

THÈSE

PRESENTÉE

*A L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES
PAR*

Alain-Yves HUC

Sujet de la thèse :

**GEOCHIMIE ORGANIQUE
DES SCHISTES BITUMINEUX DU TOARCIEN
DU BASSIN DE PARIS**

Soutenue le 8 septembre 1978 devant la Commission d'Examen

<i>MM. G. OURISSON</i>	<i>Président</i>
<i>P. ALBRECHT</i>	} <i>Examineurs</i>
<i>J. LUCAS</i>	
<i>A. PERRODON</i>	
<i>B. TISSOT</i>	
<i>J. TRICHET</i>	

Je remercie Messieurs les Professeurs Jacques LUCAS, Guy OURISSON et Jean TRICHET ainsi que Messieurs Pierre ALBRECHT, Alain PERRODON et Bernard TISSOT d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie Monsieur Bernard DURAND qui m'a aidé et conseillé tout au long de ce travail.

Les recherches entreprises m'ont amené à solliciter de nombreux conseils ou concours extérieurs. Que toutes les personnes qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce travail soient assurées de ma gratitude. En particulier, Madame OBERLIN, Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur BOULMIER, pour l'apport de la microscopie électronique, Monsieur le Professeur ALPERN, pour l'observation microscopique.

Je ne voudrais pas oublier tous ceux qui, dans les départements de Géochimie Organique et de Physico-chimie appliquée de l'Institut Français du Pétrole et dans les laboratoires des Substances Naturelles et de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg, sont intervenus à un moment ou à un autre de ce travail, par leurs suggestions, leurs critiques, leurs analyses, voire leur gentillesse.

Je remercie tout particulièrement Madame BERNON pour son aide dans les analyses d'huiles de pyrolyse, Madame FABRE pour la réalisation de nombreux chromatogrammes, Madame NICAISE pour sa contribution en spectroscopie infrarouge et Messieurs TELLER et HUEBER pour leur concours en spectrométrie de masse.

Je remercie enfin toutes les personnes ayant participé à la réalisation pratique de ce document, tant à l'Institut Français du Pétrole qu'à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Avant de parler de choses sacrées, nous nous préparons nous-mêmes par des offrandes ... l'un de nous remplira son calumet et le tendra à l'autre qui l'allumera et l'offrira au ciel et à la terre ... ils fumeront ensemble ... Alors ils seront prêts à parler.

Mato-Kuwapi,
un Sioux Santee-Yanktonai

"Pieds nus sur la terre sacrée", T.C. Mc LUHAN

TABLE DES MATIERES

I	- INTRODUCTION	1
II	- LE CADRE GEOLOGIQUE	3
	A - LES CONTINENTS BORDIERS	3
	B - LE DOMAINE MARIN	5
III	- EXTRAITS DE ROCHES, KEROGENES ET COMPOSES HUMIQUES	9
	A - MATERIEL D'ETUDE	9
	B - RESULTATS	11
	1 - Extraits de roches	11
	a) Taux d'extractibilité et constitution	11
	b) Hydrocarbures saturés	13
	c) Hydrocarbures insaturés	25
	d) Hydrocarbures aromatiques	31
	2 - Kérogènes	34
	a) Analyse élémentaire	34
	b) Spectroscopie infrarouge	37
	c) Thermogravimétrie	42
	d) Microscopie électronique fond noir	42
	3 - Composés humiques	44
	a) Taux d'extractibilité aux alcalis	44
	b) Analyse élémentaire	45
	c) Spectroscopie infrarouge	47
	C - DISCUSSION : MATIERE ORGANIQUE ET PALEOENVIRONNEMENT	48
	1 - n-alcanes	49
	2 - Alcanes isoprénoides	52
	3 - Stéroïdes	55
	4 - Triterpénoides hopaniques	58
	5 - Hydrocarbures aromatiques	60
	6 - Kérogènes	61
IV	- DEGRADATION THERMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE	65
	A - MATERIEL D'ETUDE	67
	B - RESULTATS	69
	1 - Bilans	69
	a) Pyrolyse des kérogènes	69
	b) Pyrolyse des roches brutes	71

2 - La fraction résiduelle	71
a) Pyrolyse des kérogènes	71
b) Pyrolyse des roches brutes	74
3 - La fraction condensable	74
a) Les hydrocarbures linéaires	74
b) Les hydrocarbures cycliques	76
C - DISCUSSION	84
1 - Remarques sur la technique d'isolement de la matière organique insoluble (kérogène) des roches sédimentaires	84
2 - Renseignements structuraux	85
a) Eléments structuraux linéaires	85
b) Eléments structuraux cycliques	91
3 - La pyrolyse comme simulation de l'évolution naturelle	95
4 - Problème des corrélations Extraits - Huiles de pyrolyse	100
V - CONCLUSIONS GENERALES	107
1 - Caractérisation de la matière organique	107
2 - Matière organique et paléoenvironnement	108
3 - Simulation de l'évolution naturelle	110
4 - Incidence sur la recherche des zones favorables à l'exploitation et à la valorisation des huiles	111
ANNEXE : LES METHODES ANALYTIQUES	112
A - PROTOCOLE DE PREPARATION DES DIFFERENTES FRACTIONS ANALYTIQUES	112
1 - Extraits de roche	112
2 - Kérogènes	112
3 - Composés humiques	114
4 - Produits de pyrolyse	115
B - ANALYSE DES FRACTIONS	116
1 - Fractions organo-solubles (extraits de roche et huiles de pyrolyse)	116
a) Séparation des différents constituants	116
b) Chromatographie en phase gazeuse	120
c) Spectrométrie de masse	120
d) Couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse	121

2 - Kerogènes (KC - CKC - KCRB)	123
a) Analyse élémentaire	123
b) Spectroscopie infrarouge	124
c) Analyse thermogravimétrique	125
d) Microscopie électronique fond noir	125
3 - Composés humiques	125
a) Dosage	125
b) Analyse des acides humiques	125
REFERENCES	127

I - INTRODUCTION

On désigne sous le nom de schiste bitumineux une roche, riche en matière organique, capable de produire de l'huile par distillation lorsqu'on la chauffe à une température de 400-500°C sous atmosphère non oxydante ; et cela dans des conditions de rentabilité économique.

Bien que connue et exploitée depuis longtemps, cette source d'énergie n'a jamais connu un grand développement car on lui a préféré, et on lui préfère encore le pétrole brut, en raison de sa facilité d'extraction. Cependant, la dernière crise pétrolière a amené divers gouvernements à envisager une promotion de ces producteurs potentiels d'hydrocarbures que sont les schistes bitumineux. De nombreuses difficultés, tant techniques qu'économiques, entravent encore leur mise en exploitation intensive. Mais, dans l'hypothèse d'une future utilisation à grande échelle, il est indispensable d'effectuer un recensement des ressources.

En France, l'objectif principal de l'industrie schistière est le Lias inférieur du Bassin de Paris où, durant le Toarcien, se sont déposés des niveaux riches en matières organiques. Ces dépôts affleurent ou sont sub-affleurants dans toute la partie Est du bassin : du Luxembourg au Morvan. C'est dans cette région que se concentre actuellement l'effort d'inventaire, entrepris sous l'égide du GERB (Groupe d'Etude des Roches Bitumineuses).

A côté de ces investigations typiquement préindustrielles (catalogue des réserves, valorisation des huiles produites, etc ...), il est intéressant, sur le plan scientifique de mieux caractériser le matériel même, qui dans ces roches engendre de l'huile par pyrolyse : la matière organique.

L'objet du travail présenté est donc l'approfondissement des connaissances relatives au contenu organique des schistes bitumineux du Toarcien du Bassin de Paris.

On sait par des études antérieures, que cette matière organique appartient à un type défini (type II de la classification de Tissot et al, 1974a) qui l'apparente aux matières organiques présentes dans d'autres roches bitumineuses (schistes bitumineux d'Irati au Brésil), dans de nombreuses roches mères de pétrole (Silurien d'Afrique du Nord, Crétacé du Moyen Orient), et dont les progéniteurs seraient des organismes aquatiques phyto et zooplanctoniques.

Nous avons retenu trois directions principales de recherche :

1) Suivre d'éventuelles variations latérales des propriétés de la matière organique dans la partie orientale du bassin pour :

- contribuer à la reconstitution paléogéographique du milieu ayant donné naissance aux dépôts organiques,
- contribuer à la délimitation des zones les plus favorables à l'exploitation.

2) Utiliser la dégradation thermique pour approcher la structure chimique de cette matière organique dans le but de :

- progresser dans sa caractérisation,
- faciliter sa valorisation industrielle,
- mieux la situer par rapport aux autres types de référence (type I et III) en comparant leurs produits de pyrolyse respectifs.

3) Comparer les produits de pyrolyse à l'huile formée naturellement (pétrole) dans les zones profondes du bassin pour :

- aborder le problème de la simulation des phénomènes naturels,
- contribuer à l'élaboration de nouveaux outils pour l'étude géochimique des bassins, en essayant de voir dans quelle mesure l'huile de pyrolyse pourrait être utilisée comme représentante de la matière organique des roches mères dans les corrélations Huiles brutes - Roches mères (Reconnaissance des roches mères) ou dans les corrélations Extraits - Roches mères (Reconnaissance des phénomènes de migration).

II - LE CADRE GEOLOGIQUE

Alors que les mers triasiques empiètent peu sur les aires continentales de l'Europe du Nord et de l'Ouest, celles du Jurassique sont largement transgressives, envahissant la plus grande partie de l'Europe occidentale. La transgression liasique se développe à partir de la cuvette germanique, pour atteindre son maximum d'extension au Lias supérieur. Le bassin s'étend alors jusque sur le primaire du Massif Armoricain. Les communications avec les domaines germanique, alpin, aquitanien et anglais sont largement ouvertes. La sédimentation y est essentiellement argileuse et les faciès gréseux se développent près des massifs émergés, sources du matériel détritique. C'est dans ce cadre géologique général que s'inscrivent les dépôts du Toarcien du Bassin de Paris.

A - LES CONTINENTS BORDIERS

Au Toarcien, la mer se situant à l'emplacement actuel du Bassin de Paris est bordée au Nord, par un domaine continental correspondant au Massif Ardenno-Rhénan, qu'elle pénètre au niveau du Golfe du Luxembourg. Vers l'Ouest on peut suivre la limite d'existence des dépôts toarciens de la région de Mezières jusqu'à l'embouchure de la Somme (Figure 1).

Dans la partie occidentale du bassin, des faciès littoraux en Normandie et en Bretagne, associés à des limites d'existence au niveau du Massif Armoricain, montrent qu'on est là en bordure de mer.

Vers le Sud, les lignes de rivages sont plus difficiles à préciser : la Vendée était submergée mais devait constituer un haut fond ainsi que l'atteste la présence de faciès très littoraux à Airvault et à Mazières en Gatines où l'on note de minces séries de transition à petits galets de quartz fréquemment érodés (Gabilly, 1961). La limite cartographiée au Nord du Massif Central et du Morvan est en fait une limite d'érosion, le Toarcien ayant un faciès normal et une épaisseur semblable à celle des dépôts du Jura et du plateau de Langres. Ce n'est qu'au Sud du Morvan, sinon complètement, du moins largement immergé depuis le Sinémurien, qu'on peut noter des réductions d'épaisseur (Mouterde, 1952).

Dans la partie orientale du bassin, les Vosges devaient être immergées ; cependant un haut fond, voire une émergence, pouvait exister au Nord, des diminutions d'épaisseur existant à Delme (Lefavrais, 1961).

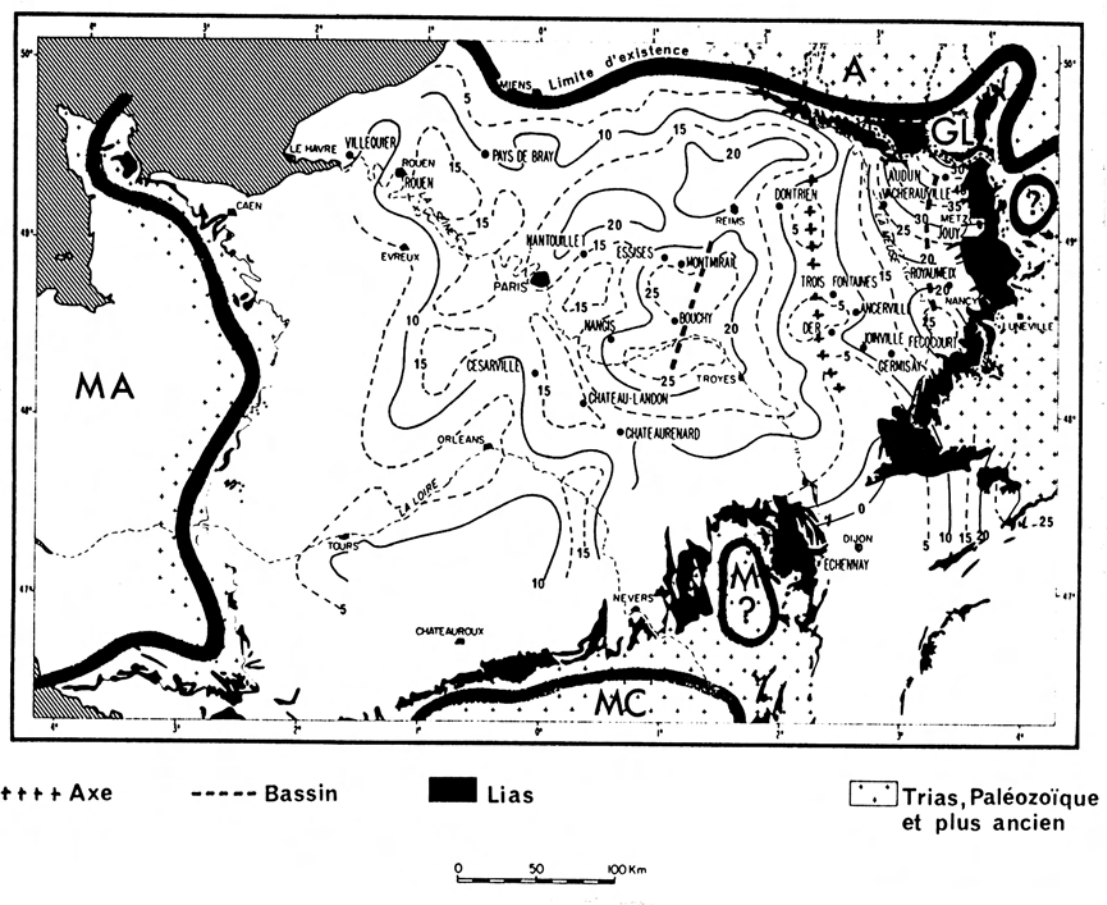


Figure 1

Limites d'existence et courbes isopaques du Toarcien inférieur
 A : Massif Ardenno-Rhénan, GL : Golfe du Luxembourg, MA : Massif Armoricain,
 MC : Massif Central, M : Morvan.

En règle générale, au cours du Lias, les apports continentaux les plus grossiers (sables, grès) se font à partir des massifs Ardennais et Rhénan. L'avant-pays Armoricain et la partie septentrionale du Massif Central ne livrent en général que du matériel fin. Il semble donc qu'au cours du Lias, les aires continentales devaient être fortement pénéplainées, exception faite des reliefs Ardennais et Rhénan (Deroo, 1967).

Ce schéma semble bien s'adapter aux observations sédimentaires dans le cas du Toarcien : la source des cortèges de minéraux lourds (tourmaline, zircon, rutile, grenat, staurotide, apatite, blende) qualitativement homogène dans la zone de sédimentation correspondant aujourd'hui à la Lorraine, à la Haute Marne, à la Bourgogne et à la Normandie, pourrait être unique, et se situer au niveau d'une surface émergée au Nord à l'emplacement des Ardennes (Apostolescu, 1967). D'autre part en s'éloignant de ce massif, la quantité et la taille des grains de quartz ont tendance à diminuer (Apostolescu, 1967). On peut d'ailleurs noter que la quasi

totalité des restes végétaux continentaux du Toarcien ont été décrits dans des gisements situés près des Ardennes et plus particulièrement au niveau du Golfe du Luxembourg : gisements du Luxembourg, de Virton (Belgique), de Metz, d'Ars sur Moselle, de Baschange (De Saporta, 1873 ; Maubeuge, 1947, 1950, 1957 ; Depape, 1961). Les autres continents bordiers, considérés comme fortement pénéplainés, semblent en effet ne jouer qu'un rôle limité quant à la fourniture de matériel terrigène. Il est cependant possible de retrouver la marque de la présence de ces continents dans la sédimentation, comme par exemple au Sud-Ouest des Vosges où Thomas (1977) a pu reconnaître, à partir des associations d'éléments traces, l'existence d'un apport d'eau douce dont il voit l'origine au niveau du Massif Central.

Les études palynologiques de Goubin et de Choffe (résultats non publiés, cités par Apostolescu, 1967), associées aux observations de quelques empreintes végétales, permettent de se faire une idée de la couverture végétale au Toarcien : il s'agit d'une végétation tropicale où les coniférales étaient abondants ; parmi eux des "Tsuga" dont des pollens ont été retrouvés à Monbard, Jouy aux Arches, Echannay (Goubin), Villequier et Berneval (Choffe) et des "pagiophyllum peregrinum" dont un rameau a été découvert au Luxembourg (Maubeuge, 1957). La présence de ptérydophytes et la description de restes de Filicales (*Lomatopteris liasina*) à St Honorine la Guillaume, Orne (De Saporta, 1873) suggèrent l'existence de sous bois de fougères.

A ces espèces dominantes sont associés des Ginkgoales : restes de "Ginkgo digitata" à Ars sur Moselle (Maubeuge, 1950) et "Otozamites disjunctus" à Metz (De Saporta, 1873) ; et quelques représentants d'espèces marquant une dégénérescence des calamariées du Primaire : Néocalamites du Luxembourg et de Baschange (Maubeuge, 1947).

B - LE DOMAINE MARIN

Les dépôts toarciens présentent des variations remarquables : très épais en Lorraine (maximum 220 m), au niveau d'une zone subsidente ouverte vers le Luxembourg, ils marquent un nouveau maximum d'épaisseur en Champagne (maximum 200 m), séparé du précédent par une zone de moindre subsidence localisée entre Der, Trois Fontaines et Mézières. Il s'amincit assez brutalement au niveau de Paris ; les courbes isopaques s'espacent ensuite, soulignant l'espèce de plateforme littorale qui constituait la Normandie. Ce même schéma se retrouve globalement pour le niveau inférieur du Toarcien correspondant aux argiles riches en matières organiques (Figure 1), (Deroo, 1967 ; Thomas, 1977). Dans la majeure partie du bassin,

s'élaborent dès le début du Toarcien (zone à *D. Tenuicostatum*), des dépôts argilo-carbonatés à délit feuilleté et riches en matières organiques. Ce faciès "schiste carton", témoin d'environnements anoxiques, dépourvus d'organismes benthiques passe latéralement à des zones hautes (Nord et Ouest du Bassin) relativement bien oxygénées, où les organismes benthiques vivaient en abondance (Lamellibranches : pectens et posidonomyes ; gasteropodes ; echinides ; crinoïdes ; foraminifères benthiques ; ostracodes ; brachyopodes) et où se déposèrent des argiles calcaires et des calcaires argileux (Figure 2).

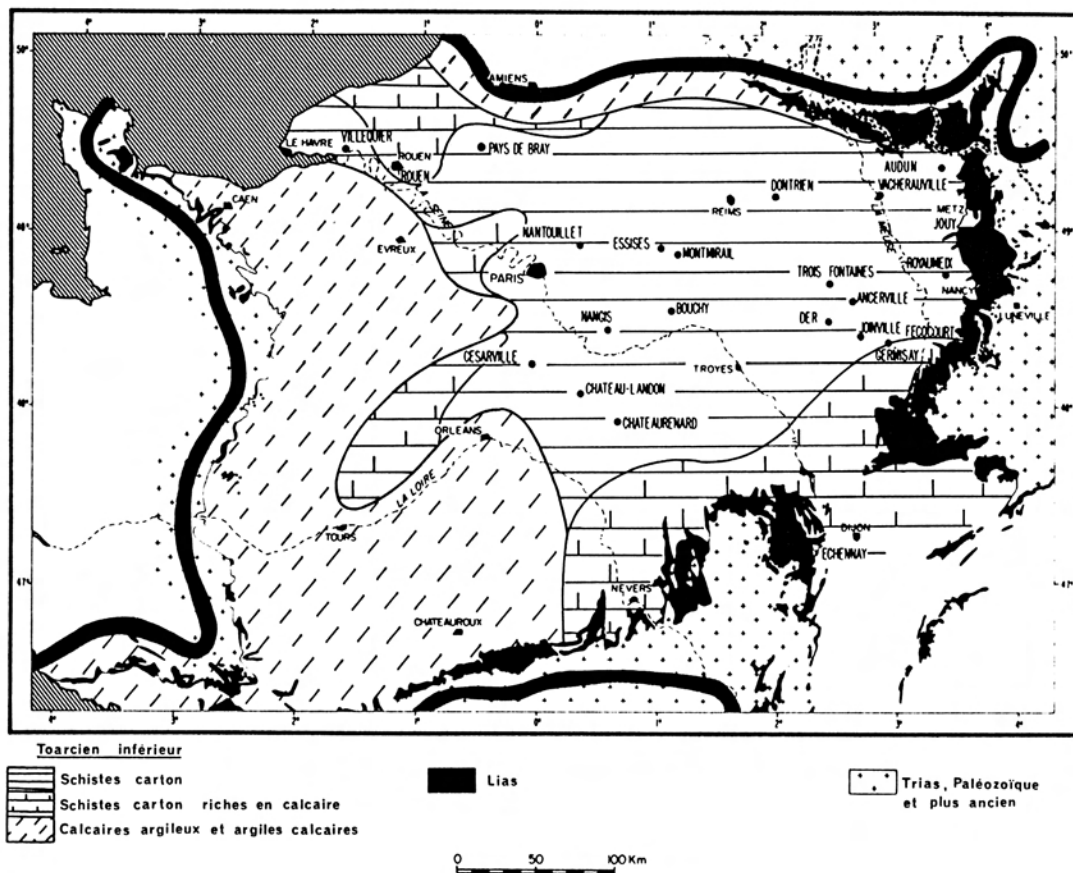


Figure 2

Répartition schématique des dépôts au Toarcien inférieur

Les principaux constituants minéraux de ces sédiments sont : les argiles (où dominent généralement les kaolinites), les carbonates et le quartz. Leurs proportions relatives présentent une grande variabilité ainsi que l'atteste le

Tableau I (Apostolescu, 1967, 1968).

Kaolinite	: 30 - 60 %
Illite	: 20 - 50 %
Interstratifiés	: 5 - 30 %
Chlorites	: 5 - 15 %
Carbonates	: 5 - 70 %
Quartz	: 5 - 40 %

Tableau I : Composition minérale des argiles du Toarcien inférieur du Bassin de Paris (d'après Apostolescu, 1967, 1968)

Dans certains échantillons, l'abondance de la kaolinite, caractéristique de l'altération en climat tropical, confirme les données climatiques suggérées par les fossiles végétaux.

A la fin du cycle d'érosion et de sédimentation du Lias moyen, c'est-à-dire au Domérien supérieur, l'épaisseur de la tranche d'eau dans le bassin était, d'après les éléments biologiques, de l'ordre d'une cinquantaine de mètres. Les mouvements épirogéniques, qui ont rajeuni les provinces distributrices et ont permis la reprise de l'érosion au Toarcien, ont donné naissance à des mouvements de subsidence. Au vu des associations d'organismes, l'épaisseur de la tranche d'eau devait être alors de l'ordre d'une centaine de mètres (Apostolescu, 1967). Le faciès de type laminite, associé aux schistes carton est le témoin d'un environnement de fond calme et azoïque, où les mouvements hydrodynamiques devaient être absents. En effet, de telles figures sédimentaires ne pourraient survivre à des actions hydrodynamiques ou aux perturbations provoquées par une vie benthique et notamment par les organismes fouisseurs (Bernier et al, 1972). La présence de quelques coccolithes, encore assemblés en coccosphères mises en évidence dans ces dépôts, ne peut que confirmer le calme des eaux de fond (Goy, à paraître). Enfin, la salinité des eaux a été évaluée à 18-30 ‰ à partir de critères biologiques (Apostolescu, 1967).

De manière générale, l'activité organique a été nettement plus grande pendant le Toarcien inférieur que durant le reste du Lias supérieur. La vie pélagique notamment y était très abondante, ainsi qu'en témoignent l'abondance des restes d'Ammonites, de Belemnites, d'Acritarches, de Coccolithophoridès, de Tasmanacées (Apostolescu, 1967 ; Alpern et al, 1972 ; Dentant, 1977 ; Alpern et al, 1976).

La mer du Toarcien se présente donc comme une mer épicontinentale peu profonde mais dont la tranche d'eau est suffisamment épaisse pour mettre les sédiments à l'abri de l'action des vagues et des effets de houle. Les mouvements hydrodynamiques profonds devaient être extrêmement peu développés et le brassage des eaux de fond inexistant, ce qui devait se traduire par l'existence d'une couche d'eau sous jacente dépourvue d'oxygène et riche en hydrogène sulfuré, avec pour conséquence l'absence de vie benthique dans les bas fonds et une bonne préservation de la production organique pélagique au cours de la sédimentation.

III - EXTRAITS DE ROCHE, KEROGENES ET COMPOSES HUMIQUES

Les conditions de dépôt ayant prévalu au moment de la mise en place des niveaux à schistes carton de la base du Toarcien, présentent, tout au moins dans la partie orientale du Bassin de Paris, une apparente homogénéité.

Cependant, des études effectuées par Apostolescu (1967) et plus récemment par Morfaux (1975) ont mis en évidence des variations latérales des traits de sédimentation. Ces variations s'ordonnent géographiquement du Nord vers le Sud, mettant en relief le rôle de province d'alimentation joué par le massif des Ardennes alors émergé.

On se propose ici, en s'appuyant sur un échantillonnage relativement exhaustif, d'utiliser les variations éventuelles du contenu organique de ces argiles pour préciser ces observations, en définir les limites géographiques et chercher à en dégager les significations paléoécologiques.

A - MATERIEL D'ETUDE

Les échantillons proviennent pour leur majorité de la campagne de carottage entreprise par le Groupe d'Etude des Roches Bitumineuses (GERB 1) auxquels ont été adjoints des échantillons issus des collections de l'Institut Français du Pétrole (Tableau II, Figure 3). En ce qui concerne les sondages GERB : G1 (Beuvange), G2 (Semecourt), G3 (Villers s/Preny), G6 (Grimonviller), G7 (Chatenois), G10 (Bourguignon), G11 (Colombotte), G14 (Moutiers St Jean), nous avons effectué pour chaque carotte deux prélèvements à la base de la couche des schistes bitumineux, zone où les dépôts ont le plus de chance d'être synchrones (Apostolescu, 1967). Pour trois sites (G2, G6, G11), nous avons complété ces prises par quatre échantillons supplémentaires répartis dans l'ensemble du niveau des schistes carton (Figure 3) afin de suivre dans le temps d'éventuelles variations du contenu organique.

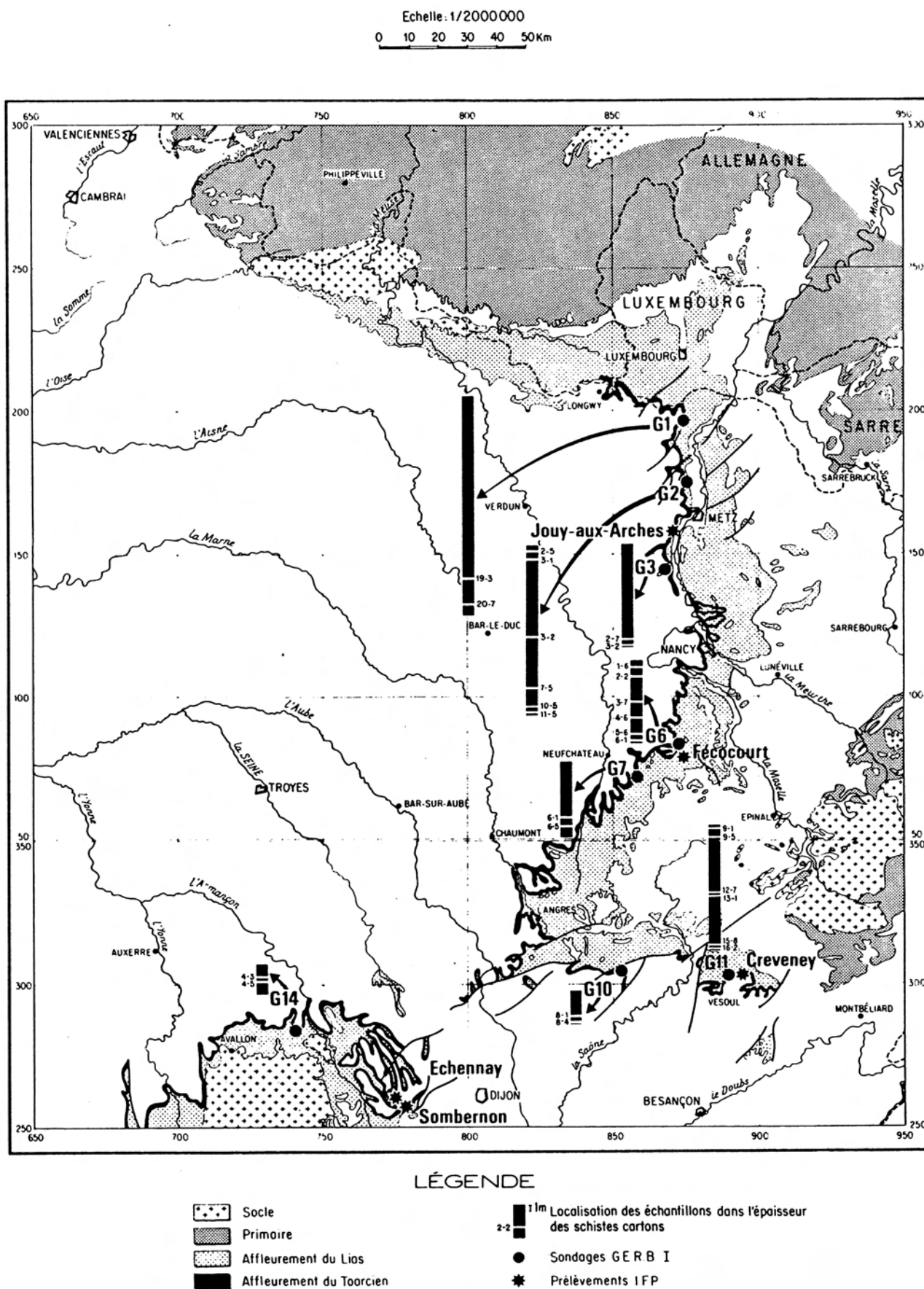


Figure 3 - Localisation des échantillons

N° BRGM	N° IFP	CO %	Cm %	N° BRGM	N° IFP	CO %	Cm %
G1-19-3	20.320	7,31	3,40	G6-5-6	20.334	8,54	5,96
G1-20-7	20.321	8,35	3,76	G6-6-1	20.335	8,93	5,88
G2-2-5	20.322	6,12	2,12	G7-6-1	20.336	8,21	4,16
G2-3-1	20.323	5,01	3,12	G7-6-5	20.337	7,69	3,04
G2-3-2	20.324	5,91	2,28	G10-8-1	20.338	7,94	2,76
G2-7-5	20.325	7,79	3,28	G10-8-4	20.339	1,14	6,40
G2-10-5	20.326	7,74	3,68	G11-9-1	20.340	5,19	4,04
G2-11-5	20.327	6,69	4,20	G11-9-5	20.341	5,08	5,28
G3-2-7	20.328	7,12	3,80	G11-12-7	20.342	6,66	5,88
G3-3-2	20.329	6,13	4,32	G11-13-1	20.343	5,36	5,72
G6-1-6	20.330	8,04	3,60	G11-15-8	20.344	7,62	3,76
G6-2-2	20.331	6,93	3,60	G11-16-2	20.345	8,90	2,04
G6-3-7	20.332	6,34	3,68	G14-4-3	20.346	5,74	4,52
G6-4-6	20.333	8,67	4,80	G14-4-5	20.347	5,71	4,88
Jouy aux Arches	10.696	10,30	0,30	Sombernon	15.927	8,62	3,68
Fécocourt	10.968	11,00	5,10	Crevenay	658	7,64	4,90
Echennay	10.568	11,46	2,32				

Tableau II - Liste des échantillons

B - RESULTATS1 - Les extraits de rochea) Taux d'extractibilité et constitutions

La fraction de la matière organique extractible par le chloroforme, rapportée au carbone organique total, varie de 11,6 % à 57,2 % (Tableau III). Les valeurs obtenues semblent n'obéir à aucune logique géographique. Par contre, les constitutions de ces extraits (Tableaux III et IV), replacés dans les diagrammes triangulaires de la figure 4 traduisent un regroupement des échantillons en deux sous-ensembles disjoints correspondant à une affiliation géographique : l'un rassemble les sites les plus septentrionaux : Beuvange (G1), Semecourt (G2), Villers s/Preny (G3), Chatenois (G7), Jouy aux Arches ; l'autre, les sites les plus méridionaux : Bourguignon (G10), Colombotte (G11), Moutiers St Jean (G14), Sombernon. Les points représentatifs du sondage de Grimonviller (G6) qui occupe une zone intermédiaire montrent une grande dispersion. La partie Nord du bassin se signale donc par des teneurs plus élevées en hydrocarbures insaturés (HCI)

Echantillons	Poids extr. C org %	Constitution des extraits chloroforme			
		Produits lourds (%)	HCA %	HCS %	HCI %
G1-19-3	32,4	75,61	12,63	7,53	4,23
G1-20-7	29,7	73,70	13,86	8,33	4,11
G2-2-5	19,4	79,53	8,13	8,14	4,20
G2-3-1	16,7	74,99	10,65	9,05	5,31
G2-3-2	23,4	77,83	10,51	7,11	4,55
G2-7-5	27,9	79,84	10,39	5,86	3,91
G2-10-5	27,2	63,47	22,76	9,91	3,86
G2-11-5	30,9	56,68	23,56	12,25	7,51
G3-2-7	11,6	73,67	8,39	9,51	8,44
G3-3-2	14,5	71,61	13,01	9,23	6,15
G6-1-6	24,9	71,69	10,79	9,64	7,88
G6-2-2	25,5	76,39	11,67	8,48	3,46
G6-3-7	23,0	77,28	11,17	8,70	2,89
G6-4-6	34,9	65,60	17,77	12,97	3,66
G6-5-6	31,4	71,86	13,94	11,08	3,12
G6-6-1	39,2	62,03	23,11	10,70	4,16
G7-6-1	25,5	72,27	14,23	8,50	4,99
G7-6-5	29,5	74,60	13,46	7,76	4,18
G10-8-1	57,2	46,86	32,25	17,76	3,13
G10-8-4	37,3	47,30	25,48	21,23	5,99
G11-9-1	36,9	63,81	20,97	13,09	2,13
G11-9-5	41,3	59,12	19,13	18,48	3,26
G11-12-7	36,0	53,08	21,49	22,12	3,30
G11-13-1	21,4	78,73	7,19	11,83	2,25
G11-15-8	28,6	64,65	16,52	16,38	2,45
G11-16-2	36,7	78,37	8,52	11,54	1,57
G14-4-3	34,5	41,15	35,51	18,67	4,67
G14-4-5	37,5	60,40	22,49	13,86	3,25
Jouy aux Arches	36,5	58,92	24,55	7,60	8,93
Sombernon	43,1	58,67	26,61	13,54	1,18

Tableau III - Constitution des extraits de roche

Echantillons	Produits lourds % C org.	HCA % C org	HCS % C org	HCI % C org
G1-19-3	2,45	0,41	0,24	0,14
G1-20-7	2,18	0,41	0,25	0,12
G2-2-5	1,54	0,16	0,16	0,08
G2-3-1	1,25	0,18	0,15	0,09
G2-3-2	1,82	0,25	0,17	0,10
G2-7-5	2,23	0,29	0,16	0,11
G2-10-5	1,73	0,62	0,27	0,10
G2-11-5	1,75	0,73	0,37	0,23
G3-2-7	0,85	0,10	0,11	0,10
G3-3-2	1,04	0,19	0,13	0,09
G6-1-6	1,78	0,27	0,24	0,20
G6-2-2	1,94	0,30	0,21	0,09
G6-3-7	1,77	0,26	0,20	0,07
G6-4-6	2,29	0,62	0,45	0,13
G6-5-6	2,26	0,31	0,35	0,10
G6-6-1	2,43	0,91	0,42	0,16
G7-6-1	1,85	0,36	0,22	0,13
G7-6-5	2,20	0,40	0,23	0,12
G10-8-1	2,68	1,84	1,01	0,18
G10-8-4	1,76	0,95	0,79	0,22
G11-9-1	2,30	0,75	0,47	0,08
G11-9-5	2,44	0,79	0,77	0,13
G11-12-7	1,91	0,77	0,80	0,12
G11-13-1	1,68	0,15	0,25	0,05
G11-15-8	1,84	0,47	0,47	0,07
G11-16-2	2,88	0,31	0,42	0,06
G14-4-3	1,42	1,23	0,65	0,06
G14-4-5	2,26	0,84	0,51	0,12
Jouy aux Arches	2,15	0,89	0,28	0,33
Sombernon	2,53	1,15	0,58	0,05

Tableau IV - Teneurs rapportées au carbone organique total
des différents constituants des extraits de
roche

(voir également Figure 15) et la partie Sud par des teneurs relatives généralement plus élevées en hydrocarbures saturés (HCS).

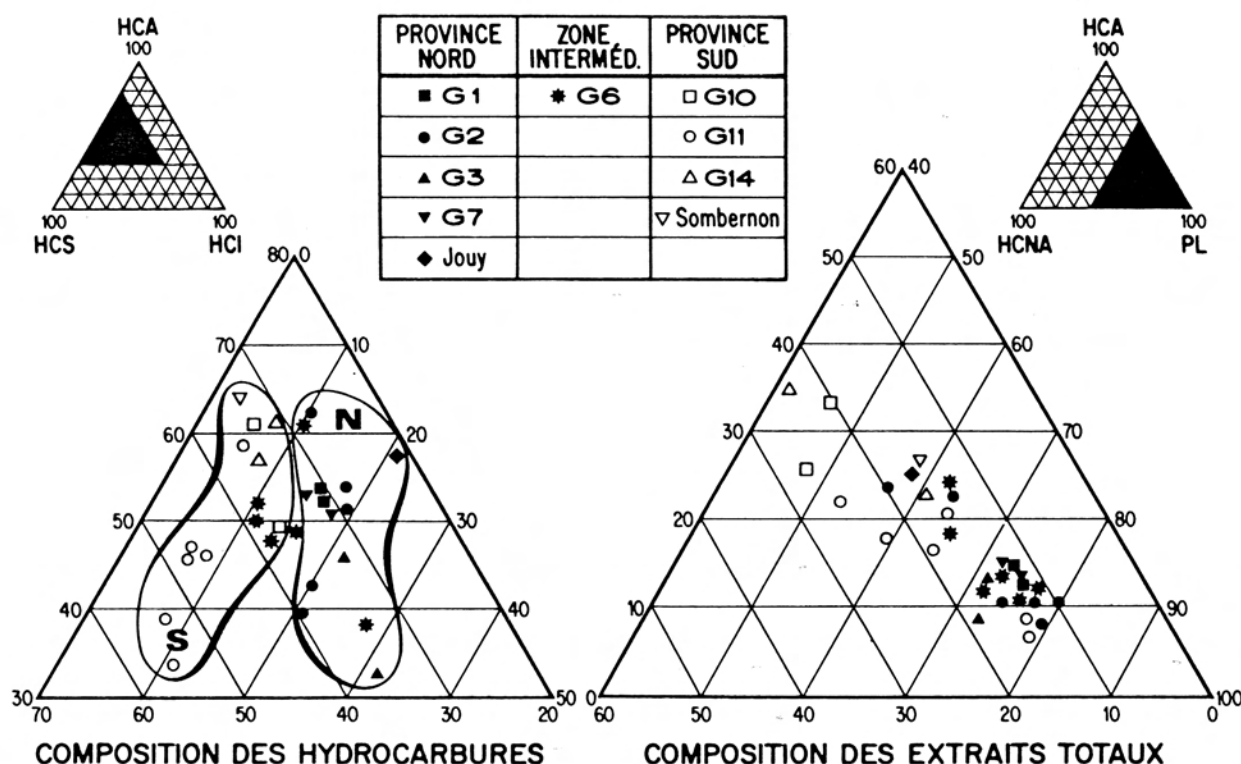


Figure 4 - Composition des extraits et des hydrocarbures (Huc, 1976 b)

b) Hydrocarbures saturés

L'étude des hydrocarbures saturés par chromatographie en phase gazeuse confirme et précise le regroupement géographique des échantillons.

Un premier ensemble comprenant les échantillons des sondages : Beuvange (G1), Semecourt (G2), Villers s/Preny (G3), Chatenois (G7), Jouy aux Arches, se caractérise par une distribution des alcanes normaux présentant deux modes, l'un au niveau $C_{15}-C_{17}$ avec généralement le nC_{17} dominant, et l'autre au niveau $C_{25}-C_{29}$ avec une prédominance marquée des alcanes à nombre impair de carbone : $C_{23}-C_{25}-C_{27}-C_{29}$ (Figures 5, 6, 7) déterminant des valeurs élevées du CPI : 1,40 à 2,14 (Tableau V).

Un deuxième groupe rassemblant les échantillons des sites : Bourguignon (G10), Colombotte (G11), Moutiers St Jean (G14), Somberton, Echennay, Creve-

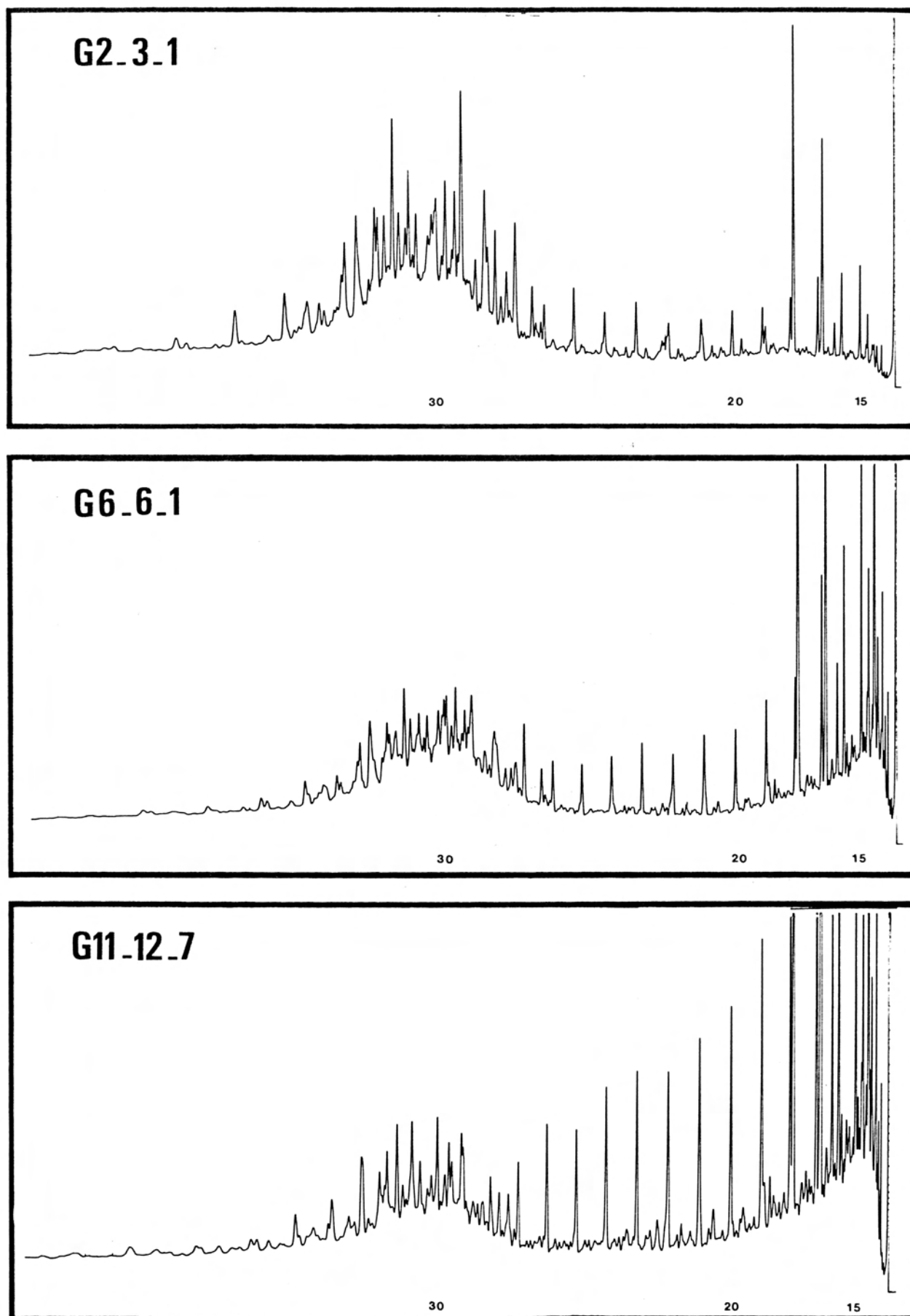
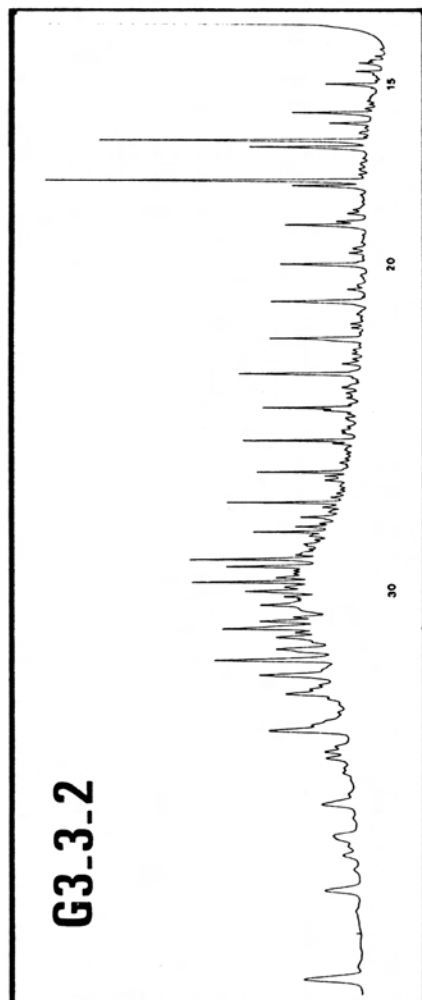


Figure 5 - Chromatogrammes des Hydrocarbures non aromatiques (HCNA)
(Huc, 1976 b)

PROVINCE NORD



PROVINCE SUD

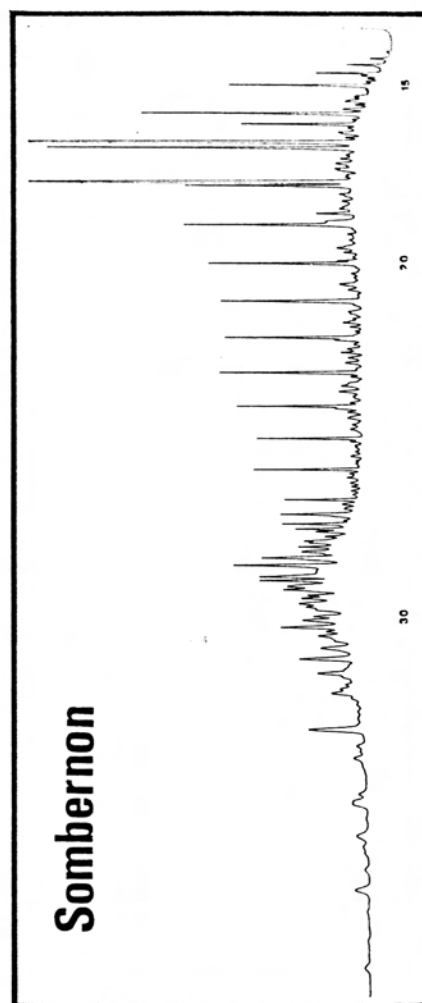
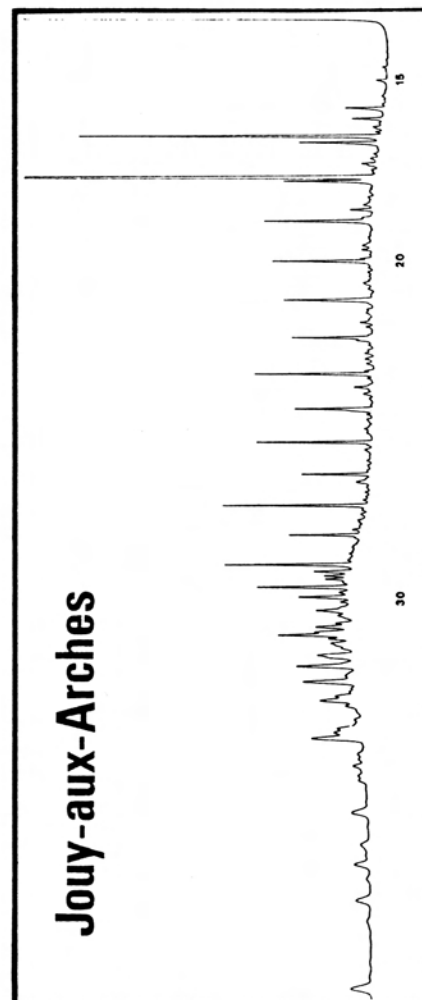
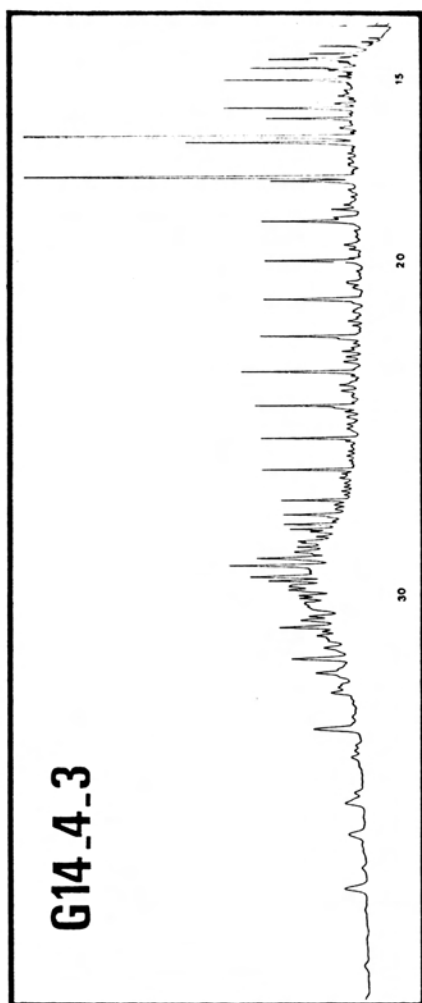


Figure 6 - Chromatogrammes des Hydrocarbures saturés (HCS)
(iluc, 1976 b)

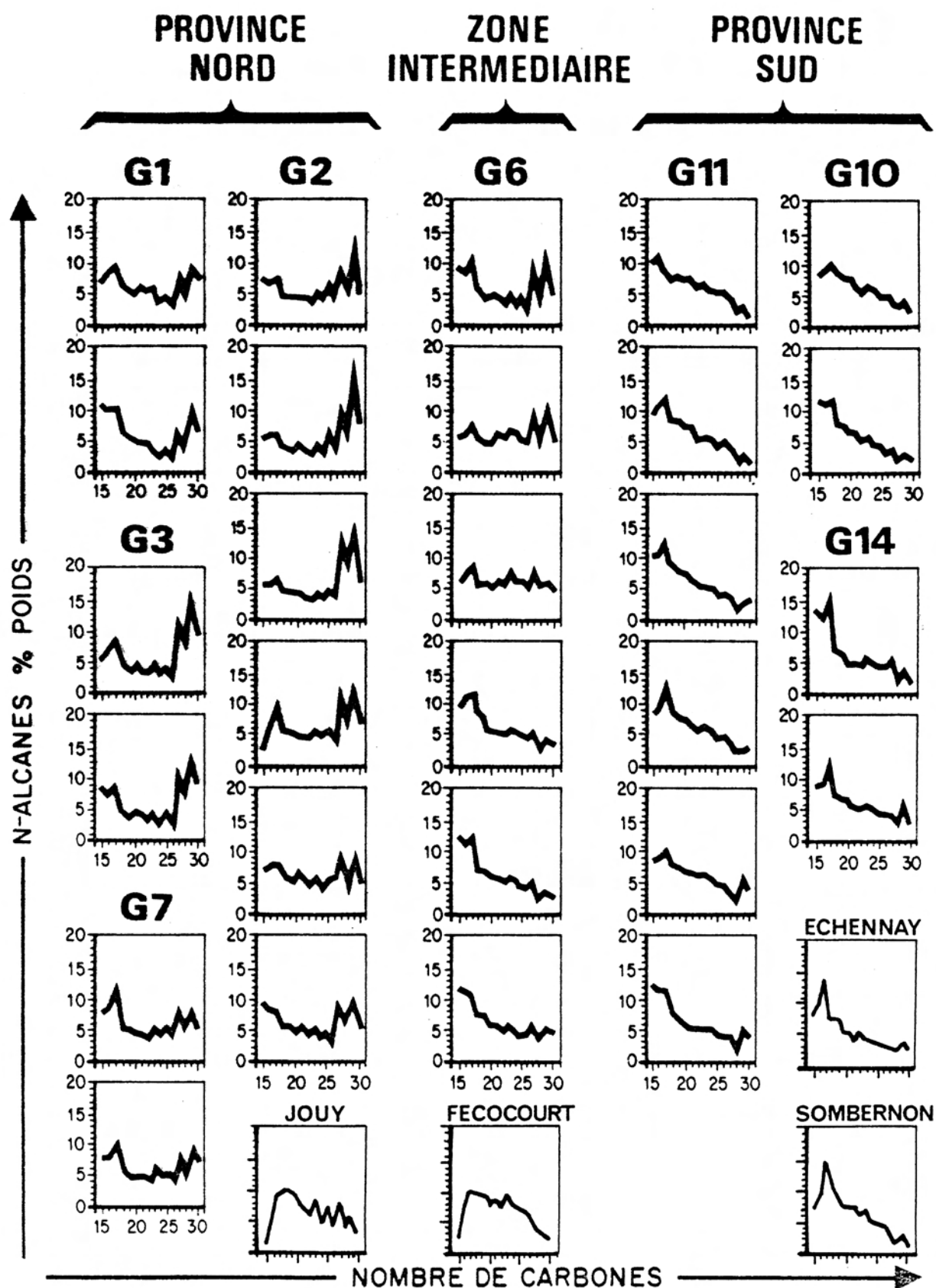


Figure 7 - Distribution des n-alcanes des extraits

nay, se singularise par une distribution des n-alcanes ne présentant plus qu'un seul mode centré en nC_{17} et par l'absence ou la faible importance de la prédominance des alcanes impairs lourds ($CPI = 0,85-1,30$), (Figures 5, 6, 7, Tableau V).

La dissemblance des deux provinces se retrouve dans l'importance relative des alcanes isoprénoides en C_{19} et C_{20} : pour les échantillons provenant du Nord, le phytane est dominant par rapport au pristane alors que l'inverse se produit dans le cas de la province méridionale (Tableau V).

Les spectres de distribution des molécules d'hydrocarbures saturés en fonction de leur nombre de cycles (déterminés sur quatre échantillons : 2 Nord : Semecourt et Jouy aux Arches et 2 Sud : Colombotte et Sombernon) sont sensiblement identiques avec une nette prédominance des composés tétracycliques (Figure 8). Il semble cependant que les structures mono et dicycli-

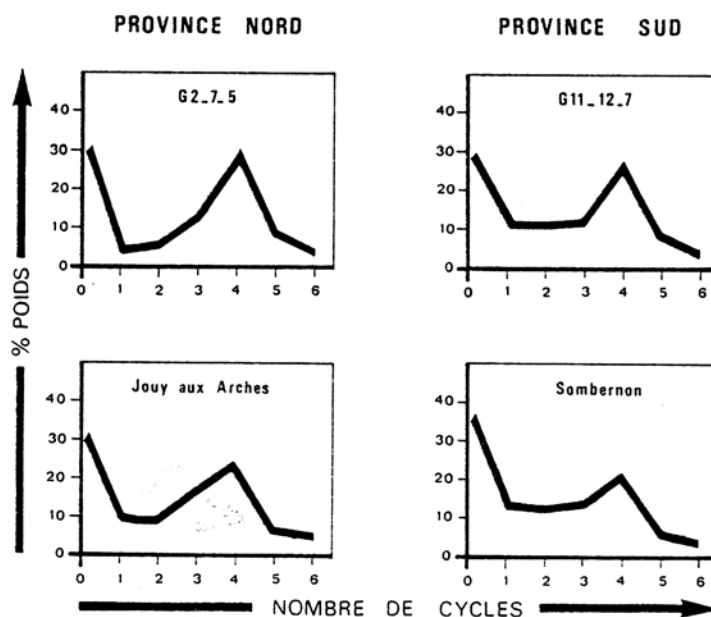


Figure 8 - Distribution des hydrocarbures saturés en fonction de leur nombre de cycles (Huc, 1976 b)

ques soient en quantités légèrement supérieures dans le cas des échantillons de la province Sud ; ce fait pourrait expliquer l'existence de la "bosse" qui apparaît systématiquement en début d'élution sur les chromatogrammes d'hydrocarbures non aromatiques ($H C S + H C I$), (Figure 5), d'hydrocarbures

Province Nord			Zone de transition			Province Sud		
Echantillons	CPI	Pristane/ Phytane	Echantillons	CPI	Pristane/ Phytane	Echantillons	CPI	Pristane/ Phytane
G1-19-3	1,78	0,80	G6-1-6	2,17	0,83	G10-8-1	1,00	1,34
G1-20-7	1,64	0,68	G6-2-2	1,69	0,92	G10-8-4	1,06	1,54
G2-2-5	1,96	0,56	G6-3-7	1,23	0,89	G11-9-1	1,09	1,45
G2-3-1	2,14	0,64	G6-4-6	1,27	1,03	G11-9-5	1,09	1,55
G2-3-2	2,00	0,64	G6-5-6	1,14	0,88	G11-12-7	0,88	1,62
G2-7-5	1,91	0,64	G6-6-1	1,25	0,88	G11-13-1	0,85	1,93
G2-10-5	1,52	0,80	Fécocourt	1,28	0,79	G11-15-8	1,26	1,15
G2-11-5	1,81	1,03				G11-16-2	1,25	1,27
G3-2-7	1,74	0,78				G14-4-3	1,31	1,36
G3-3-2	1,78	0,72				G14-4-5	1,26	1,45
G7-6-1	1,58	0,79				Echennay	1,05	0,94
G7-6-5	1,55	0,86				Sombornon	1,05	1,24
Jouy aux Arches	1,40	0,69				Crévenay	0,86	1,11

Tableau V - "Carbon Preference Index" et rapport pristane/phytane des extraits

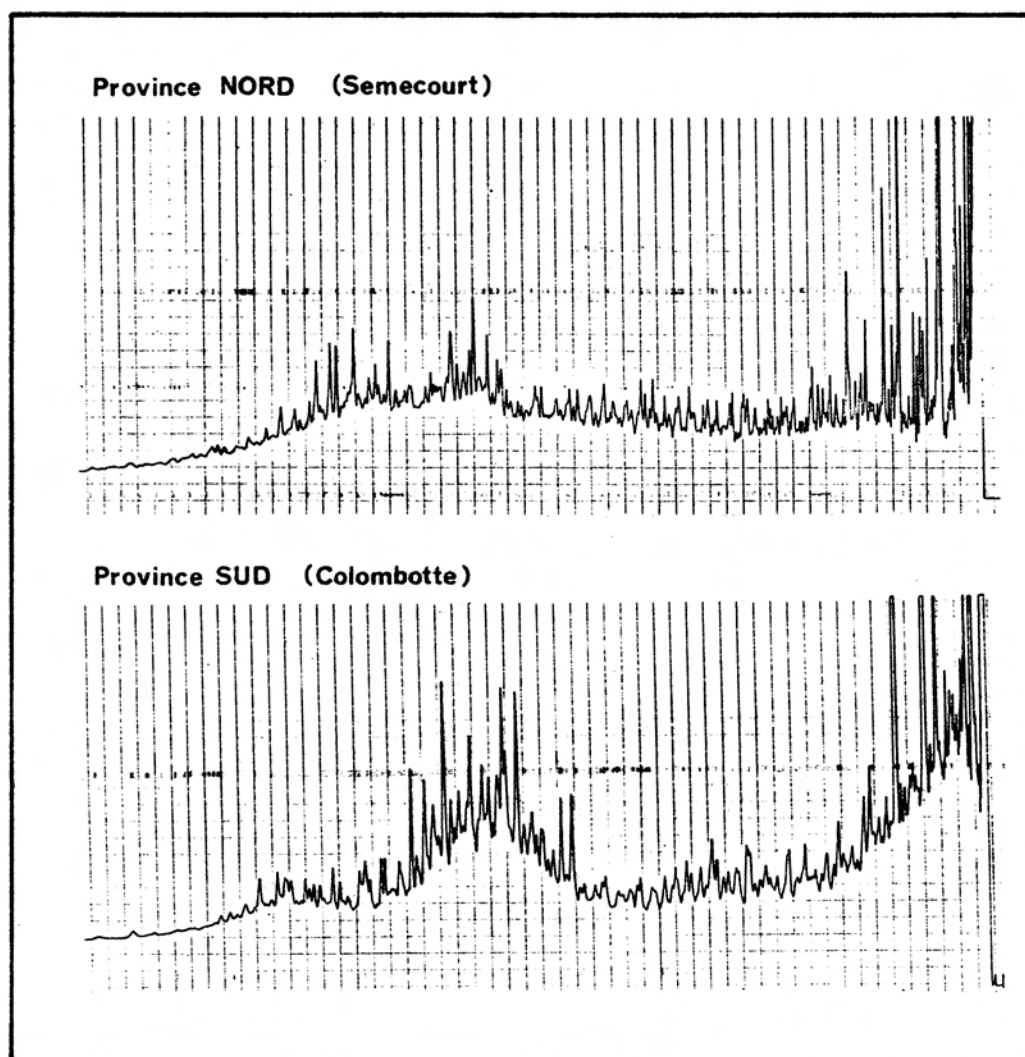
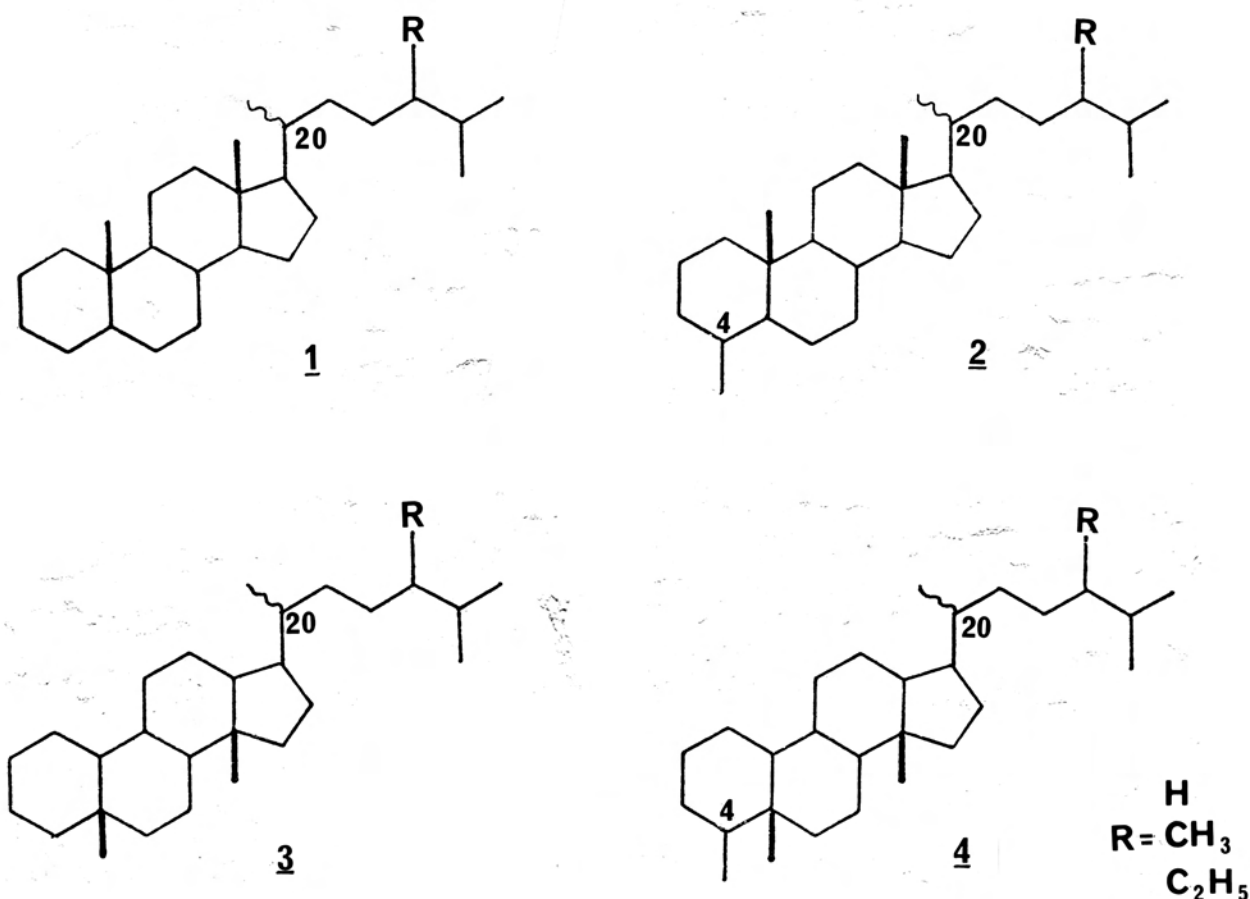


Figure 9 - Chromatogrammes des hydrocarbures ramifiés et cycliques saturés des extraits de Semecourt (G2-7-5) et Colombotte (G11-12-7)

saturés (H C S), (Figure 6) et surtout de la fraction "ramifiés-cycliques", (hydrocarbures saturés débarrassés des n-alcanes par insertion sur tamis moléculaire 5 Å), (Figure 9). D'autre part, l'examen chromatographique de cette fraction "ramifiés-cycliques" fait apparaître des différences dans les motifs correspondant aux stéranes et aux triterpanes entre les échantillons issus des deux provinces (Figure 9).

Afin de préciser ces différences, nous avons procédé à des études par couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse-ordinateur, sur un échantillon prélevé dans chacune des deux provinces : Semecourt (G2-7-5) au Nord, et Colombotte (G11-12-7) au Sud.

Les composés polycycliques saturés les plus abondants sont constitués ici de molécules à 4 cycles dérivés des stéroïdes. Les spectres de masse correspondant aux pics des fragmentogrammes de masse 217 (Figure 10) et 231 nous ont permis de reconnaître la présence de stéranes : 1 ; 4-méthyl stéranes : 2 déjà mis en évidence par Rubinstein et al (1975 a); de stéranes réarrangés : 3 et de 4-méthyl stéranes réarrangés : 4, (Huc, 1976 a, Ensminger, 1977), (Figure 11).



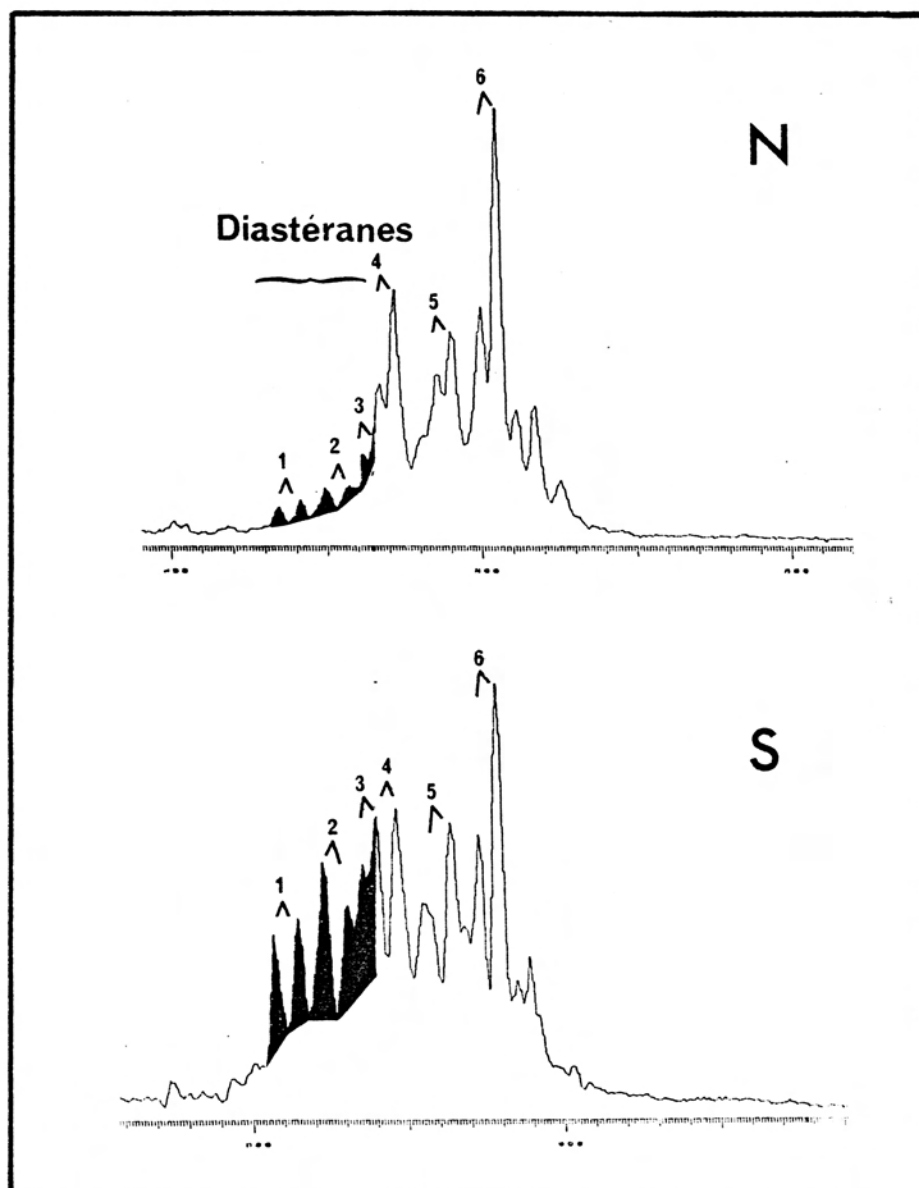


Figure 10

Fragmentogrammes de masse 217 d'un échantillon de la province Nord (N) : Semecourt (G2-7-5) et d'un échantillon de la province Sud (S) : Colombotte (G11-12-7)

- 1 = C_{27} Diastéranes
- 2 = C_{28} Diastéranes
- 3 = C_{29} Diastéranes
- 4 = C_{27} Stéranes
- 5 = C_{28} Stéranes
- 6 = C_{29} Stéranes

Les stéranes réarrangés ou non (identifiés d'après leur spectre de masse) sont représentés par des molécules de la gamme C_{27} à C_{29} auxquelles sont associées les stéranes méthylés correspondants (identifiés d'après leur spectre de masse). On peut remarquer que la distribution des stéranes en fonction du nombre de carbones (déterminée par la hauteur des pics dans les fragmentogrammes de masse) est identique pour les deux échantillons étudiés : par ordre d'importance décroissante C_{29} , C_{27} , C_{28} . Par contre la présence de stéranes réarrangés est inégale, avec une concentration nettement plus élevée dans la province méridionale (Figure 10).

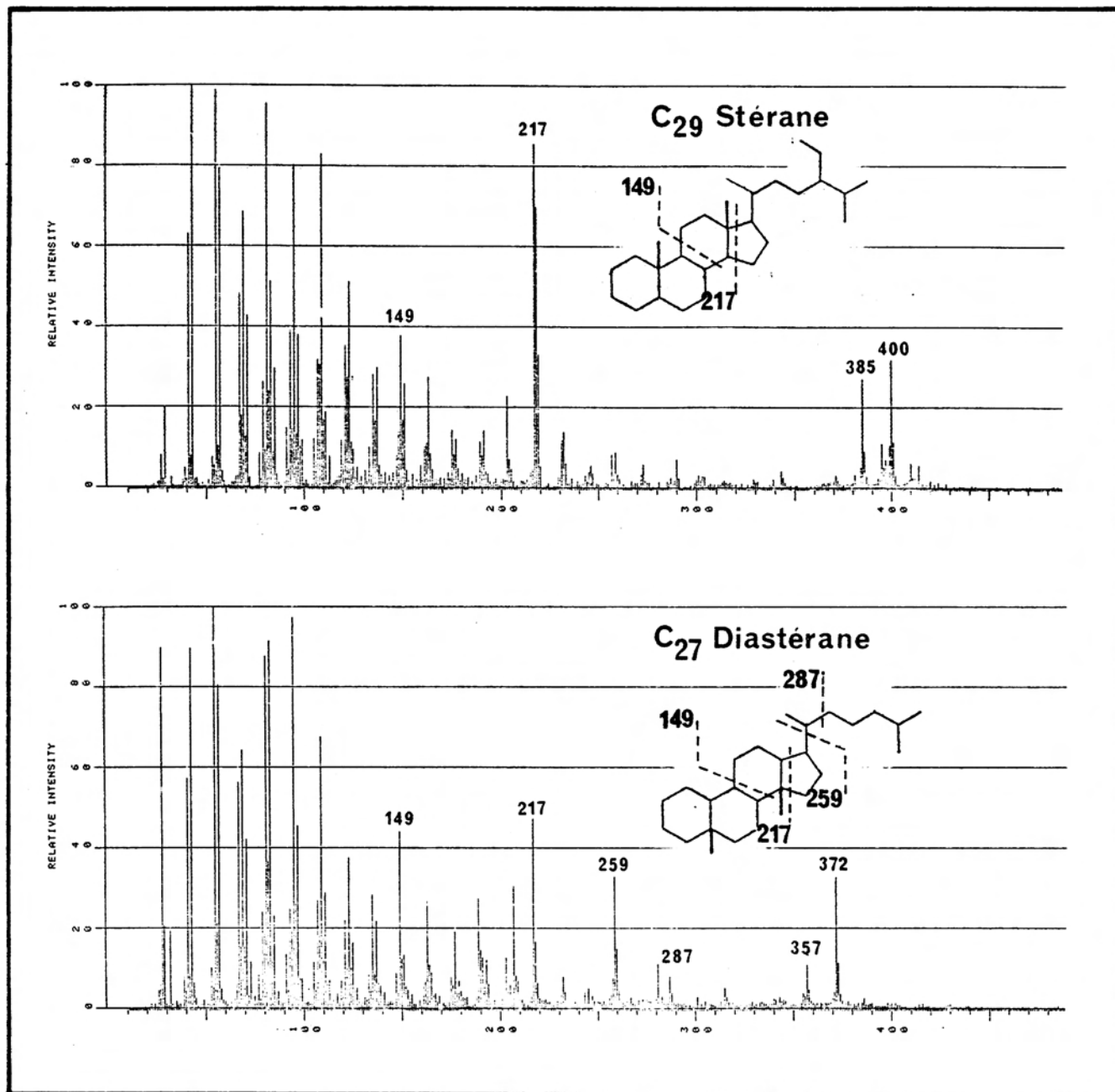
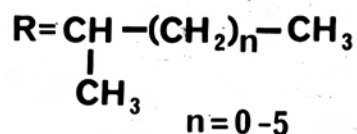
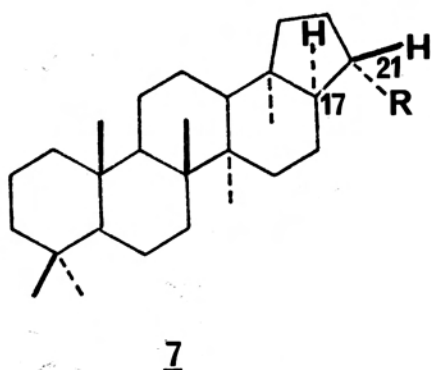
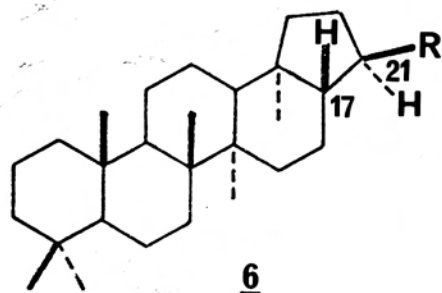
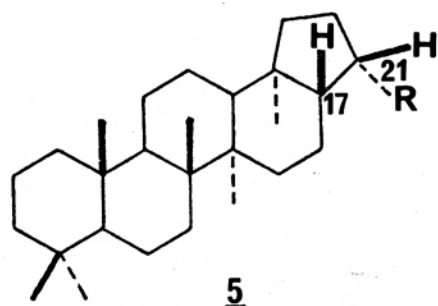


Figure 11 - Spectres de masse à 70 eV (obtenus par GC-MS sur colonne de Dexsil 1 %) d'un C₂₉ Stérane de Semecourt et d'un C₂₇ Diastérane de Colombotte

Des composés pentacycliques de type hopanique sont également présents. Nous avons retrouvé (identification d'après les spectres de masse) des représentants des trois séries hopaniques connues, séries définies par leurs configurations en C-17 et C-21, reconnaissables en spectrométrie de masse par le rapport d'intensité de deux pics fragments $m/e = 191$ et $m/e = 149 + n14$ (Van Dorsselaer, 1975), (Figure 13). Il s'agit des séries $(17\beta, 21\beta)$ H-Hopane 5 (Hopanes sensu stricto) ; $(17\beta, 21\alpha)$ H-Hopanes 6 (Moretane) et $(17\alpha, 21\beta)$ H-Hopane 7.



L'étude de la répartition de ces composés dans les échantillons analysés nous montre que dans la province Nord : Semecourt (G2), on décèle des représentants des trois séries, par contre dans le Sud : Colombotte (G11), les structures existantes appartiennent uniquement aux séries du Moretane et du $(17\alpha, 21\beta)$ H-Hopane : cette dernière présentant de C_{33} à C_{35} des doublets, correspondant à des couples de diastéréoisomères (22 R et 22 S), (Figure 12).

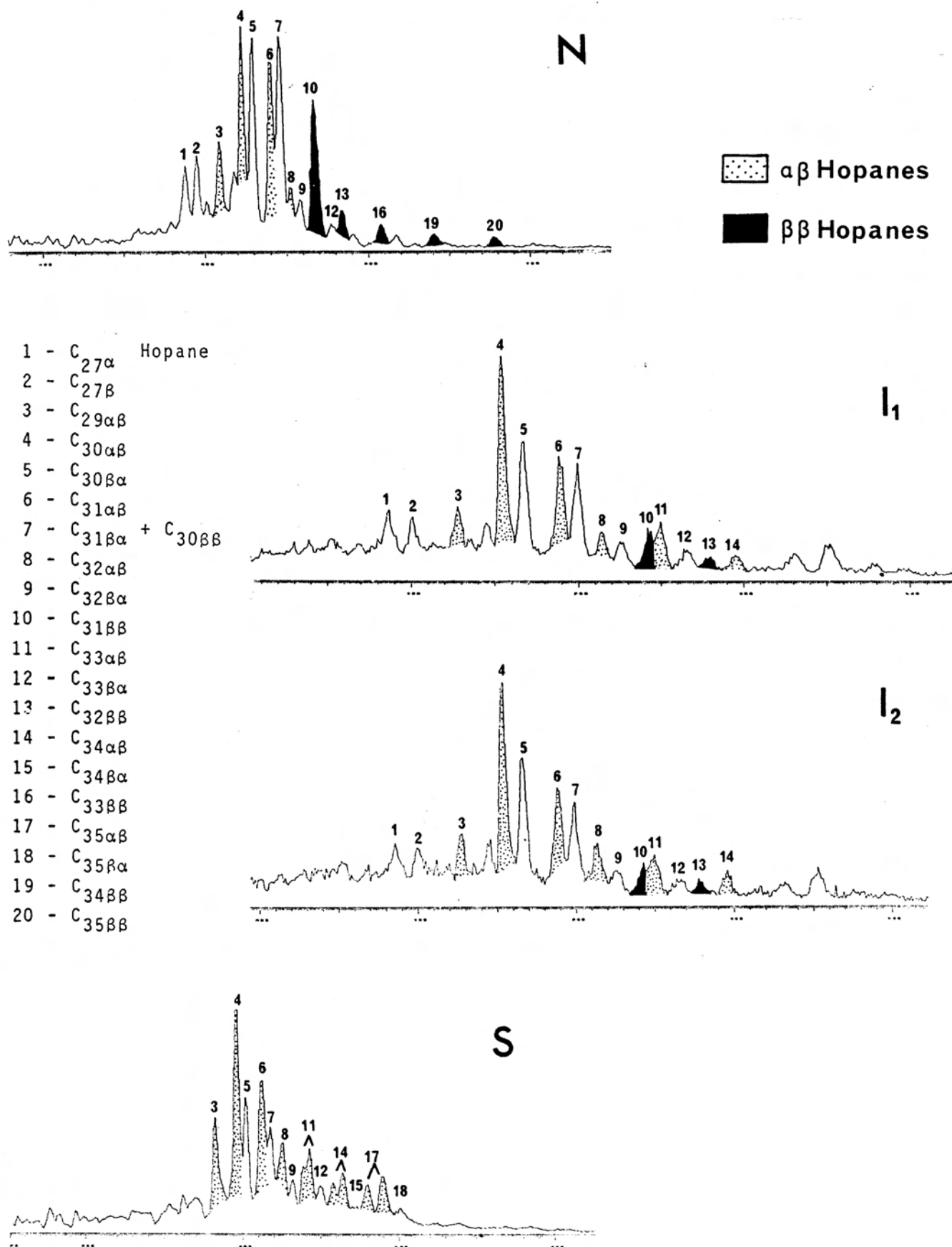


Figure 12 - Fragmentogrammes de masse 191 d'un échantillon de la Province Nord (N) : Semecourt (G2-7-5) ; d'un échantillon de la Province Sud (S) : Colombotte (G11-12-7) et de deux échantillons de la zone intermédiaire : Grimonviller (I1) : G6-1-6 et (I2) : G7-4-6

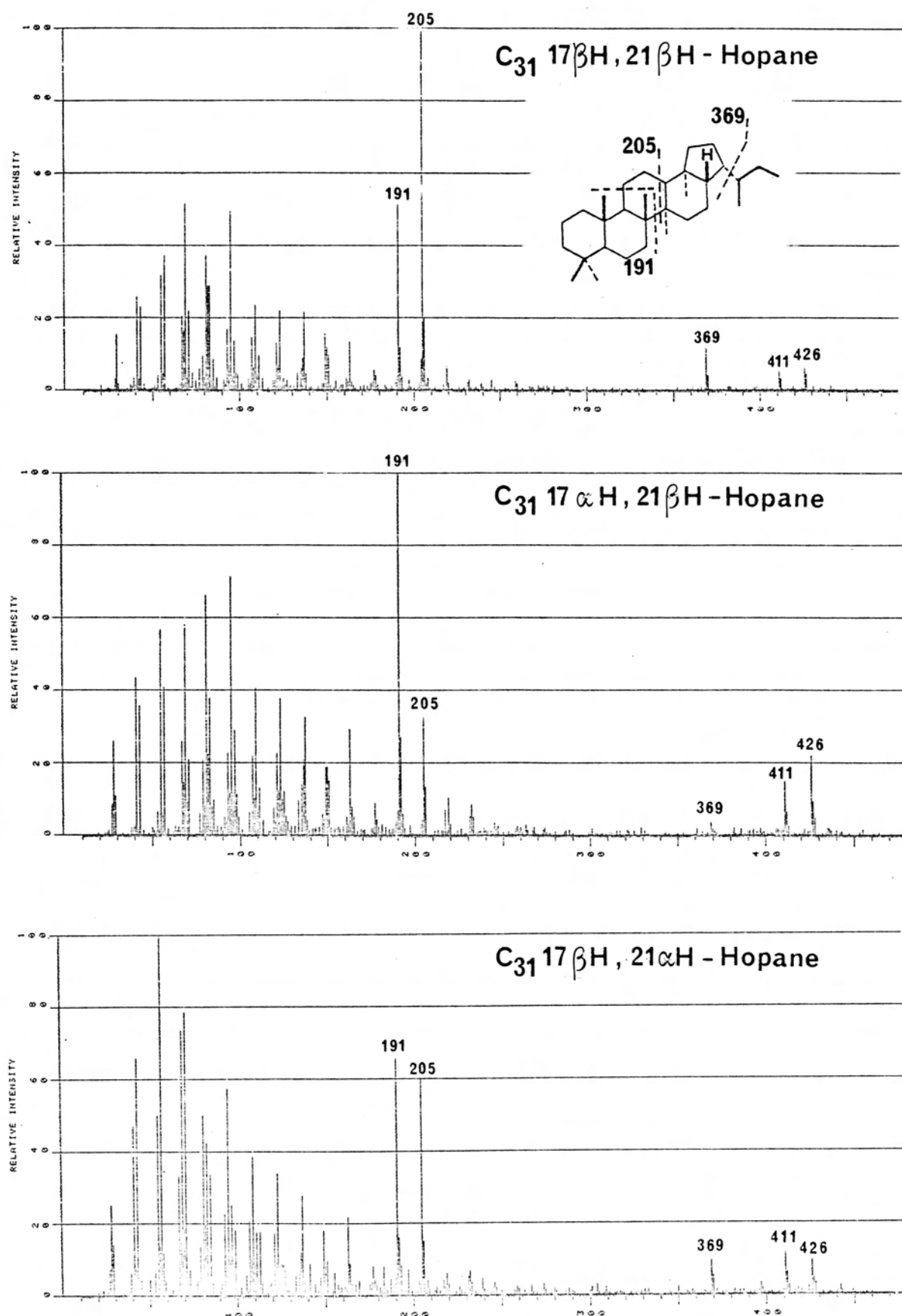


Figure 13 - Spectres de masse à 70 eV (obtenus par GC-MS sur colonne de Dexsil 1 %) d'un (17 β , 21 β) H-Hopane, d'un (17 α , 21 β) H-Hopane et d'un (17 β , 21 α) H-Hopane de Semecourt

Dans la zone de transition : Grimonviller (G6), la situation est intermédiaire, la série du $(17\beta, 21\beta)$ H-Hopane a nettement diminué d'importance mais n'a pas encore disparu, ce qui est en parfait accord avec les observations d'Ensminger (1977) pour l'échantillon de Fécocourt, très proche géographiquement. On peut encore noter que dans cette carotte, contrairement à ce que l'on a vu pour les distributions de n-alcanes, le niveau de prélèvement dans la colonne sédimentaire n'a aucune influence sur le phénomène : l'empreinte I_1 (G6-1-6) est identique à l'empreinte I_2 (G6-4-6), (Figure 12).

c) Hydrocarbures insaturés

La chromatographie en phase gazeuse de la fraction "hydrocarbures insaturés" (H C I) : montre que la totalité des produits ainsi séparés se situe dans la gamme des carbones élevés. De plus, la comparaison des motifs met en évidence une similitude très nette entre l'ensemble des échantillons étudiés (Figure 14). Cette observation est confirmée par l'analyse en spectrométrie de masse par introduction directe, sur deux échantillons provenant de chacune des deux provinces, pour lesquels nous avons déterminé la distribution en fonction du nombre de carbones des molécules tétra- et pentacycliques (Tableau VI). La différence essentielle entre les deux provinces réside donc uniquement dans les valeurs du rapport H C I / H C N A [★] plus élevées dans la province Nord (Figure 4). D'ailleurs, si l'on considère les valeurs absolues des teneurs en "HCI" entre les deux provinces, on constate également une tendance à une plus grande abondance dans le Nord (Figure 15).

L'utilisation du couplage CG-SM-ordinateur nous a permis de déterminer les structures dominantes de ces hydrocarbures insaturés. Nous avons ainsi confirmé la présence de molécules stéroïdes réarrangées, mises en évidence dans les schistes de Jouy aux Arches par Rubinstein et al (1975 b) : Stérènes réarrangés 8 (Figures 16, 18) et Méthyl-stérènes réarrangés correspondants 9 (Figures 17, 18).

La similitude des empreintes obtenues par les fragmentogrammes de masse 259 (Stérènes réarrangés) et 271 (Méthyl-stérènes réarrangés) conforte ce qui a été dit plus haut sur la ressemblance qualitative des fractions "hydrocarbures insaturés" des échantillons des deux provinces.

Nous avons également décelé dans l'échantillon de Semecourt (trop faible concentration dans Colombotte) des Triterpènes Hopaniques en C_{29} , C_{30} , C_{31} ,

★ : HCNA = hydrocarbures non aromatiques (HCS + HCI)

PROVINCE NORD

PROVINCE SUD

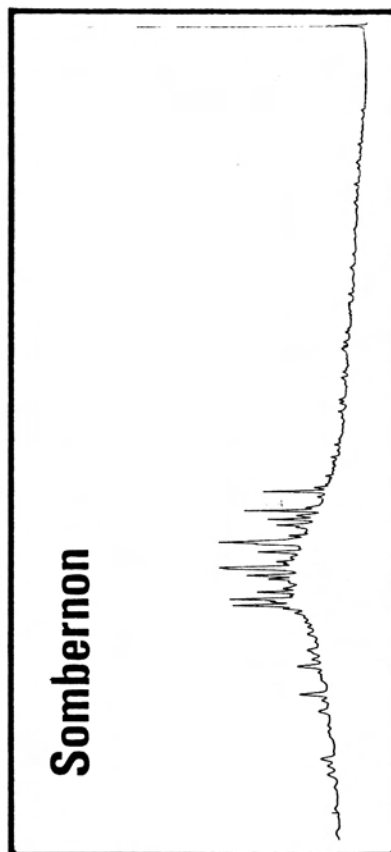
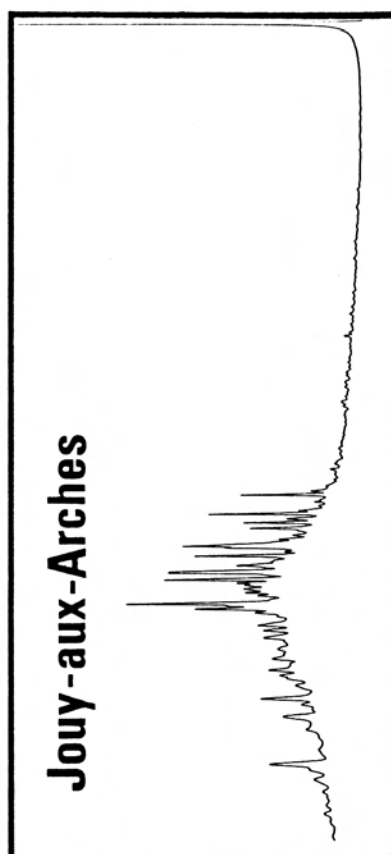
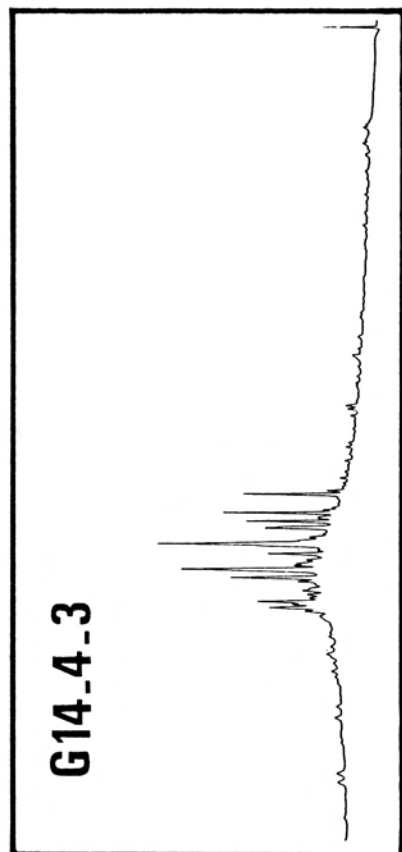
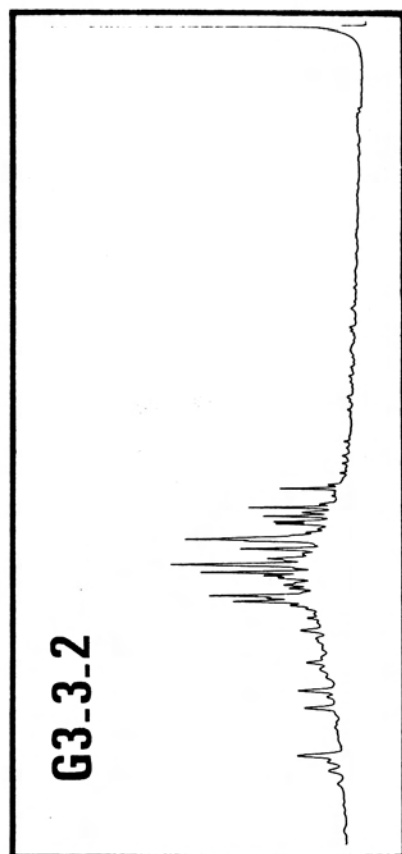


Figure 14 - Chromatogrammes des Hydrocarbures Insaturés (HCI), (Huc, 1976 b)

		Province Nord (Jouy aux Arches)		Province Sud (Sombornon)	
Nombre C	m/e	Triterpènes	Stérènes	Triterpènes	Stérènes
27	368	6,1	9,4	5,1	9,9
	370				
28	382	7,4	14,1	5,1	14,1
	384				
29	396	9,3	16,5	8,9	17,7
	398				
30	410	11,5	16,1	12,6	18,2
	412				
31	424	4,2	5,4	5,0	4,4
	426				
Total		38,5 %	61,5 %	35,7 %	64,3 %

Tableau VI - Distribution en fonction du nombre de carbones des molécules tétra- et pentacycliques des hydrocarbures insaturés des extraits de Jouy aux Arches et de Sombornon

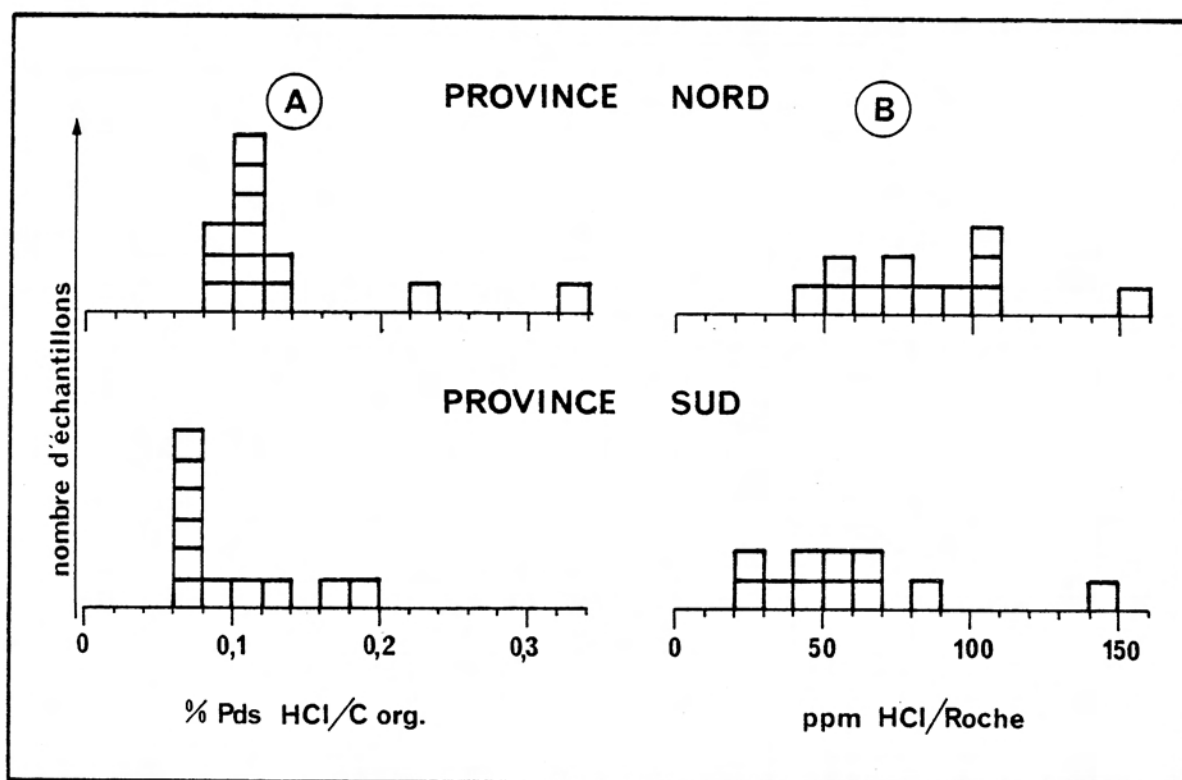


Figure 15 - Teneurs en hydrocarbures insaturés extractibles des échantillons Toarcien : (A) rapportées au carbone organique total, (B) rapportées au poids de roche brute

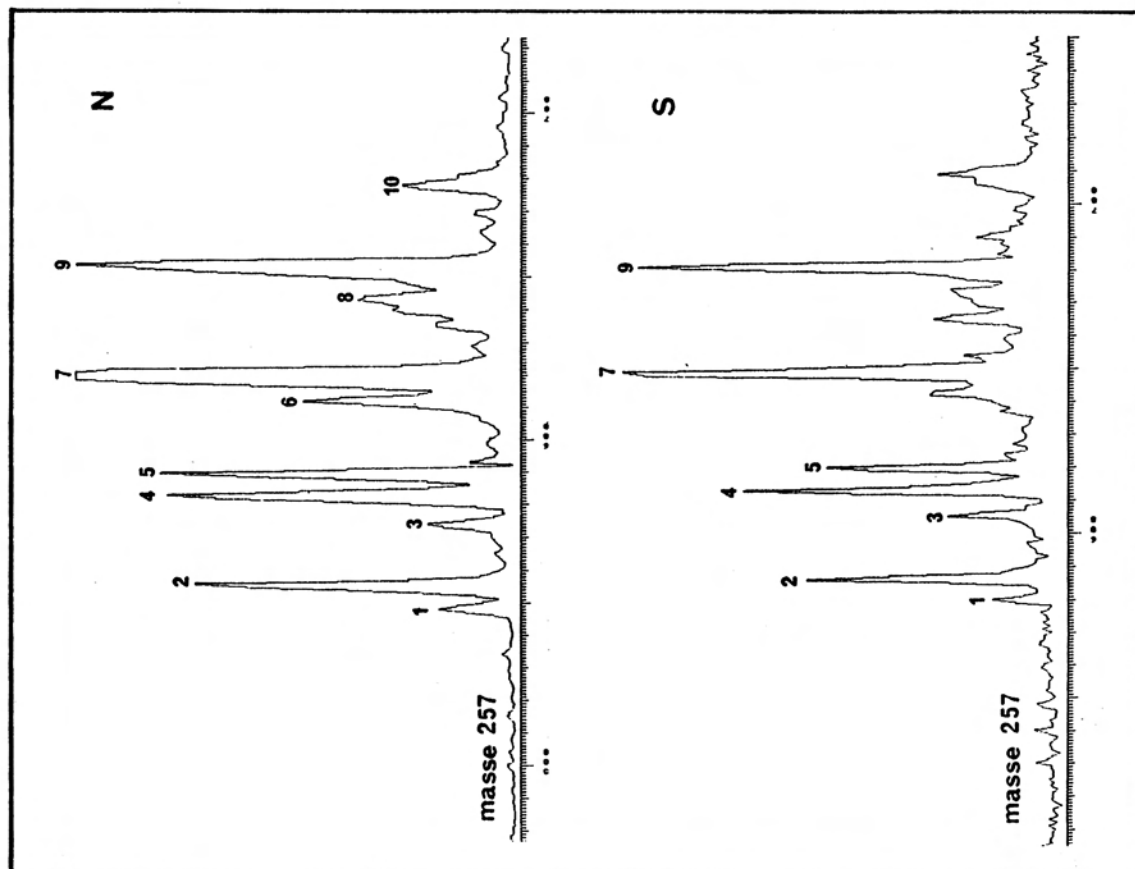


Figure 16 - Fragmentogrammes de masse 257 des hydrocarbures

insaturés des extraits :

- 1-2-3-4 : C₂₇ $\Delta^{13(17)}$ Stérènes
 5 : C₂₈ $\Delta^{13(17)}$ Stérène
 6-7-8-9 : C₂₉ $\Delta^{13(17)}$ Stérènes
 10 : C₃₀ $\Delta^{13(17)}$ Stérène

N : Province Nord (G2-7-5) - S : Province Sud (G11-12-7)

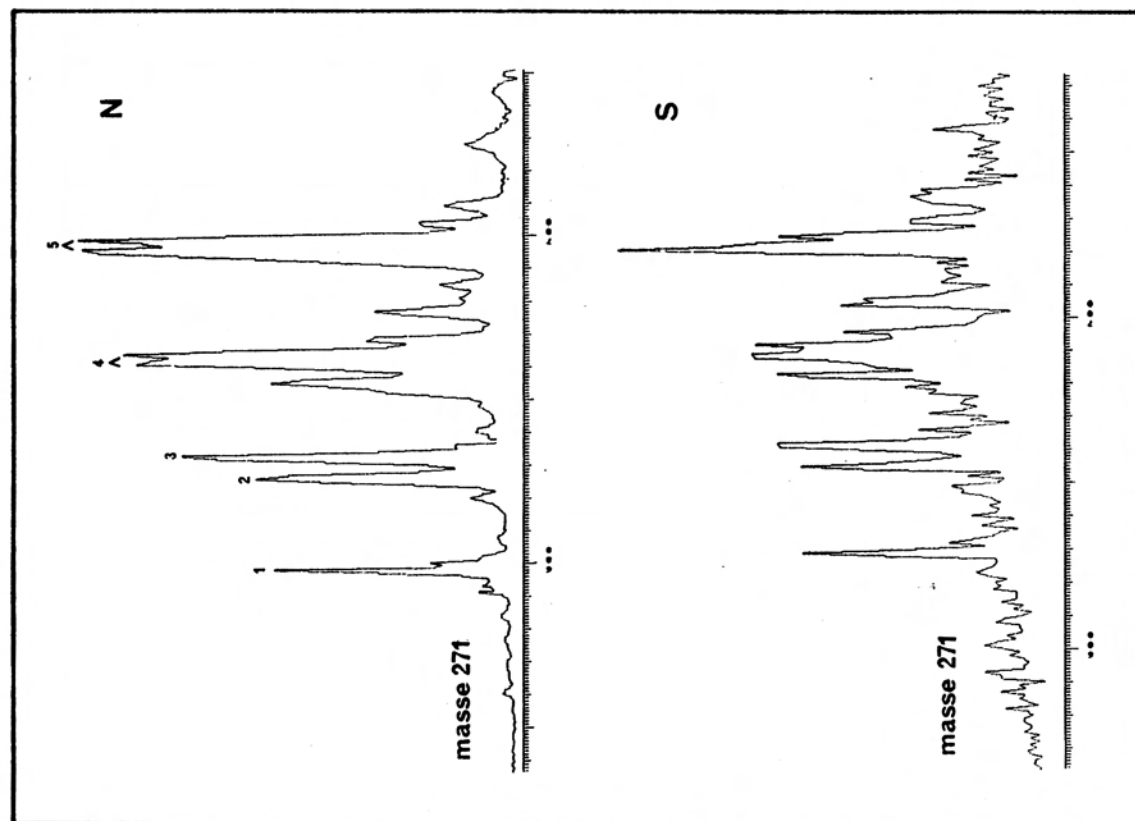


Figure 17 - Fragmentogrammes de masse 271 des

hydrocarbures insaturés des extraits :

- 1-2 : C₂₈ $\Delta^{13(17)}$ Méthyl-stérènes
 3-4 : C₂₉ $\Delta^{13(17)}$ Méthyl-stérènes
 5 : C₃₀ $\Delta^{13(17)}$ Méthyl-stérènes

N : Province Nord (G2-7-5) - S : Province Sud (G11-12-7)

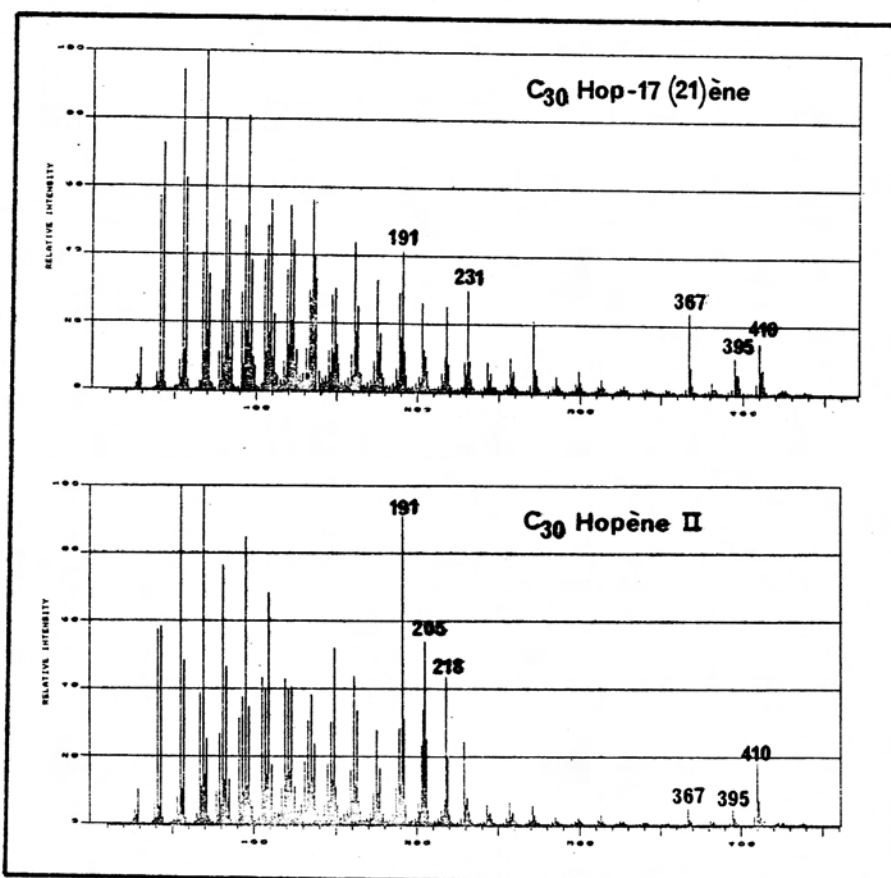
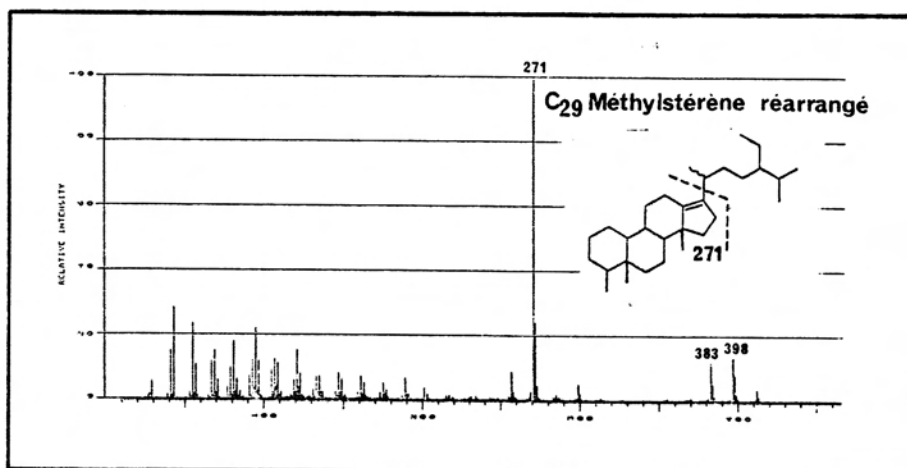
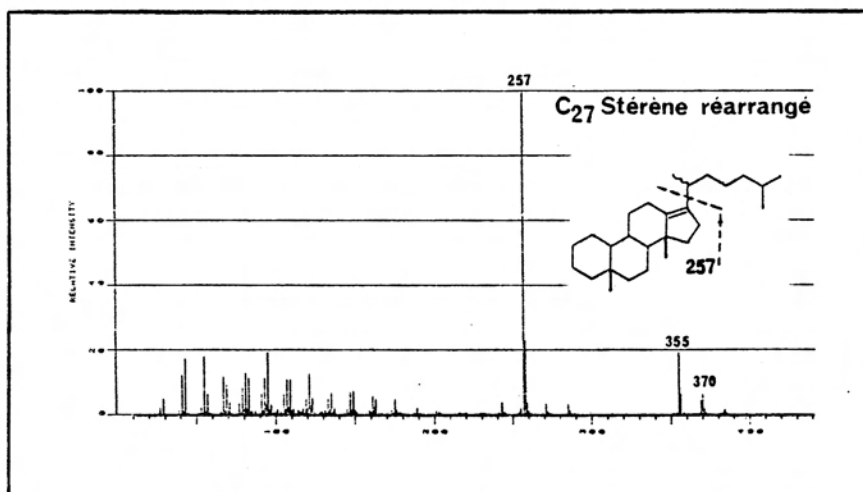


Figure 18 - Spectres de masse à 70 eV (obtenus par GC-MS sur colonne de Dexsil 1 %) de composés présents dans les hydrocarbures insaturés de l'extrait de Semecourt

C_{32} , C_{33} (Figures 18, 19) parmi lesquels le Hopène II 10 et le Hop-17(21)ène 11 (Figure 19), également trouvés et identifiés par Ensminger (1977) dans des échantillons de Jouy et de Fécocourt.

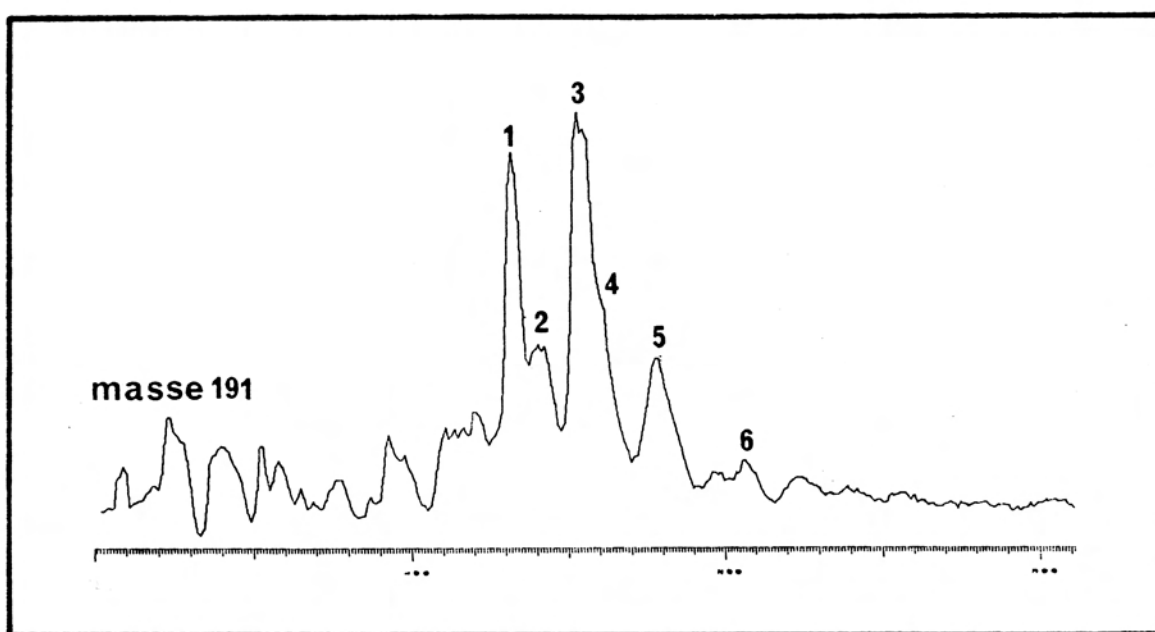
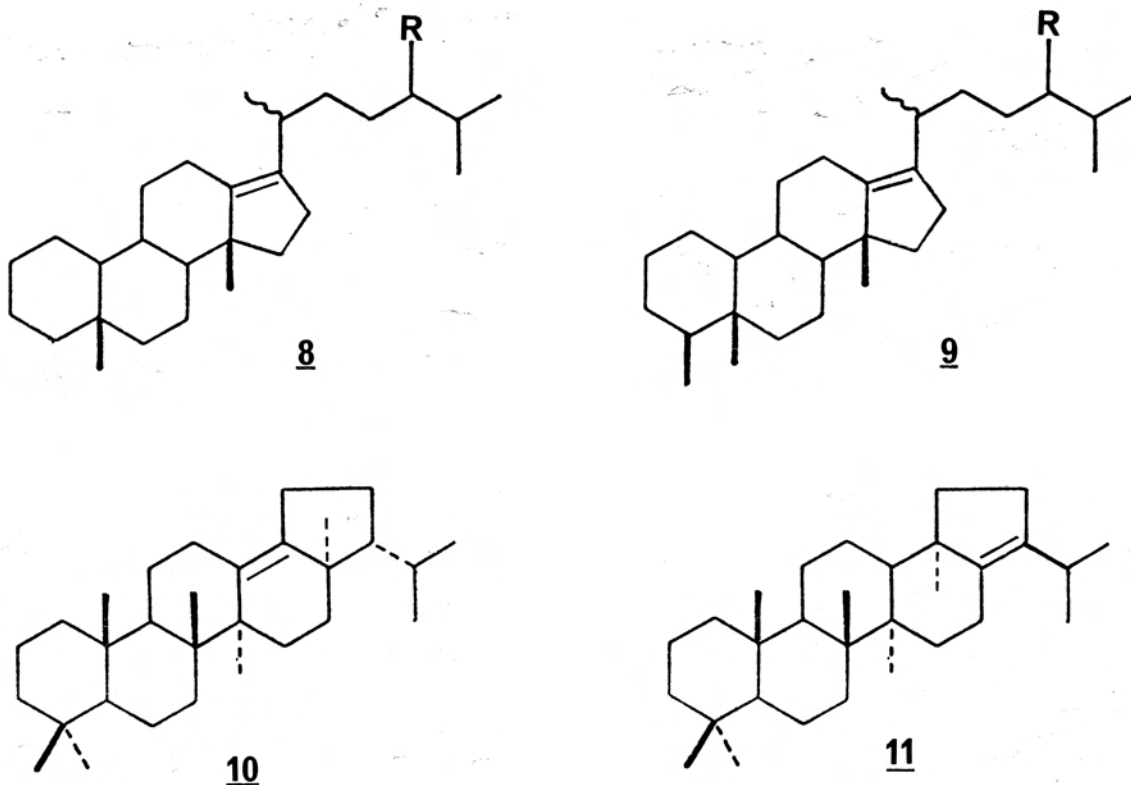


Figure 19 - Fragmentogramme de masse 191 des hydrocarbures insaturés d'un échantillon de la Province Nord : Semecourt (G2-7-5)

- | | |
|----------------------------|---------------------|
| 1 : C_{29} Hopène | 4 : C_{31} Hopène |
| 2 : C_{30} Hop-17(21)ène | 5 : C_{32} Hopène |
| 3 : C_{30} Hopène II | 6 : C_{33} Hopène |

d) Hydrocarbures aromatiques

La chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques, contrôlée simultanément par photométrie et ionisation de flamme, montre l'existence de grandes similitudes pour l'ensemble des échantillons étudiés, en particulier au niveau des molécules détectées par FID. Les molécules soufrées (FPD) semblent, quant à elles, présenter une tendance à la différenciation entre les échantillons Nord et Sud (Figure 20).

Les deux types d'échantillons se caractérisent par l'existence de produits aromatiques soufrés lourds, mal résolus. Dans la province Sud, la fraction "HCA" semble se caractériser par une plus grande richesse en molécules soufrées bien définies correspondant aux benzo- et dibenzothiophènes.

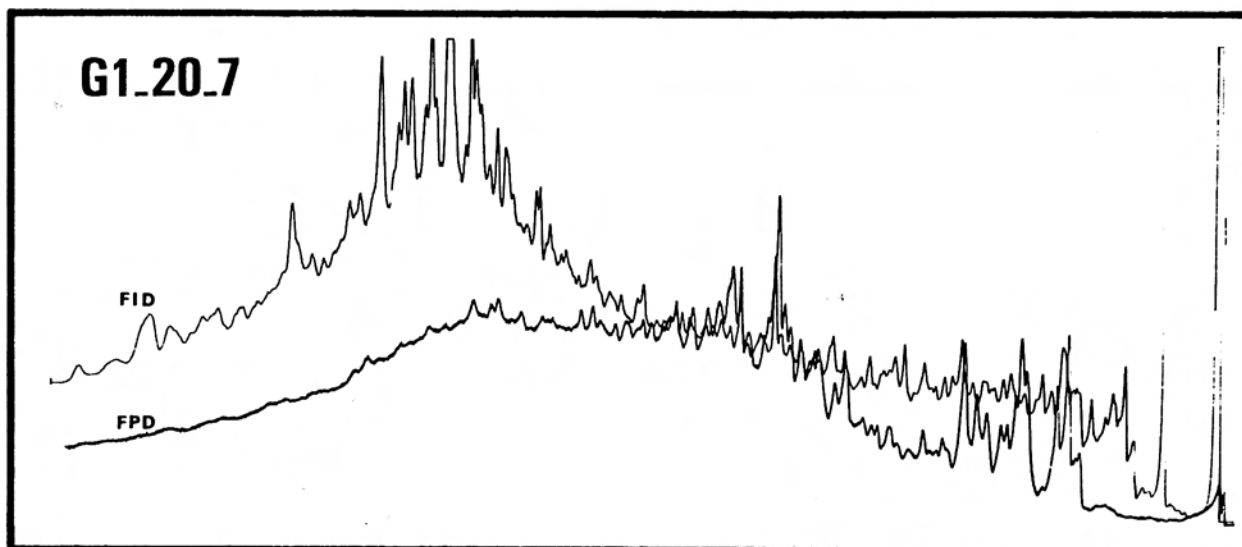
L'analyse par spectrométrie de masse des fractions mono- et diaromatiques confirme la ressemblance Nord-Sud.

- La distribution des molécules monoaromatiques (Figure 21) de formule $C_n H_{2n-12}$ en fonction du nombre de carbones, montre une répartition bimodale avec des maxima vers $C_{17}-C_{23}$ et vers $C_{27}-C_{31}$. L'origine de ce dernier mode peut être recherché au niveau des molécules stéroïdiques possédant un noyau aromatique telles que celles mises en évidence par Spyckerelle (1975) dans un échantillon de Fécocourt et dont la structure hypothétique a été proposée par cet auteur en se basant sur une provenance probable à partir des stérènes réarrangés 12.

- La distribution des molécules monoaromatiques de formule $C_n H_{2n-14}$ montre également une répartition bimodale dont le deuxième mode pourrait être attribué à des molécules triterpaniques de la famille du Hopane 13. Le cycle aromatique pourrait se trouver au niveau du cycle D qui serait, d'après Spyckerelle (1975) et Greiner et al, (1977), le premier à s'aromatiser.

La distribution des molécules diaromatiques de formule $C_n H_{2n-16}$ présente la même allure que celle des monoaromatiques de formule $C_n H_{2n-12}$ (Figure 21) avec un deuxième mode attribuable à des molécules stéroïdiques de structure hypothétique : 14.

PROVINCE NORD



PROVINCE SUD

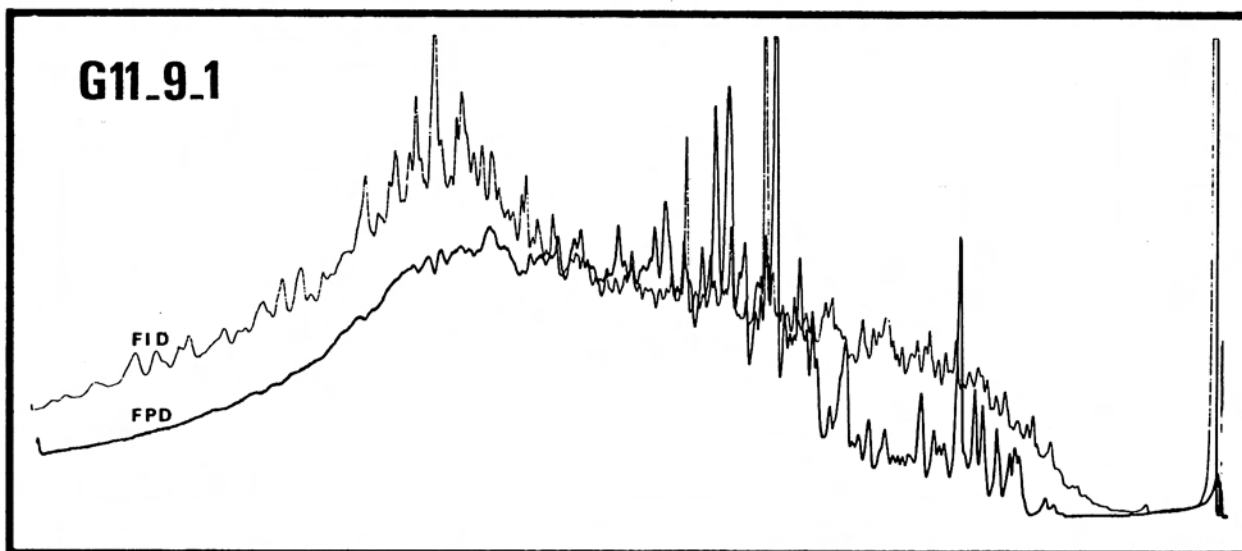


Figure 20 - Chromatogrammes des Hydrocarbures Aromatiques (HCA)
(Huc, 1976 b)

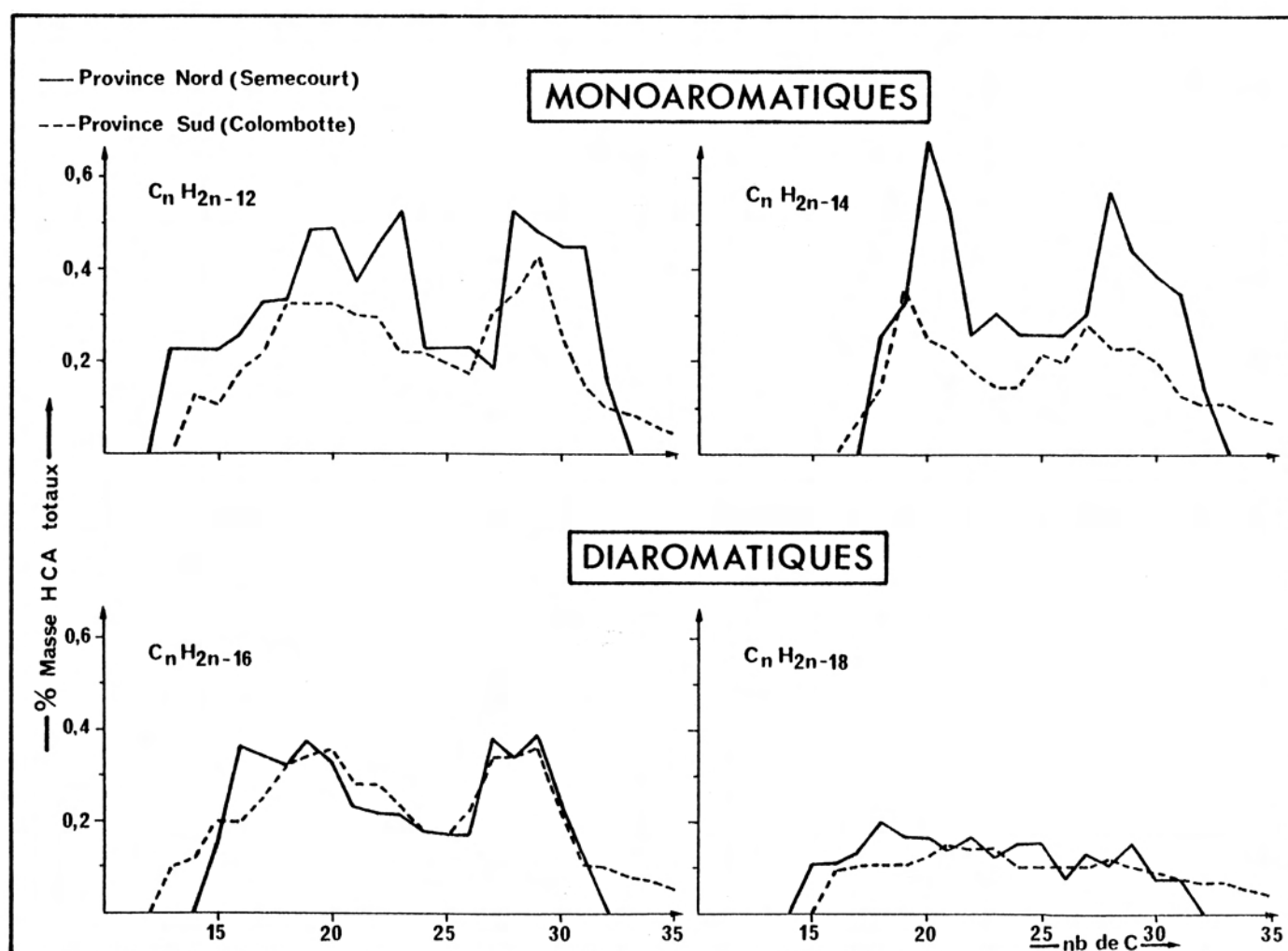
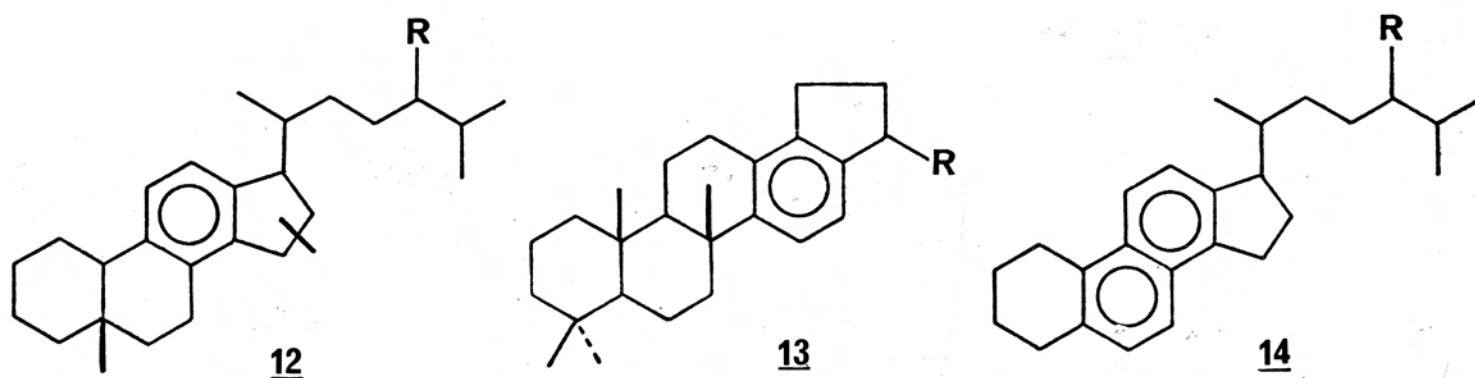


Figure 21 - Distribution des molécules mono-et diaromatiques en fonction du nombre de carbones

La famille $C_n H_{2n-18}$ est peu importante et ne présente aucun mode défini, en particulier les molécules de type triterpanes hopaniques diaromatiques ($C_{27}-C_{30}$) sont peu représentées semblant indiquer que pour nos échantillons, le mécanisme d'aromatisation proposé par Spyckerelle (1975) est encore à un stade précoce (aromatisation d'un cycle seulement). Il faut cependant prendre cette remarque avec prudence étant donné que les molécules tri-et tétraaromatiques n'ont pas été analysées.

2 - Les Kérogènes

a) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire, et en particulier la composition atomique sous la forme des rapports H/C et O/C, est à la base d'une classification possible des kérogènes (Durand et al 1972, Durand et al 1973, Tissot et al 1974 a) sur les mêmes bases que celle établie par Van Krevelen pour les macéraux des charbons (1961). Cette classification est le résultat de l'étude d'un certain nombre de formations sédimentaires naturelles, homogènes sur le plan organique, c'est-à-dire dont la composition de la phase organique a été reconnue constante tout au long de son incorporation dans le sédiment. On a ainsi pu montrer que les échantillons correspondant à un même type de composition, au moment du dépôt, se groupaient dans un diagramme de Van Krevelen (H/C en fonction de O/C) sur une courbe moyenne appelée "chemin d'évolution" qui traduit les variations de l'analyse élémentaire des kérogènes au cours de l'histoire géologique du sédiment (Figure 22). Il est possible de distinguer, à titre d'exemple, plusieurs de ces chemins d'évolution qui correspondent à des natures types de matières organiques :

- un chemin nommé I correspondant à des matières organiques d'origine algaire (Bogheads, Tasmanites) ou telles que celles trouvées dans la formation de Green River (Bassin de Uinta, USA) présentant à l'origine un rapport H/C fort pour un rapport O/C faible (Forsman et al 1958, Marchand et al 1969, Tissot et al, à paraître).

- un chemin nommé II défini à partir de séries sédimentaires dont la matière organique, principalement marine, s'est déposée dans des mers épicontinentales (Toarcien du Bassin de Paris, Silurien du Sahara) caractérisée par un H/C plus bas et un O/C plus élevé que dans le type I (Tissot et al, 1971, Durand et al 1972).

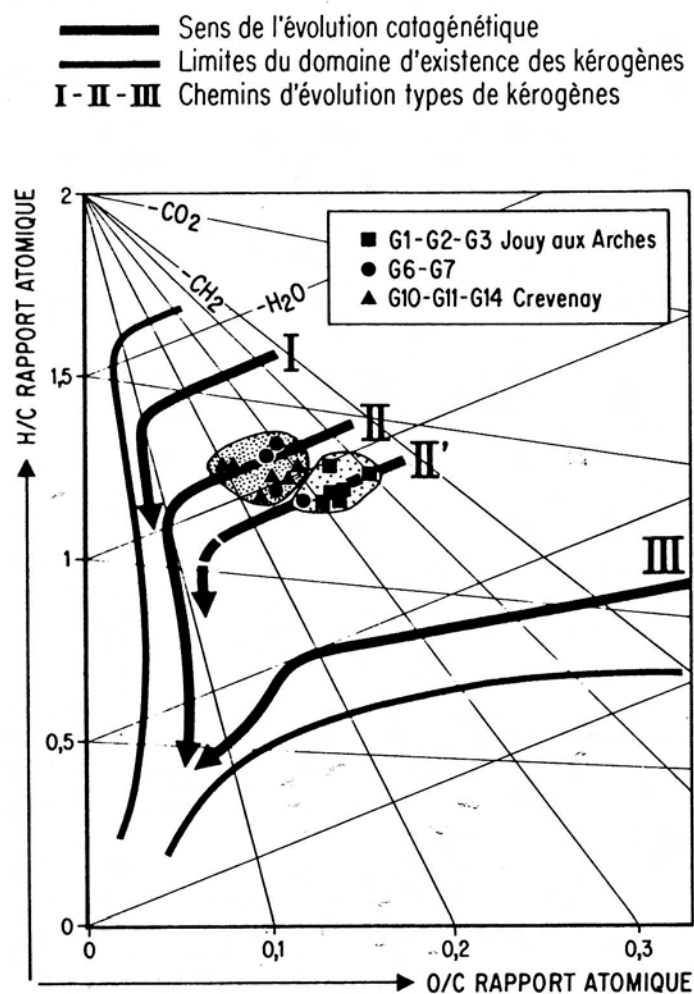


Figure 22 - Distribution des Kérogènes (KC) dans un diagramme H/C, O/C (Rapports atomiques), (Huc, 1977)

- un chemin nommé III dont les kérogènes, issus principalement de débris de végétaux supérieurs et de matières humiques d'origine continentale, présentent un H/C faible et un fort O/C (Crétacé Supérieur du Bassin de Douala), (Durand et al 1976 a, Huc et al 1977).

Si l'on suit ces courbes dans le sens de l'évolution naturelle, on constate qu'au cours de l'enfouissement, il y a dans un premier temps, une diminution du rapport O/C, correspondant au départ de composés oxygénés (CO_2 , H_2O ...), suivie d'une diminution du rapport H/C, traduisant l'élimination progressive de l'hydrogène sous forme d'hydrocarbures. Dans le cas où l'évolution est faible, ce qui est le cas de nos échantillons, les différences éven-

tuelles seront imputables à des différences de nature de la matière organique.

Le report dans un diagramme H/C, O/C, des points représentatifs des kérogènes étudiés ici, montre une dispersion relativement faible dans une zone qui se situe globalement à l'origine du chemin II. Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que cette lignée a, en partie, été définie à l'aide d'échantillons du Toarcien (Tableau VII, Figure 22). Cependant, à la lumière de la distinction des provinces géochimiques Nord et Sud, il est possible de regrouper les points correspondants en deux sous-ensembles disjoints (Figure 24). En conséquence, il semble justifié de faire à nouveau une distinction entre la province Sud : Bourguignon (G10) - Colombotte (G11) - Moutiers St Jean (G14) - Crevenay, utilisée "pro parte" pour définir la lignée II, et la province Nord : Beuvange (G1) - Semecourt (G2) - Villers s/Preny (G3), Jouy-aux-Arches, dont les échantillons se groupent en tête d'une lignée inférieure II', distincte, bien que proche de la lignée II (Figure 22). Fécocourt, Grimonviller (G6) et Chatenois (G7), qui, géographiquement sont situés dans la zone de partage, ont un comportement intermédiaire (au niveau de la fraction soluble, Grimonviller (G6) représentait un terme de transition entre les provinces Nord et Sud, alors que Chatenois (G7) présentait des caractères le rattachant à la province Nord).

ÉCHANTILLONS	N° IFP	POUR-CENT PONDÉRAUX CORRIGÉS DES CENDRES					MINÉRAUX		RAPPORTS ATOMIQUES	
		C	H	O	N	S _{org.}	PYRITE	AUTRES	H/C	O/C
G1-19-3.....	20 320	71,61	7,06	12,66	2,13	6,54	20,14	1,42	1,18	13,26
G2-3-1.....	20 323	72,56	7,01	13,17	2,01	5,25	31,05	3,00	1,16	13,61
G2-7-5.....	20 325	72,52	7,02	12,63	1,60	6,22	23,83	0,14	1,16	13,07
G2-11-5.....	20 327	70,81	7,27	14,35	1,52	6,04	25,54	1,27	1,23	15,20
G3-3-2.....	20 329	74,05	7,22	13,34	1,76	3,63	27,32	0,49	1,17	13,51
G6-1-6.....	20 330	72,26	7,13	9,88	1,32	9,41	14,66	7,23	1,18	10,26
G6-5-6.....	20 334	74,90	7,98	9,98	1,34	5,80	21,75	1,80	1,28	9,99
G7-6-5.....	20 337	78,09	7,62	11,91	2,38	5,77	18,49	2,17	1,17	11,44
G10-8-1.....	20 338	75,14	7,33	9,69	2,34	5,50	23,51	2,83	1,17	9,68
G11-9-1.....	20 340	77,53	7,67	11,19	2,02	1,59	59,31	2,04	1,19	10,83
G11-12-7.....	20 342	77,46	8,09	7,49	1,99	4,96	14,25	2,10	1,25	7,26
G11-15-8.....	20 344	75,57	7,72	11,22	2,08	3,41	46,69	0,18	1,23	11,13
G14-4-5.....	20 347	74,34	7,31	10,18	2,03	6,13	26,06	2,93	1,18	10,27
Jouy-aux-Arches...	10 696	71,83	7,56	12,53	2,23	5,85	13,24	1,15	1,26	13,09
Fécocourt.....	10 968	74,37	8,15	10,23	1,56	5,69	5,72	0,64	1,31	10,32
Crevenay.....	658	75,87	7,93	7,85	2,11	6,24	11,29	0,46	1,25	7,76

Tableau VII - Composition élémentaire des Kérogènes (KC)
(Huc, 1977)

b) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge apporte un complément d'information à l'analyse élémentaire des kérogènes, en précisant les rapports entre la classification qui a été présentée plus haut et la nature des groupements fonctionnels trouvés dans les kérogènes.

Seuls les échantillons présentant un taux d'impuretés minérales inférieur à 30 % ont été retenus pour l'analyse infrarouge. La figure 23 montre la position intermédiaire occupée par le Toarcien (type II) entre les kérogènes de type I et ceux de type III. La figure 24 présente les spectres infrarouge des kérogènes de deux échantillons provenant respectivement de la province Nord et Sud.

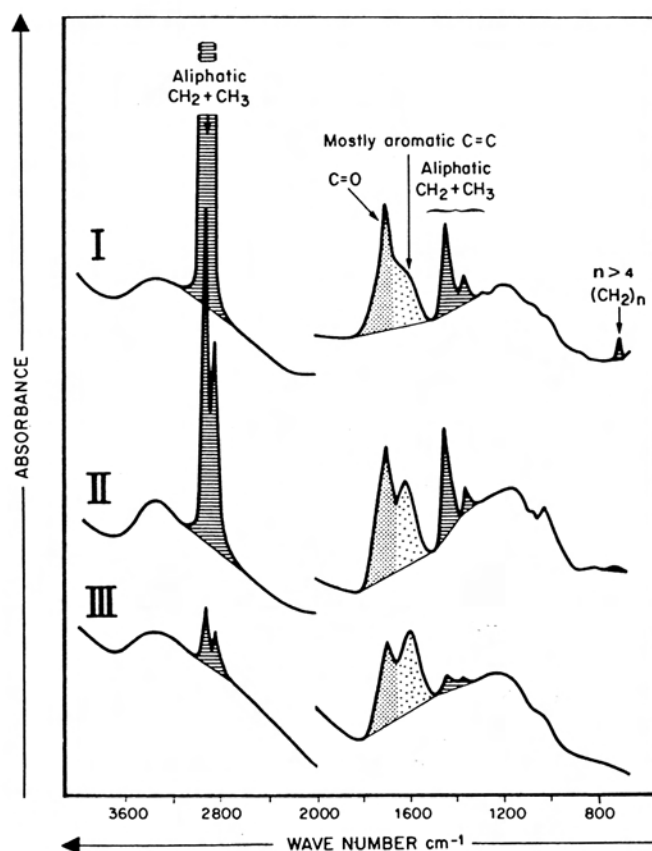


Figure 23 - Spectres infrarouge des kérogènes des types I, II, III
(D'après Tissot et al., 1978)

tuelles seront imputables à des différences de nature de la matière organique.

Le report dans un diagramme H/C, O/C, des points représentatifs des kérogènes étudiés ici, montre une dispersion relativement faible dans une zone qui se situe globalement à l'origine du chemin II. Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que cette lignée a, en partie, été définie à l'aide d'échantillons du Toarcien (Tableau VII, Figure 22). Cependant, à la lumière de la distinction des provinces géochimiques Nord et Sud, il est possible de regrouper les points correspondants en deux sous-ensembles disjoints (Figure 24). En conséquence, il semble justifié de faire à nouveau une distinction entre la province Sud : Bourguignon (G10) - Colombotte (G11) - Moutiers St Jean (G14) - Crevenay, utilisée "pro parte" pour définir la lignée II, et la province Nord : Beuvange (G1) - Semecourt (G2) - Villers s/Preny (G3), Jouy-aux-Arches, dont les échantillons se groupent en tête d'une lignée inférieure II', distincte, bien que proche de la lignée II (Figure 22). Fécocourt, Grimonviller (G6) et Chatenois (G7), qui, géographiquement sont situés dans la zone de partage, ont un comportement intermédiaire (au niveau de la fraction soluble, Grimonviller (G6) représentait un terme de transition entre les provinces Nord et Sud, alors que Chatenois (G7) présentait des caractères le rattachant à la province Nord).

ÉCHANTILLONS	N° IFP	POUR-CENT PONDÉRAUX CORRIGÉS DES CENDRES					MINÉRAUX		RAPPORTS ATOMIQUES	
		C	H	O	N	S _{org.}	PYRITE	AUTRES	H/C	O/C
G1-19-3.....	20 320	71,61	7,06	12,66	2,13	6,54	20,14	1,42	1,18	13,26
G2-3-1.....	20 323	72,56	7,01	13,17	2,01	5,25	31,05	3,00	1,16	13,61
G2-7-5.....	20 325	72,52	7,02	12,63	1,60	6,22	23,83	0,14	1,16	13,07
G2-11-5.....	20 327	70,81	7,27	14,35	1,52	6,04	25,54	1,27	1,23	15,20
G3-3-2.....	20 329	74,05	7,22	13,34	1,76	3,63	27,32	0,49	1,17	13,51
G6-1-6.....	20 330	72,26	7,13	9,88	1,32	9,41	14,66	7,23	1,18	10,26
G6-5-6.....	20 334	74,90	7,98	9,98	1,34	5,80	21,75	1,80	1,28	9,99
G7-6-5.....	20 337	78,09	7,62	11,91	2,38	5,77	18,49	2,17	1,17	11,44
G10-8-1.....	20 338	75,14	7,33	9,69	2,34	5,50	23,51	2,83	1,17	9,68
G11-9-1.....	20 340	77,53	7,67	11,19	2,02	1,59	59,31	2,04	1,19	10,83
G11-12-7.....	20 342	77,46	8,09	7,49	1,99	4,96	14,25	2,10	1,25	7,26
G11-15-8.....	20 344	75,57	7,72	11,22	2,08	3,41	46,69	0,18	1,23	11,13
G14-4-5.....	20 347	74,34	7,31	10,18	2,03	6,13	26,06	2,93	1,18	10,27
Jouy-aux-Arches...	10 696	71,83	7,56	12,53	2,23	5,85	13,24	1,15	1,26	13,09
Fécocourt.....	10 968	74,37	8,15	10,23	1,56	5,69	5,72	0,64	1,31	10,32
Crevenay.....	658	75,87	7,93	7,85	2,11	6,24	11,29	0,46	1,25	7,76

Tableau VII - Composition élémentaire des Kérogènes (KC)
(Huc, 1977)

b) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge apporte un complément d'information à l'analyse élémentaire des kérogènes, en précisant les rapports entre la classification qui a été présentée plus haut et la nature des groupements fonctionnels trouvés dans les kérogènes.

Seuls les échantillons présentant un taux d'impuretés minérales inférieur à 30 % ont été retenus pour l'analyse infrarouge. La figure 23 montre la position intermédiaire occupée par le Toarcien (type II) entre les kérogènes de type I et ceux de type III. La figure 24 présente les spectres infrarouge des kérogènes de deux échantillons provenant respectivement de la province Nord et Sud.

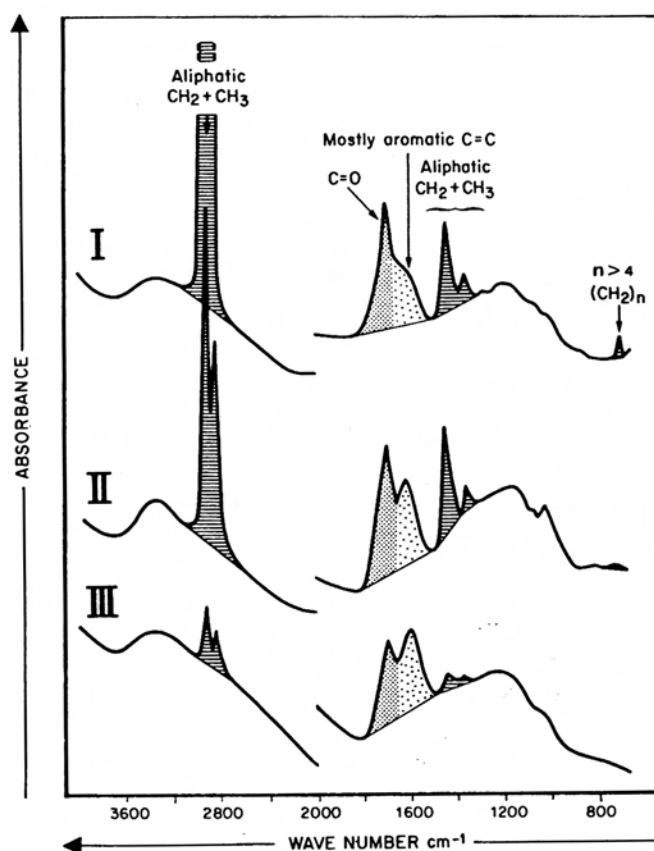


Figure 23 - Spectres infrarouge des kérogènes des types I, II, III
(D'après Tissot et al., 1978)

L'allure des spectres est identique dans les deux cas, présentant des bandes importantes vers 2900 cm^{-1} (vibrations de valence des liaisons CH des groupements CH_2 et CH_3) ; 1720 cm^{-1} (vibrations des carbonyles des acides carboxyliques, esters et cétones) ; 1630 cm^{-1} (vibrations du squelette aromatique, des carbonyles des quinones et des $\text{C}=\text{C}$ oléfiniques) ; 1455 cm^{-1} (déformation des liaisons CH des groupes CH_2 et CH_3) ; 1375 cm^{-1} (déformation des liaisons CH des groupements CH_3).

L'examen quantitatif détaillé des spectres infrarouge de 11 échantillons confirme le groupement des kérogènes du Toarcien en sous-familles géographiques (Tableau VIII, Figure 25). Les groupes CH saturés (2900 cm^{-1}) ont en particulier tendance à être plus abondants dans la province Sud.

ÉCHANTILLONS	N° IFP	K2900	K1700	K1600	K1455	K1375	K2900/ K1600	K1455/ K1600	K1375/ K1455
G1-I9-3.....	20 320	64	18	17	9,1	3,0	3,8	0,53	0,33
G2-7-5.....	20 325	55	25	25	8,0	3,4	2,2	0,32	0,42
G2-II-5.....	20 327	55	18	16	7,9	2,4	3,4	0,49	0,31
G3-3-2.....	20 329	56	23	19	8,1	4,3	2,9	0,42	0,53
G6-I-6.....	20 330	63	21	16	8,6	2,8	3,9	0,53	0,32
G6-5-6.....	20 334	65	20	17	10,4	3,5	3,8	0,61	0,33
G7-6-5.....	20 337	62	21	20	8,8	3,5	3,1	0,44	0,39
G110-8-I.....	20 338	65	14	18	8,6	2,6	3,6	0,47	0,29
G11-I2-7.....	20 342	73	14	14	10,0	2,5	5,2	0,71	0,25
G11-I5-8.....	20 347	63	14	17	9,1	2,6	3,7	0,53	0,28
Crevenay (1).....	658	74	14	17	9,3	2,5	4,3	0,54	0,26

(1) Valeurs établies par ROBIN-UCL (communication personnelle).

Tableau VIII - Analyse quantitative des spectres infrarouge des kérogènes (KC) (valeurs exprimées en cm^2/mg , le coefficient d'absorbance de chaque bande étant arbitrairement pris comme unité) (Huc, 1977)

Par contre, en dépit de l'importance générale de ces groupements CH, la bande 720 cm^{-1} (déformation de type "rocking" des chaînes aliphatiques non ramifiées présentant au moins 4 groupes CH_2) n'apparaît pour aucun échantillon. Ce fait suggère l'abondance dans ces kérogènes de cycles saturés, lesquels ne contribuent pas à la bande 720 cm^{-1} , mais absorbent dans le domaine des vibrations de valence au même titre que les groupements CH_2 des chaînes aliphatiques (Robin, 1975). Cette interprétation est en accord avec

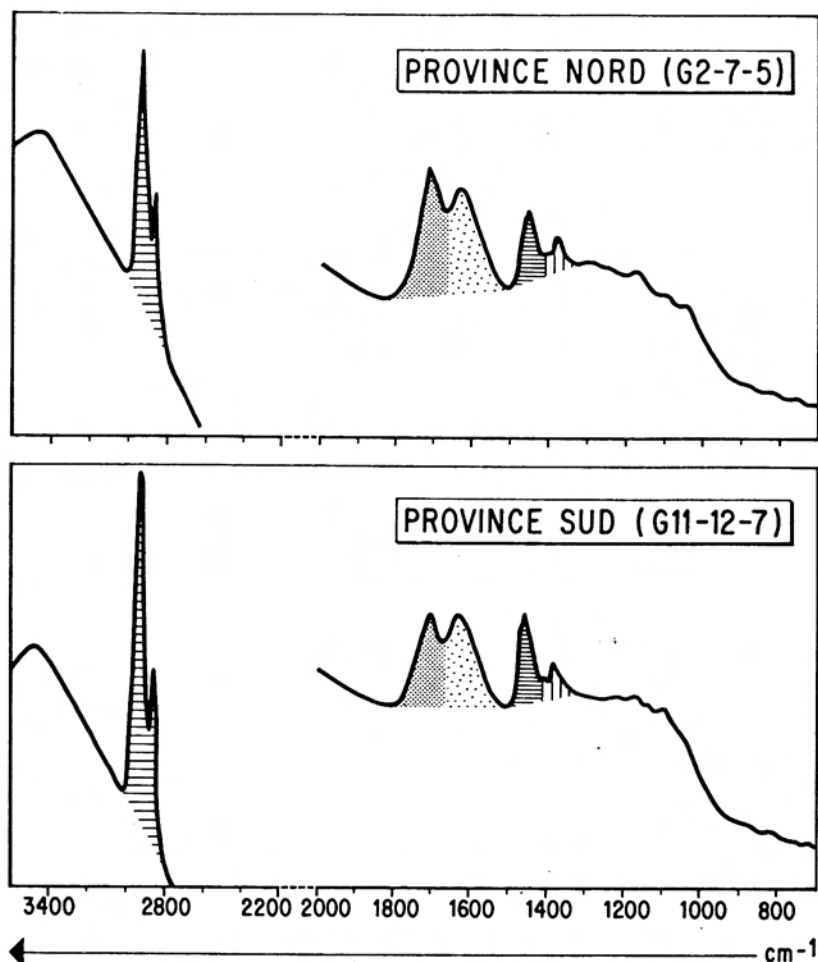


Figure 24 - Spectres infrarouge de kérogènes (KC) des provinces Nord (Semecourt) et Sud (Colombotte), (Huc, 1977)

les résultats qui montrent l'existence d'une grande quantité de cycles saturés dans les extraits de roche obtenus à partir des mêmes échantillons (Huc 1976 b), et comme nous le verrons (chapitre IV), la présence de molécules polycycliques dans les produits de dégradation thermique des kérogènes.

Le rapport $K\ 2900/K\ 1600$, donnant une idée approchée de l'importance relative des structures CH aliphatiques et des structures aromatiques, est d'une manière générale plus élevé dans la province Sud. Le rapport $K\ 1455/K\ 1600$ rend compte du même phénomène ; les légères différences de comportement qui peuvent être relevées (Figure 25) seraient attribuables au rôle de l'environnement fonctionnel, dont l'action serait plus sensible au niveau des bandes 2900 cm^{-1} (vibrations de valence) qu'au niveau des bandes 1455 cm^{-1} (vibrations de déformation), (Robin, 1975). L'importance relative des groupements CH_2 et CH_3 peut être évaluée à l'aide du rapport des coefficients

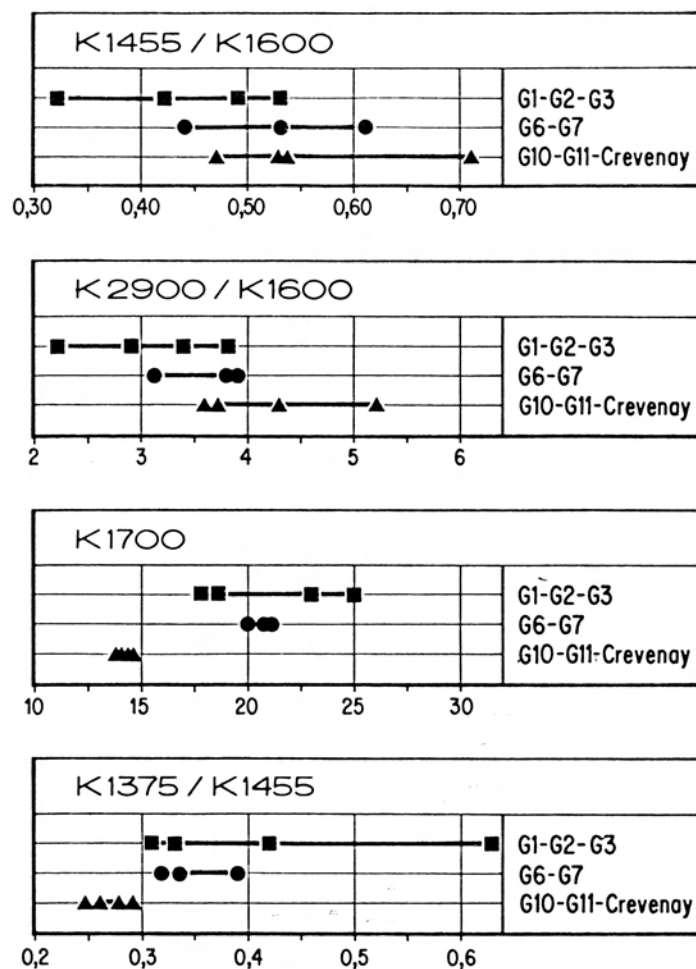


Figure 25 - Comparaison des propriétés spectroscopiques infrarouge des kérogènes (KC), (Huc, 1977)

d'adsorption : $K\ 1375/K\ 1455$ qui reflète le rapport des concentrations $CH_3/(CH_2 + CH_3)$. Ici encore, avec des valeurs plus élevées de ce rapport, la province Sud se démarque de la province Nord. Cette observation pourrait être expliquée par une ramification plus importante des chaînes latérales, ou encore par une teneur relativement plus élevée en chaînes courtes dans les kérogènes de la province Nord. Il faut cependant accueillir ce résultat avec prudence en raison des difficultés de planimétrie des bandes 1375 et $1455\ cm^{-1}$.

Enfin, une différence notable se manifeste entre les deux familles au niveau de la bande $1700\ cm^{-1}$ qui est toujours plus accusée dans les échantillons de la province septentrionale ; observation en parfait accord avec les valeurs plus élevées du rapport atomique O/C des kérogènes de la province Nord, qui laissaient déjà prévoir leur plus grande richesse en groupements fonctionnels oxygénés.

Les trois échantillons provenant de Grimonviller (G6) et de Chatenois (G7) tendent à présenter pour l'ensemble des données spectroscopiques des caractères intermédiaires entre les deux populations.

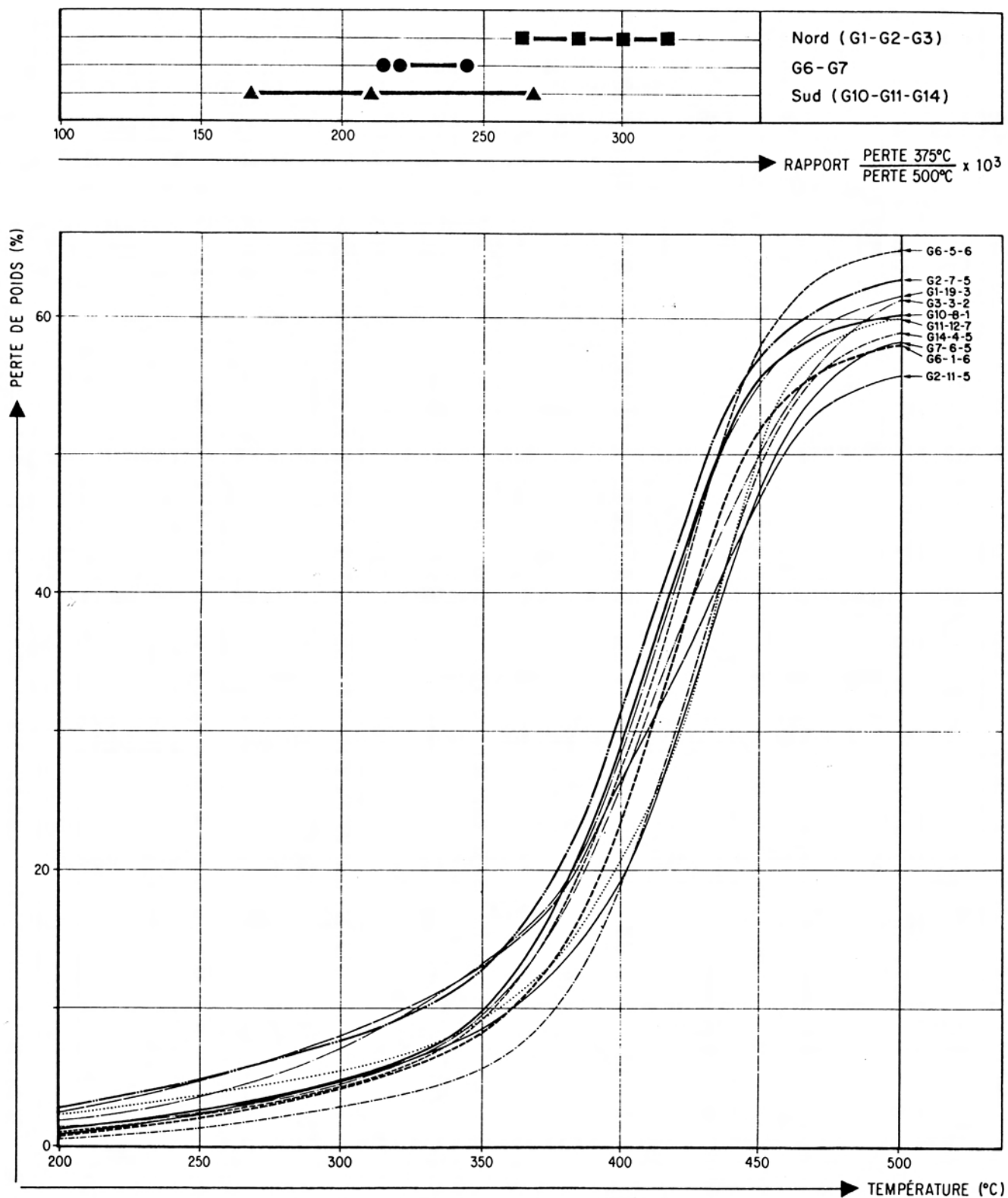


Figure 26 - Analyse thermogravimétrique des kérogènes (KC)
(Huc, 1977)

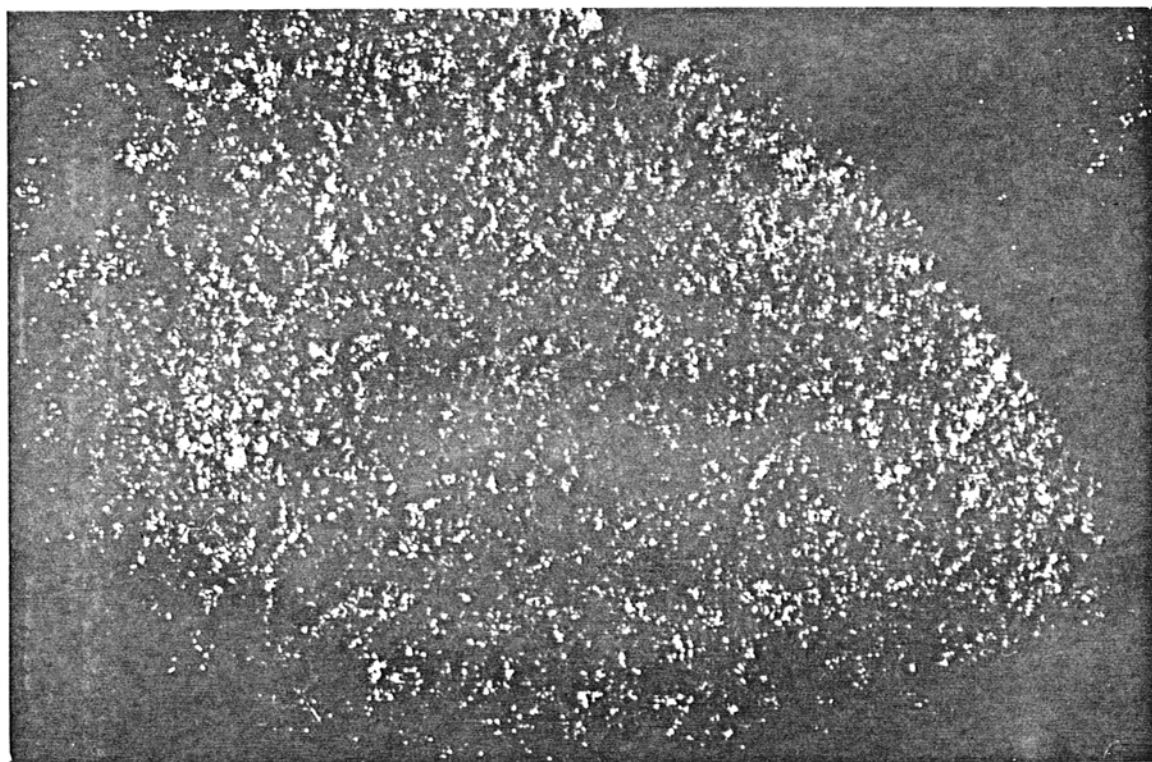
c) Thermogravimétrie

Des études en thermogravimétrie, sous atmosphère d'azote, effectuées à 4°C/minute sur un grand nombre de kérogènes ont montré que le pourcentage de perte de poids à 500°C et l'allure générale du thermogramme dépendaient de la nature du kérogène (Espitalié et al, 1973 ; Durand et al, 1976 b). Les travaux de Souron et al (1974;1977) ont établi que les courbes ATG résultaient de la superposition des courbes de perte des composés oxygénés (200-400°C) et des composés hydrocarbonés (300-500°C). Il n'est donc pas étonnant que la teneur relative des kérogènes en ces composés (liée à la nature de la matière organique et à son degré d'évolution) conditionne l'aspect général des thermogrammes. Par ailleurs, il s'est avéré que dans certains cas, cette technique de décomposition thermique simulait avec une bonne approximation l'évolution naturelle suivie par les kérogènes et en particulier par les séries de kérogènes des types I et II (Durand et al, 1976 b).

La comparaison des thermogrammes des différents kérogènes étudiés ici, montre une certaine similitude confirmant l'homogénéité, en première approximation, de la matière organique dans l'ensemble des échantillons (Figure 26). Cependant, si l'on s'attache à l'allure générale des courbes, des différences du deuxième ordre se manifestent ; on peut globalement les quantifier par l'intermédiaire du rapport: perte de poids à 375°C/perde de poids à 500°C. On obtient une distribution des résultats compatible avec la notion de provinces Nord et Sud : les échantillons Nord présentent des valeurs élevées de ce rapport comparé aux échantillons Sud (Figure 27). La participation plus marquée des groupements oxygénés dans les kérogènes provenant de la province septentrionale, suggérée par l'analyse élémentaire et par la spectroscopie infrarouge permet d'expliquer cette différence de comportement.

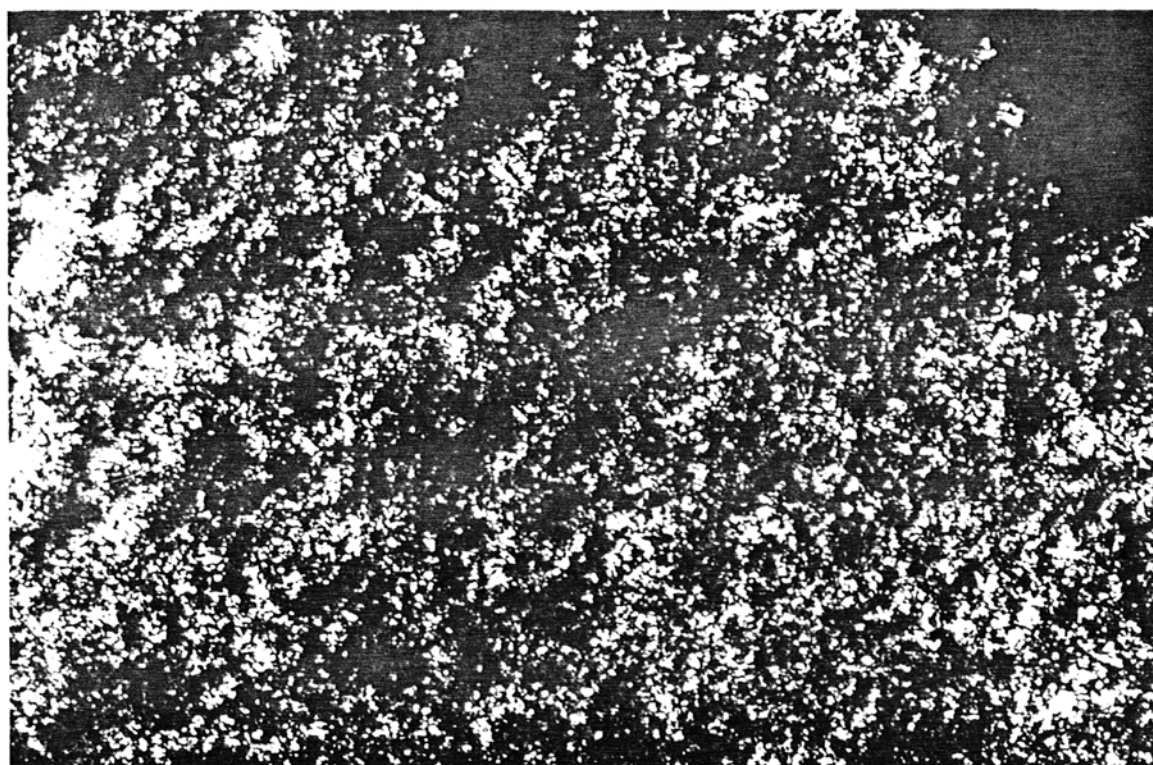
d) Microscopie électronique fond noir

Au cours de l'évolution thermique naturelle ou simulée d'un kérogène, il est possible d'observer par microdiffraction électronique un réarrangement des unités diffractantes, définies dans l'Annexe (p.125), qui tendent à s'orienter les unes par rapport aux autres suivant des plans parallèles (Oberlin et al, 1974). Cette apparition locale des feuillets carbonés à orientation préférentielle appelés nuages de domaines élémentaires



— 1cm = 200 Å

PROVINCE NORD (G2_7.5)



— 1cm = 200 Å

PROVINCE SUD (G11_12.7)

Figure 27 - Images en microscopie électronique fond noir de kérogènes (KC)
pyrolysés à 1000°C (clichés effectués par Boulmier J.L. - Orléans)
(Huc, 1977)

(Boulmier, 1976) permet, par observation au microscope électronique d'échantillons évolués (naturellement, ou artificiellement par pyrolyse à des températures $> 600^{\circ}\text{C}$), de reconnaître les différents types de kérogène, en fonction du diamètre moyen des nuages formés.

Boulmier (1976) a ainsi étudié des kérogènes de type I, II et III. Il a montré que les kérogènes évolués (naturellement ou artificiellement) de type III présentent des nuages de dimensions moyennes inférieures à $90 \text{ \AA}$ alors qu'elles sont d'environ $150 \text{ \AA}$ pour les kérogènes de type II et qu'elles peuvent atteindre $1000 \text{ \AA}$ et plus pour les kérogènes de type I.

Cette technique de microscopie électronique a été appliquée à 2 échantillons, de chacune des deux provinces, après une pyrolyse à 1000°C (Figure 27). L'échantillon provenant de la province Nord présente après pyrolyse une prédominance de nuages petits ($80 \text{ \AA}$) identiques à ceux trouvés jusqu'alors uniquement dans les kérogènes de type III. Par contre, l'échantillon issu de la province Sud est plus hétérogène ; la phase majoritaire est constituée de particules décrites comme caractéristiques du type II ($200 \text{ \AA}$) auxquelles s'ajoutent une phase de particules sans nuages mais également quelques nuages proches de ceux décrits pour des kérogènes de type I ($1000 \text{ \AA}$), (Boulmier, 1976).

3) Les composés humiques

Comme les kérogènes, les acides humiques permettent lorsqu'ils existent, une classification des matières organiques (Huc et al, 1977). Ils présentent l'avantage de permettre une comparaison directe avec les matières organiques des sédiments récents où cette fraction humique est généralement fort importante. Comparaison généralement impossible par l'intermédiaire des kérogènes, car dans le cas de sédiments jeunes, l'isolement de la matière organique par destruction de la matrice minérale fournit un matériel peu représentatif en raison des phénomènes d'hydrolyse.

a) Taux d'extractibilité aux alcalis

Le Tableau IX présente les teneurs en composés humiques (acides fulviques et humiques) de quelques échantillons du Toarcien. Les valeurs

sont faibles, ce qui est normal pour des roches de cet âge dont la matière organique a déjà subi l'action de la diagénèse (réflectance $\approx 0,45$), (Huc et al, 1977) selon l'acception de Tissot et Welte (1978), qui situent le stade diagénétique entre les valeurs 0 et 0,5 de réflectance de la vitrinite.

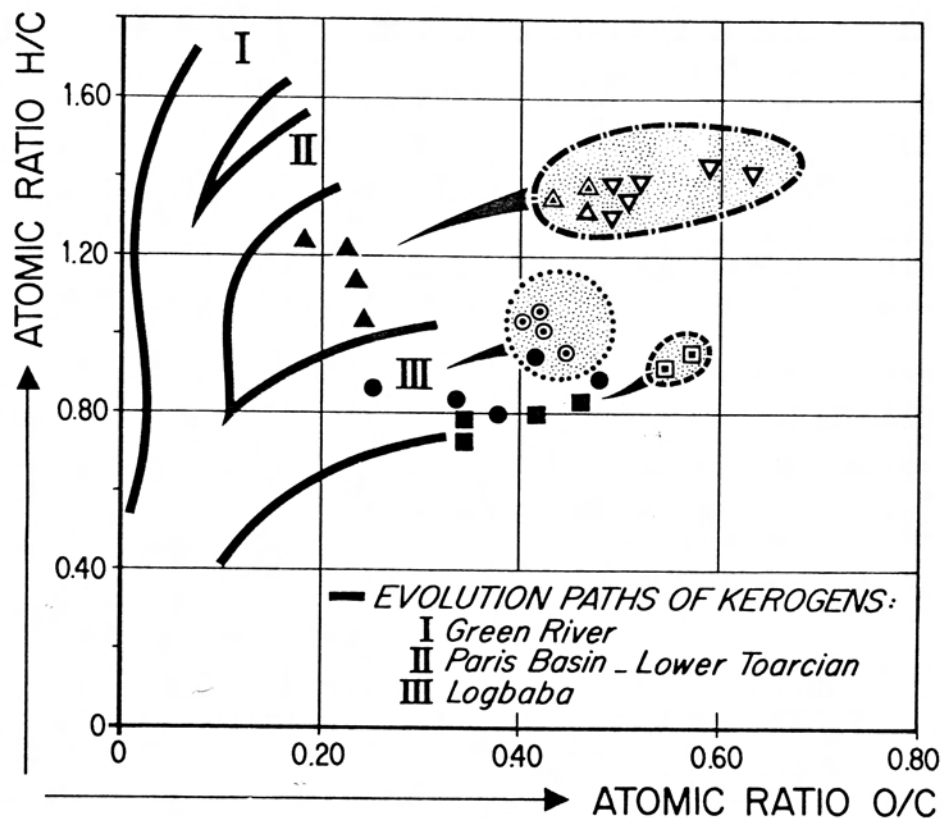
	C org % sed	AF + AH % org	AF/AH
Jouy aux Arches	10.3	0.9	nd
Semecourt (G2-7-5)	7.8	2.2	0.70
Fécocourt	11.0	0.5	nd
Echennay	11.5	0.5	nd
Sombornon	8.6	0.6	nd
Crevenay	7.5	0.4	nd
Colombotte (G11-12-7)	6.6	0.4	nd

Tableau IX - Teneurs en composés humiques des schistes du Toarcien

b) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire, et plus particulièrement la composition atomique sous la forme H/C et O/C, permet de replacer les acides humiques du Toarcien dans un ensemble cohérent, qui, par analogie, les rattache aux acides humiques isolés de sédiments récents déposés dans des environnements marins, dont la source du matériel organique est considérée comme autochtone (Diatomées : Baie de l'Aiguillon, Baie de Bourgneuf ; planctonique, pour 2/3 des apports : Mer Noire ; Huc, 1973 ; Goulean, 1975 ; Pelet et al, 1977 ; Shimkus et al, 1974 - Figure 28). Ces acides humiques peuvent être distingués de ceux présents dans des sédiments dont la matière organique dérive d'associations végétales, continentales, soit récents, Golfe de Guinée (Huc, 1973), Tourbes, soit anciens : Crétacé supérieur du Bassin de Douala (Durand et al, 1976 a), Charbons (Figure 28).

Les valeurs plus faibles du rapport O/C dans le cas des sédiments anciens peuvent être interprétées comme étant le résultat des processus diagénétiques qui sont connus pour provoquer la diminution des groupements oxygénés associés à la matière organique (Huc, à paraître).



	RECENT SEDIMENT	ANCIENT SEDIMENT
MARINE ENVIRONMENT	 Baie de l'Aiguillon Baie de Bourgneuf Black Sea	 { Lower Toarcian Paris Basin
MARINE ENVIRONMENT DETRITAL ORGANIC MATTER IN PUT	 Guinea Gulf	 { Logbaba Douala Basin
CONTINENTAL ENVIRONMENT	 Peats	 Coals

Figure 28 - Distribution des acides humiques d'origines diverses dans un diagramme H/C, O/C (Rapports atomiques), (D'après Huc et al., 1977)

c) Spectroscopie infrarouge

Les mêmes remarques peuvent être faites à l'occasion de l'étude par spectroscopie infrarouge des acides humiques. Les acides humiques du Toarcien présentent des similitudes avec les acides humiques d'environnements marins caractérisés par des apports organiques autochtones, notamment en ce qui concerne l'importance des bandes C-H saturés (2900 cm^{-1}). Ce caractère les sépare par contre nettement des acides humiques isolés de milieu de sédimentation dont les sources de matières organiques sont continentales : Golfe de Guinée, Bassin de Douala, Tourbes, Lignite (Figure 29).

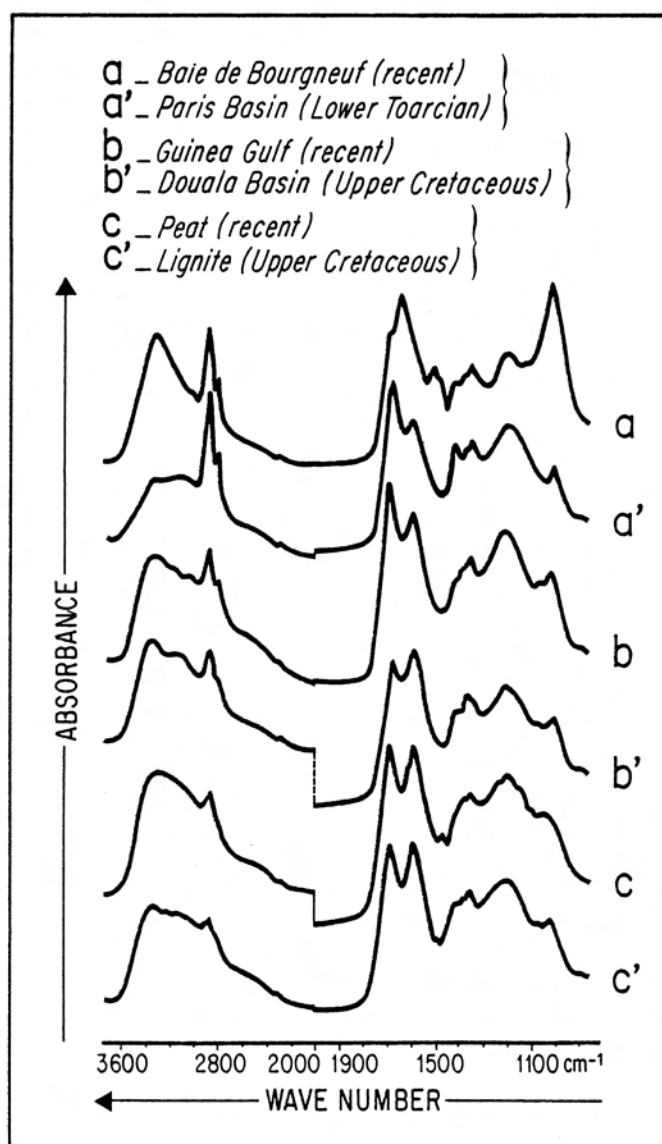


Figure 29 - Spectres infrarouge d'acides humiques de sédiments récents et anciens
(D'après Huc et al., 1977)

C - DISCUSSION : MATIERE ORGANIQUE ET PALEOENVIRONNEMENT

Sans revenir sur les études qui sont à l'origine de la reconnaissance de l'identité originale de la matière organique du Toarcien du Bassin de Paris (Tissot et al, 1971 ; Alpern et al, 1972 ; Durand et al, 1972 ; Vandembroucke et al, 1976), on peut dire que cette étude confirme et complète l'idée que l'on se fait de sa place dans l'ensemble des matières organiques fossiles.

Les kérogènes se caractérisent par une grande richesse en hydrogène ($H/C = 1,15-1,30$) et par l'importance des groupements CH saturés, probablement présents en grande partie sous forme de cycles. Les propriétés de ces kérogènes, pris comme exemple de référence du type II, les placent entre les matières organiques possédant un excellent potentiel pétrolier : Eocène du Bassin de Uinta, Tasmanites, Bogheads, Torbanites (Type I) et les matières organiques de qualité médiocre, dérivant principalement des plantes supérieures terrestres, et déposées dans des deltas ou des bassins au niveau des marges continentales : Crétacé supérieur du Bassin de Douala, Tertiaire du delta de la Mahakam, charbons (Type III).

Les matières organiques de type II se rencontrent dans beaucoup de bonnes roches mères (Moyen-Orient, Sahara, Europe de l'Ouest) et sont considérées comme dérivant principalement de la biomasse marine.

Dans le cas du Toarcien du Bassin de Paris, cette hypothèse est confortée par les études optiques qui révèlent, outre une phase amorphe prépondérante, une grande abondance du matériel organique figuré d'origine planctonique (notamment des débris d'algues) avec il est vrai, mais d'une manière subordonnée des éléments d'origine terrestre : pollens, spores, débris ligneux (Alpern et al, 1972 ; Durand et al, 1972 ; Alpern et al, 1976 ; Dentant, 1977)(Figure 30).

D'autre part, les acides humiques (bien que peu abondants) ont des propriétés corrélables à celles des acides humiques extraits de certains sédiments marins actuels, pour lesquels on a pu identifier sans ambiguïté les précurseurs comme étant des organismes marins (phyto et zooplancton).

Cependant en dépit de cette homogénéité globale, il est possible de mettre en évidence des variations latérales de la matière organique.

Il apparaît que les caractéristiques des extraits répondent à une logique géographique qui distribue les sites : Beuvange (G1), Semecourt (G2), Villers s/Preny (G3), Chatenois (G7) et Jouy-aux-Arches dans une province Nord correspondant sensiblement à la Lorraine, et les sites : Bourguignon (G10), Colombotte (G11), Moutiers St Jean (G14), Sombernon, Echennay et Crevenay dans une province Sud recouvrant la Haute-Marne, l'Avalonnais et la Haute-Saône. Ces deux régions sont séparées par une zone intermédiaire correspondant aux échantillons de Grimonviller (G6) et de Fécocourt (Figure 33). Il importe maintenant de savoir quelle valeur et quelle signification, sur le plan paléoécologique, il faut attacher aux données ainsi rassemblées.

1) Distribution des n-alcanes (Figure 7)

Les hydrocarbures saturés linéaires de l'ensemble de nos échantillons présentent des distributions centrées sur deux modes : l'un en $C_{15}-C_{17}$, l'autre en $C_{25}-C_{30}$, dont l'importance relative différencie nettement les provinces Nord et Sud. Une explication catagénétique de ce phénomène ne peut être retenue ici. En effet, outre les valeurs faibles des profondeurs maximales d'enfouissement (< 500 m) fournies par des études géologiques (Deroo, 1967), on retrouve dans un même sondage : Grimonviller (G6), les deux types de distribution pour des échantillons dont les différences d'enfouissement sont de l'ordre de la dizaine de mètres (Figure 7). De plus, les n-alcanes sont des molécules assez stables et peu sensibles aux phénomènes diagénétiques. Leur distribution n'est affectée notablement qu'au cours de la catagénèse (Réflectance de la vitrinite $> 0,5$), c'est-à-dire à un stade d'évolution non atteint par nos échantillons, où la production de nouveaux n-alcanes à partir du kérogène, va avoir pour conséquence une dilution de ceux initialement présents.

Le premier mode, en $C_{15}-C_{17}$, avec prépondérance du nC_{17} , correspond à la gamme des n-alcanes et n-alcènes prédominant dans le phytoplancton et les algues benthiques (Blumer et al, 1971). En particulier dans les organismes procaryotiques (algues bleu-vert) et dans les algues rouges, le nC_{17} est en général le plus important, suivi du nC_{15} (Blumer et al, 1971).

L'origine du second mode, en $C_{25}-C_{30}$, caractérisé par l'importance relative des termes lourds impairs paraffiniques avec prédominance du nC_{29} ,

mode très marqué dans les échantillons de la province Nord, est généralement recherchée dans les n-alcanes de rang impair, les acides et les alcools constituant les cires de la couche épicuticulaire des végétaux supérieurs terrestres. Pour cette raison, de telles distributions sont communes dans les séries détritiques où les apports de matières organiques continentales sont importants (Bray et al, 1961 ; Meinschein, 1961 ; Tissot et al, 1977).

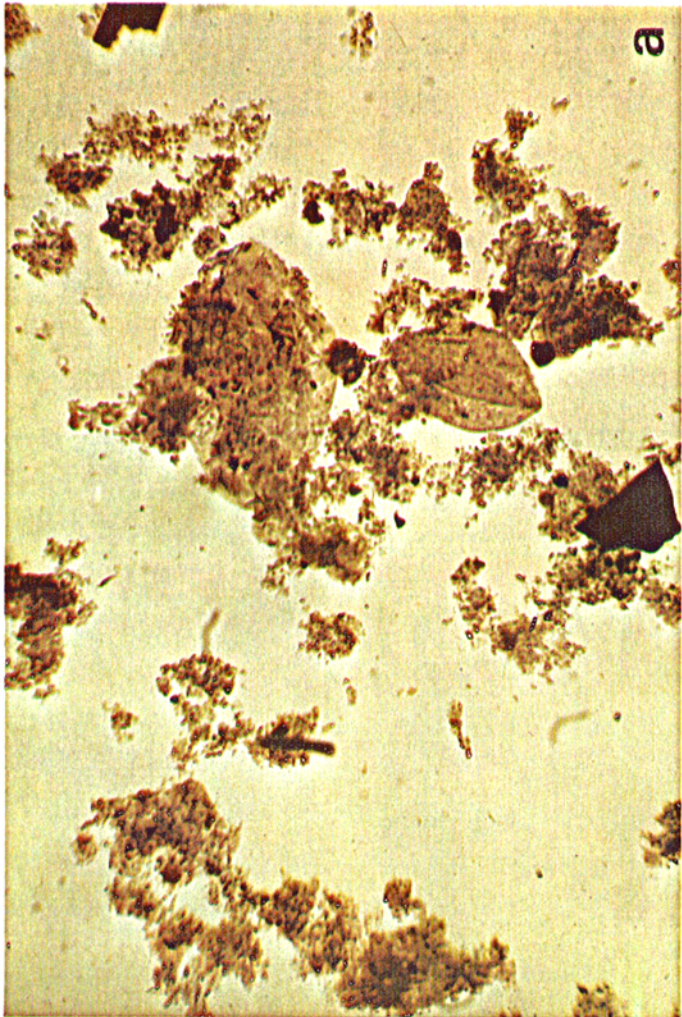
La province Sud, quant à elle, se distingue par sa pauvreté en n-alcanes lourds impairs, ce qui semble exclure une contribution des couches épicuticulaires des végétaux supérieurs continentaux.

Pour expliquer ces distinctions Nord-Sud, on peut donc invoquer des différences au niveau des apports organiques : influence du domaine continental dans la province septentrionale, existence d'un milieu exempt d'apport terrestre dans une province méridionale où la matière organique semble provenir uniquement d'un biotope marin (phyto et zooplancton).

Il faut évidemment pondérer avec prudence l'importance de l'apport terrigène dans la province Nord : en raison même de l'abondance et de la résistance des n-alcanes lourds issus du domaine continental, ces molécules ont tendance à imposer facilement leur style à l'ensemble d'une distribution (Tissot et al, 1977).

Figure 30 - Photographies en lumière transmise de préparations palynologiques du Toarcien (clichés : Dentant E., IFP)

- a) - Province Nord, Villers s/Preny (G3-3-2) : Palynofaciès (Grossissement X 130)
- b) - Province Nord, Villers s/Preny (G3-3-2) : élément figuré, débris ligneux (Grossissement X 510)
- c) - Province Nord, Semecourt (G2-7-5) : élément figuré, Tasmanacée (Grossissement X 800) (IAT $\approx$ 1,5)
- d) - Province Sud, Bourguignon (G10-8-1) : élément figuré, Tasmanacée (Grossissement X 800) (IAT $\approx$ 2,0)



De plus si ces alcanes peuvent être considérés comme de bons fossiles géochimiques, il n'en demeure pas moins vrai qu'ils ne représentent que 0.2 % à 0.5 % en poids de la matière organique de nos échantillons.

Cependant l'existence d'une source de matière organique terrigène dans le Nord cadre bien avec l'ensemble des données géologiques.

Apostolescu (1967) faisait remarquer que, en allant du Nord vers le Sud, la quantité et la taille des grains de quartz dans les schistes ont tendance à diminuer. Ce résultat a récemment été confirmé sur un échantillonnage réellement exhaustif (Morfaux, 1975), pour lequel on observe une décroissance sensible des minéraux détritiques en allant du Luxembourg vers le Morvan. En outre, la présence de spores et de pollens dans le Nord milite en faveur de la proximité d'une ligne de rivage proche (Apostolescu, 1967 ; Dentant, 1977). L'étude pétrographique de la matière organique, riche en éléments remaniés dans le Lias du Luxembourg (Haguemann, 1974), apporte une preuve supplémentaire de l'existence d'une province d'alimentation située au niveau du massif Ardennais, confirmée par les observations de palynofaciès de Dentant (1977) sur certains de nos échantillons, qui font état de la présence en quantité plus importante de débris ligneux dans la province Nord. Toutes ces données, ajoutées aux travaux de Mouterde (1952) selon lesquels le Morvan était, durant le Lias, sinon complètement, du moins largement immergé, ne laissent que les Ardennes comme source de matériel détritique.

Enfin, l'étude des courbes isopaques (Leguillette, 1964 ; Apostolescu, 1967, rapport final GERB I, 1975 ; Thomas, 1977) permet d'expliquer l'individualisation assez nette de nos provinces géochimiques, car elles font correspondre ces dernières à deux zones de subsidence différentes séparées par un seuil au niveau de Fécocourt et de Grimonviller (G6).

Tout se passe donc comme si le premier bassin (Nord) avait drainé la quasi-totalité du matériel d'origine continentale, protégeant la "pureté" du dépôt marin dans le bassin méridional.

L'analyse verticale de la distribution des n-alcanes dans les puits où l'échantillonnage concerne la totalité de l'épaisseur des schistes carton (Semecourt (G2), Grimonviller (G6), Colombotte (G11)), permet l'étude des variations de l'alimentation en fonction du temps, (Figure 7), (Tableau IV).

A ce point de vue, le sondage de Colombotte (G11), éloigné de la surface d'érosion, se présente comme homogène. Par contre dans les deux forages les plus septentrionaux : Semecourt (G2) et Grimonviller (G6), il apparaît que le style imposé par la matière organique détritique (n-alcanes lourds impairs) est plus marqué au sommet des couches. Il ne s'agit que de nuances dans le cas du puits de Semecourt (G2), mais ce phénomène affecte radicalement les distributions des n-alcanes dans le sondage de Grimonviller (G6) qui passe du type "marin", dans le bas de la carotte, au type "marin détritique" dans le haut. Il semble donc, que durant la période de dépôt des schistes carton, les facteurs contrôlant l'érosion du Massif Ardennais se soient intensifiés, libérant une charge détritique de plus en plus importante et s'étendant de plus en plus loin. Ce qui confirme à nouveau l'étude minéralogique qui montre une augmentation des teneurs en quartz vers le haut des couches bitumineuses (Morfaux, 1975). D'autre part, ce phénomène s'inscrit bien dans un cadre sédimentologique plus large où le Toarcien marque le début du dernier cycle d'érosion liasique qui prendra fin à l'Aalénien. L'étude palynologique fait correspondre cette entrée dans une phase rhéxistatique à un appauvrissement notable de la couverture végétale du continent qui tend vers une végétation comparable au type savane (Apostolescu, 1967).

2) Alcanes isoprénoides (Tableau V)

L'individualité des deux provinces se manifeste à nouveau à l'occasion de l'étude des alcanes isoprénoides.

L'importance relative des termes en C_{19} (Pristane) et C_{20} (Phytane) souligne la prédominance du phytane dans le Nord et celle du pristane dans le Sud.

Blumer et al (1965 a , 1965 b) ont isolé du pristane et des phytadiènes à partir d'organismes marins (algues benthiques, phytoplancton) mais il est généralement admis que ces composés dérivent de la dégradation de la chaîne latérale (Phytol) de la Chlorophylle (Maxwell et al, 1972, 1973); le pristane peut ainsi être un produit final de la dégradation de la chlorophylle du phytoplancton dans la chaîne alimentaire marine (Blumer et al, 1971). L'observation de nos résultats nous incite à rejeter le critère "origine de la matière organique" pour expliquer le comportement des isoprénoides en C_{19} et C_{20} . En effet, bien que, à première vue, les valeurs du

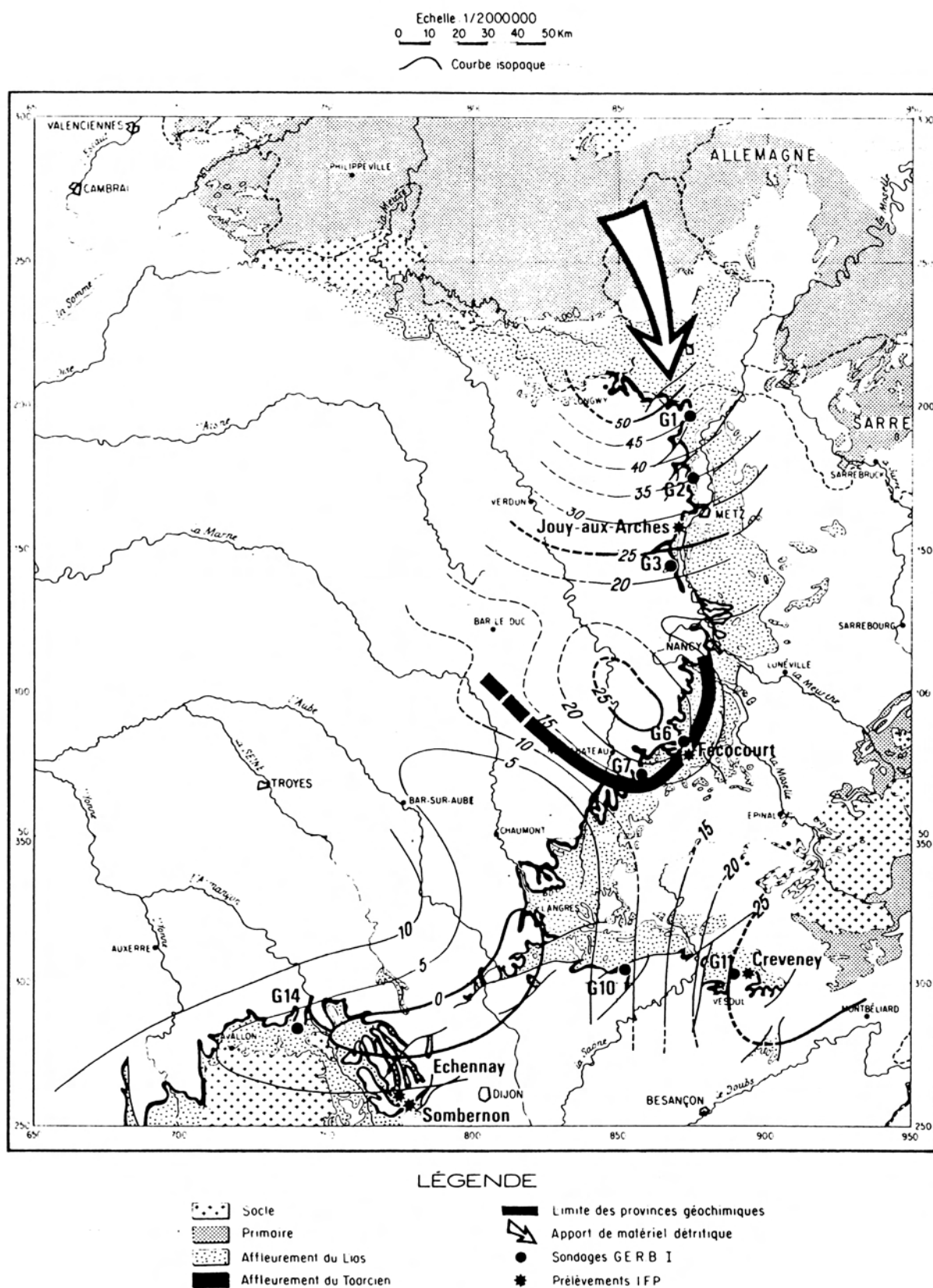


Figure 31 - Limites géographiques des provinces géochimiques Nord et Sud du Toarcien inférieur du Bassin de Paris

rapport pristane/phytane semblent liées à la distribution des n-alcanes (rapport élevé dans le Sud et faible dans le Nord), on constate que cette apparente corrélation cesse pour le sondage de Grimonviller (G6) où, ainsi que nous l'avons déjà vu, les distributions de n-alcanes se modifient profondément dans le temps alors que les rapports pristane/phytane restent sensiblement constants et semblables à ceux de la province Nord. Une explication liée aux conditions de milieu ou de diagénèse thermique semble donc dans ce cas la plus plausible.

Des études mettent d'ailleurs l'accent sur l'importance de l'environnement géologique dans la formation de ces produits : la majorité des composés isoprénoides serait issue du phytol après la sédimentation, au cours de la diagénèse précoce, ou par action thermique (Sever et al, 1969 ; Ikan et al, 1973 ; Simoneit, 1973). Au sujet des conditions de dépôt, des travaux ont mis en évidence l'influence des conditions réductrices dans la transformation du phytol en phytane, en passant par le dihydrophytol et le phytène. Par contre, des conditions oxydantes favoriseraient la dégradation du phytol en acide phyténique, lequel serait un précurseur du pristène puis du pristane (Ikan et al, 1975 a).

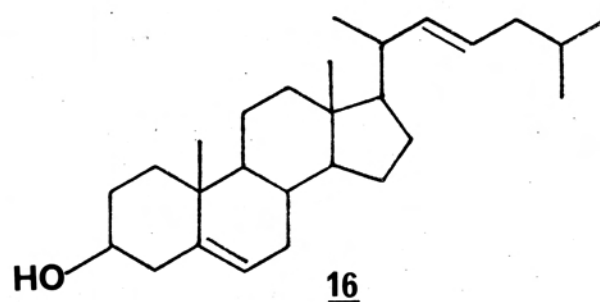
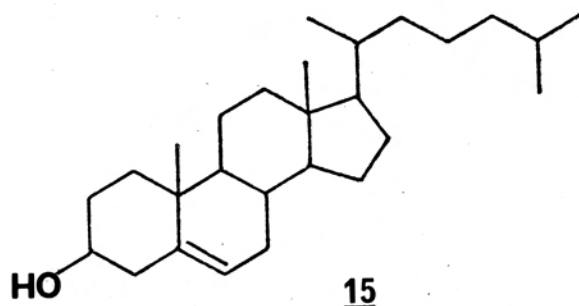
Ces remarques militeraient donc en faveur de l'existence d'un milieu plus réducteur dans la province Nord.

Cependant il faut accueillir ce résultat avec prudence car nous n'avons aucun autre élément permettant de l'étayer. On aurait par exemple pu s'attendre à ce que le milieu réducteur de la province Nord se traduise par l'établissement d'une distribution paire des n-alcanes lourds issus de processus de réduction des acides et des alcools constituant les cires végétales (Welte et al, 1968); ce qui n'est pas le cas ici.

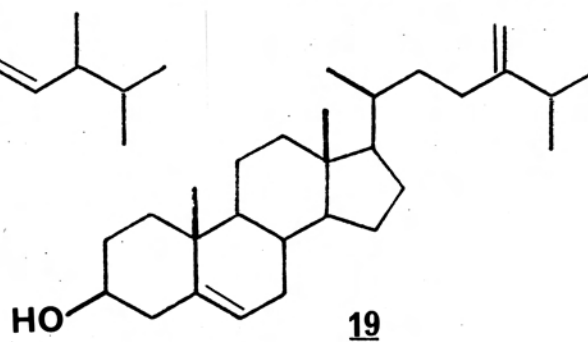
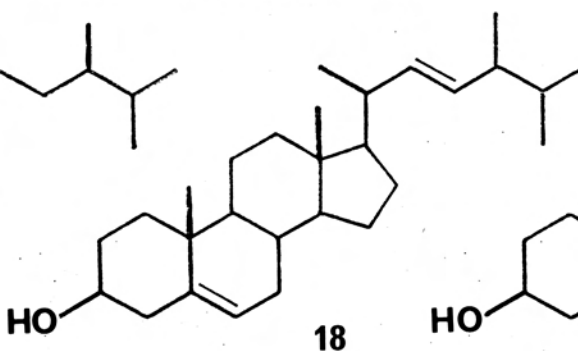
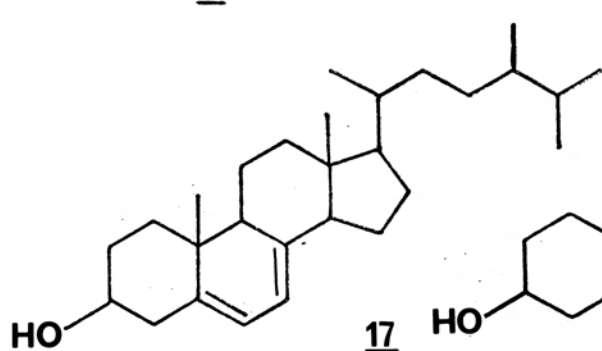
Enfin, des expériences de chauffage de sédiments récents à basse température (100°C-150°C) ont montré que des différences, même faibles, dans les températures ou les durées de chauffe, modifient sensiblement les proportions des produits de décomposition du phytol, en particulier celles du pristane, du phytane et de leurs précurseurs respectifs (Ikan et al, 1975 a).

3) Les stéroïdes

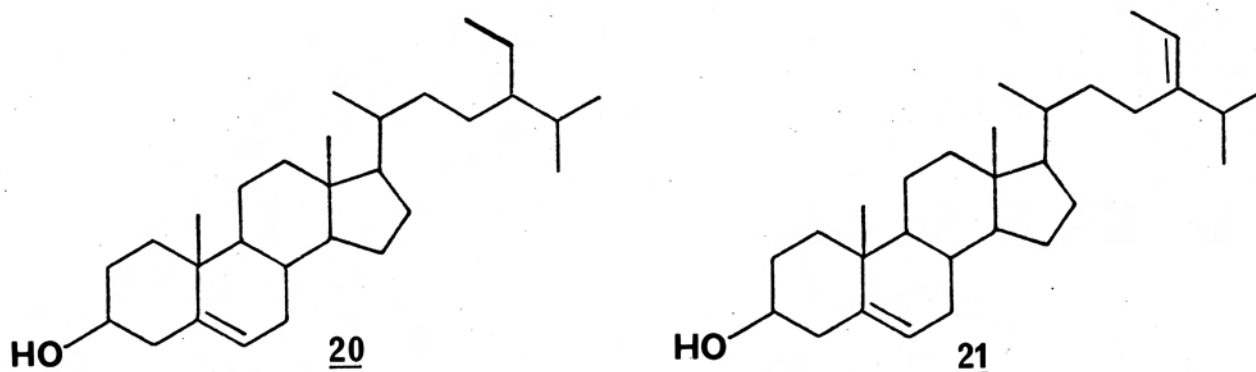
Les molécules tétracycliques (Stéranes, Diastéranes, Diastérènes), nettement dominantes dans les extraits du Toarcien, dériveraient des stéroïdes naturels (Eglinton, 1969). D'une manière plus spécifique, les stéranes en C_{27} pourraient, par exemple, dériver du cholestérol 15, qui est un composant majeur du zoo et phytoplancton (Boutry et al, 1967 ; Boutry et al, 1970) et du 22 - Déhydrocholestérol 16, stérol principal des algues rouges (Kanazawa et al, 1972). Une origine continentale du cholestérol est improbable en raison



de sa destruction rapide dans les sols aérés (Turfitt, 1943). Les précurseurs des stéranes en C_{28} pourraient être l'ergostérol 17, le brassicastérol 18, se trouvant en quantité prépondérante dans les algues bleu-vert (Teshima



et al, 1972) ou le 24 - méthylène cholestérol 19 isolé du phytoplancton (Boutry et al, 1970). Les stéranes en C_{29} pourraient, quant à eux, être affiliés soit au sitostérol 20 composé présent dans le phytoplancton (Boutry et al, 1970), mais qui peut également provenir du domaine continental où il est le seul stérol à avoir été extrait en quantités notables à partir de sols terrestres (Morrison, 1969) ; soit du Fucostérol 21, isolé des algues brunes (Safe et al, 1974).



Cependant, on peut remarquer que dans les deux échantillons étudiés, la distribution des molécules tétracycliques en fonction du nombre de carbones est par ordre d'importance décroissante : C_{29} , C_{27} , C_{28} ; c'est-à-dire la même que celle trouvée par Saliot (1975) et par Gagosian (1975) pour les stérols des extraits d'eau de mer, par Attaway et al (1970) dans des sédiments récents et par Ikan et al (1975 b) dans des sédiments récents chauffés. Ce qui semble montrer qu'il s'agit d'une distribution atypique n'apportant aucun renseignement sur les précurseurs vivants. Les mécanismes qui feraient dériver les molécules tétracycliques de nos échantillons à partir de ces stérols 22 peuvent être schématisés comme suit : hydrogénation des doubles liaisons conduisant aux stanols 23. La deshydratation des stanols en Δ^2 stérènes 24 est suivie soit d'une hydrogénation menant aux stéranes 25, soit d'une migration de la double liaison en Δ^4 , Δ^5 et finalement en $\Delta^{13(17)}$ 26 s'accompagnant d'un réarrangement du squelette carboné (Diastérènes). L'hydrogénation de la double liaison permet d'aboutir aux Diastéranes 27 (Rubinstein et al, 1975 b, Ensminger, 1977), (Figure 32).

On constate que l'évolution du Δ^2 stérène présente au moins deux voies différentes soit la saturation directe, soit le réarrangement. Au vu d'expériences réalisées en laboratoire (Ensminger, 1974 ; Rubinstein et al, 1975 b), on peut supposer que la présence de Diastérènes (et de Diastéranes) est compatible avec la présence de Hopène II (détecté à Semecourt et à Jouy). En effet, la migration des méthyles (de la position 18 à la position 17) dans le cas du Hopène II et la transposition spinale notée dans le cas des Diastérènes) est obtenue "in vitro" en présence de catalyseurs acides.

D'après Ensminger (1977), la présence dans le milieu sédimentaire de protons ou d'ions carbonium créés par la coexistence d'acides de Lewis et de donneurs de protons (par exemple l'eau), ou de composés nucléophiles capables de former facilement des carbocations, pourrait initier de telles transpositions.

Dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de traduire ces phénomènes en termes d'environnement naturel. On peut cependant remarquer :

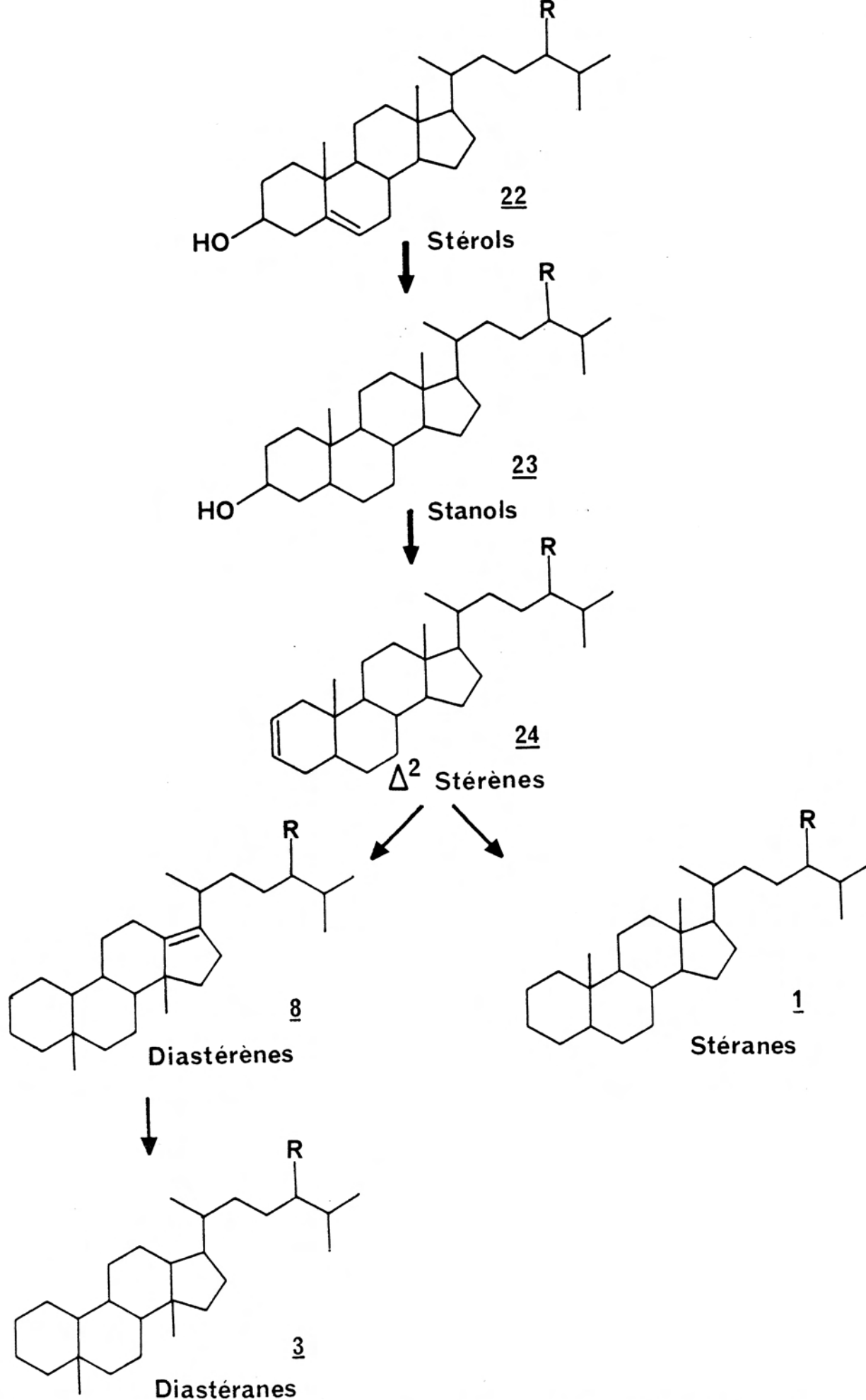


Figure 32 - Hypothèse de formation des stéranes réarrangés (d'après Dastillung, 1976 et Ensminger, 1977)

- 1 - que la présence de structures réarrangées n'est pas la règle générale puisque l'on connaît des échantillons qui en sont dépourvus (bien que contenant des stérènes) : le schiste de Messel (Eocène lacustre d'Allemagne) en est un exemple (Kimble et al, 1974 ; Ensminger, 1977).
- 2 - que ces structures n'ont jamais été signalées dans les organismes vivants, c'est-à-dire qu'ils traduisent une action abiotique du milieu sur les biomolécules (Rubinstein et al, 1975 b).
- 3 - que, quand ils se produisent, les mécanismes de transposition doivent intervenir assez tôt dans l'histoire sédimentaire puisque Dastillung (1976) a pu identifier des $\Delta^{13(17)}$ stérènes dans un sédiment récent de mer de Norvège.

En conséquence, on est en droit de supposer que la présence de Diastérènes et/ou de Diastérènes dans l'ensemble du Bassin est une indication significative quant à l'environnement sédimentaire à l'époque du dépôt. Mais il est pour le moment délicat d'y associer tel ou tel facteur de milieu.

En ce qui concerne l'hydrogénation des $\Delta^{13(17)}$ stérènes, on constate que les échantillons de la province Sud sont plus avancés dans le sens de l'évolution naturelle puisque aussi bien les expériences de laboratoire (Rubinstein et al, 1975 b ; Ensminger, 1977) que les observations d'échantillons naturels (Ensminger, 1977) montrent que le passage Diastérènes $\rightarrow$ Diastérènes est thermodynamiquement favorisé. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

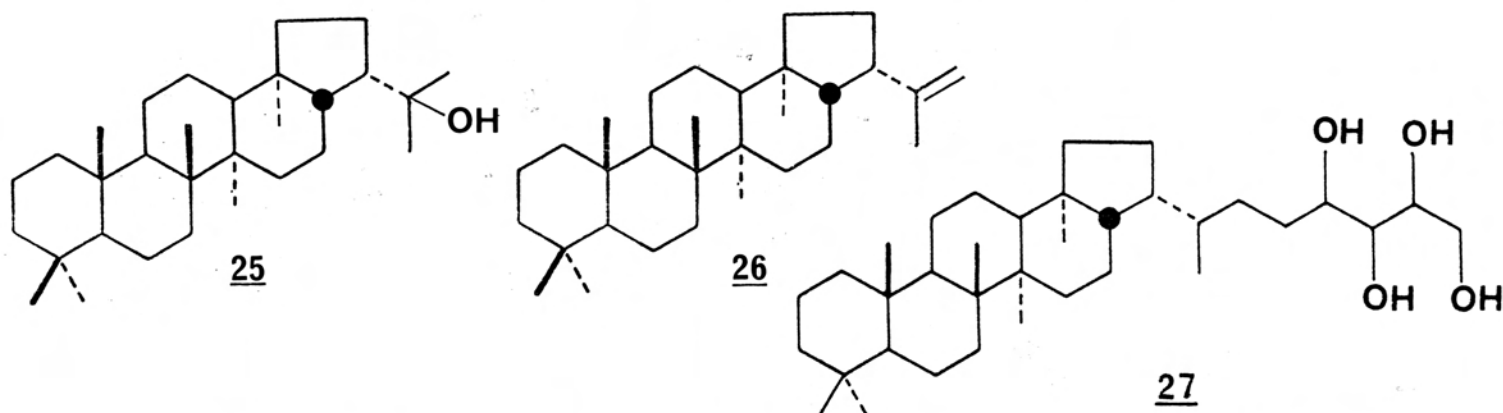
4) Les triterpénoïdes hopaniques

Les travaux les plus récents font dériver la plupart des triterpénoïdes pentacycliques à squelette hopanique trouvés dans les sédiments, de composés hopaniques identifiés dans de nombreux organismes procaryotiques (Rohmer, 1975).

Les composés hopaniques de C_{27} à C_{30} pourraient provenir du Diploptérol 25 ou du Diploptène 26 (Ensminger, 1977).

D'autre part, l'hypothèse de précurseurs de type polyhydroxybactériohopane (et plus particulièrement de type tétrahydroxybactériohopane 27),

découverts dans de nombreuses bactéries et algues bleues (Rohmer, 1975),



permet de rendre compte de la formation de l'ensemble de la gamme des composés hopaniques (C_{27} - C_{35}) par le jeu des réactions d'oxydation et de réduction (Van Dorsselaer, 1975).

Les composés hopaniques présents dans les organismes vivants ont quasiment tous la structure du $(17\beta, 21\beta)$ H-Hopane 5. Les dérivés hopaniques de la série $(17\beta, 21\alpha)$ H-Hopane 6 et $(17\alpha, 21\beta)$ H-Hopane 7, absents de ces structures biologiques, sont le résultat d'isomérisations au niveau des carbones 17 et 21. Dans le milieu sédimentaire, le passage des structures $\beta\beta$ Hopanes $\rightarrow$ $\alpha\beta$ Hopanes est thermodynamiquement favorisé ainsi que l'a montré Van Dorsselaer (1975), Ensminger et al (1977), Ensminger (1977) par des expériences de laboratoire et des observations sur une série évolutive naturelle (Toarcien du Bassin de Paris).

Au niveau des hopanes, la province Sud apparaît donc à nouveau comme significativement plus évoluée. La série du $\beta\beta$ Hopane dominante dans le Nord : Semecourt, Jouy, disparaît dans le Sud : Colombotte, Crevenay, où les dérivés du $\alpha\beta$ Hopane sont les plus abondants, présentant même à partir de C_{32} des doublets de diastéréoisomères en C-22 (Huc 1976 a, Ensminger, 1977).

Au niveau de Fécocourt et de Grimonviller (G6), la proportion relative des $\beta\beta$ Hopanes et des $\alpha\beta$ Hopanes est intermédiaire. Ce caractère apparaît, de plus comme invariant pour les différents échantillons de G6. C'est-à-dire que malgré les modifications de l'apport organique avec le temps qui ont pu être mises en évidence dans ce sondage, les empreintes hopaniques restent inchangées. Ceci exclut une explication liée à la nature des apports pour rendre compte des différentes distributions de hopanes entre le Nord et le Sud. Pour comprendre les isomérisations de hopanes (en C-17 et C-21,

en C-22) ainsi que l'hydrogénation avancée des diastérènes en diastéranes, on peut supposer que la province Sud a été soumise à des températures plus élevées que la province Nord. Ce que l'on pourrait expliquer :

- par une profondeur d'enfouissement plus importante de la partie méridionale du bassin, hypothèse allant à l'encontre des données géologiques qui font état d'enfouissements maxima de quelques centaines de mètres pour l'ensemble de l'affleurement, avec peu d'écart entre les différents points (Deroo, 1967).
- par l'existence d'un gradient géothermique (actuel ou fossile) plus fort. Les mesures directes des flux thermiques actuels font malheureusement défaut. Les valeurs d'Indice d'Altération Thermique déterminées sur des palynofaciès (Dentant, 1977), (Figure 30), militent en faveur d'une telle différence Nord-Sud. Cependant, il semble qu'elle soit très faible : Province Nord: IAT $\approx$ 1,5 ; Province Sud: IAT = 1,5 à 2.

Il faut donc admettre que la saturation des diastérènes et l'isomérisation des hopanes sont des mécanismes très sensibles à la température, ou que d'autres facteurs interviennent. Notamment, les propriétés catalytiques des échantillons peuvent se manifester, soit par des différences de nature des catalyseurs entre le Nord et le Sud (ce qui est possible en raison des variations latérales de la minéralogie en allant du Nord vers le Sud), soit par des différences d'état de ces catalyseurs (présence possible de substances désactivant les catalyseurs dans le Nord comme le suggère Ensminger (1977)).

5) Hydrocarbures aromatiques

Malgré une légère différenciation Nord-Sud des molécules soufrées, la fraction "HCA" présente des caractères constants pour tous les échantillons étudiés, conférant, à ce niveau, une assez bonne homogénéité à la matière organique dans l'ensemble du bassin. L'identité de distribution des molécules aromatiques $C_n H_{2n-12}$ et $C_n H_{2n-14}$ est une nouvelle preuve de la faible différence d'évolution thermique des deux provinces.

6) Les kérogènes

L'étude de la matière organique insoluble confirme l'existence de deux provinces géochimiques.

L'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique et l'examen en microscopie électronique tendent effectivement à distinguer les échantillons du Sud qui possèdent toutes les propriétés d'une matière organique appartenant au type II, des échantillons du Nord qui ont tendance à présenter moins de groupements CH saturés, plus de groupements oxygénés, des tailles plus réduites des feuillets carbonés après pyrolyse (Huc, 1977). L'opposition nette entre les deux provinces, qui se dessinait par exemple lors de l'analyse des n-alcanes, est remplacée ici par des différences moins importantes qui, en l'absence des renseignements obtenus sur la matière organique soluble, n'auraient probablement pas justifié la distinction géographique des échantillons (exception faite peut être des observations faites en microscopie électronique). Cependant, il faut bien voir que les informations ainsi fournies et les fluctuations si légères soient-elles, ont un grand intérêt quantitatif. En effet, l'étude de la fraction insoluble donne accès à une vision des propriétés globales, représentative de la matière organique dans son ensemble, le kérogène représentant ici 94 à 99 % en poids de la matière organique.

Cet aspect global des résultats conduit dans certains cas à des difficultés d'interprétation. Ainsi, dans l'exemple présent, les facteurs de la variabilité des propriétés des kérogènes peuvent être de plusieurs types :

- a) degré d'évolution thermique
 - b) altération météorique de la matière organique
 - c) conditions de milieu au moment du dépôt
 - d) origine de la matière organique
- a) La première étape de l'évolution naturelle des kérogènes se caractérise par une diminution de la teneur en groupements oxygénés (départ de CO_2 , H_2O ...). Ce phénomène, intervenant à des degrés différents dans les deux provinces, pourrait donc être invoqué pour rendre compte des propriétés des kérogènes provenant respectivement du Nord et du Sud, et, en particulier du défaut en oxygène des échantillons du Sud.

Cependant, les profondeurs d'enfouissement maximales des schistes carton, au niveau de l'affleurement oriental du Bassin de Paris, n'ont atteint au cours des âges géologiques que quelques centaines de mètres avec des écarts faibles entre les différents échantillons considérés (par exemple 600 m à Fécocourt et 700 m à Jouy-aux-Arches), (Deroo, 1967). Par conséquent, l'influence de l'évolution devrait être discrète. Le seul élément militant en faveur d'une évolution thermique différente est la valeur légèrement supérieure de l'Indice d'Altération Thermique: 1,5-2,0 pour le Sud (au lieu de 1,5 pour le Nord) déterminé sur des palynofaciès (Dentant, 1977), (Figure 30). Quoiqu'il en soit, l'influence du degré d'évolution n'expliquerait pas l'appartenance des kérogènes à deux chemins d'évolution distincts (Figure 22), et le fait que les échantillons de Grimonviller (G6) et de Chatenois (G7) qui ont tous la même histoire thermique, se partagent entre les deux groupes.

b) Les phénomènes actuels d'altérations météoriques, sont connus pour être responsables de modifications sensibles des propriétés des kérogènes (Nicaise, 1977). En particulier, ils provoquent une oxydation, accompagnée de l'augmentation des groupements acides carboxyliques. Ce phénomène a pu être observé dans le cas du Toarcien grâce à quatre prélèvements, effectués dans le niveau de base des schistes carton, s'échelonnant de 0,50 m à 5,30 m à partir de la surface, dans la région de Fécocourt. On observe dans un diagramme de Van Krevelen, un déplacement ordonné des points représentatifs des kérogènes, en fonction de leur degré d'altération (Figure 33), déplacement qui pourrait expliquer la position relative des deux populations (Nord et Sud) dans ce diagramme.

Cependant les conditions mêmes de prélèvement des échantillons GERB (à plusieurs dizaines de mètres de profondeur) semblent exclure une telle influence. D'autre part, l'on voit mal pourquoi l'altération qui est un phénomène lié à des conditions de milieu ponctuelles (circulation d'eau, fissuration, pédogénèse etc ...) répondrait à une logique géographique comme c'est le cas pour ces échantillons. De plus, de tels phénomènes d'altération auraient eu pour conséquence une destruction de la pyrite (Figure 33); ce qui n'est pas le cas ici (Tableau VII).

c) et d) Par contre il est plus délicat de trancher quant aux rôles respectifs des conditions de milieu de dépôt, et de l'origine de la matière organique. Ces deux types de facteurs étaient déjà ceux invoqués pour rendre

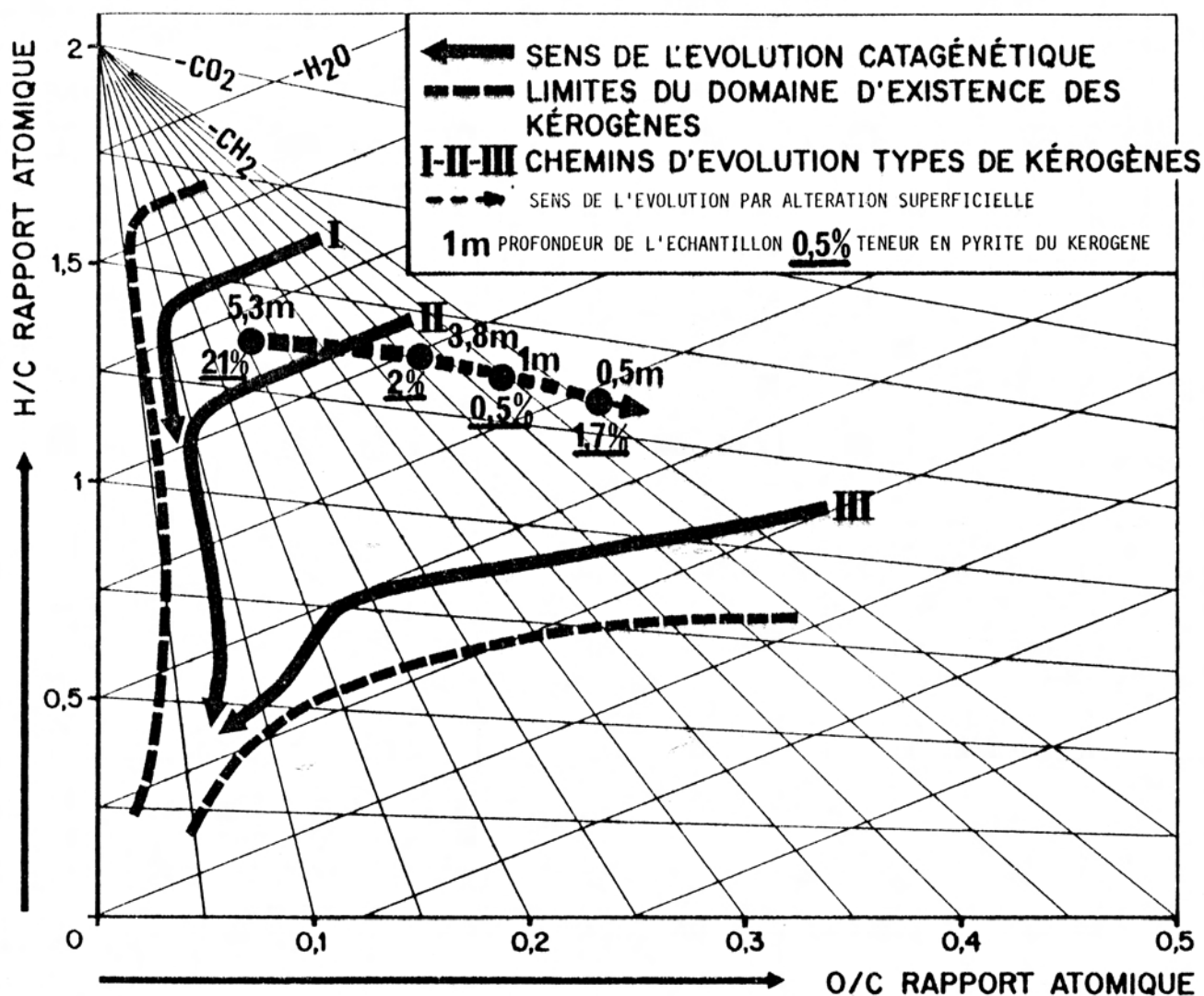


Figure 33 - Influence des phénomènes d'altération superficielle sur l'analyse élémentaire des kéroènes

compte des différences constatées au niveau des extraits.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer les variations du second ordre des propriétés de ces kéroènes :

- sur un fond de matériel autochtone se surimpose un apport, dans l'ensemble faible, d'origine continentale, mais dont l'importance varie en fonction de la physiographie du bassin. Cette influence du domaine continental discrète, voire inexistante dans le Sud, voit son importance croître vers le Nord au niveau d'un bassin subsident, dont la limite méridionale serait constituée par un seuil situé dans la région de Fécocourt. Le cadre géographique ainsi dressé est compatible avec ce que l'on sait par ailleurs de l'environ-

nement géologique, et en particulier de l'existence à cette époque d'un Massif Ardennais émergé pouvant jouer le rôle de source de matériel détritique (Apostolescu, 1967 ; Mousterde, 1952 ; Hagemann, 1974). Les études de palynofaciès qui accordent légèrement plus d'importance aux apports continentaux (débris ligneux) aux échantillons de la province Nord, confirment cette hypothèse (Dentant, 1977).

- l'existence d'une différence au niveau des conditions de milieu de dépôt (pH, oxydo-réduction, activité microbienne) pourrait affecter le chimisme (dégradation, oxydation, remaniement bactérien etc ...) d'une matière organique qui aurait été à l'origine sensiblement la même dans l'ensemble du bassin. Ce type d'influence est actuellement mal connu.

IV - DEGRADATION THERMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE

Dans le cadre de la recherche des sources d'énergie, la matière organique sédimentaire doit être considérée sous le double aspect de sa nature et de son degré d'évolution.

La classification physico-chimique des kérogènes (Durand et al, 1973, Tissot et al, 1974 a , Tissot et al, 1978) donne accès à une évaluation de la potentialité en huile. Ce potentiel est tributaire de la richesse en hydrogène de la matière organique initiale, donc plus élevé pour les matières organiques des types I et II. Cependant, au-delà de cette classification, les perspectives d'exploitation ne seront évidemment pas les mêmes pour une matière organique ayant atteint un degré d'évolution naturelle suffisant pour lui permettre d'avoir exprimé ce potentiel, c'est-à-dire d'avoir produit de l'huile et du gaz pouvant aboutir à des accumulations (zone principale de formation des hydrocarbures), et pour une matière organique encore à un stage précoce de cette évolution. Dans ce dernier cas, on sait cependant depuis de nombreuses années (White, 1917; Trager, 1924; Takahaski, 1921) que le traitement thermique artificiel peut suppléer dans une certaine mesure aux processus naturels, liés à l'enfouissement, et fournir des produits pétroliers. En d'autres termes, on peut rapprocher les concepts de "roches mères" et de "schistes bitumineux" en ce sens qu'il s'agit d'objets équivalents mais dont l'état d'évolution est différent. Là s'arrête cependant la différence, car le terme "schistes bitumineux" recouvre également une notion de mise en valeur directe ; c'est-à-dire qu'il est étroitement lié à des considérations de rendements, de qualité des produits et de coût des traitements ; alors que le terme de roche mère n'a de sens commercial que par les gisements d'hydrocarbures qui en sont issus.

Le seuil de rentabilité d'un schiste bitumineux est un paramètre complexe, dans lequel intervient une composante "géochimie organique" par l'intermédiaire de la nature et de la concentration en matière organique de la roche.

Les niveaux à "schistes carton" de la base du Toarcien dans l'Est du Bassin de Paris, apparaissent comme la plus grande réserve potentielle d'huile

de schistes en France : il s'agit d'une matière organique peu évoluée, possédant un bon potentiel génétique (type II) et dont la concentration dans la roche est relativement élevée (5-15 % C org/roche). L'exploitation de ces schistes, développée pendant un temps, notamment à Crévenay, voit un regain d'intérêt ces dernières années. Depuis 1973, sous l'égide du Groupe d'Etude des Roches Bitumineuses (GERB), des travaux de reconnaissance et d'évaluation des ressources ont été entrepris. Cette prospection est assortie d'études concernant le comportement à la pyrolyse des schistes : Des tests rapides de pyrolyse, en programmation de température (25°C/mn) jusqu'à 550°C, où la totalité des produits hydrocarbonés combustibles libérés (huile et gaz), est mesurée par ionisation de flamme (Espitalié et al, 1977), ont été menés systématiquement, dans un but d'inventaire, sur plus de mille échantillons , complétés par des essais de pyrolyse en micro-pilote, dont l'objectif était la recherche des conditions optimales de pyrolyse et la valorisation des huiles produites. A côté de ces études préindustrielles, il nous a semblé opportun de mieux définir la constitution chimique des produits liquides obtenus par dégradation thermique (condensat de la fraction volatilisée lors de la pyrolyse de cette matière organique). Dans cette optique, nous avons choisi une technique de pyrolyse, inspirée de l'analyse thermogravimétrique, qui privilégie l'aspect structural : chauffe du kérogène (débarassé de la matière minérale) avec montée progressive en température sous atmosphère inerte, et trempe immédiate (par condensation) des produits volatilisés au fur et à mesure de leur libération. Outre les renseignements structuraux, les résultats peuvent être discutés en terme de simulation de l'évolution naturelle, mais également de caractérisation et d'identification des kérogènes par le biais de l'étude de leur condensat, c'est-à-dire d'une fraction analytique pour laquelle les méthodes classiques d'étude des huiles et des extraits sont applicables.

Bien que les conditions de pyrolyse soient différentes de celles habituellement définies dans les procédés de traitement industriel des schistes bitumineux (Burger, 1973), on peut essayer de tirer parti des données acquises pour aborder des problèmes liés à l'industrie : influence des variations latérales de la matière organique, action de la phase minérale au cours de la cuisson des schistes. Dans cette optique, on a prévu des températures de pyrolyse atteignant 500°C (proche des températures de

distillation industrielle), et des chauffeuses supplémentaires destinées à traiter des roches brutes à la place des kérogènes.

La matière organique du Toarcien du Bassin de Paris (type II) reste l'objectif principal de notre étude, cependant nous avons tenté de replacer les huiles obtenues dans un cadre plus général en les comparant avec celles produites par pyrolyse d'un kérogène des schistes de Green River (Eocène du Bassin de Uinta, USA) dont les propriétés quantitatives et qualitatives sont exceptionnellement bonnes (type I) et avec des huiles produites à partir de matières organiques d'origine détritique (type III).

A - MATERIEL D'ETUDE

Les échantillons pris en compte dans un premier temps correspondent à une évolution catagénétique faible ou nulle (réflectance de la vitrine $< 0,5$) suivant la définition de Tissot et Welte (1978).

Il s'agit de deux échantillons toarciens (Bassin de Paris) provenant respectivement des deux provinces géochimiques définies précédemment :

- SEMECOURT-PROVINCE NORD : (Réf. BRGM : G2-7-5, réf. IFP 20325)
- COLOMBOTTE-PROVINCE SUD : type II, (Réf. BRGM : G11-12-7, Réf. IFP 20342)

D'un échantillon de type I★ :

- GREEN RIVER SHALE : (Eocène du Bassin de Uinta, USA, Réf. IFP 15760) pour lequel nous avons utilisé les résultats de Vandenbroucke et al (1977)

D'un échantillon de type III★ :

- MAHAKAM 1 : (Miocène supérieur d'Indonésie, Réf. IFP 22560)

De trois échantillons de Lignite, appartenant à la forme concentrée du type III :

- MAHAKAM 2 : (Miocène supérieur d'Indonésie, Réf. IFP 21925)
- BAVIERE : (Oligocène d'Allemagne, Réf. IFP 15561)
- NIGERIA : (Sénonien du Nigéria, Réf. IFP 15563).

★ : Les types I, II, III correspondent à la classification de Durand et al, 1973, Tissot et al, 1974, Tissot et al, 1978, Durand, à paraître.

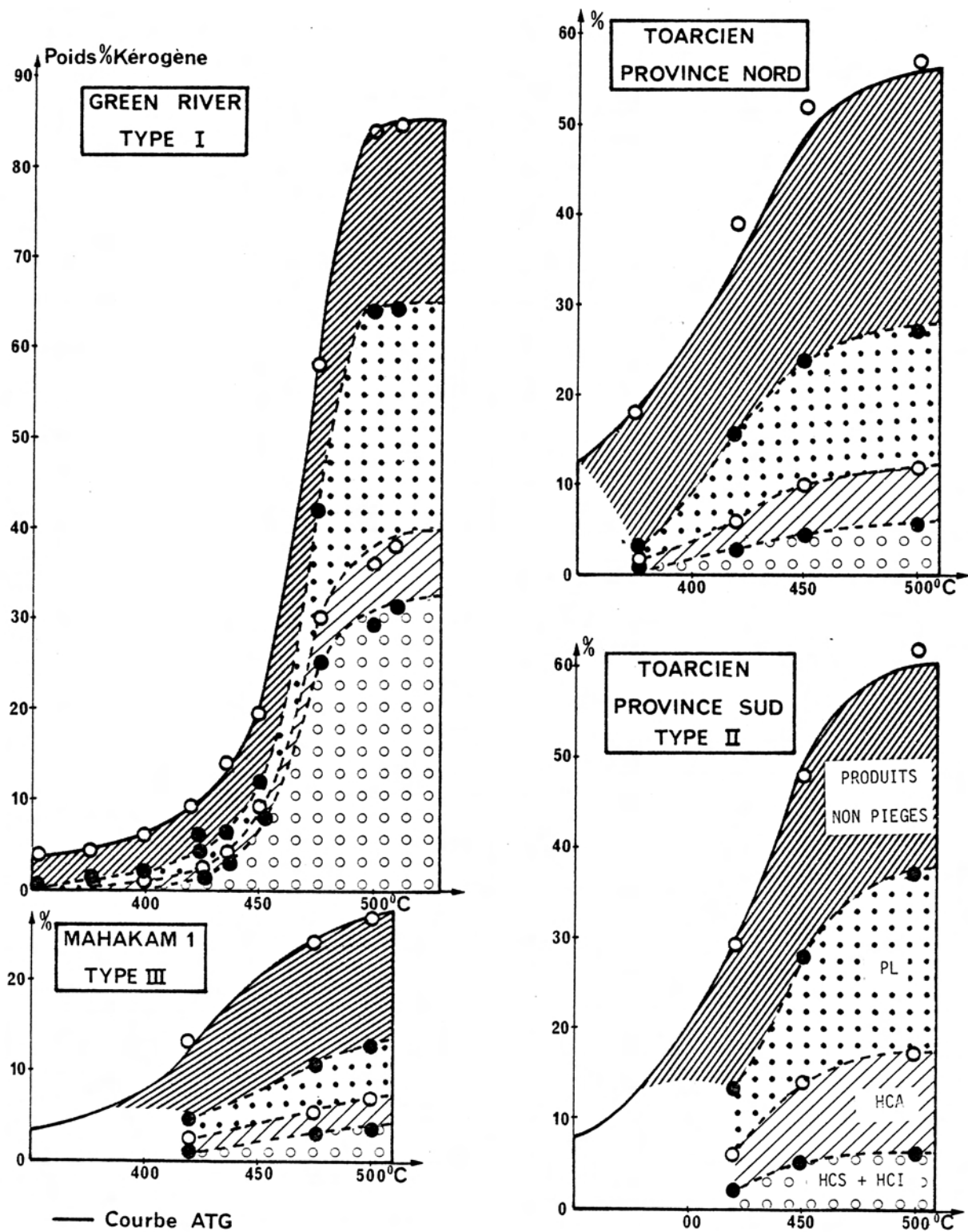


Figure 34 - Bilan pondéral des produits de dégradation thermique des kérogènes

B - RESULTATS1 - Bilansa) Pyrolyse des kérogènes

Dans le Tableau X et la Figure 34 sont reportées les évolutions pondérales des condensats obtenus à partir des kérogènes de "SEMECOURT" et de "COLOMBOTTE". On peut remarquer qu'avant 400°C, les pertes sont modestes, c'est entre 400 et 450°C que se situe le départ maximum de produits, et que l'on arrive à un palier vers 500°C.

Echantillons	Temp.	Résidu mg	Condensat mg	HCS		HCl		HCA		PL	
				mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
PROVINCE NORD SEMECOURT	375	841	27,0	2,4	8,9	2,0	7,1	5,1	18,9	17,5	64,8
	420	628	156,3	17,1	10,9	12,9	8,2	36,7	23,4	89,6	57,3
	450	477	239,7	24,6	10,3	20,1	8,4	55,0	22,9	140,0	58,4
	500	416	261,0	27,0	10,3	25,2	9,6	65,0	24,9	143,8	55,1
PROVINCE SUD COLOMBOTTE	420	710	126,5	9,3	7,4	8,2	6,5	41,1	32,5	67,9	53,7
	450	542	279,7	25,9	9,2	25,4	9,1	95,5	34,1	132,9	47,5
	500	444	367,3	23,8	6,5	30,6	8,3	105,9	28,8	207,0	56,4

Tableau X - Valeurs pour 1 g de KC initial (sans cendres)

L'évolution régulière des poids du résidu en fonction de la température de pyrolyse, nous permet de penser qu'il ne s'agit pas de pertes aléatoires, mais d'un phénomène continu traduisant le départ progressif de produits dont les liaisons avec le reste de la matrice organique ont été détruites, ce qui est compatible avec les observations effectuées en analyse thermo-

gravimétrique (Espitalié et al, 1973), et en couplage analyse thermogravimétrique-spectrométrie de masse (Souron et al, 1974). Les points représentatifs des pertes de poids aux différentes températures de chauffe s'inscrivent d'ailleurs parfaitement sur les thermogrammes obtenus par ailleurs (chapitre III).

Une partie de ces composés libérés est très volatile. Il s'agit certainement de gaz hétéroatomiques (CO_2 , H_2O ...) et d'hydrocarbures légers C_1 - C_{15} qui ne sont pas condensables dans nos conditions opératoires. Ils constituent la fraction non piégée (et non étudiée ici) indiquée dans la figure 34.

Outre des hydrocarbures saturés, des hydrocarbures aromatiques et des produits lourds, les condensats (fraction piégée) contiennent des hydrocarbures insaturés qui représentent, dans tous les cas, environ la moitié de la fraction "hydrocarbures non aromatiques".

La comparaison des graphiques correspondant aux échantillons de "SEMECOURT" et de "COLOMBOTTE" (Figure 34) montre une assez bonne ressemblance, confirmant les résultats obtenus quant à l'homogénéité globale des propriétés physico-chimiques des kérogènes du Toarcien.

Cependant, même faibles, des différences se manifestent. Les quantités de gaz produit au cours de la pyrolyse sont plus importantes pour "SEMECOURT" et les hydrocarbures (saturés + insaturés + aromatiques) sont plus abondants dans le cas de "COLOMBOTTE". Ces différences pourraient, peut être, trouver une explication au niveau des variations qualitatives du second ordre, qui nous avaient permis de distinguer les kérogènes des deux provinces géochimiques. On peut supposer que les groupements fonctionnels oxygénés (notamment $\text{C}=\text{O}$) dont les teneurs sont plus élevées dans les kérogènes provenant du Nord soient, par exemple, à l'origine de la formation de CO_2 et H_2O , donc de l'augmentation de la part des produits gazeux. Inversement, les kérogènes de la province Sud se signalent par une richesse plus grande en groupements CH saturés ce qui est compatible avec une production plus importante d'hydrocarbures.

Si l'on compare les graphiques de composition des distillats du Toarcien avec ceux établis pour le kérogène "GREEN RIVER SHALE" (Vandenbroucke et al, 1977), (type I) et pour le kérogène de l'échantillon

"MAHAKAM 1", on observe des différences notables :

- les quantités absolues de produits distillés et particulièrement de produits condensables diminuent dans le sens : "GREEN RIVER" → "COLOMBOTTE" → "MAHAKAM 1", c'est-à-dire dans le sens type I → II → III ;

- l'importance relative des gaz augmente dans le sens : "GREEN RIVER" → "COLOMBOTTE" → "MAHAKAM 1" (type I → II → III) alors que les hydrocarbures condensables diminuent. Dans ce système de référence, il est intéressant de remarquer que l'échantillon de "SEMECOURT" tout en ayant, comme nous l'avons vu, un comportement proche du type II ("COLOMBOTTE"), tend à se rapprocher du type III, comme c'était déjà le cas pour les propriétés physico-chimiques globales des kérogènes de la province Nord.

b) Pyrolyse des roches brutes

Les résultats des pyrolyses sur roches brutes sont reportées dans le Tableau XI. Pour les deux échantillons étudiés, alors que les rendements en condensat, notamment en hydrocarbures, sont plus grands dans le cas de la pyrolyse sur kérogène (KC) à 450°C, à 500°C, ce sont les produits de pyrolyse de la roche brute (RB) qui présentent les rendements les plus importants. Cette observation est difficilement interprétable et ne peut être considérée comme définitive en raison du faible nombre des mesures (deux températures de chauffe pour deux échantillons).

2 - La fraction résiduelle

a) Pyrolyse des kérogènes

La pyrolyse en programmation de température des kérogènes, sous gaz inerte est une technique déjà employée pour simuler l'évolution naturelle de la matière organique (Espitalié et al, 1973 ; Tissot et al, 1974 a). Le comportement des kérogènes ainsi chauffés a pu être comparé à celui des séries évolutives naturelles à l'aide de l'analyse élémentaire (Durand et al, 1976 b) de la spectrométrie infrarouge (Robin, 1975), de la microscopie électronique (Boulmier, 1976). Ces études ont montré que de telles conditions de chauffe simulaient bien les processus naturels dans le cas des kérogènes de type I et II mais d'une manière moins satisfaisante dans le cas

Echantillons		Temp °C	Condensat	Saturés	Σ	Insaturés	HCA	PL
Province Nord SEMECOURT	KC	450	330,5	33,9	61,6	27,7	75,8	193,1
	RB		289,0	20,2	45,3	25,1	76,6	166,9
	KC	500	359,9	37,1	71,6	34,5	89,6	198,3
	RB		413,1	29,1	76,2	47,1	134,5	202,4
	KC	450	361,1	32,2	65,1	32,9	123,1	171,5
	RB		325,1	25,7	58,3	32,6	134,9	131,9
	KC	500	474,2	30,8	70,1	39,3	136,6	267,4
	RB		500,0	39,8	85,8	46,0	195,0	219,2
Province Sud COLOMBOTTE								

Tableau XI - En mg/g C organique initial

des kérogènes de type III. Les résultats que nous avons obtenus avec l'échantillon de "COLOMBOTTE" (type II) sont cohérents avec ces travaux, notamment en ce qui concerne l'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse : les termes chauffés suivent bien le chemin d'évolution naturelle des kérogènes du type II (Figure 35 A). En ce qui concerne "SEMECOURT", les kérogènes chauffés s'alignent bien sur une courbe d'évolution artificielle semblable, bien qu'inférieure à celle de "COLOMBOTTE", malheureusement on ne possède aucune collection d'échantillons naturels, permettant une comparaison directe.

On peut remarquer que les kérogènes de "COLOMBOTTE" chauffés à 420°C et à 450°C se situent, dans le diagramme de Van Krevelen, dans des positions très proches de celle du kérogène d'Essise qui a subi, lui, une évolution naturelle (enfoui à 2400 m).

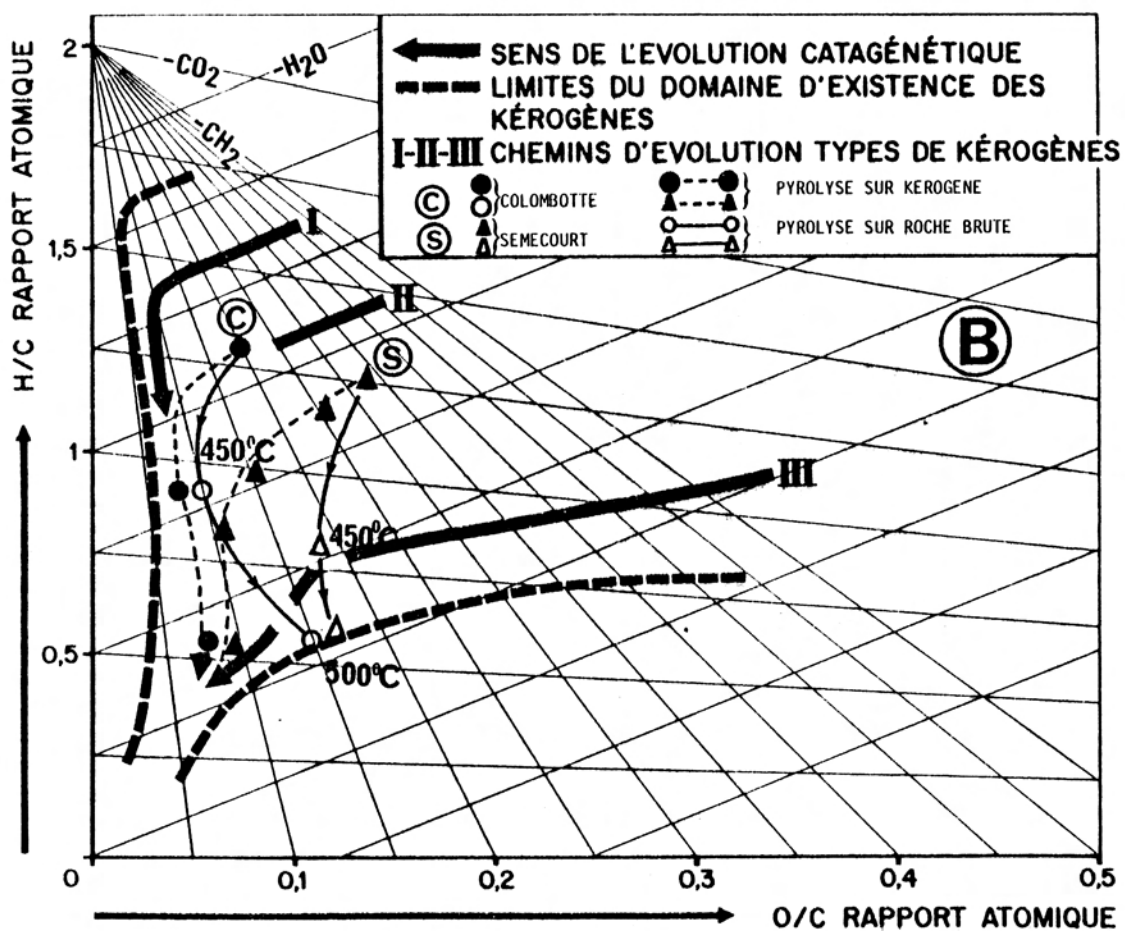
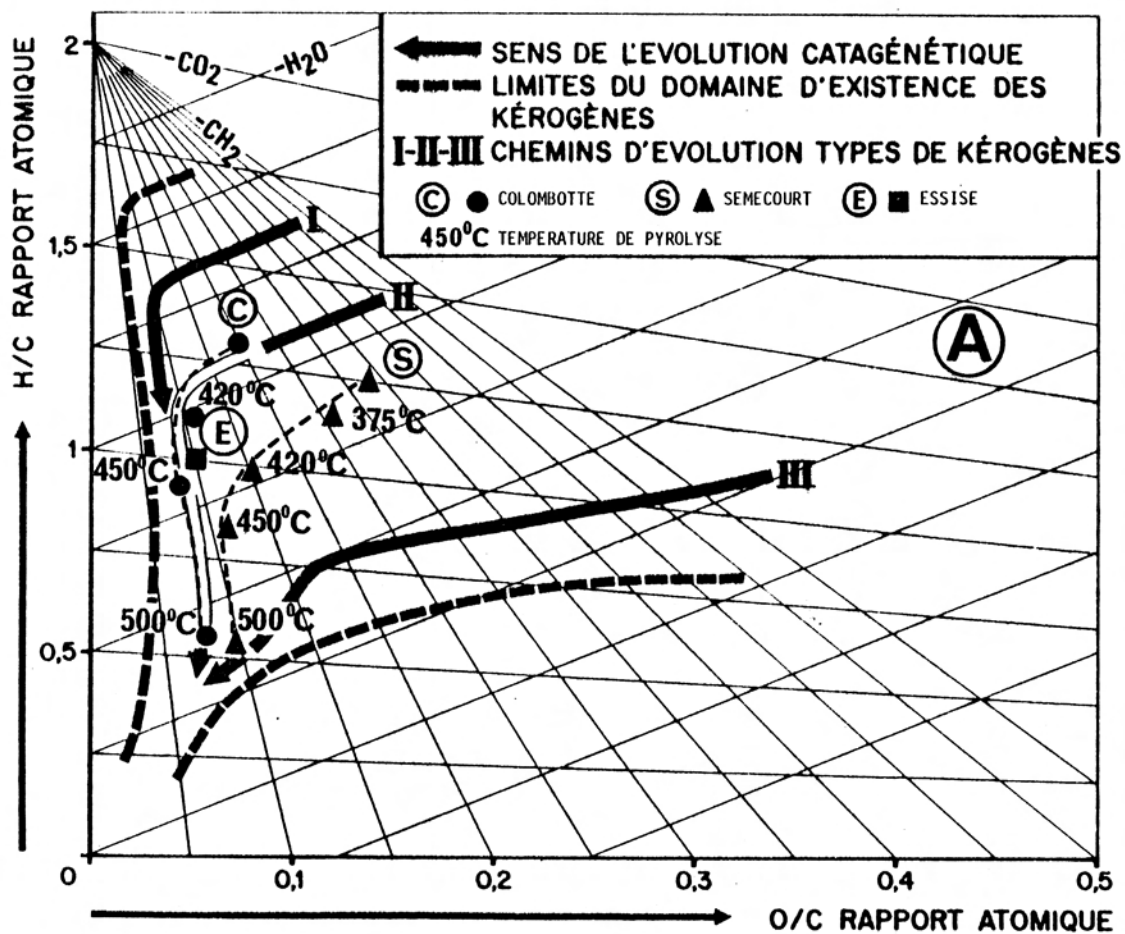


Figure 35 - Chemins d'évolution des résidus de pyrolyse; A : pyrolyse des kérogènes - B : Comparaison avec la pyrolyse des roches brutes

b) Pyrolyse des roches brutes

L'analyse élémentaire des kérogènes isolés à partir des résidus de pyrolyse de roches brutes (KCRB) montre que si les rapports atomiques H/C sont à température égale, équivalents à ceux des kérogènes chauffés (CKC), les rapports atomiques O/C sont eux différents, avec des valeurs beaucoup plus élevées pour les KCRB. Il en résulte des courbes d'évolution qui n'ont plus rien à voir avec les chemins d'évolution naturelle (Figure 35 B). Cette divergence entre pyrolyse sur kérogène et pyrolyse sur roche brute se retrouve sur d'autres types d'échantillons, comme par exemple ceux de la Mahakam (type III), (Vandenbroucke, communication personnelle).

3 - La fraction condensable

a) Les hydrocarbures linéaires

Sur la Figure 36 sont rassemblés les diagrammes de distribution des n-alcanes et des n-alcènes obtenus par pyrolyse des kérogènes et des roches brutes à différentes températures, et pour comparaison, des extraits de roches non chauffées. Quelle que soit la température de chauffe, les chromatogrammes se caractérisent par un mode unique au niveau des faibles nombres de carbones (C_{15} - C_{17}), avec parfois une nette prédominance du nC_{16} . Toutefois, malgré ce trait uniforme, on constate vers les températures les plus élevées, une tendance à l'augmentation relative des termes les plus légers avec établissement d'une distribution décroissante de plus en plus régulière.

Il est intéressant de noter que, alors qu'il y a une bonne correspondance entre la distribution des hydrocarbures linéaires des condensats et de l'extrait dans le cas de "COLOMBOTTE", il y a une dissemblance frappante pour l'échantillon de "SEMECOURT" : les paraffines de rang impair entre C_{25} et C_{29} qui sont nettement dominantes dans l'extrait, ne se distinguent plus des termes pairs au niveau des condensats, et cela même pour les températures les plus basses (Figure 36). La conséquence en est une étroite similitude entre la répartition des n-alcanes présents dans les huiles de pyrolyse des deux échantillons du Toarcien. Cette observation est d'ailleurs également valable pour les n-alcènes.

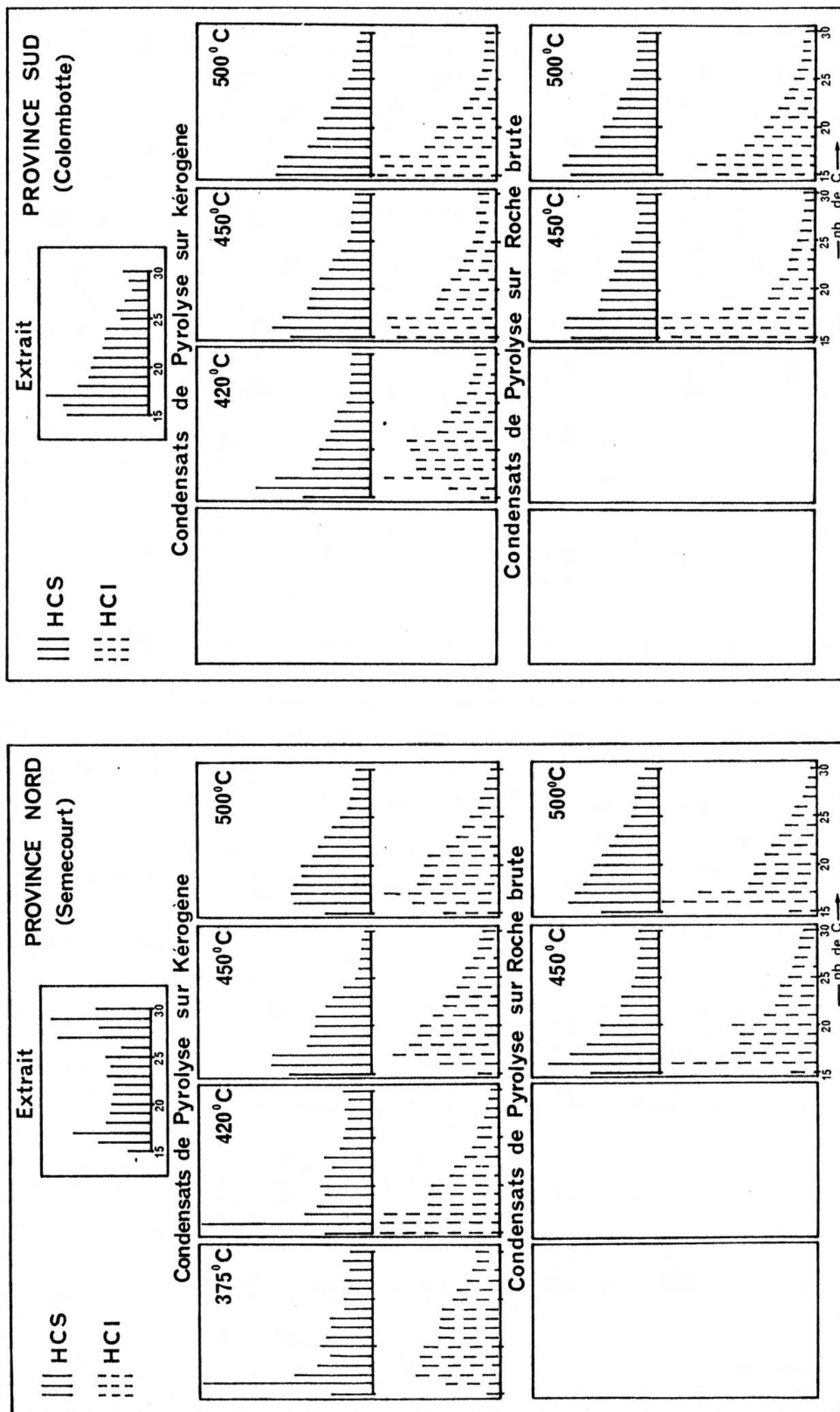


Figure 36 - Distribution des n-alcènes et des n-alcènes obtenus par pyrolyse des kérogènes et des roches brutes de Semecourt (Province Nord) et Colombotte (Province Sud)

Enfin, la comparaison des n-alcanes et n-alcènes obtenus par pyrolyse des kérogènes et par pyrolyse des roches brutes aboutit à la conclusion qu'il n'y a aucune différence significative de distribution (Figure 36).

b) Les hydrocarbures cycliques

Comme cela avait déjà été signalé par Gallegos (1975), nous retrouvons dans les huiles de pyrolyse, des hydrocarbures polycycliques équivalents à ceux contenus dans les extraits de roches non chauffées: parmi eux, nous nous sommes particulièrement intéressés aux hydrocarbures tétracycliques dérivés des stéroïdes et aux hydrocarbures pentacycliques de la famille des triterpénoïdes hopaniques.

b-1) Les stéroïdes

L'étude en spectrométrie de masse par introduction directe des fractions "hydrocarbures saturés" des produits de pyrolyse (sur kérogène) des échantillons de "SEMECOURT" et "COLOMBOTTE", suggère la présence de composés tétracycliques contenant 27 à 30 atomes de carbone, dont la distribution (en fonction du poids moléculaire) est très proche de celle trouvée dans le cas des extraits (Figure 37) avec notamment une prédominance des molécules à 29 atomes de carbone. Le couplage CPG-SM nous permet de préciser qu'il s'agit de molécules possédant le squelette des stéranes. Cependant, l'étude des fragmentogrammes de masse 217 (empreintes stéraniques), masse correspondant au pic fragment majeur des stéranes (Figure 11) révèle une différence importante entre extraits et huiles de pyrolyse, à savoir, l'absence dans ces dernières d'un certain nombre de pics en début de fragmentogramme ; il s'agit, en l'occurrence, des stéranes réarrangés. Ces structures peuvent être mises en évidence dans les extraits, à l'aide des fragmentogrammes de masse 259 (fragment caractéristique, en association avec la masse 217, des diastéranes) : on constate en effet que dans ce cas les pics 1, 2 du fragmentogramme de masse 217 ont leur contrepartie dans le fragmentogramme de masse 259 et que l'absence de ces pics, lorsque l'on s'adresse aux produits de pyrolyse, correspond bien à une absence de réponse au niveau de la masse 259 (Figure 37).

Dans la fraction "hydrocarbures insaturés" des huiles de pyrolyse, on retrouve des homologues monoéthyléniques des stéranes.

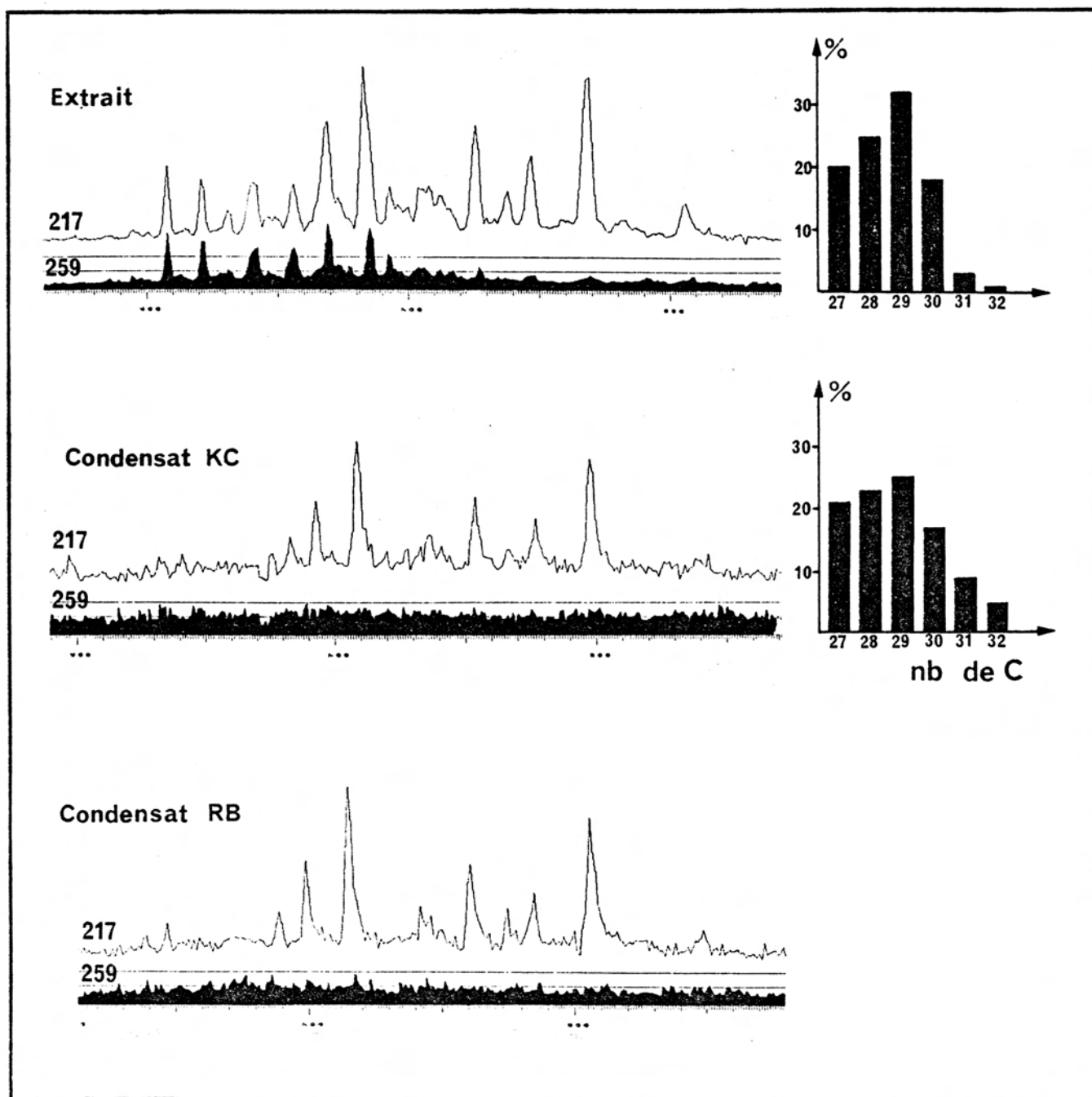


Figure 37 - Fragmentogrammes de masse 217 et 259 des hydrocarbures saturés d'extrait et de condensats à 450°C des pyrolyses sur kérogène et Roche Brute de "COLOMBOTTE" (Province Sud). Distribution des molécules tétracycliques en fonction de leur nombre de carbones - 1 = C₂₇ Diastéranes ; 2 = C₂₈ Diastéranes ; 3 = C₂₇ Stéranes + C₂₉ Diastéranes ; 4 = C₂₈ Stéranes ; 5 = C₂₉ Stéranes

Alors qu'ils représentaient la fraction prépondérante des hydrocarbures insaturés des extraits de roches les $\Delta^{13(17)}$ stérènes (stérènes réarrangés) semblent faire ici entièrement défaut, phénomène en bon accord avec l'absence de stérènes réarrangés signalée ci-dessus. Par contre, et bien qu'ils soient apparemment en faible concentration si l'on en juge par l'importance du bruit de fond, nous avons pu, grâce au fragmentogramme de masse 215, mettre en évidence la présence de stérènes, dont les spectres de masse sont semblables à ceux des Δ^2 stérènes (Figure 38). L'existence de ces molécules

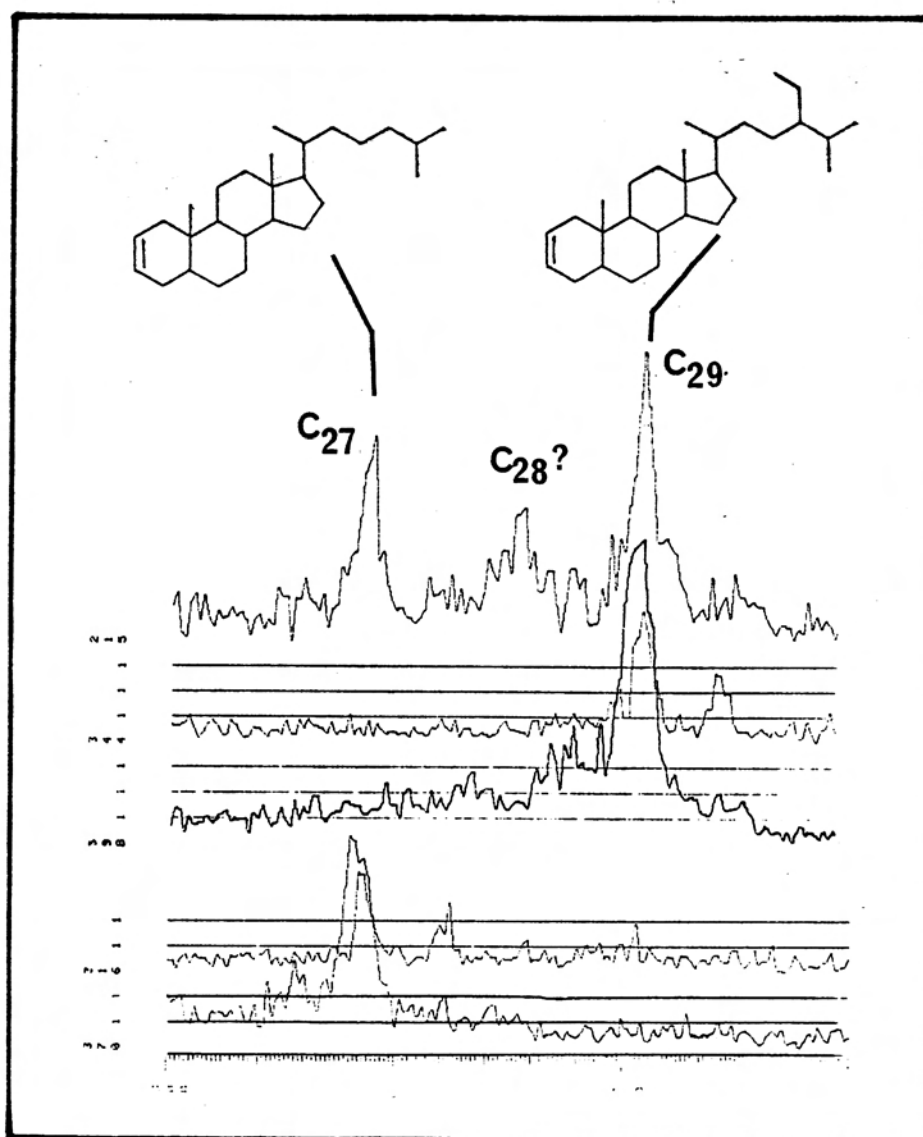


Figure 38 - Fragmentogrammes de masse 215, 344, 398, 316, 370 des hydrocarbures insaturés du condensat à 450°C du kérogène de "COLOMBOTTE"

- MAUBEUGE P.L. (1947)
 Sur l'existence du genre *Neocalamites* dans le Toarcien du Grand Duché de Luxembourg.
 Institut Grand Duc. de Luxembourg. Nouv. sér., 17, 59-64.
- MAUBEUGE P.L. (1950)
 Notes paléophytologiques sur le Jurassique lorrain.
 Bull. Soc. Géol. France, 5ème série, 20, 133-137.
- MAUBEUGE P.L. (1957)
 Les ammonites de la zone à *Dactyloceras semialatum* dans l'est de la France et spécialement dans le Grand Duché de Luxembourg.
 Institut Grand Duc. de Luxembourg, nouv. sér., 24, 225.
- MAXWELL J.R., COX R.F., ACKMAN R.G., HOOPER S.N. (1972)
 The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2, 6, 10, 14 - tetramethylpentadecane from an ancient sediment.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1971", (eds VON GOERTNER H.R., WEHNER H.), Pergamon Press, 277-291.
- MAXWELL J.R., COX R.E., EGLINTON G., PILLINGER C.T. (1973)
 Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds.
 II - The role of chlorophyll in the derivation of isoprenoid-type acids in a lacustrine sediment.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 297-313.
- MEINSCHEN W.G. (1961)
 Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 58-64.
- MONIN J.C., PELET R., FEVRIER A. (1978)
 Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. IV - Extraction des roches en faibles quantités.
 Rev. Inst. Franç. Pétrole, 33, 223-240.
- MORFAUX P. (1975)
 Compte rendu des résultats d'analyses minéralogiques et chimiques des schistes du Toarcien. Première campagne de sondage. Réf. BRGM 75 BDP 027, Juin 1975, non publié.
- MORRIS L. (1964)
 Impregnated adsorbent chromatography.
 In : New Biochemical separations, (eds JAMES A.T., MORRIS L.J.), New-York Van Nostrand, 295-320.
- MORRISON R.I. (1969)
 "Soil lipids - in "Organic Geochemistry".
 (eds EGLINTON G., MURPHY M.T.J.), New-York Springer Verlag, 23, 558.
- MOUTERDE R. (1952)
 Etudes sur le Lias et le Bajocien des bordures Nord et Nord-Est du Massif Central Français.
 Thèse Bull. serv. carte géol. France, 236, 1-459.

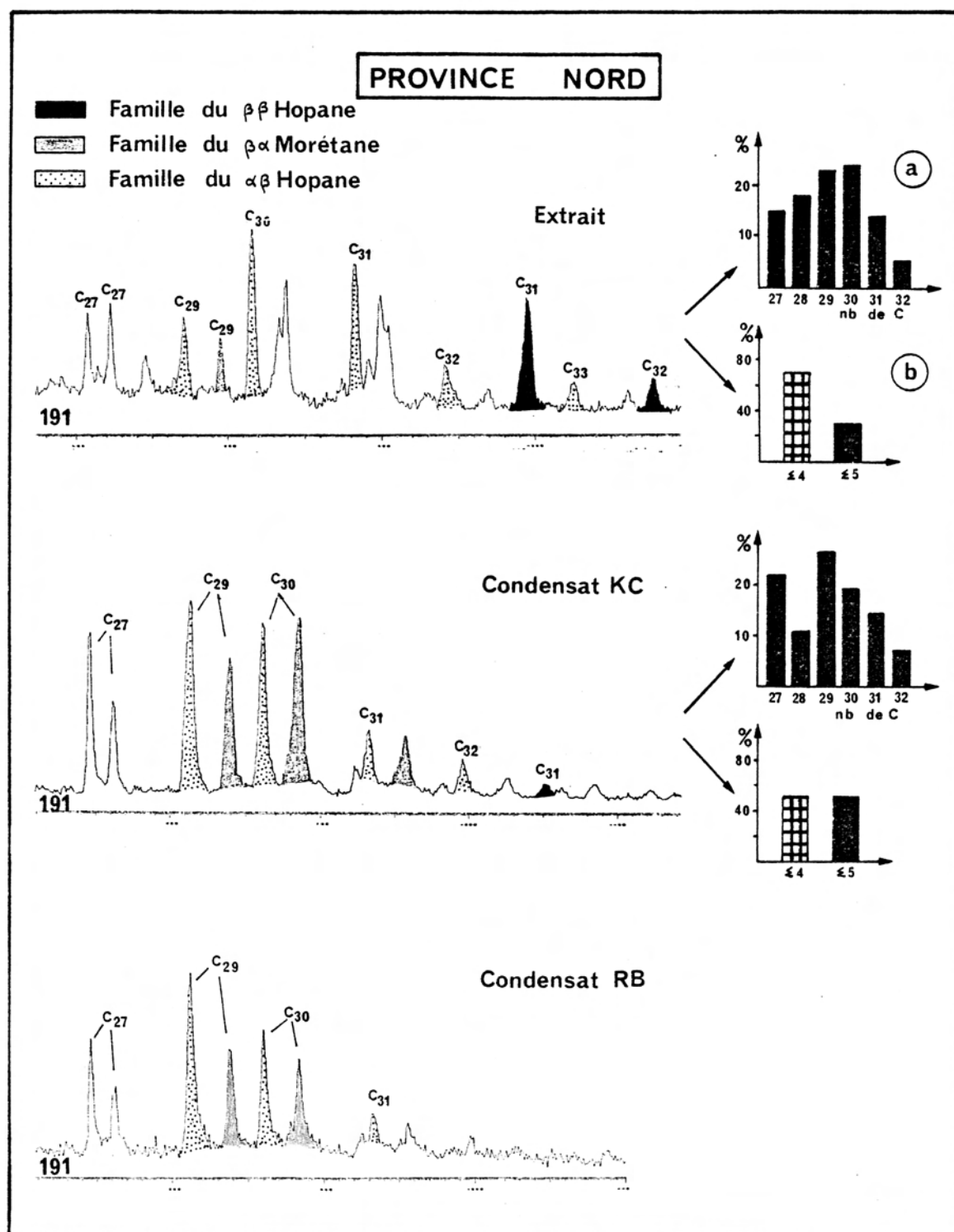


Figure 39 - Fragmentogramme de masse 191 des hydrocarbures saturés d'extrait et de condensats à 450°C des pyrolyses sur kérogène (KC) et roche brute (RB) de Semecourt (Province Nord). a - Distribution des molécules pentacycliques en fonction de leur nombre de carbones. b - Importance relative des molécules à 4 et 5 cycles.

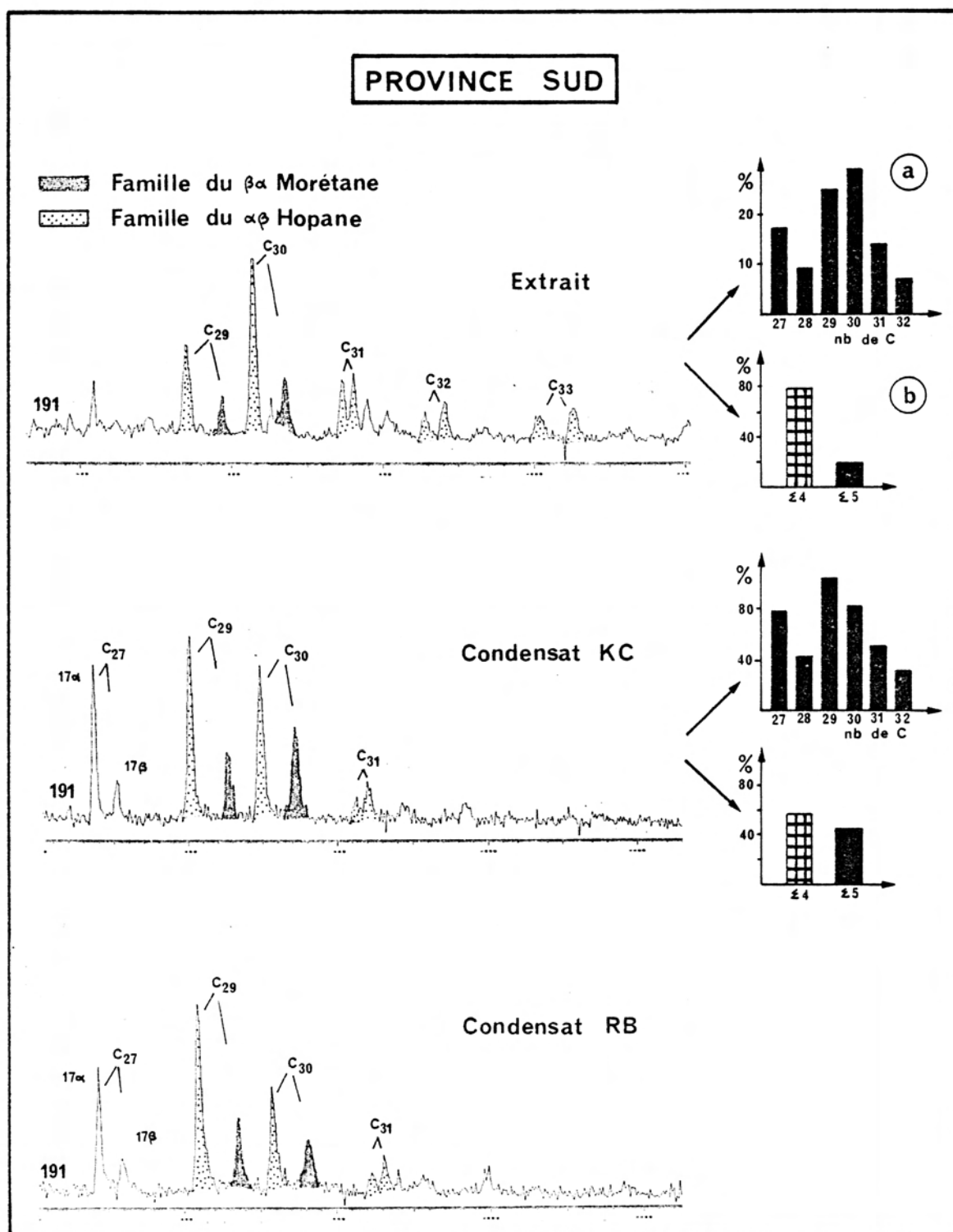


Figure 40 - Fragmentogramme de masse 191 des hydrocarbures saturés d'extrait et de condensats à 450°C des pyrolyses sur kérogène (KC) et roche brute (RB) de Colombotte (Province Sud). a - Distribution des molécules pentacycliques en fonction de leur nombre de carbones b - Importance relative des molécules à 4 et 5 cycles.

échantillon. D'autre part, aussi bien pour "SEMECOURT" que pour "COLOMBOTTE" les pics relatifs à la série du morétane (isomère $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$) prennent de l'importance au niveau des condensats (Figures 39, 40).

Aucune différence ne se manifeste entre les empreintes hopaniques des huiles obtenues par pyrolyse du kérogène et de la roche brute, et cela aussi bien pour la distribution par nombre de carbones que pour le degré d'isomérisation (Figures 39, 40).

Dans la fraction "hydrocarbures insaturés" des huiles de pyrolyse, on trouve également des molécules pentacycliques de structure hopanique. Il s'agit de composés ayant les spectres de masse des Hop-17 (21)ène en C_{27} , C_{29} , C_{30} et du Hop-22(29)ène en C_{30} (Diploptène) (Figure 41).

Si l'on compare ces observations avec celles concernant les extraits de roches (Figure 19), on peut remarquer que dans le cas de condensats, la double liaison se situe soit dans le cycle E (17-21) soit même au niveau de la chaîne latérale (par ex. 22-29) alors que dans le cas des extraits, elle se situe dans le cycle E (17-21) ou dans le cycle D (13-18), comme c'est le cas pour le composé majeur : Hopène II 10. D'autre part, à l'instar de la fraction hydrocarbure saturé, il apparaît que la prépondérance du terme en C_{30} dans l'extrait laisse la place, dans le condensat, à celle des termes en C_{29} et en C_{27} .

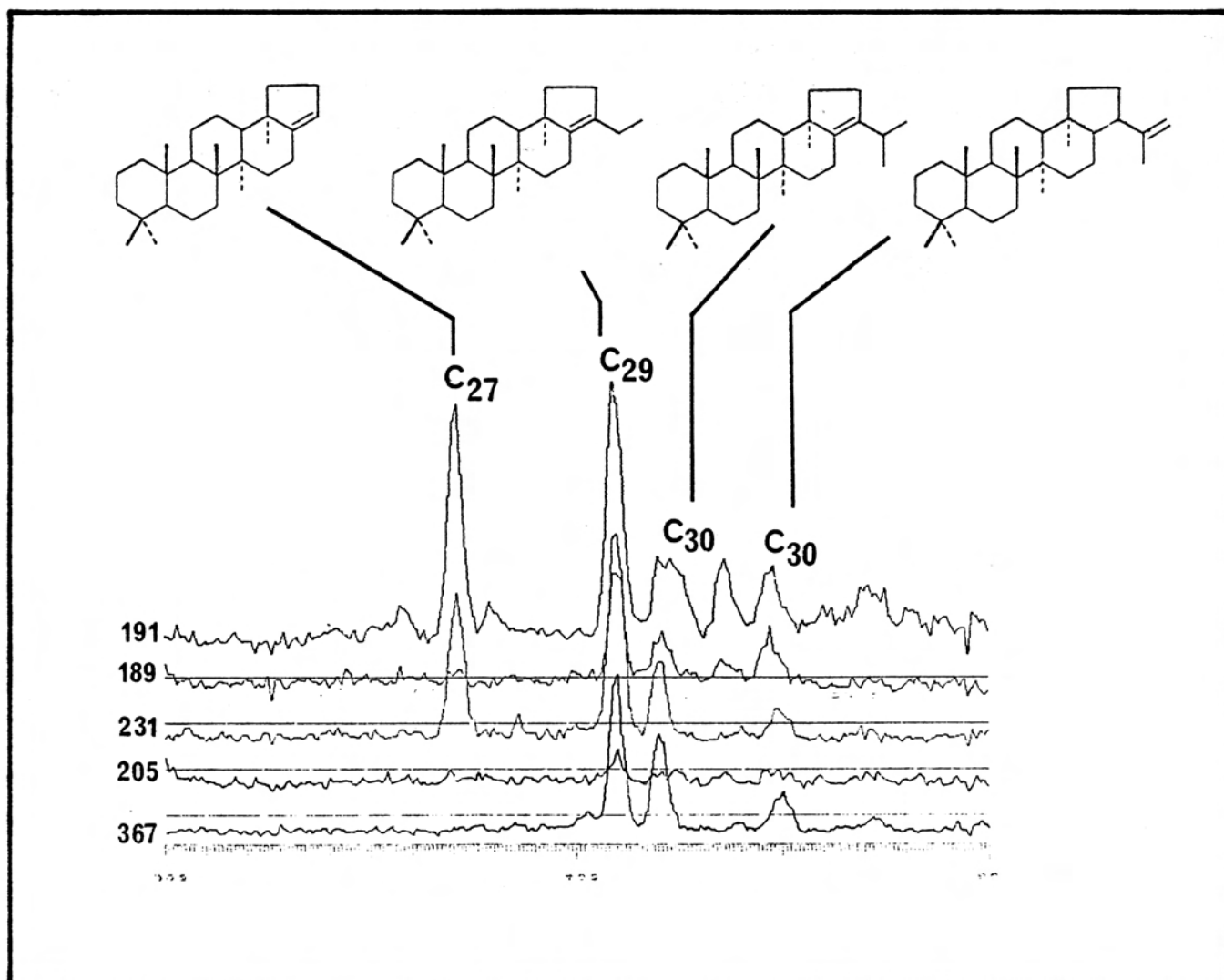


Figure 41 - Fragmentogrammes de masse 191, 189, 231, 205, 367 des hydrocarbures insaturés du condensat à 450°C du kérogène de Colombotte

C - DISCUSSION

Les résultats exposés précédemment peuvent être à la base de réflexions dans des domaines aussi variés que la méthodologie d'isolement de la matière organique insoluble des roches, la structure des kérogènes, l'utilisation pratique des condensats dans l'arsenal des méthodes mises à la disposition du géochimiste pour les études de bassins et, d'une manière plus directe, la valorisation des schistes bitumineux du Bassin de Paris qui représente l'objectif principal de l'industrie schisteuse en France.

1 - Remarques sur la technique d'isolement de la matière organique insoluble (kérogène) des roches sédimentaires.

L'étude physico-chimique du kérogène est précédée d'une opération de dissolution de la phase minérale des roches (Voir Annexe). L'utilisation de réactifs aussi drastiques que l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique, à cet effet, pose le problème de l'altération éventuelle de la matière organique donc de la représentativité des résultats d'analyse obtenus à partir des kérogènes isolés.

On sait, en particulier, que dans le cas des sédiments récents, les traitements hydrolytiques acides peuvent détruire jusqu'à 70 % du matériel organique insoluble, ce qui ôte toute représentativité au concentré organique obtenu par cette méthode (Huc, à paraître). En ce qui concerne les roches anciennes, la perte de sensibilité aux hydrolyses acides de la matière organique autorise, sur le plan quantitatif, une récupération quasi intégrale du kérogène ; le problème de la conservation qualitative reste cependant posé. Les études comparatives effectuées par Durand et al (1977) sur les propriétés physico-chimiques de charbons (possédant naturellement peu de cendres minérales) et des kérogènes obtenus à partir de ces mêmes charbons, montrent que les traitements acides peuvent avoir certains effets sur la matière organique sédimentaire. Dans le cas des charbons, ces auteurs observent une faible solubilisation avec perte préférentielle d'azote et une légère modification des fonctions oxygénées. Cependant, ces effets restent limités et ne modifient pas sensiblement les propriétés globales de la matière organique. Si l'on compare les condensats résultant de la pyrolyse respective des kérogènes et des matières organiques encore disséminées dans la roche, on

constate une grande similitude des distributions de n-alcanes et de n-alcènes, ainsi que des empreintes stéraniques et hopaniques (Figures 36, 37, 39, 40). Cette ressemblance qualitative au niveau des fractions étudiées (hydrocarbures saturés et insaturés) conforte les observations de Durand et al, 1977 et apporte un argument supplémentaire à la représentativité du matériel organique résistant au traitement préparatif dans le cas des sédiments anciens.

2 - Renseignements structuraux

La dégradation thermique des kérogènes aboutit à la libération de molécules plus simples, donc plus facilement analysables que les géopolymères initiaux. En conséquence, on peut en attendre des informations sur la structure de la matière organique insoluble des roches (Hubbard et al, 1950 ; Albrecht, 1969 ; Douglas et al, 1970 ; Giraud, 1970 ; Eglinton, 1972 ; Arpino, 1973 ; Gallegos, 1975 ; Leventhal, 1976 ; Vandenbroucke et al, 1977). Notre effort ayant essentiellement porté sur l'étude des hydrocarbures saturés et insaturés, qui ne représentent que 5 % en poids du kérogène (dans le cas du Toarcien), ces renseignements seront limités. Cependant, ils représentent l'avantage de prendre en compte des éléments structuraux assez bien définis : chaînes linéaires, polycycliques. Ce qu'ils perdent en généralité, comparés aux analyses physico-chimiques globales du kérogène, ils le gagnent en précision.

a) Eléments structuraux linéaires

La pyrolyse des kérogènes du Toarcien libère des n-alcanes et des n-alcènes dont la distribution présente, quelque soit la température de chauffe, un mode unique au niveau des faibles nombres de carbones ($C_{15}-C_{17}$) avec prédominance du nC_{16} et une décroissance vers les nombres de carbones élevés (Figures 36, 42). La présence de ces hydrocarbures linéaires à chaîne courte ne semble pas liée à un phénomène de craquage thermique des longues chaînes, mais plutôt à un trait structural particulier de ces kérogènes. En effet, dans les mêmes conditions (420°C) la pyrolyse d'autres kérogènes ("GREEN RIVER", "MAHAKAM 1", "MAHAKAM 2", "BAVIERE", "NIGERIA") aboutit à des distributions de paraffines où des termes plus lourds dominent : $C_{25}-C_{30}$ dans le cas de "GREEN RIVER", et de "MAHAKAM 1" (Figure 43), $C_{21}-C_{26}$ dans le cas de "BAVIERE", $C_{20}-C_{29}$ dans le cas de "NIGERIA" et de "MAHAKAM 2"

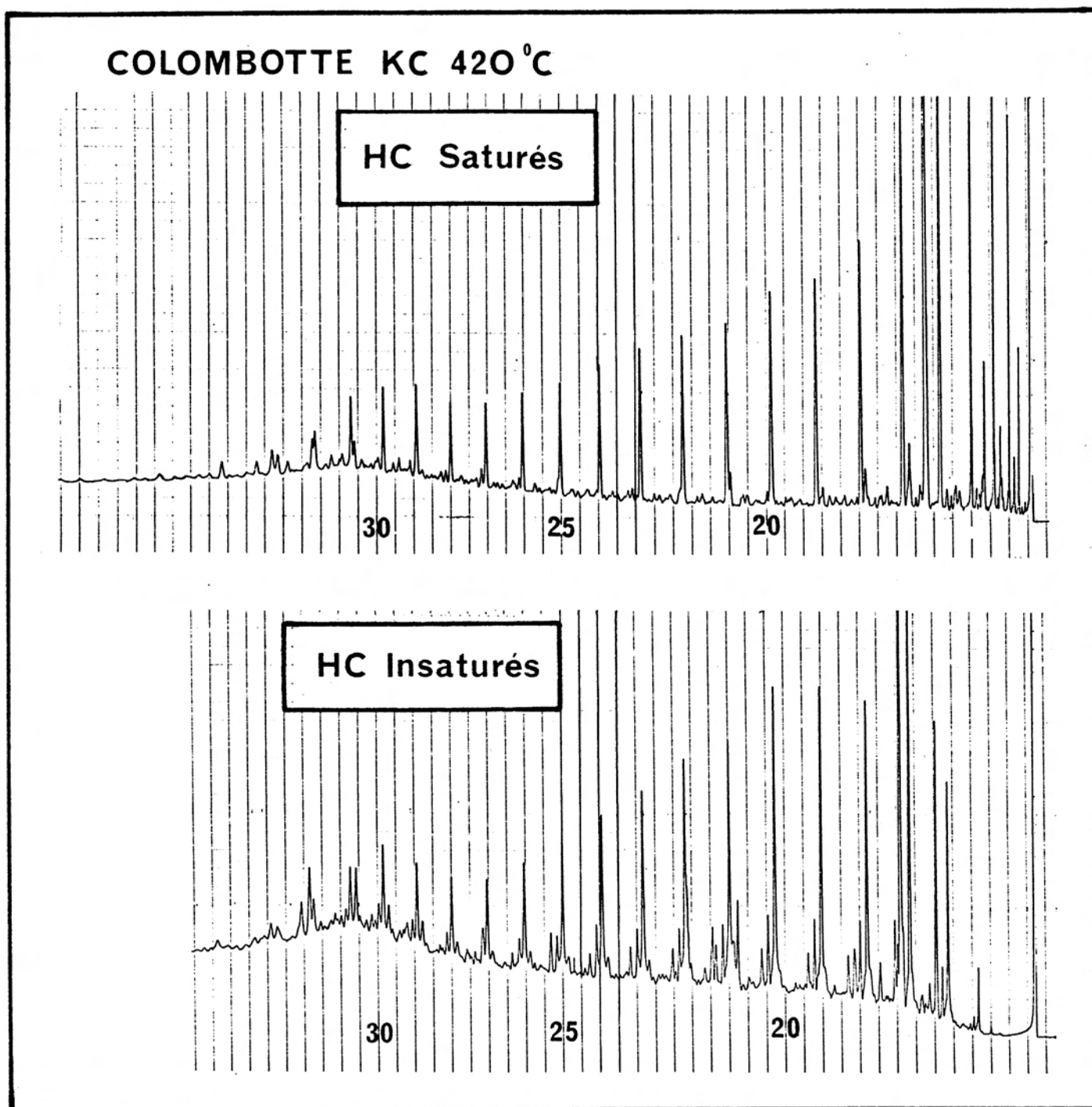


Figure 42 - Chromatogrammes des hydrocarbures saturés et insaturés du condensat du kérogène de Colombotte (Toarcien, Province Sud), pyrolysé à 420°C

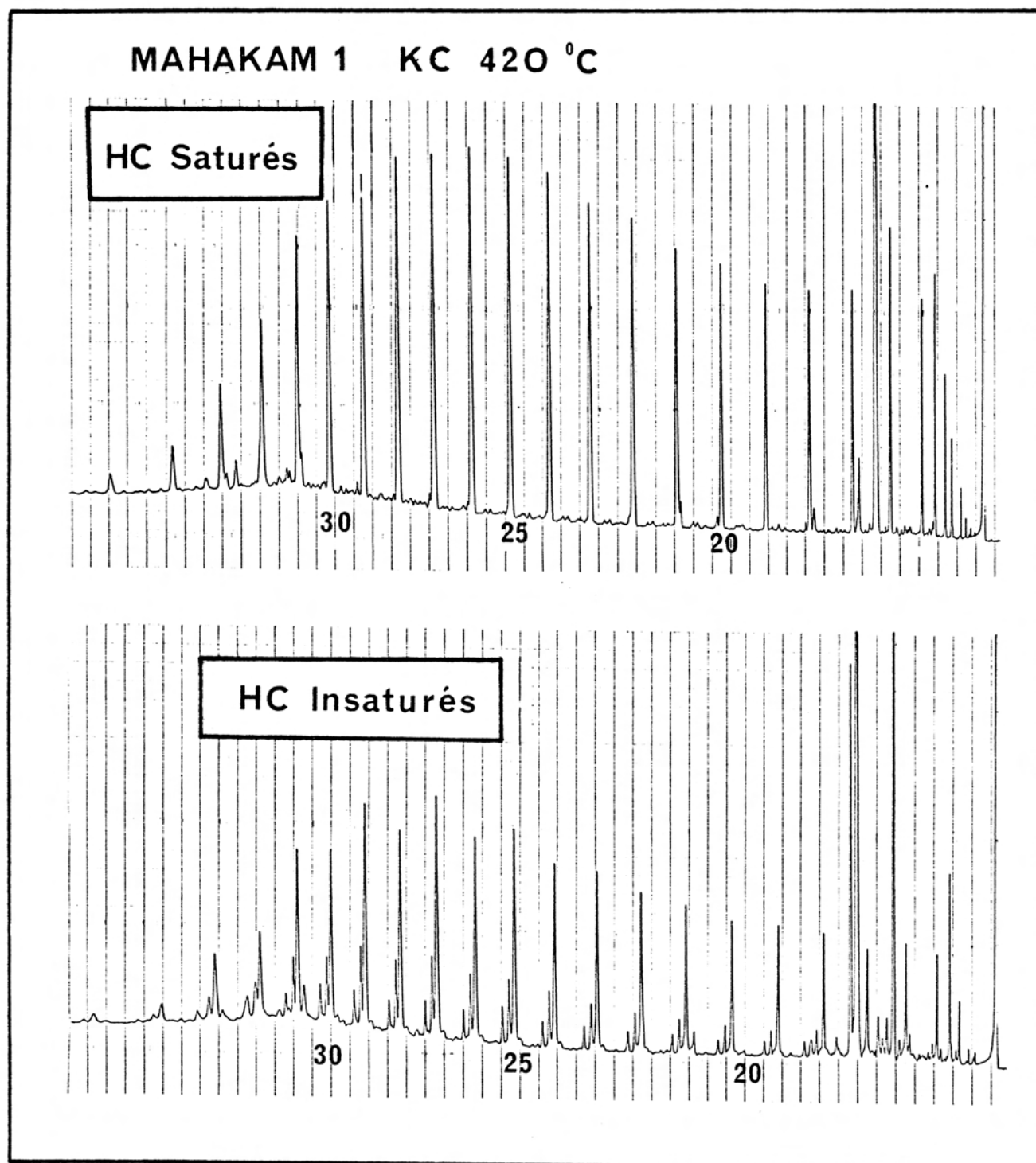


Figure 43 - Chromatogrammes des hydrocarbures saturés et insaturés du condensat du kérogène de Mahakam 1, pyrolysé à 420°C

(Figure 44). Pour rendre compte de ces observations on peut imaginer que contrairement aux autres kérogènes étudiés, les éléments linéaires entrant dans la structure des kérogènes du Toarcien sont pour leur majorité de taille modeste, et en tout cas inférieurs à 20 atomes de carbone. Cette hypothèse est compatible avec l'origine de la matière organique dans ce bassin, telle qu'elle a été proposée dans le chapitre III. Les algues planctoniques considérées comme les précurseurs dominants ont en effet une garniture de molécules linéaires (n-alcanes, n-alcènes, n-acides) qui s'inscrit bien dans cette gamme de carbones ($C_{15}-C_{18}$).

La comparaison des n-alcanes présents respectivement dans les condensats (à 420°C) et dans les extraits, conduit à classer les 7 échantillons étudiés en trois groupes :

- Les distributions des n-alcanes de l'extrait et du condensat sont presque superposables : c'est le cas de "COLOMBOTTE" et de "GREEN RIVER" (Figure 44). L'identité de distribution entre extrait et condensat nous permet de proposer l'hypothèse de précurseurs communs pour les n-alcanes de ces deux fractions analytiques; une partie des précurseurs (esters, n-acides ?) ayant participé aux réactions de polycondensation aboutissant à la formation du kérogène, une autre partie étant restée libre, sous la forme de molécules stables : les n-alcanes. L'abondance de longues chaînes linéaires saturées dans les kérogènes de "GREEN RIVER" confirme d'ailleurs l'étude des spectres infrarouge qui présentent des bandes 720 cm^{-1} importantes, caractéristiques des groupements $(CH_2)_n$ avec $n > 4$, (Figure 23).

- Les distributions des n-alcanes de l'extrait et du condensat sont fondamentalement différentes : alors que la prédominance des alcanes normaux à nombre de carbones impairs entre nC_{25} et nC_{30} caractérise la fraction extractible de "SEMECOURT", le condensat se singularise par sa faible concentration en alcanes normaux dans cette gamme de carbones et par un mode important au niveau du nC_{16} (Figure 44). Cette opposition nous conduit à invoquer une absence de lien génétique entre les deux fractions. Le style imposé ici à l'extrait par les n-alcanes lourds issus des végétaux terrestres n'a aucune incidence sur la garniture du condensat qui se révèle très proche de celle de l'extrait et du condensat de "COLOMBOTTE". Cet exemple précis souligne

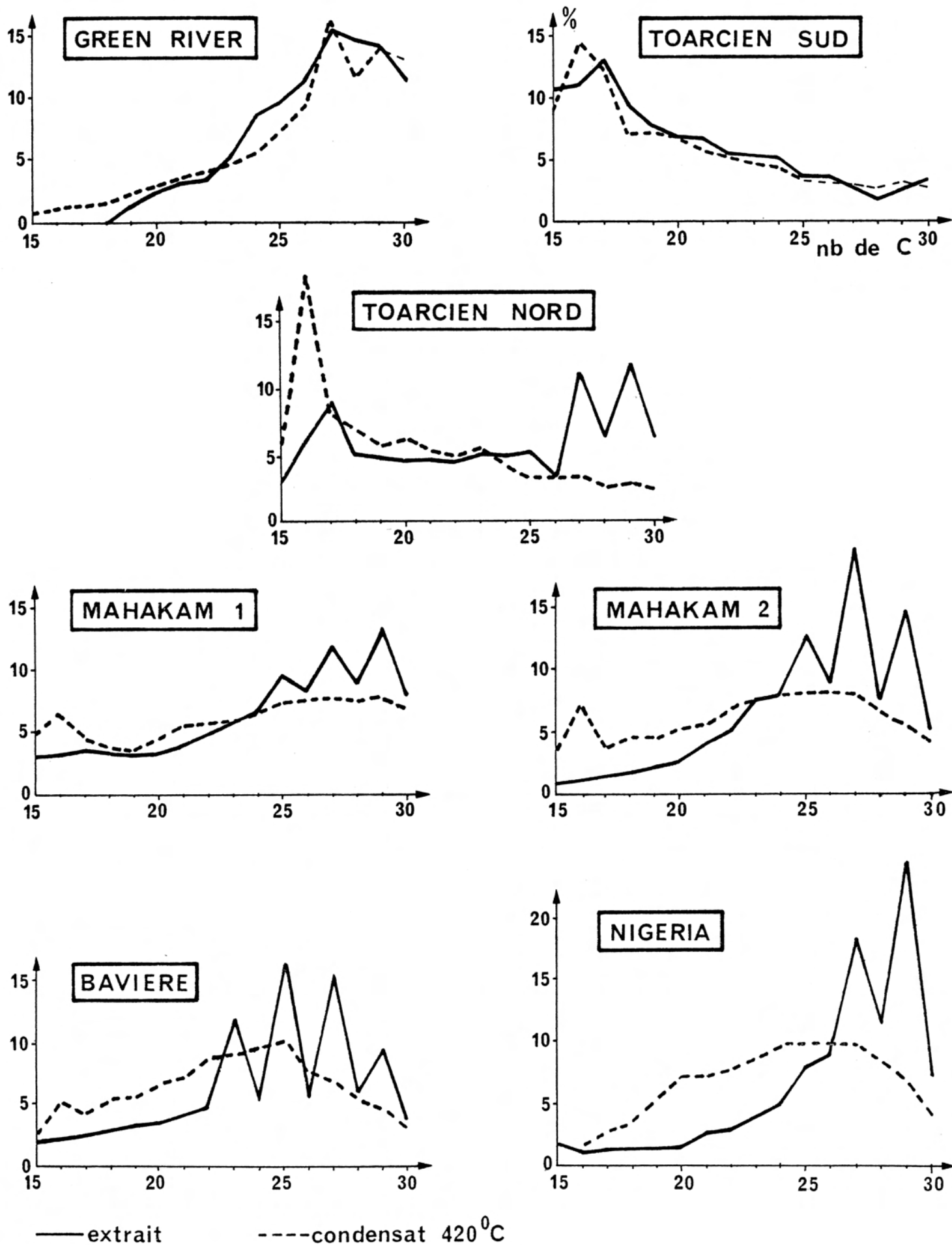


Figure 44 - Comparaison de la distribution des n-alcanes d'extraits et de condensats (420°C) de divers échantillons

les limites de la valeur diagnostique accordée, trop souvent sans discernement, aux distributions de n-alcanes dans les extraits, et de la signification réelle de ces distributions quant à la nature des matières organiques sédimentaires. Enfin, cette discontinuité entre les produits de dégradation thermique du kérogène et de l'extrait confirme bien le caractère secondaire de l'apport continental dans la province Nord.

- En ce qui concerne les autres échantillons qui correspondent à des contenus organiques d'origine principalement continentale, lignites ("MAHAKAM 2", "NIGERIA", "BAVIERE") ou matières organiques disséminées ("MAHAKAM 1"), on peut remarquer que :

La distribution au niveau des extraits se caractérise par une participation prépondérante des termes lourds $C_{23}-C_{30}$, accompagnée d'une imparité très marquée. Les condensats correspondants contiennent tous une majorité de chaînes longues dont le mode généralement plus étalé peut être décalé vers les nombres de carbones plus faibles. Une différence remarquable entre extraits et condensats est l'absence chez ces derniers de toute imparité. Des observations allant dans le même sens ont été rapportées par Welte (1965), Albrecht (1969), Connan (1974) et Arpino (1973), concernant les chutes importantes du CPI entre les n-alcanes extractibles et ceux engendrés par chauffage de la roche extraite (200-300°C).

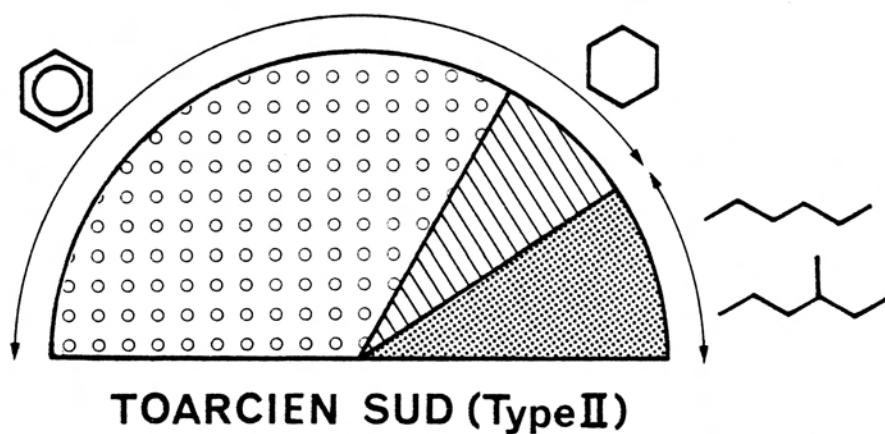
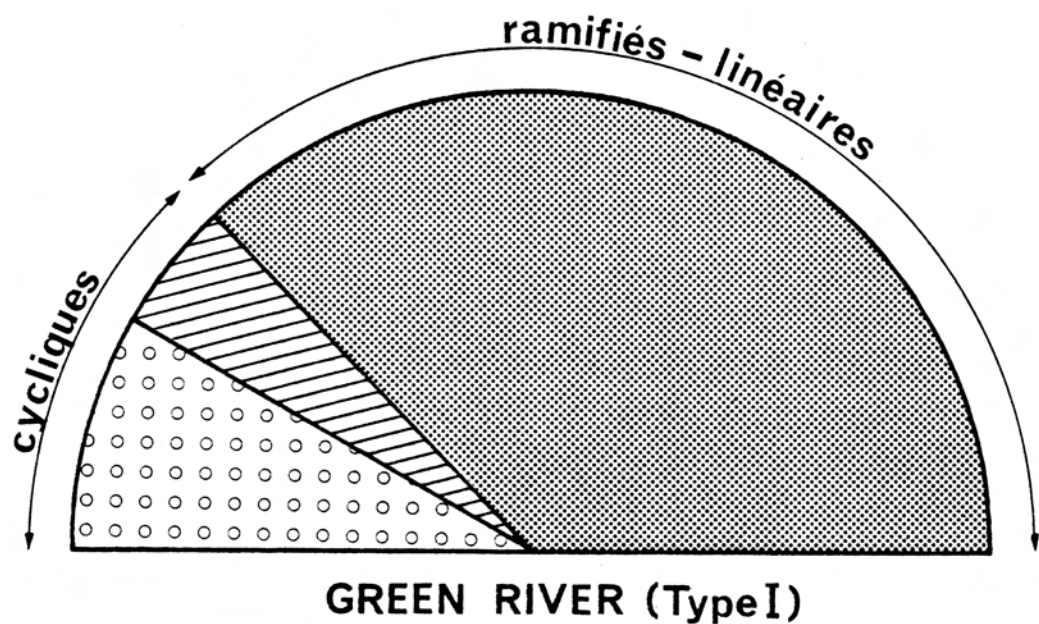
Au vu de ces seuls résultats, il est très délicat de proposer des hypothèses rendant compte de la nature et de l'origine des structures linéaires présentes dans ces kérogènes (en faible quantité d'ailleurs). En particulier, le problème reste entier de savoir si les cires végétales, qui sont responsables des distributions de n-alcanes dans les extraits, participent d'une manière importante à la constitution des structures linéaires des kérogènes, ou si, elles sont subordonnées par rapport à une autre source de molécules normales et/ou peu ramifiées. Dans le premier cas, il faudrait admettre que la libération par pyrolyse des unités linéaires s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires (craquage, recombinaison), aboutissant à une distribution altérée ne reflétant plus que vaguement leur état initial. Comme arguments en faveur de tels mécanismes, on peut citer :

- Les expériences de laboratoire de Jurg et al (1964) et de Shimoyama et al (1972) qui ont montré que le chauffage de l'acide behénique (C_{22}), (200-300°C) engendrait une gamme étendue de n-alcanes, avec il est vrai une nette prédominance du nC_{21} et du nC_{20} .
- Les n-alcènes produits par pyrolyse du kérogène de "MAHAKAM 1" à 420°C, et dont la distribution présente une légère imparité (Figure 43).

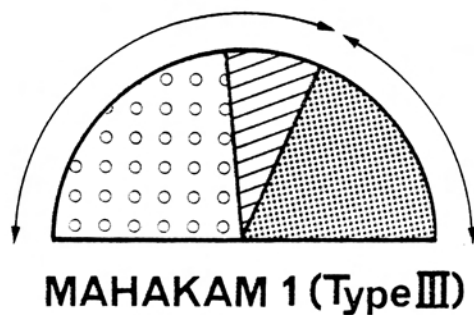
La seconde alternative rend nécessaire l'existence de précurseurs qui fourniraient au cours de la pyrolyse des distributions sans prédominance et impliquant des n-alcanes à nombre de carbone relativement élevés. Les cires bactériennes, et plus généralement les cires de microorganismes, pourraient peut être jouer ce rôle. On peut en effet supposer que la grande variabilité interspécifique quant à l'allure des distributions d'hydrocarbures linéaires, qui semble le fait des lipides bactériens (Kolattukudy, 1976), pourrait aboutir dans le cas de populations microbiennes naturelles, donc complexes, aux distributions dépourvues de prédominance que l'on associe généralement à ces cires (Parker et al, 1967 ; Tissot et al, 1977 a). D'autre part, des molécules de la famille des iso- et antéisoalcanes, largement répandues dans les organismes microbiens (Leo et al, 1966 ; Kolattukudy, 1976), éventuellement incorporées aux kérogènes, pourraient conduire, par craquage privilégié de la partie ramifiée, à certains n-alcanes présents dans les huiles de pyrolyse (Whitehead, communication orale au Congrès de Géochimie de Paris, 1973).

b) Eléments structuraux cycliques

Les hydrocarbures libérés par pyrolyse contiennent une très grande proportion de composés cycliques saturés, insaturés ou aromatiques (Figure 45). Hormis les différences quantitatives déjà signalées, les condensats de "GREEN RIVER" (type I), de "TOARCIEN SUD-COLOMBOTTE" (type II) et de "MAHAKAM 1" (type III) présentent des différences qualitatives notables dont la signification structurale est intéressante : alors que les hydrocarbures de "GREEN RIVER" sont presque exclusivement représentés par des composés linéaires et ramifiés, les hydrocarbures de "MAHAKAM 1" sont relativement plus riches en structures cycliques ; dans le cas du Toarcien,



10mg/1gKC



-  HC Aromatiques
-  HC cycliques non aromatiques
-  HC linéaires et ramifiés

Figure 45 - Constitution des hydrocarbures dans les condensats obtenus par pyrolyse des kéroènes à 500°C

ces structures représentent jusqu'à 3/4 des hydrocarbures.

Ces observations confirment bien les hypothèses qui avaient pu être faites à l'occasion de l'étude des extraits de roche et surtout de l'analyse physico-chimique globale des kérogènes, où la spectroscopie infrarouge laissait supposer une relative abondance des structures cycliques dans la matière organique du Toarcien.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que, contrairement au cas du kérogène de "GREEN RIVER", où cette fraction "hydrocarbures condensables" prend en compte 36 % (à 500°C) de la masse de kérogène initial, elle ne représente ici que 16 % ; ce qui est tout de même mieux que le kérogène de "MAHAKAM 1" où l'on a accès de cette manière à 6 % seulement de la structure.

La présence de Δ^2 stérènes, à l'exclusion de tout autre stérène, dans les produits de dégradation thermique des kérogènes du Toarcien, conduit à penser que le lien stéroïde-kérogène, clivé par la pyrolyse, devait se situer au niveau du cycle A, le carbone en position 3 étant le point d'accrochage le plus probable, puisque fonctionnalisé dans les stéroïdes naturels (stérols, stanols), (Figure 46).

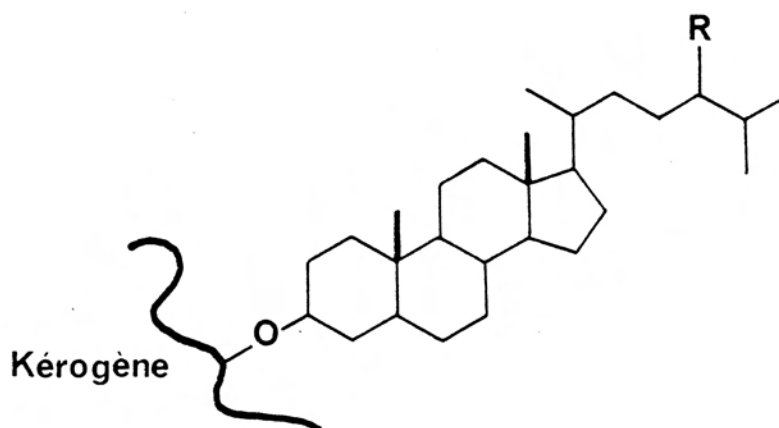


Figure 46 - Liaison hypothétique stéroïde-kérogène

Pour expliquer l'absence de diastéranes (et de diastérènes), dans les huiles de pyrolyse (Figure 37), nous proposons l'hypothèse suivante :

- La formation de $\Delta^{13(17)}$ stérènes réarrangés, suppose une défonctionnalisation préalable des molécules de type stanol. Or, si comme nous l'avons avancé, les stéroïdes impliqués dans la structure du kérogène l'ont été sous leur forme fonctionnalisée et par l'intermédiaire du groupement fonctionnel, cela exclut toute possibilité de réarrangement au sein du kérogène.
- D'autre part, les molécules libres déjà réarrangées ont perdu leur fonction oxygénée et de ce fait ne peuvent plus être intégrées facilement à la structure du kérogène par l'intermédiaire de liaisons chimiques. C'est le cas des diastéranes et même des diastérènes, molécules monoéthyléniques que la position de la double liaison en 13-17 rend peu réactives.

La présence de Hopènes insaturés, en position 17-21, pourrait être le résultat de la migration de la liaison éthylénique formée au point de rupture (kérogène-triterpène hopanique) vers le cycle le plus proche où elle se trouve en position plus stable ; ici, il s'agit du cycle pentacarboné (cycle E), (Figure 41).

La facilité de cette isomérisation est étayée par l'expérience d'évolution du diploptène, en solution dans le toluène et agité à température ambiante en présence de montmorillonite (Ensminger, 1977) : la disparition du diploptène, accompagnée de l'apparition du Hop-21(22)ène et surtout de Hop-17(21)ène, comme produit dominant, suggère un mécanisme d'isomérisation procédant par protonation-déprotonation.

La mise en évidence, dans les produits de dégradation thermique des kérogènes étudiés ici, de Hop-17(21)ène, la présence de Hop-22(29)ène, (Figure 41), l'altération de la longueur des chaînes latérales entre molécules hopaniques de l'extrait et du condensat (Figures 39, 40), sont autant d'arguments militant en faveur d'une liaison kérogène-chaîne latérale.

Ceci pourrait s'expliquer si on admet que les précurseurs des hydrocarbures hopaniques sont des polyols fonctionnalisés au niveau de la chaîne latérale (Rohmer, 1975 ; Van Dorselaer, 1976 ; Ensminger, 1977), (Figure 47).

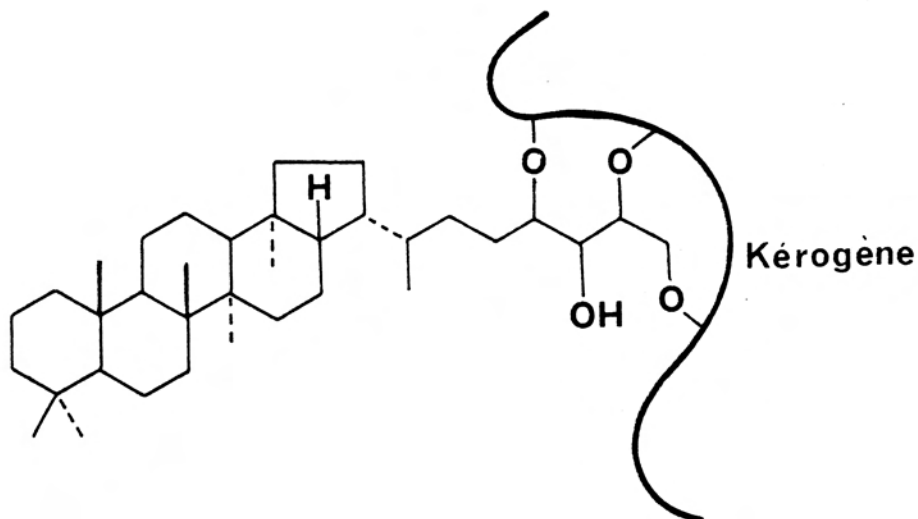


Figure 47 - Liaison hypothétique triterpénoïde hopanique - kérogène

D'autre part, la grande réactivité de ces molécules polyfonctionnalisées à squelette hopanique, comparée à celle des stéroïls (ou stanols) ne possédant qu'un seul groupement fonctionnel, permettrait d'expliquer les valeurs plus élevées du rapport triterpénoïdes hopaniques/stéroïdes dans les produits de dégradation thermique comparés aux extraits de roche. Au moment de la formation des géopolymères, intervenant très tôt dans l'histoire du sédiment, les propriétés réactives des polyols hopaniques favoriseraient leur incorporation préférentielle dans la structure du kérogène, laissant au sein de la fraction libre (extrait) les composés relativement moins fonctionnalisés et notamment les stéroïdes, avec pour conséquence, un déséquilibre du rapport triterpénoïdes hopaniques/stéroïdes entre les molécules sans lien fort avec le kérogène (=extrait) et celles impliquées dans sa structure (= huile de pyrolyse).

3 - La pyrolyse comme simulation de l'évolution naturelle

L'évolution naturelle qui conduit à la formation d'hydrocarbures dans les environnements géologiques, est principalement le fait de mécanismes thermiques contrôlés par l'augmentation de la température liée à l'enfouissement progressif des roches sédimentaires (Philippi, 1965 ; Louis et Tissot, 1967 ; Vassoyevich et al, 1969 ; Tissot et al, 1971 ; Durand et al, 1973 ; Tissot et al, 1974 a). Sur la base de ces observations, des auteurs ont cherché à reproduire "in-vitro" les réactions affectant la matière organique. Ces travaux ont permis de montrer que la pyrolyse en programmation de tempé-

rature, sous atmosphère inerte, était dans certains cas une méthode pertinente de simulation des phénomènes naturels (Espitalié et al, 1973 ; Durand et al, 1976 b ; Tissot et al, 1974 a ; Robin, 1975 ; Boulmier, 1976 ; Vandenbroucke et al, 1977).

Le traitement thermique, dans des conditions standard[★], de kérogènes des types I et II ayant déjà franchi la phase de diagénèse, c'est-à-dire au total des kérogènes peu oxygénés, aboutit à une bonne simulation de l'évolution naturelle, en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques globales des résidus de pyrolyse (analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge, résonance paramagnétique électronique, microdiffraction électronique). Par contre, dès que l'on s'adresse à des matières organiques (kérogènes, composés humiques) riches en oxygène : matières organiques n'ayant pas franchi le stade de la diagenèse, matières organiques de type III, la comparaison avec l'évolution naturelle est moins bonne (Huc, 1973 ; Durand et al, 1977 b ; Ishiwatari et al, 1978).

La coïncidence du chemin d'évolution artificielle (kérogènes chauffés) de "COLOMBOTTE" avec le chemin d'évolution naturelle des échantillons plus enfouis du Toarcien du Bassin de Paris est excellente, et confirme les travaux cités plus haut concernant les kérogènes de type II (Figure 35).

Le chemin d'évolution artificielle suivi par l'échantillon de "SEMECOURT" présente une allure proche de celui de "COLOMBOTTE", tout en étant décalé vers le bas dans le diagramme de Van Krevelen. Nous ne pouvons malheureusement nous référer à aucune série évolutive naturelle connue, ayant des propriétés initiales équivalentes à celles de "SEMECOURT", pour pouvoir juger de la ressemblance des courbes.

Dans le cas des expériences de chauffe menées sur les roches brutes, les chemins suivis par les kérogènes isolés après pyrolyse, sont assez surprenants : la matière organique étant conservée disséminée dans la matrice minérale, comme dans les conditions naturelles, on pouvait s'attendre à une très bonne simulation ; or, les courbes obtenues dans le diagramme de Van Krevelen sont systématiquement déviées vers la droite par rapport aux chemins d'évolution naturelle. Les valeurs du rapport atomique O/C des kéro-

★ : Pyrolyse sous balayage d'azote, en programmation de température : 4°C/mn.

gènes pyrolysés à 500°C, vont jusqu'à atteindre ("SEMECOURT"), et même dépasser ("COLOMBOTTE"), les valeurs des kérogènes initiaux, (Figure 35).

Nous n'avons pas les moyens pour avancer une interprétation de ces faits. On peut seulement remarquer que le phénomène a peu de chance d'intervenir au niveau des processus de cracking, puisque comme nous l'avons vu, la présence de la matrice minérale ne semble pas affecter sensiblement la qualité des hydrocarbures produits, mais plutôt au niveau de la restructuration du kérogène, c'est-à-dire au moment où le départ des hydrocarbures s'accompagne d'un transfert d'hydrogène (réaction de dismutation) qui est compensé par une aromatisation croissante du résidu, accompagnée d'une réorganisation mutuelle des feuillets polyaromatiques qui vont tendre vers une structure de type graphique (Boulmier, 1976). On peut penser que l'incorporation de l'oxygène sera favorisée par l'apparition de sites réactifs dus à la formation de radicaux libres accompagnant les réactions de dismutation. Quant à l'origine de cet oxygène, elle ne peut être, dans l'état actuel des connaissances, qu'hypothétique : présence de groupements fonctionnels oxygénés dans la matrice minérale (par exemple groupements hydroxyles des argiles), oxygène gazeux persistant dans l'échantillon de roche broyée malgré le dégazage effectué avant chaque expérience de chauffe.

Dans le cas du Toarcien, cette divergence entre roches brutes et kérogènes quant à leur évolution thermique, ne semble plus exister si l'on s'intéresse aux produits distillés et condensés (huiles de pyrolyse). Pour l'ensemble des observations, tant quantitatives (Tableau XI) que qualitatives (Figures 37, 39, 40), l'équivalence des deux types de pyrolyse apparaît comme satisfaisante. Ceci n'est pas un cas général ; ainsi, des différences importantes de rendement entre les pyrolyses sur kérogènes et roches brutes (déficit), caractérisent certains échantillons, en particulier ceux provenant de séries deltaïques du type III (Vandenbroucke, communication personnelle).

En ce qui concerne le Toarcien, la question se pose de savoir si les huiles obtenues par pyrolyse sont également qualitativement semblables aux produits de l'évolution naturelle.

Le choix de deux échantillons "d'évolution équivalente" résultant l'un d'une expérience de simulation thermique à haute température, et l'autre de l'action naturelle du milieu géologique est évidemment délicat.

La bonne correspondance des propriétés physico-chimiques globales des kérogènes (de type II), résultant d'une part de traitements thermiques, d'autre part d'une évolution naturelle (Espitalié et al, 1973 ; Tissot et al, 1974 a ; Robin, 1975 ; Boulmier, 1976 ; Durand et al, 1977 b), nous a amené à utiliser ces propriétés comme échelle d'évolution commune aux deux types d'échantillons. Nous avons opté, à cet effet, pour l'emploi du diagramme de Van Krevelen, en usant de la position des points représentatifs sur les chemins d'évolution (les courbes "naturelle" et "artificielle" coïncidant dans le cas de "COLOMBOTTE"). Ce principe admis, il apparaît que "COLOMBOTTE", chauffé à 450°C (pyrolyse KC) est comparable à "ESSISE" enfoui à une profondeur maximum de 2400 m.

Les propriétés physico-chimiques de l'extrait d'"ESSISE" et du condensat de "COLOMBOTTE" (450°C) présentent effectivement un certain nombre de similitudes :

- Les quantités d'huile de pyrolyse ("COLOMBOTTE") et d'extrait naturel ("ESSISE") produites sont sensiblement les mêmes (Figure 48).
- Les constitutions sont très proches, avec une augmentation sensible de la quantité relative d'hydrocarbures présents initialement dans les roches non évoluées (Figure 48).
- Les distributions des hydrocarbures saturés en fonction de leurs structures : alcanes linéaires et ramifiés, cyclanes à 1, 2, 3, 4, 5, 6 cycles sont semblables, avec une diminution relative des cyclanes au profit des paraffines lorsqu'on les compare à celles des extraits de roches non évoluées (Figure 48).
- Les distributions des n-alcanes en fonction du nombre de carbones présentent la même allure, avec un mode centré sur les chaînes courtes et une décroissance régulière vers les carbones élevés (Figure 48).

Mais également un certain nombre de différences :

- Absence d'hydrocarbures insaturés dans l'extrait d'"ESSISE", alors que ces composés représentent 5 à 10 % des huiles de pyrolyse de "COLOMBOTTE".

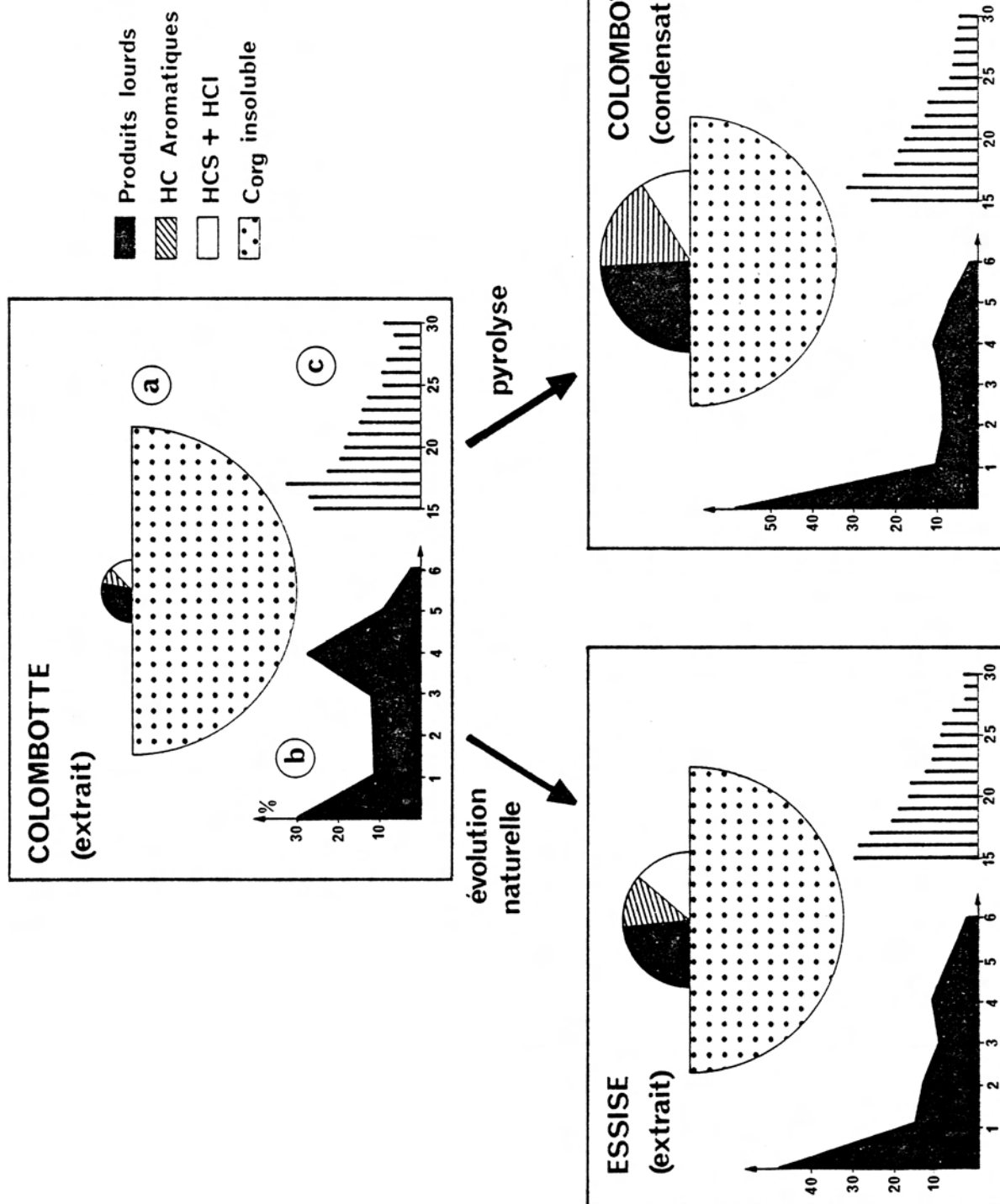


Figure 48 - Comparaison des effets de l'évolution naturelle et de la pyrolyse : a) Proportions relatives des différentes fractions de la matière organique. b) Distribution des hydrocarbures en fonction du nombre de cycles. c) Distribution des n-alcanes en fonction du nombre de cycles.

- Différence des empreintes stéraniques (fragmentogramme de masse 217), avec notamment une participation importante des stéranes réarrangés dans l'extrait d'"ESSISE" (déjà signalée par Ensminger, 1977, pour un échantillon d'évolution équivalente), alors que ces structures font défaut dans les huiles de pyrolyse (Figure 49).
- Différence des empreintes hopaniques (fragmentogramme de masse 191) tant en ce qui concerne la distribution par nombre de carbones, qui semble se conserver entre extrait de roche non évoluée et extrait d'"ESSISE", alors qu'elle est altérée dans le cas de l'huile de pyrolyse, qu'en ce qui concerne les isomérisations en position 17, 21 et 22 : l'extrait d'"ESSISE" ne contient apparemment plus que la série du $\alpha\beta$ Hopane présentant des doublets de diastéréoisomères très nets à partir de C_{30} , alors que l'huile de pyrolyse est très riche en représentants de la famille du $\beta\alpha$ Morétane (Figure 50).

En résumé, dans le cas du Toarcien, l'évolution naturelle et la simulation thermique décrite aboutissent globalement à des produits quantitativement et qualitativement comparables; des différences structurales existent cependant qui peuvent être mises sur le compte de la non équivalence des facteurs temps et température. Les températures utilisées en laboratoire pour compenser le temps géologique, sont beaucoup plus élevées que dans la nature et peuvent ainsi provoquer des mécanismes réactionnels n'existant pas dans les environnements géologiques. Aux températures "naturelles", les énergies d'activation sont telles que les réactions se succèdent dans un certain ordre. A des températures plus élevées et "a fortiori" aux températures de pyrolyse, cet ordre est différent (Tissot et al, 1975), ce qui peut aboutir à des réactions concurrentes et/ou successives non comparables aux précédentes.

4 - Problème des corrélations Extraits - Huiles de pyrolyse

La matière organique disséminée dans une roche peut être divisée en deux parties : l'une soluble dans les solvants organiques (il s'agit géné-

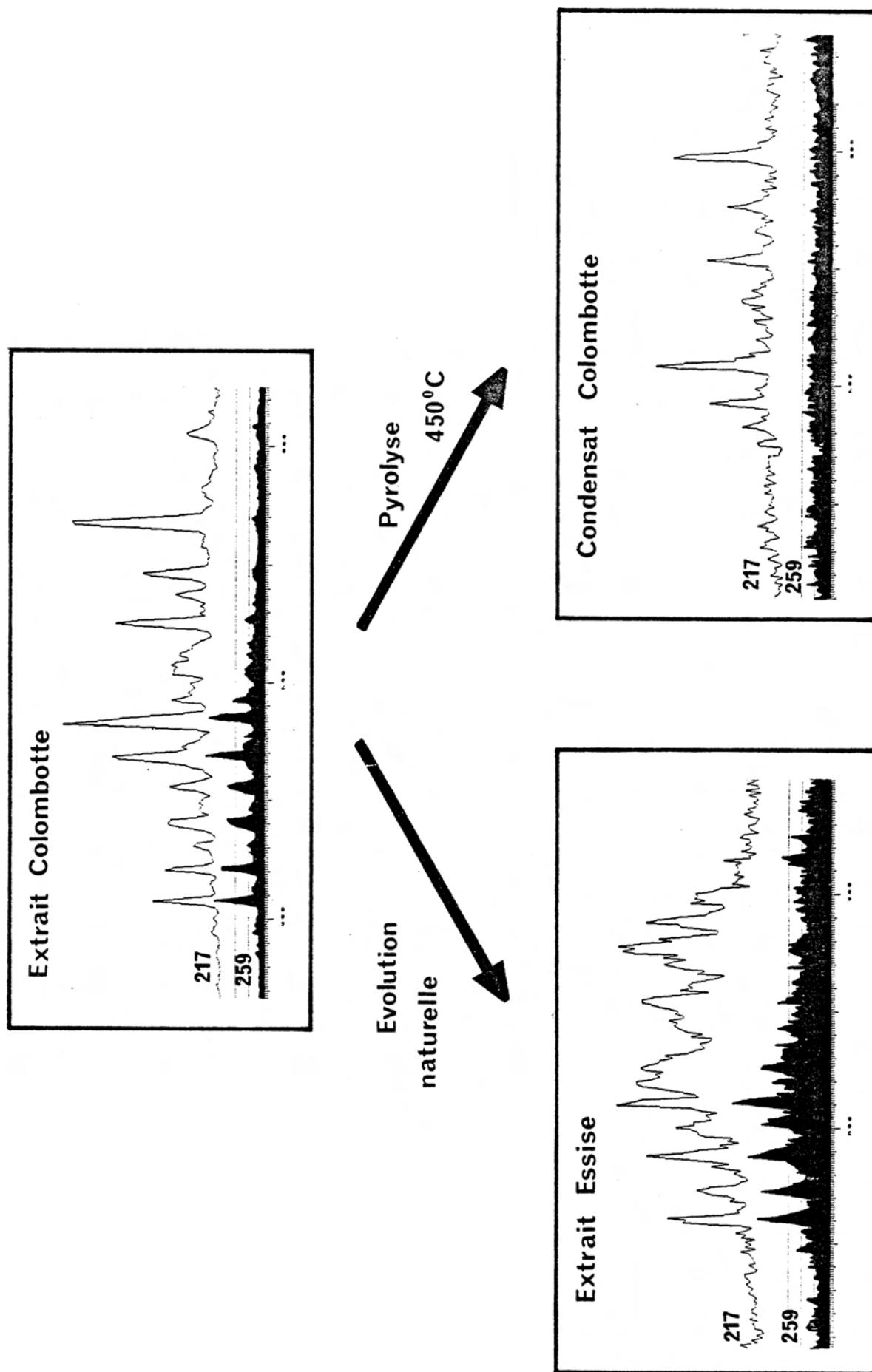


Figure 49 - Comparaison des effets de l'évolution naturelle et de la pyrolyse : Fragmentogrammes de masse 217 (stéranes) et 259 (Diastéranes) des hydrocarbures saturés

ralement du chloroforme) : l'extrait, l'autre insoluble : le kérogène. Si l'on peut "a priori" considérer que le kérogène est toujours autochtone, c'est-à-dire qu'il se trouve au sein de la roche avec laquelle il était déjà associé au moment du dépôt, on n'a pas la même certitude en ce qui concerne l'extrait, généralement assimilé à la fraction mobile de la matière organique dans certains environnements géologiques. La coexistence kérogène - extrait peut donc être le fait de leur origine commune, on a alors affaire à un extrait "autochtone", mais elle peut être aussi le résultat d'une migration d'huile : La présence simultanée de l'extrait (en totalité ou en partie) et du kérogène est alors "accidentelle"; en d'autres termes, il y a discontinuité génétique entre les deux fractions : l'extrait est "allochtone".

Ce dernier cas est intéressant dans le cadre de l'exploration pétrolière car il traduit l'existence d'une imprégnation au sein d'une roche, témoignant de phénomènes de migration, donc d'une possibilité d'accumulation d'huile.

La présence dans les extraits de roche et les huiles de composés appartenant à des familles structurales suffisamment complexes pour être utilisées comme empreintes spécifiques est déjà largement mise à profit dans le cadre des corrélations "huile-huile" et "huile-roche mère" (Tissot et al, 1974 b ; Welte et al, 1975 ; Deroo et al, 1976 ; Van Dorsselaer, 1976 ; Leythaeuser et al, 1977 ; Seifert, 1977 ; Seifert et al, 1978). En raison de la persistance de ces composés dans les produits de dégradation thermique des kérogènes, on peut espérer pouvoir utiliser les mêmes outils pour mettre en évidence les relations "huiles-roches hôte" par le biais des corrélations "extraits-huiles de pyrolyse" comme le propose Seifert (1978).

A cet effet, nous avons considéré le cas particulier de nos échantillons toarciens à l'affleurement ("COLOMBOTTE", "SEMECOURT"), comme cas d'une imprégnation peu probable : les roches encaissantes sont pauvres en matière organique, et de plus l'enfouissement maximal très faible les place bien en-deçà de la zone principale de formation des huiles. Nous nous sommes principalement intéressé aux empreintes hopaniques (fragmentogrammes de masse 191) et stéraniques (fragmentogrammes de masse 217) qui prennent en compte les structures polycycliques les plus abondantes dans les fractions analy-

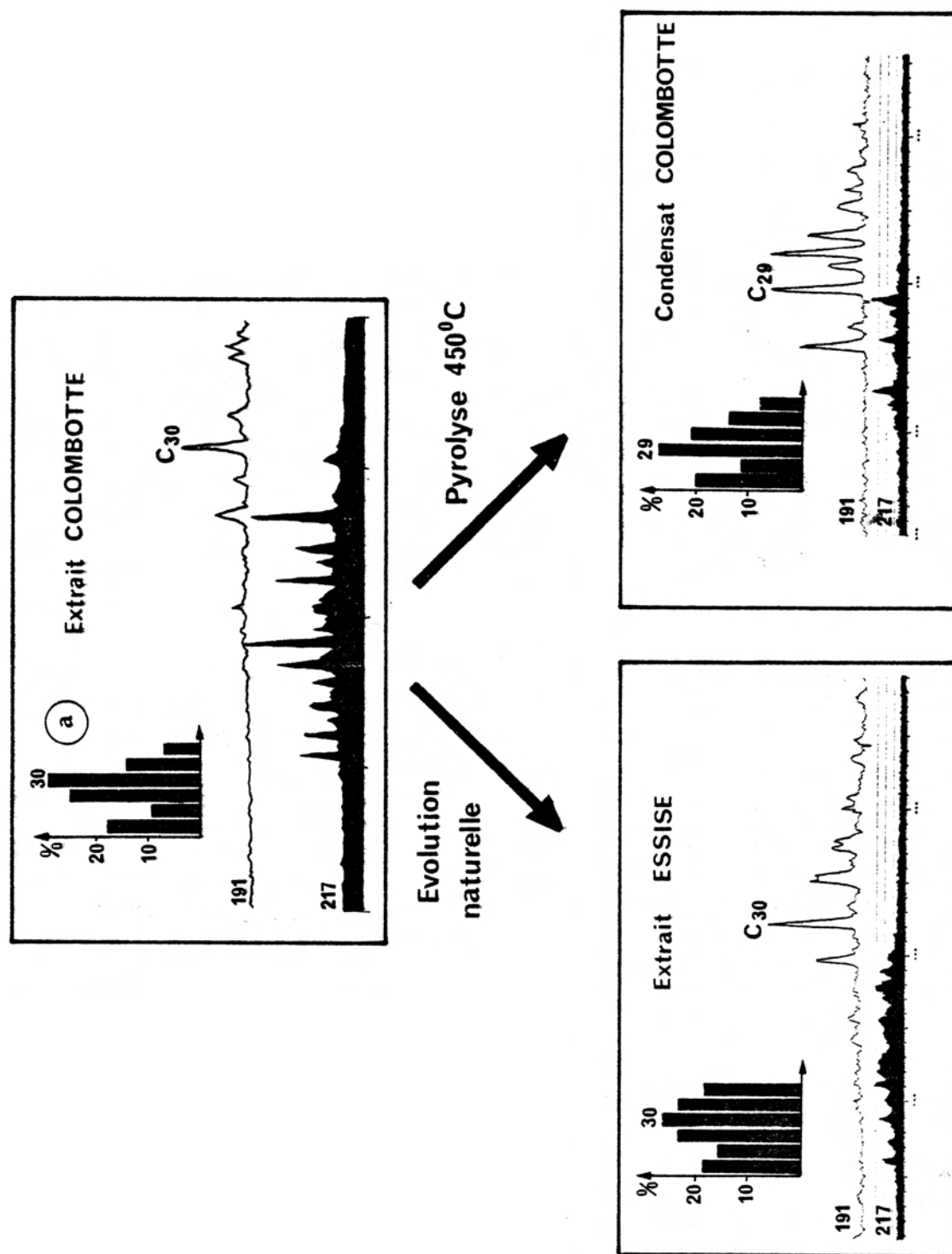


Figure 50 - Comparaison des effets de l'évolution naturelle et de la pyrolyse : Fragmentogrammes de masse 191 (Hopanes) et 217 (Stéranes) des hydrocarbures saturés. a) Distribution des molécules pentacycliques saturées en fonction du nombre de carbone s

tiques en cause (extraits et condensats).

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, les triterpanes hopaniques et les stéranes présents dans les extraits et ceux obtenus par pyrolyse, présentent des différences notables :

Les fragmentogrammes de masse 191 (empreintes hopaniques) des condensats traduisent :

- Une isomérisation plus poussée des structures, favorisant les pics correspondants aux $(17\beta, 21\alpha)$ H-Hopanes et aux $(17\alpha, 21\beta)$ H-Hopanes au détriment de ceux attribuables aux $(17\beta, 21\beta)$ H-Hopanes, phénomène surtout visible pour l'échantillon de "SEMECOURT" (Figure 39).
- Une modification de la distribution en fonction du nombre de carbones allant vers les poids moléculaires les plus faibles pour les huiles de pyrolyse, dénotant un raccourcissement de la chaîne latérale des triterpanes hopaniques (Figures 39 et 40).

Les fragmentogrammes de masse 217 (empreintes stéraniques) sont modifiés dans le cas des huiles de pyrolyse par disparition des pics relatifs aux diastéranes. Les distributions des autres stéranes semblent quant à eux parfaitement similaires entre extraits et condensats (Figure 37).

Les problèmes d'imprégnation se posant généralement pour des échantillons plus enfouis où les phénomènes de migration sont susceptibles d'exister (en raison des conditions de température et de pression), nous avons répété ces observations sur un échantillon du même bassin, mais ayant atteint la profondeur de 2400 m ("ESSISE"), ce qui compte-tenu de son histoire thermique le situe dans la zone principale de formation des hydrocarbures (Tissot et al, 1971). Les résultats obtenus, en comparant l'extrait de roche et l'huile de pyrolyse (kérogène à 450°C) de cet échantillon, confirment entièrement les remarques précédentes, tant en ce qui concerne les empreintes hopaniques que stéraniques.

Les différences observées entre extraits et condensats ne dépendent donc pas du degré d'évolution naturelle de l'échantillon mais sont certainement liées, d'une part au principe même de la pyrolyse (altération de la chaîne latérale et isomérisation des hopanes), d'autre part à une réalité structurale (absence de stéroïdes réarrangés dans les kérogènes).

Ces quelques remarques compatibles avec les observations de Seifert (1978) indiquent que la mise en évidence de corrélations (ou de non corrélations) entre une huile et une roche hôte n'est pas un problème que l'on peut résoudre d'une manière simple en utilisant les empreintes hopaniques et stéraniques. Seuls les stéranes (non réarrangés) semblent susceptibles de fournir des éléments de réponse★, bien que nous n'ayons aucune preuve sérieuse pour l'affirmer.

Le rôle d'empreintes pourrait, par contre, être plutôt attribué à des caractères plus globaux des extraits et des huiles de pyrolyse tels que les distributions des n-alcanes, des cyclanes, des molécules tétracycliques par nombre de carbones.

★: Les terpanes tricycliques, que nous n'avons pas étudiés ici, seraient d'après Seifert (1978) des marqueurs fiables pour les recherches de corrélation extraits- produits de pyrolyse.

V- CONCLUSIONS GENERALES

1 - Caractérisation de la matière organique

La matière organique du Toarcien du Bassin de Paris, prise comme exemple de référence du type II de la classification de Tissot et al (1974 a), présente un ensemble de propriétés chimiques (au niveau des extraits de roche, des kérogènes et des acides humiques) et pétrographiques, compatible avec les critères que l'on admet généralement pour reconnaître une origine marine autochtone. Les organismes phytoplanctoniques dont on retrouve de nombreuses traces : coccolithes, éléments figurés organiques (par exemple : Tasmanacées) sont les précurseurs les plus probables du contenu organique de ces dépôts.

Grâce à la présence de molécules simples dans les produits de dégradation thermique (n-alcanes, n-alcènes, molécules tétra- et pentacycliques), il nous a été possible de progresser dans la connaissance de la structure des kérogènes présents dans ces schistes (où ils représentent 94 à 99 % de la matière organique totale). Les éléments structuraux linéaires associés aux kérogènes apparaissent comme étant de taille modeste (moins de 20 atomes de carbone). D'autre part, nous avons pu établir que des structures cycliques, notamment des molécules à squelettes hopanique et stérannique, participaient pour une part non négligeable au géopolymère. Nous avons émis comme hypothèse que ces unités étaient impliquées dans la structure du kérogène par l'intermédiaire de groupements fonctionnels, au niveau du carbone en position 3 dans le cas des stéroïdes, et de la chaîne latérale dans le cas des triterpénoïdes hopaniques.

La comparaison des produits de pyrolyse des kérogènes du Toarcien avec ceux de kérogènes d'origines diverses ont montré des différences très significatives au niveau des rendements, des constitutions (hydrocarbures saturés et insaturés, hydrocarbures aromatiques, produits lourds) des structures globales des hydrocarbures (ramifiés, linéaires, cycliques) des longueurs des chaînes linéaires produites. Ceci nous permet de penser que la prise en compte des produits de dégradation thermique est un outil puissant

de discrimination des types de matières organiques sédimentaires.

La poursuite de telles études est une voie de recherche prometteuse qui pourrait aboutir à dissocier effectivement la notion de type (génétique) et la notion de chemin d'évolution (propriétés globales) et peut être, à terme, contribuer à établir une véritable classification génétique des matières organiques fossiles.

2 - Matière organique et paléoenvironnement

L'homogénéité globale, quant à la nature de la matière organique, de l'ensemble des schistes carton toarciens du Bassin de Paris confirme les travaux précédents (Tissot et al, 1971 ; Alpern et al, 1972 ; Durand et al, 1972 ; Espitalié et al, 1973).

Cette homogénéité se retrouve au niveau des hydrocarbures cycliques, aussi bien en ce qui concerne leur structure globale (prédominance régulière des molécules tétracycliques), que certains traits stéréochimiques (présence dans tous les échantillons étudiés : Jouy-aux-Arches, Semecourt, Fécocourt, Crevenay, Colombotte, de stéroïdes (stéranes et stérènes) réarrangés), et au niveau des kérogènes dont les propriétés restent globalement inchangées pour la totalité des échantillons.

Cependant, et bien qu'elles soient de faible amplitude, les variations latérales, de par leur caractère ordonné dans l'espace et de par leur régularité, nous ont permis de préciser les limites géographiques de deux provinces géochimiques :

- Une province septentrionale correspondant sensiblement à la Lorraine,
- Une province méridionale, plus ouverte, recouvrant l'Avallonnais, la Haute Saône et la Haute Marne.

Ces limites sont compatibles avec celles définies, par ailleurs, à l'occasion de l'étude des variations latérales de la composition chimique de la fraction minérale de ces schistes, et font correspondre ces deux provinces à deux bassins subsidents différents. Les provinces Nord et Sud se distinguent apparemment au niveau des apports organiques

(n-alcanes, propriétés des kérogènes) et cela en raison de l'existence d'une source de matériel détritique située au Nord, à l'emplacement du Massif des Ardennes.

On a même pu suivre, au niveau de la matière organique de la province Nord, des variations dans le temps de l'influence de ce domaine continental. Influence, qui apparemment a pris de l'importance, laissant une empreinte plus forte au toit des schistes bitumineux ; phénomène en parfait accord avec les indications fournies par les études sédimentologiques.

Des différences significatives de l'environnement géologique semblent également à l'origine de l'individualisation géochimique des deux provinces, tant au niveau de la distribution des alcanes isoprénoides, qu'au niveau des hydrocarbures polycycliques, pour lesquels des phénomènes d'hydrogénation (diastérènes $\rightarrow$ diastéranes) et d'isomérisation (($17\beta, 21\beta$)H-Hopanes $\rightarrow$ ($17\alpha, 21\beta$)H-Hopanes) sont intervenus avec des intensités différentes dans le Nord et dans le Sud. L'état actuel des connaissances ne permet pas de conclure sur la nature des facteurs responsables de ces différences. Il pourrait s'agir d'une légère différence d'évolution thermique et/ou de l'état ou de la nature des catalyseurs présents dans ces deux provinces.

Ce travail contribue à souligner la complémentarité des informations collectées à partir de la fraction soluble d'une part, et de la fraction insoluble d'autre part, pour les études de paléoenvironnement utilisant la géochimie organique. La fraction soluble (tout au moins pour les échantillons n'ayant pas subi de catagénèse importante) renseigne essentiellement sur les fossiles géochimiques, qui sont la source de données extrêmement précieuses, ayant trait aux organismes vivants parentaux et aux conditions de milieux sédimentaires. Cependant, l'existence de marqueurs très sensibles (distribution des n-alcanes, isomérisation des hopanes), qui imposent facilement leurs empreintes, risque de dissimuler leur véritable importance quantitative. Par contre, les informations obtenues par l'étude des kérogènes donne accès à une vision globale quantitativement mieux pondérée de la matière organique (le kérogène représente généralement 90 à 99 % en poids de la matière organique totale). Les résultats peuvent être, comme

c'est le cas pour le Toarcien, beaucoup moins spectaculaires qu'au niveau des extraits, mais ils sont certainement beaucoup plus représentatifs. La confrontation des deux types de résultats est donc obligatoire.

3 - Simulation de l'évolution naturelle

D'une manière générale, la simulation de l'évolution naturelle, par le procédé de pyrolyse utilisé ici, est assez satisfaisante dans le cas du Toarcien. En particulier, les résidus de pyrolyse, obtenus après chauffage du kérogène de "COLOMBOTTE" à plusieurs températures, ont des analyses élémentaires qui leur permettent de s'inscrire d'une manière parfaite dans le chemin d'évolution suivi naturellement par la matière organique des dépôts toarciens quand on se déplace vers les zones profondes du bassin. La position des échantillons sur ce chemin, prise comme échelle d'évolution commune, nous a permis de sélectionner des termes d'évolution naturelle et artificielle considérés comme équivalents. Sur cette base, la comparaison des produits issus des deux types d'évolution montre des caractères très semblables en ce qui concerne les rendements, les constitutions, les structures globales des hydrocarbures. A un niveau plus fin d'analyse, des différences se manifestent concernant les longueurs des chaînes latérales, les isomérisations, les réarrangements de certaines molécules, considérées par ailleurs comme de bons marqueurs géochimiques.

Sur le plan pratique, il serait souhaitable de pouvoir introduire les huiles de pyrolyse dans l'arsenal des "outils géochimiques" déjà disponibles pour les études de bassins. Les corrélations "huiles brutes - huiles de pyrolyse de la roche mère", complèteraient alors les corrélations "huiles brutes - extraits de la roche mère"; et les corrélations "extraits - huiles de pyrolyse" (de la même roche) permettraient de progresser dans la reconnaissance des imprégnations.

Dans de tels cas, l'utilisation des empreintes hopaniques (fragmentogrammes de masse 191) et stéraniques (fragmentogrammes de masse 217), des hydrocarbures saturés se révèle être très délicate en raison des modifications structurales induites par la pyrolyse au niveau de ces familles de

composés. On peut par contre espérer obtenir des renseignements valorisables par l'étude de caractères plus globaux (n-alcanes, distribution des cyclanes par nombre de cycles, distribution des molécules tétracycliques par nombre de carbones etc ...).

4 - Incidence sur la recherche des zones favorables à l'exploitation et la valorisation des huiles

La constance géographique, quant à la qualité globale de la matière organique du Toarcien, autorise à ne prendre en compte dans un premier temps, que la simple teneur en carbone organique comme critère "géochimique" du choix des sites d'exploitation industrielle. Cependant, les différences du deuxième ordre constatées, pourraient éventuellement être appelées à jouer un rôle dans le cas d'une mise en exploitation au seuil de rentabilité économique.

Enfin, à l'occasion de cette étude, un certain nombre de problèmes ont été soulevés : production de gaz relativement plus abondante dans le Nord, rôle de la matrice minérale. Ces problèmes ne peuvent être ignorés d'une valorisation rationnelle de ces schistes.

ANNEXE : LES METHODES ANALYTIQUES

A - PROTOCOLE DE PREPARATION DES DIFFERENTES FRACTIONS ANALYTIQUES

1 - Extraits de roche

Après broyage (AUREC), la roche est extraite au chloroforme (900 ml/200 g de roche) dans un bécher placé sur un agitateur magnétique chauffant (1 heure à 50°C). L'extrait est décanté puis purifié par filtration sur tulipe de verre fritté. Les solutions chloroformiques sont alors débarrassées du soufre minéral par passage sur des colonnes d'amalgame de cuivre. Une partie aliquote de l'extrait est déposée dans une nacelle d'aluminium tarée où elle est séchée sous un courant d'azote avant d'être pesée (Monin et al, 1978).

2 - Kérogènes

Les kérogènes ont été préparés suivant la méthode standardisée de l'IFP (Durand et al, 1972 ; Robin, 1975 ; Durand et al, à paraître), adaptée de Forsman et al (1958). Après broyage de la roche (environ 100 μ) et extraction de la matière organique soluble dans le chloroforme, la matière minérale est détruite par des attaques successives à 70°C par HCl, puis par un mélange HCl - HF. Son principe consiste à solubiliser la matière minérale par des attaques acides non oxydo-réductrices qui n'altèrent pas ou très peu la matière organique. Le protocole est le suivant :

- Deux attaques de la roche préalablement broyée (80-100 μ) et extraite par le chloroforme, par HCl 6 N à 70°C pendant trois heures pour la première, une nuit pour la seconde, suivies à chaque fois d'un lavage avec de l'eau légèrement acidulée. On élimine ainsi principalement les carbonates, les sulfates, les oxydes et les hydroxydes.

- Même protocole avec un mélange fluochlorhydrique : HCl 4 N - HF 40 %, en proportion 1/3 - 2/3, suivi de rinçages à l'eau acidulée. On élimine de cette manière les silicates.

- Nouvelle attaque par HCl 6 N à 70°C pendant trois heures, puis rinçages jusqu'à neutralité. On élimine ainsi certains fluosilicates formés au cours de l'attaque précédente.

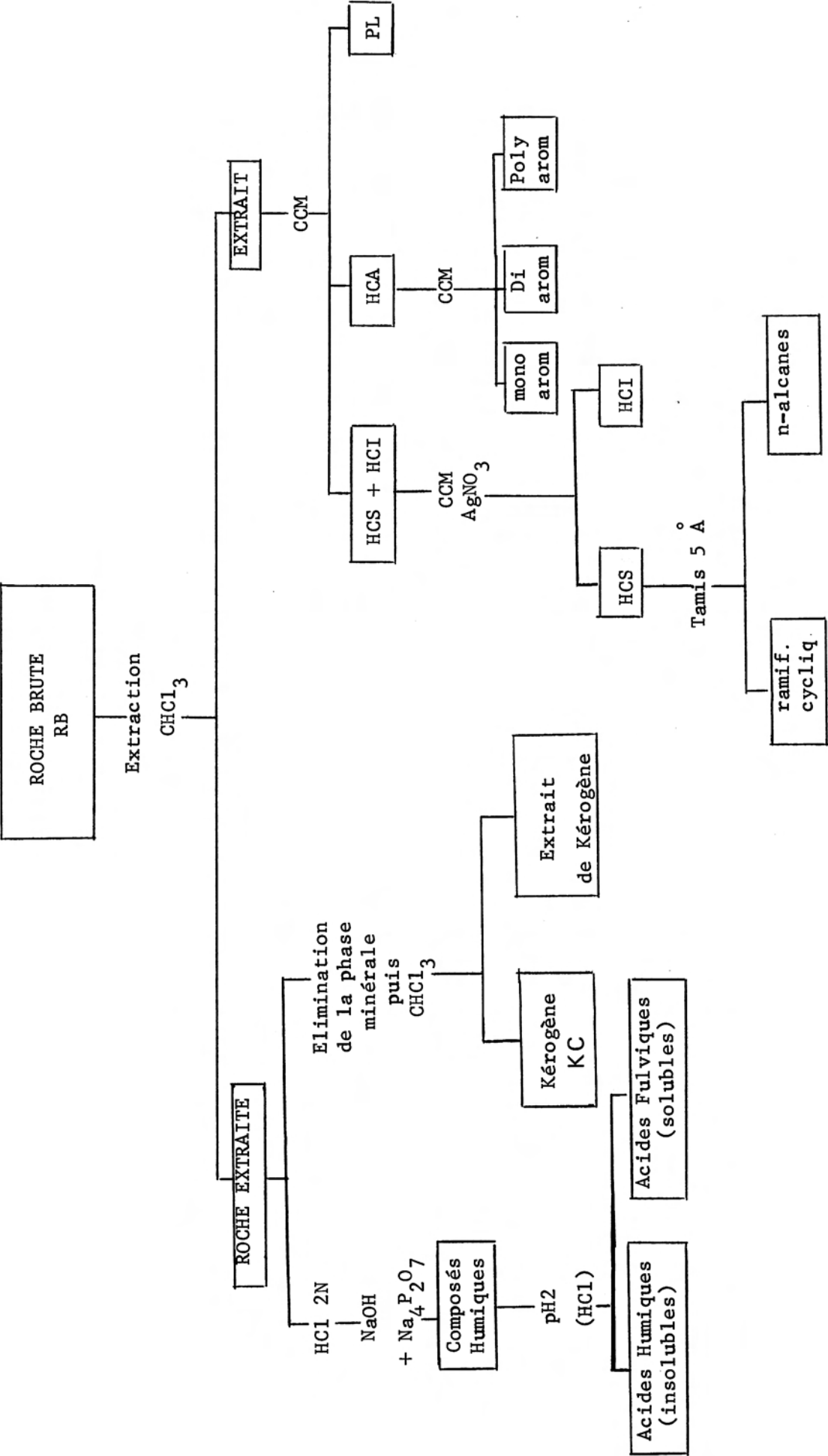


Figure 51

Toutes ces opérations sont faites sous azote, dans des réacteurs munis d'un système d'agitation et d'un filtre $0,6 \mu$. Le soutirage des solutions est effectué à l'aide d'une pompe péristaltique.

Après ces attaques acides, le résidu récupéré sur le filtre (KB) est constitué essentiellement par la matière organique et quelques minéraux non attaqués, tels que la pyrite, des oxydes et sulfates de métaux lourds, et des minéraux de néoformation comme certains fluosilicates. Le kérogène (KB) est ensuite extrait au chloroforme suivant la technique décrite plus haut pour les roches ; le produit final est noté ici KC (Figure 51).

3 - Composés humiques

Après l'extraction chloroformique, les roches broyées sont séchées. Une partie des carbonates présents dans la roche est détruite par HCl 2 N à froid.

Les composés humiques (acides humiques + acides fulviques) sont obtenus par agitation mécanique (TURBULA) du sédiment en présence d'un mélange alcalin décomplexant, composé d'hydroxyde de sodium et de pyrophosphate de sodium (NaOH 0,1 N ; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 1 %). On procède à quatre extractions de 1 heure, permettant dans la plupart des cas, une récupération quasi complète des composés alcalino-solubles (Huc, 1973). La fraction soluble est séparée de la fraction insoluble par centrifugation. Au cours des différentes extractions, des colloïdes minéraux sont mis en suspension et une simple centrifugation ne suffit pas à les faire précipiter ; il est donc nécessaire de procéder à une floculation de ces colloïdes par adjonction d'un électrolyte (NaCl 2 % ou KCl 1 %). Les acides humiques (AH) sont alors séparés des acides fulviques (AF) par centrifugation de l'extrait acidifié à pH 2 (Figure 51). Le précipitat (AH) est redissout dans de la soude (0,1 N) afin d'être purifié par dialyse contre de l'eau distillée, et décationisé sur colonne de résine (Dowex, 50 W x 4 ; 100-200 mesh) mise sous forme H^+ (Kononova, 1966 ; Huc, 1973). Les acides humiques sont ensuite lyophilisés.

Cette technique de purification est généralement suffisante pour que l'analyse élémentaire et la spectrométrie infrarouge puissent être

prises en oeuvre, les teneurs en cendres minérales excédant très rarement 10 % (il s'agit principalement d'aluminosilicates).

4 - Produits de pyrolyse

Les pyrolyses ont été effectuées soit sur le kérogène (KC) soit sur la roche brute (RB). L'échantillon (KC ou RB) est déposé dans une ou plusieurs nacelles (plusieurs dans le cas des roches brutes), de pyrex (ou de quartz pour les températures supérieures à 475°C) et placées dans un tube vertical parcouru d'un courant d'hélium (débit : 15 l/heure), (Vandenbroucke et al, 1977), (Figure 52).

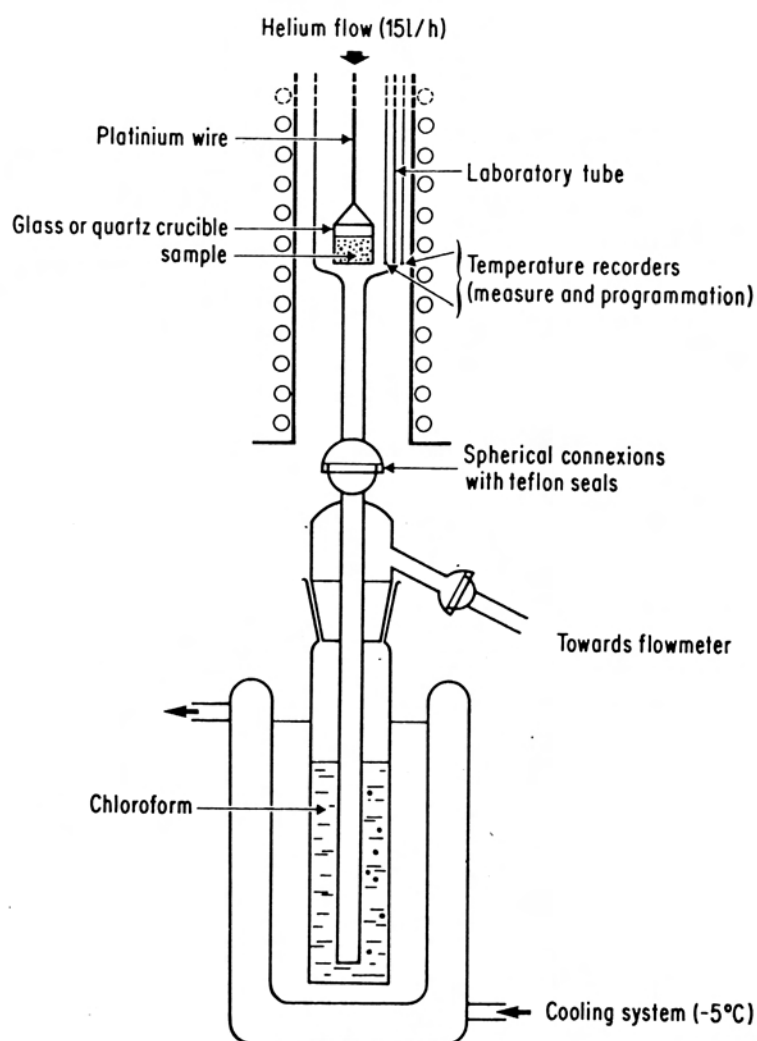


Figure 52 - Dispositif expérimental de pyrolyse

Les températures sont mesurées au niveau des nacelles, à l'intérieur et à l'extérieur du tube.

Les produits volatilisés sont condensés en barbotant dans un flacon laveur de Durand rempli de chloroforme et maintenu à une température de -5°C . Les produits gazeux ne sont pas récupérés. Le chauffage se fait en programmation de température depuis l'ambiante ($4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$). Quand la température finale choisie est atteinte, l'échantillon est rapidement remonté en dehors du four (mais conservé dans le courant d'hélium jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte). Les résidus sont récupérés tels quels dans le cas de pyrolyse des kérogènes (CKC), ou sont soumis à une préparation de type kérogène dans le cas de pyrolyse des roches brutes (Figure 53).

B - ANALYSE DES FRACTIONS

1 - Fractions organo-solubles (extraits de roche et huiles de pyrolyse)

a) Séparation des différents constituants (Figures 51, 53)

a-1) La séparation hydrocarbures saturés, insaturés (HCS + HCI), hydrocarbures aromatiques (HCA), produits lourds (PL) est obtenue par chromatographie sur couche mince suivant une méthode quantitative (Huc et al, 1976).

Une quantité connue de produits à fractionner, dissoute dans du chloroforme, est déposée (dépose linéaire) sur une plaque préparative de silicagel Merck F 254 (20 à 80 mg de produit pour des plaques de 2,5 mm d'épaisseur). La plaque est placée dans une cuve de chromatographie, au préalable saturée de cyclohexane qui sert de solvant d'élution. Après développement et séchage, on repère les différentes fractions de la manière suivante :

- les hydrocarbures saturés + insaturés sont révélés par pulvérisation de sulfate de berbérine (Fluka) en solution dans du méthanol. Ils apparaissent alors en lumière ultraviolette sous forme d'une bande jaune située à un R_f de l'ordre de 0,7.

- les produits lourds (PL) dont la migration est nulle ou faible (R_f : 0 à 0,2) sont visibles en lumière blanche sur la ligne de dépose où ils ap-

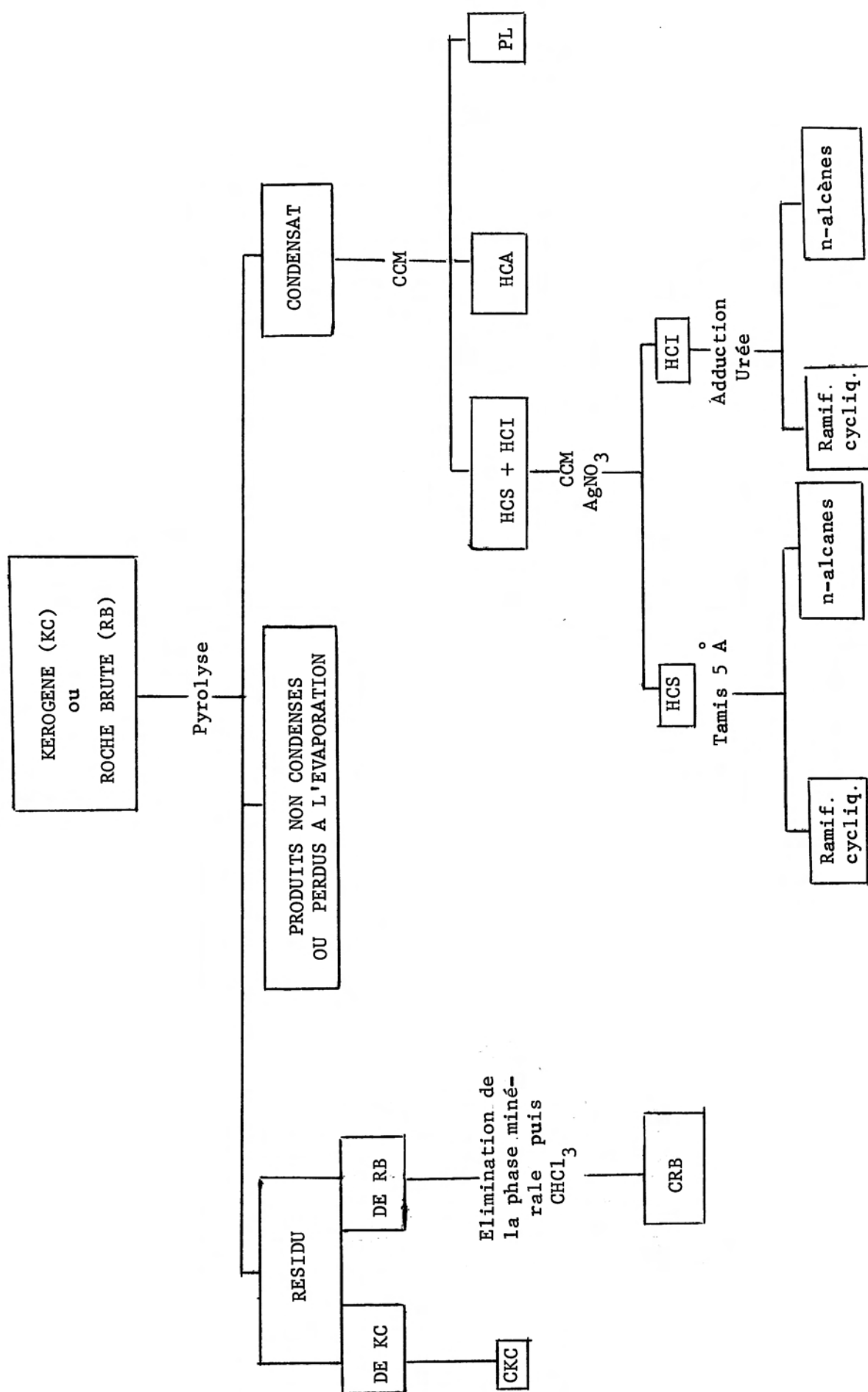


Figure 53

paraissent très sombres ; en lumière de Wood, la fraction la plus mobile montre une fluorescence jaune à verte.

- les composés aromatiques (HCA), avec un R_f intermédiaire (0,2 à 0,5) sont partiellement visibles en lumière ultraviolette avec une vive fluorescence bleu clair à violet foncé.

La silice correspondant aux zones ainsi délimitées est récupérée par grattage de la plaque. Les trois fractions (support + produit) sont placées dans des béchers où elles sont broyées et mises en contact avec du chloroforme. Le mélange diphasique, poudre - chloroforme, est ensuite percolé sur des tulipes filtrantes garnies de filtres en fibre de verre (Whatman GF/C). La désorption est poursuivie par percolation à l'aide de chloroforme dans le cas des hydrocarbures saturés + insaturés, de benzène dans le cas des hydrocarbures aromatiques et d'un mélange méthanol - benzène (50-50) dans le cas des produits lourds. Les fractions obtenues sont réduites à l'évaporateur rotatif (en évitant de les amener à sec). L'évaporation est achevée sous courant d'azote dans des petites nacelles d'aluminium tarées. La pesée de ces dernières, effectuée sur une microbalance (Mettler, ME 22), permet une distribution quantitative des trois fractions.

a-2) La séparation des hydrocarbures saturés (HCS) et des hydrocarbures insaturés (HCI), inspirée de Morris (1964), est obtenue par CCM sur un support de silice imprégnée de nitrate d'argent (10 % AgNO_3), activée à l'étuve (1 h à 140°C). La composition du mélange servant à la fabrication des plaques est la suivante (pour 5 plaques de 0,5 mm d'épaisseur) : 50 g de silicagel G type 60 (Merck) + 5 g d' AgNO_3 dans 120 cm^3 d'eau distillée. La dépose maximum pour de telles plaques est de 20 mg d'échantillon. L'élution est effectuée à l'aide de cyclohexane. La localisation de la fraction saturée (R_f 0,7) et des fractions insaturées est réalisée par pulvérisation de sulfate de berbérine et visualisation en lumière ultraviolette. L'éther éthylique est le solvant utilisé pour désorber ces différents hydrocarbures suivant la méthode déjà décrite.

a-3) Séparation des hydrocarbures ramifiés-cycliques et des hydrocarbures linéaires :

- Dans le cas des hydrocarbures saturés, cette séparation est obtenue par insertion des molécules linéaires à l'aide de tamis 5 Å, dans les condi-

tions suivantes : 100 g de tamis (au préalable activé suivant la méthode de Fabre et al (1968)) pour 1 g de mélange en solution dans le benzène ; le tout est laissé 50 h à reflux. La solution est ensuite filtrée et le tamis abondamment lavé au benzène. Le filtrat et les solutions de lavage contiennent les iso + cycloparaffines.

- Dans le cas des hydrocarbures insaturés, l'utilisation des tamis 5 Å a été exclue en raison de leurs propriétés catalytiques (Albrecht, communication personnelle). Nous lui avons préféré la méthode d'adduction à l'urée : à une masse donnée de mélange à fractionner, on ajoute cinq fois son poids d'urée et un volume de méthanol-chloroforme (3-1) inférieur à celui nécessaire pour une solubilisation de l'urée présente, à température d'ébullition. Le tout est placé sous reflux ; on ajoute du méthanol jusqu'à solubilisation totale de l'urée. Après refroidissement, on place le mélange une nuit au réfrigérateur. Le lendemain, après avoir laissé revenir le clathrate à température ambiante, on filtre sur verre fritté. Les cristaux d'urée sont lavés sur le filtre avec du chloroforme. L'urée entraînée au cours de ce lavage précipite durant l'évaporation du filtrat. On ajoute alors de l'eau jusqu'à solubilisation complète de cette urée et on extrait au chloroforme les composés non-adduits (ramifiés-cycliques). La séparation est améliorée par l'ajout de n-undécane au mélange à adduire, cet hydrocarbure formant un complexe d'insertion avec l'urée (Dastilung, 1976).

a-4) Fractionnement des aromatiques : une méthode de CCM a été mise au point pour séparer les hydrocarbures aromatiques suivant leur degré d'aromaticité (Roucaché, communication personnelle).

Cette chromatographie est effectuée sur plaque d'alumine 150 F 254 type T (Merck) de 1,5 mm d'épaisseur, activée à l'étuve (1 h à 140°C), pour une dépose de l'ordre de 20 mg. L'éluant utilisé est l'heptane. Deux migrations successives sont nécessaires à une bonne séparation. Tous les hydrocarbures aromatiques n'étant pas visibles en lumière ultraviolette, on préfère baser le découpage des zones suivant des valeurs de R_f déterminées au préalable à l'aide de produits de références. Les fractions prises en compte sont :

- Les hydrocarbures monoaromatiques (R_f : 0,75 - 1,0),
- Les hydrocarbures diaromatiques (R_f : 0,55 - 0,75),

- Les hydrocarbures polyaromatiques, à 3 noyaux et plus (Rf : 0, - 0,55)

Les produits sont ensuite désorbés par le chloroforme suivant la technique déjà décrite.

b) Chromatographie en phase gazeuse

Les fractions d'hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques sont analysées par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de colonnes capillaires garnies d'OV 17, en programmation de température de 135°C à 270°C (2°C/mn ; temp. détecteur : 270°C ; temp. injecteur : 270°C ; longueur de la colonne : 25 m ; diamètre intérieur : 0,5 mm), (Fabre et al, 1972).

Pour la fraction hydrocarbures aromatiques, on a mis en évidence les molécules soufrées en utilisant, en même temps, la détection par ionisation de flamme (FID), et la détection par photométrie de flamme (FPD), (Castex et al, 1974).

A partir des chromatogrammes de la fraction hydrocarbures saturés + insaturés, on a déterminé la distribution des n-alcanes, des isoprénoides, et le "Carbon Preference Index" (CPI) suivant la formule :

$$\text{CPI} = \frac{n\text{C}_{25} + n\text{C}_{27} + n\text{C}_{29}}{1/2 n\text{C}_{24} + n\text{C}_{26} + n\text{C}_{28} + 1/2 n\text{C}_{30}}$$

En outre, 5 échantillons ont fait l'objet d'un dosage interne des quantités absolues de n-alcanes selon Fabre et al (1972).

Pour l'étude de tous ces paramètres, on a préféré utiliser la fraction HCS + HCl, plutôt que la fraction HCS, pour limiter l'influence des pertes au niveau des hydrocarbures légers, pertes favorisées par la multiplication des manipulations de l'échantillon.

c) Spectrométrie de masse

Des spectres de masse ont été effectués sur la fraction HCS afin de déterminer l'importance relative des molécules en fonction de leur nombre de cycles. Ces mesures ont été faites par introduction directe dans un spectromètre de masse CH5 sous une tension d'ionisation de 70 eV.

Les coefficients de sensibilité utilisés sont ceux donnés par Hood et O'Neal (1959) pour l'analyse des hydrocarbures saturés, par la méthode des pics fragments.

Par la même méthode d'introduction directe, nous avons déterminé, dans des fractions "HCS" et "HCI", la composition relative des différentes structures tétra- et pentacycliques les plus abondantes. Pour cela, nous avons considéré les hauteurs de pics correspondant aux valeurs m/e des fragments moléculaires (Tableau XII).

Nb de C		27	28	29	30	31	32
H C S	4 cycles	372	386	400	414	428	442
	5 cycles	370	384	398	412	426	440
H C I	4 cycles	370	384	398	412	426	440
	5 cycles	368	382	396	410	424	438

Tableau XII - m/e des pics M^+ pris en compte pour les distributions moléculaires en fonction du nombre de carbones

d) Couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

Le couplage CPG-SM-ordinateur a été réalisé à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg sur le système "LKB 2170-2130". Il comprend :

- une chromatographie sur colonne (colonne remplie de chromosorb W imprégné de 1 % de Dexil 300 GC : diamètre intérieur : 4 et 2 mm ; longueur : 2 à 3,5 m ; ou colonne capillaire de verre imprégnée d'OVI). Les mélanges à analyser sont passés en programmation de température (3°C/mn) de 160 à 300°C.

- le passage dans un spectromètre de masse "LKB 9000 S", sous une

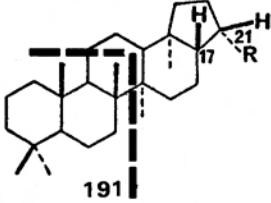
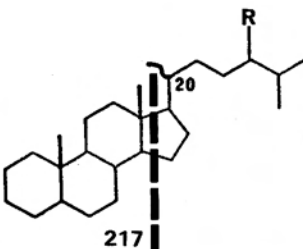
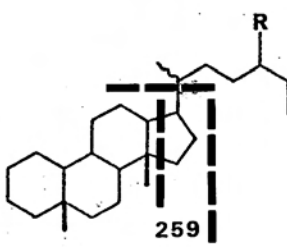
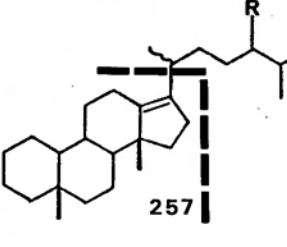
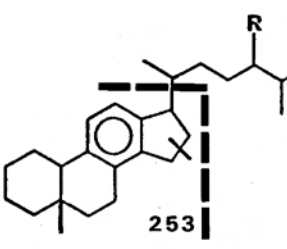
Composés	Fragments caractéristiques
Triterpanes Hopaniques	
Stéranes	
Diastéranes	
Stérènes réarrangés	
Stéroïdes monoaromatiques	

Tableau XIII - Fragments caractéristiques de quelques composés étudiés
(d'après Van Dorsselaer, 1976 ; Ensminger, 1977 ; Spyckerelle, 1975)

tension d'ionisation de 70 eV, couplé à un ordinateur "Digital equipment" PDP 11 E 10". Les périphériques utilisés sont un terminal oscillographique "Techtronix 4012" et un enregistreur électrostatique "Versatec 200 A SPP".

Au cours de la chromatographie en phase gazeuse, des spectres de masse sont enregistrés toutes les 4s environ et sont stockés dans la mémoire de l'ordinateur. Ces spectres sont classés par ordre d'enregistrement, donc en fonction du temps de rétention des produits sur la colonne. Sur demande, l'ordinateur délivre les spectres de masse correspondant aux élu-tions des produits intéressants. De plus, l'ordinateur peut également four-nir l'intensité d'un ion en fonction du numéro des spectres de masse enre-gistrés, donc en fonction du temps. Cette courbe est appelée fragmentogramme de masse. Elle peut être assimilée à un chromatogramme sur lequel appa-raîtrait sélectivement un type de produit pour peu qu'il possède un ion fragment caractéristique (Tableau XIII).

2 - Kérogènes (KC - CKC - KCRB)

Les méthodes analytiques mises en oeuvre pour l'étude des kérogènes sont celles habituellement utilisées pour la caractérisation des matières organiques insolubles : l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, la thermogravimétrie et la microscopie électronique. D'autre part, des études optiques ont été effectuées au CERCHAR (Alpern et al, 1972 ; Alpern et al, 1976) et à l'IFP par Dentant E., (1977). L'ensemble de ces techniques permet de classer les différents types de kérogènes et de suivre leurs transformations physico-chimiques au cours de l'évolution naturelle (Durand et al, 1972 ; Espitalié et al, 1973 ; Tissot et al, 1974 a ; Robin, 1975 ; Boulmier, 1976).

a) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Fe) a été effectuée par la Société ATX (Suresnes, France). Les échantillons (KC) ont été préalablement deshydratés sous vide pendant 2 heures à 100°C et conditionnés sous atmosphère d'Argon. La mesure des teneurs en Fe a servi à déterminer les teneurs en soufre organique de la manière suivante : le soufre organique a été calculé par différence entre le soufre total, donné par l'analyse,

et le soufre minéral que l'on suppose être entièrement et exclusivement sous forme pyrite FeS_2 . Le résidu minéral est déterminé par la formule :

$$100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ O} + \% \text{ N} + \% \text{ S org})$$

b) Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en absorbance sur un spectromètre Beckman 4240. Pour cela les kérogènes (KC) sont dispersés dans du KBr, à une concentration connue. Les pastilles sont confectionnées sous une pression de 8 tonnes/cm², puis deshydratées par un séjour de 10 jours dans un dessiccateur (Robin et al, 1976). L'intensité des différentes bandes d'absorption est déterminée par planimétrie (Figure 24).

Les coefficients d'absorption K sont obtenus en rapportant les surfaces des bandes à la quantité effective de matière organique traversée par un faisceau incident de 1 cm² de section. Le coefficient K est exprimé en cm²/mg. L'absorbance spécifique de chaque bande est arbitrairement considérée comme égale à l'unité. L'attribution des bandes d'absorption des kérogènes est celle proposée par Robin (1975) :

- 2920 - 2855 cm⁻¹ : CH saturés, en particulier CH₂ à 2920 et 2850 cm⁻¹ et CH₃ à 2960 et 2872 cm⁻¹ (vibration de valence).
- 1710 cm⁻¹ : vibration des carbonyles C = O, en particulier des carboxyles - COOH, des esters - COOR et des cétones >CO.
- 1630 cm⁻¹ : vibration de la liaison C = C des cycles aromatiques, vibration de valence C = O de fonctions quinoniques pontées avec des acides, vibration C = C des oléfines.
- 1455 cm⁻¹ : déformation de la liaison CH des CH₂ et CH₃.
- 1375 cm⁻¹ : déformation de la liaison CH des CH₃.
- 720 cm⁻¹ : déformation de type "rocking" des chaînes aliphatiques non ramifiées présentant au moins 4 groupes CH₂.

c) Analyse thermogravimétrique

La perte de poids des kérogènes (KC) au cours d'une pyrolyse sous atmosphère d'azote a été enregistrée en continu à l'aide d'une thermobalance Mettler TA 1, au cours d'une programmation de température ($4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) de la température ambiante jusqu'à 500°C (Espitalié et al, 1973). Les thermogrammes ont été corrigés en tenant compte des teneurs en cendres des kérogènes.

d) Microscopie électronique fond noir

Les techniques d'étude en microscopie électronique fond noir ont été mises au point pour l'analyse des kérogènes par Oberlin et al (1972, 1974, 1975) et Boulmier et al (1977).

On forme l'image des structures diffractantes carbonées de l'échantillon en plaçant dans le plan focal image, où se forme une image de diffraction, un petit diaphragme tel que seuls les rayons diffractés par des particules de même orientation soient sélectionnés. En arrivant dans le plan de l'image optique, ces rayons formeront une image apparaissant comme des taches brillantes sur fond noir. En particulier, pour mettre en évidence les feuillets carbonés aromatiques, on placera le diaphragme à l'emplacement du faisceau 002 qu'ils produisent. Cette technique permettra donc de matérialiser les régions de l'objet où existent déjà des empilements de feuillets de noyaux aromatiques, et de matérialiser ceux-ci, si ils sont supérieurs en taille au pouvoir séparateur du microscope.

3 - Composés humiques

a) Dosage

La détermination du carbone alcalino-soluble (Acides fulviques + Acides humiques = AF + AH) et du carbone fulvique (AF) a été effectuée à l'aide d'un analyseur "Carmograph-Wösthoff" faisant intervenir la combustion sous oxygène de l'échantillon (partie aliquote amenée à sec de la solution à doser), et le dosage, par conductimétrie, du CO_2 produit.

b) Analyse des Acides humiques

Les acides humiques sont déshydratés sous vide pendant 2 heures à 80°C et conditionnés sous atmosphère d'Argon. Ils sont caractérisés par leurs analyses élémentaires et leurs spectres infrarouge suivant les mêmes protocoles que ceux adoptés pour les kérogènes.

REFERENCES

- ALBRECHT P. (1969)
Etude de constituants organiques des séries sédimentaires de Logbaba et de Messel. Transformations diagénétiques.
Thèse Université de Strasbourg.
- ALPERN B., DURAND B., ESPITALIE J., TISSOT B., (1972)
Localisation, caractérisation et classification pétrographique des substances organiques sédimentaires fossiles.
In "Advances in Organic Geochemistry 1971" (Eds. Von Gaertner H.R., Wehner H.). Pergamon Press, 1-28.
- ALPERN B., HUC A.Y. (1976)
Paléogéographie et diagenèse des schistes bitumineux du Bassin de Paris en relation avec les propriétés chimiques et pétrographiques et leurs valorisations.
Rapport DGRST (75-7-1344).
- APOSTOLESCU V. (1967)
Influence de la température et de la pression sur la genèse des hydrocarbures. Etude des argiles du Lias du Bassin de Paris (Affleurements : Avallonnais, Auxois, Haute Marne, Lorraine).
Rapport Institut Français du Pétrole, réf. 14527 (non publié)
- APOSTOLESCU V. (1968)
Influence de la température et de la pression sur la genèse des hydrocarbures. Etude des argiles du Lias du Bassin de Paris.
Conditions de sédimentation et milieux de dépôt du Toarcien (Forages Berneval 101, Rouen 101, Villequier 101).
Rapport Institut Français du Pétrole, réf. 15938 (non publié).
- ARPINO P. (1973)
Les lipides de sédiments lacustres Eocènes.
Thèse Université de Strasbourg.
- ATTAWAY D., PARKER P.L. (1970)
Sterols in recent marine sediments.
Science, 169, 674-675.
- BERNIER P., BUSSON G., ENAY R., NOEL D. (1972)
Les calcaires bitumineux d'Armailles, formation laminée du Kimméridgien de la région de Belley (Ain) et leurs conditions de dépôt.
C.R. Som. Acad. Sci. Fr., Paris, 274 D, 3172-3175.
- BLUMER M., THOMAS D.W. (1965 a)
Phytadienes in zooplankton.
Science, 147, 1148-1149.
- BLUMER M., THOMAS D.W. (1965 b)
"Zamene" isomeric C₁₉ monolefins from marine zooplankton fishes and mammals.
Science, 148, 370-371.

- BLUMER M., GUILLARD R.R.L., CHASE T. (1971)
Hydrocarbons of marine phytoplankton.
Mar. Biol., 8, 183-189.
- BOULMIER J.L. (1976)
Etude structurale de quelques séries de roches sédimentaires carbonées par microscopie électronique à haute résolution. Détermination de critère d'origine et d'évolution des kérogènes.
Thèse. Université d'Orléans.
- BOULMIER J.L., OBERLIN A., DURAND B. (1977)
Etude structurale de quelques séries de kérogènes par microscopie électronique. Relations avec la carbonisation.
In "Advances in organic Geochemistry, 1975", (eds Campos R., Goni J.) ENADIMSA, Madrid, 781-796.
- BOUTRY J.L., BARON C. (1967)
Etude biochimique des planctons. II Insaponifiables et stérols d'un plancton marin animal.
Bull. Soc. Chim. Biol., 49, 1399-1401.
- BOUTRY J.L., JACQUES G. (1970)
Etude biochimique des planctons. III Insaponifiables et stérols de plancton marin végétal.
Bull. Soc. Chim. Biol., 52, 349-352.
- BRAY E.E., EVANS E.D. (1961)
Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments.
Limn. Ocean. 12, 79-87.
- BROOKS J.D., SMITH J.W. (1969)
The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. II Coalification and the formation of oil and gas in Gippsland basin.
Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1183-1194.
- BURGER J. (1973)
L'exploitation des pyroschistes ou schistes bitumineux.
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 28, 315-373.
- CASTEX H., ROUCACHE J., BOULET R. (1974)
Le Soufre thiophénique dans les pétroles et les extraits de roche. Analyse par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse.
Rev. Inst. Franç. Pétrole, 29, 3-40.
- CONNAN J. (1974)
Diagénèse naturelle et diagénèse artificielle de la matière organique à éléments végétaux prédominants.
In "Advances in Organic Geochemistry 1973", (eds Tissot B., Bienner F.). Technip Paris. 73-95.
- DASTILLUNG M. (1976)
Lipides de sédiments récents.
Thèse Université de Strasbourg, 147 p.

- DENTANT E. (1977)
Caractérisation par des méthodes optiques du contenu organique de
sédiments de référence.
(Rapport non publié).
- DEPAPE G. (1961)
Les flores liasiques de France.
In "Colloque sur le Lias Français". Mémoires du BRGM, Technip, Paris,
4, 179-200.
- DEROO G. (1967)
Influence de la température et de la pression sur la genèse des hy-
drocarbures. Etude des argiles du Lias du Bassin de Paris. Condi-
tions de sédimentation du Lias et du Toarcien.
Rapport Institut Français du Pétrole, réf. 14941 (non publié).
- DEROO G. (1976)
Corrélations huiles brutes-roches mères à l'échelle des bassins
sédimentaires.
In "La matière organique dans les sédiments".
Bull. Centre Rech. Pau. SNPA, 10, 317-335.
- DE SAPORTA G. (1873)
Plantes Jurassiques.
Paléontologie française 2ème série.
- DOUGLAS A.G., EGLINTON G., HENDERSON W. (1970)
Thermal alteration of the organic matter in sediments.
In "Advances in Organic Geochemistry 1966", (eds Hobson G.D., Speers
G.C.), Pergamon Press, London, 369-388.
- DURAND B., ESPITALIE J., NICAISE G., COMBAZ A. (1972)
Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du
Toarcien du Bassin de Paris : I - Etude par des procédés optiques,
analyse élémentaire, étude en microscopie et diffraction électro-
niques.
Rev. Inst. Franç. Pétrole, 27, 865-884.
- DURAND B., ESPITALIE J. (1973)
Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des
sédiments.
C.R. Acad. Sc. Paris, 276, 2253-2256.
- DURAND B., ESPITALIE J. (1976 a)
Geochemical studies on the organic matter from the Logbaba cores
(Douala Basin, Cameroon) II. The insoluble part (kerogen).
Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 801-808.
- DURAND B., BARSONY I., MONIN J.C., NICAISE G., ROBIN P., SOURON C. (1976 b)
Analyse des kérogènes pyrolysés sous atmosphère d'azote.
Rapport IFP, n° 23825 (non publié).
- DURAND B., NICAISE G., ROUCACHE J., VANDENBROUCKE M., HAGEMANN H.W. (1977 a)
Etude géochimique d'une série de charbons.
In "Advances in Organic Geochemistry 1975" (eds CAMPOS R., GONI J.)
ENADIMSA, Madrid, 601-632.

- DURAND B., MARCHAND A., AMIELL J., COMBAZ A. (1977 b)
 Etude de kérogènes par résonance paramagnétique électronique.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.)
 ENADIMSA, Madrid, 753-780.
- DURAND B.
 Sedimentary organic matter and kerogen, definition and quantitative
 importance of kerogen.
 In "Kerogen", (ed DURAND B.), Technip. Paris, à paraître.
- DURAND B., NICAISE G.
 Procedures for kerogen isolation.
 In "Kerogen", (ed DURAND B.), Technip, Paris, à paraître.
- EGLINTON G. (1969)
 Organic geochemistry. The organic chemist's approach.
 In "Organic geochemistry", (eds EGLINTON G., MURPHY M.T.J.),
 Springer Verlag Berlin, 20-73.
- EGLINTON G. (1972)
 Laboratory simulation of organic geochemical processes.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1971", (eds VON GAERTNER H.R.,
 and WEHNER H.), Pergamon Press, 29-48.
- ENSMINGER A. (1974)
 Triterpénoïdes du schiste de Messel.
 Thèse 3ème cycle, Université de Strasbourg.
- ENSMINGER A., ALBRECHT P., OURISSON G., TISSOT B. (1977)
 Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial.
 Early Toarcian shales (Paris Basin).
 In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.),
 ENADIMSA, Madrid, 45-52.
- ENSMINGER A. (1977)
 Evolution de composés polycycliques sédimentaires.
 Thèse Université de Strasbourg, 149 p.
- ESPITALIE J., DURAND B., ROUSSEL J.C., SOURON C. (1973)
 Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du
 Toarcien du Bassin de Paris : II - Etudes en spectroscopie infra-
 rouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogra-
 vimétrique.
 Rev. Inst. Franç. Pétrole, 28, 37-66.
- ESPITALIE J., LAPORTE J.L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J.,
 BOUTEFU A. (1977)
 Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel
 pétrolier et de leur degré d'évolution.
 Rev. Inst. Franç. Pétrole, 32, 23-42.
- FABRE M., GUICHARD-LOUDET N.J., ROUCACHE J. (1968)
 Etude de la répartition dans un pétrole brut des n-paraffines C par
 C de C₁ à C₄₀ à l'aide des tamis moléculaires 5 A et de la CPG.
 Geochemistry, 16, 241-260.

- FABRE M., LEBLOND C., ROUCACHE J. (1972)
Analyse quantitative par CPG capillaire des n-alcanes de C_{12} à C_{32} dans les hydrocarbures saturés d'un pétrole brut ou d'un extrait de roche.
Rev. Inst. Franç. Pétrole, 27, 469.
- FORSMAN J.P., HUNT J.M. (1958)
Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin.
In "Habitat of Oil", AAPG Publ ; Tulsa, 747-778.
- GABILLY J. (1961)
Stratigraphie et paléogéographie du Lias dans le détroit poitevin.
In "Colloque sur le Lias Français". Mémoires du BRGM. Technip, Paris, 4, 475-486.
- GAGOSIAN R.B. (1975)
Sterols in the western North Atlantic Ocean.
Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1443-1454.
- GALLEGOS E.J. (1975)
Terpane - Sterane release from kerogen by pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 43, 1524-1528.
- GIRAUD A. (1970)
Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock.
Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., 54, 439-455.
- GOULEAU D. (1975)
Les premiers stades de la sédimentation sur les vasières littorales atlantiques. Rôle de l'immersion.
Thèse Université de Nantes.
- 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.
- GROUPE D'ETUDE DES ROCHES BITUMINEUSES (1975)
Rapport final GERB I, Réf. IFP 23408 (non publié).
- HAGEMANN H.W. (1974)
Petrographische und Palynologische untersuchung der Organischen substanz (kerogen) in den Liassischen sedimenten Luxemburg.
In "Advances in Organic Geochemistry 1973", (eds TISSOT B., BIENNER F.), Technip, Paris, 29-38.
- HUBBARD A.B., ROBINSON W.E. (1950)
A thermal decomposition study of Colorado oil shale.
U.S. Bureau of Mines, Report 4744.
- HOOD A., O'NEAL M.J. (1959)
Status of applications of mass spectrometry to heavy oil analysis.
Anal. Chem., 31, 1-17.

- HUC A.Y. (1973)
Contribution à l'étude de l'humus marin et de ses relations avec les kérogènes.
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Nancy.
- HUC A.Y., ROUCACHE J., BERNON M., CAILLET G., DA SILVA M. (1976)
Application de la chromatographie sur couche mince à l'étude quantitative et qualitative des extraits de roches et des huiles.
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 31, 67-98.
- HUC A.Y. (1976 a)
Contribution de la géochimie organique à une esquisse paléoécologique des schistes carton de la base du Toarcien du Bassin de Paris.
Rapport Institut Français du Pétrole. Réf. 23953 (non publié).
- HUC A.Y. (1976 b)
Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien du Bassin de Paris. Etude de la fraction organique soluble.
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 31, 933-954.
- HUC A.Y., DURAND B. (1977)
Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments.
Fuel, 56, 73-80.
- HUC A.Y. (1977)
Contribution de la géochimie organique à une esquisse paléoécologique des schistes bitumineux du Toarcien de l'Est du Bassin de Paris.
Etude de la matière organique insoluble (kérogènes).
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 32, 703-718.
- HUC A.Y.
Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen.
In "Kerogen", (ed DURAND B.), Technip, Paris, à paraître.
- IKAN R., BAEDECKER M.J., KAPLAN I.R. (1973)
C₁₈ Isoprenoid ketone in recent marine sediment.
Nature, 244, 154-155.
- IKAN R., BAEDECKER M.J., KAPLAN I.R. (1975 a)
Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment II Isoprenoids.
Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 187-194.
- IKAN R., BAEDECKER M.J., KAPLAN I.R. (1975 b)
Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment III Aliphatic and Steroidal alcohols.
Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 195-203.
- ISHIWATARI R., ROHRBACK B.G., KAPLAN R. (1978)
Hydrocarbons generation by thermal alteration of kerogen from different sediments.
Amer. Assoc. Petr. Bull., 62, 687.

- JURG J.W., EISMA E. (1964)
 Petroleum hydrocarbons : generation from fatty acid.
 Science, New-York, 144, 1451-1452.
- KANAZAWA A., YOSHIOKA M., TESHIMA S.I. (1972)
 Sterols in some red algae.
 Mem. Fac. Fish. Kagoshima University, 21, 103-107.
- KIMBLE B.J., MAXWELL J.R., PHILP R.P., EGLINTON G., ALBRECHT P., ENSMINGER A., ARPINO P., OURISSON G. (1974)
 Tri- and Tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 1165-1181.
- KOLATTUKUDY P.E. (1976)
 Chemistry and biochemistry of natural waxes.
 Elsevier Amsterdam, 459 p.
- KONONOVA M.M. (1966)
 Soil organic matter.
 2nd ed. Pergamon Press, 544 p.
- LEFAVRAIS R. (1961)
 Le Lias supérieur du Bassin de Paris.
 In "Colloque sur le Lias Français".
 Mémoire du BRGM, Technip, Paris, 4, 43-56.
- LEGUILLETTE J. (1964)
 Le Lias du Bassin Parisien. Document Direction des Carburants.
 Service de conservation. Réf. J.L., Décembre 1964 (non publié).
- LEO R.F., PARKER P.L. (1966)
 Branched chain fatty acids in sediments.
 Science, 171, 896-897.
- LEVENTHAL J.S. (1976)
 Stepwise pyrolysis - Gas chromatography of kerogen in sedimentary rocks.
 Chem. Geol., 18, 5-20.
- LEYTHAEUSER D., HOLLERBACH A., HAGEMANN H.W. (1977)
 Source Rock/Crude oil correlation based on distribution of C_{27}^{+} - Cyclic Hydrocarbons.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.), ENADIMSA, Madrid, 3-20.
- LOUIS M., TISSOT B. (1967)
 Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogène.
 7 th World Petroleum Cong. Proc. Mexico, 2, 47-60.
- MARCHAND A., LIBERT P., COMBAZ A. (1969)
 Essai de caractérisation physico-chimique de la diagenèse de quelques roches organiques "biologiquement homogènes".
 Rev. Inst. Franç. Pétrole, 24, 3-20.

- MAUBEUGE P.L. (1947)
 Sur l'existence du genre *Neocalamites* dans le Toarcien du Grand Duché de Luxembourg.
 Institut Grand Duc. de Luxembourg. Nouv. sér., 17, 59-64.
- MAUBEUGE P.L. (1950)
 Notes paléophytologiques sur le Jurassique lorrain.
 Bull. Soc. Géol. France, 5ème série, 20, 133-137.
- MAUBEUGE P.L. (1957)
 Les ammonites de la zone à *Dactyloceras semialatum* dans l'est de la France et spécialement dans le Grand Duché de Luxembourg.
 Institut Grand Duc. de Luxembourg, nouv. sér., 24, 225.
- MAXWELL J.R., COX R.F., ACKMAN R.G., HOOPER S.N. (1972)
 The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2, 6, 10, 14 - tetramethylpentadecane from an ancient sediment.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1971", (eds VON GOERTNER H.R., WEHNER H.), Pergamon Press, 277-291.
- MAXWELL J.R., COX R.E., EGLINTON G., PILLINGER C.T. (1973)
 Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds.
 II - The role of chlorophyll in the derivation of isoprenoid-type acids in a lacustrine sediment.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 297-313.
- MEINSCHEN W.G. (1961)
 Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 58-64.
- MONIN J.C., PELET R., FEVRIER A. (1978)
 Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. IV - Extraction des roches en faibles quantités.
 Rev. Inst. Franç. Pétrole, 33, 223-240.
- MORFAUX P. (1975)
 Compte rendu des résultats d'analyses minéralogiques et chimiques des schistes du Toarcien. Première campagne de sondage. Réf. BRGM 75 BDP 027, Juin 1975, non publié.
- MORRIS L. (1964)
 Impregnated adsorbent chromatography.
 In : New Biochemical separations, (eds JAMES A.T., MORRIS L.J.), New-York Van Nostrand, 295-320.
- MORRISON R.I. (1969)
 "Soil lipids - in "Organic Geochemistry".
 (eds EGLINTON G., MURPHY M.T.J.), New-York Springer Verlag, 23, 558.
- MOUTERDE R. (1952)
 Etudes sur le Lias et le Bajocien des bordures Nord et Nord-Est du Massif Central Français.
 Thèse Bull. serv. carte géol. France, 236, 1-459.

- NICAISE G. (1977)
 Etude d'un phénomène d'altération naturelle en surface sur des échantillons prélevés à Fécocourt.
 Rapport Institut Français du Pétrole, n° 24792 (non publié).
- OBERLIN A., TERRIERE G., DURAND B., CLINART C. (1972)
 Contribution de la microscopie et de la microdiffraction électroniques à l'étude de la matière organique insoluble des sédiments.
 In "Advances in Organic Geochemistry 1971", (eds VON GAERTNER H.R., and WEHNER H.), Pergamon Press, 577-589.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L., DURAND B. (1974)
 Natural evolution (catagenesis) related to carbonization (as studied by high resolution electron microscopy).
 In "Advances in Organic Geochemistry 1973", Technip, Paris, 15-27.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L., DURAND B. (1975)
 Nouveaux critères d'évolution de quelques carbonisats naturels déterminés par microscopie électronique fond noir.
 C.R. Acad. Sc. C 280, p. 501-504.
- PARKER P.L., VAN BAALEN C., MAURER L. (1967)
 Fatty acids in eleven species of blue-green algae.
 Science, 155, 707-708.
- PELET R., DEBYSER Y. (1977)
 Organic Geochemistry of black Sea cores.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1575-1586.
- PHILIPPI G.T. (1965)
 On the depth, time and mechanism of petroleum generation.
 Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1021-1049.
- ROBIN P. (1975)
 Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge.
 Thèse Université de Louvain.
- ROBIN P.L., ROUXHET P.G. (1976)
 Contribution of Molecular Water in the infrared spectra of kerogens and coals.
 Fuel, 55, 177-183.
- ROHMER M. (1975)
 Triterpénoïdes de procaryotes.
 Thèse Université de Strasbourg.
- RUBINSTEIN I., ALBRECHT P. (1975 a)
 The occurrence of nuclear methylated steranes in a shale.
 Chem. Comm., 957-958.
- RUBINSTEIN I., SIESKIND O., ALBRECHT P. (1975 b)
 Rearranged steranes in a shale : occurrence and simulated formation.
 J. Chem. Soc. Perkin I, 1833-1836.

- SAFE L.M., WONG C.J., CHANDLER R.F. (1974)
Sterols of marine algae.
J. Pharm. Sci., 63, 464-466.
- SALIENT A. (1975)
Acides gras, stérols et hydrocarbures en milieu marin : inventaire, applications géochimiques et biologiques.
Thèse Université de Paris, 167 p.
- SEIFERT W.K. (1977)
Source Rock/oil correlations by C₂₇-C₃₀ Biological marker hydrocarbons.
In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.), ENADIMSA, Madrid, 21-44.
- SEIFERT W.K., MOLDOWAN J.M. (1978)
Application of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 77-95.
- SEIFERT W.K. (1978)
Steranes and Terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 473-484.
- SEVER J., PARKER P.L. (1969)
Fatty alcohols (normal and isoprenoid) in sediments.
Science, 164, 1052-1054.
- SHIMKUS K.M., TRIMONIS E.S. (1974)
Modern sedimentation in Black Sea.
In "The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology", (eds DEGENS E.T., ROSS D.A.), AAPG Tulsa Oklahoma.
- SHIMOYAMA A., JOHNS W.D. (1972)
Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO₃.
Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 87-91.
- SIMONEIT B.R.T. (1973)
Identification of isoprenoidal ketones in Deep Sea Drilling Project core samples and their geochemical significance.
Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 21, 909-931.
- SOURON C., BOULET R., ESPITALIE J. (1974)
Etude par spectrométrie de masse de la décomposition thermique sous vide de kérogènes appartenant à deux lignées évolutives distinctes.
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 24, 661-678.
- SOURON C., BOULET R., ESPITALIE J. (1977)
Etude par spectrométrie de masse de la décomposition thermique des roches sédimentaires contenant de la matière organique de deux types différents et comparaison avec les kérogènes correspondants.
In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.), ENADIMSA, Madrid, 797-820.

- SPYCKERELLE C. (1975)
Constituants aromatiques de sédiments.
Thèse Université de Strasbourg, 134 p.
- TAKAHASHI J. (1921)
The marine kerogen shales from the oil fields of Japan.
A contribution to the study of the origin of petroleum.
Sci. Rpts. Tohoku Univ., 3ème série. Miner-pétro. I-II, 1921-1923.
- TESHIMA S., KANAZAWA A. (1972)
Occurrence of sterols in the blue-green Alga *Anabaena*.
Cylindrica. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 38, 1197-1202.
- THOMAS M. (1977)
Les schistes bitumineux du Toarcien de Franche-Comté. Etude géologique, caractérisation géochimique et estimation du potentiel pétrolier.
Thèse Université, Franche-Comté, 154 p.
- TISSOT B., CALIFET-DEBYSER Y., DEROO G., OUDIN J.L. (1971)
Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. Am. Assoc. Petr. Géol., Bull., 55, 2177-2193.
- TISSOT B., DURAND B., ESPITALIE J., COMBAZ A. (1974 a)
Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum.
Am. Assoc. Petr. Geol. Bull., 58, 499-506.
- TISSOT B., ESPITALIE J., DEROO G., TEMPERE C., JONATHAN D. (1974 b)
Origine et migration des hydrocarbures dans le Sahara oriental (Algérie).
In "Advances in Organic Geochemistry 1973", (eds TISSOT B., BIENNER F.), Technip, Paris, 315-334.
- TISSOT B., ESPITALIE J. (1975)
L'évolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique.
Rev. Inst. Franç. Pétrole., 30, 743-777.
- TISSOT B., PELET R., ROUCACHE J., COMBAZ A. (1977)
Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques.
In "Advances in Organic Geochemistry 1975", (eds CAMPOS R., GONI J.), ENADIMSA, Madrid, 117-154.
- TISSOT B., WELTE D. (1978)
Formation and occurrence of petroleum : a new approach to oil and gas exploration.
Springer Verlag, Heidelberg (in press).
- TISSOT B., DEROO G., HOOD A.
Geochemical study of the Uinta Basin : Formation of petroleum from the Green River Formation.
Geochim. Cosmochim. Acta. à paraître.

- TRAGER E.A. (1924)
Kerogen and its relation to the origin of oil.
Am. Assoc. Petr. Geol. Bull., 8, 301-311.
- TURFITT G.E. (1943)
The microbiological degradation of Steroids I. The sterol content of soils.
Biochem., J., 37, 115.
- VANDENBROUCKE M., ALBRECHT P., DURAND B. (1976)
Geochemical studies on the organic matter from the Douala basin (Cameroon). III Comparison with the early Toarcian shales. Paris basin. France. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1241-1249.
- VANDENBROUCKE M., DURAND B., HOOD A.
Thermal evolution experiments on a kerogen from the Green River shales formation (Uinta Basin, USA).
In "Advances in Organic Geochemistry, Moscou, 1977", à paraître.
- VAN DORSSELAER A., ENSMINGER A., SPYCKERELLE C., DASTILLUNG M., SIESKIND O., ARPINO P., ALBRECHT P., OURISSON G., BROOKDS P.W., GASKELL S.J., KIMBLE J., PHILP R.P., MAXWELL J.R., EGLINTON G. (1974)
Degraded and extended hopane derivatives (C_{27} to C_{35}) as ubiquitous geochemical markers.
Tetrahedron Lett., 14, 1349-1352.
- VAN DORSSELAER A. (1975)
Triterpènes de sédiments.
Thèse, Université de Strasbourg, 113 p.
- VAN KREVELEN D.W. (1961)
Coal.
Elsevier, 514 p.
- VASSOYEVICH N.B., KORCHAGINA Y.I., LOPATIN N.V., CHERNYSHEV V.V. (1969)
Principal phase of oil formation.
Vestn. Mosk. Univ., 6, 3-27 (in Russian). Engl. transl. int. Geol. Rev., 1970, 12, 1276-1296.
- WELTE D.H. (1965)
Kohlenwasserstoffgenese in Sedimentgesteinen : Untersuchungen über den thermischen Abbau von Kerogen unter besonderer Berücksichtigung der n-Paraffinbildung.
Geol. Rundsch., 55, 131
- WELTE D.H., EBHARDT G. (1968)
Distribution of long chain n-paraffins and fatty acids in sediments from the Persian Gulf. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 465-466.
- WELTE D.H., HAGUEMANN H.W., HOLLERBACH A., LEYTHAEUSER D., STAHL W. (1975)
Correlation between Petroleum and Source Rock.
9 th World Petroleum Cong. Proc., Tokyo, 1975, P.D., 3(5a).
- WHITE D. (1917)
Late Theories regarding the origin of oil.
Bull. Geol. Soc. Am., 28, 727-734.

