



HAL
open science

Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile Oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques

Isabelle Deniau

► To cite this version:

Isabelle Deniau. Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile Oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2002. English. NNT: . pastel-00001082

HAL Id: pastel-00001082

<https://pastel.hal.science/pastel-00001082>

Submitted on 28 Feb 2005

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

spécialité
Chimie Analytique

présentée par

Isabelle DENIAU

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

**Caractérisation géochimique du kérogène associé à
l'argile Oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous
divers stress thermiques**

soutenue le 19 décembre 2002

devant le jury composé de :

André Amblès (Professeur, Université de Poitiers)	Rapporteur
Catherine Beaucaire (Ingénieur, IRSN)	Examineur
Françoise Behar (Ingénieur, IFP)	Examineur
Gérard Cote (Professeur, Université Paris VI)	Examineur
Pierre De Cannière (Ingénieur, CEN/SCK)	Rapporteur
Claude Largeau (Directeur de recherches, CNRS)	Directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

Avant propos.....	7
Abréviations.....	9
Résumé	11
Introduction Générale.....	13
Chapitre 1 - Cadre général de l'étude, méthodes et objectifs	17
1.1. La matière organique sédimentaire	19
1.1.1. Origine et formation de la matière organique dans les sédiments.....	19
1.1.1.1. <i>Les organismes précurseurs</i>	19
1.1.1.2. <i>La composition chimique des kérogènes</i>	20
1.1.1.3. <i>Les mécanismes de préservation de la matière organique</i>	22
1.1.2. Structure chimique et évolution thermique de la matière organique sédimentaire	25
1.1.2.1. <i>La classification des kérogènes</i>	25
1.1.2.2. <i>Evolution thermique des kérogènes</i>	27
1.2. Méthodes analytiques	27
1.2.1. Les méthodes de microscopies	29
1.2.1.1. <i>La microscopie électronique à balayage</i>	29
1.2.1.2. <i>La microscopie électronique à transmission</i>	30
1.2.2. L'analyse élémentaire.....	30
1.2.3. Les méthodes spectroscopiques.....	31
1.2.3.1. <i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	32
1.2.3.2. <i>La résonance magnétique nucléaire (RMN) du ¹³C à l'état solide</i>	32
1.2.3.3. <i>La microscopie photonique couplée à la spectroscopie Raman</i>	32
1.2.4. Les méthodes pyrolytiques	33
1.2.4.1. <i>La pyrolyse Rock-Eval</i>	33
1.2.4.2. <i>La pyrolyse "off-line"</i>	34
1.2.4.3. <i>La pyrolyse "on-line"</i>	34
1.2.4.4. <i>La pyrolyse en système clos</i>	35

1.2.5. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	35
1.3. Généralités sur l'argile de Boom.....	37
1.4. Objectifs de l'étude.....	39
Chapitre 2 - Étude géochimique du kérogène de l'argile de Boom	41
2.1. Introduction	43
2.2. Données géochimiques globales.....	43
2.2.1. Pyrolyse Rock-Eval	43
2.2.2. Analyse élémentaire	44
2.3. Observations microscopiques	46
2.3.1. Observations du kérogène	46
2.3.1.1. Observations au MEB.....	46
2.3.1.2. Observations au MET.....	48
2.3.2. Observations de la roche totale.....	49
2.3.2.1. Observations au MEB-ER	49
2.3.2.2. Observations au MET.....	52
2.4. Etude spectroscopique : caractérisation des principaux groupes fonctionnels.....	54
2.4.1. La spectroscopie IRTF	54
2.4.2. La RMN du ¹³ C à l'état solide	55
2.5. Etude pyrolytique	56
2.5.1. Données globales.....	56
2.5.1.1. Bilan quantitatif.....	56
2.5.1.2. Analyse des résidus.....	57
2.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C.....	58
2.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré	77
2.5.3.1. Pyrolyse "off-line" à 300°C.....	77
2.5.3.2. Pyrolyse "on-line" à 358°C.....	93
2.6. Conclusions	100
Chapitre 3 - Maturation <i>in situ</i> de l'argile de Boom (Expérience CERBERUS) – Effet du stress thermique appliqué sur la MO	105
3.1. Introduction	107
3.2. Données géochimiques globales.....	107
3.2.1. Pyrolyse Rock-Eval	107

3.2.2. Analyse élémentaire	108
3.2.3. Comparaison entre RC et RNC	109
3.3. Observations microscopiques	110
3.3.1. Observations au MEB.....	113
3.3.1.1. Observations du concentrat de kérogène	113
3.3.1.2. Observations de la roche totale (en mode ER).....	113
3.3.2. Observations au MET	114
3.3.2.1. Observations du concentrat de kérogène	114
3.3.2.2. Observations de la roche totale.....	114
3.3.3. Comparaison entre RC et RNC	116
3.4. Etude spectroscopique : caractérisation des principaux groupes fonctionnels....	116
3.4.1. La spectroscopie IRTF	116
3.4.2. La RMN du ¹³ C à l'état solide.....	117
3.4.3. La micro-spectroscopie Raman	118
3.5. Etude pyrolytique	121
3.5.1. Données globales.....	121
3.5.1.1. Bilan quantitatif.....	121
3.5.1.2. Analyse IRTF des résidus de pyrolyses	122
3.5.1.3. Comparaison entre RC et RNC	122
3.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C.....	122
3.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré	133
3.5.3.1. Pyrolyse "off-line" à 300°C.....	133
3.5.3.2. Pyrolyse "on-line" à 358°C.....	140
3.6. Conclusions	143
Chapitre 4 – Maturation en laboratoire	145
4.1. Introduction	147
4.2. Analyses globales du concentrat de kérogène AB5	150
4.2.1. Analyse élémentaire	150
4.2.2. Spectroscopie IRTF	151
4.3. Pyrolyses en milieu fermé	152
4.3.1. Données globales.....	152
4.3.1.1. Bilan quantitatif.....	152
4.3.1.2. Analyse des résidus insolubles	155

4.3.2. Identification par CG/SM des produits solubles de pyrolyse.....	157
4.4. Estimation de l'abondance des principales molécules oxygénées	169
4.4.1. Les composés acides.....	170
4.4.1.1. <i>Les acides carboxyliques</i>	170
4.4.1.2. <i>Les diacides carboxyliques</i>	171
4.4.2. Les alcools	172
4.4.3. Les phénols.....	173
4.5. Évolution de la composition de la fraction soluble C ₁₂₊ avec la sévérité.....	173
4.6. Conclusion.....	176
Conclusion générale et perspectives	179
Référence bibliographique	185
Annexe 1 – Appareillage et protocole analytique.....	203
Anexe 2 – Structure des composés cités	209

ABREVIATIONS

CEA	Commissariat à l'étude atomique
CEN	Centre d'étude de l'énergie nucléaire
CG	Chromatographie gazeuse
CG/SM	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
COS	Composés organo-soufrés
COT	Carbone organique total
CPI	Carbon preference index
DCM	Dichlorométhane
EDS	Energy dispersive spectrometry
ENSCP	Ecole normale supérieure de chimie de Paris
FRR	Facteur relatif de réponse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
IH	Index d'hydrogène
IRSN	Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire
IO	Index d'oxygène
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEB-ER	Microscopie électronique à balayage en mode électron rétrodiffusés
MEB-ES	Microscopie électronique à balayage en mode électron secondaires
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie électronique à transmission
MO	Matière organique
MOA	Matière organique amorphe
NSO	Nitrogen-sulfur-oxygen
RX	Rayons X
SID	Selective ions detection (Détection sélective d'ions)
S _{org}	Soufre organique
S _{pyr}	Soufre pyritique
S _{tot}	Soufre total
TIC	Total ion current (Courant ionique total)

RESUME

La formation argileuse de Boom, en Belgique, a été choisie comme site d'étude pour l'enfouissement en profondeur des déchets radioactifs de hautes activités. Un important programme de recherche a été entrepris pour appréhender les différentes variations engendrées par le stockage de tels colis : par exemple augmentation de la température et des contraintes physiques. La matière organique (MO) sédimentaire, qui se trouve principalement sous forme de macromolécule insoluble appelée kérogène, est sensible au stress thermique. Il est connu que sous un tel stress les kérogènes donnent naissance à un grand nombre de composés gazeux et liquides. Cette production pourrait avoir des conséquences physico-chimiques importantes, tels des changements locaux de pH et des processus de fracturation. Par ailleurs, certains des composés ainsi formés, en particulier les composés polaires, seraient susceptibles de complexer les radionucléides. L'ensemble de ces phénomènes pourrait ainsi influencer la capacité de confinement de la barrière géologique.

Les échantillons étudiés au cours de cette thèse ont été prélevés au niveau du laboratoire souterrain de Mol, situé à 223 m de profondeur. Ils ont été analysés en détail par des méthodes géochimiques (pyrolyse Rock-Eval, analyse élémentaire et microscopies électronique à balayage et à transmission couplées à des analyses EDS), spectroscopiques (IRTF, RMN ^{13}C à l'état solide, Raman) et pyrolytiques ("off-line", "on-line" et en tube scellés, combinées avec des analyses par couplage CG/SM).

L'étude d'un échantillon représentatif de la formation a permis d'obtenir la caractérisation à l'échelle moléculaire de cette MO et donc des informations détaillées sur la nature de ses organismes sources, les mécanismes de sa fossilisation et la nature des produits organiques piégés au sein du kérogène. La MO de l'argile de Boom provient principalement de matériel phytoplanctonique, avec une contribution de matériel terrestre et bactérien importante. La dégradation-recondensation a joué un rôle prédominant dans la préservation de cette MO mais la présence de nombreuses molécules oxygénées implique que l'incorporation oxydative est également intervenue dans cette préservation. Enfin divers produits (hydrocarbures, composés polaires oxygénés et azotés) piégés, en quantité significative, au sein de la structure macromoléculaire, sont libérés sous un stress thermique relativement faible. Par ailleurs, sous un stress thermique, la MO libère de nombreuses petites molécules organiques polaires qui peuvent donc jouer un rôle dans la rétention et/ou la migration des radioéléments dans la barrière géologique.

L'étude de l'évolution de cette MO sous divers stress thermiques est essentielle dans l'optique du stockage. Pour cela, nous avons tout d'abord examiné un échantillon ayant subi un stress thermique *in situ* de 80°C pendant cinq ans durant l'expérience CERBERUS. La comparaison du kérogène de cet échantillon avec le kérogène de l'échantillon de référence non chauffé, analysé en première partie du travail, a montré que le stress thermique (80°C/5 ans) n'a pas induit de changement important dans la structure du kérogène. Des expériences de simulation en laboratoire ont été ensuite effectuées par chauffage en tube scellé pour différents couples températures/temps. Des stress thermiques croissants ont ainsi été approximativement simulés, le stress CERBERUS et les stress 100°C/10000 ans et 150°C/1000 ans. Les résultats préliminaires obtenus concernant la nature et l'abondance des produits ainsi formés montrent (i) une production significative de composés gazeux et solubles dès le stress le plus faible (simulant le stress de CERBERUS) et (ii) la prédominance de composés polaires, en particulier les acides carboxyliques, dans les composés solubles formés sous un tel stress.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Une des solutions proposées pour résoudre le problème du stockage des déchets radioactifs, de haute activité et de période longue, est l'enfouissement en profondeur dans une formation géologique. Dans le concept actuel, pour protéger l'environnement d'une éventuelle pollution, les déchets radioactifs sont enrobés dans un matériau (verre ou béton) dont le rôle est de confiner les radioéléments. Le déchet enrobé est ensuite placé dans un conteneur métallique, voire un surconteneur, lui-même entouré d'une barrière ouvragée dans un matériau à fortes propriétés de rétention vis à vis des radioéléments. La dernière barrière est la formation géologique elle-même qui doit également empêcher la migration des radioéléments vers la biosphère. Pour cela deux types de roches ont été sélectionnés en France : l'argile et le granite. Les roches argileuses en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques sont, *a priori*, particulièrement favorables au confinement des éléments dangereux.

L'une des préoccupations, en relation avec l'enfouissement en profondeur, concerne la modification des propriétés de confinement du milieu lors d'un stockage prolongé. En effet, les déchets vitrifiés, ou les combustibles irradiés s'ils étaient stockés tels quels, dégageraient une énergie thermique importante qui serait absorbée *in fine* par la formation hôte. Or les roches sédimentaires, et plus particulièrement les roches argileuses, contiennent une quantité non négligeable de matière organique (MO). Dans les roches peu matures, cette MO sédimentaire est, à plus de 95%, constituée de kérogène, matériel macromoléculaire hautement réfractaire insoluble dans tout solvant organique et dans l'eau. Il est connu que sous un stress thermique le kérogène donne naissance à un grand nombre d'effluents. Une telle production peut entraîner localement des variations importantes des paramètres physico-chimiques de la roche et pourrait ainsi affecter l'efficacité de la barrière géologique.

Une des formations argileuses les plus étudiées au niveau européen, dans la perspective du stockage à long terme de déchets radioactifs, est l'argile de Boom, qui forme une couche sédimentaire dans le sous-sol de la Campine au Nord-Est de la Belgique. Le laboratoire souterrain HADES (High Activity Disposal Experimental Site), implanté dans cette couche argileuse à -223 m sous le Centre de recherche nucléaire de Mol, constitue à ce titre un site expérimental privilégié qui a permis d'effectuer de nombreuses expériences *in situ*. L'une d'elles, réalisée dans le cadre du programme européen CERBERUS (Noynaert et al., 1999), a consisté à simuler le stockage d'un colis de haute activité ayant subi un

refroidissement préalable en surface de 50 ans avant son enfouissement dans la formation. Une source de ^{60}Co et deux éléments chauffants ont été placés dans un forage, au contact de l'argile, pendant cinq ans pour simuler les effets, à court terme, d'un tel colis sur la roche. L'argile au contact des éléments chauffants a été ensuite prélevée et fait l'objet d'une partie de la présente étude, la question posée étant celle du degré de transformation subie par la MO au cours de l'expérience.

Le présent travail comporte une étude complète du kérogène de l'argile de Boom. Il est en effet important de connaître, le plus précisément possible, la structure du kérogène tel qu'il se présente dans la roche "saine", état initial à partir duquel pourront être évaluées les transformations induites postérieurement. Or, du fait de sa grande inertie chimique, le kérogène est un matériel difficile à étudier : c'est pourquoi un grand nombre de méthodes analytiques doivent être mises en œuvre de façon à obtenir, par des voies directes et indirectes, des informations complémentaires permettant d'élucider sa structure et sa composition. Une série d'analyses analogues effectuée sur échantillons chauffés, provenant soit de l'expérience CERBERUS, soit d'expériences menées au laboratoire, a été mise en œuvre pour caractériser les conséquences d'un stress thermique sur le comportement de la structure macromoléculaire et identifier les produits de transformation. Ceci permet de donner un premier éclairage sur d'éventuels changements de propriétés de la barrière géologique d'un futur stockage de déchets "chauds".

Ce mémoire se compose de quatre chapitres. Après une présentation générale du cadre de l'étude, des méthodes utilisées et des objectifs dans le chapitre 1, les résultats analytiques sont présentés dans les trois chapitres suivants. Le chapitre 2 est consacré à l'étude géochimique classique du kérogène de l'argile de Boom. Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'influence d'un stress thermique sur cette matière organique insoluble. Le chapitre 3 concerne les résultats de l'expérience CERBERUS tandis que le chapitre 4 concerne les expériences en laboratoire.

Chapitre 1 - Cadre général de l'étude, méthodes et objectifs

1.1. La matière organique sédimentaire

1.1.1. Origine et formation de la matière organique dans les sédiments

1.1.2. Structure chimique et évolution thermique de la matière organique sédimentaire

1.2. Méthodes analytiques

1.2.1. Les méthodes de microscopie

1.2.2. L'analyse élémentaire

1.2.3. Les méthodes spectroscopiques

1.2.4. Les méthodes pyrolytiques

1.2.5. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

1.3. Généralités sur l'argile de Boom

1.4. Objectifs de l'étude

1.1. LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE

La matière organique (MO) est un constituant ubiquiste des sols, des eaux et des roches sédimentaires. La MO accumulée dans les sédiments provient de la décomposition à différents degrés d'organismes vivants. Toutefois seule une petite fraction des débris initiaux se retrouve dans les sédiments (en général moins de 1% en poids et rarement plus de 5% ; Durand, 1980) et la répartition spatiale de cette MO est très hétérogène. C'est dans les roches à grain fin peu perméables, telles que les argiles, les marnes, les calcaires à grain fin, que la MO a tendance à s'accumuler. La MO sédimentaire est constituée de deux fractions : une fraction soluble dans les solvants organiques, cet extrait est appelé **bitume**, et une fraction insoluble qui est appelée **kérogène**. Le kérogène représente la plus grande partie de la MO sédimentaire, 95% en moyenne (Figure 1.1. ; Tyson, 1995).

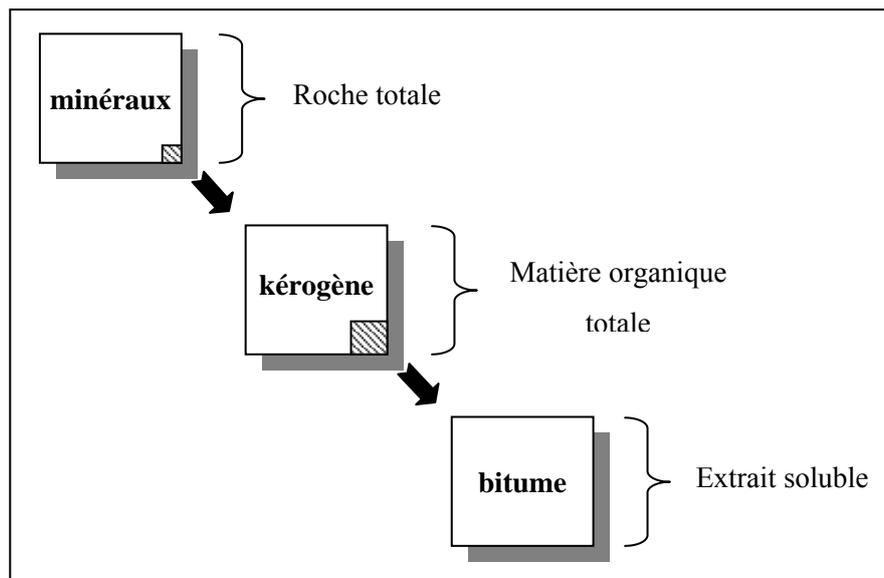


Figure 1.1. : Composition de la MO dans les roches sédimentaires anciennes (modifié d'après Tissot et Welte, 1978)

1.1.1. Origine et formation de la matière organique dans les sédiments

1.1.1.1. Les organismes précurseurs

La MO incorporée dans les sédiments peut dériver des organismes vivants dans le bassin de sédimentation (marin ou lacustre), ce sont les apports **autochtones**. Toutefois une partie de cette MO peut provenir d'organismes vivants hors du bassin de sédimentation ; elle

est déposée par les courants fluviaux et par l'action du vent, ce sont les apports **allochtones** (Durand, 1980).

Les principaux producteurs de MO dans le milieu marin sont les organismes microscopiques unicellulaires **phytoplanctoniques** (Tissot et Welte, 1978). La productivité primaire est d'autant plus importante que les conditions favorables à la vie marine sont réunies : ensoleillement, eaux claires, température et apport de nutriments (azote et phosphate). Les **bactéries** qui sont présentes en grande quantité dans tous les environnements (notamment dans les zones d'accumulation), jouent aussi un rôle important quant à la production de MO sédimentaire. Toutefois malgré leur abondance, Hartgers et al. (1994) ont montré que la contribution de ces organismes à la production de MO sédimentaire reste faible. Le troisième groupe d'organismes le plus important contribuant à la formation de MO sédimentaire comprend les **végétaux supérieurs**. La MO d'origine terrestre est constituée principalement de débris de bois, de spores et de grains de pollen.

1.1.1.2. La composition chimique des kérogènes

Comme indiqué au paragraphe précédent, la MO sédimentaire provient de la dégradation de la biomasse initiale, qui est principalement constituée de phytoplancton, de bactéries et de plantes supérieures. Quels que soient ces organismes sources, la MO vivante est composée des mêmes constituants chimiques mais dans des proportions variables : les protéines, les carbohydrates, les lipides et la lignine pour les végétaux supérieurs.

Les **protéines** sont des macromolécules très ordonnées constituées d'**amino-acides** (Figure 1.2.). Elles renferment la majorité de l'azote contenu dans les organismes. Les protéines constituent les fibres musculaires, les enzymes et jouent un rôle dans le processus de fabrication des tissus minéraux (par exemple coquille, os). En présence d'eau, les protéines insolubles se dégradent facilement, les acides aminés produits sont alors solubilisés dans l'eau (Tissot et Welte, 1978).

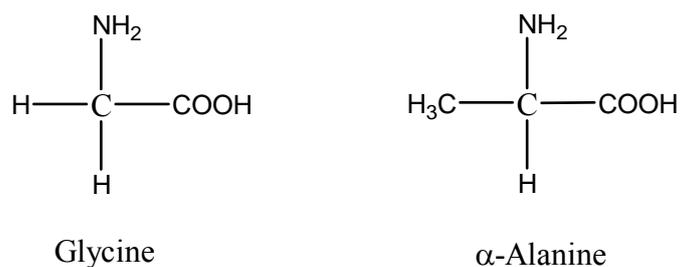


Figure 1.2. : Exemples de structures d'acides aminés simples.

Les **carbohydrates**, qui désignent les sucres simples et leurs polymères, sont les constituants les plus abondants dans la nature. Les carbohydrates sont des composés poly-hydratés de formules brutes $C_n(H_2O)_n$. Ils servent principalement de sources d'énergie mais aussi de support de certains tissus. La **cellulose** et la **chitine** sont les principaux carbohydrates présents chez les êtres vivants (Figure 1.3.). Les plantes supérieures synthétisent la majeure partie de la cellulose. Les polysaccharides sont des substances insolubles dans l'eau, ils sont toutefois facilement hydrolysables et donnent alors des sucres simples solubles dans l'eau.

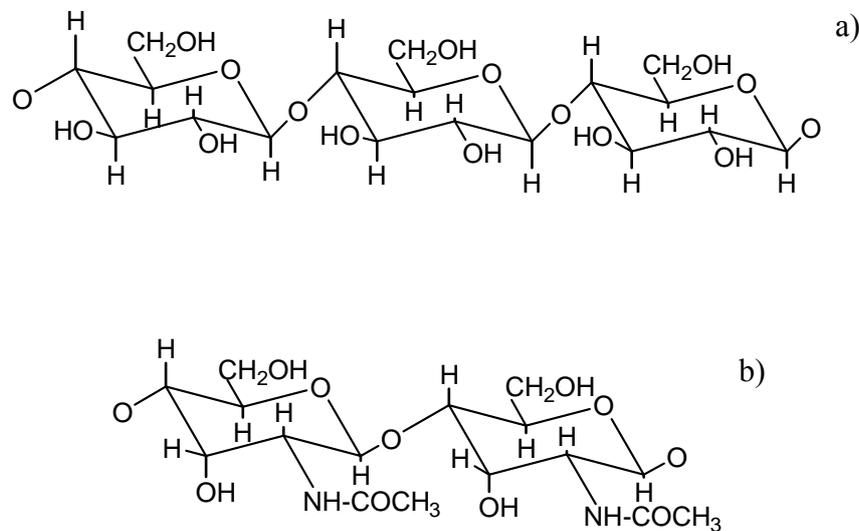


Figure 1.3. : Structure des deux principaux carbohydrates présents dans la nature : la cellulose (a) et la chitine (b).

Les **lipides** sont définis comme les substances produites par tous les organismes qui sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques tels que le chloroforme ou l'éther. Il s'agit par exemple des graisses animales, des huiles végétales ainsi que des cires de feuilles (Tissot et Welte, 1978). Les lipides sont utilisés comme source d'énergie ou ont des fonctions protectrices.

La **lignine** est une macromolécule formée par polymérisation oxydative de monomères de type phénylpropénoïques, dont les trois monomères de bases sont : l'alcool coumarique, l'alcool coniférique et l'alcool synapique (Figure 1.4.). Les composés aromatiques ne sont généralement pas synthétisés par les animaux mais ils se trouvent fréquemment chez les végétaux supérieurs. La lignine est un constituant majeur des plantes supérieures, et participe

en particulier à la rigidité des tissus végétaux. Ce polymère possède une structure tridimensionnelle qui lui confère une grande stabilité chimique et le rend peu biodégradable.

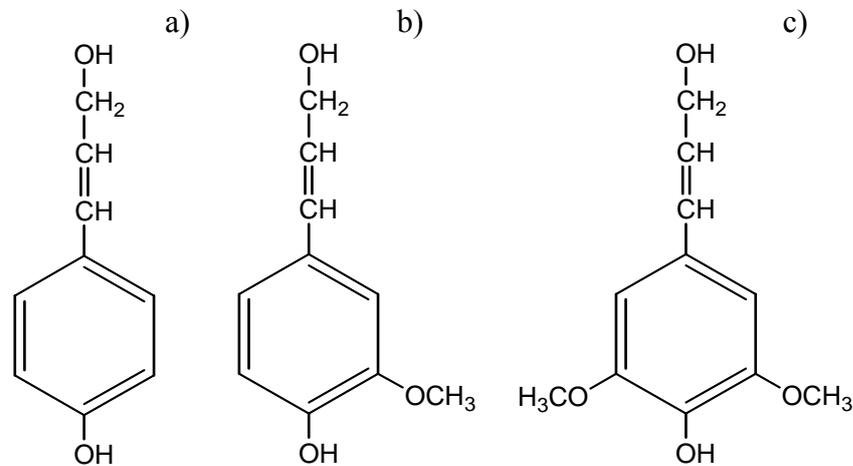


Figure 1.4. : Structure des trois principaux monomères constitutifs de la lignine : l'alcool coumarique (a), l'alcool coniférique (b) et l'alcool synapique (c).

1.1.1.3. Les mécanismes de préservation de la matière organique

Au cours de la sédimentation des particules, la grande majorité de la MO produite est recyclée. Ce recyclage commence par le broutage du phytoplancton par le zooplancton, et par la dégradation bactérienne. Toutefois une faible quantité de cette MO échappe à la dégradation et est exportée vers le fond (Tissot et Welte, 1978 ; Wakeham et Lee, 1989). Au cours de la sédimentation, la MO va être consommée par les organismes benthiques et enfin par les bactéries aérobies et anaérobies. La MO qui échappe au cycle biologique est un mélange de produits de dégradation des divers organismes précurseurs. Au cours de leur incorporation au sédiment, les éléments organiques vont subir des modifications : perte d'une partie de leurs fonctions oxygénées et condensation pour former des géomacromolécules qui forment le kérogène (Tissot et Welte, 1978). Il existe actuellement différents processus de préservation de la MO qui expliquent la formation des kérogènes.

Le premier mécanisme connu pour la formation des kérogènes fut la **dégradation-recondensation** qui s'effectue dans les premiers mètres de sédiment (Tissot et Welte, 1978, Larter et Douglas, 1980). Les polymères naturels, tels que les protéines et les polysaccharides, sont dégradés par les bactéries en monomères. Une partie de ces monomères échappe à la reminéralisation et se condense de façon aléatoire, selon des réactions dites de Maillard, entre

les aminoacides et les sucres pour former des macromolécules résistantes à la dégradation appelées **mélanoïdines** (Maillard, 1913). Les lipides ne sont pas concernés par ce processus, mais certains peuvent être incorporés dans la structure macromoléculaire (Tissot et Welte, 1978, Larter et Douglas, 1980). Le matériel résultant apparaît nanoscopiquement amorphe aux plus forts grossissements de la microscopie électronique (Zegouagh et al., 1999). Les mélanoïdines fournissent par pyrolyse des composés furanniques et phénoliques (Boon et al., 1984 ; Allard et al., 1997).

Le mécanisme de dégradation-recondensation n'expliquant pas la présence de structures bien définies, comme la présence de microfossiles, un second processus de préservation a été mis en évidence dans les années 1980 : **la préservation sélective**. L'étude détaillée de diverses microalgues actuelles a montré que les parois externes de ces organismes sont constituées de biopolymères aliphatiques, hautement résistants aux dégradations chimiques et bactériennes (Largeau et al., 1984 ; Derenne et al., 1989, 1991, 1992a, 1992b), appelés **algaenanes** (Tegelaar et al., 1989). Ces biopolymères, intrinsèquement résistants, non hydrolysables, sont sélectivement préservés dans le sédiment, contrairement aux contenus cellulaires correspondant à du matériel organique facilement dégradé (Largeau et al., 1986 ; Derenne et al., 1991, 1992a). Certaines caractéristiques morphologiques de ces microalgues se retrouvent donc dans la MO sédimentaire (Largeau et al., 1990). Les parois d'algues peuvent ainsi être observées dans les kérogènes par microscopie électronique à transmission. Lorsqu'elles sont peu épaisses (de 10 à 30 μm), les parois s'accolent en faisceaux appelés **ultralaminae** (Largeau et al., 1990 ; Derenne et al., 1991 ; Boussafir et al., 1995a). Ces caractéristiques morphologiques sont associées à une signature chimique particulière. Les algaenanes sont caractérisés en pyrolyse par la présence de doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ène ainsi que, dans certains cas, par la présence de séries tels que les *n*-alkylnitriles ou des cétones aliphatiques (Derenne et al., 1991 ; Gelin et al., 1996).

Dans certains cas, on retrouve dans la MO sédimentaire de nombreuses molécules soufrées contrairement à la biomasse initiale. Dans le plancton marin les rapports atomiques S_{org}/C sont compris entre 0,01 et 0,03, tandis que ce rapport peut atteindre des valeurs de 0,1 pour certains kérogènes (François, 1987). La possibilité d'une réaction entre le soufre inorganique et la MO a été mise en évidence par de nombreux auteurs (par exemple Nissenbaum et Kaplan, 1972 ; François, 1987 ; Sinninghe-Damsté et al., 1989). La **sulfuration naturelle** est un mécanisme d'incorporation du soufre dans des lipides fonctionnalisés. Il apparaît toutefois que seules certaines classes de lipides fonctionnalisés comme les hydrocarbures insaturés, les cétones et les aldéhydes réagissent avec H_2S pour

former des composés organo-soufrés (COS) (Lalonde, 1990 ; de Graaf et al., 1992, Schouten et al., 1994). L'incorporation du soufre dans les lipides s'effectue de deux manières. L'incorporation intramoléculaire va conduire à la formation de molécules cycliques soufrées telles que les thiophènes ou les benzothiophènes (Sinninghe-Damsté et al., 1989), tandis que l'incorporation intermoléculaire donne lieu à la formation de macromolécules de hauts poids moléculaires qui deviennent très résistantes à la biodégradation. La sulfuration naturelle ne peut se développer que si l'environnement est anoxique et si des bactéries sulfato-réductrices prolifèrent. En contrepartie de la dégradation de la MO, le métabolisme de ces bactéries produit du H₂S qui peut ensuite réagir avec les lipides fonctionnalisés et les sucres présents dans le milieu. La présence de fer dans le milieu limite ce mécanisme ; en effet, en présence de fer, H₂S formera préférentiellement des sulfures de fer (par exemple la pyrite) en raison de la grande affinité de cet élément pour le soufre. La MO sédimentaire qui résulte de la sulfuration naturelle est nanoscopiquement amorphe (Boussafir et al., 1995a, b ; Mongenot et al., 1999). Par pyrolyse, la MO formée par ce mécanisme est caractérisée par l'abondance de produits soufrés.

Un dernier processus de préservation de la MO a été récemment proposé : **la protection par adsorption** (Hedges et Keil, 1995). L'association préférentielle de la MO sédimentaire avec les argiles est connue depuis de nombreuses années (Tissot et Welte, 1978), en effet, 90% de la MO ne peut être séparée physiquement de sa matrice minérale (Mayer, 1994a ; Keil et al., 1994a). Cependant le rôle précis des argiles dans la préservation de la MO est encore mal connu. Les argiles possèdent une grande surface spécifique due à la présence de nombreux pores de quelques nanomètres de diamètre. Les molécules organiques sont donc susceptibles d'être adsorbées dans les mésopores suffisamment petits pour exclure les enzymes et donc protéger la MO des attaques biologiques (Mayer, 1994a, 1994b). De plus, les argiles sont connues pour leurs propriétés catalytiques (Degens et Ittekkot, 1984 ; Hedges et Keil, 1995), elles favorisent donc les réactions de condensation des molécules organiques adsorbées. La MO sédimentaire qui résulte de ce mécanisme apparaît amorphe en MET et aucun produit de pyrolyse caractéristique n'a été mis en évidence (Salmon et al., 2000).

La MO sédimentaire présente donc des caractéristiques morphologiques et chimiques différentes selon le mécanisme par lequel elle s'est formée, ces différences sont récapitulées dans le tableau 1.1.

Processus de préservation	Morphologie (MET)	Produits de pyrolyse
Dégradation-recondensation	amorphe	phénols, furannes
Préservation sélective	préservation d'ultrastructures	doublets <i>n</i> -alcane/ <i>n</i> -alc-1-ènes, <i>n</i> -alkylnitriles, cétones
Sulfuration naturelle	amorphe	composés organo-soufrés
Adsorption minérale	amorphe	non caractéristiques

Tableau 1.1. : Récapitulatif des caractéristiques morphologiques et chimiques des différents processus de préservation de la MO actuellement connus.

1.1.2. Structure chimique et évolution thermique de la matière organique sédimentaire

1.1.2.1. La classification des kérogènes

Au cours du processus de sédimentation, la MO va subir de nombreuses transformations (biologiques et chimiques). L'ensemble de ces transformations aboutit à un édifice macromoléculaire dans lequel les molécules qui constituaient les organismes vivants sont liées les unes aux autres par de nouvelles liaisons chimiques. A ce stade, la MO sédimentaire est largement insoluble, on la désigne sous le terme de kérogène.

Les kérogènes sont constitués, tout comme la MO vivante, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen (Figure 1.5.), on distingue trois principaux types de kérogènes.

Les kérogènes de **type I** immatures sont caractérisés par des rapports H/C élevés, de l'ordre de 1,5 et, au contraire, des teneurs en oxygène faibles (rapport O/C d'environ 0,1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; leur origine est supposée algale ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts très confinés de type lacustre, où les conditions de préservation sont très bonnes (Tissot et Welte, 1978 ; Ungerer et Durand, 1987).

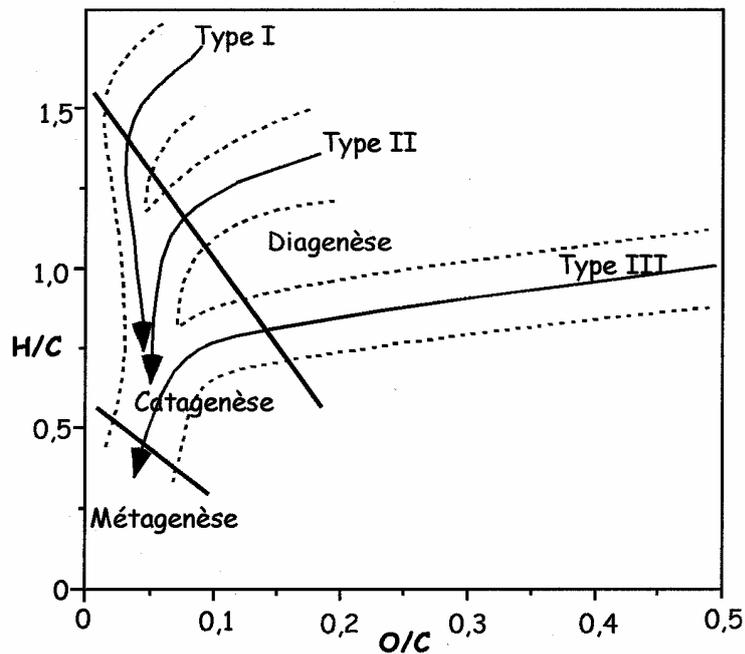


Figure 1.5. : Diagramme de Van Krevelen, d'après Tissot et Welte (1978).

Les milieux de sédimentation de type marin sont à l'origine des kérogènes de **type II**. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et, au contraire, des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries.

La MO d'origine continentale, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs, est à l'origine des kérogènes de **type III**. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques (aromatiques) et portent de nombreuses fonctions oxygénées, en revanche ils possèdent peu de chaînes aliphatiques.

Dans certains cas, les kérogènes présentent une teneur en soufre organique (S_{org}) très importante, ils sont caractérisés par un rapport atomique $S_{org}/C \geq 0,04$. Ils ont été différenciés en type I-S (Sinninghe Damsté et al., 1993), type II-S (Orr, 1986) et type III-S (Sinninghe Damsté et al., 1992).

1.1.2.2. Evolution thermique des kérogènes

Le diagramme de Van Krevelen fournit aussi des indications quant à l'évolution des différents types de kérogènes. Au cours de son enfouissement, le kérogène est soumis à des conditions de pression et de température croissantes. Sous ces conditions, il subit un craquage thermique au cours duquel le réseau macromoléculaire qui constitue le kérogène se casse en libérant des composés liquides ou gazeux. La proportion de kérogène décroît tandis que la quantité de bitume augmente. On distingue trois étapes successives.

Lors de la première étape, on assiste à la perte de la majeure partie des fonctions oxygénées et à la production de gaz carbonique et d'eau. Cette première phase est appelée **diagenèse**. Elle se traduit sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 1.5.) par la diminution du rapport O/C sans grande modification du rapport H/C. Les kérogènes de type III possèdent le plus de fonctions oxygénées, c'est pourquoi ils subiront une évolution importante lors de la diagenèse. Dans les bassins sédimentaires, la diagenèse se déroule à des températures pouvant aller de 80 à 120°C environ.

La **catagenèse** est l'étape de formation des hydrocarbures, le craquage thermique coupe les liaisons C-C des chaînes hydrocarbonées. Cela se traduit par une forte diminution du rapport H/C. Le poids moléculaire moyen de ces hydrocarbures décroît progressivement car le craquage devient de plus en plus intense quand la température augmente. Lors de cette étape on atteint des températures de 140°C et des profondeurs de 2000 à 3000 mètres. C'est l'étape de formation des pétroles.

Enfin dans un troisième stade, appelé **métagenèse**, il y a production en grande quantité de méthane à partir du kérogène restant mais aussi du pétrole formé à l'étape précédente. Le kérogène résiduel évolue vers un résidu carboné très pauvre en hydrogène, la diminution de H/C se poursuit et la composition élémentaire tend vers la formation de graphite.

1.2. METHODES ANALYTIQUES

L'étude des kérogènes est difficile, d'une part à cause de leur caractère insoluble et d'autre part parce qu'ils sont constitués de macromolécules complexes et non d'un polymère basé sur la répétition d'un monomère (Figure 1.6.). De plus, les kérogènes possèdent une grande inertie chimique et leur abondance dans les roches sédimentaires est souvent faible.

C'est pourquoi il est nécessaire de combiner plusieurs techniques analytiques pour obtenir le maximum d'informations sur la MO sédimentaire et, ainsi pouvoir caractériser le kérogène de façon précise. Les méthodes utilisées au cours de cette étude sont décrites dans ce paragraphe.

Pour faciliter l'analyse des kérogènes, il est nécessaire de concentrer la MO de la roche. Pour cela nous avons appliqué le protocole proposé par Durand et Nicaise (1980) qui consiste à détruire la matrice minérale en utilisant deux acides forts (HCl et HF). Ce traitement est classiquement utilisé pour isoler les kérogènes des roches sédimentaires (cf. Annexe 1).

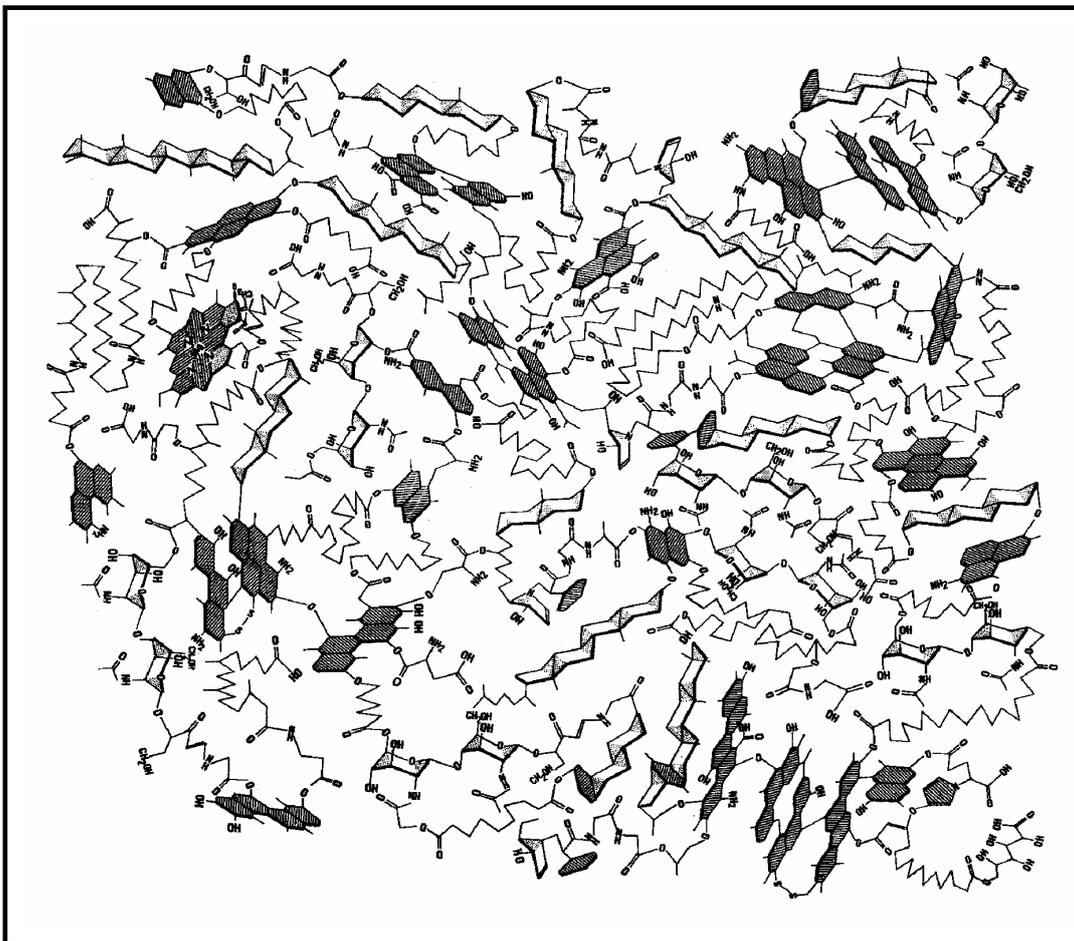


Figure 1.6. : Modèle de structure chimique d'un kérogène de type II en début de diagenèse, d'après Behar et Vandenbroucke (1987a).

1.2.1. Les méthodes de microscopies

Deux types de microscopie ont été utilisés au cours de cette étude : la **microscopie électronique à balayage** (MEB) qui permet d'étudier l'échantillon à l'échelle du micromètre et la **microscopie électronique à transmission** (MET) qui permet des observations à l'échelle du nanomètre. Ces deux techniques s'appliquent à la fois sur le matériel organique isolé et sur la roche totale.

1.2.1.1. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (MEB-ER)

Cette technique, fondée sur les différences de numéro atomique existant entre les différents constituants de la surface d'un échantillon, permet d'examiner les relations organo-minérales (par exemple Bishop et al., 1992 ; Boussafir et al., 1995b). Plus le numéro atomique moyen d'un objet est élevé, plus le coefficient de rétrodiffusion (qui représente le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et le nombre d'électrons incidents) est lui-même élevé. Les objets observés se distinguent par des niveaux de gris qui sont fonction du coefficient de rétrodiffusion ; plus la rétrodiffusion augmente, plus le point image va apparaître brillant. Ainsi la MO, constituée essentiellement d'éléments légers (carbone, hydrogène et oxygène), se caractérise par un faible numéro atomique moyen (< 7) et apparaît en noir. En revanche, les numéros atomiques moyens des minéraux sont tous supérieurs à 10 (Belin, 1992), ils apparaîtront en différents niveaux de gris, voire en blanc pour la pyrite qui possède un numéro atomique moyen supérieur à 20 (Boussafir, 1994a).

Cette technique est appliquée sur les kérogènes encore associés à la matrice minérale (roche totale) pour observer *in situ* l'association MO-minéraux. Les observations sont faites sur des sections préalablement polies. L'appareil utilisé est associé à une sonde EDS (spectromètre à dispersion d'énergie) qui permet l'analyse élémentaire de la cible à partir de ses émissions de rayons X. On obtient ainsi la composition chimique semi-quantitative des différentes particules. Les observations sont effectuées sous un vide partiel, ce qui permet d'observer les échantillons directement sans métallisation. Les métallisations habituelles à l'or ou au carbone gênent la détection de la raie du carbone lors des analyses élémentaires.

La microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires (MEB-ES)

Cette technique d'imagerie permet de visualiser en détail la surface des grains de MO à l'échelle du micromètre. Elle permet aussi de détecter la présence d'objets figurés comme les microfossiles. Cette technique a été appliquée sur la MO isolée de sa matrice minérale.

1.2.1.2. La microscopie électronique à transmission

Cette technique permet d'observer l'ultrastructure de la MO, ce qui a permis la mise en évidence du rôle de la préservation sélective dans de nombreux kérogènes. Cette technique s'applique à la fois à la MO isolée ou à la roche totale (Derenne et al., 1991 ; Boussafir et al., 1994b). L'épaisseur des objets observés doit être faible afin de permettre la transmission des électrons (pas plus de 50 nm). Les observations sont réalisées sur des sections ultrafines. La MO isolée est au préalable fixée à l'acide osmique, déshydratée et incluse dans une résine, puis elle est alors découpée en sections ultrafines (environ 40 nm d'épaisseur) grâce à un ultramicrotome et enfin colorées au citrate de plomb ou à l'acétate d'uranyle. Le but de la fixation est de stabiliser la MO pour résister au bombardement d'électrons, mais aussi d'augmenter le contraste des images. La coloration sert également à augmenter le contraste. Pour les observations faites sur la roche totale, les sections ultrafines ont été obtenues par amincissement ionique à partir de coupes minces. Cette deuxième méthode a été choisie pour éviter l'inclusion dans la résine qui gêne l'analyse élémentaire de la MO. En effet la résine utilisée contient du carbone, il est alors impossible de différencier le carbone organique de celui de la résine. Les analyses EDS ont donc été effectuées sur les préparations par amincissement ionique. L'image obtenue est monochrome et son contraste dépend directement de l'épaisseur des structures traversées ainsi que de leur densité atomique.

1.2.2. L'analyse élémentaire

Ces analyses ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS. Cette méthode fournit la composition en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre d'un échantillon, ce qui permet une caractérisation globale du kérogène. Elle est ainsi utile pour déterminer les rapports H/C et O/C qui permettent de situer le kérogène sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 1.5.) et donc de déterminer le type et le degré d'évolution de la MO

(voir paragraphe 1.1.2.). Le rapport S_{org}/C est également utilisé pour mettre en évidence le mode de formation de certains kérogènes (voir paragraphe 1.1.1.3.). Pour connaître la teneur en soufre organique à partir de la teneur en soufre total on considère que tout le fer est présent sous forme de pyrite. Donc, la teneur en soufre pyritique (S_{pyr}) est calculée à partir de la teneur en fer. La différence $S_{\text{tot}} - S_{\text{pyr}}$ donne la teneur en soufre organique.

L'avantage de cette technique est d'utiliser une petite quantité de matériel (environ 2 mg par élément à doser), elle est de plus rapide et sûre. Le principe utilisé est le suivant : les échantillons subissent une combustion à 1050°C sous atmosphère d'oxygène, il se forme différents oxydes (CO_2 , H_2O , N_xO_y , SO_2 et SO_3) qui peuvent être détectés par différentes méthodes (telle que la coulométrie). On peut de plus mesurer le pourcentage de résidu non combustible qui représente le pourcentage de minéraux. Toutefois dans les échantillons contenant des minéraux le dosage de l'oxygène n'est pas pris en compte au Service Central d'Analyse du CNRS. Pour calculer la teneur en oxygène, il suffit de retrancher la somme des pourcentages des autres éléments à 100%, mais ce résultat conduit à une surestimation car une part de l'oxygène est contenue dans les minéraux. Pour connaître la valeur exacte de l'oxygène, certains échantillons ont été analysés par les laboratoires Wolf. L'échantillon est pyrolysé sous un flux d'azote, tous les gaz contenant de l'oxygène sont transformés en CO , puis le monoxyde de carbone est oxydé en CO_2 , enfin le CO_2 produit est détecté par coulométrie.

1.2.3. Les méthodes spectroscopiques

Ces méthodes permettent d'obtenir des informations sur la nature et l'abondance relative des groupes fonctionnels présents dans le kérogène. Les deux principales techniques qui ont été utilisées pour déterminer la nature des groupes fonctionnels sont : la **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** et la **résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'état solide**. Une troisième technique de spectroscopie couplée à de la microscopie photonique a été utilisée afin de comparer le degré de maturation de plusieurs échantillons : la **spectroscopie Raman**.

1.2.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux d'ondes électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont exciter les mouvements de vibrations des liaisons chimiques. Chaque liaison (par exemple C-O, C-C et O-H) est caractérisée par l'absorption de longueurs d'ondes spécifiques, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier permet d'examiner de faibles quantités de substances et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit.

1.2.3.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C à l'état solide

La RMN du ^{13}C apporte des réponses sur la nature des carbones présents dans les kérogènes. Cette technique est basée sur l'absorption de radiations électromagnétiques par la matière, mais la variation d'énergie entraînée est beaucoup plus petite que celle observée pour les autres méthodes spectrales. Bien que grâce à la résonance quadripolaire on puisse étudier d'autres types de noyaux, les spectres les plus fréquemment déterminés sont ceux des noyaux dont le spin est égal à $\pm 1/2$ (c'est le cas du carbone 13). L'abondance du ^{13}C étant faible (de l'ordre de 1%), le signal est amplifié en utilisant la séquence dite de polarisation croisée (basée sur le transfert d'aimantation des protons vers le carbone). De plus, pour affiner les raies, l'échantillon est mis en rotation autour d'un axe placé à l'angle magique par rapport au champ magnétique ($\theta = 54^\circ 44'$). Cette rotation induit, en plus du signal isotrope, des signaux secondaires que l'on appelle bandes de rotation. Ces signaux sont particulièrement intenses pour les carbones non aliphatiques. La localisation ainsi que l'intensité de ces bandes de rotation sont directement liées à la vitesse de rotation ainsi qu'à la fréquence du champ appliqué. Plus l'échantillon tourne vite et plus ces bandes de rotation sont loin du signal principal et peu intenses.

1.2.3.3. La microscopie photonique couplée à la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise les propriétés d'un matériau à diffuser une lumière monochromatique, appelée radiation excitatrice. Les photons incidents peuvent être réfléchis, transmis, absorbés ou diffusés dans toutes les directions de l'espace. L'effet Raman correspond aux changements de fréquences du faisceau incident après diffusion par

l'échantillon (Delhaye et Merlin, 1975). L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre une raie principale de diffusion sans changement de fréquence (ν_0 , diffusion de Rayleigh) entourée de part et d'autre d'un certain nombre de raies plus fines représentatives des écarts de fréquence ($\nu_0 - \nu_i$: Raman "Stokes" et $\nu_0 + \nu_i$: Raman "anti-Stokes"). Les écarts de fréquence sont indépendants de la longueur d'onde des photons incidents et égaux aux fréquences des mouvements de vibration des édifices polyatomiques de l'échantillon étudié. Un spectre Raman peut donc permettre l'identification de tels édifices.

Cette technique permet donc de déterminer le degré de graphitisation d'un échantillon. La roche totale a d'abord été observée en MEB-ER pour repérer les zones de MO. Ensuite l'échantillon est analysé par **microscopie photonique couplée à la spectrométrie Raman**. La microscopie photonique permet de retrouver les zones de MO et de choisir les surfaces à analyser. Les spectres Raman de la MO sédimentaire comportent généralement deux bandes plus ou moins bien résolues. La première, vers 1580 cm^{-1} , est attribuée au mode E_{2g} caractéristique du graphite, la seconde souvent large, mal résolue et dissymétrique, généralement centrée vers 1350 cm^{-1} , est due au mode A_{1g} et est caractéristique de zones désordonnées (Bény-Bassez et Rouzaud, 1985).

1.2.4. Les méthodes pyrolytiques

Les méthodes pyrolytiques sont des méthodes de dégradations thermiques non sélectives, qui fournissent de manière indirecte des informations sur la structure macromoléculaire. En effet, le craquage thermique permet de libérer des unités structurales constitutives des kérogènes.

1.2.4.1. La pyrolyse Rock-Eval

Cette technique a été mise au point à l'Institut Français du Pétrole (Espitalié et al., 1977), à l'origine dans un but d'évaluation rapide de la teneur en matière organique ainsi que du potentiel pétrolier d'échantillons de forages. C'est une méthode de caractérisation globale, elle consiste à pyrolyser un échantillon broyé en programmation de température et sous atmosphère d'hélium. Les effluents de pyrolyse générés sont quantifiés en fonction de la température. Cette méthode permet d'évaluer le contenu organique d'une roche (COT :

Carbone Organique Total, en % de la masse de la roche totale), l'index d'hydrogène correspondant au degré d'aliphaticité de la MO (IH, exprimé en mg HC/g COT où HC = effluents de pyrolyse), le degré d'oxydation de la MO (IO : Index d'Oxygène exprimé en mg CO₂/g COT), et le degré de maturité thermique de la roche via un paramètre nommé T_{max}, qui correspond à la température de production maximale d'effluents.

1.2.4.2. La pyrolyse "off-line"

Contrairement à la pyrolyse Rock-Eval, la pyrolyse "off-line" permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure chimique des kérogènes. Les conditions de pyrolyse sont donc choisies afin de permettre un craquage efficace de l'échantillon, tout en limitant les réactions secondaires.

Le kérogène, préalablement extrait aux solvants organiques, est soumis à un premier traitement thermique, afin d'éliminer les produits piégés physiquement dans le kérogène et les produits thermolabiles. Après extraction aux solvants organiques, le résidu de chauffage subit un deuxième traitement thermique plus sévère que le premier. Les produits de pyrolyse de moyenne volatilité, entraînés par un gaz neutre, se retrouvent piégés dans un solvant organique, alors que les produits les plus volatils ne sont pas retenus. Les composés les plus lourds ne sont pas entraînés par le gaz, ils sont séparés du résidu de pyrolyse par extraction aux solvants organiques. Les effluents de moyenne volatilité récupérés dans les pièges, peuvent être soit directement injectés en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) soit séparés en différentes fractions (en fonction de leur polarité) ou subir des transformations chimiques (estérification, silylation).

L'inconvénient majeur de cette méthode est la perte des produits les plus volatils (généralement des composés à nombre de carbone inférieur à 10). Le deuxième inconvénient est que cette méthode nécessite beaucoup de kérogène (100 mg et plus). L'avantage de cette technique est la possibilité de séparer et de dériver les différents constituants du pyrolysats brut, qui se présente généralement comme un mélange extrêmement complexe.

1.2.4.3. La pyrolyse "on-line"

La pyrolyse "on-line" est complémentaire de la pyrolyse "off-line". En effet, dans cette technique, la chambre de pyrolyse est directement couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. Les effluents les plus volatils ne sont donc pas perdus.

Cette pyrolyse s'effectue dans un temps très court (quelques secondes). L'échantillon est déposé sur un fil ferromagnétique qui est porté à sa température de Curie par induction en 30 millisecondes. Cette technique permet un contrôle très précis de la température puisque celle-ci est fonction de la nature du fil (différents alliages sont commercialisés correspondant à différentes températures de Curie).

Cette technique a l'avantage de ne nécessiter qu'une très faible quantité de matériel (entre 1 et 2 mg), et de détecter tous les effluents formés. Toutefois, il est impossible de fractionner le pyrolysate, le pyrogramme obtenu est souvent très complexe et les coélutions sont souvent importantes.

1.2.4.4. La pyrolyse en système clos

Cette technique est habituellement utilisée pour simuler l'évolution thermique (catagenèse et métagenèse) d'un kérogène. En effet, contrairement aux milieux "ouverts", les réactions secondaires sont favorisées en milieu fermé et elles sont plus proches de ce qui se passe dans la nature quand une roche est soumise à un stress thermique. Les réactions de craquage et la nature des produits libérés ne sont donc pas les mêmes que dans les pyrolyses en milieu "ouvert". La MO, introduite dans un tube fermé, est mise à chauffer à différents couples température/temps. Lors de ces différents chauffages, il se forme des gaz et des liquides qui vont être quantifiés et analysés par CG/SM.

On peut ainsi simuler le comportement du kérogène lors d'un stress thermique et obtenir des informations sur la nature et la quantité de produits libérés.

1.2.5. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Pour analyser les effluents de pyrolyse et les différentes fractions des pyrolysats, qui sont des mélanges complexes, on utilise la **chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse** (CG/SM). L'échantillon est d'abord introduit dans le chromatographe ce qui permet de séparer les différents composés, puis les produits séparés vont être introduits dans le spectromètre ce qui va permettre d'identifier tous les composés.

Pour améliorer la séparation, lors de la chromatographie en phase gazeuse, on peut jouer sur un grand nombre de facteurs tels que la température, la nature des phases

stationnaires, le débit du gaz vecteur. La particularité de cette technique est de pouvoir analyser tous les composés susceptibles de se volatiliser par élévation de température dans une gamme donnée. Ceci implique de maintenir une température minimale de sorte que les molécules étudiées se trouvent à l'état gazeux. Un gradient de température est imposé afin d'entraîner tous les composés, car le principe de séparation est basé, entre autres, sur la différence de température d'ébullition des substances à séparer. La colonne utilisée est une colonne capillaire en silice recouverte d'un film polymère qui est très peu polaire, il existe donc des interactions soluté-solvant. Les composés polaires seront les moins retenus tandis que les solutés apolaires seront retenus. Deux mécanismes sont donc mis en jeu lors de cette séparation.

La spectrométrie de masse permet l'identification des éléments constitutifs d'un mélange complexe. Elle est basée sur le fait que des particules chargées qui se déplacent au travers d'un champ magnétique sont déviées de leurs trajectoires rectilignes. Les composés à l'état gazeux provenant de la séparation par la colonne de chromatographie pénètrent successivement dans la chambre du spectromètre qui est sous vide poussé. Les molécules neutres sont alors bombardées par un faisceau d'électrons accélérés. L'impact de ces électrons sur ces molécules entraîne une accumulation d'énergie qui, en se dissipant, peut provoquer la rupture de certaines liaisons et donner ainsi naissance à des fragments chargés. Un cation radicalaire (M^+), que l'on appelle ion moléculaire, est tout d'abord formé par simple perte d'un électron. Etant donné que l'énergie du faisceau ionisant excède celle requise pour rompre les liaisons organiques classiques, les molécules ionisées se fragmentent. Ce phénomène donne naissance à plusieurs ions fragments, tous de masse inférieure à celle de l'ion moléculaire dont ils proviennent. Les molécules neutres ne sont ni accélérées ni déviées et se perdent donc dans la chambre de l'instrument. L'ion moléculaire et les fragments chargés sont accélérés par un champ électrique et déviés par un champ magnétique, ils adoptent alors une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure dépend principalement du rapport m/z et de la force du champ. Le recueil sélectif des différents ions permet l'établissement d'un spectre caractéristique appelé spectre de masse pour chaque composé : on reporte les valeurs m/z en fonction de la hauteur des pics, hauteurs qui représentent la mesure du nombre relatif d'ions possédant cette masse moléculaire. A partir de leur spectre de masse on peut identifier les composés correspondant aux différents pics du chromatogramme.

1.3. GENERALITES SUR L'ARGILE DE BOOM

La couche d'argile présente dans le sous-sol de la Campine (Nord de la Belgique) constitue la formation hôte de référence pour le projet d'enfouissement en profondeur des déchets radioactifs de moyenne et de haute activité en Belgique. Les échantillons fournis par le centre nucléaire de Mol (CEN/SCK) ont été prélevés au niveau du **laboratoire souterrain** HADES (High Activity Disposal Experimental Site), creusé à 223 m de profondeur (Figure 1.7). Ce laboratoire se situe au sein de l'argile de Boom. Les échantillons étudiés sont de deux types, le premier est prélevé directement dans le massif, il sert d'échantillon de référence, le deuxième a subi un stress thermique *in situ* puisqu'il a été chauffé à 80°C pendant cinq ans au cours de l'expérience CERBERUS.

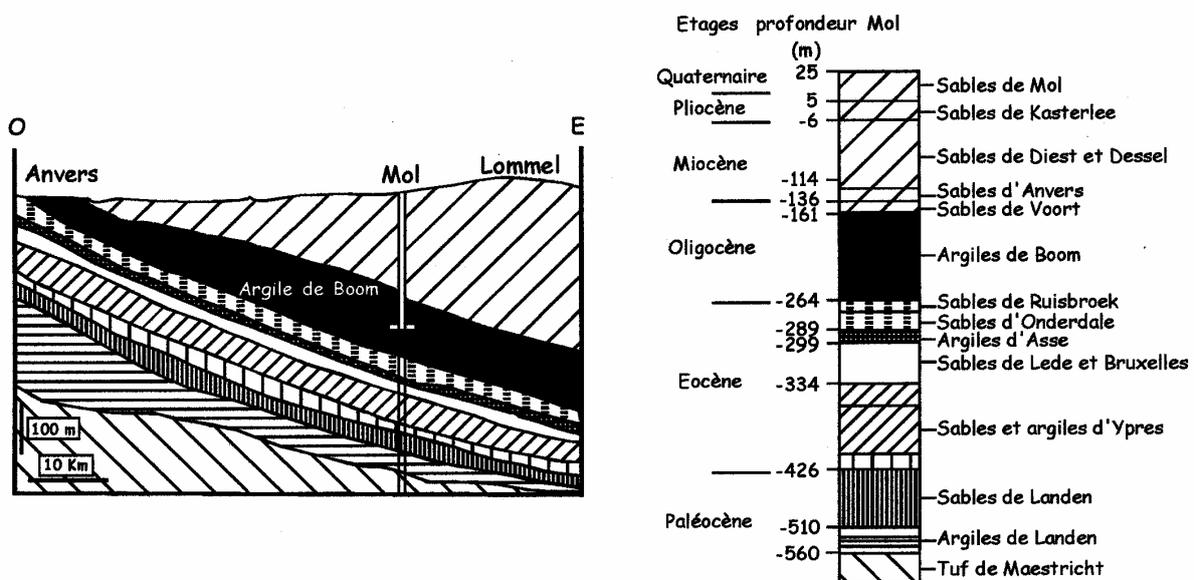


Figure 1.7. : Coupe est-ouest selon l'axe Anvers-Lommel et colonne lithographique et stratigraphique du sous-sol de Mol.

L'argile de Boom, s'est déposée au cours de l'Oligocène, il y a 30 à 36 millions d'années. A cette époque, une vaste mer septentrionale s'étendait sur une grande partie du nord de l'Europe. Bien que la faune soit clairement marine, la présence de fossiles d'insectes, de vertébrés et de morceaux de bois indique que la côte était proche. La mer du Nord à l'Oligocène atteignait une profondeur maximale située entre 50 et 150 m. L'Europe occidentale connaissait alors un climat subtropical (Wouters et Vandenberghe, 1994).

De nos jours, l'argile de Boom affleure dans le bassin de l'Escault, au nord de la Durme et de la Dyle ainsi qu'au nord de la ligne Louvain-Tongres (Figure 1.8.). Au nord de la zone d'affleurement, l'argile de Boom se retrouve en profondeur, ceci est dû au fait que cette formation ne se présente pas horizontalement mais s'enfonce avec un pendage d'environ 1% (Figure 1.7.). L'épaisseur de l'argile de Boom atteint jusqu'à 100 m dans les environs de Mol.

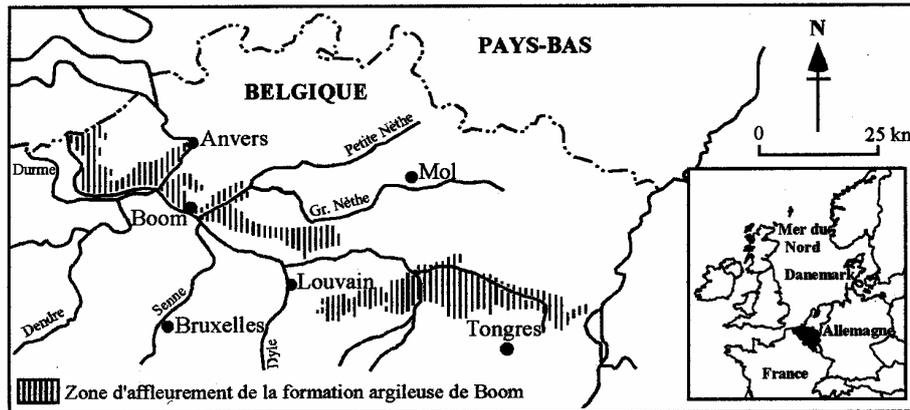


Figure 1.8. : Localisation géographique de la formation argileuse de Boom.

La formation argileuse de Boom est constituée d'une alternance de couches silto-argileuses et argileuses. Les modifications de couleur permettent de distinguer clairement ces niveaux dont l'épaisseur varie généralement d'une dizaine de centimètres à 50 centimètres au maximum. On constate une alternance de couches de couleur gris foncé et gris clair qui traduit les variations granulométriques du sédiment. Le spectre granulométrique moyen de l'argile de Boom est reporté dans le tableau 1.2. Certains horizons sont caractérisés par une couleur très sombre pouvant aller jusqu'au noir. Il s'agit de couches d'argile ou de limon enrichies en MO.

Fraction granulométrique	Abondance (%)
argile ($d < 2 \mu\text{m}$)	50-60
limon ($2 \mu\text{m} < d < 60 \mu\text{m}$)	40-45
sable fin ($60 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$)	3-8

Tableau 1.2. : Spectre granulométrique moyen de l'argile de Boom ; d : diamètre (d'après Wouters et Vandenberghe, 1994).

Les minéraux les plus courants de l'argile de Boom sont les minéraux argileux, le quartz et le feldspath. Les minéraux argileux sont principalement l'illite, la kaolinite et des interstratifiés de smectite et d'illite (Tableau 1.3.). Enfin l'argile contient également de la pyrite et de la matière organique. La pyrite se trouve le plus souvent sous la forme de nodules ou de petits tubes autour de la MO.

Fraction argileuse (60%)	Teneur (%)
interstratifiés smectite/illite	40-50
illite	25-35
kaolinite	15-25
chlorite	5-10
Fraction non argileuse (40%)	%
quartz	20
feldspaths	5-10
carbonates	1-5
pyrite	1-5
matière organique	1-5

Tableau 1.3. : Composition minéralogique moyenne de l'argile de Boom (d'après Wouters et Vandenberghe, 1994)

1.4. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Dans l'hypothèse d'un stockage de déchets hautement radioactifs, les colis qui vont être enfouis vont libérer de l'énergie thermique, et cette chaleur peut avoir une influence sur la roche environnante et en particulier sur la MO. Il est connu que sous un stress thermique la MO sédimentaire donne naissance à un grand nombre de composés gazeux et liquides. Une telle production peut entraîner localement des variations importantes des paramètres physico-chimiques, en particulier du pH. La libération de H^+ , échangés contre des cations appartenant aux minéraux (par exemple Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), modifie localement leurs propriétés de surface et peut aussi entraîner des dissolutions, par exemple des phases carbonatées. Quant aux gaz produits, ils peuvent entraîner des perturbations à la fois chimiques et physiques, notamment en fissurant la roche. Les composés liquides produits peuvent être expulsés de la roche, migrer au sein de la formation et ainsi changer la réactivité du milieu. Ces phénomènes dépendent de la capacité de rétention de la roche, de la quantité de liquides formés et de la pression au sein de la formation. De plus, les composés hydrosolubles formés peuvent

complexer certains cations, cette association entraînant soit une insolubilisation du cation soit sa solubilisation. Ces composés peuvent donc jouer un rôle dans la migration et/ou la rétention des radioéléments.

Un important programme de recherche a été entrepris sur la couche argileuse de Boom qui constitue en Belgique la formation hôte de référence pour l'enfouissement des déchets radioactifs. Le laboratoire souterrain du Centre nucléaire de Mol, creusé à 223 m de profondeur dans cette couche, a permis d'acquérir une bonne connaissance de la composition de la roche, de ses propriétés et de l'eau souterraine de l'argile de Boom (Griffault et al., 1997 ; Noynaert et al., 1999). Les composés organiques solubles ont déjà été étudiés au cours de plusieurs séries de travaux (Dierckx, 1995 ; et Laenen, 1997). Par ailleurs, des analyses globales Rock-Eval, apportant des premières informations globales sur la MO, ont été effectuées sur la roche totale (Laenen, 1997). Toutefois, aucune étude spécifique approfondie n'a été faite sur le kérogène. Or cette fraction insoluble macromoléculaire, représente environ 90% de la MO totale dans la roche. De plus, cette MO est immature et peut donc potentiellement générer de nombreux composés gazeux et liquides au cours de sa maturation naturelle ou induite. Il est donc important de connaître la structure chimique détaillée du kérogène de l'argile de Boom et d'estimer son comportement au cours d'une phase prolongée de chauffage. Les objectifs de cette thèse étaient donc :

- D'effectuer l'étude géochimique détaillée du kérogène de l'argile de Boom (structure chimique, organismes sources et mécanismes de formation).
- D'examiner de la même façon le kérogène d'un échantillon ayant subi un stress thermique *in situ* de 80°C pendant cinq ans lors de l'expérience CERBERUS (Noynaert et al., 1999) de façon à établir par comparaison les conséquences d'un tel stress thermique faible.
- D'effectuer une première série d'études pour identifier et quantifier les produits formés par le kérogène par chauffage en laboratoire, simulant des stress thermiques de diverses intensités et durées.

La démarche employée pour mener à bien cette étude a consisté à utiliser une combinaison de méthodes spectroscopiques, microscopiques et pyrolytiques. L'ensemble de ces méthodes et les informations qui peuvent être dérivées de chacune d'elle ont été présentées ci-dessus. La discussion des résultats dans les chapitres suivants permettra d'illustrer comment les méthodes directes et indirectes se combinent pour aboutir à caractériser la composition et la réactivité du kérogène.

Chapitre 2. – Étude géochimique du kérogène de l'argile de Boom¹

2.1. Introduction

2.2. Données géochimiques

2.2.1. Pyrolyse Rock-Eval

2.2.2. Analyse élémentaire

2.3. Observations microscopiques

2.3.1. Observations du kérogène

2.3.2. Observations de la roche totale

2.4. Etude spectroscopique : caractérisation des principaux groupes fonctionnels

2.4.1. La spectroscopie IRTF

2.4.2. La RMN du ¹³C à l'état solide

2.5. Etude pyrolytique

2.5.1. Données globales

2.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C

2.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré

2.6. Conclusions

¹Une partie de ces résultats a fait l'objet de la publication suivante :

Deniau I., Derenne S., Beaucaire C., Pitsch H. et Largeau C. (2001). "Morphological and chemical features of a kerogen from the underground Mol laboratory (Boom Clay Formation, Oligocene, Belgium) : structure, sources organisms and formation pathways". *Organic Geochemistry* **32** : 1343-1356.

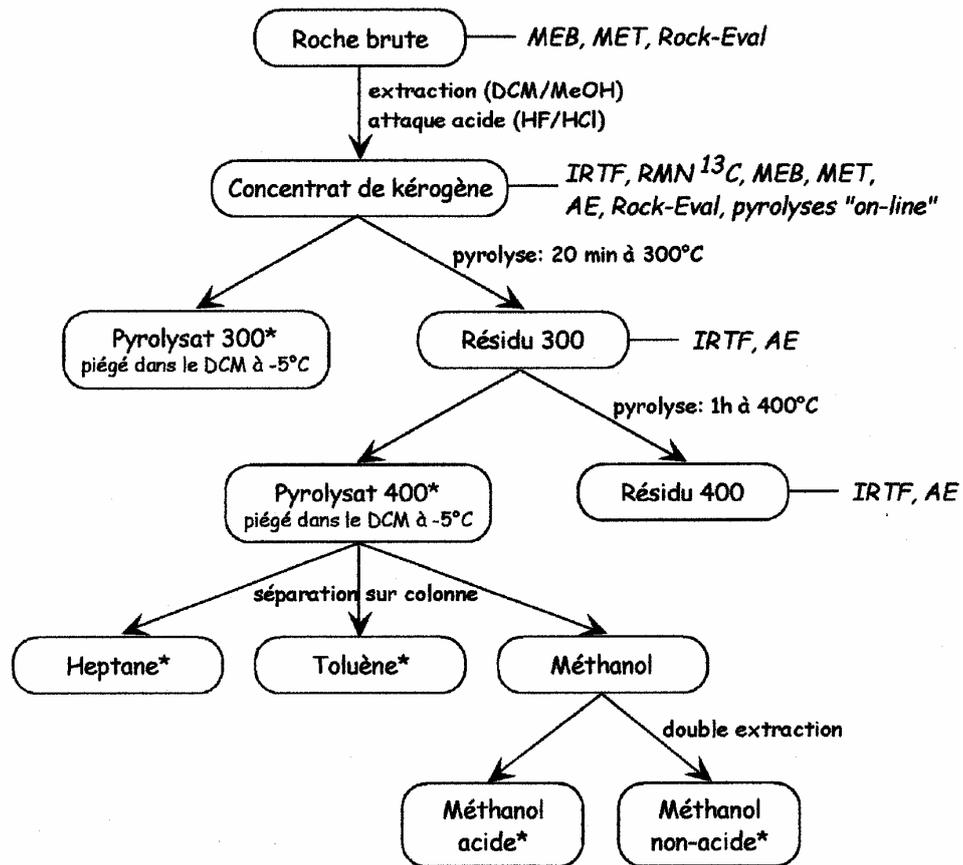


Figure 2.1. : Protocole analytique suivi pour l'échantillon de référence RNC.

* : fractions étudiées en CG/SM.

2.1. INTRODUCTION

Les méthodes classiques de géochimie ont été appliquées sur le kérogène de l'argile de Boom. En combinant les méthodes microscopiques, spectroscopiques et pyrolytiques, nous avons pu caractériser la structure macromoléculaire du kérogène. Les informations obtenues nous ont aussi permis de déterminer la nature des organismes sources à l'origine du kérogène ainsi que les mécanismes ayant permis la préservation de cette MO.

L'échantillon analysé dans cette première partie a été prélevé au niveau du laboratoire souterrain HADES, c'est **l'échantillon de référence**, appelé **RNC**. Le protocole d'étude utilisé est détaillé sur la figure 2.1.

2.2. DONNEES GEOCHIMIQUES GLOBALES

2.2.1. Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval a été effectuée sur la roche totale. RNC possède une valeur de COT de 1,5%, ce qui est en accord avec les données de Declerck et al. (1983) qui sont de $1,7\% \pm 0,9\%$. L'échantillon présente un **potentiel pétrologène** relativement **faible**, révélé par un IH de 120 mg HC/g COT, et une valeur de T_{\max} de 425°C, indicative d'un **kérogène immature**. Toutefois, la pyrolyse Rock-Eval effectuée sur le concentrat de kérogène obtenu par attaque HF/HCl montre des valeurs d'IH et de T_{\max} différentes, 300 mg HC/g COT et 414°C respectivement. Une telle différence s'explique par les effets de matrice dus à la présence des minéraux. Ces effets de matrice ont déjà été observés dans des échantillons argileux possédant un relativement faible COT (Espitalié et Madec, 1980 ; Katz, 1983 ; Peters, 1986). Ces effets aboutissent à une sous-estimation de l'IH et une surestimation du T_{\max} dues à l'adsorption sur les minéraux d'une partie des produits de pyrolyse. Il a été montré que les minéraux argileux et plus particulièrement les smectites et les illites, favorisent cette adsorption (Peters, 1986). Or l'argile de Boom contient en moyenne 55% de minéraux argileux dont les deux principaux sont les smectites et les illites (voir paragraphe 1.3.).

Le COT, l'IH et le T_{\max} , obtenus par pyrolyse Rock-Eval sur la roche totale de l'échantillon RNC, se situent dans la moyenne des gammes obtenues par Declerck et al. (1983)

et par Laenen (1997). Ces résultats montrent donc que l'on peut considérer cet échantillon comme représentatif de la MO de la formation.

2.2.2. Analyse élémentaire

La teneur en C, H, N, S, Fe et cendres a été déterminée sur le concentrat de kérogène de l'échantillon RNC (Tableau 2.1.). Ce concentrat contient encore 9,5% de minéraux. Pour déterminer la nature de ces minéraux résiduels, des analyses aux rayons X ont été effectuées. Le spectre de diffraction des RX montre que ces minéraux correspondent au dioxyde de titane (sous différentes formes) et à la pyrite (Figure 2.2.). La présence de pyrite est confirmée par l'analyse élémentaire (Tableau 2.1.). La pyrite représente 38% des minéraux résiduels. Il est connu que la pyrite et le rutile (oxyde de titane) ne sont pas détruits lors du traitement HF/HCl (Tissot et Welte, 1978). Pour éliminer la pyrite il faut utiliser l'acide nitrique, mais ce traitement induit des oxydations et des nitrations de la MO, ce qui rend aléatoire les études ultérieures au niveau moléculaire, c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé HNO₃. La teneur en soufre organique est faible (1,4%), elle a été calculée à partir de la valeur du soufre total et de celle du fer (voir paragraphe 1.2.2.). Au contraire, on observe une teneur en azote relativement élevée (2,4%) dans l'échantillon RNC. Quant à la teneur en oxygène, de 20%, elle est très élevée.

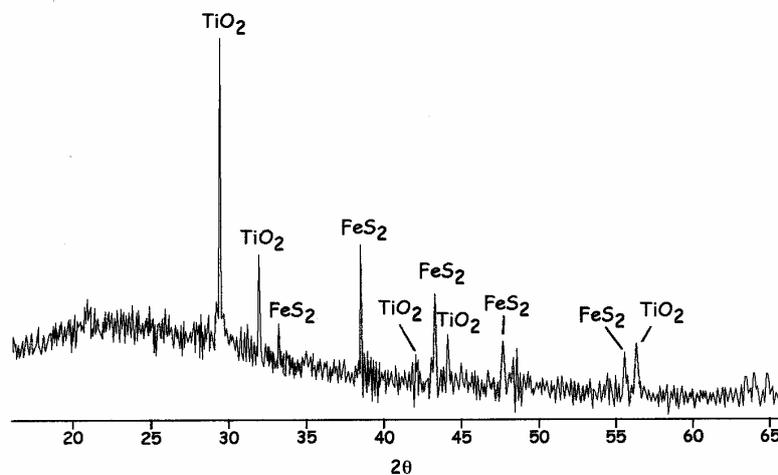


Figure 2.2. : Spectre RX du concentrat de kérogène RNC.

	C	H	O ¹	N	S _{tot}	Fe	Cendres ²	FeS ₂ ³	S _{org} ⁴
Kérogène RNC	54,4	5,9	20	2,4	3,3	1,7	9,5	3,6	1,4

Tableau 2.1. : Composition élémentaire, en % massique du concentrat de kérogène de RNC. (1) analyse effectuée par les laboratoires Wolff, la technique utilisée ne dose que l'oxygène organique, (2) résidu non combustible, (3) calculé à partir de la teneur en Fe, (4) différence entre le soufre total et le soufre minéral, le soufre minéral est calculé par rapport au pourcentage de Fe en considérant que tout le fer est sous forme pyritique (FeS₂), c'est à dire en multipliant la teneur en fer par 64/56.

A partir de ces pourcentages nous avons calculé différents rapports atomiques : H/C, O/C, N/C et S_{org}/C (Tableau 2.2.). Le rapport atomique H/C de 1,3 montre que la MO sédimentaire de RNC est plutôt **aliphatique**. Or la valeur de l'IH trouvée par pyrolyse Rock-Eval est relativement faible (300 mg HC/g COT). Cette faible valeur peut s'expliquer par la présence de nombreuses fonctions oxygénées. En effet, il est connu que les fonctions oxygénées vont plus facilement se couper lors d'un stress thermique, il va alors se former du CO₂ et de l'H₂O. Cette production implique une diminution de la génération d'hydrocarbures puisqu'une forte proportion de carbone et d'hydrogène va être utilisée pour former ces molécules oxygénées. Ainsi, l'incidence d'une production d'H₂O et de CO₂ sur la valeur d'IH au cours de pyrolyses a été mise en évidence par Gillaizeau et al. (1997) sur l'algaenane de *Scenedesmus communis*. La valeur du rapport O/C de l'échantillon RNC est élevée et indique que le kérogène est **riche en oxygène**. De fortes valeurs de O/C sont généralement observées dans les sédiments récents très immatures, ou dans les échantillons oxydés. Cette valeur est en accord avec les indices d'oxygènes (IO) trouvés par Laenen (1997) qui a analysé, par pyrolyse Rock-Eval, de nombreux échantillons de l'argile de Boom. Il a été montré par cet auteur que la MO de l'argile de Boom est constituée d'un mélange de MO de type II et III fortement oxydés. Les rapports H/C et O/C permettent de situer ce kérogène sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 2.3.) et montrent que RNC est principalement constitué de MO de **type II oxydé**. Le rapport atomique S_{org}/C est de 0,01, la MO sédimentaire de RNC n'est pas enrichie en soufre. Quant à la valeur de N/C, elle est relativement élevée, de l'ordre de 0,04.

	H/C	O/C	N/C	S _{org} /C
Kérogène RNC	1,3	0,27	0,038	0,01

Tableau 2.2. : Rapports atomiques du kérogène de RNC calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire (Tableau 2.1.).

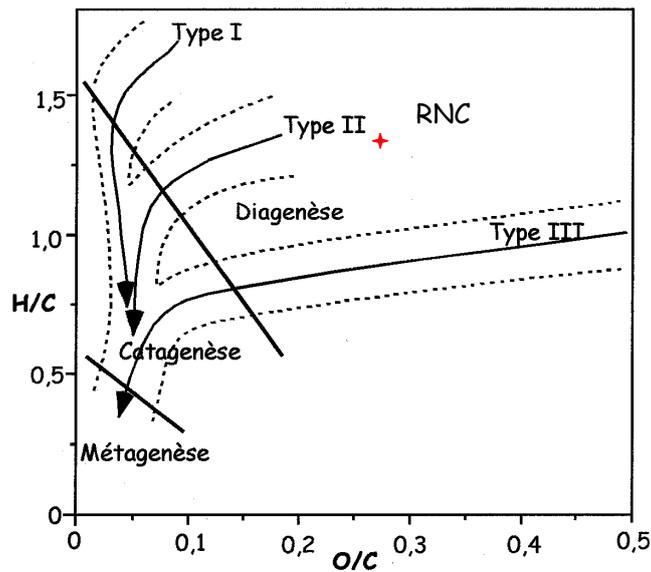


Figure 2.3. : Diagramme de Van Krevelen, l'étoile correspond à l'échantillon RNC.

2.3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont été effectuées, sur le concentrat de kérogène et sur la roche totale, afin de permettre une caractérisation morphologique de la MO sédimentaire et de détecter d'éventuelles associations préférentielles MO-minéraux.

2.3.1. Observations du kérogène

2.3.1.1. Observations au MEB

Le MEB permet d'observer la surface des grains de MO à l'échelle du μm et de détecter la présence ou non d'éléments figurés.

Le kérogène de RNC apparaît principalement sous forme **amorphe**, il est composé d'agrégats de tailles variant de 30 à 200 μm (Planche 2.1.a.). Quelques éléments figurés provenant de matériel terrestre ont aussi été observés : des grains de pollens plus ou moins altérés (Planche 2.1.b.) ainsi que des débris ligneux (Planche 2.1.c.). Des framboïdes de

pyrite, en nombre significatif ont été observés, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire (taux de fer et de cendres). Par ailleurs, la présence de bactéries sulfato-réductrices a été mise en évidence par de Craen et al. (1999) qui ont observé, au MEB, ces bactéries calcifiées dans les concrétions carbonatées de l'argile de Boom. Le sulfure d'hydrogène produit par ces bactéries a dû être capté par le fer présent dans la formation pour former de la pyrite. Ainsi, le soufre n'a pas pu être incorporé à la MO sédimentaire, ce qui explique le faible rapport S_{org}/C trouvé lors de l'analyse élémentaire. La sulfuration naturelle n'a donc pas joué de rôle majeur dans la préservation du kérogène de l'argile de Boom.

2.3.1.2. Observations au MET

La microscopie électronique à transmission a confirmé les observations précédentes puisque la plupart de la MO apparaît **amorphe** même à de très forts grossissements. Toutefois deux types de matière organique amorphe (MOA) peuvent être distingués : une MOA granulaire (Planche 2.1.d.) et une MOA homogène (Planche 2.1.e.). Cette différence de texture peut s'expliquer par des différences de précurseurs biologiques et/ou des conditions de préservation différentes. Le kérogène de l'argile de Boom contient également quelques structures lamellaires, relativement épaisses (200 nm, Planche 2.1.f.). Des structures lamellaires fines ont été observées dans de nombreux kérogènes (Largeau et al., 1990 ; Derenne et al., 1991), elles correspondent à des parois cellulaires de microalgues qui ont été sélectivement préservées et qui ont gardé leurs caractéristiques morphologiques (voir paragraphe 1.1.1.3.). Par ailleurs, des structures lamellaires plus épaisses, pouvant aller jusqu'à 500 nm, similaires à celles présentes dans le kérogène de RNC, ont été observées en MET dans des kérogènes de la formation du Kimmeridge Clay (Boussafir et al., 1995a, b), et dans de la MO de tourbe tropicale (Bourdon et al., 2000). Toutefois, l'origine algale ou terrestre de ce dernier type de parois ne peut être déterminée par les seules observations morphologiques.

La prédominance de MOA montre que le kérogène s'est essentiellement préservé selon un processus diagénétique au cours duquel il a perdu ses caractéristiques morphologiques et que la préservation sélective a joué un rôle mineur. Les processus susceptibles de donner lieu à la formation de MOA en MET sont la sulfuration naturelle (Boussafir et al. 1995a), la dégradation-recondensation (Zegouagh et al., 1999) et la protection par les argiles (Salmon et al., 1997). Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la sulfuration naturelle n'a pas joué de rôle significatif dans la formation du

kérogène de l'argile de Boom. Donc deux mécanismes principaux pourraient expliquer la présence de cette MO dans la formation argileuse de Boom : la dégradation-recondensation et la protection par les argiles. Pour trancher entre ces possibilités, des observations en microscopie électronique sur la roche totale ont été faites afin de mettre en évidence ou non des relations préférentielles entre la MO et les minéraux argileux.

2.3.2. Observations de la roche totale

Des observations *in situ* visant à étudier la relation entre la matrice minérale et la MO ont été effectuées à différentes échelles. L'échantillon de RNC a été examiné par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétro-diffusés (MEB-ER) sur des sections polies et par microscopie électronique à transmission sur des sections ultraminces et sur des coupes minces ayant subi des amincissements ioniques. Ces observations ont été couplées à des analyses élémentaires ponctuelles ou à des cartographies par l'intermédiaire d'une sonde EDS.

2.3.2.1. Observations au MEB-ER

Les observations en MEB-ER couplées à des analyses aux rayons X ont permis d'observer plus précisément les interactions entre la MO et les minéraux. La MO apparaît en noir lors de ces observations, les minéraux en différents niveaux de gris et la pyrite en blanc.

La MO apparaît principalement sous forme de particules de formes irrégulières aux contours bien définis (Planche 2.2.a., b.) de tailles variant de 3 à 80 μm . Des spectres de diffraction des RX et des cartographies élémentaires ont été effectués (exemple Planche 2.2.e., f.) pour confirmer que ces zones noires correspondent à de la MO. On observe souvent près de ces particules de la pyrite sous forme de grains isolés ou de framboïdes (exemple Planche 2.2.c.) ; l'abondance de pyrite révèle que la sulfato-réduction a été intense dans ce sédiment. Bishop et al. (1992) et Belin-Geindre et al. (1996) ont observé de telles associations MO-pyrite dans un sédiment de la marge continentale péruvienne et dans des échantillons provenant de la Formation du Kimmeridge Clay (bassin du Yorkshire, UK). D'autres zones de MO, moins fréquentes mais de tailles plus importantes (50-150 μm), sont aussi observées

(Planche 2.2.d.). Cette MO se présente sous forme allongée et mélangée avec les minéraux. Elle ressemble à celle observée par Bishop et al. (1992) dans plusieurs sédiments, elle est attribuée à des pelotes fécales et/ou à de la MO gélifiée d'origine terrestre.

Les différentes analyses élémentaires et les cartographies faites sur la roche totale montrent que le carbone est localisé dans les zones noires. L'analyse élémentaire de ces zones donne des spectres dans lesquels le carbone est largement majoritaire (Planche 2.2.e.). Pour confirmer ce résultat, des cartographies ont été effectuées sur la même partie de l'échantillon. Le carbone est essentiellement localisé dans les zones noires, il n'y a pas de carbone dispersé (Planche 2.2.f.). Quant aux minéraux qui entourent la MO, ils sont principalement constitués de silice et d'aluminium, ce qui correspond bien à des minéraux argileux (Planche 2.2.g., h.). Donc la MO est localisée dans des zones bien définies, elle n'est pas finement dispersée dans la matrice minérale, il apparaît ainsi qu'il n'y a pas d'association étroite et exclusive entre les argiles et la MO de l'échantillon RNC à l'échelle du μm .

Planche.2.2. : Observations au MEB-ER de la roche totale de RNC. (a) et (b) particules de MO aux contours bien définis, (c) MO entourant un framboïde de pyrite, (d) MO de forme allongée d'environ 100 μm mélangée aux minéraux, (e) spectre d'analyse EDS de la zone fléchée sur la figure précédente, f à h cartographie de l'image d : (f) cartographie élémentaire du carbone, (g) cartographie élémentaire du silicium, (h) cartographie élémentaire de l'aluminium. Échelle des couleurs : noir = absence de l'élément demandé, rouge = concentration forte de l'élément demandé.

2.3.2.2. Observations au MET

Les observations effectuées sur la roche broyée ont confirmé la présence de MOA homogène et de MOA granulaire (Planche 2.3.a.), ainsi que la présence de structures lamellaires (Planche 2.3.b.). Ces différents types de MO sont entourés de minéraux argileux mais aucune organisation organo-minérale n'est mise en évidence par ces observations. Des coupes minces effectuées sur la roche non broyée ont été amincies par bombardement d'ions (amincissement ionique). Ces préparations ont été également observées par MET afin de mettre en évidence une éventuelle association préférentielle entre la MO et les minéraux. La MO est essentiellement **nanoscopiquement amorphe** et forme des plages, de quelques μm , aux bords francs (Planche 2.4.a.). L'analyse EDS de cette zone a été effectuée et confirme l'origine organique de ce type de morphologie (Planche 2.4.b.). Cette MOA est incluse dans une matrice minérale constituée essentiellement d'argiles. Les argiles qui entourent la MO ont été caractérisées par leur morphologie et par des analyses EDS, ce sont principalement des illites et des smectites. Les argiles ont très probablement joué un rôle dans la protection de la MO et dans la formation du kérogène. Toutefois, aucun enrobage des grains minéraux n'a été observé, éliminant ainsi l'hypothèse d'une protection par adsorption d'une monocouche sur les surfaces minérales, mise en avant par Keil et al. (1994b) à partir d'étude sur des sédiments marins récents. Il apparaît donc que le rôle des minéraux argileux dans la préservation de la MO est associé à une protection stérique et non pas à une adsorption. Dans le cas d'un sédiment du Cénomanien d'Italie, il a été montré par Salmon et al. (2000) que le kérogène a été préservé par protection stérique sous forme de nanolits organiques. Ainsi, ces auteurs ont observé la présence de nanolits organiques alternant avec des nanolits argileux, d'épaisseur similaire. Aucune imbrication de nanolits d'argile et de MO n'est mise en évidence dans l'argile de Boom. Le processus principal de formation de la MO de l'argile de Boom n'est donc pas la protection par adsorption sur les minéraux argileux, ni la protection stérique dans des nanolits.

2.4. ETUDE SPECTROSCOPIQUE : CARACTERISATION DES PRINCIPAUX GROUPES FONCTIONNELS

2.4.1. La spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet une caractérisation des principales fonctions chimiques présentes dans le matériel étudié. Le spectre IRTF du concentrat de kérogène de RNC est présenté sur la Figure 2.4.a. Le spectre montre d'intenses bandes d'absorptions à 2950, 2850, 1440 et 1385 cm^{-1} correspondant aux unités aliphatiques, l'intensité de ces bandes reflète l'assez forte aliphaticité du kérogène, ce qui est cohérent avec le rapport H/C relativement élevé donné par l'analyse élémentaire. Une contribution substantielle de carbones oléfiniques et aromatiques est indiquée par une bande large centrée à 1625 cm^{-1} , néanmoins il n'est pas exclu que des fonctions amides contribuent à ce signal. Les vibrations de déformation des C=C aromatiques ne sont pas visibles dans la zone inférieure à 1000 cm^{-1} . Il est difficile de tirer des informations de cette partie du spectre à cause de la présence de minéraux résiduels (les bandes caractéristiques des minéraux se situent dans cette zone). La présence de fonctions oxygénées est indiquée par une large bande centrée à 3420 cm^{-1} correspondant aux liaisons O-H, une bande à 1705 cm^{-1} correspondant aux groupements carboxyles ainsi qu'une large bande centrée à 1220 cm^{-1} due aux vibrations de valence des liaisons C-O. Il est à noter que la bande à 3420 cm^{-1} peut-être due en partie à l'adsorption d'eau sur la pastille de KBr.

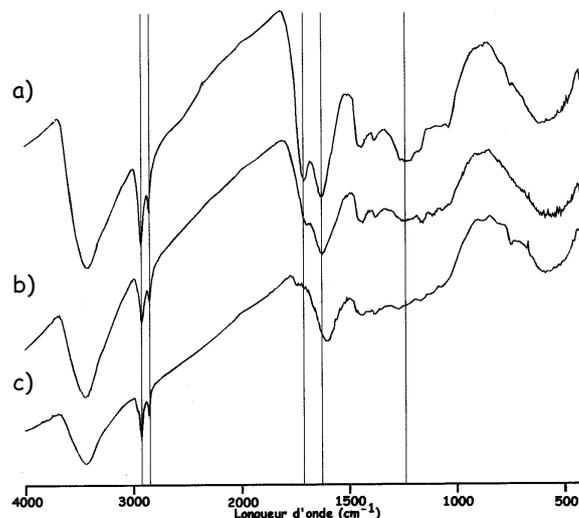


Figure 2.4. : Spectres IRTF du concentrat de kérogène de RNC (a) et de ses résidus de pyrolyse à 300 (b) et à 400°C (c).

2.4.2. La RMN du ^{13}C à l'état solide

Le spectre RMN du ^{13}C , enregistré à 4500 Hz, du concentrat de kérogène de RNC (Figure 2.5.a), est perturbé par la présence de pyrite (minéral magnétique), il présente donc des bandes relativement larges. Le spectre est nettement dominé par un massif centré à 30 ppm dû aux groupements CH_2 , avec un épaulement à 15 ppm correspondant aux groupes méthyles. Ce résultat est en accord avec le spectre IRTF et l'analyse élémentaire. Le spectre montre trois autres signaux d'intensité plus faible. A l'état solide il est connu que la rotation de l'échantillon peut faire apparaître des bandes de rotation en plus du signal isotrope. Ces bandes sont distantes du signal isotrope de RO/B ppm, avec RO la vitesse de rotation en Hertz (tours/s) et B la fréquence du champ appliquée en MHz, soit dans le cas présent de 45 ppm. En faisant varier la vitesse de rotation, on peut déplacer les bandes de rotation. Nous avons donc enregistré un deuxième spectre à 3500 Hz (Figure 2.5.b.). Ceci a permis de montrer que les pics à 74, 128 et 174 ppm de la Figure 2.5.a. correspondent au moins en partie à des signaux isotropes. Le pic centré à 74 ppm est attribué à des carbones aliphatiques impliqués dans des liaisons C-O (alcool et/ou éther) ou C-N (amine). Le pic centré à 128 ppm correspond à des carbones insaturés (aromatiques et/ou oléfiniques). Enfin, le pic centré à 174 ppm est dû à des carbones impliqués dans des liaisons C=O de groupes carboxyliques ou amides.

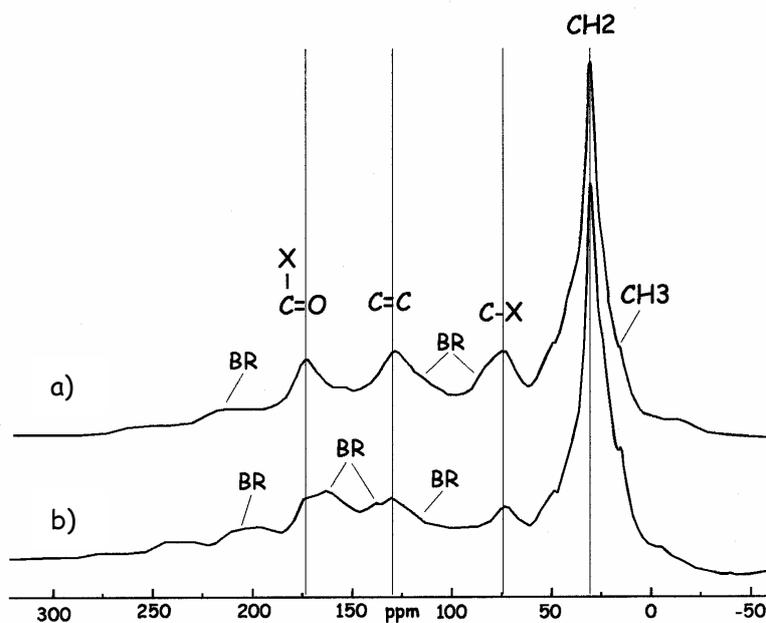


Figure 2.5. : Spectres RMN du ^{13}C à l'état solide du concentrat de kérogène de RNC enregistré (a) à 4500 Hz et (b) à 3500 Hz. BR : bande de rotation, X = O ou N.

2.5. ETUDE PYROLYTIQUE

Le kérogène a été successivement soumis à des pyrolyses "off-line" à 300 et 400°C. Le premier traitement thermique a pour but d'éliminer les produits piégés dans la structure macromoléculaire et les produits thermolabiles. Le cracking du kérogène a lieu essentiellement à 400°C, c'est à ce stade que les unités structurales constitutives de la structure macromoléculaire sont libérées. L'identification des composés générés à cette température va nous permettre d'obtenir des informations détaillées sur la structure du kérogène et sur les organismes sources. Par ailleurs, l'étude des effluents de pyrolyse obtenus à 300°C va nous fournir des informations supplémentaires sur la structure et les sources du kérogène et sur la nature des composés piégés dans la structure macromoléculaire. Les effluents relâchés à cette température correspondent aux premières molécules qui vont être produites lors d'un stress thermique, leur identification est donc importante dans le cadre du stockage à long terme des déchets radioactifs. Au cours de la pyrolyse "off-line" à 300°C, les produits les plus volatils sont perdus, pour pouvoir les analyser nous avons donc également effectué une pyrolyse "on-line" à 358°C.

2.5.1. Données globales

2.5.1.1. Bilan quantitatif

Le bilan massique des deux pyrolyses est présenté dans le tableau 2.3. Dès le chauffage à 300°C, on observe une perte de poids relativement importante (25,5%), mais cette perte correspond principalement à des produits volatils. Les produits libérés lors de ce premier traitement thermique sont soit des produits de faible masse piégés dans le kérogène, soit de petites unités constitutives du kérogène liées à ce dernier par des liaisons thermiquement faibles. Après la pyrolyse à 400°C, la perte de poids représente 35,4%. Elle se répartit de façon presque équivalente entre les produits piégés (18,8%) et les produits volatils (16,6%). Dans les deux cas on ne récupère que peu ou pas de produits extraits, la majorité des molécules libérées au cours des pyrolyses ont été entraînées par le flux d'hélium (une faible partie des molécules est retenue dans le résidu à 300°C). L'étude analytique a concerné les résidus et les effluents piégés après pyrolyses. Ces derniers correspondent à des molécules de

taille relativement élevée donc pouvant fournir des informations au niveau moléculaire sur les "briques élémentaires" constitutives du kérogène.

	Perte de poids	Piégés	Extraits¹	Volatils²
RNC 300°C	25,5	6	0,7	19,5
RNC 400°C	35,4	18,8	0	16,6

Tableau 2.3. : Bilan massique des pyrolyses à 300 et 400°C du concentrat de kérogène. Les valeurs sont exprimées en % massiques par rapport à la quantité de MO pyrolysée. (1) Produits de craquage non entraînés par le courant d'hélium, ces produits sont extraits du résidu de pyrolyse. (2) Produits de masse moléculaire trop faible pour être piégés dans le dichlorométhane, cette valeur a été déterminée par soustraction entre la perte de masse totale et les produits piégés.

2.5.1.2. Analyse des résidus

Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse de RNC sont présentés dans le tableau 2.4., les valeurs du concentrat de kérogène sont rappelées pour comparaison. Le rapport H/C décroît légèrement au cours de la pyrolyse à 300°C, tandis qu'il diminue fortement à 400°C. Cette diminution traduit l'aromatisation du matériel et donc indique une élimination importante de chaînes hydrocarbonées, ceci reflète le cracking de la structure macromoléculaire. Le rapport N/C est à peu près constant après la première pyrolyse puis on observe une augmentation après la deuxième pyrolyse. Ceci est en accord avec les travaux de Barth et al. (1996) et de Gillaizeau et al. (1997) indiquant que l'azote est éliminé moins efficacement que le carbone et, donc, voit son abondance relative augmenter dans les résidus de pyrolyse des kérogènes. A l'inverse, le rapport S_{org}/C montre une diminution régulière, ce qui indique que le soufre est préférentiellement éliminé au cours des traitements thermiques (Baskin et Peters, 1992 ; Gillaizeau et al., 1997).

	C	H	N	S_{org}	Cendres	H/C	N/C	S_{org}/C
Kérogène RNC	54,4	5,9	2,4	1,4	9,5	1,3	0,038	0.01
Résidu 300	60,2	5,5	2,6	1,2	11,8	1,1	0,037	0.007
Résidu 400	62,8	2,9	3,0	0,3	17,3	0,6	0,041	0.002

Tableau 2.4. : Composition élémentaire, en % massique, du concentrat de kérogène de RNC et de ses résidus de pyrolyses à 300 et 400°C. Voir légende du tableau 2.1. pour les explications des calculs.

Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF des résidus de pyrolyse à 300 et à 400°C sont comparés à celui du kérogène non chauffé (Figure 2.4.). On observe sur ces spectres une dérive de la ligne de base due à l'opacité des pastilles. Le résidu à 300°C montre les mêmes bandes d'absorption que celles du kérogène (Figure 2.4.b.). La contribution des carbones aliphatiques a sensiblement diminué (diminution de l'intensité relative des bandes à 2950, 2850, 1440 et 1385 cm^{-1}). Quant aux intensités des bandes à 1705 et 1220 cm^{-1} elles ont fortement diminué, ce qui traduit la disparition d'une partie des fonctions oxygénées. Le spectre du résidu à 400°C (Figure 2.4.c.) montre un déplacement du signal des C=C de 1625 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} ce qui traduit une augmentation de la contribution relative des aromatiques par rapport aux oléfiniques. Une contribution substantielle de groupes alkyles est encore notée malgré la forte diminution du rapport H/C. Les fonctions oxygénées ont fortement diminué, les bandes à 1705 et 1220 cm^{-1} ont disparu, on ne détecte plus de groupement C=O et C-O. Seuls les groupements hydroxyles sont détectés à 3420 cm^{-1} .

2.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C

Le chromatogramme du pyrolysats total est dominé par une série homologue de doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes allant de C₁₂ à C₂₈ sans prédominance paire ou impaire (Figure 2.6.). Ces produits proviennent de la coupure homolytique de longues chaînes hydrocarbonées (Allan et al., 1980 ; Largeau et al., 1986). Leur abondance indique que de telles chaînes sont d'importants constituants du réseau macromoléculaire du kérogène de RNC. La présence de telles unités dans les kérogènes est classique, deux origines sont proposées. Elles peuvent provenir soit de la préservation sélective de biomacromolécules résistantes (tel que les algaenanes, les cutanes et les subéranes, Largeau et al, 1986 ; Tegelaar et al., 1989 ; Derenne et al., 1991), soit de l'incorporation durant la diagenèse de lipides dans les géomacromolécules (Larter et Douglas, 1980). Donc, l'attribution des doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes à une source précise est a priori difficile. Cependant, les observations en microscopie électronique ont montré que la préservation sélective a joué un rôle mineur (voir paragraphe 2.3.1.2.), ces unités proviennent donc principalement de l'incorporation de lipides dans le kérogène. La prédominance de ces molécules dans le pyrolysats de RNC est en accord

avec le caractère aliphatique du kérogène déduit de l'analyse élémentaire et des études spectroscopiques.

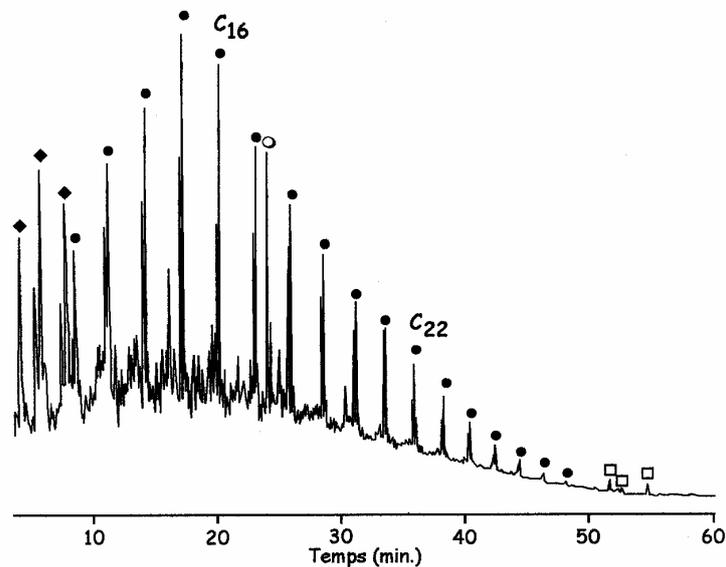


Figure 2.6. : Courant ionique total du pyrolysats total à 400°C du kérogène de RNC.

● : doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes, ○ : pristènes, ◆ : composés phénoliques, □ : hopanoïdes.

En plus de ces doublets, d'autres composés sont facilement identifiables : le phénol et ses homologues méthylés (jusqu'à C₂), qui apparaissent en début de chromatogramme, les pristènes et les composés hopaniques (Figure 2.6.). Les composés phénoliques à courte chaîne sont généralement considérés comme des produits de dégradation thermique de la lignine (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986). Lors de la pyrolyse de lignine il se forme aussi des méthoxyphénols et des dihydroxyphénols (catéchol) (Galletti, 1991, Ralph et Hatfield, 1991). Or ce type de composés est également détecté, en plus des alkylphénols, dans le pyrolysats à 400°C de RNC (le guaiacol, le catéchol et ses homologues méthylés). Ces produits confirment l'apport terrestre dans le kérogène RNC. Cependant le chromatogramme montre une enveloppe non résolue liée à la coélution d'un grand nombre d'autres composés. Afin de faciliter leur identification, le pyrolysats a été séparé par chromatographie sur colonne d'alumine en trois fractions de polarité croissante. Ces fractions ont été respectivement éluées à l'heptane, au toluène et au méthanol.

Fraction heptane

La fraction heptane représente 18,5% du pyrolysats total, elle contient les hydrocarbures (composés apolaires). Afin de faciliter l'identification des produits minoritaires, cette fraction a été de nouveau séparée par chromatographie sur plaque mince de silice (10% AgNO₃) en deux sous-fractions qui ont été analysés par CG/SM (Figure 2.7.). Le nitrate d'argent va interagir sur les doubles liaisons C=C et ralentir leur migration, les hydrocarbures insaturés ont donc été séparés des hydrocarbures saturés. La première sous-fraction contenant les hydrocarbures saturés a un Rf = 0.9-1, la deuxième sous-fraction contenant les hydrocarbures insaturés, est plus retenue, et a un Rf de 0.7-0.8. Les composés identifiés présentent une diversité de structures (Tableau 2.5.) :

- des hydrocarbures acycliques linéaires ou ramifiés
- des hydrocarbures mono- et polycycliques substitués par des chaînes *n*-alkyles-et/ou un nombre variable de groupes méthyles.

Hydrocarbures acycliques

Les doublets *n*-alcanes/*n*-alc-1-ènes s'étendent de C₁₃ jusqu'à C₃₀ sans prédominance paire ou impaire. Leur origine a été discutée précédemment. Une série mineure de *n*-alc-2-ènes est aussi détectée, ainsi qu'une série d'alcadiènes dont la position des doubles liaisons n'a pas été déterminée. Ces composés sont couramment observés dans les pyrolysats de kérogènes constitués de longues chaînes alkyles. Des séries d'alcanes et d'alcènes ramifiés (méthylés en position 2 et/ou 3) ont été identifiés, ces produits sont généralement considérés comme étant d'origine bactérienne (Kolattukudy, 1976). Le prist-1-ène, couramment observé dans les pyrolysats de kérogènes (Larter et al., 1979), est le composé isoprénique majoritaire dans la fraction heptane de la pyrolyse à 400°C de RNC, d'autres composés isopréniques réguliers saturés de C₁₅ à C₂₀ (le C₁₇ est absent) sont aussi détectés. Ces composés isopréniques sont généralement considérés comme issus de la chaîne phytyle de la chlorophylle (van de Meent et al. 1980 ; Ishiwatari et al., 1990, 1991). Néanmoins, le tocophérol, qui se trouve dans la plupart des organismes photosynthétiques, donne du prist-1-ène par pyrolyse (Goossens et al., 1984), il peut donc être aussi à l'origine des composés isopréniques observés dans le pyrolysats de RNC.

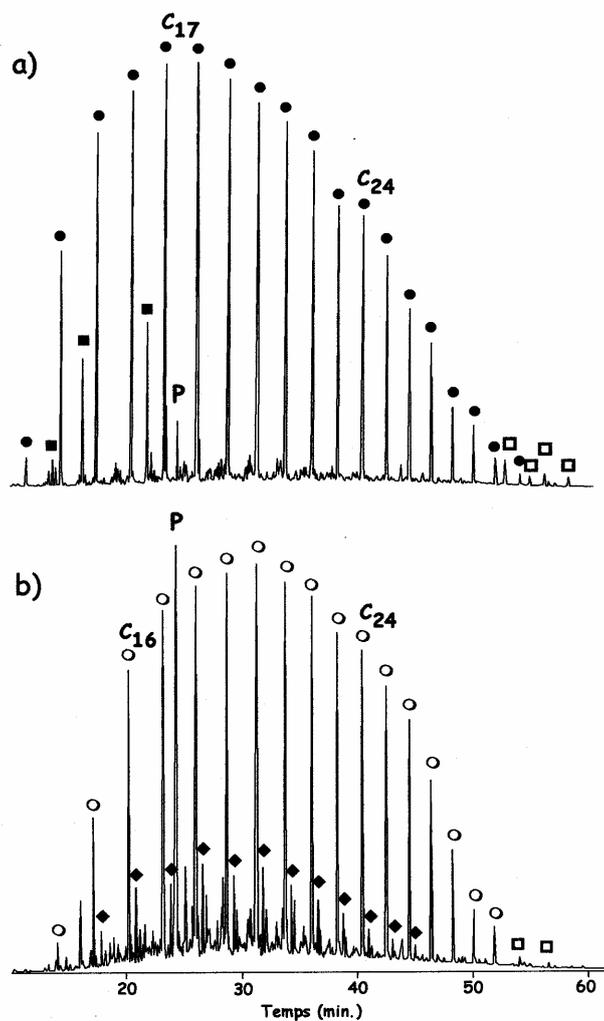


Figure 2.7. : Courant ionique total de (a) la sous-fraction A ($R_f = 0,9-1$) et (b) de la sous-fraction B ($R_f = 0,7-0,8$) de l'éluat heptane de RNC. ● : *n*-alcanes, ■ : alcanes isopréniques, P : pristènes, □ : hopanoïdes, ○ : *n*-alc-1-ènes, ◆ : *n*-alc-2-ènes.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum	Abondance relative ¹
<i>n</i> -alcane	57	C ₁₃ -C ₃₀	C ₁₈	1
2-méthylalcanes	57, M ⁺ -15	C ₁₅ -C ₂₅	C ₁₇	0,05
3-méthylalcanes	57, M ⁺ -29	C ₁₅ -C ₂₅	C ₁₇	0,03
alcane isopréniques	57, 183	C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₈	0,33
<i>n</i> -alkylcyclopentanes	69	C ₁₆ -C ₂₄	C ₁₉	nd
<i>n</i> -alkylcyclohexanes	83	C ₁₆ -C ₂₄	C ₁₆	0,05
<i>n</i> -alkylbenzènes	91, 92	C ₁₂ -C ₂₈	C ₂₀	nd
<i>n</i> -alkyl méthylbenzènes ²	105, 106	C ₁₅ -C ₂₈	C ₁₉ , C ₂₂	nd
hopanes	191	C ₂₇ , C ₂₉ -C ₃₁	C ₂₇	0,02
prist-1-ène	55	C ₁₉	C ₁₉	1
<i>n</i> -alc-1-ènes	55	C ₁₄ -C ₃₀	C ₂₀	0,95
<i>n</i> -alc-2-ènes	55	C ₁₄ -C ₂₆	C ₁₈	0,21
2- ou 3-méthylalcènes	56	C ₁₅ -C ₁₉	C ₁₇	nd
<i>n</i> -alcadiènes ³	67, 68	C ₁₄ -C ₂₇	C ₁₇	nd
hopènes	191	C ₂₇ -C ₃₁	C ₂₇	< 0,05
<i>n</i> -alkylnaphtalènes	142, 141	C ₁₂ -C ₂₁	C ₁₆	0,13
<i>n</i> -alkyl méthylnaphtalènes	156, 155	C ₁₃ -C ₂₀	C ₁₃	< 0,1

Tableau 2.5. : Composés identifiés dans les deux sous-fraction heptanes du pyrolysats à 400°C de RNC. (1) calculé comme étant le rapport du maximum de chaque série sur le pic le plus intense de chaque sous-fraction. (2) Trois isomères sont détectés, aucune prédominance n'est observée. (3) Deux séries sont détectées. nd : non déterminé.

Hydrocarbures cycliques

Les composés minoritaires ont été identifiés à l'aide de leur spectre de masse. Des *n*-alkylcyclopentanes, des *n*-alkylcyclohexanes, des *n*-alkylbenzènes et leur homologues méthylés ont été détectés, ils sont communément observés dans des pyrolysats de kérogènes (par exemple Allan et al., 1980 ; Hoffman et al., 1987). Ces composés cycliques sont susceptibles de provenir de réactions secondaires de cyclisation et d'aromatisation d'hydrocarbures acycliques intervenant durant la pyrolyse (Largeau et al., 1986 ; Hartgers, 1994). Dans l'échantillon RNC, les isomères *ortho* des *n*-alkylméthylbenzènes, qui se forment par cyclisation et aromatisation de chaînes linéaires, ne sont pas majoritaires malgré la forte prédominance des hydrocarbures acycliques linéaires dans le pyrolysats à 400°C. Ces structures cycliques peuvent aussi provenir d'entités aromatiques préexistantes dans le kérogène. De tels précurseurs ont été trouvés dans les pyrolysats de différents kérogènes : du Cambrian Alum Shale (Horsfield et al., 1992), du Cerdanya Shale (Sinninghe Damsté et al., 1993) et du bassin de Perth en Australie (Ellis et al., 1999). Des *n*-alkylnaphtalènes et des *n*-alkylméthylnaphtalènes sont également présents mais en faible proportion. De tels composés ayant des longueurs de chaînes identiques ont été trouvés dans des huiles brutes

(Gontcharov, 1993) toutefois aucune origine n'est proposée par cet auteur pour ces composés aromatiques. Ellis et al. (1999) proposent que les *n*-alkylnaphtalènes à longues chaînes qu'ils observent dans le pyrolysats d'un kérogène du bassin de Perth (Australie) proviennent de cyclisation et de déshydratation au cours de la pyrolyse d'entités alkylbenzéniques préexistant dans le kérogène.

Des hydrocarbures de type hopanique sont détectés dans le pyrolysats à 400°C de RNC. Ces molécules polycycliques de haut poids moléculaire qui ont des temps de rétention relativement élevés (> 50 min.), donnent un fragment important de masse 191 en spectrométrie de masse (Figure 2.8.). La série d'hopanoïdes est donc identifiée par détection sélective d'ion à $m/z = 191$ (Figure 2.9.), ils vont de C₂₇ à C₃₀. Ces molécules fossiles sont fréquemment observées dans les pyrolysats de kérogène (par exemple van Grass, 1986 ; Salmon et al., 1997 ; Ribouleau et al., 2001). Les hopanoïdes ont un rôle fondamental dans la structure de la paroi des bactéries, ils sont donc considérés comme des marqueurs bactériens (Ourisson et al., 1979, 1984 ; Rohmer et al., 1984).

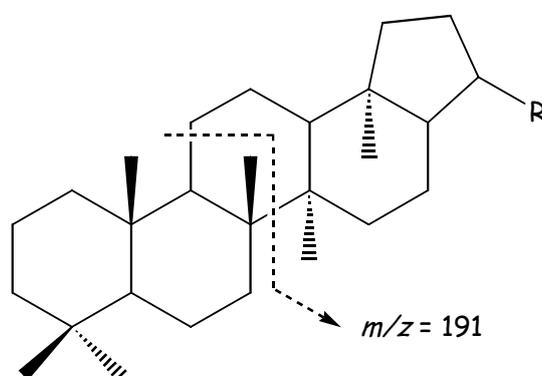


Figure 2.8. : Structure chimique d'un composé de type hopanoïque montrant la coupure principale de ces composés. R = H, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

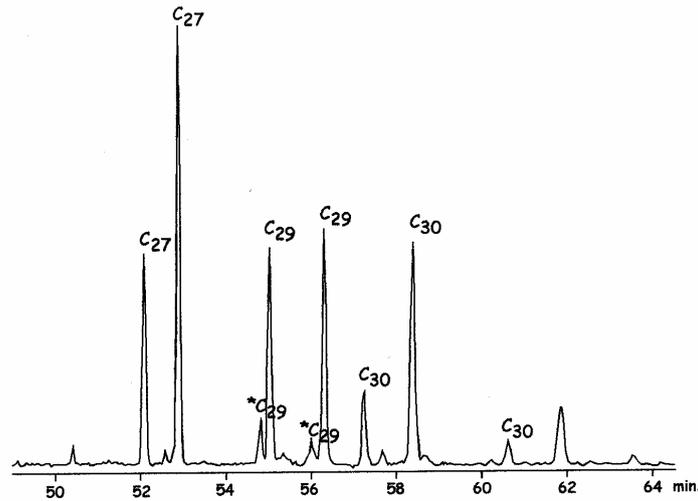


Figure 2.9. : Détection sélective de l'ion à $m/z = 191$ de la fraction heptane du pyrolysats à 400°C de RNC. Les deux pics marqués par une étoile correspondent à des insaturés.

Fraction toluène

Cette fraction représente 17,5% du pyrolysats total de RNC. Elle est constituée d'un mélange complexe de cétones et de composés polyaromatiques et montre une importante "bosse" de coélution (Figure 2.10., Tableau 2.6.).

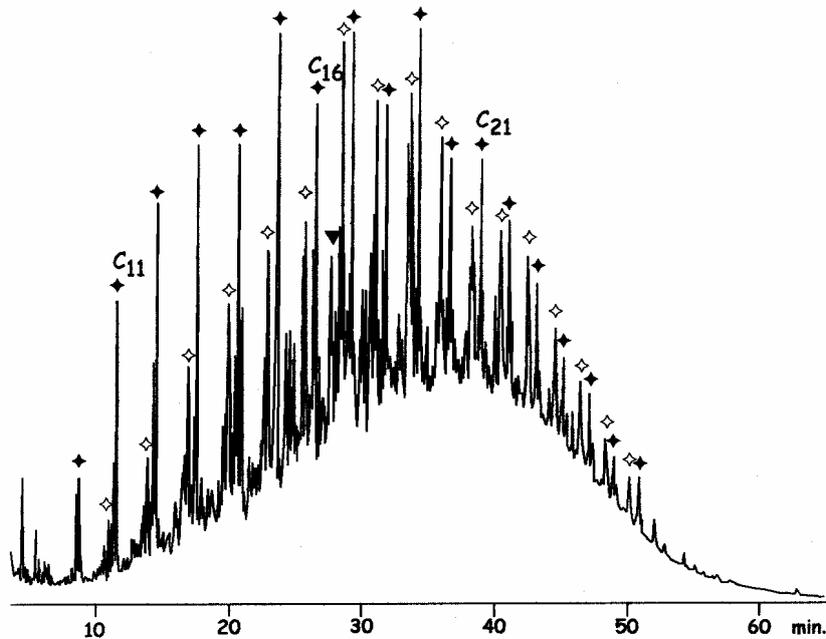


Figure 2.10. : Courant ionique total de la fraction toluène du pyrolysats à 400°C de RNC. Φ : *n*-alcan-2-ones ; Γ : cétones milieu de chaîne ; τ : 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcan-2-ones	58	C ₁₀ -C ₂₇	C ₁₃ et C ₁₆
<i>n</i> -alcan-3-ones	72	C ₁₀ -C ₂₅	C ₁₆
cétones milieu de chaînes	58	C ₁₀ -C ₂₇	C ₁₉
<i>n</i> -alkylcyclopentanones ou alcénones	84	C ₁₀ -C ₂₆	C ₁₆
6,10,14 triméthylpentadecan-2-one	58	C ₁₈	C ₁₈
1-phényl alcan-1-ones	77, 105, 120	C ₈ -C ₂₃	C ₈
1-phényl alcan-2-ones	91, 119	C ₈ -C ₁₀	C ₈
fluorènes	166 + 14n	C ₁₃ -C ₁₅	C ₁₃
anthracènes et/ou phénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₇	C ₁₄
chrysènes et/ou benzanthracènes	228 + 14n	C ₁₆ -C ₁₈	C ₁₆
pyrène et/ou fluoranthrène	202 + 14n	C ₁₆	C ₁₆

Tableau 2.6. : Composés identifiés dans la fraction éluée au toluène du pyrolysats à 400°C de RNC.

Cétones

Plusieurs séries homologues de cétones sont détectées. La série principale correspond à des *n*-alcan-2-ones allant de C₁₀ à C₂₇, possédant une légère prédominance impaire (CPI₁₂₋₂₆ = 1,2). La distribution de ces cétones a été déterminée par détection sélective de l'ion 58 (Figure 2.11.a.) car le pic de base correspondant au réarrangement de Mc Lafferty se situe à $m/z = 58$. Des cétones milieu de chaîne différant les unes des autres par la position du groupe carbonyle sont également présentes, elles apparaissent également sur la détection sélective de l'ion 58 (Figure 2.11.a.). Les pics correspondant à ces cétones milieu de chaînes sont relativement intenses, ils résultent de la superposition de divers isomères. Les cétones en position 3 sont efficacement détectées par la détection sélective de l'ion à $m/z = 72$ (Figure 2.11.b.), la coupure donnant l'ion 72 provient également d'un réarrangement de Mc Lafferty. Les cétones sont couramment observées dans les pyrolysats de kérogènes (par exemple Gelin et al., 1995 ; Salmon et al., 1997) et il est supposé qu'elles proviennent de la rupture sous un stress thermique de ponts éther (van de Meent et al., 1980 ; Gelin et al., 1993). La présence de nombreuses cétones milieu de chaîne dans le pyrolysats à 400°C de RNC, indique que le kérogène est constitué de longues chaînes linéaires liées par des **ponts éther** se situant à diverses positions le long des chaînes alkyles. La présence d'une telle gamme de cétones a été précédemment observée dans des pyrolysats de kérogènes d'origines variées : kérogène de Göynük de l'Oligocène de Turquie (Gillaizeau et al., 1996), alginite du Toarcien du bassin de Paris (Kruge et al., 1997), et kérogène du Volgien de Russie (Riboulleau et al., 2000). L'incorporation oxydative de lipides peut expliquer la présence de nombreux ponts éther. Ce mécanisme de préservation est encore mal connu, cependant il a été considéré pour

expliquer la formation des acides humiques et fulviques présents dans l'eau de mer (Harvey et al., 1983). Il pourrait également jouer un rôle dans l'incorporation de lipides aux mélanoidines (Larter et Douglas, 1980) et dans la formation de certains kérogènes (Riboulleau et al., 2000). Les cétones présentes dans le pyrolysât à 400°C de RNC pourraient donc provenir de la rupture de ponts éther qui se sont formés par **incorporation oxydative** de lipides lors de la formation du kérogène de l'argile de Boom.

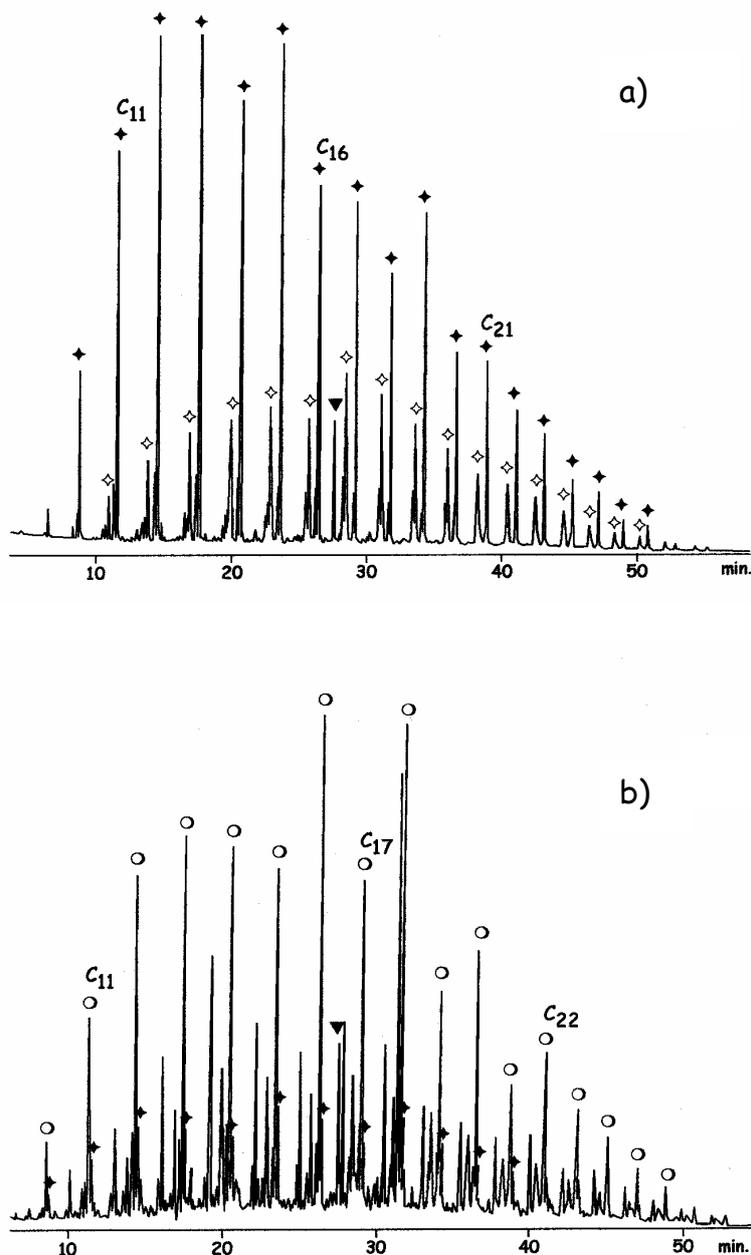


Figure 2.11. : Fragmentogramme (a) de l'ion 58 et (b) de l'ion 72 montrant la 6, 10, 14 triméthylpentan-2-one (τ) et la distribution des n -alcan-2-ones (Φ), des cétones milieu de chaîne (Γ) et des n -alcan-3-ones (μ).

En plus de ces cétones, une série de cétones possédant un degré d'insaturation (cyclique et/ou linéaire) est détectée grâce à la détection sélective de l'ion 84, ainsi que deux séries de phénylcétones. Aucune origine n'est connue à ce jour pour de tels composés.

Une cétone régulière isoprénique en C₁₈, la 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one, est détectée dans cette fraction grâce à son spectre de masse (Figure 2.12.). Le pic de base se situe à $m/z = 58$, correspondant au réarrangement de Mc Lafferty, l'ion moléculaire apparaît à $m/z = 268$ mais il est faible, le pic à $m/z = 250$ correspond à la perte d'une molécule d'eau ($M^+ - 18$). Dans le cas du pyrolysats d'un kérogène d'Italie centrale (Salmon et al., 1997) et du pyrolysats du polymère résistant de la race L de l'algue d'eau douce *Botryococcus braunii* (Derenne et al., 1989) la présence de cétones isopréniques est attribuée à la rupture de ponts éther disposés le long de chaînes de type lycopane. Dans ces deux cas la présence d'autres cétones isopréniques est également détectée (C₂₀, C₂₁ et C₂₂). Aucune de ces cétones isopréniques n'est détectée dans le pyrolysats à 400°C de RNC ; de plus aucune structure de type lycopane n'est observée. La présence de la 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one dans RNC reflète donc probablement l'incorporation oxydative de la chaîne phytyle de la chlorophylle dans le kérogène (Ikan et al., 1973).

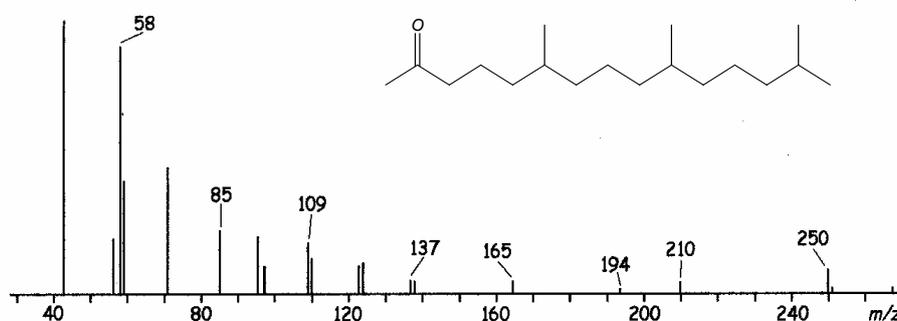


Figure 2.12. : Spectre de masse et structure chimique de la 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one.

Polyaromatiques

Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont également présents dans la fraction éluée au toluène. Ces composés peuvent provenir de cyclisation et d'aromatisation au cours de la diagenèse ou de la catagenèse . Toutefois, des mélanges complexes de HAP ont été observés dans les pyrolysats de divers kérogènes (Horsfield et al., 1992 ; Sinninghe

Damsté et al., 1993 ; Derenne et al., 1996) et dans ce cas ils ont été considérés comme provenant de biomacromolécules d'algues hautement résistantes contenant des unités polyaromatiques sélectivement préservées dans les kérogènes. Dans l'échantillon RNC l'attribution à une source précise est difficile.

Fraction méthanol

La fraction éluée au méthanol représente 59% du pyrolysat total. Elle a été de nouveau séparée par double extraction liquide-liquide (la première en milieu basique, la deuxième en milieu acide) en deux sous-fractions contenant respectivement les produits acides et les produits non-acides.

Sous-fraction acide

La sous-fraction acide a été analysée par CG/SM après avoir été méthylée. La méthylation des acides gras permet d'améliorer leur détection en augmentant leur réponse et en diminuant leur temps de rétention. Le chromatogramme de la sous-fraction acide est largement dominé par des acides gras. Leurs spectres de masse sont caractérisés par un pic de base à $m/z = 74$ (Figure 2.13.a.) provenant d'un réarrangement de Mc Lafferty (Figure 2.13.b). La distribution des esters d'acides carboxyliques est donc donnée par la détection sélective de l'ion à $m/z = 74$ (Figure 2.13.c.). La série d'esters d'acides allant de C₁₂ à C₂₈ présente une forte prédominance des carbones pairs ($CPI_{12-20} = 0,12^2$, tableau 2.7). D'autres molécules acides sont détectées dans cette sous-fraction mais en abondance beaucoup plus faible. Le phénol et ses homologues méthylés en C₁ et C₂, ainsi qu'une faible proportion de guaiacol et de catéchol, leur présence sera discutée plus loin.

	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀ -C ₂₈
normaux saturés	6,1	0,8	11,3	4,9	41,3	2,1	17,6	0,5	7,6
normaux insaturés			0,4		2,4		1,8		
ramifiés			0,6	2,0	0,5	0,3			0,1

Tableau 2.7. : Distribution (% des acides totaux calculé par intégration des aires des pics) des acides carboxyliques identifiés dans le pyrolysat à 400°C de RNC.

$$^2 CPI_{12-20} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\sum C_{impairs13-19}}{\sum C_{pairs12-18}} + \frac{\sum C_{impairs13-19}}{\sum C_{pairs14-20}} \right), \text{ calculé d'après Bray and Evans (1961).}$$

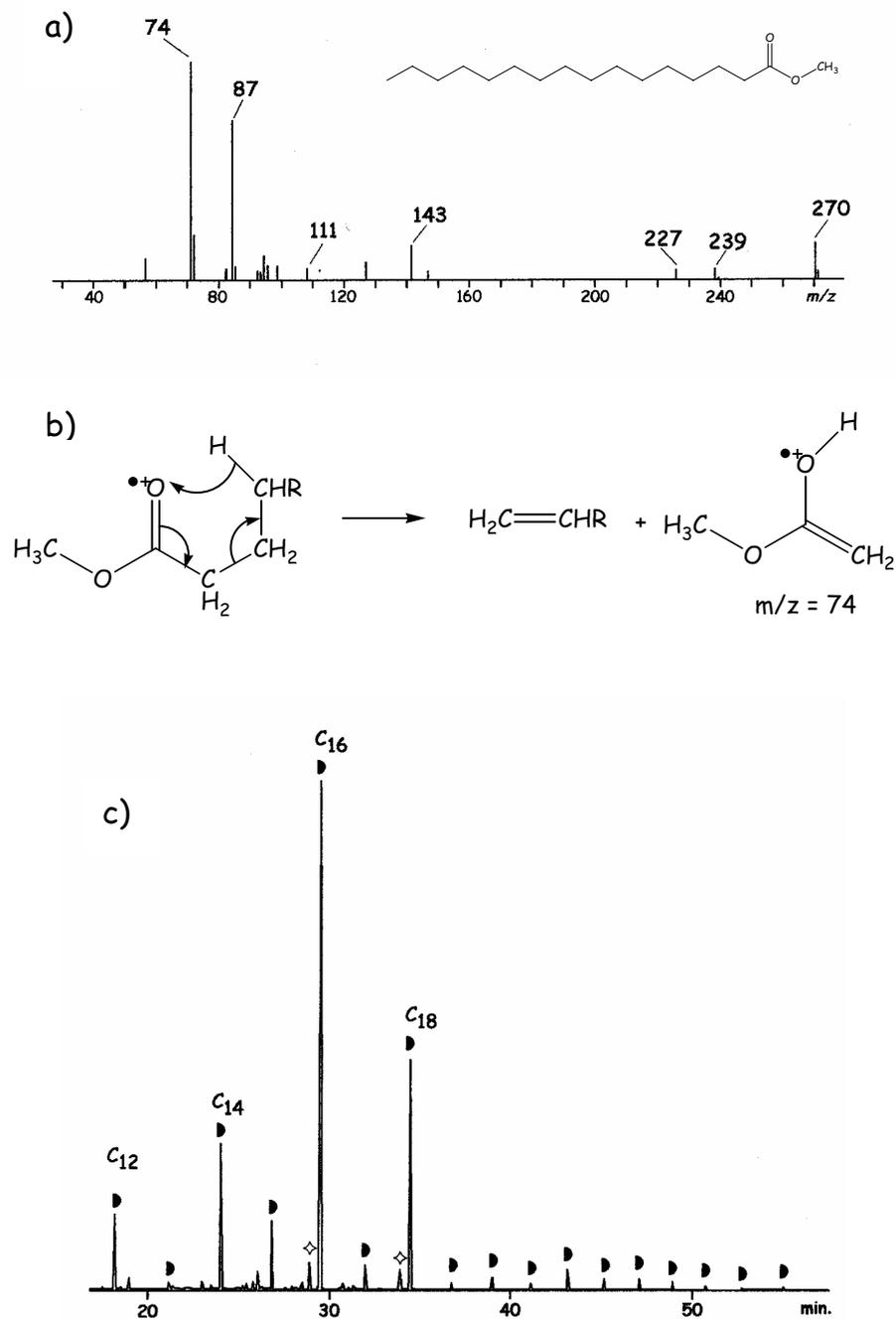


Figure 2.13. : (a) Spectre de masse et structure chimique de l'acide méthylé en C₁₆, (b) formation du fragment $m/z = 74$ des acides méthylés par réarrangement de Mc Lafferty, (c) détection sélective de l'ion $m/z = 74$ montrant la répartition des esters d'acides carboxyliques saturés (◊) et insaturés (◻) dans le pyrolysate à 400°C de RNC.

Les acides présents dans le pyrolysats à 400°C proviennent de la coupure de liaisons esters qui liaient ces acides à la structure macromoléculaire du kérogène (Figure 2.14.).

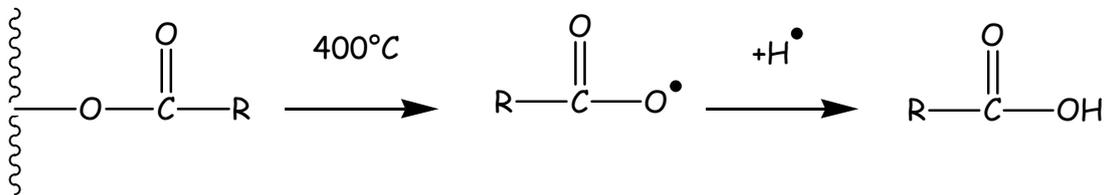


Figure 2.14. : Schéma explicatif de la coupure des liaisons esters formant les acides gras dans le pyrolysats à 400°C de RNC.

Les composés les plus abondants sont l'acide palmitique ($n\text{-C}_{16:0}$) et l'acide stéarique ($n\text{-C}_{18:0}$) ce qui est courant dans les pyrolysats de kérogène (Kawamura et al., 1986 ; Largeau et al., 1986) car ils sont présents dans de nombreux organismes (microalgues, animaux marins, bactéries). Trois acides gras mono-insaturés ($\text{C}_{14:1}$, $\text{C}_{16:1}$ et $\text{C}_{18:1}$) sont également détectés. La forte prédominance d'acides pairs indique un faible degré de dégradation. En effet, les acides sont très sensibles aux dégradations microbiennes et physico-chimiques, ce qui altère la distribution biologique et résulte en une forte augmentation du CPI. De plus les acides insaturés sont très réactifs et sont donc préférentiellement dégradés (Haddad et al., 1991 ; Sun et al., 1997), la présence d'acides insaturés dans le pyrolysats à 400°C de RNC confirme donc le faible degré de dégradation. Cette bonne préservation des acides, présents sous forme d'esters dans le kérogène de RNC reflète une protection stérique efficace, contre les attaques diagénétiques, à l'intérieur de la structure macromoléculaire du kérogène. Ces unités acides pouvaient avoir, a priori deux origines : (i) l'incorporation précoce d'acides dans le kérogène, par estérification avec des liaisons OH, durant les premiers stades de la diagenèse avant que les attaques dégradatives ne deviennent importantes et (ii) la présence de biomacromolécules résistantes sélectivement préservées comprenant des groupes esters, tels des algaenanes, comme cela a été observé dans divers kérogènes (Largeau et al., 1986 ; Derenne et al., 1991, 1992b). Cependant, les caractéristiques morphologiques (voir paragraphe 2.3.1.2.) montrent que la contribution de biomacromolécules résistantes sélectivement préservées au kérogène de RNC est très faible. Les acides présents dans le pyrolysats à 400°C doivent donc correspondre essentiellement à un processus d'incorporation précoce.

Les acides gras à longues chaînes (C_{20+}) représentent 7,7% des acides, ils sont généralement considérés comme étant d'origine terrestre (Volkman et al., 1980a). Des acides ramifiés, principalement des iso- et antéiso-, sont également observés en faible proportion. De tels acides sont généralement considérés comme provenant de bactéries (Perry et al., 1979 ; Volkman et al., 1980a). Leur présence et leur origine sont en accord avec la présence d'hydrocarbures ramifiés et de composés hopaniques dans la fraction heptane.

Sous-fraction non-acide

La sous-fraction non-acide montre une importante "bosse" due à la présence de nombreux produits et à leurs co-élutions (Figure 2.15.). Toutefois plusieurs composés oxygénés et azotés ont été identifiés (Tableau 2.8.).

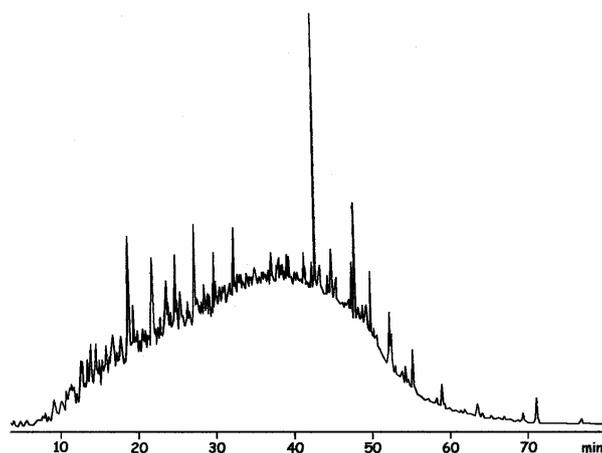


Figure 2.15. : Courant ionique total de la sous-fraction méthanol non-acide du pyrolysats à 400°C de RNC.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alkylphénols	107	C_9-C_{26}	C_{14}
<i>n</i> -alkylméthylphénols	121	C_9-C_{20}	C_{10}
indanones	146 + 14n	C_9-C_{11}	C_9
"série en 146"	146, 92	-	-
<i>n</i> -alkylpyridines	93, 106	$C_{10}-C_{16}$	C_{13}
quinoline	129	C_9	C_9
indoles	117 + 14n	C_8-C_{10}	C_8
<i>n</i> -alcan-1-ols	75	$C_{10}-C_{30}$	C_{16}

Tableau 2.8. : Composés identifiés dans la sous-fraction non-acide de la fraction éluee au méthanol du pyrolysats à 400°C de RNC.

Deux séries de composés phénoliques sont présentes dans la sous fraction non-acide. La distribution des *n*-alkylphénols est déterminée par l'ion à $m/z = 107$ (Figure 2.16.) et celle des *n*-alkylméthylphénols par l'ion à $m/z = 121$. Les phénols dans les pyrolysats de kérogène sont souvent considérés comme des dérivés de la lignine, reflétant un apport terrestre. Cependant, les produits de pyrolyse de la lignine sont caractérisés par des substituants alkyles courts ($\leq C_3$) (Martin et al., 1979 ; Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986 ; Ralph et Hatfield, 1991). Or, le phénol, les méthylphénols et les diméthylphénols ont été détectés dans la fraction méthanol acide, ainsi qu'une faible contribution du guaiacol et du catéchol. Ces composés phénoliques de petit poids moléculaire sont relativement acides, et après la séparation ils se trouvent donc dans la sous-fraction acide. Leur présence reflète l'apport de lignine dans le kérogène. Les alkylphénols et les alkylméthylphénols, qui présentent des longueurs de chaînes beaucoup plus grandes dans la sous-fraction méthanol non-acide du pyrolysats à 400°C de RNC, doivent avoir une autre origine. Des phénols substitués par des longues chaînes alkyles et leurs homologues méthylés ont été identifiés dans des pyrolysats de différents kérogènes d'origine marine (Derenne et al., 1990 ; Gelin et al., 1995 ; Salmon et al., 1997 ; Riboulleau et al., 2000). Dans le cas de la kurkersite ordovicienne d'Estonie (Derenne et al., 1990, 1992a), il a été montré que les parois résistantes de la microalgue coloniale nommée *Gloeocapsomorpha prisca* sont à l'origine des alkylphénols libérés par pyrolyse. En revanche aucune source n'a été mise en évidence dans les autres cas. Toutefois, Riboulleau et al. (2000) proposent que ces *n*-alkylphénols proviennent d'un réarrangement après rupture thermique des ponts éther. Cette hypothèse est envisageable dans le cas présent car le kérogène de RNC possède de nombreux ponts éther.

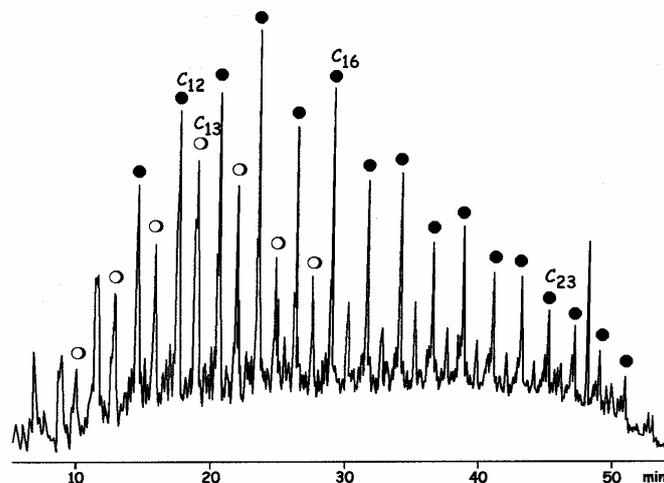


Figure 2.16. : Détection sélective de l'ion $m/z = 107$ montrant la distribution des *n*-alkylphénols (●) et des *n*-alkylpyridines (○).

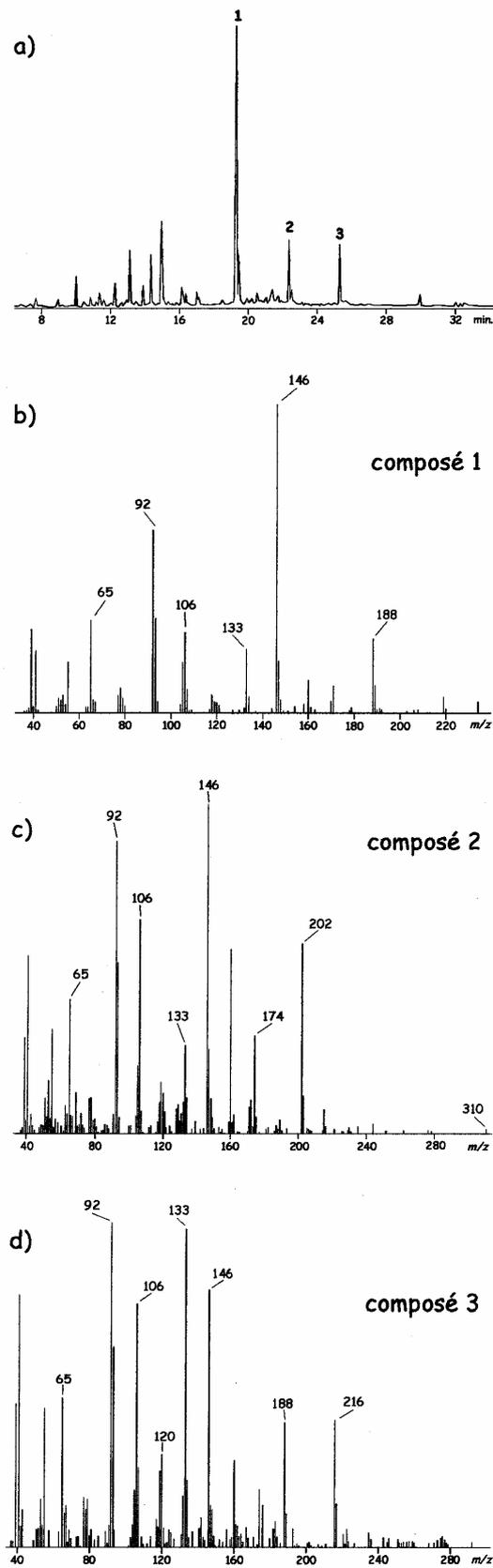


Figure 2.17. : (a) Fragmentogramme de l'ion $m/z = 146$ montrant les trois pics appartenant à la "série en 146", et spectre de masse (b) du pic 1, (c) du pic 2 et (d) du pic 3.

Une autre série de composés oxygénés est observée dans le pyrolysat à 400°C de RNC : des indanones. Leur origine n'est pas encore déterminée.

On détecte une série de trois composés caractérisés en spectrométrie par un pic de base à $m/z = 146$ et des ions fragments à 92, 105/106, 119, 133 et à $M^+ - 28$. La détection sélective de l'ion à $m/z = 146$ et les spectres de masse associés aux trois pics sont montrés sur la figure 2.17. Aucune structure n'a pu être proposée, toutefois les principaux fragments des spectres de masse correspondent à des masses paires provenant sûrement d'un réarrangement. La présence d'un fragment important à $m/z = 92$ indique que ces composés doivent être aromatiques. De plus ils se trouvent dans la fraction méthanol non-acide, ils sont donc polaires et doivent posséder un ou plusieurs hétéroatomes (O ou N). Quand on silyle cette fraction, cette série est toujours présente, au même temps de rétention, ces composés ne possèdent donc pas de groupement susceptible d'être silylé (OH ou NH).

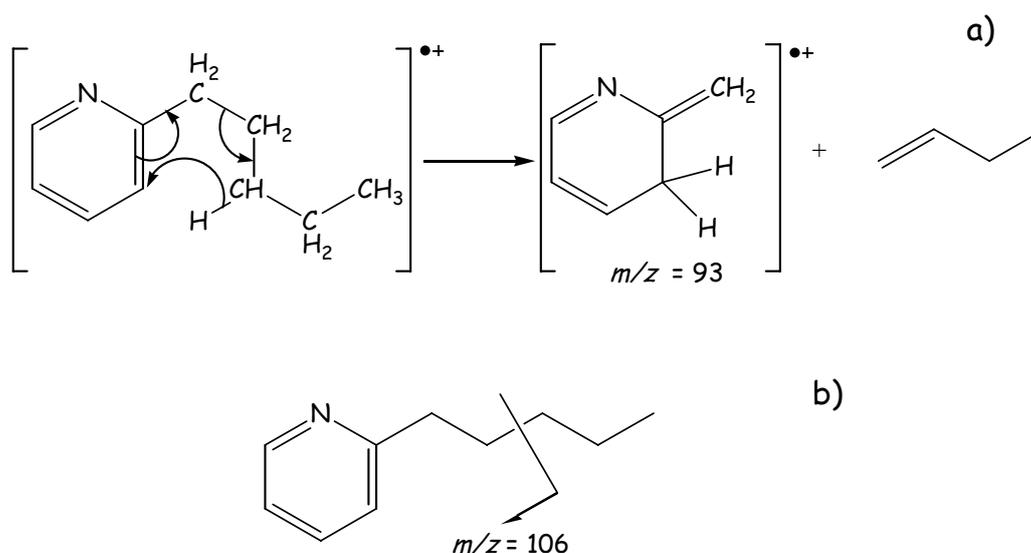


Figure 2.18. : Fragmentations principales de la *n*-alkylpyridine en C₁₀ provenant (a) d'un réarrangement de McLafferty et (b) d'une coupure de la chaîne alkyle.

Des composés azotés sont également présents (pyridines, indoles, quinolines). Les *n*-alkylpyridines sont caractérisées par l'ion à $m/z = 93$ et $m/z = 106$ (Figure 2.18.), elles sont toutefois également visibles sur le fragmentogramme $m/z = 107$ (Figure 2.16.). Des composés azotés ont été identifiés dans de nombreuses huiles brutes, ils présentent une large diversité de

structures chimiques comprenant des pyrroles et des pyridines (par exemple Schmitter et al., 1983 ; Ignatiadis et al., 1985 ; Bakel et Philp, 1990 ; Li et Larter, 1993). Ces produits sont généralement considérés comme provenant de la dégradation de matériel protéinique. En effet, Tsuge et Matsubara (1985) considèrent le tryptophane comme précurseur possible pour les alkylindoles, cet amino-acide est présent en quantité relativement importante dans des protéines d'algues. Bien que les protéines soient généralement connues pour leur grande sensibilité aux dégradations diagénétique, il a été montré récemment que du matériel protéinique a été préservé dans la MO de sédiments récents (Knicker et Hatcher, 1997 ; Garcette-Lepecq et al., 2000 ; Zang et al., 2000) et même dans un kérogène du Jurassique Supérieur (140 millions d'années) (Mongenot et al., 2001). Ishiwatari et al. (1993) ont identifiés des indoles méthylés et des pyridines durant la pyrolyse de MO marine particulière (fosse du Japon), ils proposent comme précurseurs des unités protéiques dégradées provenant de mélanoidines. La distribution des indoles dans le pyrolysats à 400°C de RNC est identique à celle observé par Ishiwatari et al. (1993), toutefois la présence de pyridines substitués par des longues chaînes alkyles (jusqu'à 11 carbones) ne peut pas provenir de protéines. Une distribution identique de *n*-alkylpyridines a été observée par Ignatiadis et al. (1985) dans une huile brute désulfurée de Boscan (Venezuela), mais aucune origine n'a été proposée.

Une série de *n*-alcanols allant de C₁₀ à C₃₀, avec un maximum en C₁₆ et une forte prédominance paire (CPI₁₀₋₃₀ = 0,23), a été identifiée après avoir silylée la fraction méthanol non-acide (Figure 2.19.). Des alcools linéaires ayant un faible CPI ont été trouvés dans les extraits lipidiques de nombreux micro-organismes (Volkman et al., 1999) et ils sont fréquemment trouvés dans les extraits de sédiments. Les algues vertes produisent des *n*-alcanols de C₁₀ à C₂₀ (Kolattukudy, 1976 ; Rieley et al., 1991) tandis que les alcools ayant une longueur de chaîne supérieure à 20 carbones et un faible CPI sont considérés comme provenant de cires de plantes supérieures. La distribution des *n*-alcanols dans le pyrolysats à 400°C de RNC montre que les deux origines peuvent être considérées, mais la contribution des végétaux supérieures est plus faible. Ces alcools sont liés par des ponts éther et/ou ester à la structure macromoléculaire ; la forte prédominance paire implique que la distribution initiale a été peu altérée.

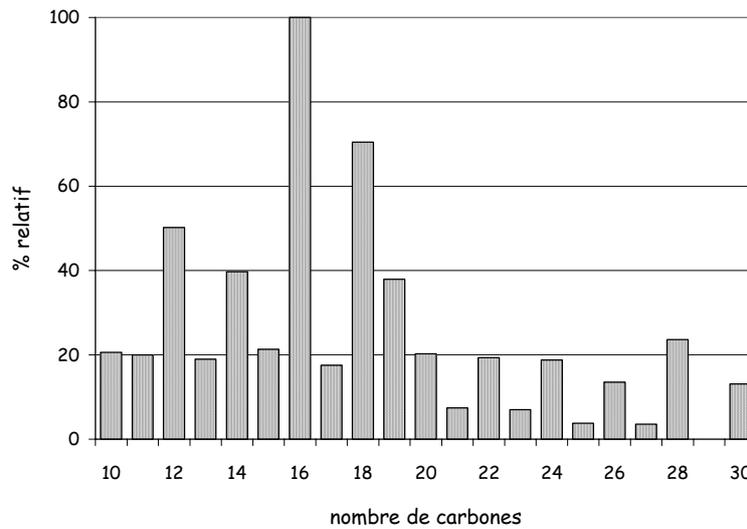


Figure 2.19. : Distribution des *n*-alcanols dans la sous-fraction méthanol non-acide silylée.

L'analyse du pyrolysats à 400°C de l'échantillon RNC montre donc que la structure macromoléculaire aliphatique du kérogène est essentiellement basée sur des **chaînes linéaires**. En effet de nombreuses molécules linéaires sont libérées au cours de la pyrolyse : *n*-alcanes/*n*-alcènes, *n*-alcanones, *n*-alcanols, et aussi des acides gras linéaires. De plus l'abondance des *n*-alcanones révèle que les unités aliphatiques sont reliées entre elles par des **ponts éther**. La présence des *n*-alcanols dans le pyrolysats traduit probablement aussi l'existence de pont éther. En plus de ces ponts éther des **liaisons ester** sont également présentes, reflétant l'incorporation précoce d'acides gras peu altérés au réseau macromoléculaire. La grande prédominance de molécules à squelette linéaire est cohérente avec une **origine algale**. De plus la présence de molécules hopaniques et d'alcanes et d'acides ramifiés traduit la contribution de **lipides bactériens** dans le kérogène. Il existe peu d'indices moléculaires d'un apport terrestre : quelques acides gras et alcools à longues chaînes et la présence dans la fraction méthanol acide de phénols à courtes chaînes et du guaiacol et du catéchol. Enfin, aucune molécule soufrée n'a été détectée dans ce pyrolysats. Pourtant l'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse montre une diminution de la quantité de soufre. Des résultats identiques ont été trouvés lors de la pyrolyse d'un kérogène de type I (Gillaizeau et al., 1997), où le soufre a été libéré dans les gaz et se trouve entièrement sous forme d'H₂S.

2.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré

2.5.3.1. Pyrolyse "off-line" à 300°C

Les constituants du pyrolysat obtenu à cette température peuvent être a priori de deux types : des composés **piégés physiquement** dans le kérogène et qui ont été simplement libérés par chauffage et des produits de cracking provenant de la **rupture de liaisons covalentes thermolabiles**. Ces dernières peuvent correspondre soit à des liaisons possédant une faible stabilité thermique intrinsèque (telles les liaisons S-S, beaucoup plus fragiles que les liaisons C-C), soit des liaisons dont la stabilité thermique est diminuée par leur environnement chimique (par exemple des liaisons C-C en position benzylique). L'étude du pyrolysat à 300°C et sa comparaison avec les résultats obtenus sur le pyrolysat à 400°C (rappelons que la pyrolyse à 400°C est effectuée sur le concentrat ayant déjà subi le stress thermique à 300°C) avaient donc pour objectifs (i) d'examiner les éventuelles données supplémentaires ainsi obtenues concernant la structure et les sources du kérogène, (ii) d'obtenir des informations sur la présence de produits de relativement faible masse moléculaire, potentiellement solubles mais non extractibles car piégés physiquement dans la structure macromoléculaire du kérogène et (iii) de préciser la nature des composés, en particulier les produits polaires de petite masse complexants et solubles, susceptibles d'être générés à partir de RNC sous un stress thermique modéré pouvant jouer un rôle sur la migration des radioéléments.

Le chromatogramme du pyrolysat à 300°C est présenté sur la figure 2.20., il est dominé par une série d'acides carboxyliques. Ce pyrolysat est assez complexe, toutefois de nombreux composés ont été identifiés. Ces composés se répartissent en deux groupes : les composés oxygénés et azotés d'une part et les hydrocarbures d'autre part. La présence de nombreux composés oxygénés est en accord avec le spectre IRTF du résidu de pyrolyse obtenu à 300°C qui montre une forte diminution des fonctions oxygénées au cours de ce premier chauffage.

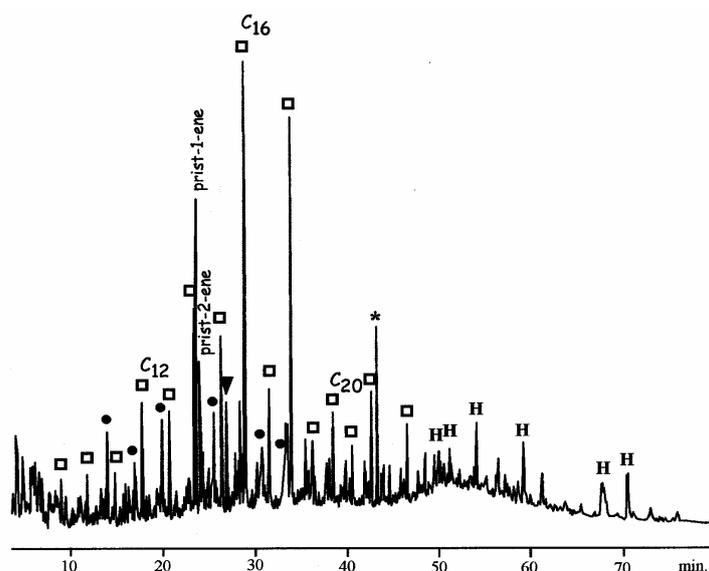


Figure 2.20. : Courant ionique total du pyrolysate à 300°C du concentrat de kérogène de RNC.
 □ : acides carboxyliques (sous forme d'esters suite à leur méthylation avant analyse),
 ● : *n*-alcanes, τ : 6,10,14 triméthylpentécan-2-one, H : hopanoïdes, * : pollution.

Composés oxygénés et azotés

Les acides gras sont les composés oxygénés les plus abondants dans le pyrolysate à 300°C du kérogène de RNC (Figure 2.20.). La distribution de ces acides carboxyliques méthylés est donnée par la détection sélective de l'ion à $m/z = 74$ (Figure 2.21.). La série d'acides correspond à des composés saturés de C₈ à C₂₈ présentant une forte prédominance des carbones pairs (CPI₈₋₂₈ = 0,39). L'acide palmitique (C_{16:0}) et l'acide stéarique (C_{18:0}) sont les acides les plus abondants dans le pyrolysate à 300°C. Les acides à longue chaîne (C₂₀₊) sont présents en proportion relativement importante, ils représentent environ 17% des acides gras saturés totaux.

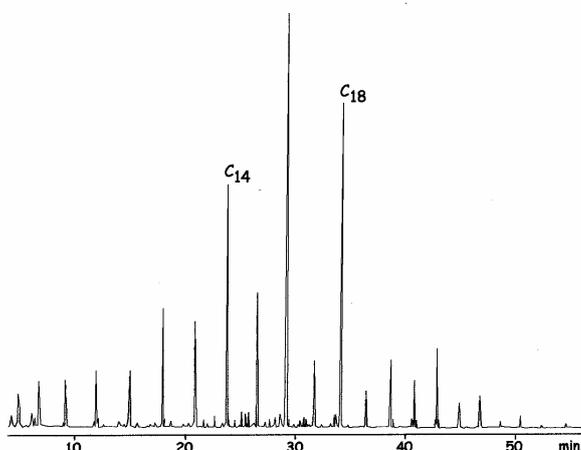


Figure 2.21. : Détection sélective de l'ion à $m/z = 74$ montrant la répartition des acides carboxyliques méthylés dans le pyrolysate à 300°C du concentrat de kérogène de RNC.

Quant on compare la distribution des acides gras obtenue à 300°C avec celle obtenue à 400°C (Figure 2.22.), on observe de nombreuses différences. La proportion d'acides longs est plus importante à 300°C que celle obtenue à 400°C (respectivement ca. 17% et 8%). Ces acides longs sont généralement considérés comme étant d'origine terrestre (Volkman et al., 1980a ; Barouxis et al., 1988 ; Haddad et al., 1991). Ceci implique que la pyrolyse à 300°C met mieux en évidence la contribution des plantes supérieures au niveau des acides. De plus, à 300°C la longueur de chaîne des acides détectés commence dès 8 carbones ($C_8-C_{11} = 15,5\%$ des acides totaux), tandis que la distribution obtenue à 400°C ne commence qu'à 12 carbones. Les insaturés en C_{16} et en C_{18} ne sont détectés qu'en très faible proportion dans le pyrolysat à 300°C, et le CPI est plus élevé à 300°C qu'à 400°C, respectivement 0,39 et 0,12. Il est connu que les acides gras biologiques comportent essentiellement un nombre pair de carbones. Leur dégradation produit des acides impairs et résulte donc en une forte augmentation du CPI et en l'apparition d'acides courts. Par ailleurs, les acides insaturés sont plus sensibles que les saturés aux dégradations diagénétiques et sont, par conséquent, préférentiellement dégradés (Sun et al., 1997). Les acides présents dans le pyrolysat à 300°C présentent donc un degré de dégradation, par rapport à la distribution biologique, relativement plus élevé que ceux du pyrolysat à 400°C. Cependant cette dégradation est restée limitée comme l'atteste la forte dominance paire subsistant pour les acides saturés.

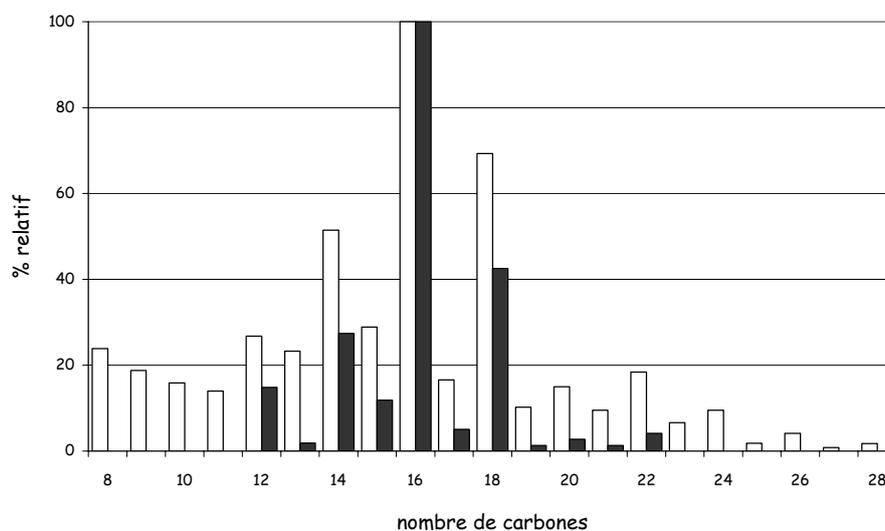


Figure 2.22. : Distribution des acides carboxyliques dans le pyrolysat "off-line" à 400°C (barres noires) et dans le pyrolysat "off-line" à 300°C (barres blanches).

Les acides présents dans le pyrolysats 300 peuvent provenir, a priori, soit de la coupure thermique de liaisons esters reliant ces composés à la structure macromoléculaire du kérogène (voir figure 2.14.), soit de la libération d'acides piégés physiquement dans cette structure. Il est peu probable que ces acides résultent d'un début de cracking, à 300°C, de liaisons esters dont la plus grande partie serait ensuite craquées à 400°C. En effet, le fait que des différences substantielles sont observées, comme déjà discuté, entre les acides gras des deux pyrolysats, va dans le sens de pools distincts pour l'origine de ces acides. De plus, les liaisons esters présentent une stabilité thermique relativement grande (Tableau 2.9.). Néanmoins, nous ne

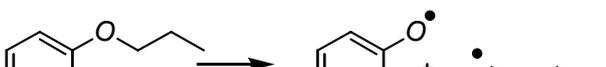
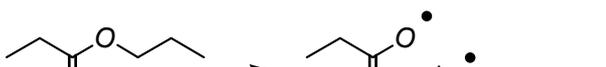
Réaction	ΔH_{0K}	ΔG_{298K}
	89,1	82,0
	85,4	76,2
	85,9	76,5
	75,8	67,2
	86,1	77,4
	90,6	84,0
	71,0	59,2
	83,5	71,8

Tableau 2.9. : Energies de dissociation (ΔH) à 0K et énergies libres (ΔG) à 298K de différentes coupures homolytiques obtenues par calcul ab initio, d'après Lorant (communication personnelle).

pouvons pas totalement exclure que les acides du pyrolysats à 300°C puissent correspondre au cracking de liaisons esters rendues fragiles thermiquement par leur environnement chimique (liaisons activées). Cependant, il est beaucoup plus probable qu'ils proviennent en fait tout simplement d'acides qui étaient piégés physiquement, en tant que tels, dans la matrice macromoléculaire du kérogène. Les différences observées entre les pyrolysats 300 et 400 vont d'ailleurs bien dans ce sens. En effet, comme déjà souligné, elles traduisent un degré de dégradation relativement plus élevé, tout en restant assez modéré, dans le cas du pyrolysats 300. Ceci vient du fait que la protection contre les dégradations diagénétiques offerte par le kérogène doit être plus forte pour les unités qui sont intégrées par liaison covalente dans la structure même du kérogène que pour celles qui sont simplement piégées physiquement. Néanmoins, les produits piégés dans la structure macromoléculaire du kérogène devraient être beaucoup moins sensibles aux attaques que ceux restant dans la phase extractible. La dégradation modérée des acides présents dans le pyrolysats 300 indique donc que leur piégeage physique a dû être assez précoce.

Une cétone régulière isoprénique en C₁₈, la 6, 10, 14 triméthylpentadécane-2-one, est présente dans le pyrolysats à 300°C de RNC (Figure 2.20.). Cette cétone isoprénique en C₁₈ a souvent été signalée dans des extraits de sédiments (Ikan et al., 1973, 1975 ; Brooks et al., 1978 ; Volkman et al., 1980b), elle est généralement considérée comme étant un produit d'oxydation, au cours de la diagenèse, de la chaîne phytyle de la chlorophylle (de Leeuw et al., 1974 ; Ikan et al., 1973 ; Brooks et al., 1978). La cétone isoprénique en C₁₈ a également été observée sous un stress thermique faible lors de la pyrolyse d'algaenanes provenant de *Botryococcus braunii*, cette cétone provient, dans ce cas, de la coupure de liaison éther lié à un carbone quaternaire (Behar et al., 1995). Cette même cétone est présente dans le pyrolysats à 400°C de RNC où elle est générée par un processus de cracking thermique. Dans ce dernier cas, elle provient probablement de la coupure d'une liaison éther par laquelle une chaîne isoprénique en C₁₈, provenant de la dégradation de la chlorophylle, avait été intégrée dans le kérogène au cours de la diagenèse (Figure 2.23.). En ce qui concerne le pyrolysats à 300°C, compte tenu de (i) la présence fréquente de la cétone isoprénique C₁₈ dans les extraits de sédiments (elle a été détectée dans les extraits de RNC) et (ii) la stabilité thermique des liaisons éthers aliphatiques (Tableau 2.9.), il paraît probable qu'elle corresponde à un produit piégé plutôt qu'à un produit de cracking.

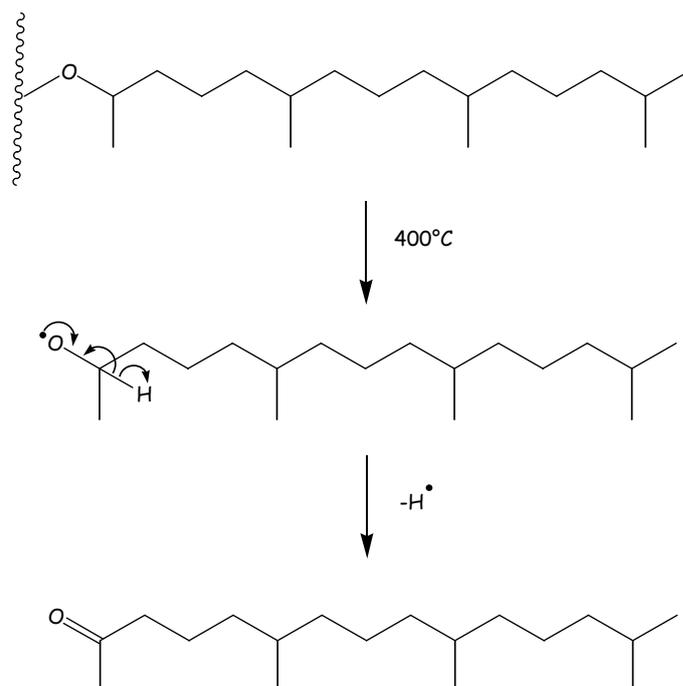


Figure 2.23. : Schéma explicatif de la coupure de la liaison éther formant la cétone isoprénique en C₁₈ dans le pyrolysats à 400°C de RNC.

Une série homologue de cétones linéaires est également identifiée, grâce à la détection sélective de l'ion à $m/z = 58$, elle correspond à des *n*-alcan-2-ones. La distribution de ces cétones est bimodale de C₁₀ à C₂₅ avec un maximum en C₁₅ et en C₂₃ (Figure 2.24.) et une forte prédominance impaire (CPI₁₀₋₂₄ = 2,5). Ces molécules sont fréquemment trouvées dans les extraits de sédiments marins et lacustres mais leur origine n'est pas encore clairement établie. Toutefois, deux origines sont proposées. Certains auteurs proposent l'oxydation bactérienne des *n*-alcanes comme source pour ces *n*-alcan-2-ones (par exemple Volkman et al., 1980b ; Cranwell, 1981). La distribution des cétones linéaires et des *n*-alcanes (voir figure 2.26.) est différente dans le pyrolysats à 300°C de RNC, il apparaît donc que l'oxydation des *n*-alcanes n'est pas intervenue, ou de façon mineure, dans la formation de ces cétones. Une deuxième possibilité est la présence de *n*-alcan-2-ones à longues chaînes dans des produits naturels. Des cétones allant de C₂₅ à C₃₃ ont été trouvées dans plusieurs microalgues (Volkman et al., 1980b ; Wenchuan et al., 1999 ; Allard et Templier, 2000) et plus récemment dans différentes variétés de plantes herbacées marines (Hernandez et al., 2001). Toutefois la prédominance en C₂₃ n'a jamais été observée. Des séries de *n*-alcan-2-ones sont également observées dans les pyrolysats à 400°C de différents kérogènes (Gillaizeau et al., 1996 ; Riboulleau et al. 2000), ces cétones sont considérées comme provenant de la rupture, sous un

stress thermique, de ponts éther (van de Meent et al., 1980 ; Largeau et al., 1986). Elles proviennent de lipides qui ont été incorporés par formation de liaisons éther dans la structure macromoléculaire des kérogènes. Comme déjà discuté, les cétones du pyrolysats à 400°C de RNC doivent aussi avoir une telle origine.

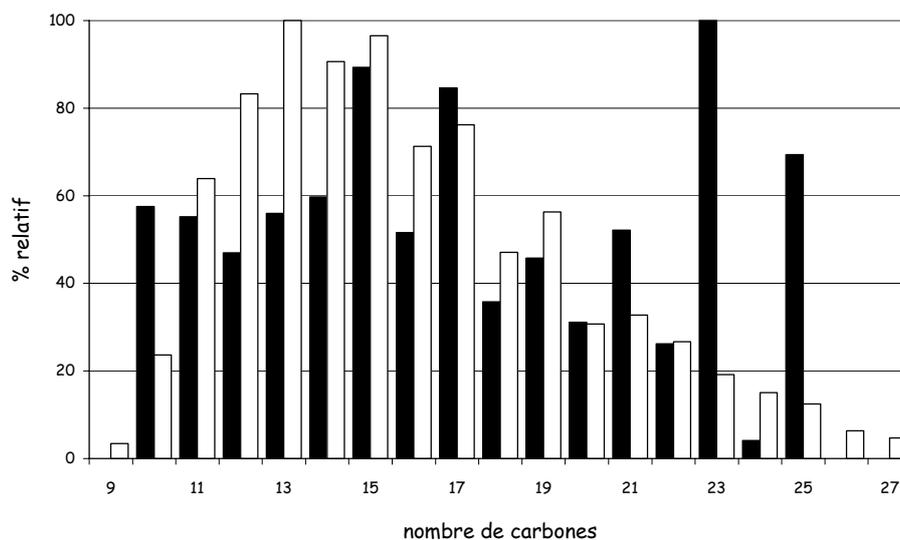


Figure 2.24. : Distribution des cétones linéaires dans le pyrolysats à 300°C (barres noires) et dans le pyrolysats à 400°C (barres blanches) de RNC.

Les distributions observées pour les *n*-alcan-2-ones dans les pyrolysats à 300 et 400°C sont différentes (figure 2.24.). De plus, dans le pyrolysats à 400°C, ces cétones sont accompagnées de plusieurs autres séries d'alcanones correspondant à des isomères de position de la fonction cétone sur la chaîne alkyle. Les *n*-alcan-2-ones obtenues à 300°C ne correspondent donc pas à un début de cracking et elles proviennent d'un pool distinct par rapport aux *n*-alcan-2-ones du pyrolysats 400. Compte tenu de ceci, et de la stabilité thermique des liaisons éther aliphatiques, il est probable que ces cétones existent en tant que telles, piégées physiquement dans le kérogène.

En plus des séries décrites ci-dessus de nombreuses petites molécules oxygénées et/ou azotées sont identifiées en début de chromatogramme. Ces molécules sont répertoriées dans le tableau 2.10. et montrées sur la figure 2.25.

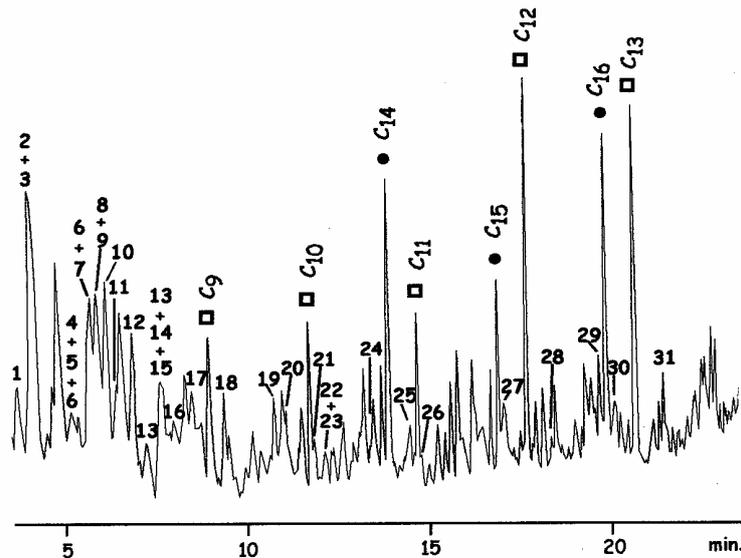


Figure 2.25. : Début du courant ionique total du pyrolysât à 300°C de RNC. Les nombres de 1 à 31 correspondent aux composés listés dans le tableau 2.10. ● : *n*-alcanes, □ : acides gras.

Les composés oxygénés sont principalement des molécules de type méthoxyphénols et furanniques. Les méthoxyphénols sont des produits de pyrolyse caractéristiques de la lignine et ils sont considérés comme des marqueurs spécifiques des plantes supérieures (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986 ; Ralph et Hatfield, 1991 ; Challinor, 1995). Il semble donc que les nombreux composés phénoliques présents dans le pyrolysât à 300°C correspondent non pas à des produits physiquement piégés mais à des produits de cracking de la lignine. Par ailleurs, dans le pyrolysât à 400°C (voir paragraphe 2.5.2.), le guaiacol et le méthylguaiacol sont les seuls méthoxyphénols observés. Le cracking de la plus grande partie de la lignine présente dans le kérogène RNC paraît donc avoir lieu dès 300°C. La structure de la lignine, basée sur des unités mono-aromatiques explique cette stabilité thermique relativement faible. En effet, les coupures homolytiques thermiques seront favorisées par les cycles aromatiques qui vont stabiliser les radicaux formés. Ainsi, les liaisons arylalkyléthers, qui jouent un rôle majeur de pont entre les unités constitutives de la lignine, ont une stabilité thermique assez faible (Tableau 2.9.). Par ailleurs, la présence de nombreuses molécules de type méthoxyphénols dans le pyrolysât à 300°C indique que la dégradation diagenétique de la lignine a été faible. En effet, cette dégradation se traduit, en particulier, par des processus de déméthylation (Hatcher et Clifford, 1997 ; Derenne et Largeau, 2001). De plus, en fonction de la nature des produits de pyrolyse il est possible de différencier la lignine provenant d'angiospermes de celle provenant de gymnospermes. En effet, la lignine de gymnospermes est principalement

constituée d'unités guaiacyle (monométhoxyphénol) tandis que la lignine d'angiospermes possède des unités guaiacyle et syringyle (diméthoxyphénol) (voir par exemple Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1986 ; Derenne et Largeau, 2001). Les conifères, ou plus généralement les résineux, appartiennent à la famille des gymnospermes, tandis que les plantes à fleurs

N°	Masse	Principaux fragments	Formule moléculaire				Structure proposée ⁽¹⁾	Source
			C	H	O	N		
1	112	68 , 39	5	4	3		méthylfurannedione	C
2	94	94 , 66	6	6	1		phénol	L/P
3	97	97 , 54, 67	4	3	2	1	pyrroledione	P
4	126	54 , 82	6	6	3		diméthylfurannedione	C
5	110	67 , 110, 95	6	10	1		diméthylcyclopenténone	C
6	138	82 , 138	9	14	1		triméthylcyclohexénone	C
7*	108	107 , 108, 77	7	8	1		méthylphénol	L/P
8	111	111 , 68, 67	5	5	2	1	méthylpyrroledione	P
9	120	105 , 77, 120	8	8	1		acétophénone	-
10	85	85 , 42	4	7	1	1	pyrrolidinone	P
11	124	109 , 124, 81	7	8	2		guaiacol	L
12	140	67 , 112, 140	7	8	3		éthyl méthylfurannedione	C
13*	122	107 , 122	8	10	1		diméthylphénol	L/P
14	134	119 , 91, 134	9	10	1		(méthylphényl)éthanone	-
15	125	125	6	7	2	1	diméthylpyrroledione	P
16	134	105 , 77, 134	9	10	1		phénylpropanone	-
17	138	138 , 123, 95	8	10	2		méthylguaiacol	L
18	139	139 , 67, 124	7	9	2	1	éthyl méthylpyrroledione	P
19	152	137 , 152	9	12	2		éthylguaiacol	L
20	132	132 , 104	9	8	1		indanone	-
21	150	135 , 150, 121	9	10	2		vinylguaiacol	L
22	148	104 , 76	8	4	3		benzofurannedione	C
23	146	131 , 146	10	10	1		méthylindanone	-
24	166	137 , 166	10	14	2		propylguaiacol	L
25	152	151 , 152	8	8	3		vanilline	L
26	162	90 , 162, 91, 118	9	6	3		(méthylphényl)furannedione	C
27	166	151 , 166, 123	9	10	3		acétovanillone	L
28	180	137 , 180	10	12	3		guaiacylacétone	L
29	196	137 , 196	11	11	2		guaiacylpropanone	L
30	180	151 , 180	10	12	3		proprioanillone	L
31	182	105 , 77, 182	12	10	1		benzophénone	-

Tableau 2.10. : Composés identifiés en début de chromatogramme du pyrolysats à 300°C de RNC. Les numéros de la première colonne correspondent aux pics numérotés sur la figure 2.25. C : carbohydrates, L : lignine, P : protéine, (1) : les structures sont données en annexe 2, * : plusieurs isomères sont détectés.

appartiennent à la famille des angiospermes. Dans l'échantillon RNC, les produits de pyrolyse provenant de la lignine sont exclusivement des dérivés guaiacyles (11, 17, 19, 21, 24, 25, et 27 à 30). La lignine présente dans le kérogène RNC correspond donc essentiellement à de la lignine de gymnospermes peu dégradée.

Les composés de type furannique sont fréquemment trouvés dans les pyrolysats de polysaccharides (par exemple Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1984 ; Pouwels et al., 1989). Ces molécules (1, 4, 12, 22 et 26) reflètent donc la contribution d'unités dérivées de carbohydrates dans le kérogène de RNC. De même, les cétones cycliques insaturées 5 et 6 sont des produits de pyrolyse typiques des polysaccharides. La formation de composés furanniques et de telles cétones par pyrolyse implique plusieurs étapes successives, incluant l'élimination des groupes OH par des réactions de déshydratation (Pouwels et al., 1989). La présence de produits caractéristiques de pyrolyse des polysaccharides dans le pyrolysat à 300°C de RNC montre que l'ensemble de ces réactions fait appel à la coupure de liaisons relativement faibles. La liaison glycosidique reliant les unités constitutives des polysaccharides peut être rendue fragile suite aux réactions de déshydratation (présence d'insaturations stabilisant les radicaux formés par coupure de cette liaison éther). Par ailleurs, dans le cas de RNC, les réactions de déshydratation pourraient être favorisées par la présence de traces d'acide résiduel provenant du traitement acide de déminéralisation. L'absence de produits de pyrolyse caractéristiques des polysaccharides dans le pyrolysat à 400°C doit refléter les processus de condensation ayant fortement affecté les unités dérivées de polysaccharides présentes dans le kérogène RNC au cours du premier traitement thermique à 300°C. En effet, il est bien connu (Pastorova et al., 1994) que l'application d'un stress thermique à des composés polysaccharidiques entraîne, en parallèle avec la formation de produits de pyrolyse comme ceux discutés ci-dessus, des processus extensifs de condensation ("caramélisation"). Ces condensations (i) expliquent les faibles rendements totaux en produits de pyrolyse systématiquement observés à partir des composés du type polysaccharides (Pastorova et al., 1994 ; Gauthier et al., 2002) et (ii) empêchent la production de produits de pyrolyse de faible masse supplémentaires au cours d'un traitement thermique ultérieur.

La quantité de molécules azotées (3, 8, 10, 15, 18) identifiées dans le pyrolysat à 300°C est faible, en accord avec l'analyse élémentaire faite sur le résidu 300 (Tableau 2.4.) qui montre que peu d'azote a été relâché au cours de la pyrolyse à 300°C. Ces molécules sont

basées sur un cycle pyrrole ou tetrahydropyrrole (cycle pyrrolidine) et contiennent de l'oxygène (voir annexe 2 pour les structures chimiques). L'éthylméthylpyrroledione (18) a été trouvée dans des extraits du Green River Shale (Colorado), où il est considéré comme issu de la photo-oxydation de porphyrines (Anders et al., 1975). De plus, cette molécule a également été observée dans la phase extractible (appelé bitume) de l'échantillon RNC. Les produits de type pyrrolique trouvés dans le pyrolysats à 300°C de RNC correspondent donc très probablement à des molécules piégées dans la structure macromoléculaire et provenant de l'altération de porphyrines.

Hydrocarbures

Une série de *n*-alcanes allant de C₁₂ à C₃₀ avec une distribution bimodale est détectée (Figure 2.26.). Les composés pairs dominent entre C₁₂ et C₂₀ (CPI₁₂₋₂₀ = 0,5), alors que l'on observe une prédominance impaire pour les C₂₀₊ (CPI₂₀₋₃₀ = 1,2). La prédominance d'alcanes à nombre impair de carbone est très répandue dans les échantillons biologiques, tandis que la prédominance d'alcanes à nombre pair carbone est plutôt inhabituelle. La différence de distribution implique une origine différente pour ces *n*-alcanes. Les *n*-alcanes à longues chaînes impaires sont généralement considérés comme provenant de matériel terrestre (Ishiwatari et al., 1978 ; Fukushima et al., 1989). En revanche, les *n*-alcanes à courte chaîne

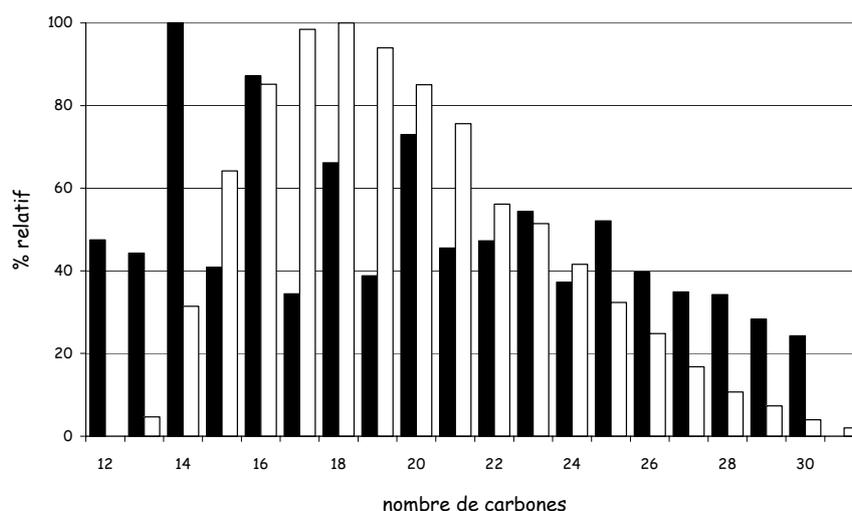


Figure 2.26. : Distribution des *n*-alcanes dans le pyrolysats "off-line " à 300°C (barres noires) et dans le pyrolysats "off-line " à 400°C (barres blanches) de RNC.

ayant des valeurs de CPI inférieures à 1 sont considérés comme provenant de bactéries marines (Saliot, 1981). Par opposition à l'origine terrestre des longues chaînes, les alcanes courts peuvent donc traduire la contribution marine dans le kérogène de RNC.

Dans les pyrolysats de kérogène, les alcanes provenant de la coupure thermique de liaisons C-C dans des chaînes alkyles sont systématiquement accompagnés par les alcènes correspondants. En effet, lors de la coupure homolytique de chaînes alkyles, il se forme un radical qui, pour se stabiliser, va de façon statistique former un hydrocarbure saturé (en captant un hydrogène) ou insaturé (en libérant un hydrogène) (Figure 2.27.a). Or aucun *n*-alcène n'est identifié dans ce pyrolysat. Donc les *n*-alcanes détectés dans le pyrolysat à 300°C de RNC ne correspondent pas à des produits de cracking mais à des hydrocarbures qui

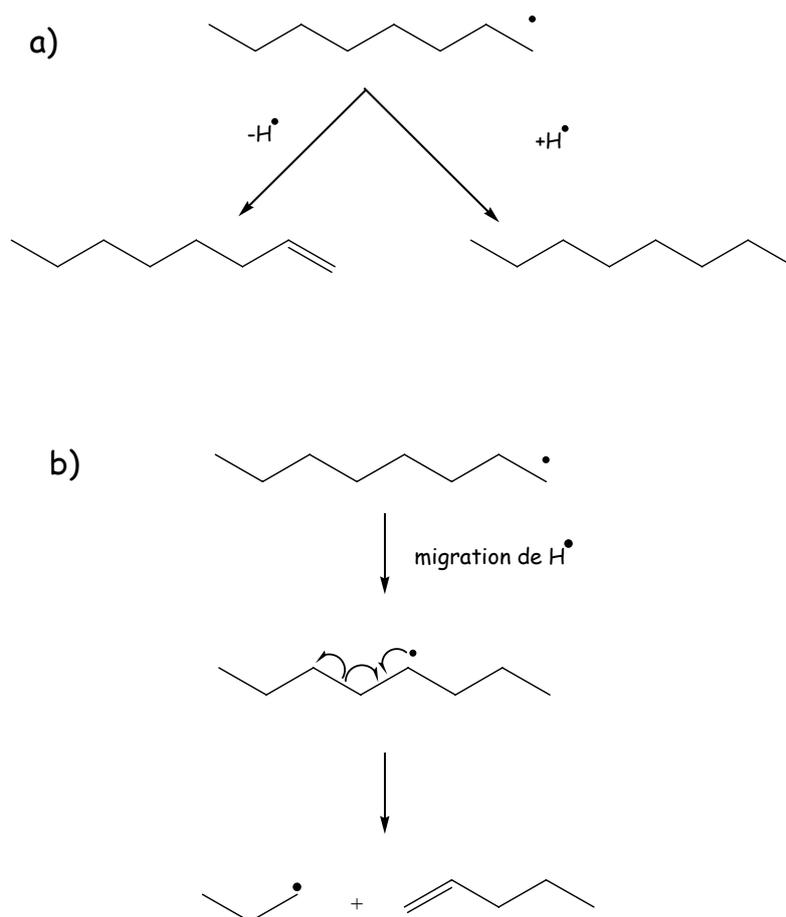


Figure 2.27. : (a) Formation directe des doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes à partir des chaînes alkyles, (b) formation par réarrangement aléatoire et statistique de doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes.

étaient piégés dans la matrice macromoléculaire du kérogène. Ceci est également confirmé par leur distribution. En effet, en plus des réactions de stabilisation directes (Figure 2.27.a.), les radicaux formés par coupure homolytique subissent de multiples réactions de réarrangement, par migrations statistiques de H[•]. Les radicaux ainsi formés peuvent se stabiliser, à leur tour, pour conduire aux alcanes et aux alcènes correspondant (Figure 2.27.b.). Il en résulte la production d'alcanes et d'alcènes dont l'abondance diminue avec la longueur de chaîne et sans prédominance paire/impair, comme observé pour le pyrolysate à 400°C (Figure 2.26.). La distribution très différente observée pour les alcanes du pyrolysate 300 est donc bien en accord avec le fait qu'il s'agit de produits piégés.

Le prist-1-ène et le prist-2-ène sont détectés dans le pyrolysate à 300°C de RNC. Leur abondance est relativement importante (Figure 2.20.). Le composé isoprénique saturé en C₁₉ (le pristane) n'est pas détecté dans le pyrolysate à 300°C, or ce dernier est habituellement trouvé dans les extraits de sédiment. Le pristane et le phytane (isoprénique saturé en C₂₀) sont d'ailleurs détectés dans le bitume de l'échantillon RNC. Les pristènes sont très fréquemment observés dans les pyrolysates de kérogène (par exemple Larter et al., 1979). La chaîne isoprénique en C₁₉ incorporée à la structure macromoléculaire du kérogène est liée à ce dernier par une liaison C-C qui lors de la coupure thermique va former un radical sur un carbone tertiaire qui se stabilise en perdant un H[•] et en formant ainsi une double liaison. Il est généralement admis que le prist-2-ène se forme par isomérisation du prist-1-ène au cours des pyrolyses (Regtop et al., 1986 ; Höld et al., 2001). Ces deux hydrocarbures isopréniques insaturés sont donc probablement des produits de cracking. Ils se trouvent également dans le pyrolysate à 400°C de RNC (voir paragraphe 2.5.2.) alors qu'ils ne sont pas détectés dans les extraits de RNC. Leur présence dans le pyrolysate à 300°C indique une différence d'environnement chimique qui rend la liaison C-C, reliant la chaîne C₁₉ au kérogène, moins stable thermiquement, pour ces isopréniques que pour ceux libérés à 400°C. Toutefois l'origine est la même dans les deux cas : ils proviennent soit de la dégradation de la chaîne phytyle de la chlorophylle (Larter et al., 1983 ; Ishiwatari et al., 1991) soit de la dégradation du tocophérol (Goosens et al., 1984).

Trois hydrocarbures sesquiterpéniques ayant un squelette de type cadalène sont détectés grâce à leur spectre de masse (Figure 2.28.). Ces composés sont couramment observés dans de nombreux extraits de sédiments (par exemple Simoneit, 1977 ; Laflamme et

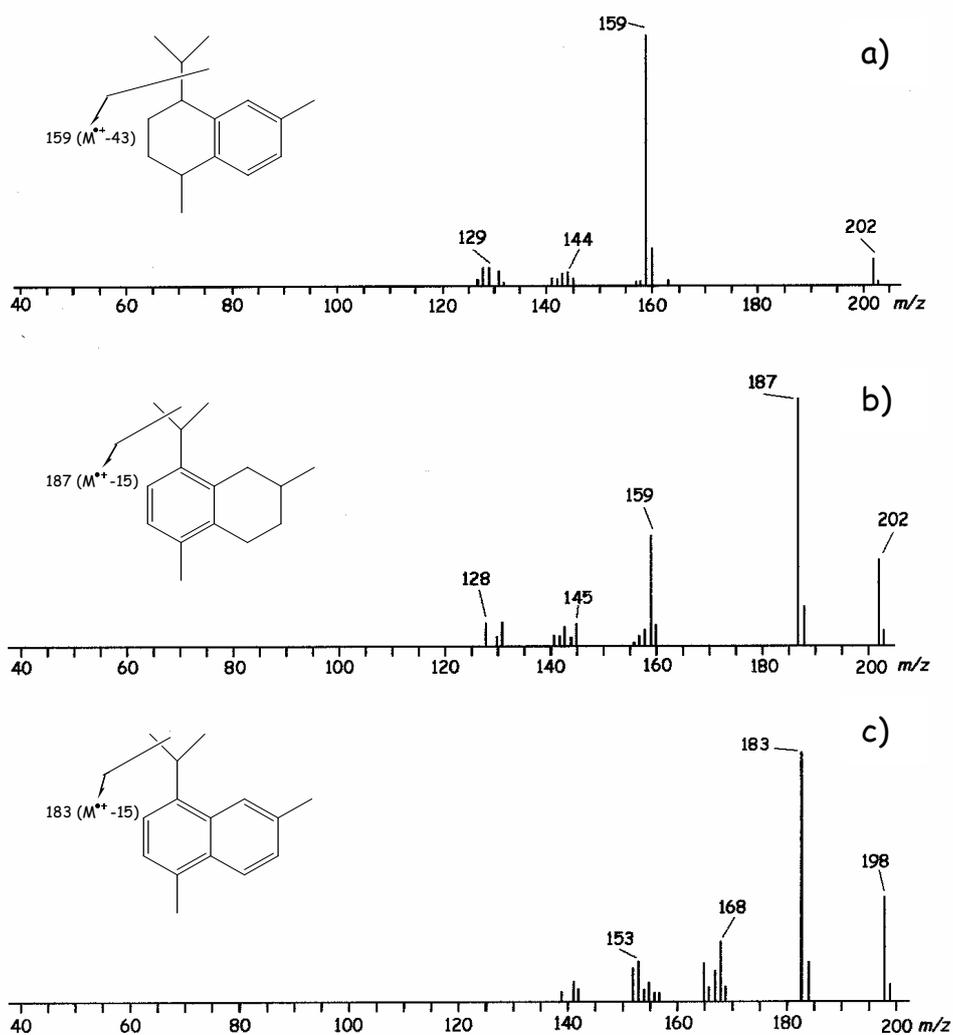


Figure 2.28. : Spectres de masse et structure chimique des trois sesquiterpènes trouvés dans le pyrolysats à 300°C de RNC. (a) calamenène, (b) tetrahydrocadalène, (c) cadalène.

Hites, 1978 ; Simoneit et al., 1986 ; Otto et al., 1997) et dans des extraits de charbons (Li et al., 1990). Ils sont considérés comme des marqueurs de végétaux supérieurs dans les sédiments (Simoneit, 1977 ; Wakeham et al., 1980 ; van Aarsen et al., 1991). Aucune de ces trois molécules n'a été détectée dans le pyrolysats obtenu à 400°C, ces molécules ont donc probablement été piégées dans la structure macromoléculaire du kérogène.

Des hydrocarbures de types hopaniques sont présents dans le pyrolysats à 300°C de RNC : des composés en C₂₅, C₂₇, C₂₉ et C₃₀ sont détectés. Ces molécules hopaniques sont connues pour être des marqueurs de bactéries dans les sédiments (Ourisson et al., 1984). Les deux composés majoritaires sont des insaturés (C₂₉ et C₃₀). Toutefois, aucun hopanoïde aromatique n'est détecté. La distribution des hopanoïdes est différente entre le pyrolysats obtenu à 300°C et celui obtenu à 400°C. L'altération diagénétique subie par ces composés est

plus importante dans le pyrolysat à 300°C. En effet, la prédominance de composés insaturés et la présence du sécohopane (hopanoïde en C₂₅) sont les signes d'une plus grande altération au cours de l'histoire diagénétique. Ces composés ont donc été probablement piégés physiquement dans la structure macromoléculaire et ont été moins bien protégés des dégradations diagénétiques que les composés liés au kérogène et qui ont été relâchés à 400°C.

La "série en 146" détectée précédemment dans le pyrolysat 400 de RNC est de nouveau identifiée dans le pyrolysat 300. Les trois mêmes composés sont détectés. Aucune structure et aucune origine n'ont pu être proposées (voir paragraphe 2.5.2.).

Apport de la pyrolyse "off-line" à 300°C

L'ensemble des résultats montre que lors du chauffage à 300°C on a une perte de poids de 25% ce qui est relativement important comparé à la perte de poids pour le cracking "vrai" à 400°C qui est de 35%. L'analyse du pyrolysat à 300°C de l'échantillon RNC montre la présence d'une grande variété de produits (des acides gras, des cétones, des composés phénoliques, furanniques et azotés, des *n*-alcanes et des hydrocarbures terpéniques et hopaniques). Ces produits possèdent de nombreuses fonctions oxygénées, ce qui est en accord avec le spectre IRTF obtenu sur le résidu à 300°C qui montre la diminution des bandes d'absorption à 1705 (groupes C=O) et 1220 cm⁻¹ (groupes C-O). Les molécules présentes dans le pyrolysat à 300°C ont le plus souvent un squelette linéaire, c'est à dire basé sur une chaîne alkyle non ramifiée (par exemple : esters d'acides gras, *n*-alcanes et *n*-alcan-2-ones) avec toutefois une contribution importante de petites molécules cycliques (molécules phénoliques, furanniques et cadalènes).

Parmi ces nombreux produits, on différencie des produits vus dans le pyrolysat 400 mais ayant une distribution différente (les acides gras, les cétones et les alcanes et les hydrocarbures hopaniques) et des produits qui n'ont pas été vu à 400°C : de nombreuses molécules de type phénoliques, des molécules de type furanniques, des composés azotés et des hydrocarbures terpéniques de type cadalène. Une partie des produits générés à 300°C (les pristènes et les composés phénoliques et furanniques) proviennent du cracking de liaisons thermiquement faibles intrinsèquement ou rendues faibles par leur environnement, tandis que d'autres composés sont des molécules piégées dans la structure macromoléculaire du kérogène et qui ont été libérées par le chauffage. Le concentrat de kérogène qui subit la pyrolyse à 300°C est un kérogène au sens opérationnel du terme (basé sur son mode

d'isolement) mais pas au sens strict du terme puisqu'il est constitué d'un mélange de molécules piégées physiquement et de kérogène sensu stricto (c'est à dire de matériel macromoléculaire insoluble dans les solvants organiques). Les molécules piégées sont potentiellement solubles. Toutefois, elles ne sont pas extraites car, soit elles sont piégées physiquement à l'intérieur de la structure macromoléculaire du kérogène, soit elles sont associées à cette structure par des liaisons intermoléculaires faibles telles que des liaisons hydrogène.

Ce traitement thermique nous a permis d'obtenir de nouvelles informations sur la structure et les origines du kérogène. En effet, la contribution de la lignine dans la structure macromoléculaire est mieux mise en évidence par le chauffage à 300°C, à cette température de nombreux méthoxyphénols sont relâchés tandis qu'à 400°C seul le guaiacol et le catéchol sont détectés. De plus, la nature des phénols relâchés a permis d'obtenir des informations sur le type de lignine à l'origine d'une partie du kérogène. La présence d'unités guaiacyles et seulement de ces unités indique que ces produits de pyrolyse proviennent de lignine de gymnosperme peu dégradée. La présence de nombreuses molécules de type furannique traduit l'incorporation de sucres au sein de la structure macromoléculaire. La contribution de **matériel ligno-cellulosique** n'est pas mise en évidence à 400°C. La contribution de matériel terrestre au concentrat de kérogène est également mise en évidence par la présence d'hydrocarbures du type cadalène, marqueurs de plantes supérieures, pas vus à 400°C. Il en est de même pour l'abondance des produits longs (C₂₀₊) dans les *n*-alcanes et les acides gras. Par ailleurs, la présence de produits azotés dans le pyrolysats à 300°C met en évidence une contribution de produits d'altération de porphyrines.

Cette pyrolyse permet également d'avoir de nombreuses informations sur la nature des molécules piégées physiquement dans la structure macromoléculaire puisque ce chauffage permet de relâcher une grande variété de produits piégés (*n*-alcanes, hydrocarbures hopaniques et sesquiterpéniques, acides gras, cétones et produits azotés). En effet, si la pyrolyse était effectuée directement à 400°C, les molécules libérées à 300°C seraient fortement diluées par les produits de cracking. Par exemple les *n*-alcanes piégés dans le kérogène seraient libérés en même temps que les *n*-alcanes provenant du cracking des chaînes alkyles et leur distribution "biologique" (CPI ≠ 1) ne serait plus détectée.

Enfin, ce traitement thermique a montré que sous un stress thermique modéré il se libère une grande diversité de molécules polaires et de faible masse qui peuvent avoir une influence sur la migration et/ou la rétention des radioéléments.

2.5.3.2. Pyrolyse "on-line" à 358°C

La pyrolyse "on-line" a pour avantage principal de permettre la détection en CG/SM de produits plus volatils et plus courts que les expériences "off-line". Par contre, (i) les produits polaires comme les acides gras sont mal détectés faute de pouvoir les dériver en molécules plus facilement analysables par CG/SM et (ii) vu le temps court de chauffage (≈ 10 s) les produits de masse assez forte risquent de ne pas être thermovaporisés et entraînés par le flux d'hélium et donc de ne pas être pris en compte. La pyrolyse "on-line" à 358°C a été effectuée afin de comparer les effluents libérés avec ceux obtenus au cours de la pyrolyse "off-line" à 300°C.

Le pyrochromatogramme du kérogène de RNC ainsi obtenu est présenté sur la figure 2.29. Ce pyrolysats est complexe comme l'atteste la présence de nombreux pics. De nombreux composés ont été identifiés, ils se répartissent en trois groupes : les composés hydrocarbonés, les composés oxygénés et les composés soufrés.

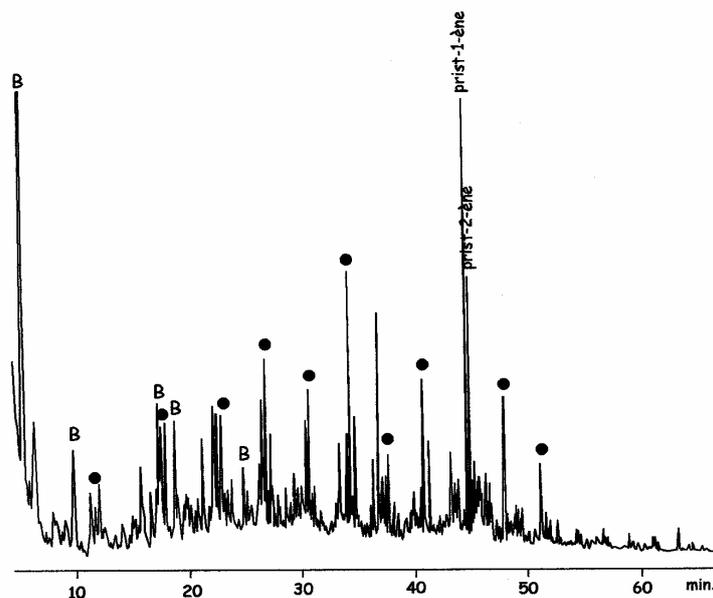


Figure 2.29. : Pyrochromatogramme à 358°C du concentrat de kérogène de RNC.

● : *n*-alcanes, B : alkylbenzènes.

Composés hydrocarbonés

Les composés hydrocarbonés dominent ce pyrolysats (Figure 2.29.). Il s'agit principalement de *n*-alcanes et d'alkylbenzènes. La distribution des *n*-alcanes est montrée sur la figure 2.30., ils vont de C₉ à C₁₉ avec une légère prédominance paire (CPI₁₀₋₁₈ = 0,64) et un

maximum en C₁₄. Aucun *n*-alcènes n'est détecté. L'origine de ces *n*-alcanes courts semble identique pour la pyrolyse "off-line" à 300°C et pour la pyrolyse "on-line" à 358°C. En effet on retrouve dans les deux cas des distributions similaires dans la zone C₁₂-C₁₉ (Figure 2.30.). Ces alcanes proviennent donc de lipides d'origine marines qui ont été piégés dans la structure macromoléculaire du kérogène, comme discuté dans le paragraphe 2.5.3.1. Par contre (i) on identifie des alcanes plus courts dans le pyrolysats "on-line" et (ii) les alcanes à longues chaînes (> C₂₀) ne sont pas détectés dû à leur trop forte masse.

Les pristènes -1 et -2 sont relativement importants dans ce pyrolysats (Figure 2.29) comme dans le pyrolysats "off-line" à 300°C.

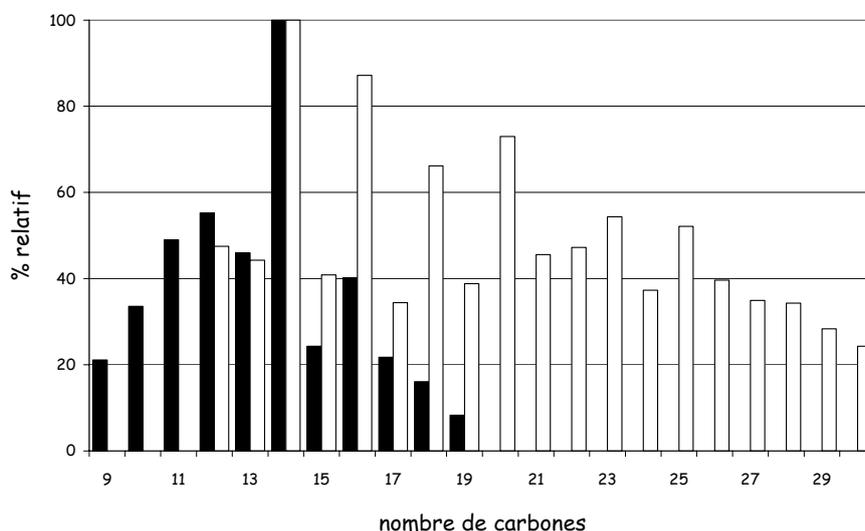


Figure 2.30. : Comparaison des distributions des *n*-alcanes dans la pyrolyse "on-line" à 358°C (barres noires) et dans la pyrolyse "off-line" à 300°C (barres blanches).

Le benzène et des *n*-alkylbenzènes allant de C₇ à C₁₈, sont détectés. Leur distribution est montrée sur la figure 2.31., ils sont très fortement dominés par les composés les plus courts (\leq C₈). Les *n*-alkylbenzènes sont des produits ubiquistes dans les pyrolysats de sédiments. Ces produits n'étaient pas vus dans le pyrolysats "off-line" à 300°C car comme les *n*-alcanes courts, les *n*-alkylbenzènes \leq C₈ étaient perdus au cours de l'évaporation du solvant. Ceci explique que les *n*-alkylbenzènes apparaissent comme des produits majoritaires dans le pyrolysats "on-line". Ces composés sont soit issus de la cyclisation et aromatisation de composés linéaires au cours de la pyrolyse (Hartgers et al., 1991) soit issus d'unités dérivées de composés aromatiques naturels, tels que les caroténoïdes ou le tocophérol, présents dans le kérogène (Hartgers, 1994). Dans l'échantillon RNC l'origine de ces aromatiques n'est pas

clairement établie, on ne peut pas trancher entre les deux possibilités. De même, il est difficile de savoir si ces composés proviennent de cracking ou si ils étaient piégés dans la structure macromoléculaire.

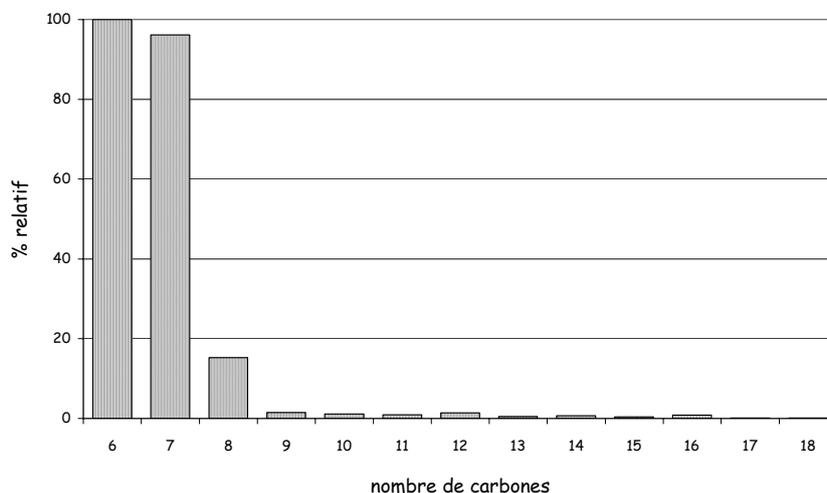


Figure 2.31. : Distribution des *n*-alkylbenzènes dans le pyrolysate "on-line" à 358°C de RNC.

Le cadalène est également retrouvé dans ce pyrolysate, mais le calamène et le tétrahydrocadalène ne sont pas détectés. Le cadalène est le plus abondant des trois sesquiterpènes détectés dans le pyrolysate "off-line" à 300°C, or il est plus difficile de détecter les composés de faible intensité dans les pyrolyses "on-line" à cause des nombreuses co-élutions.

Les composés hopaniques ne sont pas détectés en raison de leur masse trop importante.

Composés oxygénés

De nombreux composés oxygénés ont été identifiés au cours de la pyrolyse "on-line" à 358°C tout comme dans la pyrolyse "off-line" à 300°C. On retrouve les mêmes séries : des *n*-alcan-2-ones (de C₇ à C₂₅), des acides gras (de C₄ à C₁₆) et des esters méthyliques d'acides gras (de C₆ à C₁₈).

Les *n*-alcan-2-ones sont identifiées à partir d'une longueur de chaîne de 7 carbones (Figure 2.32.). Les longues chaînes sont présentes mais elles sont détectées en faible quantité, la remontée en C₂₃, vue dans le pyrolysate "off-line", n'est pas observée en raison de leur faible abondance. On retrouve donc ici, comme pour les *n*-alcanes, la détection de composés plus

courts et la difficulté pour observer les composés plus longs. La cétone isoprénique en C₁₈, tout comme dans le pyrolysats à 300°C, est observée en grande quantité.

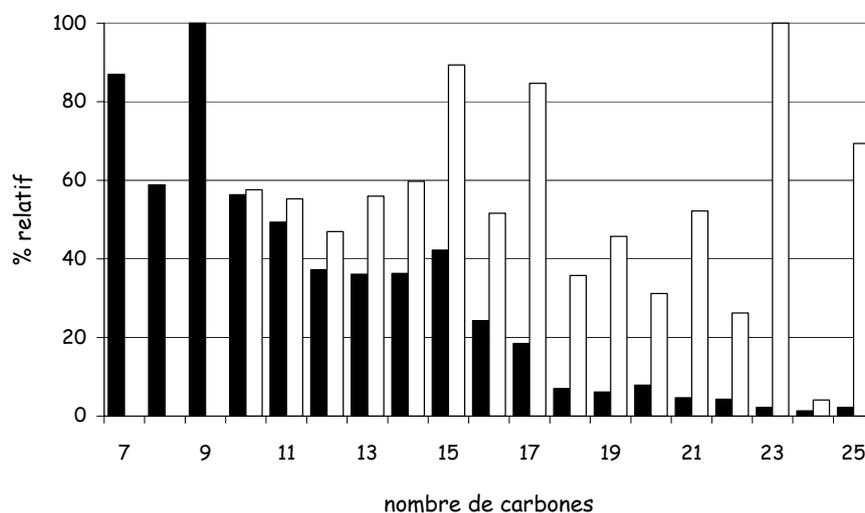


Figure 2.32. : Comparaison de la distribution des *n*-alcan-2-ones dans la pyrolyse "on-line" à 358°C (barres noires) et dans la pyrolyse "off-line" à 300°C (barres blanches).

La distribution des acides gras est donnée sur la figure 2.33., ils vont de C₄ à C₁₆ avec un maximum en C₄ et un CPI₄₋₁₆ = 0,73. La distribution de ces acides est différente de celle observée dans le pyrolysats obtenu à 300°C, car les acides les plus courts, relativement volatils, ont été en partie perdus durant l'évaporation du solvant lors de la pyrolyse "off-line". Dans le cas de la pyrolyse "on-line" ces acides courts ne sont pas perdus et ils sont plus abondants que les acides ayant plus de 10 carbonnes. A l'inverse, il est difficile de détecter les composés à longues chaînes, comme pour les *n*-alcanes et les *n*-alcanones. Cependant, pour les acides C₁₁-C₁₆ détectés, on retrouve bien la dominance des composés pairs et du C₁₆ vues dans l'expérience "off-line". Par ailleurs, on peut noter que les acides C₄-C₁₀ ne montrent qu'une faible dominance paire. Ces acides doivent provenir de composés lipidiques oxydés avant piégeage. En plus de ces acides, on détecte une série d'esters méthyliques d'acides gras. Leur distribution est similaire à celle des acides gras, ils proviennent donc d'acides qui se sont méthylés durant la pyrolyse. Ces esters méthyliques n'ont pas été détectés à 300°C car le pyrolysats a été méthylé avant analyse.

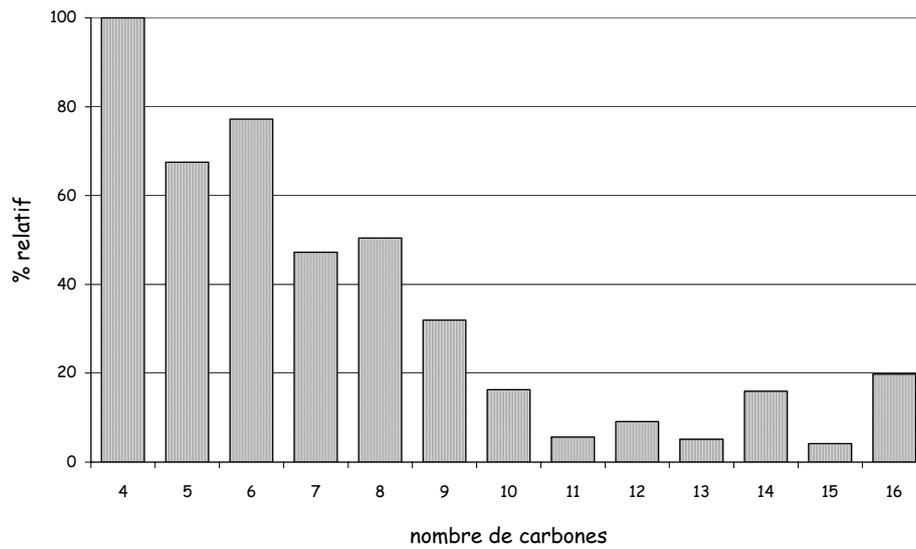


Figure 2.33. : Distribution des acides gras dans le pyrolysate "on-line" à 358°C de RNC.

Tout comme dans le pyrolysate obtenu à 300°C, de nombreuses petites molécules oxygénées et/ou azotées sont identifiées en début de chromatogramme. Ces molécules sont répertoriées dans le tableau 2.11. et montrées sur la figure 2.34.

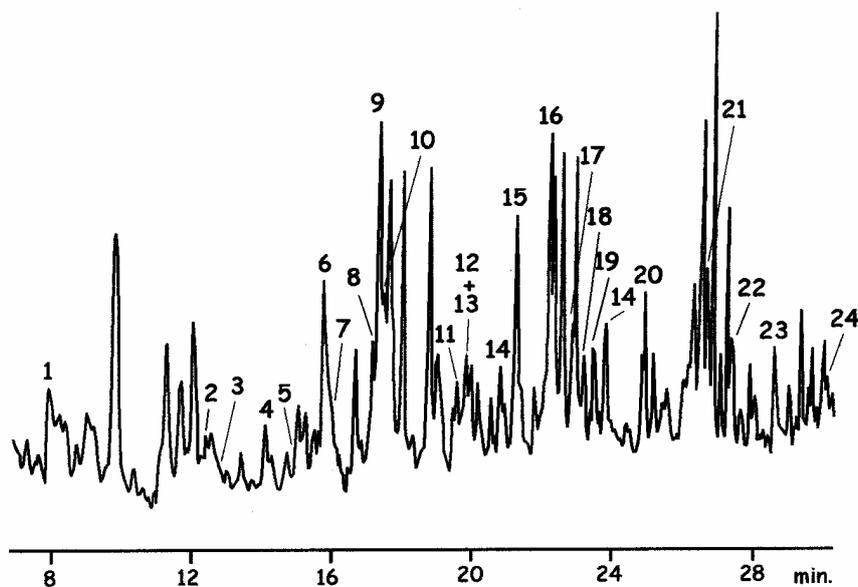


Figure 2.34. : Début du pyrochromatogramme de la pyrolyse "on-line" à 358°C du kérogène de RNC. Les nombres de 1 à 24 correspondent aux composés listés dans le tableau 2.11.

N°	Masse	Principaux fragments	Formule moléculaire				Structure proposée
			C	H	O	N	
1	96	96, 95	5	4	2		furfural
2	96	96, 67	4	3	2		méthylcyclopentènone
3	110	95, 110	6	6	2		acétylfuranne
4	96	68, 96, 54	5	4	1		cyclopentèndione
5	112	68, 39	5	4	3		méthylfurannedione
6	106	105, 106, 77	7	6	1		benzaldéhyde
7	110	110, 109, 53	6	6	2		5-méthylfurfural
8	138	81, 82, 138, 67	9	14	1		composé furannique
9	94	94, 66	6	6	1		phénol
10	118	118, 89, 90	8	6	1		benzofuranne
11	140	82, 140	9	16	1		triméthylcyclohexanone
12	126	54, 82, 126	6	6	31		diméthylfurannedione
13	110	67, 110, 95	7	8	1		diméthylcyclopentènone
14*	138	82, 138	9	14	1		triméthylcyclohexènone
15	120	105, 77, 120	8	8	1		acétophénone
16	124	109, 124, 81	7	8	2		guaiacol
17	140	67, 112, 140	7	8	3		éthylméthylfurannedione
18	132	131, 132	9	8	1		méthylbenzofuranne
19	98	98, 96, 68	6	6	3		lévoglucosènone
20*	134	119, 91, 134	9	10	1		(méthylphényl)éthanone
21	134	105, 77, 134	9	10	1		phénylpropanone
22	146	146, 145, 131	10	10	1		diméthylbenzofuranne
23	139	139, 67, 124	7	9	2	1	éthylméthylpyrroledione
24	152	137, 152	9	12	2		éthylguaiacol
25	166	137, 166	10	14	2		propylguaiacol
26	180	137, 180	10	12	3		guaiacylacétone

Tableau 2.11. : Composés identifiés en début de chromatogramme de la pyrolyse "on-line" à 358°C du kérogène de RNC. Les numéros de la première colonne correspondent aux pics numérotés sur la figure 2.34. * : plusieurs isomères sont détectés.

Plusieurs composés guaiacyles déjà vus dans le pyrolysat à 300°C sont présents dans pyrolysat à 358°C (16, 24, 25, 26), mais les composés phénoliques de plus haut poids moléculaire (comme la guaiacylpropanone) ne sont pas détectés. On trouve dans ce pyrolysat de nombreux composés furanniques comme dans le pyrolysat "off-line" mais ces composés sont plus abondants dans la pyrolyse "on-line". Le furfural (1) et ses homologues supérieurs (3 et 7) sont trop volatils pour être détectés dans les effluents de la pyrolyse "off-line" à 300°C. Ces composés furanniques sont formés lors des dégradations thermiques de carbohydrates, et plus spécialement lors de la pyrolyse de cellulose (Pouwels et al., 1989). La lévoglucosènone (19) est également un produit de dégradation thermique classique de la cellulose, elle provient de la déshydratation du lévoglucosane sous des conditions acides

(Pouwels et al., 1989 ; Dobeles et al., 1999). Ces molécules n'ont pas été détectées lors de la pyrolyse "off-line" à 300°C. La présence de tels composés confirme la contribution au kérogène de RNC de **matériel ligno-cellulosique** qui fournit sous un stress thermique modéré des produits de cracking oxygénés.

Une seule molécule azotée est détectée dans le pyrolysats à 358°C de RNC : l'éthylméthylpyrroledione (23). Cette molécule a été vue dans le pyrolysats à 300°C, toutefois, toutes les molécules azotées détectées dans ce pyrolysats se trouvent en faible abondance. Le composé 23 est le produit azoté le plus abondant dans l'expérience "off-line". Or dans la pyrolyse "on-line", il est difficile de détecter les composés mineurs, c'est pourquoi seul l'éthylméthylpyrroledione est observée.

Composés soufrés

Une série de *n*-alkylthiophènes est détectée, allant de C₅ à C₁₃ avec un maximum en C₉, mais leur abondance est relativement faible. Aucune molécule soufrée n'a été détectée au cours des pyrolyses "off-line" à 300°C, ces molécules sont relativement volatiles, elles ont été perdues lors de l'évaporation des solvants organiques. Ces composés sont des produits fréquemment observés dans les pyrolysats de kérogènes riches en soufre (par exemple Sinninghe Damsté et al., 1989 ; Mongenot et al., 1999). Le kérogène de l'argile de Boom n'est pas un kérogène riche en soufre d'où leur faible abondance. Ils pourraient provenir de la coupure thermique de ponts sulfure présents initialement dans le kérogène suivi de réaction de cyclisation et d'aromatisation. En effet, la liaison C-S est thermiquement faible. Ces composés sont donc considérés comme des produits de cracking d'unités organo-soufrées très mineures présentes dans la structure macromoléculaire du kérogène.

Apports de la pyrolyse "on-line" à 358°C

Les résultats obtenus lors de la pyrolyse "on-line" à 358°C sont en accord avec ceux trouvés lors de la pyrolyse "off-line" à 300°C. Comme attendu, de nombreux produits plus courts sont détectés dans cette expérience. Toutefois, il est difficile de voir les composés mineurs (par exemple la plupart des sesquiterpènes et des molécules azotées). La présence de *n*-alkylbenzènes est mise en évidence par cette méthode, mais leur origine dans le pyrolysats reste toutefois incertaine. Les acides gras plus courts (< C₁₀), détectés dans le pyrolysats "on-line" proviennent de l'oxydation de lipides. La présence de petites molécules de type furannique confirme la contribution de matériel ligno-cellulosique dans le kérogène. De plus,

la présence dans le pyrolysats à 358°C, en faible quantité, de molécules soufrées, issues du cracking de liaisons faibles thermiquement, confirme que le soufre est un élément mineur dans la structure macromoléculaire.

2.6. CONCLUSIONS

La combinaison de méthodes microscopiques, spectroscopiques et pyrolytiques a fourni de multiples informations sur les caractéristiques morphologiques et sur la structure chimique du kérogène de l'argile de Boom. Ces observations ont permis de mettre en évidence les organismes sources et les modes de formation de la MO. De plus, les pyrolyses modérées ont fourni des informations sur la nature des produits piégés dans la structure macromoléculaire et montré l'abondance des produits relâchés sous un stress thermique modéré.

L'analyse élémentaire, spectroscopique (IRTF, RMN ^{13}C à l'état solide) et pyrolytique indique que le kérogène RNC de l'argile de Boom est aliphatique. La présence de nombreuses molécules à **squelettes linéaires** (doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes, *n*-alcanones, *n*-alcanols) dans les différents pyrolysats, est en accord avec le **caractère aliphatique** du kérogène. L'abondance des cétones dans les pyrolysats révèle que les unités aliphatiques sont reliées entre elles par des **ponts éther**. Ces ponts éther sont aussi mis en évidence par la présence d'alcools linéaires. Des liaisons esters sont également présentes à l'intérieur du kérogène, comme l'atteste la présence d'acides gras qui ont gardé leur distribution biologique. Des **unités aromatiques** ainsi que de nombreux **hétérocycles** contribuent également à la structure macromoléculaire. Les HAP se retrouvent principalement dans le pyrolysats obtenu à 400°C, tandis que les hétérocycles sont libérés à des températures relativement faibles.

La prédominance des produits à squelette linéaire dans les différents pyrolysats et leur distribution centrée autour de C_{17} est cohérente avec une **origine algale** majoritaire pour les lipides ayant contribué au kérogène de l'argile de Boom. Une faible contribution de lipides **bactériens** est cependant marquée par la présence d'hopanoïdes ainsi que d'alcanes et d'acides ramifiés. La contribution de lipides provenant de plantes supérieures est mise en

évidence par la présence d'acides gras et d'alcools en C₂₀₊. De plus, de nombreux produits de pyrolyse caractéristiques de la lignine et de matériel ligno-cellulosique ont été trouvés dans les pyrolysats à 300 et 358°C. La contribution de **matériel terrestre** dans le kérogène de l'argile de Boom est donc mieux mise en évidence au cours des traitements thermiques à faible température. Ainsi l'étude des pyrolysats obtenus à 300 et à 400°C apporte des résultats complémentaires. La conclusion sur les organismes à l'origine de la formation du kérogène ne peut donc se faire qu'en étudiant les deux pyrolysats.

La contribution importante de pyrite dans l'argile de Boom révèle une activité sulfato-réductrice importante. Cependant il n'y a pas eu d'incorporation significative de soufre dans la MO, probablement en raison d'une forte quantité de fer disponible dans le sédiment. Le mécanisme de sulfuration naturelle n'a donc pas joué de rôle significatif dans la préservation de la MO de l'argile de Boom. Le mécanisme de préservation sélective peut expliquer la présence, dans les pyrolysats de l'échantillon RNC de composés provenant de la lignine, mais le caractère **nanoscopiquement amorphe** très majoritaire du kérogène de RNC, mis en évidence par les observations en microscopie électronique, indique que la préservation sélective n'a joué qu'un rôle mineur dans la préservation de la MO sédimentaire. De même, le processus de protection par les argiles a probablement été impliqué, mais il n'a pas joué de rôle majeur comme le montre l'absence de monocouches et de nanolits de MO.

La caractéristique amorphe du kérogène RNC ainsi que les grandes caractéristiques de sa structure chimique indiquent que la **dégradation-recondensation** a joué un rôle prédominant dans la préservation de la MO de l'argile de Boom. Ce mécanisme de préservation est bien connu (Tissot et Welte, 1978), cependant il explique difficilement à lui seul la présence de la grande variété de molécules oxygénées observées dans le pyrolysat à 400°C de RNC. La présence de ces molécules oxygénées doit provenir d'une **incorporation oxydative** d'origine diagénétique comme observé par plusieurs auteurs pour d'autres kérogènes (Gatellier et al., 1993 ; Jenisch-Anton et al., 1999 ; Riboulleau et al., 2000). L'incorporation oxydative de lipides a donc dû jouer un rôle significatif dans la formation du kérogène de RNC.

La présence de produits piégés est bien établie dans le cas des charbons (Vahrman et Watts, 1972 ; Schulten, 1982 ; Marzec et al., 1983). Ce piégeage peut résulter, soit de la formation de liaisons faibles (interactions électron accepteur/électron donneur) avec les constituants macromoléculaires soit d'un processus purement physique par piégeage à

l'intérieur des pores formés par la structure macromoléculaire 3D du charbon. Les molécules piégées constitueraient une partie importante de la MO totale des charbons, les valeurs rapportées allant jusqu'à plus de 60% (Marzec, 1983). Les composés piégés par des interactions électron accepteur/électron donneur peuvent être extraits par des solvants qui vont rompre ces interactions. Des solvants comme la pyridine présentent ainsi une bonne efficacité pour l'extraction de la "phase mobile" des charbons. Plusieurs tailles de pores existent dans les charbons, allant des macropores (diamètre > 50 nm) aux micropores (diamètre < 2 nm). Des composés présents dans les micropores seraient impossibles à extraire, quel que soit le solvant employé, car leur taille est supérieure à celle de la sortie des pores. Dans le cas des charbons il apparaît donc que (i) les molécules piégées représentent une fraction importante de la MO totale et (ii) une partie de ces molécules doit être inextractible aux solvants. En fait, pour ces dernières, seul un traitement thermique pourrait permettre de les récupérer par thermovaporisation.

Le réseau 3D formé par la structure macromoléculaire des kérogènes doit pouvoir, comme celui des charbons, piéger des molécules suivant les mêmes processus. Cependant très peu d'études ont été réalisées, jusqu'ici, sur les composés piégés dans les kérogènes. Une étude détaillée a été réalisée sur les produits extractibles, après traitement HF/HCl, pour des échantillons représentatifs des trois types (Behar et Vandembroucke, 1987b). Ces produits comprennent des hydrocarbures saturés (sur lesquels des analyses moléculaires ont été effectuées) des produits aromatiques et des "NSO" (contenant des hétéro-éléments). Des composés, qui n'avaient pas été libérés au cours des extractions effectuées sur les échantillons de roche broyées avant la destruction de la matrice minérale, deviennent soluble à ce stade. Ceci viendrait du fait que le traitement acide couperait des liaisons faibles, non-covalentes, dans le réseau du kérogène permettant ainsi de rendre accessible au solvant des molécules piégées, inaccessibles auparavant. Nos observations montrent qu'il existe de plus, dans l'échantillon RNC, des molécules "fortement piégées", abondantes et diversifiées, présentes dans le concentrat de kérogène obtenu après traitement HF/HCl et extraction classique par le DCM/MeOH. Ces composés doivent correspondre à des molécules liées par des interactions faibles non rompues par ce solvant et/ou à des molécules piégées physiquement dans des micropores. Il est probable que de tels composés "fortement piégés" sont systématiquement présents dans les concentrats de kérogènes classiquement obtenus après traitement acide et extraction par DCM/MeOH ou des solvants similaires.

L'analyse des pyrolysats à 300 et 358°C nous apporte des informations sur la nature des **molécules piégées** dans le kérogène de l'argile de Boom. Les produits piégés sont abondants et divers : des *n*-alcane, des acides gras, des cétones, des hydrocarbures sesquiterpéniques et hopaniques et des molécules azotées. Ils sont libérés sous un stress thermique relativement faible par thermovaporisation.

En plus de ces molécules piégées, la pyrolyse à 300 et 358°C permet le cracking de matériel ligno-cellulosique. Ce cracking entraîne la libération de nombreuses petites molécules organiques polaires. Toutes ces molécules sont relativement **solubles dans l'eau** et sont **potentiellement complexantes** (fonctions oxygénées et azotées). Une grande production de produits peut entraîner leur expulsion et leur migration. Elles peuvent donc jouer un rôle dans la rétention et/ou la migration des radioéléments dans la barrière géologique.

Chapitre 3- Maturation *in situ* de l'argile de Boom (Expérience CERBERUS) – Effet du stress thermique appliqué sur la MO

3.1. Introduction

3.2. Données géochimiques globales

- 3.2.1. Pyrolyse Rock-Eval
- 3.2.2. Analyse élémentaire
- 3.2.3. Comparaison entre RC et RNC

3.3. Observations microscopiques

- 3.3.1. Observations au MEB
- 3.3.2. Observations au MET
- 3.3.3. Comparaison entre RC et RNC

3.4. Etude spectroscopique : caractérisation des principaux groupes fonctionnels

- 3.4.1. La spectroscopie IRTF
- 3.4.2. La RMN du ^{13}C à l'état solide
- 3.4.3. La micro-spectroscopie Raman

3.5. Etude pyrolytique

- 3.5.1. Données globales
- 3.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C
- 3.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré

3.6. Conclusions

3.1. INTRODUCTION

Pour évaluer l'influence du stockage des déchets radioactifs au sein de la formation argileuse de Boom, une expérience de chauffage et d'irradiation *in situ* s'est déroulée pendant cinq ans. Cette expérience, appelée CERBERUS (Control Experiment with Radiation of Belgium Repository for Underground Storage), a été effectuée dans le laboratoire souterrain de Mol, situé à 223 m de profondeur. Elle avait pour but de simuler le stockage d'un colis de haute activité ayant subi un refroidissement préalable en surface de 50 ans avant son enfouissement dans la formation. Une source de ^{60}Co et deux éléments chauffants ont été placés au contact de l'argile, pour simuler les effets d'un tel colis radioactif (irradiation de 444 TBq, température de 80°C pendant cinq ans). Cette expérience a permis d'obtenir de nombreuses réponses sur la variation (i) des paramètres physico-chimiques de la roche, (ii) de la composition de l'eau interstitielle et (iii) de la morphologie des minéraux. Toutefois aucune étude ne s'était intéressée auparavant à l'influence d'un tel stress thermique sur la MO insoluble de l'argile de Boom.

Dans ce chapitre nous avons donc étudié un **échantillon chauffé *in situ***, appelé **RC**. Le protocole analytique utilisé étant le même que pour l'échantillon de référence RNC (voir figure 2.1.). Les informations ainsi obtenues, comparées à celles de RNC, nous ont permis d'examiner l'influence d'un chauffage à 80°C pendant 5 ans sur la morphologie et la structure chimique du kérogène.

3.2. DONNEES GEOCHIMIQUES GLOBALES

3.2.1. Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval a été effectuée à la fois sur la roche brute et sur le kérogène isolé de RC. Le COT de cet échantillon est de 1,8 %. L'IH et le T_{max} ont été mesurés sur le kérogène isolé, ils sont respectivement de 211 mg HC/g COT et de 414°C. Cette valeur de T_{max} indique un relativement faible degré de maturation pour le kérogène de RC et la valeur d'IH montre un potentiel pétrologène modéré.

3.2.2. Analyse élémentaire

Le concentrat de kérogène isolé après le traitement HF/HCl contient encore environ 37% de minéraux (Tableau 3.1.). Ces minéraux ont été identifiés par analyse RX (Figure 3.1.), ils correspondent principalement à de la pyrite et pour une faible quantité à de l'oxyde de titane. Ces minéraux ne sont pas détruits lors des différentes attaques acides ; toutefois, ils sont peu gênants pour les analyses géochimiques effectuées dans cette étude. La teneur en soufre organique est faible (0,1%), tandis que les teneurs en azote et surtout en oxygène sont relativement élevées, respectivement 1 et 12,8%.

	C	H	O ¹	N	S _{tot}	Fe	Cendres ²	S _{org} ³
Kérogène RC	32	3	12,8	1	22,6	19,7	37,4	0,1

Tableau 3.1. : Composition élémentaire, en % massique du concentrat de kérogène de RC. (1) analyse effectuée par les laboratoires Wolff, la technique utilisée permet de doser l'oxygène organique, (2) résidu non combustible, (3) différence entre le soufre total et le soufre minéral, le soufre minéral est calculé par rapport au pourcentage de Fe en considérant que tout le fer est sous forme pyritique (FeS₂), c'est à dire en multipliant la teneur en fer par 64/56.

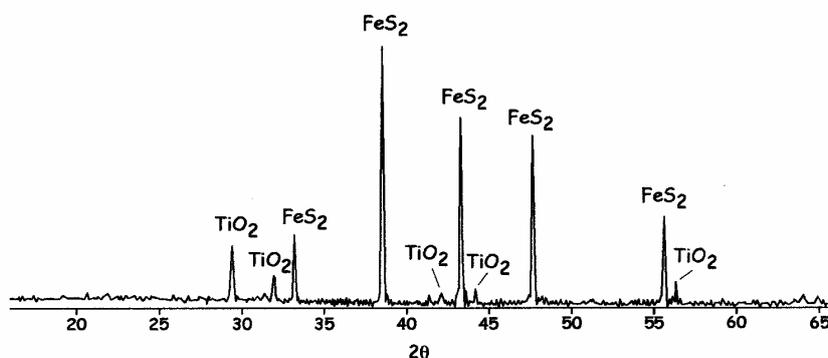


Figure 3.1. : Spectre RX du concentrat de kérogène RC.

Le rapport atomique H/C est de 1,1 (Tableau 3.2.), cette valeur assez faible indique une contribution modérée de structures aliphatiques, en particulier de longues chaînes hydrocarbonées, dans la structure macromoléculaire du kérogène de RC. La valeur du rapport O/C est élevée et indique que le kérogène est **riche en oxygène**. Les rapports H/C et O/C permettent de situer ce kérogène sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 3.2.) et montrent que l'échantillon RC se trouve dans une position intermédiaire entre un **type II oxydé** et un

type III. Il doit donc correspondre à un mélange de MO de ces deux types. Le rapport atomique S_{org}/C est très faible, le soufre a principalement réagi avec le fer présent dans la formation pour former de la pyrite. La valeur du rapport N/C est assez élevée, elle est de 0,027.

	H/C	O/C	N/C	S _{org} /C
Kérogène RC	1,1	0,3	0,027	0,001
	(1,3)	(0,27)	(0,038)	(0,01)

Tableau 3.2. : Rapports atomiques du kérogène de RNC calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire (Tableau 3.1.), entre parenthèses les résultats obtenus pour l'échantillon RNC.

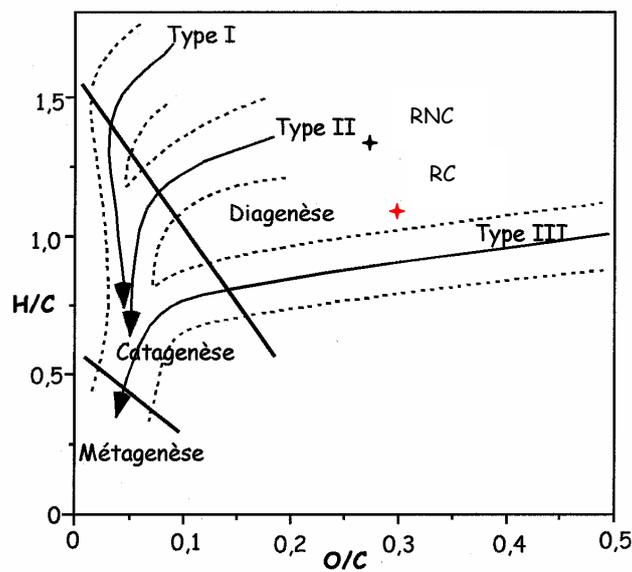


Figure 3.2. : Diagramme de Van Krevelen, en rouge la position de l'échantillon RC, en noir la position de l'échantillon RNC.

3.2.3. Comparaison entre RC et RNC

Les résultats de l'analyse globale montrent des différences significatives entre les deux échantillons. Ces différences peuvent avoir a priori deux origines : l'hétérogénéité des échantillons (reflétant celle de la formation, déjà observées par pyrolyse Rock-Eval et par analyse élémentaire (Decler et al., 1983 ; Laenen, 1997) et/ou l'influence du stress

thermique. Le COT est plus élevé pour l'échantillon RC (1,8% contre 1,5%). Un stress thermique poussé pourrait entraîner une diminution de la teneur en MO (par formation de composés gazeux). Par contre, cette valeur ne peut pas augmenter sous l'effet du chauffage. La différence de COT entre RNC et RC est donc attribuable, sans ambiguïté, à l'hétérogénéité de la formation (les valeurs trouvées par Laenen (1997) sont comprises entre 0,4 et 4,2). Les valeurs d'IH et de H/C sont sensiblement plus faibles pour RC. Ceci va dans le sens attendu lorsqu'un kérogène est soumis à une maturation thermique substantielle entraînant un début de cracking de la structure macromoléculaire et la perte partielle des unités aliphatiques. Par contre, une telle maturation devrait aussi s'accompagner (i) d'une forte diminution de la valeur du rapport O/C (par élimination préférentielle des fonctions oxygénées qui intervient dans les premiers stades de la maturation avant celle des structures aliphatiques) et (ii) d'une augmentation nette de la valeur de T_{max} . Or aucune variation dans ce sens n'est observée en comparant RNC et RC. Ceci permet donc d'écarter une maturation thermique assez poussée (ayant été jusqu'à l'élimination d'une partie des structures aliphatiques) pour rendre compte des différences observées entre les données globales de RNC et RC. Ces différences doivent donc essentiellement traduire l'hétérogénéité de la formation déjà soulignée dans des travaux antérieurs (Decler et al., 1983 ; Laenen, 1997). Les valeurs des rapports S_{org}/C sont trop faibles, et donc trop imprécises, pour que leur variation soit vraiment significative. En ce qui concerne les rapports N/C, ils varient en général assez peu avec la maturation des kérogènes et tendent plutôt à augmenter. La diminution observée en passant de RNC à RC doit donc, elle aussi, surtout traduire l'hétérogénéité de la formation argileuse de Boom. Les données globales suggèrent donc que le stress thermique auquel a été soumis le kérogène durant l'expérience CERBERUS n'a pas entraîné une maturation substantielle et des altérations marquées dans sa structure macromoléculaire.

3.3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Des observations en MEB et en MET ont été effectuées sur la roche totale et sur le concentrat de kérogène. Ces observations comparées à celle de l'échantillon non-chauffé vont nous permettre de détecter d'éventuels changements, dus à l'élévation de température, dans la morphologie de la MO.

Planche 3.1. au dos.

3.3.1. Observations au MEB

3.3.1.1. Observations du concentrat de kérogène

A l'échelle du μm , la MO de RC apparaît principalement sous forme amorphe, le concentrat de kérogène est composé d'agrégats de taille variant de 50 à 200 μm (Planche 3.1.a.). On observe également la présence importante de pyrite sous plusieurs formes, allant de petits monocristaux à des amas de forme globulaire appelés framboïdes (Planche 3.1.b.). Cette abondance de pyrite est en accord avec l'analyse élémentaire. Le MEB a également permis d'observer des éléments figurés tels que des débris ligneux (non montrés) et des grains de pollens (Planche 3.1.c.).

3.3.1.2. Observations de la roche totale (en mode ER)

La MO apparaît principalement sous forme de particules de formes irrégulières aux contours bien définis (Planche 3.1.d. et e.) de tailles variant de 5 à 100 μm . Ces zones noires correspondent bien à de la MO comme le montre le spectre RX de l'image précédente (Planche 3.1.f.). D'autres zones, moins fréquentes mais plus grandes (jusqu'à 150 μm), correspondent à de la MO de forme allongée et mélangée aux minéraux (Planche 3.1.g. et h.).

Planche 3.1. : Observations au MEB du concentrat de kérogène (a-c) et de la roche totale (d-g) de RC. (a) agrégat de MO, (b) framboïde de pyrite, (c) grain de pollen déformé, (d, e) particules de MO aux contours bien définis, (f) spectre d'analyse EDS de la zone noire de la photo (e), (g, h) MO de forme allongée mélangée aux minéraux.

3.3.2. Observations au MET

3.3.2.1. Observations du concentrat de kérogène

Les observations par MET confirment la présence dominante de MO amorphe (MOA). Toutefois deux types de MOA peuvent être distingués : une MOA granulaire et une MOA homogène (Planche 3.2.a.). Le concentrat de kérogène de RC contient également quelques éléments figurés : des structures lamellaires relativement épaisses (jusqu'à 200 nm, non montrées) et des débris ligneux (Planche 3.2.b.).

3.3.2.2. Observations de la roche totale

Les préparations obtenues par amincissement ionique de la roche totale ont été observées par MET. La MO se présente principalement sous forme de particules bien délimitées et nanoscopiquement amorphes (Planche 3.3.a.), ces particules sont entourées de minéraux argileux. Des spectres RX ont été effectués pour confirmer la nature organique de ces zones claires (exemple de spectre sur la planche 3.3.b.). Deux autres types de morphologie sont également présents. Des zones de MO, de largeur inférieure à 170 nm et allant jusqu'à 30 nm, semblables à des "œillets" de MO intercalés entre les minéraux argileux sont observées (Planche 3.3.c.), ainsi que des zones déstabilisées semblables à des zones de "fluages" (Planche 3.3.d.). Ces zones de déstabilisation peuvent être dues soit au stress thermique subi par l'échantillon au cours de CERBERUS, soit à l'échauffement de cette zone lors des amincissements ioniques. En effet, ces préparations ont été faites sans refroidissement sous azote. Toutefois il est à noter que ces deux derniers types de morphologies sont très peu représentés.

3.3.3. Comparaison entre RC et RNC

L'observation du concentrat de kérogène au MEB et au MET met en évidence la prédominance de MO amorphe dans l'échantillon RC tout comme nous l'avons vu pour l'échantillon non chauffé. Les mêmes éléments figurés ont été observés dans les deux échantillons (pyrite, pollens et débris ligneux).

L'observation de la roche totale de RC en MEB montre que la MO existe principalement sous forme de particules de formes irrégulières aux contours bien définis, avec une contribution non négligeable de MO de forme allongée et mélangée aux minéraux argileux, ce qui avait été également observé pour l'échantillon RNC. A l'échelle du μm on ne détecte donc pas de différence liée au stress thermique dans la morphologie de la MO de l'argile de Boom.

L'observation de la roche totale de RC en MET montre les mêmes zones de MO, formant des plages de quelques μm entourées de minéraux argileux, que celles observées dans l'échantillon RNC. Toutefois, dans l'échantillon RC, des zones de MO plus petites et plus diffuses ont été observées en faible abondance, ainsi que des zones de "fluages". Ces deux morphologies n'ont pas été observées dans l'échantillon RNC. Mais dans les deux cas un nombre limité de grilles a été observé par MET. Cette hypothèse doit donc être vérifiée par d'autres observations de nombreuses coupes ultraminces des deux échantillons.

Dans l'ensemble les caractéristiques morphologiques de RC vont donc dans le même sens que les données globales, à savoir l'absence de stress thermique poussé ayant entraîné des modifications majeures de la MO au cours de l'expérience CERBERUS. Toutefois diverses modifications mineures ont été observées mais leur signification reste à préciser.

3.4. ETUDE SPECTROSCOPIQUE : CARACTERISATION DES PRINCIPAUX GROUPES FONCTIONNELS

3.4.1. La spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF du concentrat de kérogène est montré sur la figure 3.3.a. On observe une importante dérive de la ligne de base liée à l'opacité de la pastille de KBr due à la présence substantielle de pyrite. La bande intense et fine à 425 cm^{-1} correspond d'ailleurs à ce minéral. Les principales bandes d'absorptions observées sont celles correspondant aux carbones (i) aliphatiques à 2960 , 2920 et 2845 cm^{-1} , (ii) oléfiniques et/ou aromatiques à 1620 cm^{-1} et (iii) liés à un oxygène par une double liaison à 1700 cm^{-1} . La bande centrée à 3400 cm^{-1} correspond aux liaisons O-H mais il est à noter qu'elle est probablement en partie due à l'adsorption d'eau sur la pastille de KBr. L'intensité relative des bandes d'absorptions

des carbones aliphatiques est faible, ce qui est en accord avec le rapport H/C, et les bandes correspondant aux vibrations de déformation de ces carbones, autour de 1400 cm^{-1} , ne sont pas détectées en raison du faible rapport signal sur bruit du spectre.

Aucune différence majeure avec le spectre IRTF de RNC n'est notée.

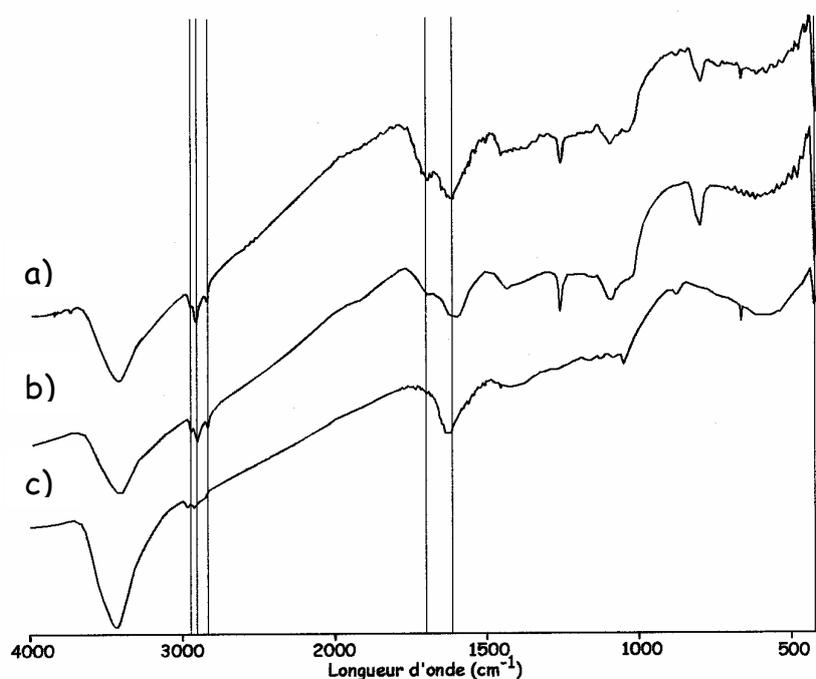


Figure 3.3. : Spectres IRTF (a) du concentrat de kérogène de RC et de ses résidus de pyrolyse (b) à 300 et (c) à 400°C.

3.4.2. La RMN du ^{13}C à l'état solide

Le spectre RMN du ^{13}C à l'état solide montre des pics larges en raison de la présence de pyrite. Pour réussir à obtenir un rapport signal sur bruit correct, en raison de la plus faible proportion de MO dans le rotor, il a fallu augmenter le temps d'acquisition (environ 60h contre 24h pour l'échantillon RNC). Le spectre obtenu à 4500 Hz est présenté sur la figure 3.4. Il est dominé par un large pic centré à 30 ppm présentant un épaulement à 15 ppm. Ces signaux correspondent respectivement aux groupements CH_2 et CH_3 . Les signaux centrés à 75 et à 170 ppm sont attribués à des carbones aliphatiques impliqués dans des liaisons C-O (alcool, éther et ester) ou C-N (amine et amide). Cependant d'après la faible teneur en azote

du concentrat de kérogène il semble plus probable que ces signaux soient dus à des C liés à des O. Enfin, le pic centré à 130 ppm correspond aux carbones aromatiques et/ou oléfiniques. Tous ces signaux ont été précédemment observés sur l'échantillon RNC, et aucune différence significative n'est mise en évidence entre les deux spectres.

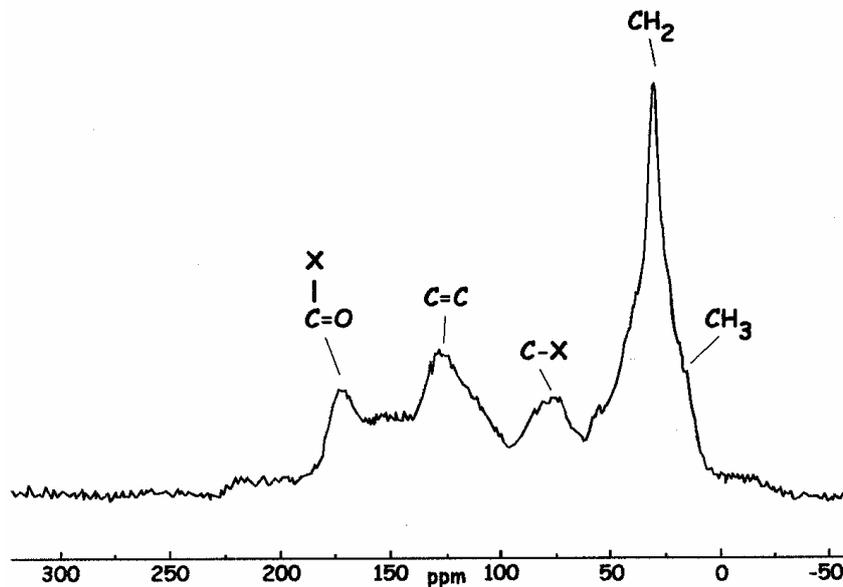


Figure 3.4. : Spectres RMN du ^{13}C à l'état solide du concentrat de kérogène de RC,
X = O ou N.

3.4.3. La micro-spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, le graphite pur donne une seule bande centrée sur 1575 cm^{-1} . Les échantillons possédant des structures polyaromatiques, plus ou moins bien organisées, donnent quant à eux deux bandes : la première se situe entre 1580 et 1610 cm^{-1} et la deuxième entre 1345 et 1365 cm^{-1} (Bény et Jehlicka, 1991 ; Bustin et al., 1995 ; Marshall et al., 2001). Plus un échantillon est organisé plus la bande vers 1600 cm^{-1} se décale vers celle du graphite pur et plus sa largeur de pic à mi-hauteur est faible. En ce qui concerne la bande à 1350 cm^{-1} , elle tend à s'affiner et à diminuer jusqu'à disparaître complètement quand l'échantillon est entièrement "graphitisé". On peut ainsi comparer l'abondance des structures polyaromatiques et leur degré d'organisation, et donc le degré de maturation, de différents échantillons. Cette

technique a donc été appliquée aux deux échantillons RNC et RC pour comparer leur degré de maturation.

Les analyses ont été effectuées sur les mêmes échantillons polis que ceux qui ont été observés en MEB-ER. Les zones de MO analysées en Raman ont été préalablement repérées par MEB. Tous les spectres que nous avons obtenus possèdent deux bandes dans le domaine spectral de 800 à 2500 cm^{-1} , ces bandes sont plus ou moins larges et symétriques (Figure 3.5.). Elles sont situées vers 1350 et 1600 cm^{-1} (Tableau 3.3.), elles correspondent respectivement au mode A_{1g} et E_{2g} du graphite et traduisent la présence de structures polyaromatiques dans les échantillons de l'argile de Boom.

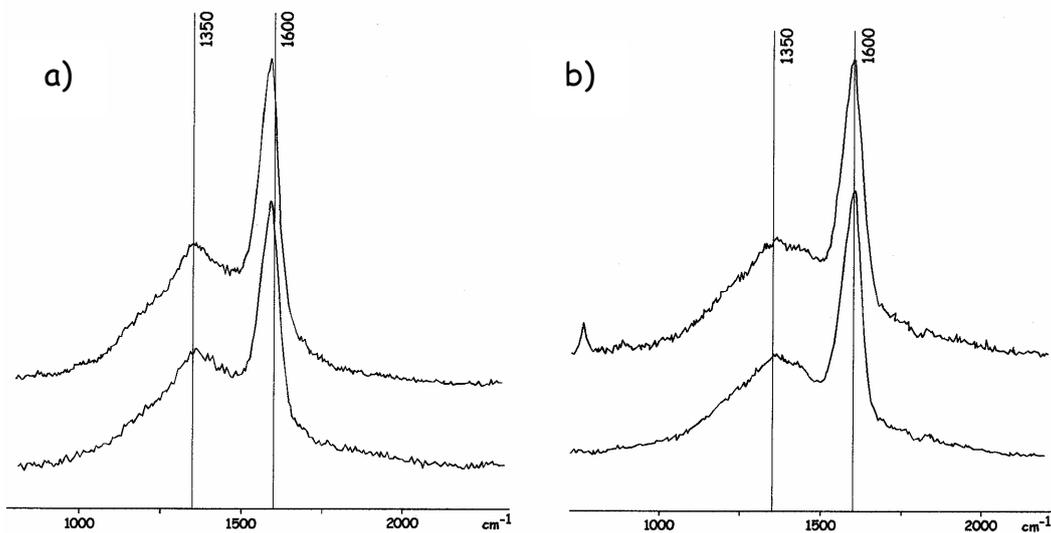


Figure 3.5. : Exemples de spectres obtenus par micro-spectroscopie Raman sur (a) l'échantillon RNC et (b) sur l'échantillon RC.

La position moyenne de la bande correspondant au mode E_{2g} est située à $1596,1 \pm 1,9 \text{ cm}^{-1}$ pour RNC et à $1600,9 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$ pour RC, la largeur à mi-hauteur moyenne est respectivement de $61,6 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ pour RNC et de $64,6 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$ pour RC. En ce qui concerne la bande vers 1350 cm^{-1} , sa largeur à mi-hauteur est respectivement de $185 \pm 46 \text{ cm}^{-1}$ pour RNC et de $168 \pm 73 \text{ cm}^{-1}$ pour RC, et son intensité par rapport à la bande correspondant au mode E_{2g} est de $0,36 \pm 0,12$ pour RNC et de $0,3 \pm 0,12$ pour RC. Les spectres Raman montrent donc des différences

Echantillon	E _{2g}			A _{1g}			Rapport des intensités
	P	I	L	P	I	L	
RNC	1596	8507,2	61,3	1368,4	3842,4	220,3	0,45
	1595,2	1169,7	52,3	1382,2	564,8	217,4	0,48
	1599,4	795,9	60,2	1357	280,7	138,8	0,35
	1596	632,8	55,5	1373,1	200,7	125,6	0,32
	1593,2	1134,9	77,5	1385,7	423,1	245	0,37
	1595,6	846,6	60,2	1370,9	113,7	151,4	0,13
	1597,6	973,5	64,1	1368,9	427	196,3	0,44
RC	1601,9	1154,2	69,9	1374,6	225,4	129,9	0,19
	1602,7	5126,5	62,2	1355,7	1557,2	276,6	0,3
	1603,9	13644,7	60	1383,2	4249,3	140,7	0,31
	1594,1	2362,3	65,4	1381,5	1150,7	204,5	0,49
	1601,7	1411	65,5	1363	295,2	88,9	0,21

Tableau 3.3. : Résultats obtenus par spectroscopie Raman dans la zone spectrale de 800 à 2500 cm⁻¹ pour les échantillons chauffé (RC) et non-chauffé (RNC). P : position exacte de la bande ; I : intensité de la bande ; L : largeur à mi-hauteur de la bande ; R : rapport des intensités de A_{1g} sur E_{2g}.

faibles entre les deux échantillons et qui, de plus, ne vont pas dans un sens défini puisque les variations observées restent dans la gamme des erreurs expérimentales. Il apparaît donc que le degré de "graphitisation" de ces deux kérogènes ne présente pas de différences notables. Ceci est en accord avec (i) toutes les données ci-dessus (Rock-Eval, analyse élémentaire et IRTF) qui indiquaient l'absence d'un stress thermique poussé et d'altérations majeures pour le kérogène de RC et (ii) le fait que le processus de "graphitisation" implique un stress thermique de haute intensité. Les structures polyaromatiques de RNC et RC doivent correspondre à du matériel remanié qui a subi, dans la roche initiale, une maturation notable avant de se retrouver, après érosion de celle-ci et transport, dans le sédiment argileux de Boom. Cette MO très évoluée provient de l'érosion des terrains houillers du nord et du centre de l'Angleterre, elle a été transportée par les courants marins dominants (Wouters et Vandenberghe, 1994).

3.5. ETUDE PYROLYTIQUE

Une étude pyrolytique complète a été effectuée sur le concentrat de kérogène de RC pour obtenir des informations au niveau moléculaire et mettre en évidence d'éventuelles modifications à ce niveau par rapport au kérogène de RNC. Comme dans le cas de RNC, des pyrolyses "off-line" ont été appliquées, successivement à 300 et 400°C, ainsi qu'une pyrolyse "on-line" à 358°C. Les pyrolyses "modérées" ("off-line" à 300°C et "on-line" à 358°C) fournissent des informations sur les composés piégés au sein de la structure macromoléculaire du kérogène et sur les unités reliées à cette structure par des liaisons covalentes de faible stabilité thermique. La pyrolyse à 400°C fournit des informations sur cette structure elle-même.

3.5.1. Données globales

3.5.1.1. Bilan quantitatif

Le bilan massique des deux pyrolyses "off-line" est présenté dans le tableau 3.4. Après le traitement à 300°C, on observe une perte de poids de 24,5%, cette perte correspond essentiellement à des produits volatils. Après pyrolyse à 400°C, la perte de poids est de 18,6%. Les produits libérés à cette température sont encore dominés par les volatils mais les piégés sont relativement abondants. Nous ne récupérons pas de quantité significative d'extrait après cette pyrolyse. Tout comme pour l'échantillon RNC, l'étude analytique a concerné les résidus et les effluents de pyrolyses.

	Perte de poids	Piégés	Extraits¹	Volatils²
RC 300°C	24,5 (25,5)	2,2 (6)	1,7 (0,7)	22,3 (19,5)
RC 400°C	18,6 (35,4)	4,5 (18,8)	0,1 (0)	14,1 (16,6)

Tableau 3.4. : Bilan massique des pyrolyses à 300 et 400°C du concentrat de kérogène de RC.

Les valeurs sont exprimées en % massiques par rapport à la quantité de MO pyrolysée, entre parenthèses sont reportés les résultats de RNC. (1) Produits de craquage non entraînés par le courant d'hélium, ces produits sont extraits du résidu de pyrolyse. (2) Produits de masse moléculaire trop faible pour être piégés dans le dichlorométhane, cette valeur a été déterminée par soustraction entre la perte de masse totale et les produits piégés.

3.5.1.2. Analyse IRTF des résidus de pyrolyses

Les spectres IRTF des résidus de pyrolyse de RC sont comparés à celui du concentrat de kérogène sur la figure 3.3. Le spectre du résidu à 300°C (Figure 3.3.b.) indique qu'aucune modification structurale importante ne s'est produite à cette température puisque l'on retrouve les mêmes bandes correspondant aux groupements aliphatiques (2950, 2920 et 2860 cm^{-1}) et celle correspondant aux groupements insaturés (1610 cm^{-1}). Toutefois, il est à noter que la bande correspondant aux C=O, à 1690 cm^{-1} , a fortement diminué ce qui traduit la perte d'une partie des fonctions oxygénées. A l'inverse, à 400°C (Figure 3.3.c.), on observe une forte diminution des groupements aliphatiques et la disparition complète de la bande d'absorption des C=O.

3.5.1.3. Comparaison entre RC et RNC

Peu de différences sont notées entre les deux pyrolyses à 300°C. La perte de poids est semblable à cette température pour les deux échantillons, et une forte diminution des groupements oxygénés est observée, en IRTF, pour les deux résidus de pyrolyse 300. Par contre la perte de masse à 400°C est beaucoup plus faible pour l'échantillon RC que pour l'échantillon RNC (respectivement 18,6% et 35,4%). Ce résultat est en accord avec la plus faible valeur de l'IH obtenue par pyrolyse Rock-Eval sur l'échantillon RC. Compte tenu des données discutées précédemment (paragraphe 3.2.3., 3.3.3., 3.4.1. et 3.4.2.), cette variation traduit probablement l'hétérogénéité des échantillons plutôt que le résultat d'une altération thermique importante ayant affecté le kérogène de RC.

3.5.2. Analyse des produits de pyrolyse "off-line" à 400°C

Le chromatogramme du pyrolysat total est dominé par une série homologue de doublets *n*-alcane/*n*-alc-1-ènes allant de C₁₃ à C₃₁ (Figure 3.6.). Leur présence et leur forte abondance indiquent que les chaînes hydrocarbonées sont d'importants constituants du pyrolysat total. En plus de ces doublets, on détecte les pristènes qui sont présents en grande quantité, le phénol et ses homologues méthylés (jusqu'à C₃) et des composés hopaniques. Ce chromatogramme montre une importante "bosse" de coélution. Afin de faciliter l'identification des composés mineurs, le pyrolysat a été séparé par chromatographie sur

colonne d'alumine en trois fractions de polarité croissante. Ces fractions ont été respectivement éluées à l'heptane, au toluène et au méthanol.

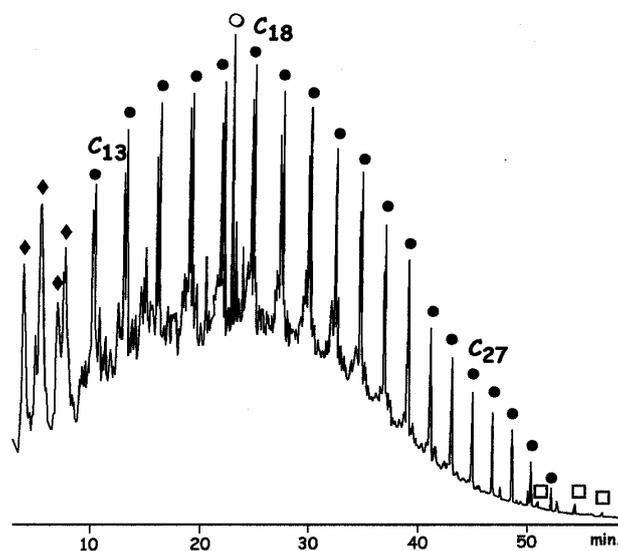


Figure 3.6. : Courant ionique total du pyrolysats total à 400°C du concentrat de kérogène de RC. ● : doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes, ○ : pristènes, ◆ : composés phénoliques, □ : hopanoïdes.

Fraction heptane

La fraction heptane, qui représente 19,3% du pyrolysats total, est constituée d'hydrocarbures. Cette fraction a été de nouveau séparée par chromatographie sur couche mince en trois sous-fractions qui ont été analysées par CG/SM. De nombreuses séries d'hydrocarbures ont été identifiées en plus des doublets (Tableau 3.5.).

La première sous-fraction, appelée A, représente 10,1% de la fraction heptane, et a un R_f compris entre 1 et 0,88. Le chromatogramme de cette fraction est montré sur la figure 3.7., il est dominé par une série de *n*-alcanes allant de C₁₃ à C₃₁ sans aucune prédominance paire ou impaire. Des alcanes ramifiés sont également détectés. Les plus importants sont les alcanes isopréniques en C₁₅, C₁₆ et C₁₈. Des 2- et 3-méthylalcanes sont présents en quantité trace. Ces produits ramifiés sont généralement considérés comme étant d'origine bactérienne. De tels apports bactériens sont confirmés par la présence de hopanes (sous-fraction A) et de hopènes (sous-fraction B). Ces composés polycycliques représentent une incorporation diagénétique de lipides bactériens dans le kérogène. Des *n*-alkylcyclopentanes et des *n*-alkylcyclohexanes

Sous-fraction	Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
A Rf = 1-0,88	<i>n</i> -alcane	57	C ₁₃ -C ₃₁	C ₁₇
	alcane isopréniques	57, 183	C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₁₉	C ₁₈
	2-méthylalcane	57, M ⁺ -15	C ₁₆ -C ₂₃	-
	3-méthylalcane	57, M ⁺ -29	C ₁₆ -C ₂₃	-
	<i>n</i> -alkylcyclopentane	69	C ₁₆ -C ₁₉	C ₁₆
	<i>n</i> -alkylcyclohexane	83	C ₁₄ -C ₂₃	C ₁₉
	<i>n</i> -alkylbenzène	91, 92	C ₁₄ -C ₂₉	C ₂₀
	hopane	191	C ₂₇ et C ₂₉	C ₂₇
B Rf = 0,8-0,69	pristène	55, 56, 69, 266	C ₁₉	-
	<i>n</i> -alc-1-ène	55	C ₁₅ -C ₃₀	C ₁₇
	<i>n</i> -alc-2-ène	55	C ₁₅ -C ₂₆	C ₁₇
	2-méthylalcène	56	C ₁₅ -C ₂₅	C ₁₈
	<i>n</i> -alcadiène*	67, 68	C ₁₅ -C ₂₂	C ₁₇
	<i>n</i> -alkénylbenzène*	104, 91	C ₁₅ -C ₂₄	C ₁₇
	<i>n</i> -alkylnaphtalène	141, 142	C ₁₅ -C ₂₆	C ₁₇
	<i>n</i> -alkylthiophène	97	C ₁₂ -C ₁₇	C ₁₄
	<i>n</i> -alkylméthylthiophène	111	C ₁₂ -C ₁₇	C ₁₄
hopène	191	C ₂₇ et C ₂₉	C ₂₇	
C Rf = 0,63-0,36	<i>n</i> -alc-1-ène	55	C ₁₃ -C ₂₄	C ₁₆
	biphényl	154, 168	C ₁₂ -C ₁₃	C ₁₂
	<i>n</i> -alkylnaphtalène	141, 155, 169, 183	C ₁₁ -C ₁₆	C ₁₃
	fluorène	166, 180, 194, 208	C ₁₃ -C ₁₆	C ₁₃
	anthracène et/ou phénanthrène	178, 192, 206,	C ₁₄ -C ₁₈	C ₁₄
	pyrène et/ou fluoranthrène	220, 234		
		202, 216, 230	C ₁₆ -C ₁₈	C ₁₆

Tableau 3.5. : Composés identifiés dans les trois sous-fractions heptane du pyrolysate à 400°C de RC. (*) Deux séries sont détectées.

ont été également détectés. Ces composés cycliques sont susceptibles de provenir de réactions secondaires de cyclisation d'hydrocarbures acycliques intervenant durant la pyrolyse (Largeau et al., 1986 ; Hoffmann et al., 1987). La présence des *n*-alkylbenzènes sera discutée en même temps que celle des *n*-alkénylbenzènes dans la sous-fraction B.

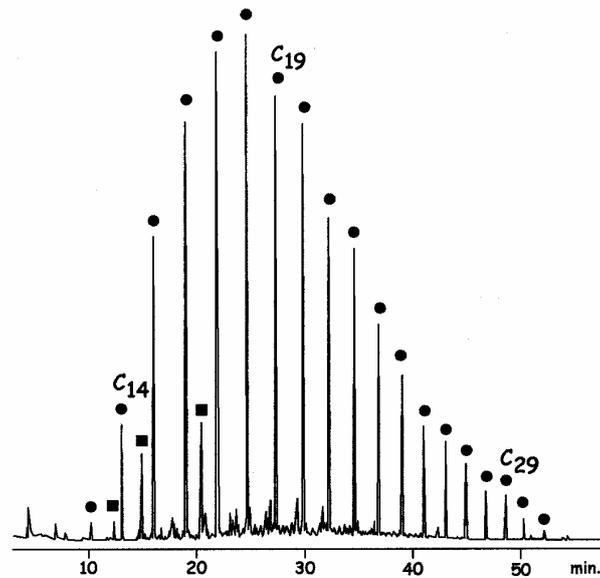


Figure 3.7. : Sous-fraction A de la fraction heptane du pyrolysat à 400°C du concentrat de kérogène de RC. ● : *n*-alcane ; ■ : alcane isopréniques.

La sous-fraction B représente 14% de la fraction heptane, et a un Rf compris entre 0,8 et 0,69, elle contient principalement du prist-1-ène (Figure 3.8.), mais grâce à la détection sélective d'ions, les composés minoritaires ont pu être identifiés.

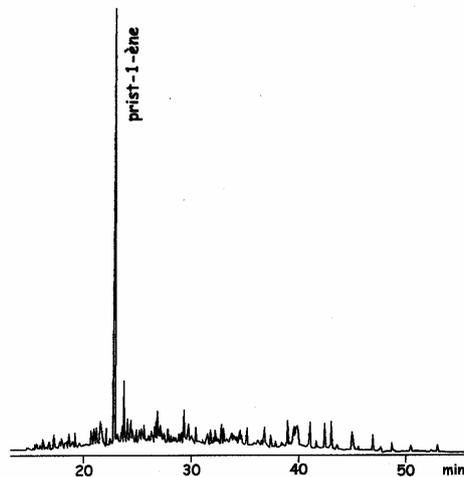


Figure 3.8. : Sous-fraction B de la fraction heptane du pyrolysat à 400°C du concentrat de kérogène de RC.

Dans cette fraction se trouvent des composés insaturés : des *n*-alc-1-ènes, des *n*-alc-2-ènes et des *n*-alcadiènes. Ces composés sont couramment observés dans les pyrolysats de kérogènes constitués de longues chaînes alkyles. On note également la présence d'alcènes

ramifiés. En plus de ces composés acycliques se trouvent des composés aromatiques contenant un noyau benzénique ou naphthalénique. Les alkylbenzènes sont des composés ubiquistes dans les pyrolysats de kérogènes. La question est encore posée de savoir s'ils résultent de cyclisation et d'aromatisation de chaînes alkyles lors de la pyrolyse, ou s'ils sont préexistants dans la structure macromoléculaire. Toutefois, la présence de *n*-alkénylbenzènes, dont l'insaturation se trouve en position terminale, et de *n*-alkylbenzènes est analogue à la présence de doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes et peut traduire la coupure homolytique de chaînes alkyles possédant un groupement phényle en position terminale (Ellis et al., 1999). La position de l'insaturation reflète l'emplacement du point d'attache sur la structure macromoléculaire (Ellis et al., 1999). Les insaturations terminales sont caractéristiques de produits de pyrolyse (Figure 3.9.). Les doublets *n*-alkylbenzènes/*n*-alkénylbenzènes présents dans la fraction heptane de la pyrolyse à 400°C de RC sont donc très probablement des produits de pyrolyse provenant d'unités aromatiques préexistant dans la structure macromoléculaire.

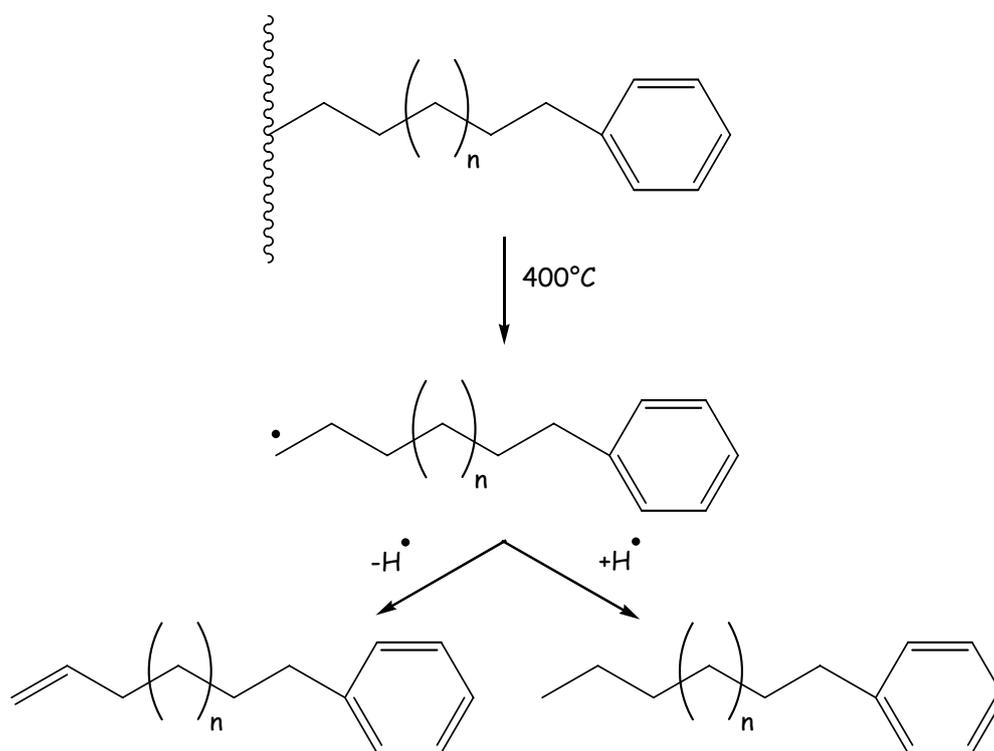


Figure 3.9. : Schéma explicatif de la formation des doublets *n*-alkylbenzènes/*n*-alkénylbenzènes

Des composés soufrés, en faible abondance, sont également présents dans cette sous-fraction : une série de *n*-alkylthiophènes et une série de *n*-alkylméthylthiophènes reflétant la présence de quelques unités soufrés dans le kérogène.

La troisième sous-fraction, qui représente 31,6% de la fraction heptane a un Rf compris entre 0,63 et 0,36. Cette sous-fraction est également composée de produits insaturés (Tableau 3.5.). Elle est dominée par une série de *n*-alc-1-ènes, allant de C₁₃ à C₂₄ avec un maximum en C₁₆ (Figure 3.10.). Les composés minoritaires sont des polycycles aromatiques, allant de 2 à 4 cycles. Ces molécules polycycliques aromatiques sont fréquemment trouvées dans les pyrolysats de kérogène mais leur origine n'est pas encore élucidée. Toutefois, il a été vu par les observations par micro-spectroscopie Raman, que le kérogène de l'argile de Boom possède des structures polyaromatiques correspondant à du matériel remanié. Les polycycles identifiés dans cette sous-fraction peuvent donc provenir de ces unités.

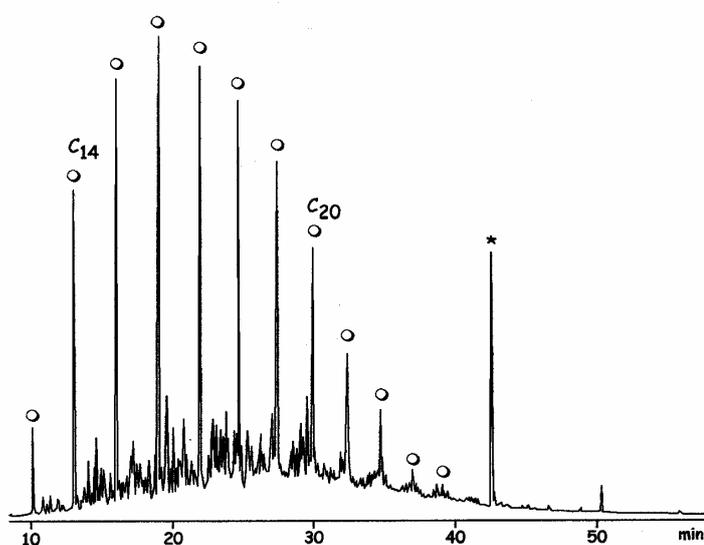


Figure 3.10. : Sous-fraction C de la fraction heptane du pyrolysats à 400°C du concentrat de kérogène de RC. ○ : *n*-alcènes ; * : pollution.

Fraction toluène

La fraction toluène représente 5,7% du pyrolysats total de RC. Le chromatogramme est dominé par des séries de cétones mais il montre également une importante "bosse" de

coélution (Figure 3.11.). Les composés identifiés dans cette fraction sont répertoriés dans le tableau 3.6.

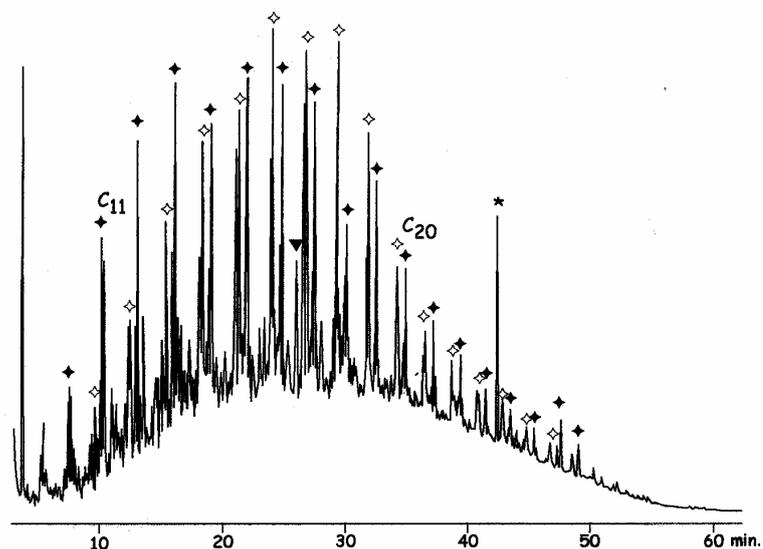


Figure 3.11. : Courant ionique total de la fraction toluène du pyrolysate à 400°C de RC :
 Φ : *n*-alcan-2-ones ; Γ : cétones milieu de chaîne ; τ : 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one ;
 * : pollution.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcan-2-ones	58	C ₉ -C ₂₇	C ₁₃
<i>n</i> -alcan-3-ones	72	C ₁₀ -C ₂₃	
cétones milieu de chaîne	58	C ₁₀ -C ₂₇	C ₁₆
<i>n</i> -alkylcyclopentanones ou alcénones	84	C ₁₀ -C ₂₄	C ₁₄
6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one	58	C ₁₈	-
1-phényl alcan-1-ones	77, 105, 120	C ₈ -C ₂₀	C ₁₄
1-phényl alcan-2-ones	91, 119	C ₈ -C ₁₀	C ₉
indanones	132 +14n	C ₉ -C ₁₂	C ₁₀
chrysène	228	C ₁₆	C ₁₆

Tableau 3.6. : Composés identifiés dans la fraction toluène de la pyrolyse à 400°C de RC.

Les composés identifiés sont principalement des composés oxygénés. Les cétones acycliques sont les composés les plus abondants, ces cétones sont couramment observées dans les pyrolysats de kérogènes et traduisent la présence de ponts éther au sein de la structure macromoléculaire. Des cétones cycliques et/ou insaturées sont présentes en petite quantité et

deux séries de phénylcétones sont présentes en assez grande proportion. Leur origine est cependant inconnue.

Un seul composé polyaromatique, le chrysène, est détecté. Il est également présent en petite quantité.

Fraction méthanol

La fraction méthanol représente 64% du pyrolysat total. Elle a été de nouveau séparée en deux sous-fractions contenant respectivement les produits acides et les produits non-acides.

Sous-fraction acide

Le chromatogramme de la sous-fraction acide est largement dominé par des acides gras. La répartition des acides identifiés après estérification est donnée dans le tableau 3.7. Les acides gras sont présents du C₁₂ au C₃₂, ils présentent une forte prédominance des carbones pairs (CPI₁₂₋₃₀ = 0,21). Ces acides sont dominés par l'acide palmitique et par l'acide stéarique (le *n*-C_{16:0} et le *n*-C_{18:0} respectivement). Les acides à longues chaînes, C₂₀₊, considérés comme issus de matériel terrestre, sont présents en assez grande proportion. Les acides insaturés sont dominés par le *n*-C_{16:1} et le *n*-C_{18:1}. Les autres acides insaturés sont présents en faible proportion, ainsi que les acides ramifiés.

	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C _{20-C₃₂}
normaux saturés	2,5	0,5	8,6	5,7	32,8	3,5	21,7	0,8	16,6
normaux insaturés			0,2	0,18	1,6	0,17	1,3		
ramifiés		0,24	0,39	2,1	0,4	0,34	0,06		0,6

Tableau 3.7. : Distribution (% des acides totaux) des acides carboxyliques identifiés dans le pyrolysat à 400°C de RC.

Sous-fraction non-acide

La fraction méthanol non-acide du pyrolysat à 400°C de RC apparaît assez complexe et montre une "bosse" de coélution (Figure 3.12.). De nombreux composés oxygénés et azotés ont été identifiés, ils sont répertoriés dans le tableau 3.8.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alkylphénols	107	C ₈ -C ₂₄	C ₁₂
indanones	132 + 14n	C ₈ -C ₁₁	C ₉
<i>n</i> -alcan-1-ols	75	C ₉ -C ₃₂	C ₁₆
"série en 146"	146, 92	-	-
<i>n</i> -alkylpyridines	93, 106	C ₁₀ -C ₂₀	C ₁₃
quinolines	129 + 14n	C ₉ -C ₁₂	C ₁₁
benzoquinolines	179 + 14n	C ₁₃ -C ₁₅	C ₁₃

Tableau 3.8. : Composés identifiés dans la sous-fraction non-acide de la fraction éluée au méthanol du pyrolysate à 400°C de RC.

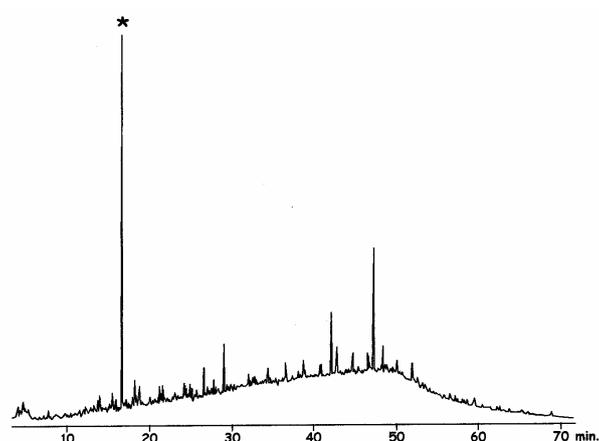


Figure 3.12. : Courant ionique total de la sous-fraction méthanol non-acide du pyrolysate à 400°C de RC. * : pollution.

Les composés oxygénés sont dominés par des phénols substitués par de longues chaînes alkyles (*n*-alkylphénols) ainsi que par une série d'indanones. Comme discuté au chapitre précédent, les alkylphénols à longues chaînes ne sont pas issus de lignine, quant à l'origine des indanones elle est inconnue. Une série de *n*-alcan-1-ols est identifiée après avoir silylé la sous-fraction méthanol non-acide. Leur distribution est montrée sur la figure 3.13., elles est bimodale de C₉ à C₃₂ avec un maximum en C₁₆ et un sous-maximum en C₂₈ et une forte prédominance paire (CPI₁₀₋₃₂ = 0,35). Tout comme pour l'échantillon RNC, ces *n*-alcan-1-ols possèdent une double origine à la fois marine et terrestre.

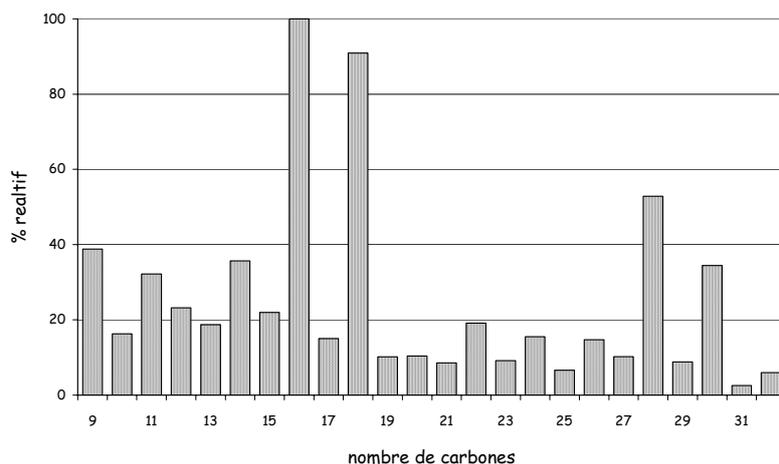


Figure 3.13. Distribution des *n*-alcan-1-ols dans la sous-fraction non-acide de la fraction éluée au méthanol du pyrolysat à 400°C de RC.

Des composés azotés sont également présents dans la sous-fraction méthanol non-acide, mais leur abondance est plus faible que les composés oxygénés. Ces composés azotés sont dominés par une série de *n*-alkylpyridines, allant de C₁₀ à C₂₀ avec un maximum en C₁₃. En plus de cette série on détecte deux séries de polycycles azotés (quinolines et

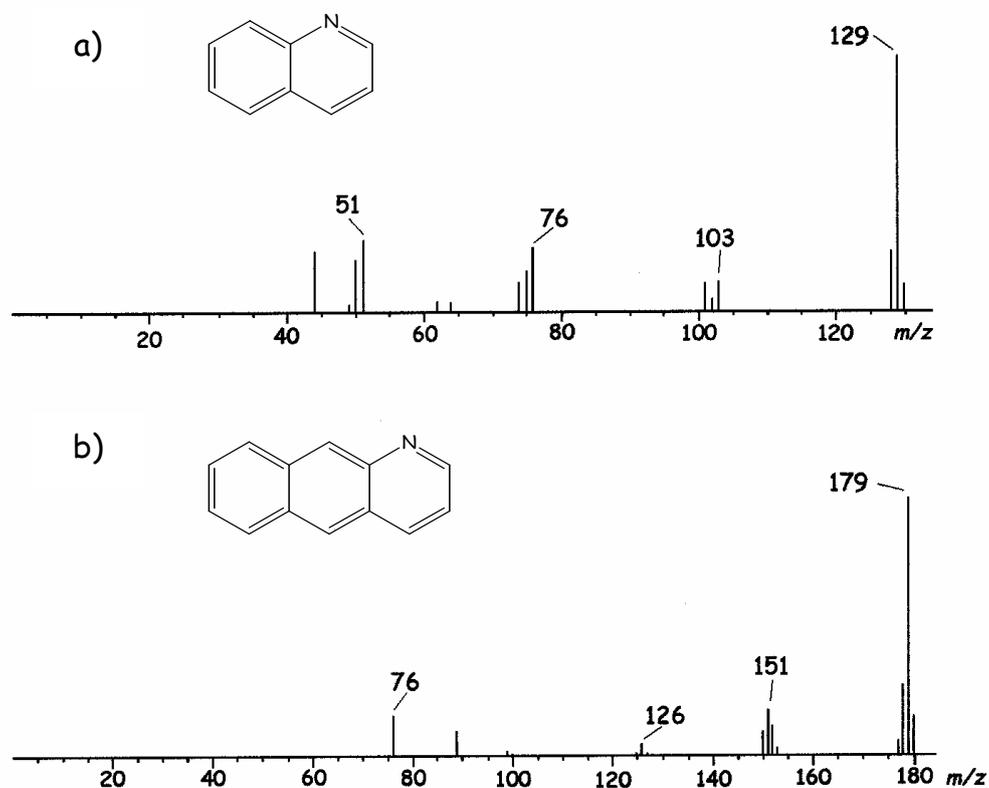


Figure 3.14. : Spectres de masse (a) de la quinoline et (b) de la benzoquinoline.

benzoquinolines). Ils ont été identifiés grâce à leur spectre de masse. Les spectres de masse de la quinoline et de la benzoquinoline sont donnés sur la figure 3.14. à titre d'exemple. Leur origine est incertaine, mais ils sont probablement issus d'unités protéiques dégradées provenant des mélanoïdines qui contribuent à la structure macromoléculaire du kérogène.

La "série en 146" est présente dans cette sous-fraction, trois composés de masse 188, 202 et 216 sont détectés (Figure 3.15.). Comme discuté au chapitre précédent, aucune structure n'a pu être proposée pour ces composés, mais il est probable qu'ils possèdent un ou plusieurs hétéroatomes (O ou N).

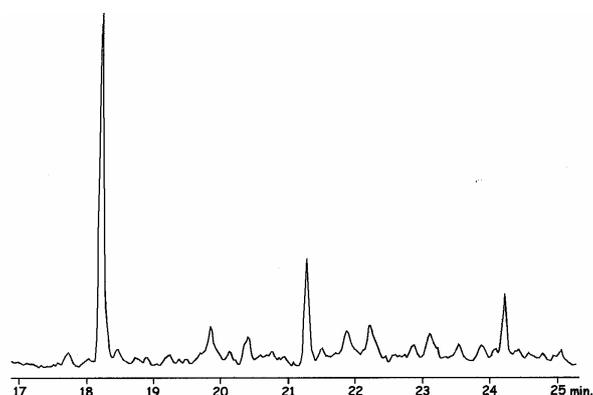


Figure 3.15. : Fragmentogramme de l'ion $m/z = 146$ montrant les trois pics appartenant à la "série 146" dans la fraction méthanol non-acide du pyrolysats à 400°C de RC.

Comparaison entre RC et RNC

Les principales séries identifiées pour l'échantillon de référence (RNC) ont été de nouveau détectées dans le pyrolysats à 400°C de RC : les doublets *n*-alcanes/*n*-alcènes, les *n*-alcan-2-ones, les acides gras, les *n*-alcan-1-ols, ainsi que les molécules de types phénoliques et hopaniques et de nombreux HAP. Toutefois quelques séries ont été détectées dans l'échantillon chauffé alors qu'elles ne l'avaient pas été dans l'échantillon de référence. Il s'agit de molécules soufrées (*n*-alkylthiophènes et *n*-alkylméthylthiophènes) et de molécules azotées (benzoquinolines). Ces petites différences s'expliquent par l'hétérogénéité des échantillons déjà soulignées dans ce chapitre. En effet, la sédimentation de la MO ne s'effectue pas toujours de façon bien homogène. Il en résulte des variations de concentrations et de compositions des différents constituants chimiques de la MO sédimentaire. Ce mécanisme explique les différences observées entre les pyrolysats de plusieurs échantillons

d'une même formation ; même si ces derniers se sont déposés en même temps, il existe toujours de petites variations spatiales. Les nouveaux composés observés dans le pyrolysate de RC sont des composés mineurs qui ne changent pas les conclusions faites sur la structure macromoléculaire du kérogène de l'argile de Boom et sur les organismes sources et les modes de formation de cette MO (voir chapitre 2). Ils traduisent seulement l'hétérogénéité au sein de la formation argileuse de Boom.

La présence plus importante d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le pyrolysate de RC pourrait traduire l'effet du stress thermique sur la MO. En effet lors d'une élévation de température, les kérogènes vont commencer par perdre leurs fonctions oxygénées (diminution du rapport O/C). Puis, dans un deuxième temps, leur rapport H/C va à son tour diminuer par suite de processus de cyclisations et d'aromatisations au sein de la structure macromoléculaire. Toutefois, la présence importante de molécules polycycliques dans le pyrolysate de RC s'explique difficilement par la seule application du stress thermique. En effet, une température de 80°C pendant 5 ans semble insuffisante pour expliquer une telle augmentation de composés polycycliques. De plus le rapport atomique O/C ne varie pas entre les deux échantillons alors qu'il devrait préférentiellement diminuer en cas de maturation substantielle. La différence de concentration des HAP entre les pyrolysats à 400°C de RC et de RNC doit donc surtout traduire l'hétérogénéité des échantillons même si le stress thermique a pu contribuer à cette différence.

3.5.3. Analyse des effluents produits sous un stress thermique modéré

3.5.3.1. Pyrolyse "off-line" à 300°C

Comme discuté au paragraphe précédent, l'analyse du pyrolysate 400 n'a pas mis en évidence de changement notable dans la structure macromoléculaire du kérogène de l'argile de Boom au cours de l'expérience CERBERUS. L'analyse des effluents de pyrolyse à 300°C va nous permettre d'obtenir des informations sur l'effet de cette expérience sur les molécules piégées et les unités thermolabiles libérées à plus faible température.

Le chromatogramme du pyrolysate à 300°C, après méthylation, est présenté sur la figure 3.16. Il est dominé par une série d'esters méthyliques de C₈ à C₃₁. De nombreux composés ont été identifiés ; ils se répartissent en deux groupes : les composés oxygénés et azotés et les composés hydrocarbonés. La présence de nombreux composés oxygénés est en

accord avec le spectre IRTF du résidu de pyrolyse obtenu à 300°C qui montre une diminution des fonctions oxygénées au cours de ce traitement thermique (Figure 3.3.).

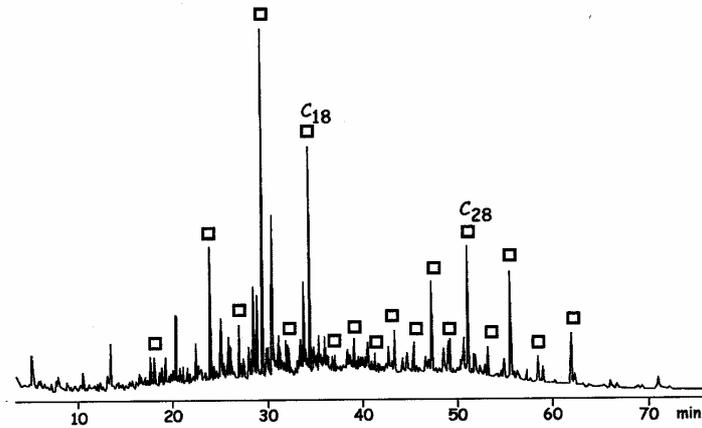


Figure 3.16. : Courant ionique total du pyrolysats à 300°C de RC. \blacksquare : esters méthyliques d'acides carboxyliques. Le nombre de carbone est celui de l'acide correspondant.

Composés oxygénés et azotés

Une série d'esters méthyliques d'acides domine le pyrolysats (Figure 3.16.). Leur distribution est donnée par la détection sélective à l'ion $m/z = 74$ (Figure 3.17.), elle est bimodale de C_8 à C_{31} avec un maximum en C_{16} et un sous-maximum en C_{26} et une forte prédominance des carbones pairs ($CPI_{8-30} = 0,2$). Les acides à longue chaîne, C_{20+} , considérés comme issus de matériel terrestre (Volkman et al., 1980a ; Barouxis et al., 1988) sont présents en quantité relativement importante (35,5% des acides totaux) ce qui révèle une contribution importante de matériel terrestre. Deux acides insaturés sont détectés (Figure 3.17.) : le $C_{16:1}$ et le $C_{18:1}$, mais en quantité relativement faible (2,3% des acides totaux). Pour les mêmes raisons que celles discutées dans le cas de RNC, ces acides doivent correspondre à des composés qui étaient piégés physiquement, en tant que tels, dans la matrice macromoléculaire du kérogène plutôt qu'à des produits libérés par cracking de liaisons esters. Dans ce cas également, les acides gras présents dans le pyrolysats à 300°C de RC ont été modérément dégradés, ils ont été piégés assez rapidement dans la structure macromoléculaire qui les a ainsi protégés d'une dégradation intense au cours de la diagenèse du sédiment.

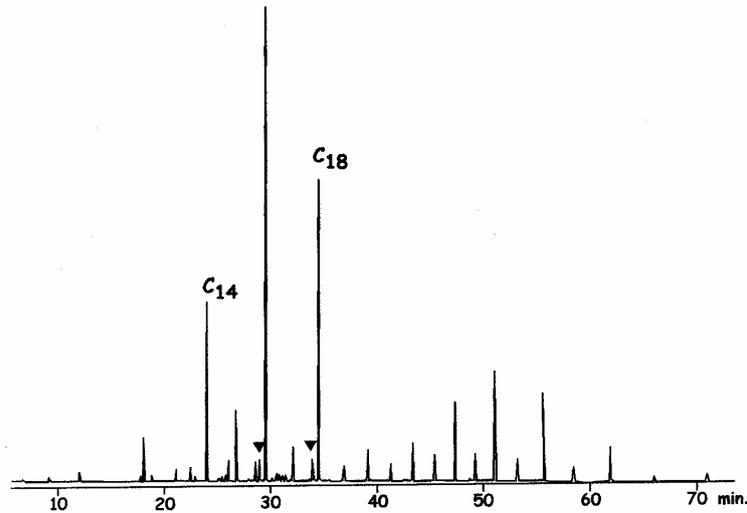


Figure 3.17. : Détection sélective de l'ion $m/z = 74$ montrant la répartition des esters méthyliques d'acides gras dans le pyrolysats à 300°C de RC, τ : insaturés.

Une série de *n*-alcan-2-ones allant de C₉ à C₂₅ avec un $CPI_{10-24} = 1,4$ et un maximum en C₁₅ (Figure 3.18.) est détectée. Ces cétones libérées à 300°C doivent, elles aussi, être piégées dans le kérogène (voir paragraphe 2.5.3.1.). Leur origine n'est pas clairement établie mais deux possibilités sont actuellement admises : soit elles proviennent de l'oxydation bactérienne de *n*-alcanes (Volkman et al., 1980b ; Cranwell, 1981), soit elles sont présentes en tant que telles dans des produits naturels (Volkman et al., 1980b). Comme déjà vu pour RNC la comparaison de la distribution des *n*-alcanones et des *n*-alcanes ne montre pas de similitude (voir Figure 3.19.). L'oxydation des *n*-alcanes n'est donc pas la source majeure de ces cétones. Par contre, leur prédominance impaire va dans le sens d'une origine biologique directe. De fortes prédominances impaires ont été notées dans de nombreux cas de microalgues et de plantes marines (Wenchuan et al., 1999 ; Allard et Templier, 2000 ; Hernandez et al., 2001), toutefois les cétones trouvées dans ce cas ont des longueurs de chaînes plus grandes et des CPI plus élevés. La distribution des cétones dans le pyrolysats à 300°C de RC, si elles proviennent d'organismes marins, a donc été en partie altérée. La 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one (cétone isoprénique en C₁₈) est également présente en quantité très importante, l'origine de cette cétone a été discutée dans le chapitre précédent et elle doit correspondre, là aussi, à un produit piégé.

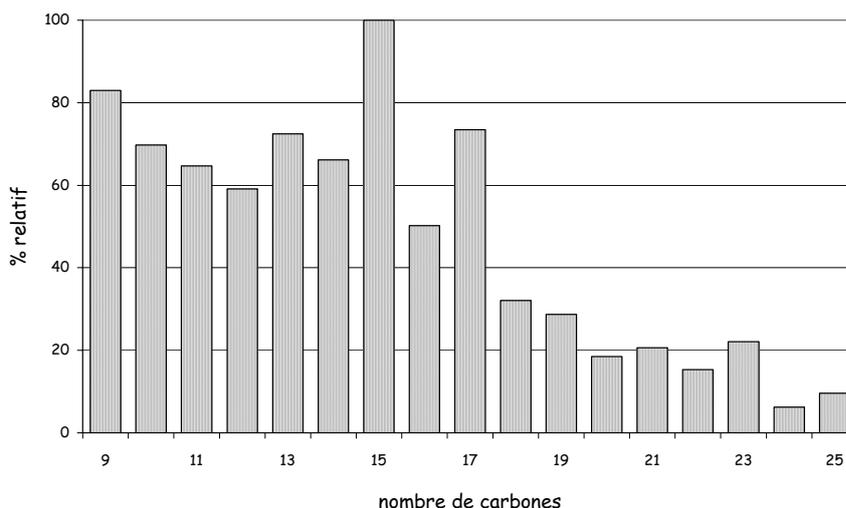


Figure 3.18. : Distribution des *n*-alkan-2-ones dans le pyrolysate à 300°C de RC.

En plus des deux séries décrites ci-dessus, de nombreuses petites molécules oxygénées et/ou azotées sont identifiées en début de chromatogramme. Ces molécules sont répertoriées dans le tableau 3.9.

Les composés les plus abondants sont des molécules cycliques oxygénées de type furannique ou phénolique. Ils proviennent respectivement de la dégradation thermique d'unités dérivées de carbohydrates et de lignine (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1984 et 1986 ; Pouwels et al., 1989 ; Ralph et Hatfield, 1991 ; Challinor, 1995), ces biopolymères présentant, comme déjà discuté, une stabilité thermique relativement faible. Les carbohydrates proviennent, au moins en partie, de matériel ligno-cellulosique. Ces molécules oxygénées reflètent donc l'apport terrestre dans la structure macromoléculaire du kérogène de RC. Comme pour RNC, la contribution de lignine correspond essentiellement ici à de la lignine peu dégradée provenant de gymnospermes.

La quantité de molécules azotées (5, 7, 12, 15) est faible, toutes ces molécules sont également des molécules oxygénées et elles avaient aussi été identifiées dans le cas du kérogène de RNC. Ces composés doivent provenir de produits de dégradation de porphyrines et ils correspondent probablement à des molécules piégées dans la structure macromoléculaire du kérogène (voir paragraphe 2.5.3.1.).

N°	Masse	Principaux fragments	Formule moléculaire				Structure proposée ⁽¹⁾	Source
			C	H	O	N		
1	94	94 , 66	6	6	1		phénol	L/P
2	126	54 , 82	6	6	3		diméthylfurannedione	C
3	110	67 , 110, 95	6	10	1		diméthylcyclopentènone	C
4	108	107 , 108, 77	7	8	1		méthylphénol	L/P
5	111	111 , 68, 67	5	5	2	1	méthylpyrroledione	P
6	120	105 , 77, 120	8	8	1		acétophénone	-
7	85	85 , 42	4	7	1	1	pyrrolidinone	P
8	124	109 , 124, 81	7	8	2		guaiacol	L
9	140	67 , 112, 140	7	8	3		éthyl méthylfurannedione	C
10	122	107 , 122	8	10	1		diméthylphénol	L/P
11	134	119 , 91, 134	9	10	1		(méthylphényl)éthanone	-
12	125	125	6	7	2	1	diméthylpyrroledione	P
13	134	105 , 77, 134	9	10	1		phénylpropanone	-
14	138	138 , 123, 95	8	10	2		méthylguaiacol	L
15	139	139 , 67, 124	7	9	2	1	éthylméthylpyrroledione	P
16	152	137 , 152	9	12	2		éthylguaiacol	L
17	132	132 , 104	9	8	1		indanone	-
18	150	135 , 150, 121	9	10	2		vinylguaiacol	L
19	148	104 , 76	8	4	3		benzofurannedione	C
20	146	131 , 146	10	10	1		méthylindanone	-
21	166	137 , 166	10	14	2		propylguaiacol	L
22	152	151 , 152	8	8	3		vanilline	L
23	162	90 , 162, 91, 118	9	6	3		(méthylphényl)furannedione	C
24	166	151 , 166, 123	9	10	3		acétovanillone	L
25	180	137 , 180	10	12	3		guaiacylacétone	L
26	182	105 , 77, 182	12	10	1		benzophénone	-

Tableau 3.9. : Composés identifiés en début de chromatogramme du pyrolysats à 300°C de l'échantillon RC. C : carbohydrates, L : lignine, P : protéine, (1) : les structures sont données en annexe 2, * : plusieurs isomères sont détectés.

Hydrocarbures

Une série de *n*-alcanes allant de C₁₃ à C₃₁ avec un maximum en C₁₇ et un CPI₁₄₋₃₀ égal à 1,1 est détectée (Figure 3.19.). Les *n*-alcanes à longues chaînes sont généralement considérés comme provenant de matériel terrestre (Ishiwatari et al., 1978 ; Fukushima et al., 1989), tandis que les *n*-alcanes à courte chaîne sont considérés comme ayant une origine marine (Saliot, 1981). Ces deux sources sont donc à l'origine des *n*-alcanes dans le pyrolysats à 300°C de RC. Aucun *n*-alcène n'est identifié dans ce pyrolysats, donc les *n*-alcanes présents dans le pyrolysats à 300°C de RC correspondent bien à des hydrocarbures qui ont été piégés physiquement dans le kérogène et non pas à des produits de cracking.

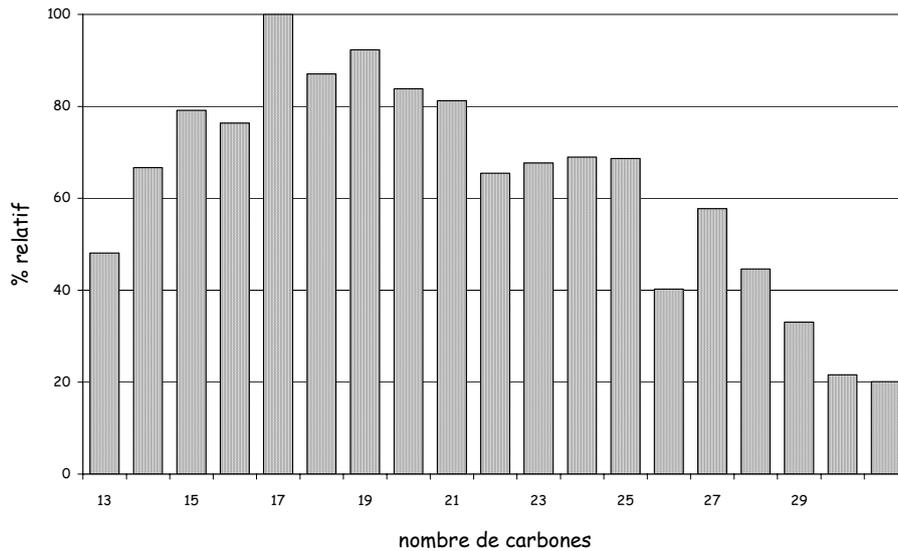


Figure 3.19. : Distribution des n-alcanes dans le pyrolysate à 300°C de RC.

Le prist-1-ène et le prist-2-ène sont détectés dans le pyrolysate à 300°C de RC. Ce sont les hydrocarbures les plus intenses. Comme déjà discuté dans le cas de RNC il s'agit probablement de produits de cracking.

Deux hydrocarbures sesquiterpéniques, le cadalène et le calamène (voir structure en annexe 2), sont détectés dans le pyrolysate à 300°C de RC, ainsi que des molécules de types hopaniques, saturées et insaturées. On détecte ainsi le sécohopane (C₂₅), les hopanes en C₂₇, C₂₉ et C₃₀, et les hopènes en C₂₉ et C₃₀ (Figure 3.20.). Tous ces composés qui avaient déjà été

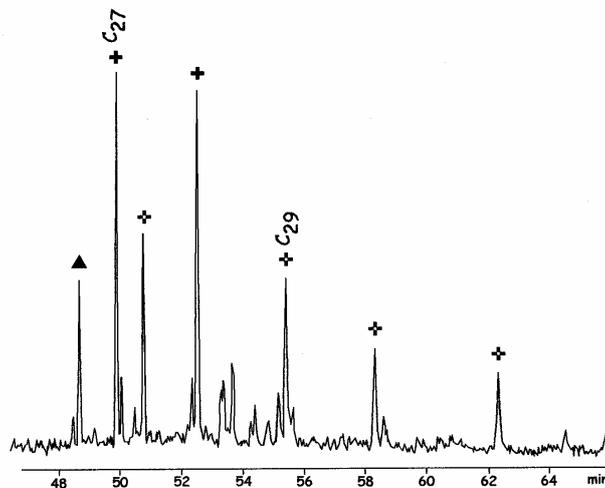


Figure 3.19. : Fragmentogramme de l'ion à $m/z = 191$ du pyrolysate à 300°C de RC.
 σ : sécohopane en C₂₅ ; + : hopanes ; x : hopènes.

identifiés dans le pyrolysat à 300°C du kérogène de RNC doivent correspondre à des produits piégés et traduisent des apports terrigènes et bactériens.

Les trois composés ayant un pic de base à $m/z = 146$, observés dans le pyrolysat à 400°C de RC, se trouvent également dans le pyrolysat à 300°C.

Comparaison entre RC et RNC

L'analyse du pyrolysat à 300°C de l'échantillon RC montre qu'il est composé d'une grande variété de composés oxygénés. Une grande partie des produits obtenus à cette température provient de matériel terrestre (les méthoxyphénols, les hydrocarbures de type cadalène et les produits à longues chaînes). Les molécules identifiées dans le pyrolysat 300 du kérogène de RC sont les mêmes que pour RNC. Les mêmes séries sont détectées (tels que les acides gras, les cétones, les *n*-alcane, les composés hopaniques) avec quelquefois des différences mineures de distribution liées à l'hétérogénéité des échantillons. Seuls quelques composés présents dans le pyrolysat 300 de RNC ne sont pas retrouvés dans le pyrolysat 300 de RC : le tetrahydrocadalène, la méthylfurannedione, la pyrroledione, la triméthylcyclopentènone, la guaiacylpropanone et la propriovanillone. L'absence de ces composés provient soit de l'hétérogénéité des échantillons soit de leur faible abondance et donc de la difficulté de les détecter dans le pyrolysat total.

Peu de différences sont donc notées au niveau moléculaire entre les deux pyrolyses "off-line" effectuées à 300°C pour les échantillons RNC et RC ; de plus on n'observe ni d'augmentation ni de diminution de la quantité de produits relâchés à 300°C (perte de poids de 25% pour RNC et de 24,5% pour RC à 300°C). Le stress thermique appliqué durant l'expérience CERBERUS n'a donc pas favorisé la libération des molécules les plus labiles (piégées dans la matrice formée par la structure macromoléculaire du kérogène ou reliées à cette structure par des liaisons covalentes de faible stabilité thermique). De même, aucune augmentation des molécules piégées au sein de cette structure, qui auraient pu provenir d'un début de cracking du kérogène, n'a été observée.

Pour préciser ces observations une pyrolyse "on-line" à 358°C a été effectuée sur le concentrat de kérogène de RC afin de pouvoir analyser les molécules les plus volatiles perdues lors de l'extraction aux solvants durant la pyrolyse "off-line" à 300°C.

3.5.3.2. Pyrolyse "on-line" à 358°C

Le pyrochromatogramme du concentrat de kérogène de RC est présenté sur la figure 3.21. De nombreux composés ont été identifiés, ils se répartissent en trois groupes : les hydrocarbures, les composés oxygénés et les composés soufrés.

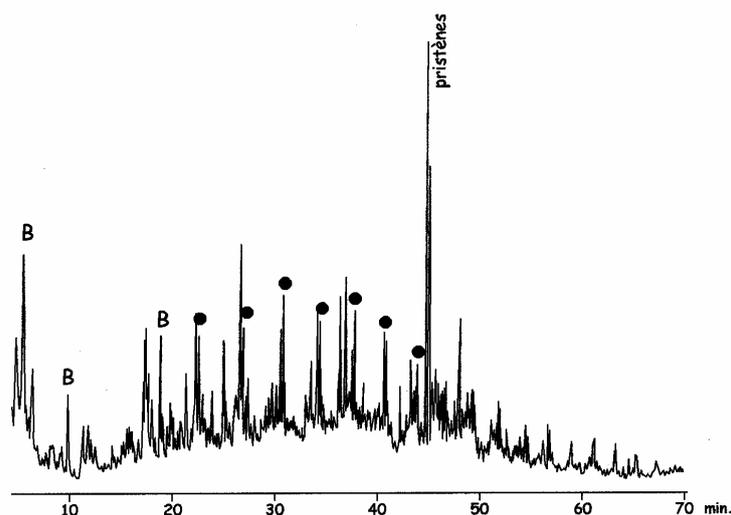


Figure 3.21. : Pyrochromatogramme à 358°C du concentrat de kérogène de RC. ● : *n*-alcanes, B : alkylbenzènes.

Composés hydrocarbonés

Ces composés dominent le pyrolysate ; il s'agit principalement de *n*-alcanes et de *n*-alkylbenzènes. Les *n*-alcanes vont de C₉ à C₁₉ avec un maximum en C₁₃ sans prédominance paire ou impaire. Les pristènes -1 et -2 sont relativement importants dans ce pyrolysate (Figure 3.21.). Le benzène et les *n*-alkylbenzènes de C₇ à C₁₆ sont également présents en grande quantité mais ils sont largement dominés par les composés les plus courts (\leq C₈). Le cadalène est également présent mais en quantité relativement faible.

Comme dans le cas de RNC, la pyrolyse "off-line" à 300°C, comparée à la pyrolyse "on-line" à 358°C, permet de révéler des alcanes courts ainsi que des alkylbenzènes courts. Dans la pyrolyse "off-line" ces composés n'étaient pas observables car perdus au cours de l'évaporation du solvant.

Composés oxygénés

De nombreux composés oxygénés sont détectés dans le pyrolysats. Deux séries sont identifiées : les *n*-alcan-2-ones et les acides gras. Les cétones sont présentes avec des longueurs de chaîne allant de 7 à 19 carbones. La cétone isoprénique en C₁₈ est également présente en plus de ces cétones linéaires. La distribution des acides gras est largement dominée par les carbones pairs, ils vont de C₄ à C₁₆. Là également la pyrolyse "on-line" permet de détecter des composés plus courts pour les cétones et les acides gras.

De nombreuses petites molécules oxygénées sont détectées en début de pyrochromatogramme, elles sont répertoriées dans le tableau 3.10. Ces molécules oxygénées correspondent principalement à des composés furanniques et phénoliques, elles ont

N°	Masse	Principaux fragments	Formule moléculaire				Structure proposée
			C	H	O	N	
1	96	96 , 95	5	4	2		furfural
2	96	96 , 67	4	3	2		méthylcyclopentènone
3	110	95 , 110	6	6	2		acétylfuranne
4	96	68 , 96, 54	5	4	1		cyclopentèndione
5	112	68 , 39	5	4	3		méthylfurannedione
6	106	105 , 106, 77	7	6	1		benzaldéhyde
7	110	110 , 109, 53	6	6	2		5-méthylfurfural
8	94	94 , 66	6	6	1		phénol
9	118	118 , 89, 90	8	6	1		benzofuranne
10	126	54 , 82, 126	6	6	31		diméthylfurannedione
11	110	67 , 110, 95	7	8	1		diméthylcyclopentènone
12*	138	82 , 138	9	14	1		triméthylcyclohexènone
13	120	105 , 77, 120	8	8	1		acétophénone
14	124	109 , 124, 81	7	8	2		guaiacol
15	140	67 , 112, 140	7	8	3		éthyl, méthylfurannedione
16	132	131 , 132	9	8	1		méthylbenzofuranne
17	98	98 , 96, 68	6	6	3		lévogluosènone
18*	134	119 , 91, 134	9	10	1		(méthylphényl)éthanone
19	134	105 , 77, 134	9	10	1		phénylpropanone
20	138	138 , 123, 95	8	10	2		méthylguaiacol
21	146	146 , 145, 131	10	10	1		diméthylbenzofuranne
22	139	139 , 67, 124	7	9	2	1	éthyl, méthylpyrroledione
23	152	137 , 152	9	12	2		éthylguaiacol
24	166	137 , 166	10	14	2		propylguaiacol
25	180	137 , 180	10	12	3		guaiacylacétone

Tableau 3.10. : Composés identifiés en début de chromatogramme de la pyrolyse "on-line" à 358°C du kérogène de RC. * : plusieurs isomères sont détectés.

pratiquement toutes été détectées auparavant dans le pyrolysate à 300°C de RC. Toutefois, quelques composés plus volatils, qui étaient perdus par évaporation au cours de la récupération du pyrolysate "off-line" à 300°C, sont identifiés, il s'agit des composés 1, 3, 7. Leur origine (cracking d'unités dérivées de la lignine et de polysaccharides, correspondant à du matériel ligno-cellulosique contribuant au kérogène) a été discutée dans le chapitre précédent.

Une molécule à la fois azotée et oxygénée est identifiée (22), elle était déjà présente dans le pyrolysate à 300°C de RC.

Composés soufrés

Une série de *n*-alkylthiophènes est détectée allant de C₅ à C₁₄, dont le maximum est en C₆. Leur abondance est relativement faible. Ces composés soufrés, relativement volatils, n'étaient pas observés au cours de la pyrolyse "off-line" à 300°C. Ils doivent correspondre, comme déjà discuté, à des produits de cracking d'unités organo-soufrées présentes, en très faible abondance, dans le kérogène.

Ainsi que cela a déjà été observé dans le cas du kérogène de RNC, la pyrolyse "on-line" à 358°C apporte quelques informations complémentaires par rapport à la pyrolyse "off-line" à 300°C. Ces informations concernent les composés courts de séries déjà observées tels les alcanes et les acides gras et la présence d'autres composés volatils (produits furanniques de faible masse, alkylbenzènes et alkylthiophènes courts) perdus au cours de l'analyse "off-line". Par ailleurs, tout comme pour la pyrolyse "off-line" à 300°C, peu de différences sont observées entre les pyrolyses "on-line" à 358°C des deux échantillons RC et RNC. Tous les composés hydrocarbonés identifiés dans le pyrolysate de RNC sont retrouvés dans le pyrolysate de RC. En ce qui concerne les molécules oxygénées, la triméthylcyclohexanone (voir tableau 3.9.) n'est pas détectée dans le pyrolysate de RC, tandis que le méthylguaiacol (20) est présent alors qu'il n'était pas trouvé dans le pyrolysate de RNC. Ces petites différences sont liées à l'hétérogénéité des échantillons.

Le stress thermique appliqué au cours de l'expérience CERBERUS n'a donc pas eu d'effet notable sur les composés thermiquement labiles qui sont globalement les mêmes dans RC et dans RNC. Les molécules piégées dans la matrice du kérogène n'ont pas été libérées ; elles se trouvent toujours emprisonnées dans cette structure macromoléculaire, ce qui empêche leur élimination lorsque le concentrat de kérogène est extrait par le DCM/MeOH. De

même, les unités reliées au kérogène par des liaisons thermiquement labiles n'ont pas été libérées par rupture de ces liaisons fragiles.

3.6. CONCLUSIONS

La comparaison des différents résultats obtenus au cours de l'étude détaillée de l'échantillon chauffé (RC) et de ceux obtenus pour l'échantillon de référence (RNC) nous a permis de déterminer l'effet du stress thermique modéré (80°C pendant cinq ans appliqué durant l'expérience CERBERUS) sur la MO insoluble de l'argile de Boom.

Les analyses globales (l'analyse élémentaire, la pyrolyse Rock-Eval, la spectroscopie IRTF et la RMN du ^{13}C à l'état solide) ne mettent pas en évidence de changement significatif de la structure macromoléculaire d'ensemble du kérogène sous l'effet du stress thermique appliqué durant cette expérience. Il en est de même pour les observations plus ponctuelles effectuées par micro-spectroscopie Raman. Les différences observées par certaines de ces méthodes doivent essentiellement refléter l'hétérogénéité des échantillons de l'argile de Boom, déjà notée dans des études antérieures.

Les observations en microscopie électronique ont permis d'étudier l'effet de l'expérience CERBERUS sur la morphologie du kérogène de l'argile de Boom. Aucune différence n'a été mise en évidence par les observations au MEB. Les observations par MET montrent, pour RC, des particules dominantes ayant les mêmes caractéristiques morphologiques que la MO de l'échantillon RNC. On note cependant, dans RC, des particules mineures présentant une morphologie différente. Il s'agit de petites zones de MO ayant une forme d'"œillet", intercalées entre les minéraux argileux, de tailles inférieures à 1 μm . Toutefois, des observations supplémentaires devront être effectuées sur les deux échantillons pour s'assurer de l'absence totale de ce type de morphologie dans l'échantillon non-chauffé, et donc pouvoir affirmer que la présence de ce type de morphologie est bien due à l'effet du stress thermique.

Des informations au niveau moléculaire ont été ensuite obtenues par (i) analyse CG/SM des effluents récupérés par pyrolyse "off-line" à 300 et 400°C et (ii) pyrolyse "on-line" à 358°C couplée directement à l'analyse CG/SM. Ces analyses moléculaires, également, ne montrent pas de différences substantielles entre les échantillons RNC et RC. Les quelques différences observées sont essentiellement dues à l'hétérogénéité des échantillons. Il se confirme donc que le stress thermique appliqué n'a pas eu de conséquences significatives sur

la structure macromoléculaire globale du kérogène de l'argile de Boom. De plus, il apparaît que (i) les molécules nombreuses et abondantes piégées dans la structure macromoléculaire du kérogène n'ont pas été libérées et (ii) les constituants thermolabiles du kérogène, telles les unités dérivées de matériel ligno-cellulosique présentant une stabilité thermique relativement faible et de petites unités reliées par des liaisons covalentes thermiquement faibles (comme les unités organo-soufrées) ne sont pas notablement affectées.

Le stress thermique appliqué durant l'expérience CERBERUS n'a donc pas été suffisant pour induire des changements significatifs dans la MO insoluble de l'argile de Boom pouvant influencer sur l'efficacité de la barrière géologique. La température utilisée de 80°C est a priori suffisante pour entraîner des changements notables, en particulier au niveau de certains produits piégés et d'unités thermolabiles. Cependant la durée pendant laquelle l'expérience a pu être menée a dû être fortement limitée, pour des raisons pratiques impératives et de faisabilité, par rapport à la gamme de durée effective de stockage. Les prévisions actuelles, en terme d'entreposage, prévoient des durées de stockage de l'ordre de 1000 à 10000 ans pour des températures de colis inférieures à 100°C. Pour obtenir des informations sur les conséquences d'un tel stress thermique sur la MO insoluble de l'argile de Boom, le seul moyen est d'effectuer des simulations en laboratoire. De telles expériences de simulation se font de façon classique dans les études concernant la formation du pétrole. Les très nombreux travaux de ce type effectués dans le domaine de la géochimie pétrolière et la confrontation avec les observations de terrain ont montré la fiabilité de cette approche. Des expériences préliminaires, mettant en jeu ce type de simulation, font l'objet du dernier chapitre de cette étude.

Chapitre 4 - Maturation en laboratoire

4.1. Introduction

4.2. Analyses globales du concentrat de kérogène AB5

4.2.1. Analyse élémentaire

4.2.2. Spectroscopie IRTF

4.3. Pyrolyse en milieu fermé

4.3.1. Données globales

4.3.2. Identification par CG/SM des produits solubles de pyrolyse

4.4. Estimation de l'abondance des principales molécules oxygénées

4.4.1. Les composés acides

4.4.2. Les alcools

4.4.3. Les phénols

4.5. Evolution de la composition de la fraction soluble C₁₂₊ avec la sévérité

4.6. Conclusion

4.1. INTRODUCTION

Le stockage à long terme des déchets radioactifs doit se traduire par une production de chaleur au sein de la barrière géologique. Le kérogène présent dans la formation argileuse pourrait subir, sous l'impact de ce stress thermique, des réactions de cracking pouvant conduire à la production de composés solubles et gazeux. Une telle production serait susceptible d'affecter l'efficacité de la barrière géologique à travers divers processus physico-chimiques, tels des processus de fracturation de la roche et de changements locaux de pH. Par ailleurs, certains des produits formés, en particulier les substances les plus polaires, pourraient complexer les radioéléments et favoriser ainsi leur migration. En effet, dans la mesure où les effluents de cracking seraient assez abondants pour dépasser la capacité de rétention de l'argile, ceci entraînerait des phénomènes d'expulsion et de migration des composés solubles et gazeux provenant de la dégradation thermique du kérogène. Tout ceci a été très largement étudié en géochimie pétrolière et constitue, en fait, la base des phénomènes qui contrôlent la production de pétrole et de gaz naturel par le kérogène d'une roche mère dans un bassin sédimentaire en subsidence.

A partir de ces études il est bien connu que la nature et l'abondance des composés pouvant être générés, de même que la cinétique de leur production, vont dépendre du kérogène considéré et de son degré de maturité. Ainsi les kérogènes de type II présentant un faible degré de maturité, comme c'est le cas pour le kérogène de l'argile de Boom, sont capables de produire des quantités importantes de composés solubles et gazeux. De plus, comme montré dans les chapitres précédents (i) ce kérogène comprend des unités de stabilité thermique relativement faible et (ii) des composés organiques abondants et diversifiés sont piégés dans sa matrice macromoléculaire. En plus du cracking de cette matrice, le stress thermique devrait donc libérer ces composés piégés et ainsi augmenter fortement leur mobilité. Il apparaissait donc important d'examiner le comportement de ce kérogène sous le type de stress thermique envisagé en relation avec le stockage à long terme de déchets de haute activité. Le stress envisagé se situe dans la gamme 100°C pendant 10000 ans ou 150°C pendant 1000 ans. La dernière partie de ce travail a donc porté sur une série d'études préliminaires concernant l'influence de tels stress thermiques sur le kérogène de l'argile de Boom.

Etant donnée l'échelle de temps à prendre en compte, l'étude de ce phénomène passe par des simulations en laboratoire. Au cours de ces simulations, une température nettement

supérieure à celle intervenant effectivement est utilisée afin de réduire fortement le facteur temps. De telles simulations ont été très largement développées en géochimie pétrolière, où les temps impliqués sont encore beaucoup plus longs. En effet, ils se comptent alors en millions, voire en dizaines de millions d'années. La confrontation des simulations ainsi obtenues en laboratoire avec les observations de terrain effectuées dans de nombreux bassins sédimentaires a amplement démontré la fiabilité de cette approche, même sur des gammes de temps aussi étendues (voir, par exemple, Monthieux et al., 1986 ; Behar et al., 1992 ; Vandembroucke et al., 1993).

Ces simulations s'effectuent par chauffage isotherme des kérogènes dans des systèmes fermés. En effet, les systèmes de pyrolyse en milieu ouvert, tels ceux utilisés dans les chapitres précédents de ce travail, ne sont pas adéquats pour réaliser des simulations de maturation des kérogènes. Comme déjà indiqué, ces pyrolyses en milieu ouvert sont faites pour limiter au maximum les réactions secondaires de cracking afin de pouvoir remonter, de la façon la plus précise possible, à la structure macromoléculaire du kérogène examiné. Au contraire, au cours de la maturation d'un kérogène par un stress thermique prolongé à une température relativement faible, des réactions de cracking secondaire extensives auront tout le temps nécessaire pour se produire, avant que les composés formés ne soient expulsés de la roche et migrent hors de la zone chaude. Contrairement aux milieux ouverts, les chauffages en tubes fermés permettent de simuler correctement la part importante prise par les processus de cracking secondaire durant une telle maturation.

Des pyrolyses en milieu fermé ont donc été réalisées sur un échantillon de kérogène de l'argile de Boom. Cet échantillon provenait d'un carottage effectué au niveau du laboratoire souterrain du CEN situé à Mol. Compte tenu de l'hétérogénéité de la formation, cette carotte a été séparée en tranches d'environ 5 cm correspondant à environ 350 g qui ont été homogénéisées par broyage et examinées par pyrolyse Rock-Eval afin de sélectionner un échantillon le plus proche possible de RNC (Tableau 4.1.). L'échantillon ainsi sélectionné, AB5, a été traité par HF/HCl pour obtenir le concentrat de kérogène. Ce dernier a ensuite été soumis à des traitements thermiques isothermes en tube fermé en utilisant divers couples température/temps.

Parmi les conditions de chauffage utilisées, une était destinée à simuler l'expérience CERBERUS (80°C pendant 5 ans) et deux à simuler la gamme de stress considérée pour le stockage à long terme (100°C pendant 10000 ans et 150°C pendant 1000 ans). Les couples température/temps à utiliser pour simuler, sur des temps courts, ces stress prolongés ont été

Echantillons	T _{max} (°C)	COT (%)	IH (mg HC / g COT)
1	416	0,79	83
2	422	1,05	109
3	420	1,11	110
4	416	0,78	160
5	415	1,03	142
6	423	0,83	96
7	420	1,00	102
8	422	1,04	104
9	409	0,92	43
10	424	1,20	100
11	425	1,05	73

Tableau 4.1. : Pyrolyse Rock-Eval des différentes tranches de la carotte étudiée. L'échantillon numéro 5, appelé AB5, a été retenu pour cette étude car les paramètres (COT et IH) ainsi obtenus sont les plus proches de ceux de RNC.

calculés en considérant que la vitesse des réactions de cracking devrait doubler chaque fois que la température augmente de 10°C. Il s'agit bien sûr d'une approximation assez grossière et seule une étude cinétique détaillée du comportement thermique du kérogène de l'argile de Boom, qui n'a pu être réalisée dans le cadre de ce travail, permettrait un calage rigoureux entre les valeurs à simuler et les couples température/temps à employer. Cependant, notre objectif était d'obtenir une première série d'informations préliminaires sur la quantité de produits gazeux et solubles et sur la composition de ces derniers, en relation avec les deux stress thermiques ci-dessus et donc sur la nécessité, ou non, d'entreprendre ultérieurement des études de maturation détaillées. Par ailleurs, la comparaison des résultats de la simulation de CERBERUS avec les données détaillées obtenues (Chapitre 3) sur le kérogène provenant effectivement de cette expérience de chauffage *in situ*, nous fournissait un moyen de tester la validité de cette approximation. Sur cette base d'un doublement de la vitesse pour une augmentation de température de 10°C nous avons donc réalisé des chauffages en laboratoire à 190°C pendant 1 jour, 310°C pendant 2 jours et 310°C pendant 6 jours afin de simuler, respectivement, l'expérience CERBERUS et les stress 100°C/10000 ans et 150°C/1000 ans. Par ailleurs, un stress intermédiaire entre les deux premiers a été appliqué en utilisant le couple 310°C/1 heure. Enfin, un dernier couple (350°C pendant 5 jours) a été appliqué pour simuler une maturation thermique prononcée.

4.2. ANALYSES GLOBALES DU CONCENTRAT DE KÉROGÈNE AB5

4.2.1. Analyse élémentaire

Le concentrat isolé par le traitement classique HF/HCl contient encore une quantité importante de minéraux (Tableau 4.2). Ces minéraux correspondent principalement à de la pyrite d'après l'analyse par diffractométrie des rayons X (Figure 4.1), Ceci est bien en accord avec la teneur élevée en Fer du concentrat (21,4%) obtenue par analyse élémentaire. La présence de TiO₂ est également mise en évidence par la diffraction des rayons X. Par ailleurs, compte tenu (i) de la teneur totale en cendres et (ii) du fait que la pyrite est transformée en Fe₂O₃ au cours du traitement de préparation des cendres, il apparaît que le TiO₂ représente environ 14% de la masse du concentrat. La teneur en oxygène organique a été calculée par différence (Tableau 4.2.). Le rapport atomique O/C obtenu pour le kérogène de AB5 correspond à une valeur élevée de 0,35 (Tableau 4.3). Le rapport atomique H/C de 1,02 montre un caractère aliphatique assez faible, en accord avec la valeur modérée obtenue pour l'IH. De plus, comme déjà discuté précédemment, la présence abondante d'oxygène dans AB5 tend à diminuer la valeur de cet indice. En fait les caractéristiques globales du kérogène de AB5 sont proches de celles de RC (Tableau 4.3.) et sont mêmes légèrement plus accentuées avec des valeurs de H/C sensiblement plus faibles et une valeur de O/C sensiblement plus élevée. Ceci illustre, une fois de plus, la grande hétérogénéité de la MO insoluble dans l'argile de Boom. L'abondance de la pyrite montre également une forte variabilité d'un échantillon à l'autre. La teneur en soufre organique est faible et le rapport atomique S_{org}/C, de 0,01, est loin des valeurs des kérogènes de type II-S ($\geq 0,04$). Quant à la valeur de N/C, elle est relativement élevée (0,04).

	C	H	N	Fe	S _{tot}	S _{org} ¹	Cendres	Fe ₂ O ₃ ²	TiO ₂ ³	O _{org} ⁴
Kérogène AB5	24,7	2,1	1,1	21,4	25,2	0,7	44,3	30,5	13,8	11,7
Kérogène RNC	54,4	5,9	2,4	1,7	3,3	1,4	9,5	-	-	20
Kérogène RC	32	3	1	19,7	22,6	0,1	37,4	-	-	12,8

Tableau 4.2. : Composition en % massique du concentrat de kérogène de AB5.

(1) différence entre le soufre total et le soufre minéral, le soufre minéral est calculé par rapport au pourcentage de Fe en considérant que tout le fer est sous forme pyritique (FeS₂), (2) espèce sous laquelle le fer est présent dans les cendres, calculé à partir de la teneur en Fe, (3) déterminé par soustraction en considérant que les cendres sont constituées de Fe₂O₃ et de TiO₂, (4) teneur en oxygène organique déterminée par différence : 100 - (C + H + N + Fe + S_{tot} + TiO₂), la teneur en MO du concentrat de AB5 est donc de 40,3%.

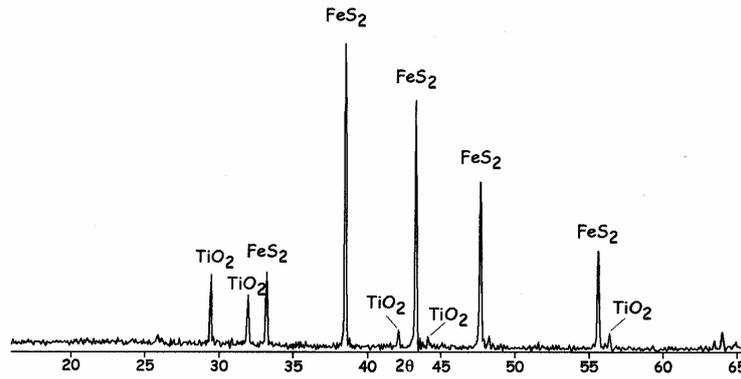


Figure 4.1. : Spectre RX du concentrat de kérogène de l'échantillon AB5.

	H/C	O/C	N/C	Sorg/C
Kérogène AB5	1,02	0,35	0,04	0,01
Kérogène RNC	1,3	0,27	0,038	0,01
Kérogène RC	1,1	0,3	0,027	0,001

Tableau 4.3. : Rapports atomiques du kérogène de AB5 calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire (Tableau 4.2.).

4.2.2. Spectroscopie IRTF

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du kérogène de AB5 est présenté sur la figure 4.2. Ce spectre est perturbé par la forte teneur en minéraux qui entraîne une forte

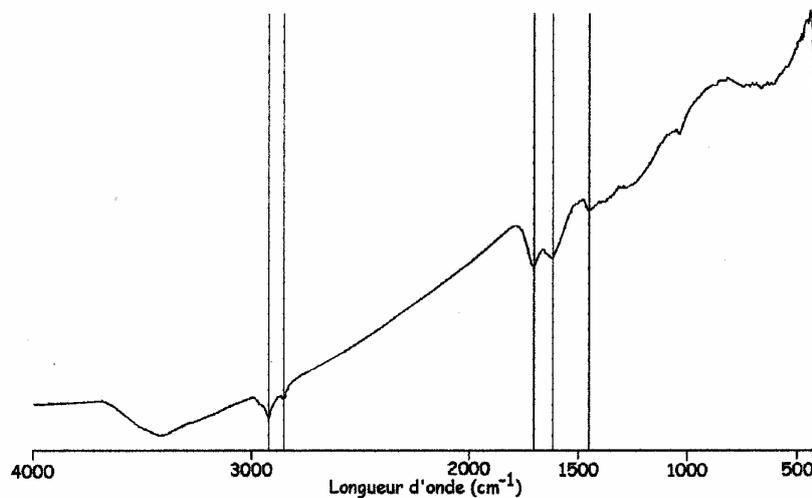


Figure 4.2. : Spectre IRTF du concentrat de kérogène de l'échantillon AB5.

dérive de la ligne de base. Ce spectre montre d'ailleurs une absorption intense à 425 cm^{-1} correspondant à la pyrite. Les bandes correspondant aux groupements aliphatiques sont visibles à 2925 , 2850 et 1455 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas très intenses en accord avec le rapport H/C relativement faible obtenu par analyse élémentaire. En revanche la bande située à 1624 cm^{-1} , qui correspond à des carbones oléfiniques et aromatiques, est relativement large et intense. La présence de fonctions oxygénées est indiquée par une large bande centrée à 3420 cm^{-1} correspondant aux liaisons O-H et une bande à 1705 cm^{-1} correspondant aux groupements C=O.

4.3. PYROLYSES EN MILIEU FERME

Le concentrat de kérogène de l'échantillon AB5 a subi cinq pyrolyses isothermes dans des tubes en acier fermés aux deux extrémités : 190/1j, 310/1h, 310/2j, 310/6j et 350/5j. Pour chaque chauffage 500 mg de concentrat de kérogène (correspondant à 201,5 mg de MO) ont été utilisés. Les gaz produits au cours des différents chauffages ont été estimés par pesée avant et après ouverture (celle-ci étant effectuée après retour à température ambiante). Les produits solubles ont été récupérés par extraction dans un mélange de DCM/MeOH et quantifiés après évaporation des solvants. Cette évaporation conduit à la perte des produits solubles les plus volatils. Ainsi, en ce qui concerne les *n*-alcane, les produits jusqu'à C_{12} sont perdus. Les extraits analysés seront donc considérés, pour suivre la terminologie classique, comme les composés C_{12+} . Ces composés solubles ont été analysés par CG/SM. Enfin, le résidu solide restant a été récupéré, séché et pesé. Une analyse élémentaire a été effectuée sur ce résidu, ainsi qu'une analyse spectroscopique (IRTF).

4.3.1. Données globales

4.3.1.1. Bilan quantitatif

Le bilan massique des cinq pyrolyses est donné dans le tableau 4.4. et représenté sur la figure 4.3. Afin de pouvoir faire une comparaison directe entre les différentes pyrolyses, les

valeurs du tableau 4.4. et de la figure 4.3. sont exprimées en % de la masse initiale de MO de chaque échantillon.

T (°C)	t	gaz	soluble (C ₁₂₊)	solide*	bilan
190	1 jour	1,5	3	87,9	92,4
310	1 heure	12,5	4,5	70,4	87,3
310	2 jours	14	4,8	66,6	85,3
310	6 jours	16	5,8	62	83,6
350	5 jours	31	6,6	46,4	84,2

Tableau 4.4. : Bilan massique (en % de la MO initiale) des différentes pyrolyses en milieu fermé effectuées sur l'échantillon AB5. * : Résidu organique insoluble total calculé par différence entre la pesée du résidu insoluble total et la masse des minéraux (298,5 mg pour chaque échantillon de concentrat de 500 mg).

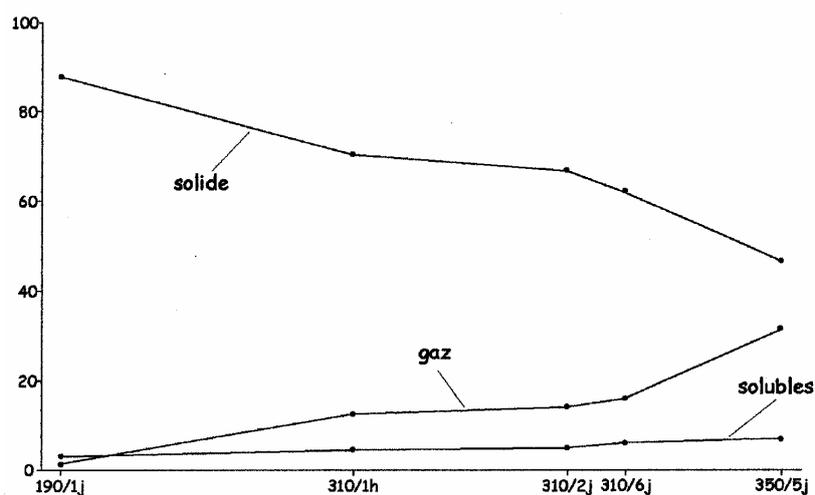


Figure 4.3. : Diagramme représentant le pourcentage de MO de chaque fraction en fonction de la sévérité du stress thermique appliqué.

De nombreuses études sur l'évolution thermique de kérogènes, et en particulier de kérogènes de type II, ont été effectuées (voir, par exemple, Behar et al., 1992, 1997 et 2000 ; Krugé et al., 1997). Ces études ont permis la quantification précise et l'étude détaillée des effluents de pyrolyse. Toutefois la comparaison des résultats ainsi obtenus avec notre échantillon est difficile car les caractéristiques globales de AB5 sont différentes (en particulier l'IH). En fait, le but de la plupart de ces travaux antérieurs était d'examiner, en détail, la phase de production du pétrole. Les kérogènes ainsi examinés, contrairement à AB5, étaient donc caractérisés par des valeurs élevées d'IH (dans la gamme 400-600 mg d'HC/g TOC) et leur

degré de maturité se situait au début de la "fenêtre à huile". Par conséquent, la plus grande partie de leurs hétéro-éléments avait déjà été éliminée ce qui se traduisait par des rapports O/C relativement faibles (dans la gamme 0,10-0,15). De plus, les techniques utilisées n'étaient pas les mêmes (dans notre cas, quantification "grossière" des gaz et perte de la fraction C₆-C₁₂).

La quantité de gaz produits augmente avec la sévérité pour atteindre une valeur représentant environ 30% de la masse de la MO initiale, à 350°C/5j. Cette forte valeur peut s'expliquer par le fait que les gaz produits à cette sévérité proviennent à la fois du cracking du kérogène et du cracking secondaire de molécules C₆₊ (Behar et Hatcher, 1995). Par ailleurs, l'immaturité du kérogène AB5 et sa forte teneur en oxygène devraient entraîner une très forte production de CO₂ sous un stress modéré d'où, probablement, la forte production de gaz observée dès 310°C/1h. Les gaz produits lors de pyrolyses de kérogènes sont généralement constitués d'hydrocarbures C₁-C₄ (dominés par le méthane), de CO, de CO₂, d'H₂O, et d'H₂S (Behar et al., 1992 ; Kruge et al., 1997). La composition des gaz produits par AB5 n'a pas été déterminée au cours de cette étude. La relativement forte production de gaz, ajouté à la non prise en compte des composés C₆-C₁₂, se traduit en contrepartie par des valeurs relativement faibles pour les effluents solubles.

La production d'effluents solubles augmente assez lentement et régulièrement au cours des pyrolyses effectuées sur l'échantillon AB5. Le pourcentage de MO insoluble diminue régulièrement et de façon importante en relation avec l'augmentation des gaz et solubles. Il est classiquement observé, lors de pyrolyses isothermes en milieu fermé de kérogène de type II, un maximum de production d'effluents solubles pour des couples température/temps compris entre 325°C/1j et 375°C/2j correspondant à la phase principale de cracking primaire du kérogène (Behar et al., 1992 ; Kruge et al., 1997, Gillaizeau et al., 1997). Pour des sévérités plus grandes, on note une inversion dans l'évolution de la production de composés solubles et de résidu insoluble solide : la première commence alors à diminuer substantiellement, alors que la seconde amorçe une nette remontée. Les gaz eux continuent à augmenter. Ces évolutions reflètent l'intervention croissante des réactions de cracking secondaire des composés solubles qui conduisent, à la fois, à la production de composés gazeux et de résidu insoluble par des processus d'aromatisation/condensation. Une telle évolution n'est pas observée dans nos expériences sur AB5. Ceci peut être dû aux caractéristiques différentes (TOC, IH, teneur en oxygène) du kérogène AB5 par rapport aux kérogènes "classiques" du type II examinés dans les travaux antérieurs. Des études supplémentaires (incluant des données quantitatives et des bilans précis, ainsi que l'analyse

moléculaire des gaz) seront nécessaires pour mieux comprendre les données globales des pyrolyses de AB5 et leur évolution avec la sévérité du stress thermique.

4.3.1.2. Analyse des résidus insolubles

Analyse élémentaire

Des analyses élémentaires ont été effectuées, sur les résidus insolubles récupérés après chaque pyrolyse, afin de déterminer le pourcentage massique de carbone et d'hydrogène ainsi que le taux de cendres. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.5.

T (°C)	t	C	H	cendres	H/C
190	1 jour	24,95	1,9	44,23	0,91
310	1 heure	25,37	1,83	47,24	0,95
310	2 jours	25,63	1,94	48,5	0,91
310	6 jours	25,07	1,7	49,98	0,81
350	5 jours	25,43	1,44	50,76	0,68

Tableau 4.5. : Composition élémentaire, en % massique, et rapport atomique H/C des résidus de pyrolyses en milieu fermé de l'échantillon AB5.

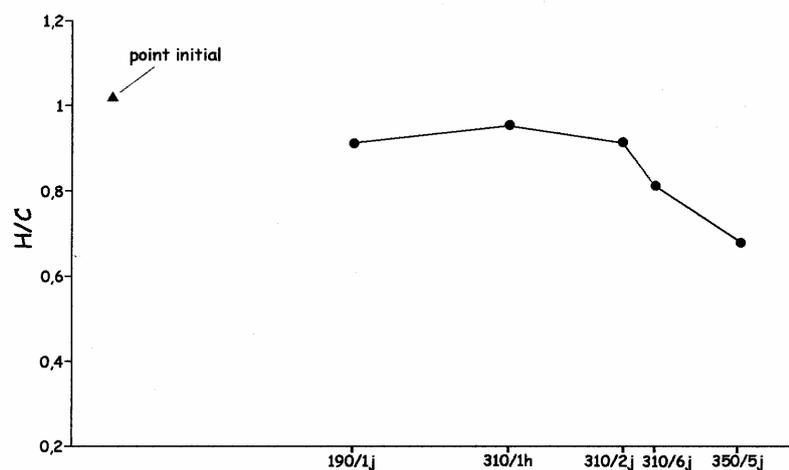


Figure 4.4. : Évolution du rapport H/C en fonction de la sévérité.

Il est connu que le craquage thermique des kérogènes est associé à des réactions de polycondensation et d'aromatisation. La diminution du rapport atomique H/C avec l'augmentation de la sévérité (Figure 4.4) est en accord avec un enrichissement du résidu solide en structures aromatiques.

Analyse IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier apporte des informations complémentaires à l'analyse élémentaire puisqu'elle permet une caractérisation des principales fonctions chimiques présentes dans les kérogènes. Les spectres ont été enregistrés sur les cinq résidus de pyrolyse. La présence de nombreux minéraux rend toutefois difficile l'acquisition de ces spectres. Cependant, on note des variations significatives, avec l'augmentation du stress thermique, dans la zone 1800-1500 cm^{-1} . Deux bandes relativement intenses sont observées dans cette zone (Figure 4.5.). La première bande, à 1705 cm^{-1} , correspond aux groupements C=O, la seconde correspondant aux groupements C=C est située à 1625 cm^{-1} . Après la pyrolyse à 190°C/1j aucune différence n'est notée par rapport au concentrat de kérogène de départ aussi bien dans la position des deux bandes que dans leur intensité relative (voir Figure 4.2.). Il est connu que les fonctions oxygénées sont des groupes fonctionnels sensibles à l'augmentation du stress thermique. Effectivement, une diminution de la bande vers 1700 cm^{-1} est observée dès la pyrolyse à 310°C/1h jusqu'à sa disparition quasi totale à partir de 310°C/6j. L'enrichissement en structures aromatiques discuté plus haut (paragraphe 4.3.1.2.) n'est pas mis en évidence par l'analyse des spectres IRTF. En effet, l'aromatisation des résidus de pyrolyse devrait se traduire par un déplacement de la bande à 1625 cm^{-1} vers des longueurs d'ondes plus faibles, or ceci n'est pas observé sur les spectres (Figure 4.5.). Cela peut-être dû à la largeur de la bande relativement importante et surtout à la forte dérive de la ligne de base liée à la présence de minéraux, qui rendent difficile la mise en évidence de changements dans le maximum de cette bande.

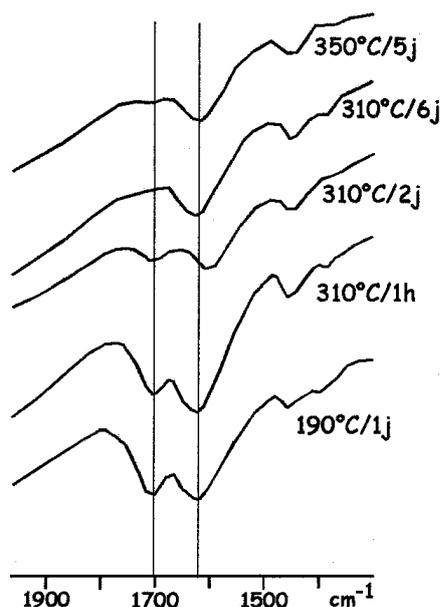


Figure 4.5. : Spectres IRTF des résidus de pyrolyse.

4.3.2. Identification par CG/SM des produits solubles de pyrolyse

Les produits solubles récupérés lors des différentes pyrolyses ont été analysés en détail par CG/SM, en mettant l'accent sur les composés polaires. Dans ce but, les fractions solubles ont été silylées pour détecter éventuellement des composés oxygénés supplémentaires. Les produits solubles récupérés dans le mélange DCM/MeOH, au cours de ces expériences, sont de deux types. Les produits primaires correspondent soit à des produits de cracking direct de la structure macromoléculaire du kérogène, soit à des produits initialement piégés dans cette structure et qui, suite au stress thermique, sont devenus accessibles aux solvants et donc rendus solubles. Les produits secondaires, par contre, proviennent des processus de cracking secondaires ayant affecté les produits primaires ci-dessus au cours des chauffages prolongés en milieu fermé.

Les comparaisons détaillées entre les fractions solubles obtenues à partir des pyrolyses en tubes scellés et celles obtenues lors des pyrolyses précédentes en milieu ouvert (chapitres 2 et 3) sont difficiles. Ceci est dû à plusieurs différences majeures qui résultent en fait des différences de finalité entre les deux types d'expériences. En effet, en milieu fermé les réactions secondaires sont extensives tandis qu'elles sont limitées en milieu ouvert. De plus, les conditions de chauffage appliquées ne sont pas les mêmes entre les deux types de

pyrolyses. Enfin, la nature des produits analysés est différente, puisque tous les composés solubles sont récupérés en milieu fermé alors qu'ils se trouvaient dans deux fractions en pyrolyse "off-line" (une partie était récupérée dans les pièges de DCM tandis qu'une autre n'était pas entraînée par le flux d'hélium et restait associée avec le résidu solide, voir paragraphe 2.5.1.1.). Seule la première fraction, dominante et correspondant aux produits relativement volatils, avait été analysée par CG/SM dans les pyrolyses précédentes en milieu ouvert.

La pyrolyse à 190°C/1j

Ce couple température/temps a été choisi pour simuler approximativement l'expérience CERBERUS. La fraction soluble obtenue correspond à 3% de la masse de MO initiale (Tableau 4.4.). Son chromatogramme est présenté sur la figure 4.6. et les principaux produits identifiés sont répertoriés dans le tableau 4.6.

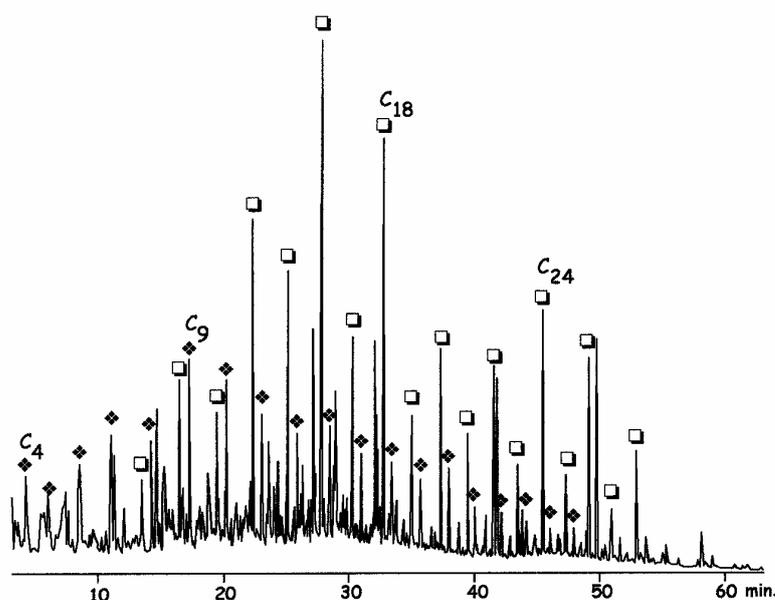


Figure 4.6. : Courant ionique total du pyrolysat total de AB5 obtenu par pyrolyse à 190°C/1j.
 (o) : esters méthyliques d'acides carboxyliques, (Φ) : diesters méthyliques de diacides carboxyliques. Le nombre de carbone est celui de l'acide correspondant.

Le chromatogramme est nettement dominé par une série d'esters méthyliques d'acides carboxyliques linéaires saturés de C₉ à C₃₂ (d'après la détection sélective de l'ion à $m/z = 74$), dont le maximum est en C₁₆, avec une forte prédominance des acides à nombre de carbone pair ($CPI_{10-32} = 0,34$). Deux acides insaturés en C₁₆ et C₁₈ sont également détectés. Ces acides

présentent donc une distribution "biologique" peu altérée. La distribution ci-dessus est similaire à celles observées pour les acides gras piégés libérés au cours des pyrolyses en milieu ouvert (voir paragraphe 2.5.3.1.). Par contre elle se différencie nettement, comme ces dernières d'ailleurs, des distributions des acides gras générés par cracking du kérogène au cours des pyrolyses en milieu ouvert à 400°C (voir paragraphe 2.5.2.) Ces acides gras correspondent donc probablement à des acides piégés qui ont été libérés et sont ainsi devenus solubles au cours du traitement 190°C/1jour. En plus de ces acides linéaires, des acides ramifiés ainsi que des acides isopréniques et benzoïques (Tableau 4.6.) sont présents mais en faible proportion. Tous les acides détectés dans la fraction soluble de 190°C/1j se trouvent sous forme d'esters méthyliques. Cette méthylation s'est effectuée au cours de l'extraction par le mélange DCM/MeOH. En effet, il est connu qu'en présence de minéraux et de méthanol les acides se méthylent spontanément (Arpino et Ourison, 1971 ; Nguyen Tu et al., 2000). Or le concentrat de kérogène contient encore 44,3% de minéraux. En plus de ces séries d'acides de nombreux composés oxygénés et/ou azotés sont détectés ainsi que deux séries d'hydrocarbures (Tableau 4.6.).

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
acides carboxyliques linéaires	74, 87	C ₉ -C ₃₂	C ₁₆
acides carboxyliques isopréniques	74, 87	C ₁₅ et C ₁₆	C ₁₆
acides carboxyliques ramifiés*	74, 87	C ₁₄ -C ₁₇	C ₁₆
acides carboxyliques insaturés	74, 87	C ₁₆ et C ₁₈	C ₁₆
diacides carboxyliques	55, 59, M ⁺ -31	C ₄ -C ₂₅	C ₄ et C ₉
acides alkylbenzoïques	77, 105, 91, 122 + 14n	C ₇ -C ₁₀	C ₇
6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one	58	-	-
benzophenone	77, 105, 182	-	-
pyrrolidinedione	99, 56	-	-
éthylméthylpyrroledione	139, 67, 124	-	-
alkylpyridines	79, 93, 107	C ₅ -C ₇	C ₅
alkylquinolines	129, 146	C ₉ -C ₁₀	C ₉
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₇ -C ₂₂	nd
hopanes	191	C ₂₅ , C ₂₇ -C ₃₁	C ₂₉
<i>n</i> -alcan-1-ols	75, M ⁺ - 15	C ₁₂ -C ₂₄	C ₁₈

Tableau 4.6. : Composés identifiés dans la fraction soluble récupérée après la pyrolyse à 190°C/1j de AB5. * : acides ramifiés en position iso- et/ou antéiso-, nd : non déterminé.

Deux cétones ont été identifiées : la 6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one en quantité relativement importante ainsi que la benzophénone mais en abondance moindre.

Deux molécules à la fois oxygénées et azotées sont identifiées, la pyrrolidinedione et l'éthylméthylpyrroledione (voir structures en annexe 2). La pyrrolidinedione n'a été observée dans aucun des pyrolysats étudiés jusqu'ici provenant de la MO de l'argile de Boom. Il s'agit probablement d'un composé secondaire provenant de la déalkylation et de la réduction de l'éthylméthylpyrroledione qui avait déjà été observée dans les pyrolysats à 300°C et 358°C de RNC et RC.

Des molécules aromatiques possédant une fonction azotée (alkylpyridines et alkylquinolines) sont également présentes.

Deux séries d'hydrocarbures sont présentes dans la fraction soluble : les *n*-alcane et les composés hopaniques. Toutefois ces composés sont présents en quantité mineure, il est d'ailleurs impossible de déterminer le maximum de distribution des *n*-alcane en raison des nombreuses coélutions et de leur faible quantité. Il est bien connu que les produits formés par cracking de chaînes hydrocarbonées, au cours de pyrolyses en milieu fermé, correspondent essentiellement à des *n*-alcane et non pas à des doublets *n*-alcane/*n*-alcène, contrairement au cas des pyrolyses en milieu ouvert. Ceci est dû aux réactions secondaires intenses intervenant dans les pyrolyses fermées et qui se traduisent, entre autres, par la réduction des *n*-alcène en *n*-alcane. L'absence d'alcène dans les produits solubles de la pyrolyse 190°C/1j n'apporte donc pas, dans ce cas, une preuve définitive d'une absence de cracking et d'une origine à partir de la libération d'alcane piégés. Cependant, compte tenu des observations sur les acides gras et du caractère modéré du stress thermique appliqué, il est très probable qu'il s'agit également de produits piégés rendus solubles par le traitement thermique.

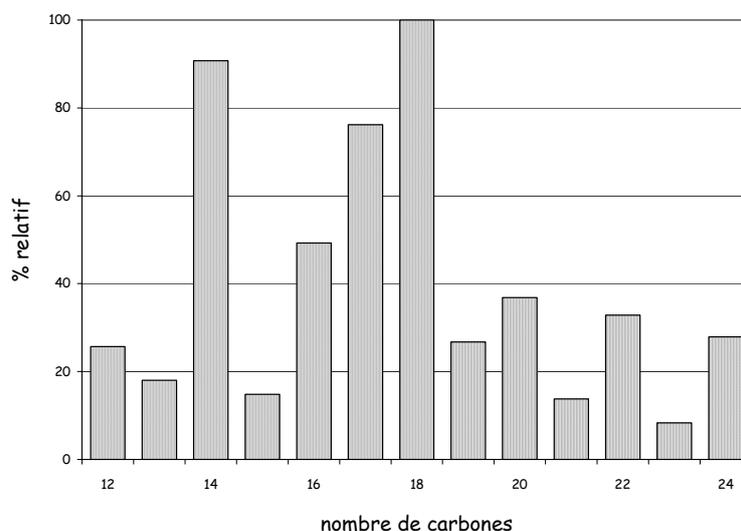


Figure 4.7. : Distribution des *n*-alcan-1-ols dans le pyrolysate à 190°C/1j de AB5.

Les *n*-alcan-1-ols ont été identifiés après silylation du pyrolysât. Leur distribution, montrée sur la figure 4.7., va de 12 à 24 carbones avec un maximum en C₁₈ et une forte prédominance des composés pairs (CPI₁₂₋₂₄ = 0,47)

Les produits solubles obtenus après traitement à 190°C/1j sont majoritairement des composés oxygénés qui présentent une grande diversité. Ces composés doivent essentiellement correspondre à des produits qui étaient piégés dans la matrice macromoléculaire du kérogène et qui ont été libérés et sont ainsi devenus solubles suite à ce stress thermique modéré. Les réactions de cracking ont dû rester mineures voire négligeables.

L'étude du kérogène isolé d'un échantillon provenant de l'expérience CERBERUS, voir chapitre 2, a montré que le stress thermique appliqué au cours de cette expérience n'avait pas entraîné de cracking significatif du kérogène. De plus, les produits piégés n'avaient pas été libérés et restaient non extractibles. Cette dernière caractéristique n'est pas retrouvée dans l'expérience à 190°C/1j où une partie au moins des produits piégés est devenue soluble. Ce stress thermique semble donc un peu plus marqué que celui appliqué au cours de CERBERUS. Une telle différence pourrait provenir du fait que, comme déjà souligné, le couple à 190°C/1j a été déterminé par approximation et ne simule pas forcément de façon très précise le stress CERBERUS.

La pyrolyse à 310°C/1h

Le courant ionique total du pyrolysât est présenté sur la figure 4.8. De nombreux composés ont été identifiés, dans ce pyrolysât, ils sont répertoriés dans le tableau 4.7. Ils se répartissent en quatre groupes : les hydrocarbures, les composés oxygénés, les composés azotés et les composés à la fois oxygénés et azotés.

Les hydrocarbures sont dominés par une série de *n*-alcanes allant de C₁₇ à C₃₂ avec une prédominance relativement marquée des carbones pairs (CPI₁₈₋₃₂ = 0,71), leur distribution est donnée par la détection sélective de l'ion à $m/z = 57$ sur la figure 4.9. L'allure générale de la distribution des *n*-alcanes est en accord avec une contribution importante de produits de cracking de chaînes alkyles. Cependant, la présence d'une prédominance significative des composés pairs montre que d'autres sources sont impliquées. La comparaison avec la distribution des alcanes piégés libérés au cours des pyrolyses en milieu ouvert, qui présentent

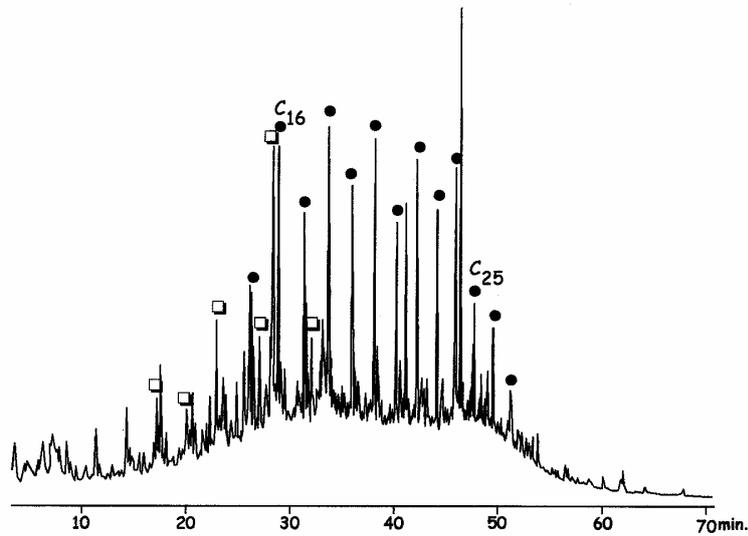


Figure 4.8. : Courant ionique total du pyrolysats total de AB5 obtenu par pyrolyse à 310°C/1h.
(o) : acides carboxyliques méthylés, (λ) : *n*-alcane.

une dominance impaire pour les chaînes longues, voir paragraphe 2.5.3.1., montre que la libération d'alcane piégés n'est pas ici une source majeure. La prédominance paire doit donc refléter la contribution de réactions de cracking secondaire dont on sait que l'importance augmente avec la sévérité du stress thermique. Ces réactions secondaires ont vraisemblablement affecté des composés fonctionnalisés qui ont été ainsi transformés en

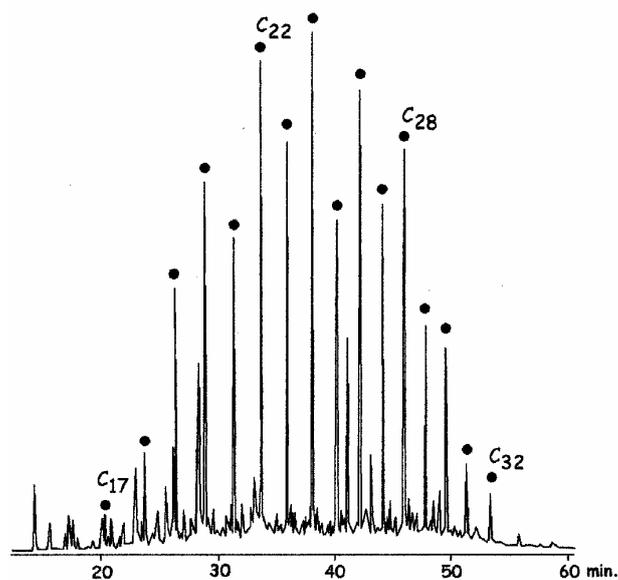


Figure 4.9. : Fragmentogramme de l'ion $m/z = 57$ montrant la distribution des *n*-alcane dans le pyrolysats à 310°C/1h de AB5.

n-alkanes. Quatre séries de composés hydrocarbonés aromatiques sont présents. Les plus abondants sont les *n*-alkylbenzènes et les *n*-alkylméthylbenzènes. Ces composés, absents pour le stress à 190°C/1j, doivent également refléter l'intervention de réactions secondaires et ils proviennent probablement de processus de cyclisation/aromatization. Enfin, on note parmi les hydrocarbures, la présence en faible quantité, de pristènes et de composés de types hopaniques.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₇ -C ₃₂	C ₂₄
pristènes	69	-	-
<i>n</i> -alkylbenzènes	91, 92	C ₁₇ -C ₂₉	C ₁₉
<i>n</i> -alkylméthylbenzènes	105, 106	C ₁₇ -C ₂₈	C ₁₉
alkylnaphthalènes	156 + 14n	C ₁₂ -C ₁₅	C ₁₄
alkylphénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₈	C ₁₄
hopanes	191	C ₂₅ , C ₂₇ -C ₃₁	C ₂₉
acides carboxyliques	74, 87	C ₁₀ -C ₂₈	C ₁₆
<i>n</i> -alcan-2-ones	58	C ₁₃ -C ₂₉	C ₁₇
6, 10, 14 triméthylpentadécan-2-one	58	-	-
benzophénone	105, 77, 182	-	-
phénol	94, 66	-	-
<i>n</i> -alcan-1-ols	75, M ⁺ - 15	C ₁₂ -C ₂₄	C ₁₈
alkylpyridines	93, 106	C ₈ -C ₁₅	C ₁₃
alkylquinolines	129, 146	C ₉ -C ₁₀	C ₉
pyrrolidinone	85, 42, 113	-	-
alkylpyrrolidinediones	99, 56	C ₄ -C ₅	C ₄
éthylméthylpyrrolidone	139, 67, 124	-	-

Tableau 4.7. : Composés identifiés dans la fraction soluble récupérée après la pyrolyse à 310°C/1h de AB5.

Les composés oxygénés sont dominés par une série d'acides gras sous forme d'esters méthyliques. Leur distribution va de 10 à 28 carbones avec une forte prédominance des carbones pairs (CPI₁₀₋₂₈ = 0,36). Leur distribution peu altérée traduit l'origine biologique de ces acides. Toutefois l'abondance relative de ces acides diminue ce qui peut refléter, à la fois, une dilution des acides par les produits de cracking et l'existence de réactions secondaires de dégradation des acides. L'existence de telles réactions a été vérifiée en chauffant un composé modèle, l'acide gras en C₂₄, en tube scellé pour divers couples température/temps. Ces expériences ont été effectuées en présence de concentrat de kérogène afin de tenir compte

d'éventuels effets catalytiques des minéraux résiduels sur les réactions secondaires. En accord avec la forte abondance relative des acides gras dans les produits solubles obtenus à 190°C/1j on ne note pas de dégradation de l'acide C₂₄ dans ces conditions, alors qu'environ 50% ont été dégradés à 310°C/1h.

Une série de cétones linéaires est également détectée, ces composés ont des longueurs de chaînes allant de 13 à 29 carbones, leur distribution est dominée par des composés impairs (CPI₁₄₋₂₈ = 1,28). La cétone isoprénique en C₁₈ détectée dans le pyrolysats précédent est de nouveau identifiée mais en quantité beaucoup plus faible. Une cétone aromatique, la benzophénone, est également identifiée.

Les alcools linéaires ont été identifiés après silylation du pyrolysats, leur distribution est la même que précédemment, toutefois le CPI₁₂₋₂₄ a fortement augmenté ce qui traduit une altération de la distribution, probablement liée à des réactions secondaires, il est passé de 0,47 pour les alcools de 190°C/1j à 0,69 pour 310°C/1h.

Quant au phénol, absent pour le stress à 190°C/1j, il est présent en très faible quantité et aucun autre composé phénolique n'est détecté. Comme montré précédemment (voir paragraphe 2.5.3.1.), le kérogène de l'argile de Boom contient une fraction lignine peu altérée et relativement thermolabile qui génère, par pyrolyse en milieu ouvert, une grande variété de composés phénoliques. Compte tenu de la stabilité thermique assez faible de cette fraction, elle devrait largement se craquer sous le stress 310°C/1h. La présence du seul phénol dans les produits solubles formés dans ces conditions doit refléter l'intervention de dégradations secondaires intensives pour les produits phénoliques provenant du cracking primaire de la lignine.

Les composés azotés sont les mêmes que ceux trouvés dans le pyrolysats précédent. Toutefois, la distribution des *n*-alkylpyridines est totalement différente car à 190°C/1j elles étaient détectées jusqu'à un nombre de carbone de 7, or dans le pyrolysats de 310°C/1h leur distribution commence pour un nombre de carbone de 8.

Quatre composés à la fois oxygénés et azotés sont identifiés il s'agit de la pyrrolidinone, de la pyrrolidinedione, de la méthylpyrrolidinedione et de l'éthylméthylpyrrolidinedione.

Tout comme pour la pyrolyse à 190°C/1j on détecte de nombreux composés ayant des propriétés complexantes (composés oxygénés et/ou azotés) dans les produits solubles formés

à 310°C/1h. Une partie de ces composés hétéroatomiques doit correspondre à des produits piégés rendus solubles suite au stress thermique. Toutefois, la structure macromoléculaire commence à se craquer. Ceci est révélé, en particulier, par la plus grande proportion relative des *n*-alcanes. Par ailleurs, les réactions de cracking secondaire commencent à être importantes dans ces conditions de stress, comme nous l'avons vérifié dans le cas de l'acide standard.

La pyrolyse à 310°C/2j

Les produits identifiés dans la fraction soluble sont très différents de ceux identifiés précédemment. Comme le montre la figure 4.10., la série la plus abondante est composée de *n*-alcanes et, en début de chromatogramme, des phénols sont identifiés en quantité assez importante.

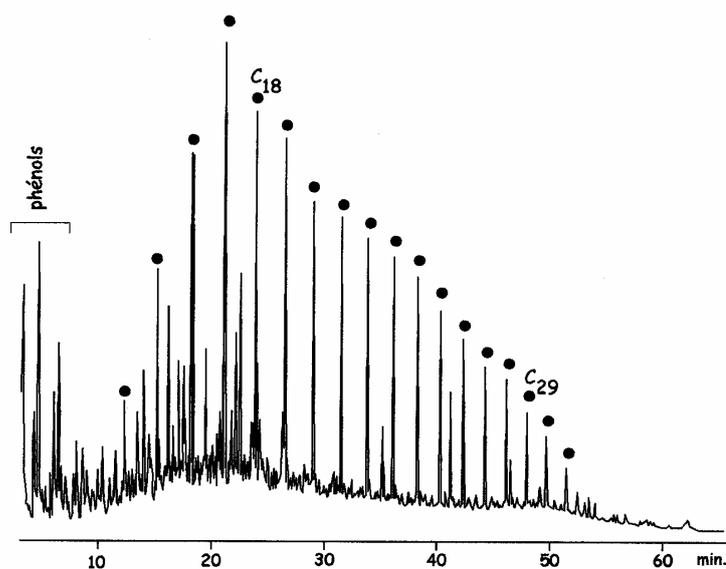


Figure 4.10. : Courant ionique total du pyrolysats total de AB5 obtenu par pyrolyse à 310°C/2j. (λ) : *n*-alcanes.

La série de *n*-alcanes s'étend de C₁₃ à C₃₂ avec un maximum en C₁₆, aucune prédominance n'est observée (CPI₁₂₋₃₂ = 1). Cette distribution reflète un apport majeur de *n*-alcanes provenant du cracking de chaînes hydrocarbonées. En plus de ces composés linéaires de nombreux alcanes isopréniques sont détectés (leur distribution est donnée dans le tableau 4.8.), ainsi que les pristènes. Des hydrocarbures aromatiques sont également présents, possédant de 1 à 3 cycles : des *n*-alkylbenzènes, des *n*-alkylméthylbenzènes, des

alkylnaphthalènes et des alkylphénanthrènes. La proportion relative de ces polycycles tend à augmenter. Des composés de types hopaniques sont détectés.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₃ -C ₃₂	C ₁₆
alcanes isopréniques	57	C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₉
pristènes	69	-	-
<i>n</i> -alkylbenzènes	91, 92	C ₁₃ -C ₃₃	C ₁₆
<i>n</i> -alkylméthylbenzènes	105, 106	C ₁₃ -C ₃₀	C ₁₇
alkylnaphthalènes	128 + 14n	C ₁₀ -C ₁₅	C ₁₃
alkylphénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₈	C ₁₄
hopanes	191	C ₂₇ -C ₃₂	C ₂₉
<i>n</i> -alkylphénols	94 + 14n	C ₆ -C ₁₁	C ₆
<i>n</i> -alkylthiophènes	97	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₅
<i>n</i> -alkylméthylthiophènes	111	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₄
alkylquinolines	129, 143, 157	C ₉ -C ₁₁	C ₉

Tableau 4.8. : Composés identifiés dans la fraction soluble récupérée après la pyrolyse à 310°C/2j de AB5.

En plus de ces hydrocarbures, le phénol et les *n*-alkylphénols sont des composés relativement abondants. Comme déjà souligné, les composés phénoliques formés par stress thermique peuvent avoir plusieurs origines. Ils peuvent provenir, en particulier, de lignines et de protéines ou d'unités dérivées de telles biomacromolécules. La présence de lignine peu dégradée a été mise en évidence dans le kérogène de l'argile de Boom (voir paragraphe 2.5.3.1.). Cependant, (i) pour les alkylphénols les plus longs (> C₉) une telle origine ne peut pas être considérée et (ii) comme déjà discuté à propos du stress 310°C/1h, les produits phénoliques de cracking primaires de la lignine subissent des réactions secondaires intenses dans ces dernières conditions si bien qu'aucun produit caractéristique de ce type n'était observé. Ces réactions secondaires doivent être encore plus marquées sous le présent stress thermique. Par suite, aucun des alkylphénols identifiés dans les produits solubles formés à 310°C/2j ne doit dériver d'unités lignines.

Il est à noter que les divers composés oxygénés (acides, cétones, alcools) ainsi que les produits oxygénés/azotés, présents dans les produits solubles générés sous les stress thermiques plus faibles, sont maintenant absents. Ceci reflète l'influence croissante des réactions de cracking secondaires et la dégradation intensive de tels composés dans les

conditions 310°C/2j. Ceci a été démontré dans le cas des acides. Le composé modèle (acide en C₂₄) est entièrement dégradé lorsqu'il subit un chauffage à 310°C/2j.

Quelques composés azotés et soufrés sont identifiés mais en quantité relativement faible. Il s'agit d'alkylquinolines, des *n*-alkylthiophènes et de *n*-alkylméthylthiophènes.

Un cracking important de la structure macromoléculaire du kérogène intervient donc à 310°C/2j, comme illustré par la distribution et l'abondance relative croissante des *n*-alcanes. Parallèlement, l'importance des réactions secondaires s'accroît ce qui se traduit par une augmentation de la proportion relative de composés polycycliques aromatiques et par la disparition de divers composés oxygénés et oxygénés/azotés observés sous les stress thermiques plus faibles. Par contre des composés phénoliques, non formés sous ces dernières conditions, sont maintenant observés en quantités substantielles. Ces produits phénoliques ont une source autre que la composante lignine du kérogène.

La pyrolyse à 310°C/6j

Le chromatogramme, obtenu par analyse CG/SM de la fraction soluble formée à 310°C/6j, est dominé par une série de *n*-alcanes et par des composés phénoliques (Figure 4.11.).

Les composés identifiés dans cette fraction avaient précédemment été observés dans le cas du stress à 310°C/2j (Tableau 4.9.). Leurs distributions sont relativement semblables dans les deux cas. Seul les pristènes ne sont pas détectés ici ; de plus, les composés azotés sont présents en quantité relativement plus faible.

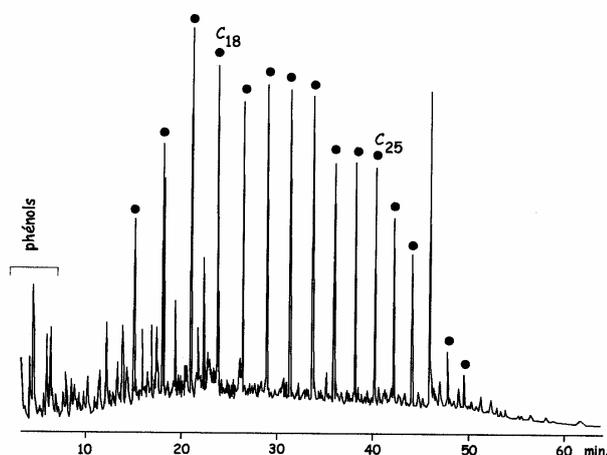


Figure 4.11. : Courant ionique total du pyrolysat total de AB5 obtenu par pyrolyse à 310°C/6j. (λ) : *n*-alcanes.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₃ -C ₃₂	C ₁₈
alcanes isopréniques	57	C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₉
<i>n</i> -alkylbenzènes	91, 92	C ₁₃ -C ₃₂	C ₁₆
<i>n</i> -alkylméthylbenzènes	105, 106	C ₁₃ -C ₃₁	C ₁₆
alkylnaphtalènes	128 + 14n	C ₁₀ -C ₁₅	C ₁₃
alkylphénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₉	C ₁₄
hopanes	191	C ₂₇ -C ₃₁	C ₂₉
<i>n</i> -alkylphénols	94 + 14n	C ₆ -C ₁₁	C ₆
<i>n</i> -alkylthiophènes	97	C ₁₁ -C ₂₀	C ₁₅
<i>n</i> -alkylméthylthiophènes	111	C ₁₁ -C ₂₀	C ₁₅
alkylquinolines	129, 143, 157	C ₉ -C ₁₁	C ₉

Tableau 4.9. : Composés identifiés dans la fraction soluble récupérée après la pyrolyse à 310°C/6j de AB5.

Les grandes caractéristiques discutées ci-dessus pour le stress 310°C/2j s'appliquent donc aussi pour 310°C/6j. Ces traitements thermiques, qui simulent approximativement deux des conditions envisagées pour le stockage, conduisent donc à des fractions solubles C₁₂₊ de compositions semblables.

La pyrolyse à 350°C/5j

Le chromatogramme obtenu lors de l'analyse par CG/SM de la fraction soluble est montré sur la figure 4.12. Il est dominé par des composés phénoliques et par une série de *n*-alcanes. Ces *n*-alcanes vont de 13 à 30 carbones sans prédominance paire ou impaire (CPI₁₄₋₃₀ = 1,07). La comparaison de ces *n*-alcanes avec ceux formés dans les deux stress thermiques précédents montre un abondance relative beaucoup plus faible des produits ayant plus de 20 carbones. Ce glissement vers les *n*-alcanes courts reflète l'intensité des réactions de cracking secondaires. Par ailleurs, la présence de nombreux composés polycycliques aromatiques allant jusqu'à 4 cycles traduit l'intensité des processus secondaires de cyclisation/aromatization. La disparition des composés hopaniques est également une conséquence de l'intensification des processus secondaires. Aucun composé hopanique n'est détecté. Deux séries de composés possédant un hétéroatome sont présents, il s'agit des composés phénoliques (relativement abondants) et des alkylquinolines (en quantité faible).

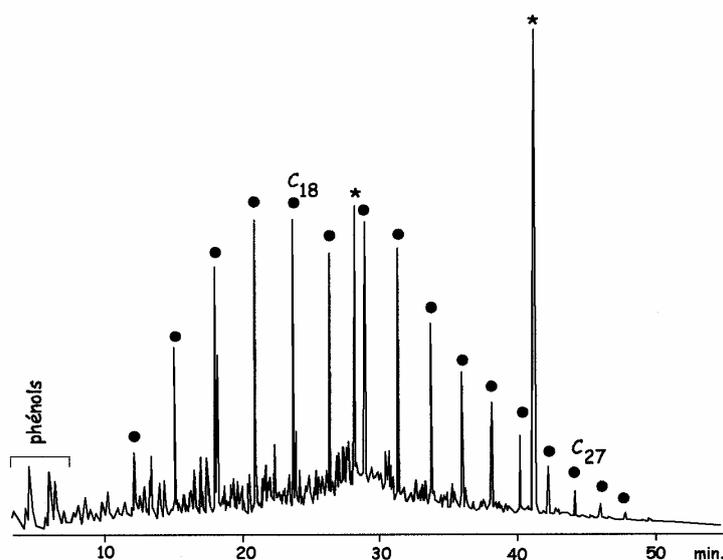


Figure 4.12. : Courant ionique total du pyrolysate total de AB5 obtenu par pyrolyse à 350°C/5j. (λ) : *n*-alcanes, (*) pollution.

Famille	Ions caractéristiques	Distribution	Maximum
<i>n</i> -alcanes	57	C ₁₃ -C ₃₀	C ₁₇
<i>n</i> -alkylbenzènes	91, 92	C ₁₃ -C ₂₆	C ₁₆
<i>n</i> -alkylméthylbenzènes	105, 106	C ₁₃ -C ₂₆	C ₁₇
alkylnaphthalènes	128 + 14n	C ₁₀ -C ₁₅	C ₁₃
alkylphénanthrènes	178 + 14n	C ₁₄ -C ₁₈	C ₁₄
alkylfluorènes	166 + 14n	C ₁₃ -C ₁₅	C ₁₃
alkylpyrènes	202 + 14n	C ₁₆ -C ₂₀	C ₁₆
<i>n</i> -alkylphénols	94 + 14n	C ₆ -C ₁₀	C ₆
alkylquinolines	129, 143, 157	C ₉ -C ₁₁	C ₁₁

Tableau 4.10. : Composés identifiés dans la fraction soluble récupérée après la pyrolyse à 350°C/5j de AB5.

4.4. ESTIMATION DE L'ABONDANCE DES PRINCIPALES MOLECULES OXYGENEES

Les composés oxygénés les plus abondants dans les fractions solubles formées à 190°C/1j et à 310°C/1h sont les acides, les diacides et les alcools, tandis que pour les sévérités plus fortes les seuls composés oxygénés détectés sont le phénol et les alkylphénols. Ces diverses familles ont donc été quantifiées grâce à une référence interne.

L'acide pélargonique, qui correspond à l'acide linéaire en C₉, a été choisi comme référence interne pour estimer la quantité d'acides, de diacides et d'alcools présents dans le cas des traitements à 190°C/1j et à 310°C/1h. Le choix de cet acide s'explique par (i) son temps de rétention qui permet de garder les mêmes conditions d'analyse, (ii) le fait que la quantité d'acide C₉ présent initialement dans les pyrolysats est négligeable par rapport à la quantité totale des autres acides, et (iii) sa solubilité dans le mélange DCM/MeOH est totale pour les concentrations utilisées au cours de ces expériences. Une seconde série de pyrolyses à 190°C/1j et 310°C/1h a été effectuée et, après ouverture du tube scellé, 400 µL d'une solution d'acide C₉ à 0,1 g/L ont été introduits dans le tube, puis la procédure d'extraction utilisée précédemment a été suivie. Avant l'injection en CG et en CG/SM, une méthylation a été effectuée pour convertir tous les acides en esters méthyliques.

Le standard interne utilisé pour estimer la quantité de phénol et d'alkylphénols présents dans les solubles formés à 310°C/2j, 310°C/6j et 350°C/5j est le phénol. Après les pyrolyses, 400 à 500 µL d'une solution de phénol à 0,1 g/L ont été introduits avant l'extraction. La procédure d'extraction est la même que précédemment.

4.4.1. Les composés acides

4.4.1.1. Les acides carboxyliques

Pour estimer la totalité des acides carboxyliques linéaires, l'approximation suivante a été appliquée : le facteur relatif de réponse (FRR) est le même quelle que soit la longueur de chaîne des acides. La solution a été injectée cinq fois dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les analyses des solubles.

La pyrolyse à 190°C/1j

La quantité totale des acides carboxyliques de C₁₂ à C₃₁ est de 0,56 mg ± 0,16 mg. Ceci représente **9,1% ± 2,6%** en poids de la quantité des solubles C₁₂₊ produits, c'est à dire environ 0,3% de la MO initiale totale. Cette valeur peut paraître faible a priori. Cependant il faut souligner (i) qu'elle concerne seulement une série individuelle de composés oxygénés et (ii) que seule une partie des acides est prise en compte, en effet les composés courts ne sont pas comptabilisés puisque les composés solubles analysés correspondent à la fraction C₁₂₊. Ces remarques s'appliquent également aux valeurs ci-dessous.

La pyrolyse à 310°C/1h

La quantité totale des acides carboxyliques de C₁₂ à C₃₁ est de 0,39 mg ± 0,05 mg, ce qui représente **4,3% ± 0,5%** en poids de la quantité de solubles produits soit environ 0,2% de la MO initiale totale. La diminution de ce pourcentage par rapport à celui obtenu à 190°C/1j doit refléter, en partie, l'intervention de la dégradation secondaire des acides, pour le stress à 310°C/1h, mise en évidence dans les expériences tests.

4.4.1.2. Les diacides carboxyliques

Le FRR du diacide en C₈ a été calculé par rapport à l'acide en C₉. La même approximation que celle faite précédemment pour les acides a été appliquée pour les diacides (même FRR pour toute la série des diacides). Pour cela une solution de diacide en C₈ à 0,1 g/L a été mélangée à une solution d'acide en C₉ à 0,1 g/L, puis le mélange a été injecté en CG. Le chromatogramme obtenu est montré sur la figure 4.14., l'injection a été répétée cinq fois. La formule pour le calcul du FRR est la suivante :

$$\text{FRR} = (A_{\text{acide}} \times C_{\text{acide}}) / (A_{\text{diacide}} \times C_{\text{diacide}})$$

ou A représente l'aire du pic considéré et C la concentration du composé.

Les concentrations des deux acides sont identiques, donc le FRR est égal au rapport des aires mesurées sur le chromatogramme de la figure 4.14. Il est donc égal à **2,1 ± 0,06**.

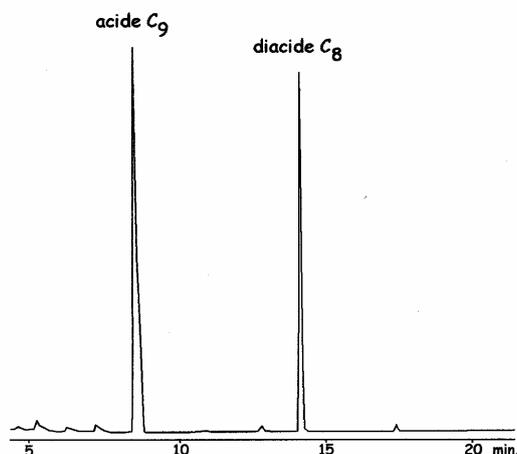


Figure 4.14. : Chromatogramme du mélange de l'acide en C₉ et du diacide en C₈ à une concentration de 0,1 g/L.

La pyrolyse à 190°C/1j

Seul les diacides les plus abondants ont pu être estimés (c'est à dire le C₈, le C₉ et le C₁₀). Les autres diacides coéluent ou ont une intensité trop petite, et dans les deux cas les pics correspondant aux diacides ne peuvent pas être identifiés. En tenant compte du FRR, ces trois diacides représentent $0,60 \text{ mg} \pm 0,16 \text{ mg}$ ce qui équivaut à **9,7% ± 2,6%** de la quantité de soluble formées au cours de la pyrolyse, c'est à dire environ 0,3% de la MO initiale totale.

La pyrolyse à 310°C/1h

Les diacides en C₈, C₉ et C₁₀ représentent $0,24 \text{ mg} \pm 0,07 \text{ mg}$ ce qui équivaut à **2,7% ± 0,8%** de la quantité de soluble formées au cours de la pyrolyse, et donc environ 0,1% de la MO initiale totale. La diminution relative des diacides est plus forte, entre ces deux pyrolyses, que celle des mono-acides car les diacides sont encore plus sensibles aux dégradations secondaires.

4.4.2. Les alcools

Les alcools ont été identifiés dans les fractions solubles des deux premières pyrolyses. Le FRR de l'alcool en C₁₉ par rapport à l'acide en C₉ a été déterminé comme pour celui du diacide en C₈. Le FRR obtenu est de **0,56 ± 0,03**.

La pyrolyse à 190°C/1j

La quantité des alcools les plus abondants (C₁₄, C₁₆ et C₁₈) est de $0,08 \text{ mg} \pm 0,01 \text{ mg}$, ce qui est équivalent à **1,3% ± 0,2%** de la quantité de liquide produit à cette température, soit environ 0,04% de la MO initiale totale.

La pyrolyse à 310°C/1h

La quantité des alcools les plus abondants (C₁₄, C₁₆ et C₁₈) est de $0,05 \text{ mg} \pm 0,003 \text{ mg}$, ce qui est équivalent à **0,6 % ± 0,03%** de la quantité de liquide produit à cette température. Ceci représente environ 0,03% de la MO initiale totale. Une raison possible de cette diminution peut être la déshydratation des alcools.

4.4.3. Les phénols

A 310°C/2j, 310°C/6j et 350°C/5j, la production de composés phénoliques est relativement importante. Pour estimer cette production le phénol a été utilisé comme standard interne. Le phénol, les méthylphénols et les diméthylphénols ont ainsi été estimés, les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.13. Leur quantité augmente sensiblement avec la sévérité pour atteindre 0,7% de la MO initiale.

	Quantité (mg)	% relatif / solubles formés	% relatif / MO initiale
310°C/2j	0,40 ± 0,04	4 ± 0,4	0,2
310°C/6j	0,44 ± 0,06	3,8 ± 0,2	0,2
350°C/5j	1,56 ± 0,18	11,4 ± 1,3	0,7

Tableau 4.13. : Résultats de l'estimation des composés phénoliques dans les pyrolysats de 310°C/2j, 310°C/6j et 350°C/5j en quantité de matière et en pourcentage relatif par rapport à la quantité d'effluent liquide produit.

4.5. ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA FRACTION SOLUBLE C₁₂₊ AVEC LA SEVERITE

Les produits identifiés dans les fractions solubles obtenues après les cinq stress thermiques appliqués varient fortement en fonction de la sévérité du stress : apparition ou disparition de certaines séries et modification de la distribution au sein d'une même série.

Pour les deux premiers couples température/temps, divers produits oxygénés sont détectés (acides, diacides et alcools). Dans les deux cas, ces composés sont dominés par des acides gras ayant à peu près la même distribution. Toutefois, l'abondance relative de ces acides sur le chromatogramme diminue fortement en passant de 190°C/1j à 310°C/1h. Ceci est dû à l'apparition, pour ce second couple température/temps, (i) de processus de cracking qui se traduisent par la production de produits, en particulier des *n*-alkanes, qui vont diluer les acides et (ii) de réactions secondaires de dégradation des acides dont l'intervention a été confirmée par des tests sur un acide modèle. D'ailleurs, l'estimation de l'abondance des principales molécules oxygénées par référence interne (voir paragraphe 4.4.) montre

effectivement une diminution nette, de la quantité absolue d'acides entre ces deux stress thermiques. Les réactions de dégradations secondaires affectent, également, les autres composés oxygénés. Une décroissance est ainsi observée pour les alcools. Comme attendu, l'intensité des dégradations secondaires est encore plus marquée pour les diacides, avec une plus forte diminution de leur abondance relative entre 190°C/1j à 310°C/1h. Les acides ne sont plus observés à partir du stress thermique 310°C/2j ce qui est bien en accord avec les tests sur l'acide modèle qui montrent une dégradation totale dans ces conditions. Les réactions de dégradations secondaires entraînent, de même, l'absence des autres composés oxygénés ci-dessus à partir de 310°C/2j.

Le phénol est identifié à partir de 310°C/1h, mais seulement en quantité très faible. Par contre, des quantités substantielles de phénol accompagné d'alkylphénols sont obtenues à 310°C/2j et 310°C/6j, c'est-à-dire dans les conditions simulant les stress à 100°C/10000 ans et 150°C/1000 ans, et ces composés représentent plus de 10% de la fraction soluble totale pour le stress 350°C/5j. Ces produits phénoliques sont les seuls composés oxygénés détectés dans les pyrolysats obtenus à 310°C/2j, 310°C/6j et 350°C/5j.

Dès 310°C/1h les *n*-alcanes dominent le chromatogramme de la fraction soluble. Toutefois leur distribution évolue de façon très nette avec l'augmentation de la sévérité (Figure 4.13.). Pour le stress ci-dessus, le maximum de distribution se trouve en C₂₄ et une nette prédominance des carbones pairs est observée ($CPI_{18-32} = 0,77$). Comme déjà discuté, cette distribution doit refléter une contribution importante de *n*-alcanes provenant d'un début de cracking des chaînes hydrocarbonées de la structure macromoléculaire du kérogène. Aux *n*-alcanes ci-dessus s'ajoutent des *n*-alcanes provenant de la dégradation secondaire de produits fonctionnalisés, en particulier des produits oxygénés et probablement aussi, mais avec une faible contribution relative, des *n*-alcanes piégés libérés et rendus solubles par le stress thermique. Quand la sévérité augmente la distribution des *n*-alcanes tend à se décaler vers les composés légers (augmentation relative des C₂₀₋ par rapport aux C₂₀₊) et aucune prédominance des carbones n'est observée (Figure 4.13.). Donc, dès 310°C/2j la formation des *n*-alcanes provient essentiellement du craquage des chaînes hydrocarbonées qui constituent la structure du kérogène.

En plus de ces *n*-alcanes de nombreux composés aromatiques apparaissent dès la pyrolyse à 310°C/1h. Ces composés augmentent en abondance relative et en variété (augmentation du nombre de cycles) avec la sévérité. Ils proviennent de la cyclisation et de

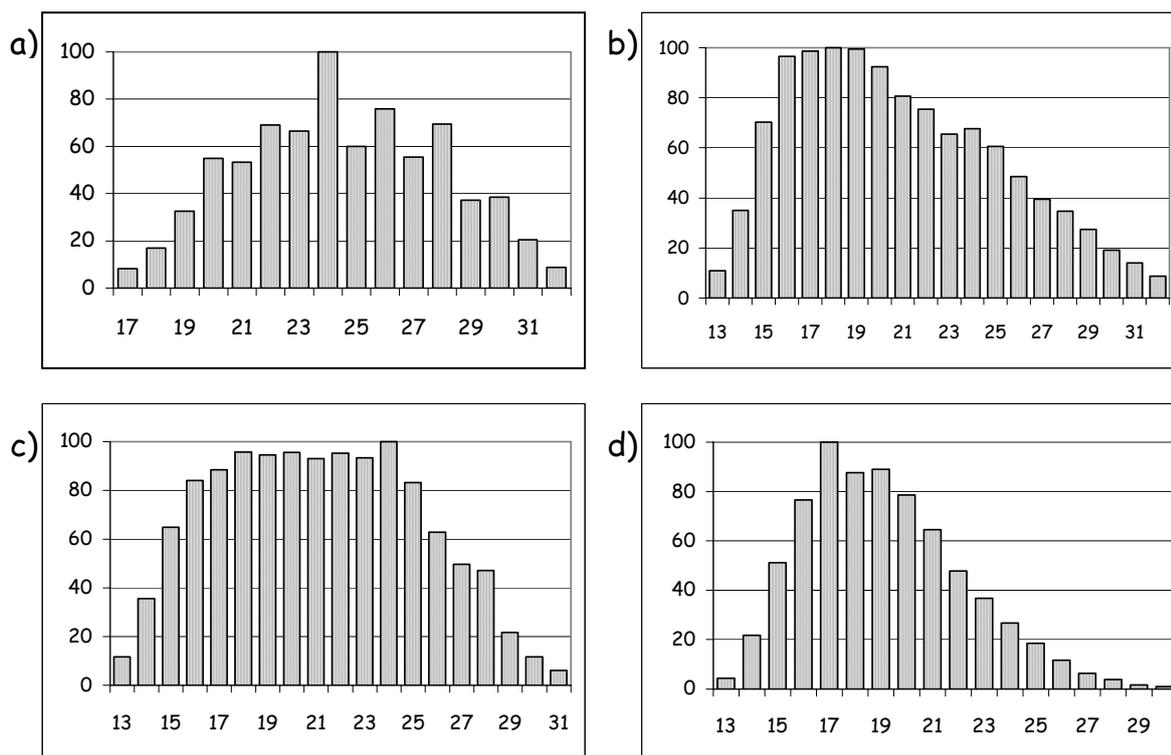


Figure 4.13. : Distribution des *n*-alcanes dans les différents pyrolysats de AB5 (a) 310°C/1h (b) 310°C/2j, (c) 310°C/6j, (d) 350°C/5j.

l'aromatisation des radicaux alkyles formés à partir des chaînes hydrocarbonées constitutives de la structure macromoléculaire. Il s'agit des séries de *n*-alkylbenzènes, d'alkylnaphthalènes, d'alkylphénanthrènes, d'alkylfluorènes et d'alkylpyrènes.

Quelques composés isopréniques sont présents dans les différents pyrolysats. A 190°C/1j la cétone isoprénique en C₁₈ est présente en quantité assez importante. A 310°C/1h elle est également présente mais en quantité moindre. La cétone isoprénique disparaît totalement avec l'augmentation de la sévérité. Ceci doit traduire l'intervention de processus secondaires de dégradation, d'intensité croissante pour cette cétone isoprénique, comme observé pour les acides, diacides et alcools.

Des composés azotés sont également identifiés ; la quantité et la variété de ces composés azotés diminuent avec la sévérité à partir de 310°C/1h. A 190°C/1j il s'agit principalement de composés à la fois azotés et oxygénés (la pyrrolidinedione et l'éthylméthylpyrroledione). Ces composés augmentent en quantité et en variété à 310°C/1h (la pyrrolidinone, la pyrrolidinedione, la méthylpyrrolidinedione et l'éthylméthylpyrroledione), puis ils disparaissent pour les sévérités supérieures. Ces composés, tout comme

les composés oxygénés présents pour les stress thermiques faibles, doivent être sensibles aux réactions secondaires. Des séries d'alkylpyridines et d'alkylquinolines sont également présentes dans ces deux pyrolysats, elles sont toutefois plus abondantes pour 310°C/1h (distribution plus étendue). Pour les sévérités supérieures (310°C/2j, 310°C/6j et 350°C/5j) seule la série d'alkylquinolines est détectée. Par analogie avec la formation d'hydrocarbures aromatiques, il semblerait que ces deux séries de composés azotés soient issues de réactions secondaires de cyclisation et d'aromatisation. Quand le stress thermique est important, les monocycles (pyridines) disparaissent en faveur des bicycles (quinolines).

4.6. CONCLUSION

Des pyrolyses isothermes en tube scellé ont été effectuées sur le concentrat de kérogène, pour cinq couples température/temps, afin de simuler une gamme étendue de stress thermiques. Parmi ceux-ci, le couple 190°C/1j simulait approximativement le stress faible appliqué au cours de l'expérience de chauffage *in situ* CERBERUS et les valeurs 310°C/2j et 310°C/6j correspondaient à la simulation approximative des stress 100°C/10000 ans et 150°C/1000 ans. Un stress "intermédiaire", relativement modéré, était représenté par le couple 310°C/1h. Enfin, le couple 350°C/5j représentait un stress poussé.

Dès le stress faible (190°C/1j) on observe une production significative de composés gazeux et solubles (les effluents gazeux et les solubles C₁₂₊ représentant environ 5% de la masse initiale de la MO du concentrat). Cette production ne cesse d'augmenter avec la sévérité du stress thermique. Elle atteint une valeur de l'ordre de 20% pour le couple 310°C/2j simulant approximativement un stress de 100°C/10000 ans et une valeur de près de 40% pour 350°C/5j. Les fractions solubles, obtenues à la fin de chaque stress, ont été analysées par CG/SM et l'abondance absolue des principaux composés oxygénés dans ces fractions a été estimée par référence interne.

Les composés solubles obtenus après le stress faible correspondent très majoritairement à des produits hétéro-atomiques (composés oxygénés et composés oxygénés/azotés). Ils sont largement dominés par les acides gras qui représentent environ 10% en masse des solubles totaux. Ces composés correspondent essentiellement à des produits piégés dans la structure macromoléculaire du kérogène, libérés et devenus solubles suite au

stress thermique. Un tel phénomène de libération n'a pas été observé suite au stress CERBERUS. Ce dernier a donc eu une intensité sensiblement plus faible que le stress appliqué en laboratoire censé le simuler. Ceci peut provenir du fait que la simulation a été faite par approximation et/ou que la température à laquelle a été soumis effectivement l'échantillon CERBERUS analysé était légèrement inférieure à la valeur prise en compte de 80°C.

Les composés oxygénés et oxygénés/azotés provenant de la libération des produits piègès, toujours dominés par les acides gras, sont encore présents dans les solubles obtenus après le stress "intermédiaire". Cependant, (i) les réactions de cracking de la structure macromoléculaire du kérogène commencent à devenir significatives, comme reflété par la production de *n*-alcanes et (ii) les réactions de dégradation secondaires des produits oxygénés et oxygénés/azotés commencent à se manifester, comme indiqué par l'abondance absolue des acides gras de la fraction soluble (en % de la masse initiale de la MO du concentrat) qui diminue nettement par rapport au stress 190°C/1j. Ces réactions secondaires se manifestent également par l'intervention de processus de cyclisation/aromatisation conduisant à des produits azotés aromatiques et à des hydrocarbures aromatiques.

Les stress 310°C/2j et 310°C/6j conduisent à deux fractions solubles de compositions similaires. Par suite de l'intensification des réactions de dégradation secondaires avec l'augmentation du stress thermique, les composés oxygénés et oxygénés/azotés ci-dessus ne sont plus observés dès le stress 310°C/2j. Les réactions de cracking de la structure macromoléculaire s'intensifient aussi. Ces réactions de cracking se traduisent, en plus de la présence abondante de *n*-alcanes, par la production de phénol et d'alkylphénols.

Ces grandes caractéristiques se retrouvent pour le stress poussé 350°C/5j. Ce couple température/temps va, bien sûr, très au-delà du type de stress prévu en relation avec un éventuel stockage ; il a été examiné pour obtenir des informations sur les conséquences d'un cracking extensif. Les produits identifiés dans la fraction soluble sont essentiellement des *n*-alcanes, ainsi que du phénol et des alkylphénols. L'importance croissante des réactions secondaires se manifeste par le glissement de la distribution des *n*-alcanes vers des longueurs de chaînes plus courtes et par l'augmentation de l'abondance relative des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Pour discuter les implications de ces observations, en terme d'influence possible sur l'efficacité du confinement, il faut noter que les résultats ci-dessus, concernant les fractions solubles, représentent la composition de la fraction telle qu'elle se trouve à la fin du stress et non pas telle qu'elle a existé aux divers stades du traitement. Par exemple, malgré l'absence de

produits oxygénés tels les acides gras, pour le stress 310°C/2j, il est clair (sur la base des expériences 190°C/1j et 310°C/1h) que ces composés ont dû être présents dans les solubles formés durant les premiers stades de ce traitement thermique avant de disparaître sous l'effet des dégradations secondaires. Par ailleurs, pour des raisons de faisabilité, le stress CERBERUS (80°C/5 ans) a été effectué sur une gamme de temps faible en regard de celle à prendre en compte pour un stockage. Si nous voulons discuter les simulations en laboratoire correspondant à des stress thermiques du même ordre de grandeur que ceux considérés dans l'hypothèse d'un stockage, ceci conduit à prendre en compte les observations faites au moins jusqu'au stress 310°C/2j. Dans ces conditions il apparaît, comme attendu pour un échantillon immature et riche en oxygène, (i) que la fraction soluble formée par le concentrat de kérogène de l'argile de Boom va tout d'abord essentiellement consister en composés oxygénés (surtout des acides et des diacides), (ii) qu'avec la poursuite du stress thermique des phénols seront formés tandis que les acides et les diacides disparaîtront sous l'action de processus de dégradations secondaires et (iii) une telle dégradation devra s'accompagner de la production de petites molécules oxygénées pouvant aller, finalement, jusqu'à la production de CO₂.

Le kérogène de l'argile de Boom, sous l'impact du stress thermique lié à un éventuel stockage, paraît donc susceptible de pouvoir influencer l'efficacité de la barrière géologique. Cette influence se ferait, à la fois, au travers de la libération des produits piégés dans la structure macromoléculaire du kérogène et du cracking de cette structure, associés aux réactions de cracking secondaires qui vont affecter l'ensemble des produits ainsi formés. Les implications de cette étude préliminaire par pyrolyses en tube fermé seront présentées dans la "conclusion générale et perspectives".

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La formation argileuse de Boom est le site potentiel, en Belgique, pour un futur stockage en profondeur des déchets radioactifs de haute activité. La matière organique macromoléculaire insoluble, appelée kérogène, présente dans cette argile, pourrait jouer un rôle dans la rétention ou la migration des radioéléments, au travers de la production de divers composés liquides et gazeux sous l'impact du stress thermique résultant du stockage. La première étape de cette thèse a donc porté sur l'étude détaillée de la structure chimique du kérogène de l'argile de Boom par la combinaison de méthodes spectroscopiques, microscopiques et pyrolytiques, après obtention d'un concentrat de kérogène par destruction de la majorité des minéraux. Ensuite, l'évolution du kérogène sous divers stress thermiques a été examinée. Dans un premier temps nous avons étudié, avec l'ensemble des méthodes ci-dessus, le kérogène d'un échantillon ayant été chauffé *in situ* à 80°C pendant 5 ans au cours de l'expérience CERBERUS. Dans un deuxième temps, nous avons effectué une première série de maturations en laboratoire, en tubes scellés, afin de simuler divers stress thermique. Ces expériences de chauffage ont été suivies par l'analyse du kérogène résiduel, l'estimation de la quantité de composés gazeux et de solubles non volatils formée et l'analyse moléculaire de ces derniers. Les résultats obtenus sur ces différents points ont permis d'aboutir aux principales conclusions suivantes :

- Le kérogène de l'argile de Boom est un kérogène de type II, immature et riche en oxygène. Il est issu de la dégradation de matériel marin avec un apport non négligeable de matériel terrestre. Les mécanismes mis en jeu dans sa formation ont été principalement la dégradation-recondensation et l'incorporation oxydative de lipides, associées à une contribution mineure du mécanisme de préservation sélective.

- Les pyrolyses en milieu ouvert, à différentes températures, ont permis de mettre en évidence la présence, au sein de la structure macromoléculaire du kérogène, de composés piégés abondants et variés incluant des composés polaires (des *n*-alcane, des acides gras, des cétones, des hydrocarbures sesquiterpéniques et hopaniques et des molécules azotées).

- La comparaison des différents résultats obtenus au cours de l'étude du kérogène de l'échantillon provenant de l'expérience CERBERUS et ceux obtenus sur le kérogène de référence non chauffé a permis de montrer que le stress thermique appliqué au cours de cette

expérience de durée relativement courte n'a pas été suffisant pour induire des changements significatifs dans le kérogène de l'argile de Boom (pas de cracking observable de la structure macromoléculaire du kérogène et pas de libération de produits piégés).

- Les pyrolyses en milieu fermé ont été effectuées pour cinq couples température/temps afin de balayer une gamme étendue de stress thermique allant d'un stress faible à un stress poussé. Le troisième de ces couples, classés par ordre d'intensité croissante, simulait approximativement un chauffage à 100°C pendant 10000 ans, du même ordre de grandeur que le type de stress considéré dans l'hypothèse d'un stockage. Ces expériences en tubes scellés ont montré :

- Une production significative de composés gazeux et solubles non-volatils dès le stress le plus faible (de l'ordre de 5% de la masse totale de la MO initiale dans le concentrat de kérogène). Cette production augmente fortement avec la sévérité du traitement pour atteindre des valeurs d'environ 20% pour le couple simulant approximativement un stress thermique de 100°C/10000 ans et une valeur de l'ordre de 40% pour le stress le plus poussé.
- Les composés solubles obtenus après le stress faible sont majoritairement des composés hétéro-atomiques oxygénés et oxygénés/azotés, dominés par des acides carboxyliques et des diacides. Ils correspondent essentiellement à des produits piégés libérés par chauffage et ainsi rendus solubles.
- L'accentuation du stress entraîne l'apparition puis l'intensification des processus de cracking de la structure macromoléculaire du kérogène et des processus de dégradations secondaires. A la fin de l'expérience simulant approximativement le stress 100°C/10000 ans, les produits oxygénés et oxygénés/azotés obtenus après le stress faible, tels les acides carboxyliques, ne sont plus observés. Ces composés, formés de façon intermédiaire durant les premières étapes de l'expérience, ont subi par la suite des réactions de dégradation secondaires intenses. L'intervention de ces dégradations secondaires est confirmée par les quantifications faites sur l'abondance absolue des principaux composés oxygénés (acides carboxyliques, diacides et alcools). Par contre on note la présence de phénol et d'alkylphénols, qui ont été également quantifiés, provenant du cracking de la structure macromoléculaire du kérogène.

- Si nous considérons les trois couples température/temps allant jusqu'à la simulation du stress thermique 100°C/10000 ans, il apparaît donc que (i) la fraction soluble formée va, tout d'abord, comprendre essentiellement des composés polaires oxygénés et oxygénés/azotés (surtout des acides carboxyliques et des diacides), (ii) des composés phénoliques seront formés plus tard, alors que les produits polaires ci-dessus disparaîtront sous l'impact des réactions de dégradation secondaires et (iii) ces dégradations devraient s'accompagner de la production de petites molécules oxygénées (allant jusqu'au CO₂) et azotées.

- Cette première série d'expériences en tubes scellés montre donc que le kérogène de l'argile de Boom paraît susceptible de modifier localement les propriétés chimiques du milieu naturel au voisinage d'un dépôt de déchets thermogènes. Ceci se ferait, en relation avec le stress thermique associé au stockage, par le biais de la production de diverses familles de composés polaires, résultant de la libération de produits piégés et de processus de cracking primaires et secondaires. En l'absence de données précises sur la nature et la quantité des composés volatils produits, il est difficile d'estimer l'extension et donc l'importance pour l'efficacité de la barrière géologique de cette zone perturbée chimiquement par le chauffage.

L'ensemble des résultats ci-dessus peut donc servir de base pour des études fines ultérieures permettant de prédire l'évolution du kérogène de la formation argileuse pendant la durée du stockage. Il s'agirait d'obtenir des informations détaillées sur la cinétique de production des différentes familles de composés solubles, en mettant l'accent sur les composés oxygénés polaires. Ces études dynamiques seraient menées en parallèle avec une étude analogue sur les composés gazeux formés. Ceci permettrait (i) de déterminer avec précision, pour un stress thermique donné, la nature et l'abondance des produits gazeux et solubles présents dans la roche en fonction du temps et donc (ii) de pouvoir examiner ensuite en détail les divers effets chimiques et physico-chimiques pouvant résulter d'une telle présence, et enfin (iii) d'évaluer l'impact de ces perturbations sur la sûreté d'un stockage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allan J., Bjørroy M. et Douglas A. J. (1980). "A geochemical study of the exinite group maceral alginite, selected from three Permo-Carboniferous torbanites". In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979, Douglas A. G. et Maxwell J. R. (Eds.). Pergamon Press, 599-618.

Allard B., Templier J. et Largeau C. (1997). "Artifactual origin of mycobacterial bacteran. Formation of melanoidin-like artifact macromolecular material during the usual isolation process". *Organic Geochemistry*, **26** : 691-703.

Allard B. et Templier J. (2000). "Comparaison of neutral lipid profile of various trilaminar outer cell wall (TLS)-containing microalgae with emphasis on algaenan occurrence". *Phytochemistry*, **54** : 369-380.

Anders D. E., Doolittle F. G. et Robinson W. E. (1975). "Polar constituents isolated from Green River oil shale". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39** : 1423-1430.

Arpino P. et Ourisson G. (1971). "Esterification and transesterification induced in sediments by methanol and ethanol". *Analytical Chemistry*, **43** : 1656-1657.

Bakel A. J. et Philp R. P. (1990). "The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oil and rock pyrolysates". In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1989, Durand B. et Behar F. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 353-367.

Barouxis A., Scribe P., Dagaut J. et Saliot A. (1988). "Free and bound lipids from equatorial surficial sediments separated as a function of particle size". In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1987, Mattavelli L. et Novelli L. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 773-783.

Barth T., Rist K., Huseby B. et Ocampo R. (1996). "The distribution of nitrogen between bitumen, water and residue in hydrous pyrolysis of extracted Messel oil shale". *Organic Geochemistry*, **24** : 889-895.

Baskin D. K. et Peters K. E. (1992). "Early generation characteristics of a sulfur-rich Monterey kerogen". *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **76** : 1-13.

Behar F. et Vandenbroucke M. (1987a). "Chemical modelling of kerogens". *Organic Geochemistry*, **11** : 15-24.

Behar F. et Vandenbroucke M. (1987b). "Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen : Implications for pyrolysate composition". In:

Advances in Organic Geochemistry, 1988, Mattavelli L. et Novelli L. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 927-938.

Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J. L. et Vandenbroucke M. (1992). "Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking". *Organic Geochemistry*, **19** : 173-189.

Behar F. et Hatcher P. G. (1995). "Artificial coalification of a fossil wood from brown coal by confined system pyrolysis". *Energy and Fuels*, **9** : 984-994.

Behar F., Derenne S. et Largeau C. (1995). "Closed pyrolysis of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race : Geochemical implications for derived kerogens". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** : 2983-2997.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. et Espitalie J. (1997). "Thermal cracking of kerogen in open and closed systems : determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation". *Organic Geochemistry*, **26** : 321-339.

Behar F., Gillaizeau B., Derenne S. et Largeau C. (2000). "Nitrogen distribution in the pyrolysis products of a type II kerogen (Cenomanian, Italy). Timing of molecular nitrogen production versus other gases". *Energy and Fuels*, **14** : 431-440.

Belin S. (1992). Distribution microscopique de la matière organique disséminée dans les roches mères : technique d'étude, interprétation des conditions de dépôt et de diagenèse. Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay, 371 pp.

Belin-Geindre S., Martinez L. et Pradier B. (1996). "Caractérisation in situ de la composition chimique élémentaire de la matière organique sédimentaire par combinaison d'images optiques et électroniques". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, série IIa*, **322** : 549-554.

Bény-Bassez C. et Rouzaud J. N. (1985). "Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and raman microspectroscopy". *Scanning Electron Microscopy*, **1** : 119-132.

Bény C. et Jehlicka J. (1991). "Application of the Raman microspectrometry to study natural carbonaceous matter. An example of kerogens and anthraxolites". *Bulletin of the geological survey, Prague*, **66** : 1-12.

Bishop A. N., Kearsley A. T. et Patience R. L. (1992). "Analysis of sedimentary organic materials by scanning electron microscopy: the application of backscattered electron imagery and light element X-ray microanalysis". *Organic Geochemistry*, **18** : 431-446.

Boon J. J., de Leeuw J. W., Rubinsztain Y., Aizenshtat Z., Ioseli P. et Ikan R. (1984). "Thermal evaluation of some model melanoidins by Curie-point pyrolysis-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry". *Organic Geochemistry*, **6** : 805-811.

Bourdon S., Laggoun-Défarge F., Disnar J.-R., Maman O., Guillet B., Derenne S. et Largeau C. (2000). "Organic matter sources and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic". *Organic Geochemistry*, **31** : 421-438.

Boussafir M. (1994a). *Microtexture et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrolières*. Université d'Orléans, 188 pp.

Boussafir M., Lallier-Vergès E., Bertrand P. et Badaut-Trauth D. (1994b). "Structure ultrafine de la matière organique des roches mères du Kimméridgien du Yorkshire (UK)". *Bulletin de la Société Géologique de France*, **165** : 353-361.

Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Bertrand P. et Largeau C. (1995a). "Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** : 3731-3747.

Boussafir M., Lallier-Vergès E., Bertrand P. et Badaut-Trauth D. (1995b). "SEM and TEM Studies on Isolated Organic Matter and Rock Microfacies from a Short-Term Organic Cycle of the Kimmeridge Clay Formation (Yorkshire, UK)". In: *Lecture Notes in Earth Sciences*, Lallier-Vergès E., Tribouvillard N.-P. et Bertrand P. (Eds.). Springer, Berlin, 15-30.

Bray E. E. et Evans E. D. (1961). "Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22** : 2-15.

Brooks P. W., Maxwell J. R. et Patience R. L. (1978). "Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C₁₈ ketone in Recent sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42** : 1175-1180.

Bustin R. M., Ross J. V. et Rouzaud J.-N. (1995). "Mechanisms of graphite formation from kerogen : experimental evidence". *International Journal of Coal Geology*, **28** : 1-36.

Challinor J. M. (1995). "Characterisation of wood by pyrolysis derivatisation-gas chromatography/ mass spectrometry". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **35** : 93-107.

Cranwell P. A. (1981). "Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment". *Organic Geochemistry*, **3** : 79-89.

de Craen M., Swennen R., Keppens E. M., Macaulay C. I. et Kiriakoulakis K. (1999). "Bacterially mediated formation of carbonate concretions in the Oligocene Boom clay of Northern Belgium". *Journal of Sedimentary Research*, **69** : 1098-1106.

de Graff W., Sinninghe Damsté J. W. et de Leeuw J. (1992). "Laboratory simulation of natural sulfurization : I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulfides by low-temperature reactions of inorganic polysulfides with phytol and phytadienes". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** : 4321-4328.

de Leeuw J. W., Correia V. A. et Schenck P. A. (1974). "On the decomposition of phytol under simulated geological conditions and in the top-layer of natural sediments". In: *Advances in Organic Geochemistry, 1973*, Tissot B. et Bienner F. (Eds.). Technip Paris, 993-1004.

Declerck J., Viane W. et Vandenberghe N. (1983). "Relationships between chemical, physical and mineralogical characteristics of the Rupelian Boom clay, Belgium". *Clay Minerals*, **18** : 1-10.

Degens E. T. et Ittekkot V. (1984). "A new look at clay-organic interactions". *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Hamburg*, **56** : 229-248.

Delhaye M. et Merlin J.-C. (1975). "Introduction à la spectrométrie Raman". *Biochimie*, **57** : 401-415.

Deniau I., Derenne S., Beaucaire C., Pitsch H. et Largeau C. (2001). "Morphological and chemical features of a kerogen from the underground Mol laboratory (Boom Clay Formation, Oligocene, Belgium): structure, source organisms and formation pathways". *Organic Geochemistry*, **32** : 1343-1356.

Derenne S., Largeau C., Casadevall E. et Berkaloff C. (1989). "Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus Braunii*". *Phytochemistry*, **28** : 1137-1142.

Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Sinninghe Damsté J. S., Tegelaar E. W. et de Leeuw J. W. (1990). "Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen". In: *Advances in Organic Geochemistry, 1989*, Durand B. et Behar F. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 873-888.

Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C. et Rousseau B. (1991). "Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** : 1041-1050.

Derenne S., Metzger P., Largeau C., Van Bergen P. F., Gatellier J. P., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. et Berkaloff C. (1992a). "Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity". *Organic Geochemistry*, **19** : 299-313.

Derenne S., Largeau C., Berkaloff C., Rousseau B., Wilhelm C. et Hatcher P. G. (1992b). "Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum*". *Phytochemistry*, **31** : 1923-1929.

Derenne S., Largeau C. et Berkaloff C. (1996). "First example of an algaenan yielding an aromatic-rich pyrolysate. Possible geochemical implications on marine kerogen formation". *Organic Geochemistry*, **24** : 617-627.

Derenne S. et Largeau C. (2001). "A review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments". *Soil Science*, **166** : 833-847.

Dierckx A. (1995). "Complexation of Europium with humic acids-influence of cations and competing ligands". Thèse de l'université de Louvain, Belgique.

Dobele G., Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D. et Faix O. (1999). "Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49** : 307-317.

Durand B. (1980). *Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris, 519 pp.

Durand B. et Nicaise G. (1980). "Procedures for kerogen isolations". In: *Kerogen. Insoluble organic matter from sedimentary rocks*, Durand B. (Eds.). Technip, Paris, 35-53.

Ellis L., Fisher S. J., Singh R. K., Alexander R. et Kagi R. I. (1999). "Identification of alkenylbenzenes in pyrolysates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites". *Organic Geochemistry*, **30** : 651-665.

Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. et Boutefeu A. (1977). "Méthodes rapides de caractérisation des roches mères de leur potentiel

pétrolier et de leur degré d'évolution". Revue de l'Institut Français du Pétrole, **32** : 23-42.

Espitalié J. et Madec M. (1980). "Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: Influence on petroleum generation and migration". The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, **64** : 59-66.

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

Fukushima K., Morinaga S., Uzaki M. et Ochiai M. (1989). "Hydrocarbons generated by pyrolysis of insoluble kerogen-like materials isolated from microbially degraded plant residues". Chemical Geology, **76** : 131-141.

Galletti G. C. (1991). "Py-GC-ion trap detection of sorghum grain polyphenols (syn vegetable tannins): preliminary results". American Chemical Society- Division of Fuel Chemistry, **36** : 691-702.

Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I. et Saliot A. (2000). "Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off Danube delta (northwestern Black Sea)". Organic Geochemistry, **31** : 1663-1683.

Gatellier J.-P. L. A., de Leeuw J. W., Sinninghe Damsté J. S., Derenne S., Largeau C. et Metzger P. (1993). "A comparative study of macromolecular substances of a Coorongite and cell walls of the extant *Botryococcus braunii*". Geochimica et Cosmochimica Acta, **57** : 2053-2068.

Gauthier A., Derenne S., Largeau C., Dupont L., Guillon E., Dumonceau J. et Aplincourt M. (2002). "Comparative study of ligno-cellulosic material from wheat straw and of pure and mixed standard compounds via solid state ¹³C NMR spectroscopy, conventional pyrolysis and TMAH thermochemolysis". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, sous presse.

Gelin F., Gatellier J.-P. L. A., Sinninghe Damsté J. S., Metzger P., Derenne S., Largeau C. et de Leeuw J. W. (1993). "Mechanisms of flash pyrolysis of ether lipids isolated from the green microalga *Botryococcus braunii* race A". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **27** : 155-168.

Gelin F., Boussafir M., Derenne S., Largeau C. et Bertrand P. (1995). "Study of qualitative variations in kerogen chemical structure along a microcycle: Correlations with structural features". In: Lectures Notes in Earth Sciences, Lallier-Vergès E., Tribovillard N.-P. et Bertrand P. (Eds.). Springer, 31-47.

Gelin F., Boogers I., Nooderloos A. A. M., Sinninghe Damsté J. S., Hatcher P. G. et de Leeuw J. W. (1996). "Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink in the marine environment?". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** : 1275-1280.

Gillaizeau B., Derenne S., Largeau C., Berkaloff C. et Rousseau B. (1996). "Source organisms and formation pathway of the kerogen of the Göynük Oil Shale (Oligocene, Turkey) as revealed by electron microscopy, spectroscopy and pyrolysis". *Organic Geochemistry*, **24** : 671-679.

Gillaizeau B., Behar F., Derenne S. et Largeau C. (1997). "Nitrogen fate during laboratory maturation of a type I kerogen (Oligocene, Turkey) and related algaenan: nitrogen mass balances and timing of N₂ production versus other gases". *Energy and fuels*, **11** : 1237-1249.

Gontcharov I. (1993). "Long-chain alkyl naphthalenes in crude oils and rock extracts". In: *Organic Geochemistry, Poster Sessions from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry, Stavanger 1993*, Oygard K. (Eds.). Falch Hurtigtrykk, 375-377.

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

Griffault L., Merceron T., Mossmann J. R., Neerdael B., De Cannière P., Beaucaire C., Daumas S., Bianchi A. et Christen R. (1997). "Acquisition et régulation de la chimie des eaux en milieu argileux pour le projet de stockage de déchets radioactifs en formation géologique". *Projet ARCHIMEDE argile*, Office des publications officielles des communautés européennes, rapport final EUR. 17454 FR.

Haddad R. I., Martens C. S. et Farrington J. W. (1991). "Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment". *Organic Geochemistry*, **19** : 205-216.

Hartgers W. A., Sinninghe Damsté J. S. et de Leeuw J. W. (1991). "Mechanisms of hydrocarbon formation during flash pyrolysis of kerogen". *American Chemical Society-Division of Fuel Chemistry*, **36** : 790-795.

Hartgers W. A. (1994). *Aromatic Moieties in Geomacromolecules: Structures, Origin and Significance*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 216 pp.

Hartgers W. A., Sinninghe Damsté J. S., Requejo A. G., Allan J., Hayes J. M., Ling Y., Xie T.-M., Primack J. et de Leeuw J. W. (1994). "A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids". In:

Advances in Organic geochemistry 1993, Telnaes N., van Grass G. et Oygard K. (Eds.). European Association of Organic Geochemists, 703-725.

Harvey G. R., Boran D. A., Chesal L. A. et Tokar J. M. (1983). "The structure of marine fulvic and humic acids". *Marine Chemistry*, **12** : 119-132.

Hatcher P. G. et Clifford D. J. (1997). "The organic geochemistry of coal : from plant materials to coal". *Organic Geochemistry*, **27** : 251-274.

Hedges J. I. et Keil R. G. (1995). "Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis". *Marine Chemistry*, **49** : 81-115.

Hernandez M. E., Mead R., Peralba M. C. et Jaffé R. (2001). "Origin and transport of n-akane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter". *Organic Geochemistry*, **32** : 21-32.

Hoffmann C. F., Foster C. B., Powell T. G. et Summons R. E. (1987). "Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51** : 2681-2697.

Höld I. M., Schouten S., Van der Gaast S. J. et Sinninghe Damsté J. S. (2001). "Origin of prist-1-ene and prist-2-ene in kerogen pyrolysates". *Chemical Geology*, **172** : 201-212.

Horsfield B., Bharati S., Larter S. R., Leistner F., Littke R., Schenk H. J. et Dypvik H. (1992). "On the Atypical Petroleum-Generating Characteristics of Alginite in the Cambrian Alum Shale". In: *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*, Schidlowski M., Golubic S., Kimberley M. M., McKirdy D. M. et Trudinger P. A. (Eds.). Springer-Verlag, 257-266.

Ignatiadis I., Schmitter J. M. et Arpino P. (1985). "Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse de composés azotés d'une huile lourde désasphaltée - Evolution de leur distribution après un hydrotraitement catalytique". *Journal of Chromatography*, **324** : 87-111.

Ikan R., Baedeker M. J. et Kaplan I. R. (1973). " C_{18} -Isoprenoid ketone in recent marine sediment". *Nature*, **244** : 154-155.

Ikan R., Baedeker M. J. et Kaplan I. R. (1975). "Thermal alteration experiments on organic matter in recent sediment -II. Isoprenoids". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39** : 187-194.

Ishiwatari R., Rohback B. G. et Kaplan I. R. (1978). "Hydrocarbon Generation by Thermal Alteration of kerogen from different Sediments". The American Association of Petroleum Geologists, 687-692.

Ishiwatari M., Ishiwatari R., Sakashita H., Tatsumi T. et Tominaga H. (1990). "The effect of preheating treatment on the pyrolysis of chlorophyll-a. Simulation of diagenetic processes in kerogen formation". The Chemical Society of Japan, 875-878.

Ishiwatari M., Ishiwatari R., Sakashita H., Tatsumi T. et Tominaga H. (1991). "Pyrolysis of chlorophyll-a after preliminary heating at a moderate temperature: implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **18** : 207-218.

Ishiwatari R., Yamamoto S., Handa N. et Nozaki Y. (1993). "Organic Composition of Sinking Particles (JT-01) in Japan Trench as Revealed by Pyrolysis Gas Chromatography / Mass Spectrometry". In: Deep Ocean Circulation, Physical and Chemical Aspects, Teramoto T. (Eds.). Elsevier Science, 235-252.

Jenisch-Anton A., Adam P., Schaeffer P., et Albrecht P. (1999). "Oxygen-containing subunits in sulfur-rich nonpolar macromolecules". Geochimica et Cosmochimica Acta, **63** : 1059-1074.

Katz B. J. (1983). "Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter". Organic Geochemistry, **4** : 195-199.

Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B. J. et Kaplan I. R. (1986). "Long-chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen". In: Advances in Organic Geochemistry, 1985, Leythaeuser D. et Rullkötter J. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 1059-1065.

Keil R. G., Montluçon D. B., Prahl F. G. et Hedges J. I. (1994a). "Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments". Nature, **370** : 549-552.

Keil R. G., Tsamakis E., Fuh C. B., Giddings J. C. et Hedges J. I. (1994b). "Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation.". Geochimica et Cosmochimica Acta, **58** : 879-894.

Knicker H. et Hatcher P. G. (1997). "Survival of protein in an organic-rich sediment. Possible protection by encapsulation in organic matter". Naturwissenschaften, **84** : 231-234.

Kolattukudy P. E. (1976). Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam, 459 pp.

Kruger M. A., Landais P., Bensley D. F., Stankeiwicz B. A., Elie M. et Ruau O. (1997). "Separation and artificial maturation of macerals from type II kerogen". *Energy and Fuels*, **11** : 503-514.

Laenen B. (1997). The geochemical signature of relative sea-level cycles recognized in the Boom Clay. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 396 pp.

Laflamme R. E. et Hites R. A. (1978). "The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42** : 289-303.

LaLonde R. T. (1990). "Polysulfide reactions in the formation of organosulfur and other organic compounds in the geosphere". In: *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, Orr W. L. et White C. M. (Eds.). ACS symposium series, 68-82.

Largeau C., Casadevall E., Kadouri A. et Metzger P. (1984). "Formation of botryococcus-derived kerogens - Comparative study of immature torbanites and of extant alga *Botryococcus braunii*". *Organic Geochemistry*, **6** : 327-332.

Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A. et Sellier N. (1986). "Pyrolysis of immature Torbanite and the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of Torbanite". In: *Advances in Organic Geochemistry, 1985*, Leythaeuser D. et Rullkötter J. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 1023-1032.

Largeau C., Derenne S., Clairay C., Casadevall E., Raynaud J. F., Lugardon B., Berkaloff C., Corolleur M. et Rousseau B. (1990). "Characterization of various kerogens by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) - Morphological relationships with resistant outer walls in extant micro-organisms". *Meded. Rijks. Geol. Dienst*, **45** : 91-101.

Larter S. R., Solli H., Douglas A. G., de Lange F. et de Leeuw J. W. (1979). "Occurrence and significance of pris-1-ene in kerogen pyrolysates". *Nature*, **279** : 405-408.

Larter S. R. et Douglas A. G. (1980). "Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC)". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** : 2087-2095.

Larter S. R., Holli H. et Douglas A. G. (1983). "Phytol-containing Melanoidins and their Bearing on the Fate of Isoprenoid Structures in Sediments". In: *Advances in Organic Geochemistry, 1981*, Bjoroy M. (Eds.). John Wiley & Sons Limited, 1983, 513-523.

Li M., Johns R. B. et Mei B. (1990). "A study in early diagenesis : biomarker composition of a suite of immature coals and coaly shales". *Organic Geochemistry*, **16** : 1067-1075.

Li M. et Larter S. R. (1993). "Geochemical controls on the distributions of pyrrolic nitrogen compounds in crude oils". In: *Organic Geochemistry*, Øygard K. (Eds.). 576-579.

Maillard L.-C. (1913). "Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **156** : 148-149.

Marshall G. P., Wilson M. A., Hartung-Kagi B. et Hart G. (2001). "Potential of emission Fourier transform infrared spectroscopy for in situ evaluation of kerogen in source rocks during pyrolysis". *Chemical Geology*, **175** : 623-633.

Martin F., Saiz-Jimenez C. et Gonzalez-Vila F. J. (1979). "Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of lignins". *Holzforschung*, **33** : 210-212.

Marzec A., Jurkiewicz A. et Pislewski N. (1983). "Application of ^1H pulse n.m.r. to the determination of molecular and macromolecular phases in coals". *Fuel*, **62** : 996-998.

Mayer L. M. (1994a). "Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments". *Chemical Geology*, **114** : 347-363.

Mayer L. M. (1994b). "Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** : 1271-1284.

Mongenet T., Derenne S., Largeau C., Tribouvillard N.-P., Lallier-Verges E., Dessort D. et Connan J. (1999). "Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura)". *Organic Geochemistry*, **30** : 39-56.

Mongenet T., Riboulleau A., Garcette-Lepecq A., Derenne S., Pouet Y., Baudin F. et Largeau C. (2001). "Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O- rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil Shales, Russia)". *Organic Geochemistry*, **32** : 199-203.

Monthieux M., Landais P. et Durand B. (1986). "Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals". In: *Advances in organic geochemistry, 1985*, Leythaeuser D. et Rullkötter J. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 299-311.

Nguyen Tu T. T., Derenne S., Largeau C., Mariotti A., Bocherens H. et Pons D. (2000). "Effects of fungal infection on lipid extract composition of higher plant

remains: comparison of shoots of a Cenomanian conifer, uninfected and infected by extinct fungi". *Organic Geochemistry*, **31** : 1743-1754.

Nissenbaum A. et Kaplan I. R. (1972). "Chemical and isotopic evidence for the in-situ origin of marine humic substances". *Limnology and Oceanography*, **17** : 570-582.

Noynaert L., De Cannière P., De Bruyn D., Volckaert G., Put M., Beaucaire C., Pitsch H., Bouchet A., Parneix J.-C., Samper J., Delgado J. et Navarro V. (1999). "CERBERUS : Study of the effect of heat and radiation on the near field of a HLW or spent fuel repository". Contrat EUR. F14W-CT95-0008.

Orr W. L. (1986). "Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils". *Organic Geochemistry*, **10** : 499-516.

Otto A., Walter H. et Püttmann W. (1997). "Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissenlöhle basin, Germany". *Organic Geochemistry*, **26** : 105-115.

Ourisson G., Albrecht P. et Rohmer M. (1979). "The hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products". *Pure and Applied Chemistry*, **51** : 709-729.

Ourisson G., Albrecht P. et Rohmer M. (1984). "L'origine microbienne des combustibles fossiles". *Pour la Science*, **84** : 56-66.

Pastorova I., Botto R. E., Arisz P. W. et Boon J. J. (1994). "Cellulose char structure : a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study". *Carbohydrate Research*, **262** : 27-47.

Perry G. J., Volkman J. K., Johns R. B. et Bavor H. J. J. (1979). "Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43** : 1715-1725.

Peters K. E. (1986). "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis". *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **73** : 318-329.

Pouwels A. D., Eijkel G. B. et Boon J. J. (1989). "Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **14** : 237-280.

Ralph J. et Hatfield R. D. (1991). "Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **39** : 1426-1437.

Regtop R. A., Crisp P. T., Ellis J., , et Fookes J. R. (1986). "1-Pristene as a precursor for 2-pristene in pyrolysates of oil shale from Condor, Australia". *Organic Geochemistry*, **9** : 233-236.

Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F. et Connan J. (2000). "Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform)". *Organic Geochemistry*, **31** : 1641-1661.

Riboulleau A., Derenne S., Largeau C. et Baudin F. (2001). "Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kaspir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform)". *Organic, Geochemistry*, **32** : 647-665.

Rieley G., Collier R. J., Jones D. M. et Eglinton G. (1991). "The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record". *Organic Geochemistry*, **17** : 901-912.

Rohmer M., Bouvier-Nave P. et Ourisson G. (1984). "Distribution of hopanoïd triterpenes in prokaryotes". *Journal of General Microbiology*, 1137-1150.

Saiz-Jimenez C. et de Leeuw J. W. (1984). "Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil polysaccharides, soil fulvic acids and polymaleic acid". *Organic Geochemistry*, **6** : 287-293.

Saiz-Jimenez C. et de Leeuw J. W. (1986). "Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers". *Organic Geochemistry*, **10** : 869-876.

Saliot A. (1981). "Natural hydrocarbons in sea water". In: *Marine Organic Chemistry*, Duursma E. K. et Dawson R. (Eds.). ELSEVIER, Amsterdam, 327-374.

Salmon V., Derenne S., Largeau C., Beaudoin B., Bardoux G. et Mariotti A. (1997). "Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy) - Indications for an important role of the "sorptive protection" pathway". *Organic Geochemistry*, **27** : 423-438.

Salmon V., Derenne S., Lallier-Verges E., Largeau C. et Beaudoin B. (2000). "Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale". *Organic Geochemistry*, **31** : 463-474.

Schmitter J. M., Ignatiadis I. et Arpino P. J. (1983). "Distribution of diaromatic nitrogen bases in crude oils". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47** : 1975-1984.

Schouten S., van Driel G. B., Sinninghe Damsté J. W. et de Leeuw J. W. (1994). "Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** : 5111-5116.

Schulten H. R. (1997). "Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** : 463-476.

Simoneit B. R. T. (1977). "Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance". *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **41** : 463-476.

Simoneit B. R. T., Grimalt J. O., Wang T. G., Cox R. E., Hatcher P. G. et Nissenbaum A. (1986). "Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals". In: *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Leythaeuser D. et Rullkötter J. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 877-889.

Sinninghe Damsté J. S., Eglinton T. I., de Leeuw J. W. et Schenck P. A. (1989). "Organic sulphur in macromolecular organic matter. I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53** : 873-889.

Sinninghe Damsté J. S., de las Heras F. X. C. et de Leeuw J. W. (1992). "Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. The type III-S kerogen". *Journal of Chromatography*, **607** : 361-376.

Sinninghe Damsté J. S., De Las Heras F. X. C., van Bergen P. F. et de Leeuw J. W. (1993). "Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57** : 389-415.

Sun M., Wakeham S. G. et Lee C. (1997). "Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** : 341-355.

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

Tissot B. P. et Welte D. H. (1978). *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag, Berlin, 699 pp.

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

Tyson R. V. (1995). *Sedimentary organic Matter. Organic facies and palynofacies*. Chapman et Hall, London, 615 pp.

Ungerer P. et Durand B. (1987). "La géochimie organique pétrolière". Bulletin de la Société Géologique de France, **7** : 1343-1356.

Vahrman M. et Watts R. H. (1972). "The smaller molecules obtainable from coal and their significance. Part6. Hydrocarbons from coal heated in thin layers". Fuel, **51** : 235-241.

van Aarssen B. G. K., Hessels J. K. C., Abbink O. A. et de Leeuw J. W. (1991). "The occurrence of polycyclic sesqui-, tri, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia". Geochimica et Cosmochimica Acta, **56** : 1231-1246.

van de Meent D., Brown S. C., Philips R. P. et Simoneit B. R. T. (1980). "Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors". Geochimica et Cosmochimica Acta, **44** : 999-1013.

van Grass G. (1986). "Biomarker distributions in asphaltenes and kerogens analysed by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry". In: Advances in Organic Geochemistry, 1985, Leythaeuser D. et Rullkötter J. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 1127-1135.

Vandenbroucke M., Behar F., San Torcuato A. et Rullkötter J. (1993). "Kerogen maturation in a reference kerogen type II series : the Toarcien shales of the Hils syncline, NW Germany". Organic Geochemistry, **20** : 961-972.

Volkman J. K., Johnst R. B., Gillan F. T., Perry G. J. et Bavor H. J. J. (1980a). "Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons". Geochimica and Cosmochimica Acta, **44** : 1133-1143.

Volkman J. K., Eglinton G., Corner E. P. S. et Forsberg T. E. V. (1980b). "Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*". Phytochemistry, **19** : 2619-2622.

Volkman J. K., Barrett S. M. et Blackburn S. I. (1999). "Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈-C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments". Organic Geochemistry, **30** : 307-318.

Wakeham S. G., Schaffner C. et Giger W. (1980). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis". Geochimica et Cosmochimica Acta, **44** : 415-429.

Wakeham S. G. et Lee C. (1989). "Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: the role of particles in oceanic sedimentary cycles". *Organic Geochemistry*, **14** : 83-96.

Wenchuan Q., Dickman M., Sumin W., Ruijin W., Pingzhong Z. et Jianfa C. (1999). "Evidence for an aquatic origin of ketones found in Taihu Lake sediments". *Hydrobiologia*, **397** : 149-154.

Wouters L. et Vandenberghe N. (1994). *Geologie de la Campine, essai de synthèse*. ONDRAF, Bruxelles, 208 pp.

Zang X., van Heemst J. D. H., Dria K. J. et Hatcher P. G. (2000). "Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment". *Organic Geochemistry*, **31** : 679-695.

Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Sicre M.-A., Saliot A. et Rousseau B. (1999). "Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin". *Organic Geochemistry*, **30** : 101-117.

ANNEXE 1 – APPAREILLAGE ET PROTOCOLES ANALYTIQUES

APPAREILLAGE ET PROTOCOLE ANALYTIQUE

Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval a été effectuée sur des échantillons de roche totale (≈ 100 mg) et sur des concentrats de kérogène (≈ 10 mg). Ces analyses ont été pratiquées sur un Rock-Eval OSA, le cycle de programmation utilisé est le suivant : 300°C pendant 3 min et montée en température jusqu'à 600°C à $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous flux d'hélium, puis oxydation à 600°C pendant 7 min sous oxygène. Le carbone organique est quantifié sous forme de CO_2 . La technique est présentée de façon plus détaillée par Espitalié et al. (1977).

Isolement du kérogène

La roche brute est une première fois extraite avec un mélange DCM/MeOH (2/1 ; v/v) à température ambiante. Les minéraux sont séparés de la phase organique par centrifugation (10 min à 5000 tours/min). La MO est ensuite isolée de la matrice minérale par plusieurs traitements acides suivant le protocole de Durand et Nicaise (1980) : HCl à 6N pour éliminer les carbonates, HF/HCl (2/1 ; v/v) afin de détruire les silicates, puis HCl à chaud pour détruire d'éventuels fluorosilicates néoformés. Le concentrat de kérogène est finalement obtenu après extraction (dans les mêmes conditions que ci-dessus) du résidu d'attaque acide.

Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (ENSCP), sur un Siemens D5000. Les analyses ont été effectuées sur les concentrats de kérogène sous forme de poudre en mode réflexion à la radiation λCo .

Microscopie électronique

Les observations du kérogène en MEB ont été effectuées au CIME Jussieu, avec un microscope JEOL 840, après déshydratation en utilisant la technique du point critique de CO_2 et une métallisation au carbone ou à l'or.

Les observations du kérogène en MET ont été réalisées sur les échantillons fixés à l'acide osmique (OsO_4) à 2% ; les sections ont été colorées avec de l'acétate d'uranyle et du citrate de plomb. La préparation des sections ultrafines et les observations ont été effectuées au Laboratoire des Biomembranes Végétales de l'ENS. Le microscope utilisé est un Hitachi HU11B.

Les observations de la roche totale en MEB ont été pratiquées sur un Hitachi S3500N, sous une tension de 15 kV. La distance d'observations est de 12 à 15 mm. Ces observations ont été effectuées au LEST de l'IRSN de Fontenay aux Roses.

L'appareil utilisé pour les observations sur roche totale en MET est un JEOL 2000 FX. La tension d'accélération est de 200 kV, le courant de faisceau de 107 à 109 μA . Le cristal utilisé est une pointe CeB_6 à 90° . L'appareil est équipé d'un détecteur Oxford avec une diode Si-Li, une fenêtre SATW de 30 mm^2 . Les préparations sont analysées en mode convergent. Le diamètre moyen de la sonde est de 10 nm, le temps de comptage de 60 s. Ces observations ont été effectuées au CEA de Cadarache et à l'INRA de Saint-Cyr.

Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker IFS 48 après dispersion des échantillons dans du KBr et fabrication d'une micropastille (5 mm de diamètre) sous presse.

Spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide

Les spectres RMN ont été effectués sur un Bruker MSL 400 au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Paris 6. Ces derniers ont été enregistrés à 100 MHz pour le carbone, en utilisant le découplage à haute puissance, la polarisation croisée et une rotation à l'angle magique ($\theta = 54,44^\circ/\text{Bo}$). Un temps de contact de 1 ms et un délai de 5 s entre deux impulsions successives ont été utilisés. Deux vitesses de rotation ont été employées : 3500 et 4500 Hz. Les spectres résultent de l'accumulation de 2000 à 6000 scans.

Spectrométrie Raman

Le spectromètre utilisé est un Jobin-Yvon de type Labram utilisé à une longueur d'onde de 633 nm. Il était couplé à un microscope Olympus de grandissement 100x avec une ouverture numérique de 0,85 et une distance de travail de 1,5 cm.

Pyrolyse "off-line"

La pyrolyse "off-line" a été réalisée selon le protocole décrit par Largeau et al. (1986). Les échantillons sont chauffés successivement à 300°C pendant 20 min. et à 400°C pendant une heure sous un flux d'hélium. Après chaque traitement thermique, les kérogènes sont extraits avec un mélange de DCM/MeOH (2/1 ; v/v) à température ambiante. Les produits de pyrolyse de volatilité moyenne sont piégés dans du DCM maintenu à -5°C puis séparés par chromatographie sur colonne d'alumine (Al₂O₃ d'activité II) en trois fractions respectivement éluées à l'heptane, au toluène et au méthanol.

La fraction heptane a été séparée par chromatographie sur couche mince (SiO₂, AgNO₃ 10%) développée avec un mélange heptane/éther (95/5 ; v/v).

La fraction méthanol a été séparée en deux sous-fractions par double extraction basique puis acide.

Les identifications par CG/SM ont été effectuées en utilisant un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 (colonne capillaire DBI de 60 m, épaisseur de film 0,4 µm, programme de température 100 à 300°C à 4°C/min., injecteur et détecteur à 320°C) couplé à un spectromètre de masse HP 5989 opérant à 70eV.

Pyrolyse "on-line"

Les pyrolyses "on-line" ont été réalisées dans un pyrolyseur au point de Curie Fischer 0316. Les échantillons sont pyrolysés pendant 10 s sur un fil ferromagnétique de température de Curie de 358°C. Le pyrolyseur est directement couplé au système chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse décrit ci-dessus.

Pyrolyses en milieu fermé

Les pyrolyses en milieu fermé ont été effectuées dans des conditions isothermes entre 190 et 350°C durant des temps allant de 1 heure à 5 jours. Ces expériences ont été effectuées

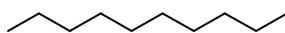
dans des tubes en acier (8 cm de longueur, 1,3 cm de diamètre) fermés aux extrémités. 500 mg de concentrat est utilisé à chaque chauffage. Le concentrat chauffé est ensuite extrait dans un mélange DCM/MeOH. Le résidu solide est séché et pesé. La fraction soluble est analysée en CG/SM.

ANNEXE 2 – STRUCTURE DES COMPOSES CITES

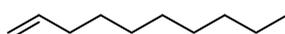
COMPOSES HYDROCARBONES

hydrocarbures linéaires

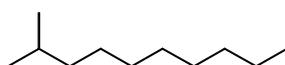
n-alcane



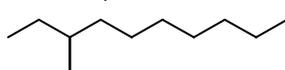
n-alc-1-ène



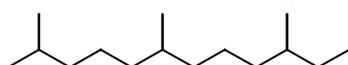
(2-méthyl)alcane



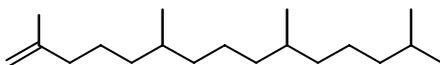
(3-méthyl)alcane



alcane isoprénique en C₁₅

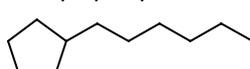


prist-1-ène

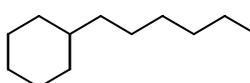


hydrocarbures monocycliques saturés

n-akylcyclopentane

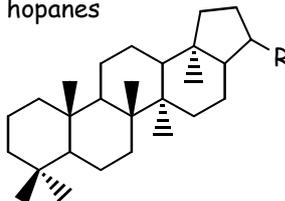


n-akylcyclohexane



hydrocarbures polycycliques saturés

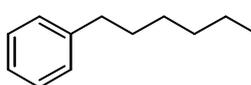
hopanes



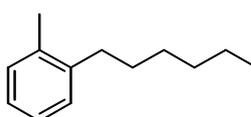
R = H, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

hydrocarbures monocycliques insaturés

n-alkylbenzène

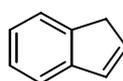


n-alkylméthylbenzène (isomère ortho)

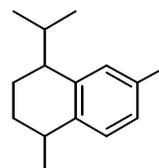


hydrocarbures polycycliques insaturés

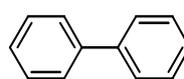
indène



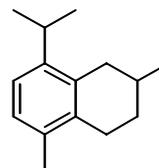
calamenène



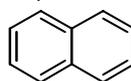
biphényl



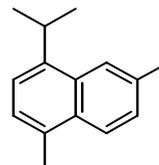
tetrahydrocadalène



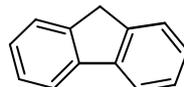
naphthalène



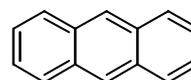
cadalène



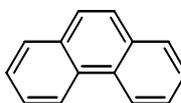
fluorène



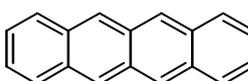
phénanthrène



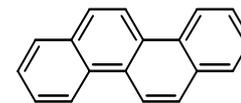
anthracène



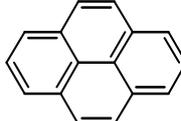
chrysène



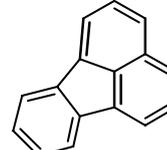
benzanthrène



pyrène



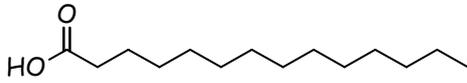
fluoranthrène



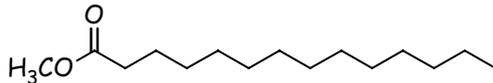
COMPOSES OXYGENES

composés linéaires

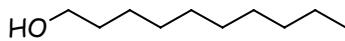
acide gras en C_{14}



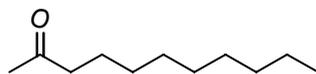
esters méthylique en C_{14}



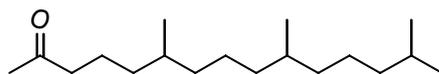
n-alcan-1-ol



n-alcan-2-one

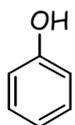


6, 10, 14 triméthylpentadécane-2-one

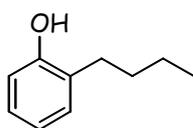


composés phénoliques

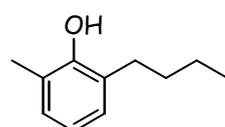
phénol



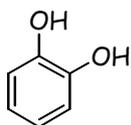
alkylphénol



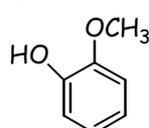
alkylméthylphénol



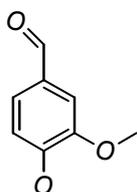
catéchol



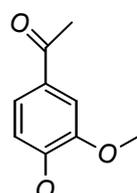
guaiacol



vanilline

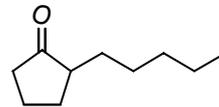


acétovanillone

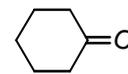


composés monocycliques saturés

alkylcyclopentanone

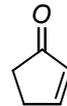


cyclohexanone

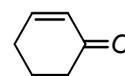


composés monocycliques insaturés

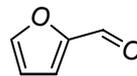
cyclopentènone



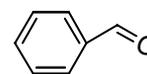
cyclohexènone



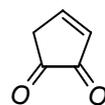
furfural



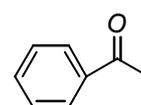
benzaldéhyde



cyclopentènedione



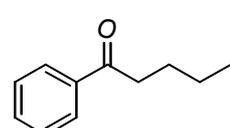
acétophénone



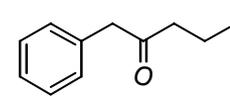
furannedione



1-phénylcan-1-one

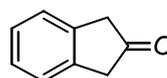


1-phénylcan-2-one

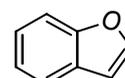


composés bicycliques

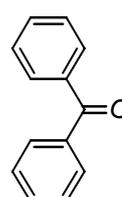
indanone



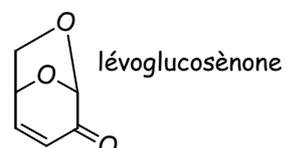
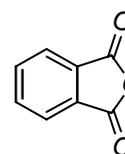
benzofuranne



benzophénone



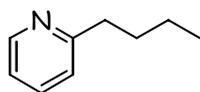
benzofurannedione



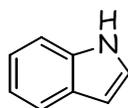
AUTRES COMPOSES

composés azotés

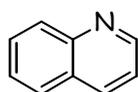
n-alkylpyridine



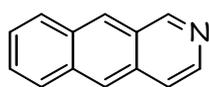
indole



quinoline

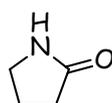


benzoquinoline

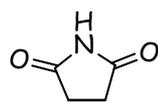


composés oxygénés/azotés

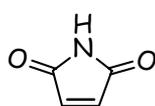
pyrrolidinone



pyrrolidinedione

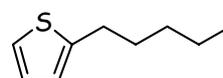


pyrroledione



composés soufrés

alkylthiophène



alkylméthylthiophène

