le dépôt des Marnes à Mélettes. Ainsi, en ce qui concerne la carotte DP202 (matière organique de type A), les échantillons de la base de la série, ME1 et ME2, présentent des distributions de n-alcanes encore dominées par les termes légers (Figs. 28 et 29), comme pour les échantillons des Schistes à Poissons. De ce point de vue, ces échantillons pourraient correspondre à des situations de transition. On observe, au niveau de l'échantillon ME3, une nette augmentation de la contribution des n-alcanes lourds (Fig. 30). Pour les échantillons ME3 à ME11, les distributions de n-alcanes n'évoluent pas (Figs. 30 - 32).

Les distributions des n-alcanes des échantillons prélevés sur les différents affleurements (type **A**) présentent une prédominance des composés lourds particulièrement marquée (Fig. 33). Toutefois, l'augmentation de la contribution des n-alcanes lourds n'est pas nécessairement liée à un accroissement relatif des apports terrigènes. En effet, des phénomènes de lessivage des sédiments à l'affleurement, affectant spécifiquement les petites molécules, pourraient être à l'origine de l'enrichissement relatif des termes les plus lourds de cette série de biomarqueurs constaté pour ce type d'échantillons.



Les teneurs en n-alcanes sont très faibles, voire quasi-nulles, au niveau des affleurements de Burnhaupt-le-Haut et de Guewenheim (échantillons du type **B**).

La contribution des n-alcanes lourds est généralement très faible dans l'ensemble des échantillons du type **C** (Fig. 34). Toutefois, la forte disparité, au sein de cette série d'échantillons, des profils chromatographiques et, par conséquent, de certaines autres distributions de biomarqueurs caractéristiques (détaillées par la suite), nous incite à proposer différentes interprétations en terme d'environnements de dépôt (voir également V.2.3). Pour les échantillons proches de la transition avec les **S**chistes à **P**oissons, ME12 et ME13, la faible contribution des n-alcanes lourds pourrait caractériser des situations de transition (comme pour les échantillons ME1 et ME2). Pour les échantillons ME14 et ME15, la nette diminution des concentrations relatives de ces biomarqueurs d'origine terrestre est un des critères moléculaires permettant de mettre en évidence l'arrêt quasi-complet du détritisme au moment du dépôt.

b) Stéroïdes en C<sub>29</sub>.

Les dérivés de stéroïdes ne sont pas particulièrement abondants dans la formation des Marnes à Mélettes. Des distributions de **stéranes**, **diastéranes** / **diastérènes** et de stéroïdes mono- à tri-aromatiques ont néanmoins été observées dans la totalité des échantillons de la formation, à l'exception des échantillons de type **B**.



Les stéroïdes en  $C_{29}$  sont généralement considérés comme originaires du domaine continental alors que les stéroïdes en  $C_{27}$  sont plutot d'origine phytoplanctonique marine (Volkman, 1986). Toutefois, Volkman et al. (1990) ont identifié des stéroïdes en  $C_{29}$  dans différentes espèces d'algues. L'étude des distributions de leurs dérivés sédimentaires (stéranes et diastérènes) permet par conséquent d'évaluer l'importance de l'apport allochtone vis-à-vis de l'apport autochtone. Généralement dominés par les stéroïdes en  $C_{29}$  (Figs. 35 et 36), l'évolution des distributions de stéranes et de diastérènes dans la formation des **M**arnes à **M**élettes est parallèle à l'évolution des distributions de n-alcanes décrites ci-dessus. L'étude des distributions de stéroïdes permet donc de confirmer la forte contribution continentale (détritisme) à la matière organique préservée dans la majorité des échantillons de la formation.

c) Dérivés de terpènes de végétaux supérieurs.

On rappellera que l'échantillon PO4 (cf. IV.2.2), prélevé à la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes, comportait déjà, par rapport aux autres échantillons de la formation des Schistes à Poissons, une plus grande diversité de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs. Les concentrations relatives de cette série de biomarqueurs (les dérivés aromatiques de triterpènes d'angiospermes en particulier) y étaient également plus importantes. Aussi, cette série de biomarqueurs présente une évolution significative dès la transition. Cette évolution s'interprète naturellement comme un accroissement de la contribution des végétaux supérieurs, traduisant le début de la « continentalisation » du milieu de dépôt. L'abondance des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs, dans la fraction F11 (Figs. 37 et 38), et plus particulièrement dans la fraction F12 (Figs. 40 - 43), est une constante dans la quasi-totalité des échantillons des Marnes à Mélettes. Les chromatogrammes en phase gazeuse des échantillons de type **B**, notamment, sont, à notre connaissance, exclusivement constitués de dérivés de triterpènes de végétaux supérieurs : des composés tels que le des-Alupane (triterpène tétracyclique saturé), l'urs-13(18)-ène (triterpène pentacyclique monoinsaturé), ou le 4,4'-dimethyldinaphto-[a,d]-cycloheptane (triterpène tétra-aromatique) sont des composés majoritaires (Figs. 39 et 44). Seuls les échantillons ME15 et, dans une moindre mesure, ME14 (type C), comportent des distributions de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs réellement pauvres (Fig. 45).

Parmi les différents composés de cette famille de biomarqueurs originaires du domaine continental identifiés dans la formation des Marnes à Mélettes, nous pouvons en distinguer deux catégories, selon leurs origines biologiques:

## - Sesquiterpènes, diterpènes tri- et tétracycliques et bis-diterpènes :

Ces différents composés, de structures chimiques hétéroclites, sont biosynthétisés par les **gymnospermes**. Leurs dérivés sédimentaires (Simoneit, 1986; Otto et Simoneit, 2001; Stephanova et al., 2002) sont présents dans l'ensemble des échantillons des Marnes à Mélettes et différents composés possédant le squelette hydrocarboné des diterpènes de la classe de l'abiétane, en particulier, sont bien représentés dans les Marnes à Mélettes. Dans une moindre mesure, des composés de la classe du cadinane (sesquiterpènes), du kaurane / phyllocladane (diterpènes), du pimarane (diterpènes), et des bis-diterpènes formés par couplage oxydant de monomères de totarol et/ou de sempervirol (diterpènes) ont également été identifiés.

Dans la fraction F11 (alcanes / alcènes) des échantillons du type **A**, les composés suivants ont été identifiés : l'abiétane, la fichtelite, le pimarane (Figs. 37 et 38) et le phyllocladane/kaurane (Fig. 38). La fraction F11 étant très largement dominée par les composés de la série des n-alcanes, les concentrations relatives de ces marqueurs de conifères sont généralement (très) faibles. Dans les échantillons du type **B**, où les n-alcanes sont absents, ces biomarqueurs sont logiquement plus abondants sur le chromatogramme de la fraction F11 (Fig. 39).

Dans la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques), nous avons identifié systématiquement le cadalène (sesquiterpène diaromatique) ainsi que le déhydroabiétane, la simonellite et le rétène (diterpènes mono- à tri-aromatiques). Ces trois composés, de la classe de l'abiétane, figurent très fréquemment parmi les composés majoritaires de la fraction F12 (Figs. 40 et 41). Le déhydroabiétane (diterpène monoaromatique) a été détecté à de faibles concentrations. L'ensemble de ces diterpènes, rattachés ici à la série de l'abiétane, pourrait également provenir de l'aromatisation de précurseurs de la classe du kaurane ou du phylocladane. Les concentrations relatives de ces biomarqueurs ne subissent pas d'évolution remarquable le long de la colonne sédimentaire. On signalera simplement une baisse significative des concentrations relatives des composés aromatiques de la classe de l'abiétane dans les échantillons prélevés au niveau de l'affleurement de Guewenheim et de Burnhauptle-Haut (type **B** – Fig. 44) ainsi que dans l'échantillon ME10 (type **A** – Fig. 42) qui auraient été déposés dans un environnement de front de delta (proximal).

Les fractions F12 des échantillons des Marnes à Mélettes comportent également une série de bis-diterpénoïdes identifiée récemment (Le Métayer, en préparation – voir partie II, en annexe), qui peut être très clairement rattachée aux gymnospermes. Cette série de biomarqueurs pourrait être plus spécifiquement rattachée aux *Podocarpaceae* (ou éventuellement aux *Cupressaceae*). Quelques bis-diterpénoïdes ont été identifiés à l'état de trace dans la plupart des échantillons des Marnes à Mélettes. Dans les échantillons du type **B** (Fig. 44), les concentrations relatives de ces composés non décrits dans la litérature sont nettement plus importantes et les séries de bis-diterpénoïdes peuvent compter jusqu'à une vingtaine d'isomères ou de stéréoisomères.

#### - Triterpènes oxygénés en C-3 :

Les triterpènes oxygénés en C-3 sont très largement représentés au sein du sousembranchement des **angiospermes**. Leurs dérivés sédimentaires, identifiés dans nos échantillons, possèdent le squelette hydrocarboné de l'amyrine ( $\alpha$ -amyrine / ursane et  $\beta$ amyrine / oléanane) ou du lupane. Un composé de structure inconnue, majoritaire dans la fraction F11 de certains échantillons, pourrait vraisemblablement être de la classe du lanostane. Le mode de fragmentation en SM de ce composé présente de fortes analogies avec les cétones de la classe du lanostane identifiées par Murae et al. (1990) dans des feuilles fossilisées de la famille des *Lauraceae*. Enfin, dans l'échantillon ME19 (type **B**), un composé possédant le squelette hydrocarboné du serratane, le 4,4'-dimethyldinaphto[*a,d*]cycloheptane, a également été identifié (Fig. 44). Cette molécule figure parmi les composés majoritaires de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) et pourrait être caractéristique de la contribution d'un taxon spécifique encore indéterminé (Le Métayer et al., 2005 ; voir en annexe).

La fraction F11 (alcanes / alcènes), montre plusieurs massifs d'hydrocarbures tétra- à pentacycliques saturés, mono- et di-insaturés. La fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) fait apparaître plusieurs massifs d'hydrocarbures tétra- à pentacycliques mono- à tétra-aromatiques.

La formation de cette multitude de dérivés de triterpènes oxygénés en position 3 obéit à des mécanismes diagénétiques de dégradation comprenant différentes réactions d'aromatisation successives et/ou de réduction. La précocité des phénomènes d'aromatisation du cycle A ou B vers le cycle E suggère une participation microbiologique à l'ensemble de ces processus. Le schéma général de dégradation, décrit par Trendel (1989), est plus largement explicité en partie II. Il distingue en particulier deux voies de dégradation conduisant aux dérivés tétracycliques (après la perte du cycle A) d'une part, et aux dérivés pentacycliques, d'autre part. Les conditions environnementales qui favoriseraient la formation des dérivés tétracycliques par rapport aux dérivés pentacycliques lors du dépôt de la matière organique restent à ce jour peu claires. Quoi qu'il en soit, les triterpènes tétracycliques sont les plus répandus dans les échantillons géologiques. D'après Trendel et al (1989), leur formation est liée à l'activité de microorganismes présents dans le milieu de dépôt. Dans les échantillons des Marnes à Mélettes également, les triterpènes tétracycliques sont généralement beaucoup plus abondants que leurs équivalents pentacycliques (Figs. 40, 41 et 43). Les différents composés tetracycliques saturés, mono- à di-insaturés et mono- à tétraaromatiques identifiés dans les Marnes à Mélettes sont décrits ci-dessous.

La formation des Marnes à Mélettes présente néanmoins trois échantillons dans lesquels les triterpènes pentacycliques sont nettement prédominants. L'échantillon ME10 (type A – Fig. 42), prélevé dans un faciès à dominante sableuse (environnement de front de delta), comporte une série de triterpènes pentacycliques (poly)aromatiques qui figurent parmi les composés majoritaires de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques). Les échantillons ME19 et ME21 (type **B** – Fig. 44) présentent une prédominance des composés pentacycliques encore plus marquée puisque, à l'exception du des-A-lupane, aucun triterpène tétracyclique n'a pu être détecté. Ces échantillons comportent les séries d'hydrocarbures pentacycliques





(poly)aromatiques déjà identifiées dans l'échantillon ME10, mais également une série de dérivés tétracycliques dont le cycle A est préservé et dont le cycle C est ouvert au niveau de la liaison 8,14 (Li et al., 1991). L'ensemble des composés pentacycliques identifiés dans ces trois échantillons est présenté ci-avant (Planches C et D).

Dans la littérature, la prédominance des composés pentacycliques a été rapportée dans le cas de charbons (Chaffee et Fookes, 1988 ; Hazai et al., 1989 ; Curiale et Lin, 1991 ; Li et al., 1991) et de tourbes acides (Ries-Kautt, 1986). Des conditions environnementales particulières associées à ce type de milieux pourraient être responsables de la prédominance des composés pentacycliques en sélectionnant des espèces microbiennes spécifiques, par exemple. Les spécificités des conditions du dépôt des échantillons de type B pourraient également justifier la nette prédominance des triterpènes pentacycliques. En effet, situés dans des faciès caractérisés par un important détritisme, les bancs organo-micacés correspondent à des dépôts de crue en milieu de front de delta. Le dépôt rapide de grandes quantités de matériel d'origine terrigène pourrait impliquer une limitation de l'activité des bactéries aérobies à une partie superficielle du dépôt uniquement. En imposant quasi immédiatement des conditions anoxiques à la majorité de la matière organique qui se dépose lors de ces événements de crues, l'activité des microorganismes responsables de la formation des triterpènes tétracycliques pourrait être sévèrement réduite et la voie de transformation conduisant à la formation des triterpènes pentacycliques (poly)aromatiques pourrait être favorisée. Une telle hypothèse impliquerait que les bactéries anaérobes qui se développent spécifiquement dans l'environnement de dépôt ne peuvent pas dégrader les triterpènes oxygénés en position 3 de la même manière que les microorganismes « conventionnels ».

Ainsi, il semblerait que les variations des distributions de dérivés de triterpènes puissent nous permettre de distinguer dans certains cas les environnements proximaux (front de delta) des environnements distaux (offshore). Les différences qui sont observées au niveau moléculaire sont certainement le reflet de modifications des conditions de dépôt. Toutefois, il ne nous est pas permis de préciser avec certitude leur nature puisque les conditions qui favoriseraient la formation des dérivés tétracycliques par rapport aux dérivés pentacycliques sont méconnues. Par ailleurs, la distinction paléoenvironnementale que nous proposons, sur la base de ces critères moléculaires, reste sujette à caution du fait du nombre insuffisant d'échantillons rattachés aux environnements de front de delta que nous avons étudié.

d) Conclusion.

De manière globale, l'évolution des biomarqueurs caractéristiques de l'influence continentale permet de distinguer plusieurs séries d'échantillons.

- Les échantillons proches de la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes (sur les deux carottes) ME1, ME2, (type A) ME12, M13 (Type C): les distributions de n-alcanes sont dominées par les termes légers. Les distributions de stéroïdes sont dominées par les termes en C<sub>27</sub>. Les dérivés de terpènes de végétaux supérieurs sont relativement abondants. Parmi eux, les triterpènes tétracycliques et les diterpènes mono- à tri-aromatiques sont prédominants (triterpènes pentacycliques et bis-diterpénoïdes marginaux).

- Les autres échantillons du type **A**, soit la grande majorité des échantillons de la formation: les distributions de n-alcanes sont dominées par les termes lourds. Les distributions de stéroïdes sont dominées par les termes en  $C_{29}$ . Les dérivés de terpènes de végétaux supérieurs sont abondants. Parmi eux, les triterpènes tétracycliques et les diterpènes mono- à triaromatiques sont prédominants (triterpènes pentacycliques et bis-diterpénoïdes marginaux).

- L'échantillon ME10 (front de delta) : les distributions de n-alcanes sont dominées par les termes lourds. Les distributions de stéroïdes sont dominées par les termes en C<sub>29</sub>. Les dérivés de terpènes de végétaux supérieurs sont abondants. La contribution des triterpènes pentacycliques par rapport aux triterpènes tétracycliques augmente ainsi que celle des bisditerpénoïdes par rapport aux diterpènes mono- à tri-aromatiques.

Les échantillons du type B ME19 et ME21 : Les n-alcanes sont absents. Les différentes fractions sont quasi-exclusivement constituées de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs.
Parmi eux, les triterpènes pentacycliques et les bis-diterpénoïdes sont nettement prédominants.

- Les échantillons du type **C** ME15 et plus particulièrement ME14: Les distributions de nalcanes sont dominées par les termes légers. Les distributions de stéroïdes sont dominées par les termes en  $C_{27}$ . La contribution des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs à la matière organique est (très) faible.

Comparativement aux échantillons des autres séries marines du Rupélien, l'augmentation de la contribution allochtone à la matière organique est manifeste dans les échantillons des Marnes à Mélettes. L'abondance, tant qualitativement que quantitativement, des biomarqueurs d'origine terrigène, est un critère moléculaire significatif qui peut être relié à l'importance des apports détritiques plus grossiers (sables et silts), au même titre que l'apparition de niveaux sableux/gréseux centimétriques à plurimétriques dès la transition entre les Schistes à Poissons et les Marnes à Mélettes. En ce sens, les données moléculaires sont en
accord avec les conclusions de Roussé (2006) qui décrit la mise en place d'un vaste appareil deltaïque, source du détritisme quartzeux, au moment du dépôt des Marnes à Mélettes. Même si certaines hypothèses ont pu être avancées (cf. ci-dessus), il nous semble cependant difficile de distinguer, avec le seul outil de la géochimie organique, les environnements proximaux des environnements distaux liés à la progradation du système deltaïque dans le bassin, si ce n'est à l'occasion d'épisodes de crues exceptionnelles (échantillons de type **B**). En l'occurrence, l'assimilation des lamines organo-micacées à des dépôts de crues nous semble justifiée tant par l'extraordinaire exclusivité de l'apport allochtone que par les bonnes conditions de préservation de la matière organique, souvent liées au dépôt de grandes quantités de matériaux couplées à un enfouissement rapide. Enfin, les échantillons ME14 et ME15 de type **C**, de par l'absence de biomarqueurs d'origine continentale qui les caractérise, pourraient correspondre à des périodes d'arrêt temporaire du détritisme (voir également ci-dessous).

### V. 2. 3. La contribution phytoplanctonique marine.

L'évolution des distributions de biomarqueurs caractéristiques de l'apport marin est liée à l'évolution des biomarqueurs caractéristiques de l'influence continentale. Généralement très faible dans la formation des Marnes à Mélettes, la contribution phytoplanctonique marine à la matière organique, évaluée grâce aux concentrations relatives des n-alcanes légers (par rapport aux n-alcanes lourds) et des stéroïdes en  $C_{27}$  (par rapport aux stéroïdes en  $C_{29}$ ) a toutefois été jugée prédominante dans les très rares échantillons de type **C** et dans les échantillons de type **A** prélevés dans des niveaux proches de la transition avec les **S**chistes à **P**oissons.

### a) n-alcanes légers.

Succédant à la formation des Schistes à Poissons, pour laquelle les distributions de nalcanes étaient très nettement dominées par les termes légers d'origine algaire (Tissot et Welte, 1984), les échantillons de la base de la série, ME1, ME2 (carotte DP202), ME12 et ME13 (carotte DP212) présentent des distributions de n-alcanes également dominées par les termes légers. De ce point de vue, ces échantillons pourraient correspondre à des environnements de transition dans lesquels l'appareil deltaïque décrit par Roussé (2006) se formerait progressivement. Il s'agit de la mise en place de la connexion entre le bassin rhénan et le domaine alpin, via le Jura, qui permettra, par la suite, l'accumulation considérable de matériaux conglomératiques grossiers.

Une prédominance très nette des n-alcanes légers par rapport aux n-alcanes lourds peut également être observée dans les échantillons ME14 et ME15 (type C), situés au beau milieu de la formation des Marnes à Mélettes. Compte tenu des données sédimentologiques et de l'étude des autres séries de biomarqueurs (cf. V.2.5), la prédominance des apports autochtones sur les apports allochtones a, pour ces échantillons, une signification différente. En effet, nous privilégions dans ce cas l'hypothèse d'un arrêt complet et temporaire du détritisme et la résurgence d'une situation paléoenvironnementale de type "marin confiné" proche de celle rencontrée dans le cas de la formation des Schistes à Poissons sous-jacente.

b) Stéroïdes en C<sub>27</sub>.



Tout comme les n-alcanes légers, les dérivés de stéroïdes en  $C_{27}$  (**stéranes** et **diastérènes**) sont prédominants dans les échantillons de type **A** proches de la transition avec les **S**chistes à **P**oissons, ME1, ME2, ME12 et ME13 (Figs. 46 et 47) et, dans une moindre mesure, dans les échantillons de type **C** ME14 et ME15 (Figs. 48 et 49). L'étude des distributions de stéroïdes fournit donc de nouveaux critères moléculaires caractérisant la prédominance des apports algaires (Volkman, 1986) pour ces échantillons spécifiques.

Nous pouvons également soupçonner la présence de dinostéranes, composés spécifiques des dinoflagellés (Summons et al., 1987 ; Volkman, 1990), dans les échantillons ME14 et ME15 de type **C**.

c) Autres biomarqueurs : isoprénoïdes hautement ramifiés, chromanes.

Les biomarqueurs de la série des **isoprénoïdes** hautement **ramifiés en C**<sub>25</sub>, considérés comme indicateurs de contributions marines spécifiques (Nichols et al., 1988; Sinninghe Damsté et al., 1989b; Rospondek et al., 1997) ont été identifiés dans les échantillons ME14 et ME15 de type C (Fig. 50).

Les **chromanes**, biomarqueurs indicateurs de la paléosalinité du milieu de dépôt (Sinninghe Damsté et al., 1987 ; 1989a), ont été identifiés dans tous les échantillons des **M**arnes à **M**élettes (Figs. 51 et 52), à l'exception des échantillons du type B. Dans les **S**chistes à **P**oissons, le composé triméthylé est généralement le composé majoritaire de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques), ce qui est encore le cas dans les échantillons ME14 et ME15 (type **C**). Cette série de biomarqueurs est toutefois nettement moins abondante dans les échantillons du type A. Les faibles concentrations des chromanes ne nous permettent pas de calculer précisément les rapports de chromanes comme cela avait été fait dans la partie IV. Toutefois, ces données ne nous semblent pas nécessaires puisque le composé triméthylé



domine très nettement les distributions de chromanes, de manière systématique. Par conséquent, l'étude des biomarqueurs suggère une salinité proche de la normale au moment du dépôt des échantillons de la formation des Marnes à Mélettes.

### d) Conclusion.

L'étude des distributions de n-alcanes, de stéranes et de diastérènes permet de mettre en évidence la diminution des biomarqueurs caractéristiques de l'apport phytoplanctonique marin le long de la colonne sédimentaire. La prédominance des apports allochtones par rapport aux apports autochtones se met progressivement en place dans les échantillons de type **A**.

Les échantillons ME14 et ME15 (de type C) restent à part au sein de la formation, en présentant des chromatogrammes très fortement marqués par les composés d'origine phytoplanctonique marine. Les distributions des différentes familles de biomarqueurs étudiées dans ces échantillons rappellent celles de la formation des Schistes à Poissons. En particulier, les contributions de phytoplancton spécifique (dinoflagellés, diatomées) et de bactéries photosynthétiques du soufre (*Chlorobiaceae* – cf. V.2.5.) mises à jour dans les Schistes à Poissons, ont été mises en évidence dans les échantillons ME 14 et ME15. Ces résultats nous permettent de conclure que, lorsque le détritisme est suspendu, le bassin retrouve une situation environnementale comparable à celle rencontrée lors du dépôt des Schistes à Poissons.

### V. 2. 4. L'apport bactérien et / ou cyanobactérien.

L'étude des distributions des dérivés de hopanoïdes est présentée ci-dessous. Ces biomarqueurs, caractéristiques de l'apport bactérien et/ou cyanobactérien (Ourisson et Rohmer, 1992; Ourisson et Albrecht, 1992), présentent généralement de faibles concentrations relatives dans la formation des Marnes à Mélettes.

a) Hopanes et hopènes.

Les distributions de **hopanes** sont globalement similaires pour l'ensemble de la série d'échantillons de type A et aucune évolution significative n'est à signaler (Figs. 53 - 55).

Elles s'étendent de l'homologue en  $C_{27}$  jusqu'à l'homologue en  $C_{32}$ . La dégradation, dans l'environnement de dépôt, de la chaîne latérale des hopanepolyols précurseurs en  $C_{35}$  est révélatrice de conditions oxydantes (Tissot et Welte, 1984). Les hopanes en  $C_{30}$  sont les plus abondants et pourraient être révélateurs de la contribution des triterpènes tels que le diploptène ou le diploptérol issus de végétaux supérieurs (fougères). Ces composés possèdent le squelette hydrocarboné d'un hopanoïde bactérien en  $C_{30}$  qui serait fonctionnalisé en C-22 et leurs dérivés diagénétiques ne peuvent être distingués des dérivés bactériens. Aussi, il semble probable que les distributions des hopanes soient affectées par la contribution des végétaux supérieurs. Les échantillons de type **A** comportent également certains **hopènes** qui apparaissent, comme pour les hopanes, sur le fragmentogramme de masse m/z 191 (Figs. 53-55). Dans certains échantillons (Fig. 55), la contribution des hopènes est particulièrement importante (Fig. 55).



Les échantillons de type **B** ne présentent pas de hopanes, mais quelques hopènes en  $C_{30}$  et en  $C_{29}$  ont tout de même été détectés. Une origine bactérienne ou cyanobactérienne est à proscrire dans ce cas. En effet, compte tenu du fort apport allochtone qui caractérise les échantillons de type **B** et de l'absence des hopanoïdes  $>C_{30}$ , nous proposons que ces composés représentent plutôt des produits de dégradation de triterpènes de la classe du diploptène/diploptérol, originaires du domaine continental.

Les distributions de hopanes / hopènes observées dans les échantillons ME14 et ME15 de type **C** (Fig. 56) sont similaires aux distributions équivalentes de la formation des **S**chistes à **P**oissons (cf. partie IV.2.4.). L'identification des hopanes en  $C_{35}$  présentant une chaîne latérale intacte, témoigne de conditions de dépôt anoxiques.

Dans les échantillons de la formation des Marnes à Mélettes comme dans tous les échantillons étudiés, la stéréochimie des hopanes est caractéristique de sédiments peu matures. Il existe plusieurs autres critères moléculaires convergeants qui nous permettent de caractériser l'immaturité de nos échantillons, tels que l'identification de stéroïdes di-aromatiques ou l'abondance des hopènes.

b) Benzohopanes.

Les **benzohopanes** cyclisés à partir du carbone 20 (Hussler et al., 1984b) et du carbone 16 (Schaeffer et al., 1995b) ont été identifiés dans nos échantillons (type A – Fig. 57 et type C). Les concentrations relatives de ces dérivés aromatiques de hopanoïdes sont toutefois faibles.



c) Conclusion.

La contribution bactérienne et/ou cyanobactérienne à la matière organique est limitée dans les échantillons des Marnes à Mélettes. Les concentrations relatives des dérivés de hopanoïdes sont faibles. De plus, les distributions de hopanes et de hopènes d'origine bactérienne sont certainement « parasitées » par la contribution des terpènes de végétaux supérieurs de la classe du diploptène / diploptérol. Les distributions de hopanes nous informent par ailleurs du caractère oxydant du milieu de dépôt pour les échantillons de type **A** et du caractère réducteur du milieu de dépôt pour les échantillons ME14 et ME15 de type **C**. Plus généralement, les distributions de dérivés de hopanoïdes de ces derniers échantillons sont proches de celles décrites dans le cas des échantillons de la formation des **S**chistes à **P**oissons.

#### V. 2. 5. Marqueurs d'anoxie.

Le calcul des rapports Pristane / Phytane, permettant d'évaluer le caractère oxydant du milieu de dépôt (Tissot et Welte, 1984), fournit des informations globalement corrélables avec les premières observations issues de l'étude des distributions de hopanes. Les échantillons ME1, ME2, (DP212) M12 et ME13 (DP202), prélevés dans des niveaux proches de la transition avec la formation des Schistes à Poissons, présentent des valeurs du rapport Pr / Ph de l'ordre de 0,6 - 1,1, ce qui correspond à des conditions de dépôt qui seraient encore plutôt réductrices. Dans les autres échantillons de la carotte DP212, les valeurs de ce rapport sont généralement comprises entre 0,9 et 1.4 (faiblement réductrice). L'échantillon ME10 présente une valeur exceptionnellement élevée (Pr / Ph = 3). Dans les échantillons provenant des affleurements de terrain, le rapport Pr / Ph est généralement compris entre 1 et 1,5 et pourrait également témoigner de conditions de dépôt plutôt oxydantes. On signalera toutefois l'existence d'un échantillon (ME24) présentant un rapport Pr / Ph de 0,3. Le caractère fortement réducteur de l'environnement associé à l'échantillon ME24 peut toutefois être mis en doute car la distribution de hopanes ne comprend pas d'homologues  $\geq$  à C<sub>33</sub>. Les échantillons ME14 et ME15 (type C) présentent des valeurs du rapport Pr / Ph de l'ordre de 0,5 indiquant des conditions réductrices, comme pour les échantillons des Schistes à Poissons, en accord avec la présence de hopanes en C<sub>35</sub>. Les dérivés du phytol, comme beaucoup d'autres biomarqueurs généralement répandus dans les échantillons géologiques, n'ont pas été identifiés dans les échantillons de type **B**.

Ainsi, pour les échantillons des Marnes à Mélettes, le rapport Pr / Ph est généralement compris entre 0,9 et 1,5 et pourrait témoigner de conditions de dépôt plutôt oxydantes. Les échantillons ME14 et ME15 du type C ainsi que quelques rares échantillons du type A font toutefois exception et présentent des rapports Pr / Ph plus faibles, indiquant des conditions réductrices et dénotant que lors du dépôt des échantillons de la série des Marnes à Mélettes existaient certaines différences au niveau des conditions oxydo-réductrices.

D'autre part, des composés organo-soufrés, révélateurs du développement des bactéries sulfato-réductrices (conditions anoxiques) dans l'environnement de dépôt, et des dérivés de l'isoréniératène, révélateurs de la contribution des Chlorobiaceae (présence d'une zone photique et anoxique dans la colonne d'eau - Koopmans et al., 1996 ; Grice et al., 1996) à la matière organique, ont été identifiés dans les échantillons ME14 et ME15 de type C (Figs. 58 et 59) et confirment la forte anoxie du milieu de dépôt associée à ces échantillons. Avec l'identification, dans les échantillons de type C, de ces biomarqueurs spécifiques, déjà présents dans les Schistes à Poissons, nous disposons d'informations indiquant que la plupart des conclusions paléoenvironnementales émises à l'issue de l'étude de la formation des Schistes à Poissons (anoxie - confinement du milieu ...) sont également de mise pour les échantillons ME14 et ME15 (type C). Ainsi, il semblerait que le bassin se confine à nouveau au moment du dépôt de ces échantillons. Il s'agit là d'un résultat intéressant d'un point de vue paléoenvironnemental. Globalement, au moment du dépôt des Marnes à Mélettes (échantillons de type A et de type B), le bassin rhénan communique avec le domaine alpin : un vaste distributaire continental situé dans la région du Jura, amène dans le fossé rhénan des matériaux clastiques d'origine alpine (Roussé, 2006 ; Bianza et al., 1983 ; Kulhemann et al.,



1999). Cependant, la présence de ces très rares faciès de récurrence de marnes brunes schistoïdes et/ou de calcaires marneux dolomitiques (type C), de par l'absence totale de détritisme grossier qui les caractérisent, tend à démontrer la fragilité des communications maritimes entretenues avec le bassin molassique péri-alpin adjacent. A la faveur d'événements tectoniques, par exemple, le seuil du Jura pourrait se surélever et les détroits permettant les communications avec le domaine alpin se fermeraient temporairement. Lors de ces épisodes récurrents d'isolement, la circulation dans le bassin devait être suffisamment faible (modèle anti-estuarien, à nouveau) pour permettre l'extension de la zone anoxique jusque dans la zone photique. L'identification des dérivés de l'isoréniératène dans ces échantillons particuliers des Marnes à Mélettes témoigne de ces événements paléo environnementaux.

V. 2. 6. Autres biomarqueurs.

Le **pérylène** est un des composés dominants de la fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) dans les échantillons des Marnes à Mélettes (types A et B). La prédominance de cette molécule est plus particulièrement marquée dans les échantillons de type A prélevés sur les différents affleurements. Les précurseurs biologiques, ainsi que les molécules fonctionnalisées à l'origine du pérylène, sont incertaines à ce jour, et ce composé ne semble pas pouvoir apporter d'informations particulières concernant l'environnement de dépôt.

La fraction F12 (hydrocarbures aromatiques) des échantillons de type A présentent également une série d'autres **composés polyaromatiques** (dérivés pyréniques, benzopyréniques, anthracéniques, ...) dont l'origine n'a pu être élucidée.

V. 3. Conclusion.

Au terme de l'étude moléculaire de la série des Marnes à Mélettes (sur les différents sites d'échantillonnage), nous pouvons proposer les éléments suivants :

1°) Type **A** :

Comparativement aux échantillons des autres séries marines du Rupélien, l'augmentation très nette de la contribution allochtone à la matière organique est manifeste dans les échantillons de type **A**. L'abondance des biomarqueurs d'origine terrigène (les dérivés de terpènes de végétaux supérieurs, en particulier) est largement corrélable avec l'augmentation de l'apport détritique sablo-silteux continental. Aussi, il semblerait que les données moléculaires puissent confirmer les conclusions de S. Roussé (2006) qui propose la mise en place d'un vaste appareil deltaïque, source de ce détritisme, au moment du dépôt des Marnes à Mélettes.

Les échantillons prélevés sur les deux carottes dans des niveaux proches de la transition avec les Schistes à Poissons présentent, comme tous les échantillons de type A, de nombreux dérivés de terpènes. Toutefois, les distributions de n-alcanes et de stéranes seraient à ce stade encore caractéristiques d'un milieu marin. D'autre part, les rapports Pr / Ph témoignent, à ce stade, d'un environnement plutôt réducteur. Ainsi, ces échantillons pourraient correspondre à des environnements de transition dans lesquels l'appareil deltaïque se formerait progressivement. Des hypothèses tels que l'insuffisance des phénomènes de détritisme ou une distance excessive entre la source du détritisme et les sites d'échantillonnage peuvent être évoquées pour justifier la prédominance des biomarqueurs caractéristiques de la contribution algaire. L'étude des distributions de n-alcanes, de stéranes et de diastérènes permet donc de mettre en évidence la diminution progressive des biomarqueurs caractéristiques de l'apport phytoplanctonique marin entre les échantillons ME1/ME2 et ME3 (carotte DP212). A partir de l'échantillon ME3, la prédominance des apports allochtones par rapport aux apports autochtones est clairement établie. De même, à partir de l'échantillon ME3, les rapports Pr / Ph seront désormais caractéristiques de conditions de dépôt oxydantes.

L'échantillon ME10, provenant de faciès à dominante sableuse (environnements proximaux), se distingue des autres échantillons par un rapport Pr / Ph très élevé et par la nette prédominance des triterpènes pentacycliques relativement aux triterpènes tétracycliques. Compte tenu du trop peu d'échantillons rattachés aux environnements de front de delta que nous avons étudié (un seul échantillon sélectionné), il serait délicat d'établir des critères moléculaires permettant de distinguer les environnements proximaux des environnements distaux liés à la progradation du système deltaïque, si ce n'est dans le cas d'échantillons déposés à l'occasion d'épisodes de crue exceptionnelle (cf. échantillon de type **B**) et pour lesquels les différences moléculaires sont flagrantes.

2°) Type **B** :

Les chromatogrammes des échantillons du type **B** sont atypiques. Alors que les sédiments immatures dont la matière organique est dominée par des apports terrigènes présentent généralement de belles distributions de n-alcanes lourds (cf. Type A), cette série d'échantillons se distingue par l'absence complète des n-alcanes. De même, des séries de biomarqueurs généralement extrêmement répandues dans les échantillons géologiques, telles que les dérivés de stéroïdes ou les dérivés de hopanoïdes, n'ont pas été détectées. Les échantillons du type **B** sont à notre connaissance exclusivement constitués de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs ainsi que de composés inconnus. Les distributions de cette famille de biomarqueurs sont ici extrêmement diversifiées et se différencient des autres échantillons de la formation en ne présentant pratiquement aucun triterpène tétracyclique. La formation inhabituelle des composés pentacycliques à partir des triterpènes oxygénés en C-3 semble ici privilégiée et pourrait être liée aux spécificités des conditions du dépôt. Ces échantillons présentent également plusieurs séries de biomarqueurs inconnus auxquelles nous nous somme intéressés. Le 4,4'-dimethyldinaphto[a,d]cycloheptane, identifié dans le cadre de nos travaux, est le seul exemple de dérivé diagénétique possédant le squelette hydrocarboné du serratane (Le Métayer et al., 2005). De même, les différents bis-diterpénoïdes que nous avons identifiés constituent une nouvelle classe de biomarqueurs sédimentaires. Ces molécules peu communes figurent parmi les composés majoritaires de la fraction des hydrocarbures aromatiques et pourraient être caractéristiques de la contribution de taxons spécifiques. Toutefois, les organismes précurseurs restent à ce jour indéterminés mais, dans le cas des bis-diterpénoïdes, une filiation aux Podocarpaceae a été proposée (Le Métayer et al., en préparation). La présence de nombreux biomarqueurs fonctionnalisés faiblement (bio)dégradés, vraisemblablement proches des composés biologiques, a été mise en évidence et pourrait dénoter de conditions de préservation de la matière organique plutôt favorables. L'assimilation des lamines organo-micacées à des dépôt de crue semble justifiée du point de vue moléculaire, tant par l'exclusivité de l'apport allochtone que par les bonnes conditions de préservation de la matière organique souvent liées au dépôt de grandes quantités de matériel organique couplé à un enfouissement rapide.

3°) Type **C** :

Bien qu'ils présentent des caractéristiques lithologiques communes, les échantillons de type **C** se subdivisent, du point de vue moléculaire, en deux groupes distincts. Les échantillons ME12 et ME13 présentent un cortège de biomarqueurs comparable aux

échantillons ME1 et ME2 (type **A**) prélevés, tout comme ME12 et ME13, dans des niveaux proches de la transition avec les **S**chistes à **P**oissons (n-alcanes légers et stéranes en  $C_{27}$ prédominants, mais dérivés de terpènes relativement abondants ; rapports Pr / Ph relativement faibles, mais absence de composés organo-soufrés ou de dérivés de l'isoréniératène). Aussi, l'interprétation, en terme de paléoenvironnement, des distributions des marqueurs moléculaires qui est proposée pour ces deux échantillons est la même que pour celle évoquée dans le cas des échantillons ME1 et ME2 (cf. type **A**).

Globalement, les distributions des biomarqueurs libres identifiés dans les échantillons des Marnes à Mélettes ME14 et ME15 et dans les échantillons des Schistes à Poissons sont très proches. Les échantillons ME14 et ME15 présentent en effet des chromatogrammes très fortement marqués par les composés d'origine phytoplanctonique marine. La contribution des dinoflagellés, des diatomées et des Chlorobiaceae a pu être mise en évidence. La prédominance de la contribution autochtone et l'absence des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs pourraient être reliées à un arrêt complet des apports détritiques silteux dans le bassin. D'autre part, l'identification de marqueurs d'anoxie poussée (dérivés de l'isoréniératène) permet d'établir la récurrence du confinement à l'échelle du bassin. Ces épisodes de confinement temporaire reflètent peut-être la fragilité des communications maritimes entretenues avec différents bassins adjacents et notamment la connexion avec le bassin molassique péri-alpin via la zone du Jura. Ces phases de confinement, qui s'accompagnent également de l'arrêt du détritisme dans les Marnes à Mélettes, si elles sont limitées au sud du bassin rhénan, pourraient également s'expliquer, à l'instar du confinement des SP, par le contexte structural particulier de cette zone. En effet, celle-ci pourrait former des zones de « détroits » et/ou des zones de « seuil », vers les probables connections avec d'autres bassins marins.

V.3 Conclusion										
DP212 Guewenł	● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●	n-alcanes	stéranes et diastérènes	dinostéranes	marqueurs de diatomées	hopanes hopènes benzohopanes	hr/Ph	composés organo-soufrés et	dérivés de l'isoréniératène	
311- ME11	exclusivement <b>ME 23</b> nette prédominance des triterpènes pentacycliques	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	ME23 (GUEWENHEIM) TYPE B	
328 ME10	abondants prédominance des triterpènes pentacycliques	termes lourds prédominants	C29 prédominants	n.d.	n.d.	termes en C35 absents hopènes abondants	3	n.d.	ME10 (DP212) TYPE A	ELTA - TYPE A
	Wi Wi Données molécula	Faciès à dominante ires probablement	e sableuse peu inves insuffisantes pour u	ti (ME1 ine gér	0 uniqu néralisat	ement). ion à l'ensemble di	ı faciès.			DP202 - FRONT DE DI
355 ME9									-+	-
ME8 DP2	abondants nette prédominance 202 des triterpènes tétracycliques	termes lourds prédominants	C29 prédominants	n.d.	n.d.	termes en C35 absents	0.9-1.5	n.d.		PE A
373- <u>ME7</u> 633	ME15 n.d.	termes légers prédominants	C27 prédominants	oui	oui	termes en C35 identifiés	0.7	présents	ME15 (DP202) TYPE C	<u>\</u> L) - ТҮ
300- ME6	abondants nette prédominance des triterpènes tétracycliques	termes lourds prédominants	C29 prédominants	n.d.	n.d.	termes en C35 absents	0.9-1.5	n.d.		<b>DRE</b> (DISTA
387- ME5 653	peu abondants ME14 nette prédominance des triterpènes tétracycliques	termes légers prédominants	C27 prédominants	?	oui	termes en C35 identifiés	0.5	présents	ME14 (DP202) TYPE C	OFFSH(
402- ME4 409- ME3	abondants nette prédominance des triterpènes tétracycliques	termes lourds prédominants	C29 prédominants	n.d.	n.d.	termes en C35 absents	0.9-1.5	n.d.		202 - MARIN
419 <u>ME2</u> 423 <u>ME1</u>	abondants nette prédominance des triterpènes ME13 tétracycliques	termes légers prédominants	C27 prédominants	n.d.	n.d.	termes en C35 absents	~0.6		ME11,12 (DP202) TRANSITION	DP
SCHISTES A POISSO	Schistes à Poissons en géné NS n.d.	éral (cf partie termes légers prédominants	V) : C27 prédominants	oui	oui	termes en C35 identifiés	~0.5	présents		

\* n.d.: non détecté

# CONCLUSIONS GENERALES

# CADRE DE L'ETUDE

Le fossé rhénan est une des principales aires de sédimentation tertiaire de l'Europe de l'Ouest. Il appartient au système de rifts cénozoïques, parcourant le continent, de la Méditerranée jusqu'à la mer du Nord, et dont le développement est étroitement lié à l'évolution tectonique de l'orogenèse alpine. L'effondrement du fossé a débuté au cours de l'Eocène par le Sud et s'est étendu progressivement vers le Nord pendant l'Oligocène. Au cours de sa formation, de nombreuses phases de subsidence plus ou moins marquées eurent lieu, permettant l'accumulation de séries sédimentaires tertiaires pouvant atteindre près de 3000 mètres d'épaisseur.

Pendant l'Oligocène moyen (Rupélien), une transgression marine généralisée envahit l'ensemble de l'espace rhénan, permettant le dépôt d'une série sédimentaire marine uniforme sur l'ensemble du bassin : la Série Grise. La Série Grise est sub-divisée en quatre membres se superposant successivement : les Marnes à Foraminifères, les Schistes à Poissons, les Marnes à Mélettes et enfin les Marnes à Cyrènes. Nos travaux ont porté sur la matière organique préservée dans les trois premières de ces séries marines afin d'apporter des informations permettant une meilleur compréhension de l'évolution des milieux de dépôt au cours du Rupélien.

Dans la partie méridionale du bassin, les terrains rupéliens affleurent fréquemment, à Rheinweiller, Retzwiller, Guewenheim, Burnhaupt-le-Haut et Laufen, notamment. Nous disposons également de deux carottes de sondage provenant de l'exploration minière (MDPA) relative à l'exploitation de la potasse dans la formation sous-jacente du Salifère Supérieur (bassin de Mulhouse). La sédimentologie de ces différents sites a été largement approfondie par Stéphane Roussé (2006) et nous avons pu, dans l'ensemble, établir d'excellentes corrélations entre l'étude de la matière organique fossile et l'étude sédimentologique.

# EVOLUTION DU MILIEU DE DEPOT

Les séries marines du Rupélien

Reconstitution de l'histoire géologique du domaine rhénan pendant le Rupélien par une série de six schémas simplifiés. L'échelle des hauteurs est exagérée.

- A: Salifère Supérieur
- B C : Marnes à Foraminifères
- D: Schistes à Poissons
- E F : Marnes à Mélettes



Le fossé rhénan est dans une phase évaporitique (dépôts salifères). Une série de sous-bassins définis par des régimes locaux de subsidence plus importants (bassin de Mulhouse) et délimités par des zones de seuil (seuil de Colmar) se met en place. En bordure du bassin, une masse de matériaux grossiers conglomératiques (conglomérats côtiers) s'accumule grâce à la mise en relief des bordures et leur érosion consécutive, entretenue par la tectonique.



La mer du Rupélien transgresse progressivement sur les séries salifères sous jacentes. Le bassin est dans une situation de transition présentant des lagunes en partie évaporitiques entre le cordon littoral et le front jurassien. Mélanges. Phénomènes de remaniement / réarrangement des sédiments du Salifère Supérieur.



La transgression marine se poursuit. Le bassin est à présent totalement inondé et les dépôts sont pleinement marins. L'étude locale des formations de Meeressands permet de suivre la transgression marine dans la formation des Marnes à Foraminifères.



Un changement spectaculaire dans la nature des dépôts traduit un changement du milieu : le bras de mer rhénan se confine mais reste en relation (périodiquement?) avec la mer du Nord et la mer périalpine. La transgression se poursuit : l'aire de répartition des Schistes à Poissons dépasse largement celle des Marnes à Foraminifères, vers le Sud. La mer du Rupélien passerait au dessus des bordures (absence de détritisme dans la formation).



Un appareil deltaïque se met en place dans la région du Jura. Il amène de grandes quantités de matériaux clastiques d'origine alpine dans l'espace rhénan. Les faciès à dominante marneuse correspondent à des paléoenvironnements calmes et profonds situés en périphérie distale de ce vaste distributaire continental.



Le delta prograde vers le Nord. Ce vaste appareil deltaïque remplit l'espace rhénan dans une direction axiale sans contribution des bordures. Les faciès à dominante sableuse / silteuse correspondent à des paléoenvironnements marins proximaux, situés au front de l'appareil deltaïque ou même dans le système estuarien. Des évènements turbiditiques sont observés.

# LE SALIFERE SUPERIEUR

Les séries salifères ont été déposées entre l'Eocène moyen et l'Oligocène inférieur dans le bassin potassique de Mulhouse, à la faveur d'un régime régional de subsidence particulièrement important. Le dépôt du cortège salifère coïncide avec la phase majeure de rifting qu'a connu le fossé rhénan inférieur. L'étude de ces formations ne rentre pas, à proprement parler, dans le cadre de nos travaux dévoués au cortège marin du Rupélien. Toutefois, afin d'affiner notre compréhension des environnements de dépôt associés aux Marnes à Foraminifères, nous avons cherché à caractériser la transition entre le Salifère Supérieur et les Marnes à Foraminifères du point de vue moléculaire en analysant quelques échantillons prélevés au sommet de la formation. Aussi, il nous semble judicieux de décrire rapidement la situation paléoenvironnementale prévalant avant la transgression marine généralisée du Rupélien.

Le Salifère Supérieur, compte tenu de son intérêt économique évident, a fait l'objet de plusieurs études sédimentologiques, paléontologiques et géochimiques qui ont permis de contraindre de manière satisfaisante le(s) paléoenvironnement(s) de dépôt (Duringer, 1988; Fontes et al., 1991). Les caractéristiques de l'évolution de la matière organique ont également été approfondies (Hofmann et al., 1993).

Les échantillons prélevés au sommet de la formation du Salifère Supérieur se distinguent en premier lieu par une nette prédominance des biomarqueurs d'origine terrestre par rapport aux biomarqueurs d'origine phytoplanctonique marine. Les distributions de nalcanes sont nettement dominées par les n-alcanes lourds de rang impair. De même, les distributions de dérivés de stéroïdes sont dominées par les homologues en C<sub>29</sub>. Ce type de distributions est largement compatible avec un milieu lacustre. En effet, pendant l'Eocène moyen et l'Oligocène inférieur, la quasi-totalité du fossé rhénan est occupée par un lac isolé du domaine marin. Lors d'épisodes climatiques arides, le développement de saumures (par concentration des eaux) - et des faunes euryhalines associés - se produit dans les parties les plus profondes et résiduelles du lac (i.e., le bassin potassique). Aussi, c'est sans grande surprise que l'étude moléculaire de la formation nous a révélé la présence de biomarqueurs rattachés spécifiquement aux environnements évaporitiques. La probable identification des isoprénoïdes en  $C_{25}$  et en  $C_{30}$  provenant d'archaea halophiles, l'identification des secohopanes monoaromatiques et de dérivés de l'oléanane aromatisés au niveau du cycle B et les fortes concentrations relatives en benzohopanes sont autant de critères moléculaires permettant de caractériser la présence d'événements évaporitiques dans le graben. Signalons également la forte contribution bactérienne à la matière organique (les concentrations relatives des dérivés de hopanoïdes sont supérieures à celles des dérivés de stéroïdes) et des rapports Pr/Ph très légèrement inférieurs à l'unité qui indiquent un milieu faiblement réducteur.

Les données moléculaires que nous avons rassemblées coïncident avec les données de la littérature (Hofmann et al., 1993). La nette prédominance des apports allochtones et les conditions de préservation médiocres semblent indiquer que l'alimentation en eaux douces (apports continentaux) dans le bassin compense largement l'évaporation, ce qui engendrerait la dilution de la saumure captive. Au moment de la transition entre le Salifère Supérieur et les Marnes à Foraminifères, le lac salé qui occupait le graben était dans une phase de diminution globale de la salinité.

# LES MARNES A FORAMINIFERES

Le faciès sédimentaire des Marnes à Foraminifères, de par sa lithologie (marnes grises massives) et son contenu fossilifère (faune marine franche), correspond aux conditions liées à un bassin marin ouvert. L'existence des communications avec la mer du Nord est avérée et permet la première véritable incursion marine dans le bassin, clairement dirigée du Nord vers le Sud. En effet, l'étude du cortège transgressif dans la partie méridionale du graben montre une diminution de l'épaisseur du remplissage sédimentaire du Nord vers le Sud ainsi qu'une ouverture progressive du bassin vers l'avant-pays alpin (cf. Schistes à Poissons et Marnes à Mélettes). Les dépôts du cortège marin (Marnes à Foraminifères mais également Schistes à Poissons et Marnes à Mélettes) semblent se mettre en place à la faveur d'une activité tectonique contrastant largement avec celle de la phase précédente. Cette nouvelle phase pourrait être qualifiée de phase « post-rift » (début de l'avortement du rift). Le remplissage du bassin est alors uniforme tant en épaisseur qu'en faciès.

La formation des Marnes à Foraminifères présente des teneurs en carbone organique qui, sans être exceptionnelles, restent convenables ( $C_{org} = ~0.5\%$ ). Les échantillons que nous avons analysés sont toutefois relativement pauvres en fossiles moléculaires. Les profils chromatographiques des hydrocarbures aromatiques des différents échantillons sont très nettement dominés par des HAP compacts, des biomarqueurs non spécifiques, ne présentant que peu d'intérêt dans le cadre d'une reconstitution paléoenvironnementale.

Les échantillons provenant de la base de la formation des Marnes à Foraminifères (3 échantillons) sont toujours dominés par les biomarqueurs originaires du continent. A ce stade, le signal d'une productivité autochtone dans le bassin est faible. La prédominance des apports continentaux pourrait avoir une justification sédimentologique. En effet, l'étude des faciès a permis de mettre en évidence la présence, à la base de la formation, de bancs gréso-silteux très fins, distincts du fond marneux, à caractère turbiditique. Ainsi, l'invasion marine du fossé rhénan, qui surviendrait, *a priori*, au moment de la transition, ne semble pas se répercuter immédiatement au niveau moléculaire. Globalement, les distributions des principales familles de biomarqueurs caractéristiques (n-alcanes, dérivés de stéroïdes, dérivés de hopanoïdes, dérivés du phytol) n'évoluent pas au moment de la transition : de notre point de vue, ces dépôts sont proches des dépôts du Salifère Supérieur. De plus, la présence, dans l'un de ces

échantillons, de biomarqueurs rattachés aux environnements évaporitiques déjà identifiés dans les échantillons du Salifères Supérieur, pourrait démontrer la présence d'événements évaporitiques à la base de la formation. La persistance, à la base des Marnes à Foraminifères, d'un modèle paléoenvironnemental hérité du Salifère Supérieur, est cependant logique tant l'existence d'une période transitoire entre les dépôts salifères et les dépôts marins semble inévitable. Les premiers dépôts des Marnes à Foraminifères seraient par conséquent caractéristiques d'environnements de transition relatifs à l'avancée progressive de la mer dans le système évaporitique et/ou d'éventuels phénomènes de réarrangement des séries salifères sous-jacentes.

Assez rapidement cependant, les concentrations relatives des biomarqueurs caractéristiques de la contribution autochtone par rapport aux biomarqueurs caractéristiques de la contribution allochtone, vont s'inverser. A partir de 442 m sur le sondage DP202, les distributions de n-alcanes et des dérivés de stéroïdes sont nettement dominées par les nalcanes légers et par les dérivés de stéroïdes en C<sub>27</sub>. L'ennoiement du bassin est alors total et les dépôts seront désormais pleinement marins. Signalons également les bonnes corrélations entre l'évolution des distributions de biomarqueurs et l'étude de la répartition des faciès de Meeressands (dépôts littoraux) qui permettraient de mettre en évidence un ralentissement du caractère franchement marin à 435,5 m sur le sondage DP202 (i.e., stade maximal de régression). Concernant les conditions de salinité, l'étude des chromanes est caractéristique de milieux possédant une salinité normale (milieux euhalins). La nette augmentation des biomarqueurs caractéristiques de la contribution phytoplanctonique marine s'accompagne de la diminution du rapport pristane / phytane (Pr/Ph = 0,6) couplée à l'apparition des dérivés de hopanoïdes en C<sub>35</sub>. Le milieu de dépôt correspondrait alors à un milieu marin aux fonds rendus temporairement disoxiques. Sur le sommet de la formation, les fonds marins sont nettement mieux oxygénés (Pr/Ph = 1,3), ce qui est cohérent avec la présence massive de bioturbation dans la formation Ces observations semblent globalement être en accord avec les données de l'étude des faunes fossiles, qui suggèrent le passage progressif d'une sédimentation en zone littorale peu profonde vers une sédimentation en zone de plate-forme néritique, dont la bathymétrie maximale est estimée à 150 m (Sittler et Olivier-Pierre, 1994 ; Roussé, 2006).

## LES SCHISTES A POISSONS

Un changement spectaculaire dans la nature des dépôts, maintenant feuilletés, bitumineux et pyriteux, s'opère. Les associations de foraminifères, de nanoplancton et de phytoplancton, riches et diversifiées dans les **M**arnes à **F**oraminifères, sont à présent caractérisées par une diminution drastique du nombre des espèces et par la présence massive, à certains niveaux, de groupes monospécifiques (Doebl et al., 1976).

Au moment du dépôt des Schistes à Poissons, la transgression marine se poursuit. L'étude des cartes isopaques et l'évolution de la répartition des faciès littoraux (Roussé, 2006) démontrent clairement que l'aire de répartition des Schistes à Poissons dépasse largement celle des Marnes à Foraminifères, en s'étendant vers le Sud, jusqu'au seuil rauracien et même au delà (i.e., vers le domaine alpin). De plus, la prédominance des n-alcanes légers et des dérivés de stéroïdes en C27 par rapport aux n-alcanes lourds et aux dérivés de stéroïdes en C29 est nettement plus marquée dans les Schistes à Poissons que dans les Marnes à Foraminifères. L'évolution de ces distributions de biomarqueurs semble caractériser la diminution de la contribution allochtone liée à l'éloignement du continent de la zone de prélèvement des échantillons, en accord avec la logique de transgression. En effet, les dépôts des Schistes à Poissons se distinguent des autres formations de la Série Grise par l'absence totale d'apports détritiques grossiers : la contribution des bordures est nulle. Ainsi, au moment du dépôt des Schistes à Poissons, la mer du Rupélien s'étendait, dans un paysage aux reliefs peu élevés, audelà des bordures actuelles du fossé rhénan. Parmi l'ensemble des échantillons analysés dans le cadre de nos travaux, les concentrations relatives des dérivés de stéroïdes en C<sub>27</sub> sont les plus importantes dans l'échantillon prélevé à 690 m dans la carotte DP202 (sur le sommet de la formation), dans un intervalle où l'étude sédimentologique situait également le maximum de la transgression marine. Enfin, la contribution à la matière organique de microalgues spécifiques (diatomées et dinoflagellés) a pu être mise en évidence grâce à l'identification des isoprénoïdes hautement ramifiés en C25 et en C26, des dinostéranes et des « dinodiastérènes » dans la formation. Bien sur, les diatomées et les dinoflagellés peuvent se développer en milieu lacustre ; toutefois les biomarqueurs qui leur sont respectivement associés sont le plus souvent décrits dans le cas de sédiments marins.

Le milieu de dépôt des Schistes à Poissons est caractérisé par la décantation de fines particules en suspension dans des eaux très calmes. Les argiles deviennent des vases noires, mal aérées, pouvant évoluer vers des schistes bitumineux. L'anoxie des fonds marins, soulignée par l'abondance de la pyrite, faciliterait par ailleurs la fossilisation des squelettes de vertébrés et la bonne préservation de la matière organique ( $C_{org} = ~4\%$ ) dans la formation. Pendant le dépôt des Schistes à Poissons, le confinement marin est à son apogée. L'étude biogéochimique confirme largement ces résultats. La transition entre les Marnes à Foraminifères et les Schistes à Poissons se caractérise avant tout par la nette augmentation de la contribution des marqueurs d'anoxie : le rapport Pr/Ph s'effondre (milieu de dépôt réducteur) ; les hopanes en C<sub>35</sub>, les composés organo-soufrés (cycle du soufre actif) et les dérivés de l'isoréniératène (extension de la zone anoxique jusque dans la zone photique) apparaissent. De plus, l'identification des dérivés de l'isoréniératène témoigne de la stratification de la colonne d'eau, permettant la distinction des parties anoxiques, sub-oxiques et oxiques. En particulier, la présence de la zone photique anoxique est quasi-permanente.

Ces phénomènes pourraient avoir lieu dans un bassin restreint, transitoirement isolé de la mer ouverte. De par ses caractéristiques topographiques (dans l'Actuel, le fossé rhénan s'étend sur 300 km de long pour à peine 35 à 40 km de large), le bassin pourrait présenter une tendance naturelle au confinement. Néanmoins, à l'époque du dépôt des Schistes à Poissons, le bras de mer rhénan conserve ses relations avec la mer du Nord. L'influence de la mer du Nord sur la circulation dans la partie méridionale du bassin pourrait être limitée par la topographie particulière du bassin. Cependant, les connections maritimes avec la mer du Nord ne sont pas les seules connections à avoir été envisagées. En l'occurrence, le passage du seuil rauracien, permettant la communication du graben avec le domaine alpin, est hautement probable. L'un des arguments avancés pour justifier ces connections maritimes provient de l'étude de l'ichtyofaune (Pharisat, 1991 et 1992), riche et diversifiée, avec une abondance de restes de poissons. En l'occurrence, l'amphysile Aeoliscus heireichi, originaire du domaine périalpin, est remonté vers le Nord, au moment du dépôt des Schistes à Poissons, jusqu'à l'extrémité du bassin de Mayence. Cependant, l'anoxie poussée des eaux, liée à la restriction du bassin, mise en évidence par l'étude des fossiles moléculaires, semble souligner le peu de connexion avec le domaine marin ouvert. L'étude des cartes isopaques et la zonation schématique des faciès littoraux (Roussé, 2006) rendent compte de l'activité tectonique au moment du dépôt des Schistes à Poissons, qui vont guider la répartition des faciès et les possibles communications avec les bassins adjacents. Le passage du seuil rauracien semble être possible par l'intermédiaire de passes étroites peu profondes et très sensibles aux moindres fluctuations tectono-eustatiques. Aussi, la réactivation récurrente de zones de seuil, *via* l'activité des blocs tectoniques sur des zones de transfert, pourrait contrôler la circulation et le brassage des masses d'eaux dans la partie méridionale du bassin, et donc son degré de confinement. L'évolution des distributions de biomarqueurs permettant d'évaluer les conditions oxydo-réductrices de l'environnement de dépôt, témoigne des modifications physico-chimiques que peut subir ce milieu marin suite au confinement ou à l'ouverture du bassin sur la mer périalpine. Ceci pourrait, par conséquent, être corrélé aux possibles phénomènes tectono-eustatiques contrôlant les communications entre les différentes aires de sédimentation tertiaire. Généralement, le rapport Pr/Ph est faible (0,3-0,7) et les dérivés de l'isoréniératène sont abondants. Le bassin est alors confiné. Cependant, certains niveaux, plus rares, se distinguent par des valeurs du rapport Pr/Ph proches de l'unité (milieux faiblement réducteurs) ainsi que par l'absence des dérivés de l'isoréniératène. Le bassin serait alors peu confiné et pourrait être temporairement connecté au domaine périalpin.

Un dernier point important en ce qui concerne les conditions de circulation dans le bassin, est l'absence totale d'apports détritiques grossiers dans la formation. Contrairement aux Marnes à Foraminifères et surtout aux Marnes à Mélettes, l'apport continental est remarquablement peu marqué dans le cas des Schistes à Poissons. Par conséquent, la circulation estuarienne apparaît comme étant très limitée à ce stade et ne semble en aucun cas pouvoir gêner l'extension de la zone anoxique dans la colonne d'eau. A cet égard, l'étude de l'évolution des distributions de chromanes apporte un éclairage intéressant quant au modèle de circulation envisagé pour la formation des Schistes à Poissons. En effet, les distributions de chromanes présentent de légères variations qui se répercutent sur les valeurs des rapports de chromanes. Ces distributions sont globalement caractéristiques d'environnements euhalins. Toutefois, elles pourraient également témoigner de la mise en place ponctuelle d'un milieu avec une salinité supérieure à la normale (milieu métahalin ?) pour les échantillons présentant les rapports de chromanes les plus faibles, de l'ordre de 0.6-0.7. Notons également que les distributions de 17(21)-hopènes pourraient être caractéristiques de milieux métahalins. La diminution des rapports de chromanes serait liée à l'évaporation de la tranche d'eau supérieure, au cours d'un épisode de restriction sévère du bassin et permettrait de valider le modèle de circulation anti-estuarien.

Concernant l'origine de la formation des intercalations crayeuses et blanchâtres, constituées exclusivement de nanoplancton calcaire en association monospécifique, les données de l'étude des fossiles moléculaires ne fournissent guère que des indices. Plusieurs hypothèses quant à leur origine peuvent être proposées sur la base des fortes variations de

l'oxygénation de la colonne d'eau et des variations de la salinité dans le bassin évoquées précédemment. Lorsque le bassin se confine, l'extension de l'anoxie dans la partie supérieure de la colonne d'eau pourrait engendrer des mortalités massives et, au contraire, en périodes plus oxygénées, des blooms permettraient le renouvellement de la faune planctonique. D'autre part, le développement massif d'une espèce spécifiquement adaptée à un milieu sursalé pourrait être brutalement interrompu par une arrivé d'eau à salinité normale, amenant dans le bassin une association planctonique riche en espèce. En effet, à l'inverse des associations monospécifiques, quelques rares niveaux (non analysés dans le cadre de nos travaux) contiennent des associations riches en espèces, traduisant des relations temporaires avec la mer ouverte. Ainsi, l'apparition récurrente de ces lamines crayeuses peut s'expliquer par de fréquentes alternances des conditions de vie offertes dans un bassin à la merci de toutes les influences extérieures. Ceci met en exergue une certaine « instabilité » de l'environnement de dépôt, dont certaines des caractéristiques ont pu être appréhendées grâce à l'étude moléculaire (salinité, oxygénation).

Il s'intercale, au sein des marnes schistoïdes, des bancs centimétriques à décimétriques de calcaire d'aspect massif légèrement dolomitique. Ce faciès carbonaté, très rare en volume, apparaît systématiquement dans toutes les coupes levées au sein de la formation des Schistes à Poissons. Il dénoterait, de par sa minéralogie particulière, de changements dans les conditions de dépôt. L'analyse moléculaire a également permis de mettre en évidence plusieurs critères dénotant de conditions de confinement différentes et probablement plus extrêmes lors du dépôt de ces faciès carbonatés. Parmi tous les échantillons étudiés, ces niveaux carbonatés à tendance dolomitique présentent les teneurs en carbone total et en carbone organique les plus élevées et le rapport de chromanes le plus faible (milieu métahalin). D'autre part, les distributions des dérivés de l'isoréniératène sont extraordinairement bien fournies. Plus généralement, l'ensemble des marqueurs d'anoxie est ici très bien représenté.

## LES MARNES A MELETTES

La formation des Marnes à Mélettes comprend jusqu'à 300 mètres de marnes grises à bleues entrecoupées de niveaux sableux / silteux centimétriques à plurimétriques totalement absents dans les Schistes à Poissons. Le matériel clastique a une origine exclusivement alpine et l'absence totale de la contribution des épaules du rift semble indiquer des bordures de rift à relief très faible, voire inexistantes. Les différents faciès de la formation des Marnes à Mélettes sont caractéristiques de dépôts résultant d'écoulements gravitaires à la périphérie et en aval de distributaires continentaux dans un environnement marin relativement profond : il se développe un appareil deltaïque qui prograde vers le Nord depuis la zone alpine et jurassienne. Cette dynamique permet le remplissage progressif du graben. La continentalisation du bassin marin atteint son apogée à l'aube du Chattien (~28,5 Ma).

Bien entendu, l'abondance des biomarqueurs caractéristiques de la contribution allochtone à la matière organique est manifeste dans la quasi-totalité des échantillons des Marnes à Mélettes. Dès la transition Schistes à Poissons / Marnes à Mélettes, la continentalisation du milieu semble se dessiner. Si le milieu de dépôt reste alors caractérisé par un apport algaire prépondérant (prédominance des n-alcanes légers, stéranes en  $C_{27}$ légèrement majoritaires) et par une oxicité particulièrement faible (Pr/Ph très faible, identification des dérivés de l'isoréniératène...), la contribution des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs est, ici, nettement supérieure à ce qui peut être observé dans les échantillons des Schistes à Poissons. Ces caractéristiques moléculaires (abondance des dérivés de triterpènes de végétaux supérieurs ; n-alcanes légers et stéranes en  $C_{27}$ prédominants ; rapports Pr / Ph témoignant d'un environnement plutôt réducteur) persistent dans les premiers dépôts des Marnes à Mélettes, proches de la transition avec les Schistes à Poissons Ainsi, ces premiers échantillons semblent correspondre à des environnements de transition dans lesquels l'appareil deltaïque se met progressivement en place.

A partir de 409 m sur la carotte DP212, la prédominance des n-alcanes lourds et des dérivés de stéroïdes en  $C_{29}$  sur les n-alcanes légers et les dérivés de stéroïdes en  $C_{27}$  est clairement établie. Ainsi, l'étude de ces biomarqueurs permet la mise en évidence de l'augmentation progressive de la contribution allochtone dans la formation des Marnes à Mélettes. De même, les dérivés de végétaux supérieurs dominent nettement les différents

profils chromatographiques pour la quasi-totalité des échantillons rattachés aux Marnes à Mélettes. L'abondance, tant qualitativement que quantitativement, des biomarqueurs d'origine terrigène est un critère moléculaire significatif qui peut être relié à l'importance des apports détritiques grossiers (sables et silts) relatifs à l'avancé du système deltaïque dans le domaine marin. D'autre part, les rapports Pr / Ph sont désormais caractéristiques de conditions de dépôt oxydantes. Les valeurs de ces rapports sont généralement comprises entre 0,9 et 1,5, mais peuvent s'élever jusqu'à 3 dans un échantillon prélevé au sein des faciès à dominante sableuse / silteuse. La mise en place d'un vaste appareil deltaïque rétablirait de bonnes conditions de circulation dans le bassin et, par conséquent, une bonne oxygénation des fonds marins. De plus, la minéralogie des bancs sableux (présence de quartz), omniprésents dans la formation, permet une bonne circulation post-dépôt des fluides dans les sédiments et, par conséquent, l'oxydation de la matière organique déposée.

La formation des Marnes à Mélettes se compose de dépôts monotones essentiellement marneux et entrecoupés de niveaux sableux dont les caractéristiques moléculaires, monotones elles aussi, ont été décrites dans le paragraphe précédent. Néanmoins, la formation présente également de très rares bancs centimétriques à décimétriques de marnes brunes schistoïdes et/ou de calcaires marneux dolomitiques. L'analyse moléculaire de ces faciès, anecdotiques tant ils sont rares au sein de la formation, a permis d'apporter des précisions intéressantes concernant les conditions environnementales prévalant au moment du dépôt des Marnes à Mélettes. Les profils chromatographiques sont très fortement marqués par les composés d'origine phytoplanctonique (composés linéaires de bas poids moléculaire, dérivés de stéroïdes en C<sub>27</sub>, marqueurs de dinoflagellés et de diatomées). Au contraire, l'apport continental y est remarquablement peu évolué. En particulier, les dérivés de terpènes de végétaux supérieurs, systématiquement prédominants dans les autres échantillons de la formation, n'ont ici été détectés qu'à l'état de trace. Ces résultats corroborent l'absence de toute fraction détritique dans ces lithofaciès spécifiques. D'autre part, les valeurs du rapport Pr / Ph (0,5 - 0,7) mettent en évidence le caractère réducteur des conditions de dépôt. Enfin, l'identification des composés organo-soufrés et, surtout, de dérivés de l'isoréniératène, témoigne d'un milieu marin confiné comprenant une zone photique rendue anoxique. Ainsi, le lithofaciès des marnes schistoïdes, de par sa minéralogie et son contenu fossilifère (fossiles moléculaires), est très proche de celui des Schistes à Poissons. Ces épisodes de restriction temporaire, qui correspondent également à un arrêt des apports détritiques silteux, reflètent peut-être la fragilité des communications maritimes entretenues avec différents bassins adjacents et notamment la connexion avec le bassin molassique péri-alpin via la zone du Jura. Il peut être envisagé que les détroits permettant les communications avec le domaine alpin se ferment temporairement à la faveur d'événements tectoniques, qui permettraient la réactivation d'une zone de seuil dans la région du Jura. La contribution des *Chlorobiaceae* à la matière organique préservée dans ces échantillons particuliers des Marnes à Mélettes justifierait de tels événements paléoenvironnementaux. Pendant ces épisodes récurrents d'isolement, la circulation dans le bassin devait être suffisamment faible pour permettre l'extension de la zone anoxique jusque dans la zone photique. Le passage du modèle de circulation estuarien au modèle anti-estuarien participe largement à la dégradation des conditions de circulation dans le bassin.

Situées au sein des faciès dominés par la phase sableuse (sables homolithiques en bancs épais), des lamines centimétriques à décimétriques, de couleur plus sombre, riches en micas et en débris de végétaux, sont la conséquence de concentrations organo-micacés de type « placers » en fin d'écoulement turbiditique. Ces laminations présentent en outre des teneurs en carbone organique nettement plus élevées (de l'ordre de 3%) que les teneurs des autres échantillons de la série (généralement de l'ordre de 0,5%). La bonne préservation de la matière organique peut se légitimer par le dépôt de grandes quantités de matériel inorganique et organique (dans le cadre d'une crue, en l'occurrence) associé à un enfouissement rapide. Les profils chromatographiques des différentes fractions étudiées diffèrent radicalement des autres échantillons de la série, dans le sens où les concentrations relatives de la plupart des biomarqueurs les plus abondants dans la formation des Marnes à Mélettes, tels que les nalcanes, les dérivés de stéroïdes ou les dérivés de hopanoïdes, sont ici extrêmement faibles. Le signal de ces composés, généralement abondants, semble ici « dilué » dans un mélange lipidique, essentiellement constitué de dérivés de terpènes de végétaux supérieurs. Les distributions de ces biomarqueurs sont ici extrêmement diversifiées et se différencient de celles des autres échantillons de la formation par la quasi-absence des triterpènes tétracycliques. La formation inhabituelle des composés pentacycliques à partir des triterpènes oxygénés en C-3 semble ici privilégiée et pourrait être liée aux spécificités des conditions du dépôt. Rappelons que la prédominance des triterpènes pentacycliques a été observée dans des tourbes acides et certains charbons. Ainsi, l'assimilation des lamines organo-micacées à des dépôts de crue, basée sur les observations sédimentologiques et leurs interprétations (Roussé, 2006), semble justifiée de notre point de vue, tant par l'extraordinaire exclusivité de l'apport allochtone que par la présence de nombreux biomarqueurs fonctionnalisés faiblement (bio)dégradés, vraisemblablement proches des composés biologiques, dénotant de conditions de préservation de la matière organique favorables. L'étude spectrale des constituants des différentes fractions aura notamment permis de détecter des composés de structures inconnues potentiellement représentatifs de la paléoflore (Le Métayer et al., 2005 et 2007). Le 4,4'- dimethyldinaphto[*a*,*d*]cycloheptane, identifié dans le cadre de nos travaux, est le seul exemple de dérivé diagénétique possédant le squelette hydrocarboné du serratane. De même, les différents bis-diterpénoïdes que nous avons caractérisé constituent une nouvelle classe de biomarqueurs sédimentaires. Ces molécules, non décrites dans la litérature, figurent parmi les composés majoritaires de la fraction des hydrocarbures aromatiques et pourraient être caractéristiques de la contribution de taxons spécifiques. Toutefois, les organismes précurseurs restent à ce jour indéterminés quoique, dans le cas des bis-diterpénoïdes, une filiation aux *Podocarpaceae* a été proposée. A cet égard, l'étude palynologique et xylologique des affleurements de Guewenheim et/ou de Burnhaupt-le-Haut pourrait nous apporter de précieuses informations.

### **PERSPECTIVES**

Les résultats exposés précédemment, s'ils permettent de mieux contraindre l'évolution paléoenvironnementale de la mer du Rupélien, conduisent également à envisager de multiples axes de recherche qui, faute de temps, n'ont pu être approfondis.

- Etude des dérivés de terpènes de végétaux supérieurs.

La formation des Marnes à Mélettes conserve de nombreux biomarqueurs de structure inconnue, notamment dans les lamines organo-micacées riches en débris de végétaux. Compte tenu de la nature de ces dépôts, il s'agit certainement de nouveaux terpènes de végétaux supérieurs.

Par exemple, une molécule de structure inconnue, dont le spectre de masse présente un pic de base à m/z=145 et un ion moléculaire à 310 Da., pourrait être rapidement identifiée par RMN, puisqu'il s'agit de l'un des composés majoritaires de la fraction des hydrocarbures aromatiques des échantillons provenant des lamines organo-micacées. L'identification de ce biomarqueur inconnu, qui a été détecté dans la quasi-totalité des échantillons de la série des **Marnes à Mélettes**, présente un réel intérêt dans le cadre de notre étude : elle pourrait en effet potentiellement permettre la caractérisation de nouvelles populations végétales présentes dans l'environnement de dépôt et de compléter les connaissances concernant la flore de l'Oligocène (Schuler, 1988) et, peut-être, nous fournir des informations quant à de nouvelles voies de transformation diagénétiques des terpénoïdes.

Nous aurions également souhaité nous attarder sur un biomarqueur de structure inconnue dont le mode de fragmentation en SM présente de fortes analogies avec des composés de la classe du lanostane identifiés par Murae et al. (1990) dans des feuilles fossilisées de la famille des *Lauraceae*. Il devrait être possible de poursuivre les travaux de Murae et al. (1990) et d'identifier des nouveaux marqueurs moléculaires dans les feuilles fossilisées de *Lauraceae* (Cinnamomum lanceolatum, par exemple) présentes dans la série des Marnes à Mélettes. Afin de compléter l'étude de cette classe de biomarqueurs, nous pourrions également simuler leur diagenèse par pyrolyse en milieu confiné.

- Etude des géoporphyrines
Les géoporhyrines sont des fossiles moléculaires généralement bien représentés dans les échantillons géologiques, provenant de la dégradation de différents types de chlorophylles. De nombreux travaux ont été consacrés à l'identification structurale des géoporphyrines (Callot et al., 1990 ; Keely et al., 1990 ; Ocampo et al., 1991) permettant de rattacher certains de ces fossiles moléculaires à des molécules précurseurs spécifiques, et, par conséquent, d'en proposer des organismes précurseurs (par exemple : les *Chlorobiaceae*). De ce fait, ces biomarqueurs pourraient permettre de caractériser avec plus de précision les paléoenvironnements de dépôt.

Une étude sommaire des géoporhyrines présentes dans la formation des Schistes à Poissons a été réalisée et semble, de notre point de vue, devoir être approfondie, dans la mesure où les premiers résultats indiqueraient que la formation contient des porphyrines de structure inconnue.

- Etude des fractions polaires et des tétraéthers de glycérol.

Il serait également intéressant de compléter nos informations en étudiant les biomarqueurs présents dans les fractions polaires qui constituent un part importante de nos extraits organiques. Ces fractions polaires sont constituées de macromolécules (résines, asphaltènes) ayant incorporé une partie des biomarqueurs (biomarqueurs liés), le soufre ou l'oxygène pouvant remplir le rôle d'agent réticulant. Ainsi, l'étude des fractions polaires pourrait nous permettre d'appréhender les différentes classes de biomarqueurs piégés par le soufre ou l'oxygène. D'autre part, l'étude des fractions polaires pourrait également nous permettre d'aborder les problématiques paléoclimatiques. En effet, les distributions de certains lipides membranaires (i.e., tétraéthers de diglycérol issus d'archaea pélagiques, ou crénarchaeotes) préservés dans les sédiments peuvent être corrélées avec la paléotempérature moyenne de la surface de la colonne d'eau associée aux paléoenvironnements de dépôt (TEX<sub>86</sub> : Schouten et al., 2002). Notons toutefois que des travaux préliminaires effectués sur l'un de nos échantillons ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence de ce type de composés. Il serait souhaitable, par la suite, de poursuivre cette approche en étendant nos travaux à une plus vaste gamme d'échantillons.



## BIBLIOGRAPHIE





Adam P. (1991)

Nouvelles structures organo-soufrées d'intérêt géochimique: Aspects moléculaires et macromoléculaires. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Adam P., Schmid J.C., Mycke B., Strazielle C., Connan J., Huc A. & Albrecht P. (1993) Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **57**, 3395-3419.

Adam P., Schneckenburger P., Schaeffer P. & Albrecht P. (2000) Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfurrich geomacromolecules. Geochim. Cosmochim. Acta, **64**, 3485-3503.

Aizenshtat Z. (1973) Perylene and its geochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 559-567.

Albrecht P. (1969) Constituants organiques de roches sédimentaires. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restlé A., Connan J. & Albrecht P.A. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. Advances in Organic Geochemistry (1981), Eds. John Wiley et Sons Limited, 659-667.

Barakat A.O. & Rullkötter J. (1997)

A comparative study of molecular paleosalinity indicators: chromans, tocopherols and  $C_{20}$  isoprenoid thiophenes in Miocene lake sediments (Nordlinger Ries, Southern Germany). Aquat. Geochem., **3**, 169-190.

Behrens A., Schaeffer P. & Albrecht P. (1997) 14 $\beta$ ,22R-epithiosteranes, a novel series of fossil steroids widespread in sediments. Tetrahedron Lett., **38**, 4921-4924.

Behrmann J.H., Ziegler P.A., Schmid S.M., Heck B. & Granet M. (2005) The EUCOR-URGENT Project. Upper Rhine Graben : evolution and neotectonics. Int. J. of Earth Sci., **94**, 505-506.

Belt S.T., Allard W.G., Rintatalo J., Johns L.A., van Duin A.C. & Rowland S.J. (2000) Clay and acid catalysed isomerisation and cyclisation reactions of highly branched isoprenoid (HBI) alkenes: Implications for sedimentary reactions and distribution. Org. Geochem., **19**, 3337-3345.

Bendal J.G. & Cambie R.C. (1995) Invited review. Totarol : a non-conventional diterpenoid. Aust. J. Chem., **48**, 883-917.

Bennett C.R. & Cambie R.C. (1967) Chemistry of the Podocarpaceae-XIII. Constituents of the heartwoods of *Podocarpus nivalis* Hook and *Podocarpus acutifolius* Kirk. Phytochemistry, **6**, 883-887. Berger J.P., Reichenbacher B., Becker D., Grimm M., Grimm K., Picot L., Storni A., Pirkenseer C., Derer C. & Schaefer A. (2005)

Eocene-Pliocene time scale and stratigraphy of the Upper Rhine Graben (URG) and the Swiss Molasse Basin (SMB). Int. J. of Earth Sci., **94**, 711-731.

Byers J.D. & Erdman J.G. (1983) Low temperature degradation of carotenoids. Adv. Org. Geochem., 1981, Eds. Bjorøy M. et al., Chichester, 725-732.

Blanc-Valleron M.M. (1990)

Les formations paléogènes évaporitiques du bassin potassique de Mulhouse et des bassins plus septentrionaux d'Alsace. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Blanc-Valleron M.M., Gely J.P., Schuler M., Dany F. & Ansart M. (1991) La matière organique associée aux évaporites de la base du Sel IV (Oligocène inférieur) du bassin de Mulhouse (Alsace, France). Bull. Soc. Geol. France, **162**, 113-122.

Blumenberg M., Krueger M., Nauhaus K., Talbot H.M., Oppermann B.I., Seifert R., Pape T., & Michaelis W. (2006)

Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus Desulfovibrio). Environ. Microbiol., **8**, 1220-1227.

Bouvier P., Rohmer M., Benveniste P. & Ourisson G. (1976)  $\Delta^{8-14}$ -steroids in the bacterium *Methylococcus capsulatus*. Biochem. J., **159**, 267-271.

Brassell S.C., Wardroper A.M., Thomson I.D., Maxwell J.R. & Eglinton G. (1981) Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. Nature, **290**, 693-696.

Brassell S.C., McEvoy J., Hofmann C.F., Lamb N.A., Peakman T.M. & Maxwell J.R. (1984) Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. Org. Geochem., **6**, 11-23.

Brianza M., Hauber L., Hottinger L., Maurer H. (1983) Die geologishen Resultate der Thermlbohrung von Leymen (Haut-Rhin, Frankreich) südlich von Basel, unter besonderer Berücksichtigung der Schwerminerale. Eclogae Geol. Helv, **76**, 253-279.

Callot H.J., Ocampo R. & Albrecht P. (1990) Sedimentary porphyrins : correlations with biological precursors. Energ. Fuel., **4**, 635-639.

Cambie R.C., Simpson W.R. & Colebrook L.D. (1963)

Chemistry of the Podocarpaceae-VII. Podototarin and the constituents of the hearwood of *Podocarpus halii* Kirk. Tetrahedron, **19**, 209-217.

Carpentier B., Huc A.Y., Gely J.P. & Blanc-Valleron M.M. (1993)

Geological and geochemical modeling, an approach for understanding organic cyclic sedimentation in evaporitic sequences. Application to the Mulhouse Basin (France). Org. Geochem., **20**, 1153-1163.

Chaffe A.L. & Fookes C.J. (1988)

Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals – III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. Org. Geochem., **12**, 261-271.

Chappe B. (1982) Fossiles moléculaires d'Archaebactéries. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Cleotingh S., Cornu T., Ziegler P.A., Beckman F. & collaborateurs, Environmental Tectonics (ENTEC) Working Group (2006)

Neotectonics and intraplate topography of the Northern Alpine Foreland. Earth-Sci. Rev., **74**, 127-196.

Connan J., Bouroullec J., Dessort D. & Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. Org. Geochem., **10**, 29-50.

Cranwell P.A., Eglinton G. & Robinson N. (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II. Org. Geochem., **11**, 516-527.

Curiale J.A. & Lin R. (1991)

Tertiary deltaic and lacustrine organic facies: comparison of biomarker and kerogen distributions. Org. Geochem., **17**, 785-803.

Dahl J., Moldowan J.M., McCaffrey M.A. & Lipton P.A. (1992) A new class of natural products revealed by  $3\beta$ -alkyl steranes in petroleum. Nature, **355**, 154-157.

Dahl J., Moldowan J.M., Summons R.E., McCaffrey M.A., Lipton P.A., Watt, D.S. & Hope J.M. (1995)

Extended  $3\beta$  -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 3717-3729.

Dany F., Riolo J., Trendel J.M. & Albrecht P. (1990) 3β-carboxysteranes, a novel family of fossil steroids. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1228-1230

Didyk B.M., Simoneit B.R., Brassell S.C. & Eglinton G. (1978) Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. Nature, **272**, 217-222.

Doebl F., Müller C., Schuler M., Sittler C. & Weiler H. (1976) Les Marnes à Foraminifères et les Schistes à Poissons de Bremmelbach (Bas-Rhin). Etudes sédimentologiques et micropaléontologiques. Reconstitution du milieu au début du Rupélien dans le fossé rhénan. Sci. Geol. Bull., **29**, 285-320.

Duringer P. (1988)

Les conglomérats des bordures du rift Cénozoïque Rhénan. Dynamique sédimentaire et contrôle climatique. Thèse d'état, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Ensminger A. (1977) Evolution de composés polycycliques sédimentaires. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Fache-Dany F. (1990) Etude des marqueurs moléculaires en série évaporitique : le bassin potassique du sud de l'Alsace. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Finkelstein D.B., Pratt L.M., Curtin T.M., Brassell S.C. (2005) Wildfires and seasonal aridity recorded in Late Cretaceous strata from southeastern Arizona, USA. Sedimentology, **52**, 587-599.

Fontes J.C., Filly A., Gaudant T.J. & Duringer P. (1991) Origine continentale des évaporites paléogènes de Haute-Alsace : arguments paléoécologiques, sédimentologiques et isotopiques. Bull. Soc. Géol. France, **162**, 725-737.

Freeman K.H., Wakeham S.G. & Hayes J.M. (1994) Predictive isotopic biogeochemistry: hydrocarbons from anoxic marine basins. Org. Geochem., **21**, 629-644.

Goossens H., de Leeuw J.W., Schenck P.A. & Brassell S.C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. Nature, **312**, 440-442.

Greiner A.C. (1976) Synthèse d'hydrocarbures aromatiques fossiles. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Greiner A.C., Spyckerelle C., Albrecht P. & Ourisson G. (1977) Aromatic hydrocarbons from geological sources. Part V: mono- and di- aromatic hopane derivatives. J. Chem. Research. (S), 334.

Grice K., Schaeffer P., Schwark L. & Maxwell J.R. (1996) Molecular indicators of paleoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany). Org. Geochem., **25**, 131-147.

Grimm K.I., Grimm M.C. & Schindler T. (1999) Der Meeressand (Rupelium/Oligozän) der Sandgruber "Faber" bei Siefersheim in Rheinhessen, (Mainzer becken). Mainzer geowiss. Mitt., **28**, 7-32.

Grosjean E. (2002)

Etude de l'altération d'une roche-mère exposée aux conditions atmosphériques. Identification de nouveaux marqueurs biologiques polyterpéniques. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Hahn J. (1982)

Geochemical fossils of a possibly Archaeabacterial origin in ancient sediments. Dans Archaeabacteria, Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Archaeabacteria, 1981, Ed. Kandler O., Stuttgart. 40-52.

Hauke V., Graff R., Wehrung P., Trendel J.M., Albrecht P., Riva A., Hopfgartner G., Gulaçar F.O., Buchs A. & Eakin P.A. (1992)

Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part II. Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, 3595-3602.

Hauke V., Trendel J.M. & Albrecht P. (1993)

A novel aromatic triterpene hydrocarbon in Eocene Messel shale: A new aromatization pathway of hopanoid hydrocarbons? Polycyclic Aromatic Compounds, **3**, 451-457.

ten Haven H.L. & Rullkötter J. (1988) The diagenetic fate of taraxer-14-ene and olenene isomers. Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 2543-2548.

ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Peakman T.M. & Maxwell J.R. (1986) Anomalies in steroid and hopanoid maturity indexes. Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 853-855.

Hazai I., Alexander G. & Szekely T. (1989) Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts. Fuel, **68**, 49-54.

He Wei & Lu Songnian (1990)

A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. Org. Geochem., 16, 1007-1013.

Hofmann P., Huc A.Y., Carpentier B., Schaeffer P., Albrecht P., Keely B., Maxwell J.R. Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W. & Leythaeuser D. (1993) Organic matter of the Mulhouse Basin, France: A synthesis. Org. Geochem., **20**, 1105-1123.

Holzer G., Oro, J. & Tornabene T.G. (1979)

Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria. J. Chromatogr. A, **186**, 795-809.

Huang Y., Freeman K.H., Wilkin R.T., Arthur M.A. & Jones A.D. (2000) Black Sea chemocline oscillations during the Holocene: molecular and isotopic studies of marginal sediments. Org. Geochem., **31**, 1525–1531.

Hussler G. (1985) Marqueurs géochimiques en séries carbonatées. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Hussler G. & Albrecht P. (1983)  $C_{27}$ - $C_{29}$  monoaromatic anthrasteroid hydrocarbons in Cretaceous black shale. Nature, **304**, 262-263.

Hussler G., Chappe B., Wehrung P. & Albrecht P. (1981) C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> ring A monoaromatic steroids in Cretaceous black shales. Nature, **294**, 556-558.

Hussler G., Albrecht P., Ourisson G., Cesario M., Guilhem J. & Pascard C. (1984a) Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleums. Tetrahedron Lett., **25**, 1179-1182. Hussler G., Connan J. & Albrecht P. (1984b)

Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbon rocks and crude oils. Org. Geochem., **6**, 39-49.

Keely B.J., Sinninghe Damsté J.S., Betts S.E., Yue L, de Leeuw J.W. & Maxwell J.R. (1993) A molecular stratigraphic approach to paleoenvironmental assessment and the recognition of changes in source inputs in marls of the Mulhouse Basin (Alsace, France). Org Geochem., **20**, 1165-1186.

Jiangi C., Alexander R., Kagi, R.I. & Murray A.P. (1998)

Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to paleoclimate. Org. Geochem., **29**, 1721-1735.

Kaplan I.R. & Baedecker M.J. (1970) Biological productivity in the Dead Sea. II. Evidence for phosphatidyl glycerophosphate lipid in sediment. Israel J. Chem., **8**, 529-33.

Killops S.D. & Massoud M.S. (1992)

Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. Org. Geochem., **18**, 1-7.

Kohnen M.E., Peakman T.M., Sinninghe Damsté J.S. & de Leeuw J.W. (1990) Identification and occurrence of novel  $C_{36}$ - $C_{54}$  3,4-dialkylthiophenes with an unusual carbon skeleton in immature sediments. Advances in Organic Geochemistry 1989, Eds. Durand B. et Behar F., Rueil-Malmaison. Org. Geochem., **16**, 1103-1113.

Kohnen M.E., Schouten, S., Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W., Merrit D. & Hayes J.M. (1992)

Improved recognition of paleobiochemicals by combined molecular sulfur and isotope geochemical approach. Science, **256**, 358-361.

Koopmans M.P., Köster J., van Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten F., Hartgers W.A., de Leeuw J.W. & Sinninghe Damsté J.S. (1996)

Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 4467-4496.

Kuhlemann J., Spiegel C., Dunkl I. & Frisch W. (1999)

A contribution to the middle Oligocene paleogeography of central Europe : New evidence from zircon fission-track ages of the southern Rhine-Graben. N. Jb. Geol. Paläont. Abh., Stuttgart, **214**, 415-432.

Langworthy T.A., Tornabene T.G. & Holtzer G. (1982) Lipids of Archaeabacteria. Dans Archaeabacteria. Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Archaeabacteria, 1981, Ed. Kandler O., Stuttgart. 228-244.

de Leeuw J.W. & Sinninghe Damsté J.S. (1990)

Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of palaeosalinity. ACS Symposium Series, **429** (Geochemistry of Sulfur Fossil Fuels), 417-443.

de Leeuw J.W., Cox H.C., van Grass G., van de Meer F.W., Peakman T.M., Bass J.M. & van de Graff B. (1989)

Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, 903-909.

de Leeuw J.W., Frewin N.L., van Bergen P.F, Sinninghe Damsté J.S. & Collinson M.E. (1995)

Organic carbon as a paleoenvironmental indicator in the marine realm. Marine paleoenvironmental analysis from fossils. Geol. Soc. Spec. Pub., Eds. Bosence, DW.J. et Allison P.A., **83**, 43-71.

Le Métayer P., Schaeffer P., Duringer P., Roussé S. & Albrecht P. (2005) 4,4'-Dimethyldinaphtho[*a*,*d*]cycloheptane, a naturally-occurring polyaromatic derivative related to triterpenoids of the serratane series. Org. Lett., **7**, 3041-3044.

de Lemos Scofield A. (1990)

Nouveaux marqueurs biologiques de sédiments et pétroles riches en soufre: identification et mode de formation. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Li M., Wang P. & Johns R.B. (1991)

Changes to unbound biomarkers in low-rank coals during simulated coalification. Energ. Fuel., 5, 885-95.

Li M., Larter S.R., Taylor P., Jones D.M., Bowler B. & Bjorøy M. (1995) Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophylls and alkylphenols. Org. Geochem., **23**, 159-167.

Lohmann F. (1988) Aromatisations microbiennes de triterpènes de végétaux. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Lohmann F., Trendel J. M., Hetru C. & Albrecht, P. (1990) C-29 Tritiated  $\beta$  -amyrin : chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments. J. Labelled Compd. Rad., **28**, 377-386.

Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G. & Maxwell J.R. (1982a) Chemical fossils: The geological fate of steroids. Science, **217**, 491-502.

Mackenzie A.S., Lamb N.A. & Maxwell J. R. (1982b) Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments. Nature, **295**, 223-226.

Mermoud F., Wünsche L., Clerc O., Gülaçar F.O. & Buchs A. (1984) Steroidal ketones in the early diagenetic transformations of  $\Delta^5$  sterols in different types of sediments. Org. Geochem., **6**, 25-29.

Moldowan J.M., Dahl J., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M. & Taylor D.W. (1994)

The molecular fossil record of oleanane and its relation to Angiosperms. Science, **265**, 768-771.

Murae T., Naora M., Hosokawa K., Tsuyuki T. & Takahashi T. (1990) The occurrence of 19,28-bisnorlanostane derivatives in a plant fossil: A novel geochemical degradation process of triterpenoids. Geochim. Cosmochim. Acta, **54**, 3253-3257.

Murphy M.T. (1967) Perhydro-β-Carotene in the Green River Shale. Science, **157**, 1040-1042.

Murray J.W., Jannasch H.W., Honjo S., Anderson R.F., Reeburgh W.S., Top Z., Friederich G.E., Codispoti L.A. & Izdar E. (1989) Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea. Nature, **338**, 411-413.

Nichols P.D., Volkman J.K., Palmisano A.C., Smith G.A. & White D.C. (1988) Occurrence of an isoprenoid  $C_{25}$  diunsatured alkene and high neutral lipid content in Antarctic sea-ice diatom communities. J. Phycol., **24**, 90-96.

Nissenbaum A., Baedecker M.J. & Kaplan I.R. (1972) Organic geochemistry of Dead Sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **36**, 709-727.

Ocampo R., Bauder C., Callot H.J. & Albrecht P. (1992) Porphyrins and Messel oil shale (Eocene, Germany) : Structure elucidation, geochemical, and biological significance, and distribution as a function of depth. Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, 745-761.

Orr W.L. & Grady J.R. (1967) Perylene in basin sediments of southern California. Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 1201-1209.

Otto A. & Simoneit B.R. (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. & Wilde V. (2001) Sesqui, di and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – A review. Bot. Rev., **67**, 141-238.

Ourisson G. & Albrecht P. (1992) Hopanoids. 1. Geohopanoids: The most abundant natural products on Earth? Acc. Chem. Res., **25**, 390-402.

Ourisson G. & Rohmer M. (1992) Hopanoids. 2. Biohopanoids: A novel class of bacterial lipids. Acc. Chem. Res., **25**, 403-408.

Ourisson G., Albrecht P., & Rohmer M. (1979) The hopanoids: Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure & Appl. Chem., **51**, 709-729.

Peakman T.M. & Maxwell J.R. (1988) Early diagenetic pathways of steroid alkenes. Adv. Org. Geochem. 1987, Eds. Mattavelli L. et Novelli L., Pergamon Press, Oxford, 583-592. Peakman T.M., Lamb N.A. & Maxwell J.R. (1984) Naturally occurring spiro steroid hydrocarbons. Tetrahedron Lett., **25**, 349-352.

Perakis N. (1986)

Séparation et détection sélective de composés soufrés dans les fractions lourdes de pétroles. Géochimie des benzo $[\beta]$ thiophènes. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Peters K.E. & Moldowan J.M. (1993) The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Pharisat A. (1991)

La Paléoichtyofaune du Rupélien de Froidefontaine (Territoire de Belfort) ; taxinomie et populations, genèse du gisement, implications paléobiogéographiques.- Annales Scientifiques de l'Université de Franche-Comté (Besançon), Géologie, 4<sup>ème</sup> série, **11**, 13-98.

Pharisat A. (1992) Nouvelles données sur l'ichthyofaune du Rupélien marin de Froidefontaine (Territoire de Belfort). C.R. Acad. Sci. Paris, **315**, Série II, 387-392.

Pirkenseer C., Spezzaferri S., Berger J.P., Roussé S. & Fischer H. (2005) Paleogene microfaunas and stratigraphy of the Allschwill-2 and DP-202 boreholes from the Southern Upper Rhine Graben and faunal reworking problems. - Geophysical Research Abstract, Vol.7, 07806, EGU, 2005.

Poinsot J., Adam P., Trendel J.M., Connan J. & Albrecht P. (1995) Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 4653-4661.

Repeta D.J., Simpson D.J., Jørgensen B.B., & Jannasch H.W. (1989) Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacterio-chlorophylls in the Black Sea. Nature, **342**, 69-72.

Ries-Kautt M. (1986) Etude des lipides dans divers types de sols. Aspects moléculaires. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Rinna J., Warning B., Meyers P. A., Brumsack H.J. & Rullkötter J. (2002) Combined organic and inorganic geochemical reconstruction of paleodepositional conditions of a Pliocene sapropel from the eastern Mediterranean Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, **66**, 1969-1986.

Riolo J. & Albrecht P. (1985) Novel rearranged ring C monoaromatic steroid hydrocarbons in sediments and petroleums. Tetrahedron Lett., **26**, 2701-2704.

Robinson N., Eglinton G., Brassell S.C. & Cranwell P.A. (1984) Dinoflagellate origin for sedimentary  $4\alpha$ -methylsteroids and  $5\alpha$ -stanols. Nature, **308**, 439-442. Robinson N., Cranwell P.A., Eglinton G. & Jaworsky G.H. (1987) Lipids of four freshwater dinoflagellates. Phytochemistry, **26**, 411-421.

Robson J.N. & Rowland S.J. (1986) Identification of novel widely distributed sedimentary acyclic sesterterpenoids. Nature, **324**, 561-563.

Rospondek M.J., Köster J. & Sinninghe Damsté J.S. (1997) Novel  $C_{26}$  highly branched isoprenoid thiophenes and alkanes from the Menilite Formation, Outer Carpathians, SE Poland. Org. Geochem, **26**, 295-304.

Roussé S. (2006)

Architecture et dynamique des séries marines et continentales de l'Oligocène moyen et supérieur du sud du fossé rhénan : évolution des milieux de dépôt en contexte de rift en marge de l'avant-pays alpin. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Rubinstein I., Sieskind O. & Albrecht P. (1975) Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation. J. Chem. Soc., Perkin I, 1833-1836.

Rullkötter J. & Wendisch D. (1982)

Microbial alteration of  $17\alpha(H)$ -hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. Geochim. Cosmochim. Acta, **46**, 1545-1553.

Schaeffer P. (1993) Marqueurs biologiques de séries évaporitiques. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Schaeffer P., Reiss C. & Albrecht P. (1995a)

Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. Org. Geochem., **23**, 567-581.

Schaeffer P., Adam P., Trendel J.M., Albrecht P. & Connan J. (1995b) A novel series of benzohopanes widespread in sediments. Org. Geochem., **23**, 567-581.

Schaeffer P., Adam P., Wehrung P. & Albrecht P. (1997) Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. Tetrahedron Lett., **38**, 8413-8416.

Schaeffer P., Adam P., Philippe E., Trendel J.M., Schmid J.C., Behrens A., Connan J. & Albrecht P. (2006)

The wide diversity of hopanoid sulfides evidenced by the structural identification of several novel hopanoid series. Org. Geochem., **37**, 1590-1616.

Schaeflé J., Ludwing B., Albrecht P. & Ourisson G. (1977) Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. Nouveaux caroténoïdes aromatiques fossiles. Tetrahedron Lett., **41**, 3673-3676. Schmitter J.M., Sucrow W. & Arpino P.J. (1982)

Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers : 8,14-secohopanes in Nigerian crude oil. Geochim. Cosmochim. Acta, **46**, 2345-2360.

Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. & de Leeuw J.W. (1995) A novel triterpenoid carbon skeleton in immature sulphur-rich sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 953-958.

Schouten S., van der Maarel M.J, Huber R. & Sinninghe Damsté J.S. (1997) 2,6,10,15,19-Pentamethylicosenes in *Methanolobus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*. Org. Geochem., **26**, 409-414.

Schouten S., Hopmans E.C., Schefuss E. & Sinninghe Damsté J.S. (2002) Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? Earth Planet. Sci. Lett., **204**, 265-274.

Schuler M. (1988) Palynologia at biostratigraphia da l'Eccòn

Palynologie et biostratigraphie de l'Eocène et de l'Oligocène inférieur dans les fossés rhénan, rhodanien et de Hesse. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Schulz H.M., Bechtel A., & Sachsenhofer R.F. (2005) The birth of the Paratethys during the Early Oligocene: From Tethys to an ancient Black Sea analogue? Global Planet. Change, **49**, 163–176.

Schwark L. & Püttmann W. (1990) Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, N.W. Germany. Org. Geochem., **16**, 749–761.

Schwark L., Vliex M. & Schaeffer P. (1998) Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW Germany (II). Org. Geochem., **29**, 1921-1952.

Seifert W.K. & Moldowan J.M. (1978)

Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, **42**, 77-95.

Seifert W.K. & Moldowan J.M. (1980)

The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. Adv. Org. Geochem., 1979, Eds. Douglas A.G. et Maxwell J.R., 229-237.

Seifert W.K., Carlson R.M. & Moldowan J.M. (1983)

Geomimetic synthesis, structure assignement and geochemical correlation application of monoaromatized petroleum steroids. Adv. Org. Geochem. 1981, Eds. Bjorøy M. et al., Chichester, 710-724.

Sieskind O., Joly G. & Albrecht P. (1979) Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, **43**, 1675-1679. Simoneit B.R.D. (1986)

Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns R.B. (Ed.), Biological markers in the sedimentary record. Elsevier, Amsterdam, 43-99.

Sinninghe Damsté J.S. & Rijpstra W.I. (1993)

Identification of a novel  $C_{25}$  highly branched isoprenoid thiophene in sediments. Org. Geochem., **20**, 327-331.

Sinninghe Damsté J.S. & Koopmans M.P. (1997) The fate of carotenoids in sediments: An overview. Pure Appl. Chem., **69**, 2067-2074.

Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Guoying S. & Brassell S.C. (1987)

The identification of mono-, di-, and tri methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. Geochem. Cosmochim. Acta, **51**, 2393-2400.

Sinninghe Damsté J.S., van Koert E.R., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. & Schenck P.A. (1989a)

Characterisation of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils. Org. Geochem., **14**, 555-567.

Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra I., de Leeuw J.W. & Schenck P.A. (1989b) The occurrence and identification of series of organic sulfur compounds in oils and sediment extracts. II. Their presence in samples from hypersaline and nonhypersaline palaeoenvironmental and maturity indicators. Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, 1323-1341.

Sinninghe Damsté J.S., Kohnen M.L. & de Leeuw J.W. (1990) Thiophenic biomarkers for paleoenvironmental assessment and molecular stratigraphy. Nature, **345**, 609-611.

Sinninghe Damsté J.S., Keely B.J., Betts S.E., Baas M., Maxwell J.R. & de Leeuw J.W. (1993a)

Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of paleosalinity. Org. Geochem., **20**, 1201-1215.

Sinninghe Damsté J.S., Wakeham S.G., Kohnen M.E., Hayes J.M. & de Leeuw J.M. (1993b) A 6,000 years sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. Nature, **362**, 827-829.

Sinninghe Damsté J.S., Köster J., Baas, M. Koopmans M.P., van Kaam-Peters H.M., Geenevasen J.A. & Kruk C. (1995)

Cyclisation and aromatisation of carotenoids during sediment diagenesis. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 187-188.

Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I., Schouten S., Fuerst J.A., Jetten M.S. & Strous M. (2004)

The occurrence of hopanoids in Planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. Org. Geochem., **35**, 561-566.

Sinninghe Damsté J.S, Rijpstra W.I., Coolen M.J., Schouten S. & Volkman J.K. (2007) Rapid sulfurisation of highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in sulfidic Holocene sediments from Ellis Fjord, Antartica. Org. Geochem., **38**, 128-139.

Sissingh W. (1998) Comparative Tertiary stratigraphy of the Rhine Graben, Bresse Graben and Molasse Basin: correlation of Alpine Foreland events. Tectonophysics, **300**, 249-284.

Sittler C. (1965) Le paléogène des fossés rhénan et rhodanien. Etudes sédimentologiques et paléoclimatiques.-Mém. Serv. Carte géologique Als. Lorr., Strasbourg, 24.

Sittler C. & Ollivier-Pierre M.F. (1994)

Palynologie et palynofaciès : éléments clés pour l'identification et l'évaluation d'environnements sédimentaires tertiaires ouest-européens en termes de haut et bas niveaux. Application à trois coupes de l'Eocène et de l'Oligocène français. Bull. Centre Recherche Exploration-Production Elf-Aquitaine, **18**, 475-488.

Spooner N., Rieley G., Collister J.W., Lander M., Cranwell P.A. & Mawxell J.R. (1994) Stable carbon isotopic correlation of individual biolipids in aquatic organisms and a lake bottom sediment. Org. Geochem., **21**, 823-827.

Spyckerelle C. (1975)

Constituants aromatiques de sédiments. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Spyckerelle C., Greiner A.C., Albrecht P. & Ourisson G. (1977) Aromatic hydrocarbons from geological sources. Part III: A tetrahydroxychrysene derived from triterpenes, in recent and old sediments: 3,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene. J. Chem. Research (S), 330-331.

Stephanova M., Oros D.R., Otto A. & Simoneit B.R. (2002) Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. Org. Geochem., **33**, 1079-1091.

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. K. & Boreham C. J. (1987) Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, 3075-3082.

Teixidor P., Grimalt J.O., Pueyo J.J. & Rodriguez-Valera F. (1993) Isopranylglycerol diethers in non-alkaline evaporitic environments. Geochim. Cosmochim. Acta, **57**, 4479-4489.

Tissot B. & Welte D. (1984) Petroleum Formation and Occurrence, 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag, Heidelberg. Tissot B., Pelet R., Roucache J. & Combaz A. (1984)

Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. Adv. Org. Geochem., 1975, Eds. Campos R. and Goñi J., Madrid, 117-154.

Trendel J.M. (1985) Dégradationde triterpènes dans les sédiments. Aspects photochimiques et microbiologiques. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Trendel J.M., Restlé A., Connan J. & Albrecht P. (1982) Identification of novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons ( $C_{24}$ - $C_{27}$ ) in sediments and petroleums. J. Chem. Soc., Chem Commun., 424-425.

Trendel J.M., Lohmann F., Kintzinger J.P., Albrecht P., Chiaroni A., Riche C., Cesario M., Guilhem J. & Pascard C. (1989)

Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. Tetrahedron, **45**, 4457-4470.

Tritz J.P. (1999)

Des bioterpénoïdes aux géoterpénoïdes : origine et formation des fossiles moléculaires en série terpénique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Valisolalao J., Perakis N., Chappe B., & Albrecht P. (1984) A novel sulfur containing C<sub>35</sub> hopanoid in sediments. Tetrahedron Lett., **25**, 1183-1186.

Van Kaam-Peters H.M., Schouten S., de Leeuw, J.W. & Sinninghe Damsté, J.S. (1997) A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogen pyrolyzates of the Kimmerridge Clay facies: paleoenvironmental implications. Org. Geochem, **27**, 399-422.

Vella A.J. & Holzer G. (1992) Distribution of isoprenoid hydrocarbons and alkylbenzenes in immature sediments: evidence for direct inheritance from bacterial/algal sources. Org. Geochem., **18**, 203-210.

Volkman, J.K. (1986) A rewiew of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Org. Geochem., **9**, 83-99.

Volkman, J.K. (2003) Sterols in microorganisms. Appl. Microbiol. & Biot., **60**, 495-506.

Volkman J.K., Alexander R. & Kagi R.I. (1983) GC-MS characterization of  $C_{27}$  and  $C_{28}$  triterpanes in sediments and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **47**, 1033-1040.

Volkman J.K., Gagosian R.B. & Wakeham S.G. (1984) Free and essential sterols of the marine dinoflagellate *Gonyaulax polygramma*. Lipids, **19**, 457-465. Volkman J.K., Kearney P. & Jeffrey S.W. (1990)

A new source of 4-methyl sterols and  $5\alpha(H)$ -stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. Org. Geochem., **15**, 489-497.

Volkman J.K., Barret S.M., Dunstan G. A. & Jeffrey S.W. (1993) Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. Org. Geochem., **20**, 7-15.

Volkman J.K., Barrett S.M., Dunstan G.A. & Jeffrey S.W. (1994) Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. Org. Geochem., **21**, 1211-1218.

Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., Boon J.J. & de Leeuw J.W. (1979) Perylene in sediments from the Namibian Shelf. Geochim. Cosmochim. Acta, **43**, 1141-1144.

Wakeham S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E. & de Leeuw J.W. (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 521-533.

Wang T.G., Simoneit B.R.T., Philp R.P. & Yu C.P. (1990) Extended  $8\beta(H)$ -drimane and 8,14-secohopane series in a chinese boghead coal. Energ. Fuel., 4, 177-183.

Weiler W. (1952) Die Verbindung des mitteloligozünen Rheintalgrabens mit dem Mittelmeer. Iber. u. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **34**, 21-29.

Weiler W. (1963)

Die Fischfauna des Tertiürs im oberrheinischen Graben, des Mainzer Beckens, des unteren Maintales und der Wetterau, unter besonderer Berücksichtigung des Untermiozäns. Abh. Senckenberg. Naturforsch. Ges. **504**, 75.

Wolff G. A., Trendel J. M. & Albrecht P. (1989) Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. Tetrahedron, **45**, 6721-6728.

Ziegler P.A. (1994) Cenozoic rift of Western and Central Europe: an overview. Geol. Mijnbouw, **73**, 99-127. **A N N E X E : Communications.** 

**Biogeochemical markers for palaeoenvironment assessment of the Oligocene of the Rhine rift valley** (Alsace, France)

## P. Le Métayer<sup>1</sup>, P. Schaeffer<sup>1</sup>\*, P. Albrecht<sup>1</sup>, S. Roussé<sup>2</sup>, P. Duringer<sup>2</sup>

<sup>1</sup> :Laboratoire de Géochimie Bio-organique, UMR 7509 du CNRS, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France. \* :E-mail : pschaeffer@chimie.u-strasbg.fr

<sup>2</sup> : Centre de Géochimie de la Surface, UMR 751 du CNRS, EOST, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg, France.

In the frame of a joint collaboration involving sedimentologists and organic geochemists, a series of sediments from outcrops and from cores deposited during the Oligocene of the Rhine Valley has been investigated in order to reconstruct their palaeoenvironments of deposition. The Oligocene is a key period for the formation of the Rhine rift, which started at the Upper Eocene (-37 to -34 Myrs), initiated by tectonic constraints linked to the raising of the Alps. During the Oligocene, the subsidence of the rift valley and the uplift of the margins occurred at an irregular rate, and lead to the accumulation of more than 1600 meters of sediments deposited under various environmental conditions [1].

In a first stage, sedimentation occurred globaly under an evaporitic context ("Zone salifère supérieure"), as confirmed by the mineralogy (deposition of halite) and by the presence of diagnostic biomarkers such as ring D monoaromatic oleanane [2] or abundant benzohopanes [3]. Following this period, the conditions turned rapidly to marine conditions ("Marnes à Foraminifères" and "Schistes à Poissons"), the seawater flooding initially the Rhine valley from the North. However, the geological system was quite complex at this period, with temporary connections either with the North Sea (north of the basin) or with the Perialpine Sea (south of the basin). Analysis of the biological markers from these two formations indicates indeed that marine conditions were established. During deposition of the "Marnes à Foraminifères", marine oxygenated conditions prevailed, whereas strongly anoxic conditions occurred during deposition of the "Schistes à Poissons". The confinement of the environment is clearly indicated by the presence of a number of carotenoid derivatives originating from sulfur photosynthetic bacteria. Progressively, a marine regression occurred, leading to continental sedimentary deposits ("Marnes à Mélettes" and "Marnes à Cyrènes"). Biomarker distributions are dominated by various higher plant terpenoids indicative of lacustrine and fluvial/deltaic conditions. However, locally, the presence of isorenieratene derivatives suggests that there were temporarily short episodes of marine anoxic conditions. Among the various higher plant terpenoids present in the sediments from the "Marnes à Mélettes" formation, we have detected several unknown aromatic compounds. Some of them have been isolated for NMR structural identification. So far, we have identified one pentacyclic tetraaromatic hydrocarbon 1 which bears a central seven-membered ring. This compound is structurally-related to higher plant triterpenoids of the serratane series and has been formed by diagenetic aromatisation of a functionalised molecule precursor such as serratene diol 2 (figure 1) reported to occur in various plant species like ferns, lycopodium or picea (e.g., [4], [5]). In the case of serratene diol 2, aromatisation started in the rings A and E, triggered by the presence of functionalised groups at C-3 and C-21, and proceeded to rings B

and D. The presence of a central seven-membered ring C have precluded further aromatisation to occur. Serratane derivatives are rather uncommon in the sediment record, and the presence of compound **1** among the predominant aromatic hydrocarbons of some of the sediments investigated is unclear. Its significance in terms of palaeoecology is unknown, but it may have implications for palaeoenvironmental and/or palaeoclimatic studies. Further work is currently underway to characterise the other unknown higher plant terpenoids which have been isolated and to determine their significance as proxies for palaeenvironmental assessment.



ii: progression of the aromatisation from ring A to ring B and from ring E to ring D

Figure 1 : Diagenetic pathway leading to compound 1 from serratenediol 2

## References

[1] Sissingh, W., 1998. Tectonophysics 300, 249-284.

[2] Poinsot, J., Adam, P., Trendel, J.M., Connan, J., Albrecht, P., 1995. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 4653-4661.

[3] Hussler, G., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., Albrecht, P., Ourisson, G., 1984. Tetrahedron Letters 25, 1179-1182.

[4] Ageta, H., Shiojima, K., Masuda, K., 1982. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 30, 2272-2274.

[5] Tanaka, R., Tsujimoto, K., Muraoka, O., Matsunaga, S., 1998. Phytochemistry 47, 839-843.

[6] Inubushi, Y., Sano, T., Tsuda, Y., 1964. Tetrahedron Letters. 21, 1303-1310.

## C<sub>40</sub> BIS-DITERPENOIDS, NOVEL CHEMOTAXONOMIC BIOMARKERS OF PODOCARPACEAE IN SEDIMENTS?

Pierre LE METAYER<sup>1</sup>, Philippe SCHAEFFER<sup>1\*</sup>, Pierre ADAM<sup>1</sup>, Stéphane ROUSSE<sup>2</sup>, Philippe DURINGER<sup>2</sup> and Pierre ALBRECHT<sup>1</sup>

 Laboratoire de Géochimie Bioorganique, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux, UMR 7509 du CNRS, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67200 Strasbourg, France
Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517 du CNRS, E.O.S.T., Université Louis Pasteur, 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg, France

In the course of a detailed palaeoenvironmental study based on biomarker distributions in sediments from the Lower Oligocene (Rupelian, Lower Oligocene) of the Rhine rift valley, an outcrop sample rich in higher plant fossil remains was collected in a quarry located near the city of Burnhaupt-le-Haut (South of Alsace, France). In agreement with the macrofossil assemblage, most of the biomarkers were related to terrigeneous inputs, as illustrated by the gas chromatogram of the aromatic hydrocarbons shown in Fig. 1a. Indeed, the aromatic hydrocarbons are strongly dominated by diterpenoid- and triterpenoid-related biomarkers attesting of contributions from gymnosperm and angiosperm precursors. However, a rather complex series of unknown high molecular weight compounds eluted at the end of the aromatic hydrocarbon fraction was also present (filled and empty circles in Fig. 1a), showing molecular ions at M<sup>+</sup> 570 and 552. Given the rather poor information obtained from their mass spectra (Figs. 1b), three homologues (1-3; Fig. 1a) were isolated by liquid chromatography (LC, HPLC) in order to characterize their structures by NMR. The first isolated compound (1) with a molecular mass of 570 Da. was shown to have a dimeric structure made of two phenolic totarol sub-units linked by an ether bond, whereas the two other compounds with a molecular weight of 552 Da. (2-3) correspond to dimers made of totarol (2) and mixed totarol-sempervirol sub-units (3) bearing a central dibenzofuran moiety. Although C<sub>40</sub> bis-diterpenoids are not reported yet to occur in the geological record, there are few reports on the occurrence of bis-diterpenoids made of totarol sub-units linked by a carbon-carbon bond in the Plant kingdom. Such is the case of podototarin, a diphenolic diterpenoid which has been shown to be present among the heartwood of various species of Podocarpaceae and which is thought to be formed by the enzymatic oxidative coupling between the two phenolic diterpenoid sub-units. Hence, it can be envisaged that the various bis-diterpenoids present in the sediment sample investigated represent diagenetic transformation products of bis-diterpenoids from Podocarpaceae. However, since "mixed" bis-diterpenoids such as 3 and bis-diterpenoids with a structure related to 1 have never been

characterized among biolipids, an alternative hypothesis regarding the origin and mode of formation of the sedimentary bis-diterpenoids has to be considered. We propose that these novel biomarkers may be formed by purely diagenetic processes, with a first step involving an oxidative coupling between the phenolic sub-units (i.e., totarol and sempervirol) following a free radical mechanism and leading to the formation of an ether bond as in the case for 1, or a carbon-carbon bond (2-3), followed by a second, acido-catalysed cyclization forming the central dibenzofuran moiety as in the case for compounds 2 and 3.



Figure 1: (a) Gas chromatogram (RIC) of the aromatic hydrocarbon fraction from a sample rich in plant fossils collected in an outcrop of the Meletta bed formation (Lower Oligocene) located near Burnhaupt-le-Haut (France). Filled circles: compounds with a  $M_w$  of 570 Da.;

Empty circles: compounds with a  $M_w$  of 552 Da. ; (b) Mass spectra of compounds 1-2.