



**HAL**  
open science

**Enregistrement des variations paléoenvironnementales  
depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço)  
par les triterpènes et autres marqueurs organiques.**

Jérémy Jacob

► **To cite this version:**

Jérémy Jacob. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques.. Géochimie. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00002942

**HAL Id: tel-00002942**

**<https://theses.hal.science/tel-00002942>**

Submitted on 4 Jun 2003

**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.



UNIVERSITE D'ORLEANS



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**THESE  
PRESENTEE  
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

par

**Jérémy JACOB**

Discipline : Sciences de l'Univers

Spécialité : Ecole Doctorale Sciences et Technologies

**Enregistrement des variations paléoenvironnementales  
depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço)  
par les triterpènes et autres marqueurs organiques.**

Soutenue publiquement le 21 février 2003 devant le jury composé de :

M. Pierre Albrecht	Rapporteur
M. Daniel Ariztegui	Rapporteur
M. Jean-Robert Disnar	Directeur de thèse
M. Mohammed Boussafir	Examineur
M. François Lieutier	Examineur
M. Gilles Ramstein	Examineur
M. Abdelfettah Sifeddine	Membre invité



*A mon fils, ma femme, mes parents, ma sœur, ma famille.*





*Au terme de ce travail je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Jean-Robert Disnar, Directeur de Recherches au C.N.R.S et responsable du Laboratoire de Géochimie Organique de l'ISTO et Mohammed Boussafir, Maître de Conférences à l'ISTO pour la confiance qu'ils m'ont accordée dès les premiers instants, pour avoir aiguisé mon sens critique et pour la formation de chercheur qu'ils m'ont permis d'acquérir. J'aimerais tout autant exprimer ma reconnaissance à Madame la Directrice de l'ISTO, Elisabeth Vergès, pour avoir maintenu et renforcé au sein du laboratoire d'excellentes conditions de travail.*

*Je remercie également Messieurs P. Albrecht et D. Ariztegui ainsi que F. Lieutier, G. Ramstein et A. Sifeddine de me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement les responsables du projet (A. Sifeddine et A.L.S. Albuquerque) ainsi que les autres collaborateurs de l'IRD et de Niteroi (M.-P. Ledru, L. Ortlieb, J. Abrao et B. Turcq) pour nos nombreuses discussions et pour m'avoir fait découvrir le site du Lac Caço, exceptionnel.*

*Je remercie les membres du laboratoire (P. Albéric, A. Bruand, C. DiGiovanni, B. Guillet, F. Laggoun-Défarge, O. Monodet J. Trichet) pour l'ambiance amicale mais studieuse qu'ils créent au sein du laboratoire. Marielle, Nathalie et Didier, recevez également mes sincères remerciements pour l'aide technique que vous m'avez apportée. A Cyril je souhaite une bonne chaussure, à Pierre un ministère lèsebas, à Yoann une vie pleine de Boulettes, à Hervé la santé, surtout la santé, à Nicolas qu'il conserve sa jeunesse mais préserve celle des autres et à Rémi encore quelques mois de plaisir. Je tiens enfin à remercier à nouveau Booster le jardinier et l'assurer de toute mon amitié. Mes pensées vont aussi aux autres membres de l'ISTO avec lesquels j'ai partagé des moments privilégiés.*

*Ce travail a été rendu possible et a été enrichi par de nombreux contacts que j'ai pu nouer au cours des trois dernières années avec différents spécialistes qui gravitent autour des thèmes qui me sont devenus chers. J'aimerais ainsi remercier P. Adam, S. Arsényadis, G. Bouchoux, R. Jaffé, P. Metzger, T. Peakman, B. Simoneit et M. Stefanova qui ont su m'orienter dans l'identification des spectres de masse. De la même façon, j'ai pu bénéficier de conseils éclairés de la part de chercheurs qui oeuvrent ou ont œuvré au début de leur carrière dans le domaine de la phytochimie (H. Connor, P. Dean, G. Eglinton, R. Jetter, S. Mayes, P. Moyna, R. Smith). Je voudrais, par ce manuscrit, leur témoigner ma gratitude.*



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I – Contexte de l'étude .....</b>	<b>17</b>
I- Site d'étude .....	19
1) Localisation .....	19
2) Contexte climatique régional.....	20
3) Contexte géologique et sédimentaire.....	21
4) Hydrodynamisme et géochimie des eaux .....	28
5) Sources actuelles de matière organique .....	28
6) Contexte écologique et zonation végétale .....	32
a) La savane littorale (Restinga) .....	32
b) La savane arbustive (Cerrado) .....	33
c) La savane arborée (Cerradao).....	33
II- Contexte paléoclimatique en Amérique du Sud .....	35
1) Contexte global.....	35
2) Dernier Maximum Glaciaire (DMG).....	36
a) Un enregistrement lacunaire du DMG .....	36
b) Un consensus sur des températures moyennes plus faibles.....	37
d) Nord-Est du Brésil et Lac Caço .....	39
e) Synthèse.....	40
3) Tardi- Glaciaire .....	42
a) Généralités .....	42
b) Nord-est du Brésil.....	43
c) Le Lac Caço.....	44
d) Synthèse.....	46
4) Dryas Récent .....	46
a) Enregistrements du Dryas Récent en Amérique Centrale et dans les Andes .....	46
b) Le Lac Caço.....	47
c) Synthèse.....	48
5) Holocène .....	48
<b>CHAPITRE II - Triterpènes pentacycliques : Origine, diagenèse et intérêts paléoenvironnementaux. ....</b>	<b>51</b>
I- Introduction .....	53
II- Nomenclature des triterpènes pentacycliques .....	54
1) Règles et structures de base .....	55
2) Règles de numérotation.....	56
3) Modifications du nombre de groupements méthyles.....	56
4) Modifications des dimensions d'un cycle .....	57
5) Transposition de groupes méthyles .....	57
a) Série Néo .....	57
b) Série Friédo .....	58
6) Suppression de cycle .....	58
7) Modifications du squelette par coupure de cycle .....	59
8) Saponines et sapogénines .....	59
III- Origine biologique des triterpènes pentacycliques .....	60

1)	Biosynthèse.....	60
2)	Intérêts physiologiques et écologiques.....	61
3)	Relations chimio-taxonomiques et systématiques.....	62
IV-	Chaînes de dégradation des triterpènes pentacycliques.....	68
1)	Réarrangements, mobilité de la double liaison et changements d'isomérisation.....	68
2)	Perte du groupement oxygéné en C(3).....	69
a)	Réduction des triterpénols en triterpènes et triterpadiènes.....	69
b)	Formation de séco-acides et perte du cycle A (des-A-triterpénoïdes).....	70
3)	Des-E-triterpénoïdes.....	71
4)	Déméthylation en position 24, 25 ou 28.....	71
5)	Aromatisations.....	72
a)	Aromatisation progressive de composés tétracycliques depuis le cycle B.....	72
b)	Aromatisation progressive de composés pentacycliques depuis le cycle A.....	73
c)	Aromatisation du cycle B.....	74
d)	Aromatisation des cycles D et E.....	74
e)	Aromatisation du cycle A et déplacement d'un groupement gemméthyle.....	75
f)	Cyclisation supplémentaire et formation de benzo-triterpènes pentacycliques.....	75
g)	Aromatisation puis oxydation en triterpènes-A-phénols.....	75
6)	Conclusion sur les modes de dégradation des triterpènes pentacycliques.....	76
V-	Applications environnementales et paléoenvironnementales.....	77
<b>CHAPITRE III – Changements environnementaux majeurs enregistrés par la matière organique sédimentaire depuis le Dernier Maximum Glaciaire près de l'Equateur (Lac Caço, Brésil). .....</b>		
<b>79</b>		
I-	Introduction.....	82
II-	Study site.....	83
III-	Sampling and methods.....	84
1)	Sampling.....	84
2)	Organic Petrography.....	84
3)	Bulk Organic Geochemistry.....	84
4)	Dating.....	84
IV-	Results.....	85
1)	Lithology and mineralogy (Fig. 2).....	85
2)	Organic Petrography (Table 2 and Fig. 2).....	88
3)	Rock-Eval pyrolysis.....	88
V-	Discussion.....	90
1)	Sedimentary filling.....	90
2)	Abundance and quality of OM.....	90
3)	Paleoenvironmental implications.....	96
a)	Phase I (19860 to 19240 yrs Cal BP): U2.....	96
b)	Phase II (19240 to 17250 yrs Cal BP): U3.....	96
c)	Phase III (17250 to 11200 yrs Cal BP): U4.....	97
d)	Phase IV (11200 to 5610 yrs Cal BP): U5.....	98
VI-	Conclusion.....	98
<b>CHAPITRE IV – Première identification d'éthers méthyliques de triterpènes pentacycliques dans des sédiments lacustres récents (Lac Caço, Brésil). Implications géochimiques, paléoenvironnementales et phytochimiques.....</b>		
<b>101</b>		

I-	Introduction and setting.....	103
II-	Materials and methods.....	104
1)	Sediment samples.....	104
2)	Free lipids extraction and separation.....	105
3)	GC-MS.....	105
III-	Results.....	105
1)	General considerations.....	105
2)	Normal and D-friedo series.....	108
a)	Taraxerane series.....	110
b)	<sup>12</sup> compounds with oleanane or ursane skeleton.....	110
c)	<sup>18</sup> compounds.....	112
3)	D:C- and E:C- friedo series.....	113
a)	Fernane and arborane series.....	115
b)	Bauerane series.....	116
4)	Compound 1.....	117
5)	Di- and tri-unsaturated PTME.....	118
6)	Absent compounds.....	119
IV-	Discussion.....	119
1)	Gramineae as sources of PTME.....	119
2)	PTME abundance in Lagoa do Caço sediments.....	122
3)	Origin of 3a- compounds.....	122
4)	Origin of di- and tri-unsaturated PTME.....	123
5)	Implications for paleoenvironmental and phytochemical studies.....	123
6)	Fernane and arborane compounds in the sedimentary record.....	124
V-	Conclusion.....	124
<b>CHAPITRE V - L'onocérane témoin de conditions sèches pendant le Quaternaire dans les régions tropicales.....</b>		<b>127</b>
I-	Introduction.....	129
II-	Experimental.....	130
1)	Sample handling.....	130
2)	Chronology.....	131
3)	Palynology.....	131
4)	Free lipids extraction and separation.....	132
5)	Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS).....	132
III-	Results.....	133
1)	Sedimentology.....	133
2)	Identification of onocerane I.....	133
3)	Quantitations.....	134
IV-	Discussion.....	136
IV-	Discussion.....	136
1)	Onocerane in sediments.....	136
2)	Onocerane in living plants.....	136
3)	Comparison with palynology and other studies.....	137
V-	Conclusion.....	138
<b>CHAPITRE VI - Dérivés diagénétiques de triterpènes dans les sédiments du Lac Caço.....</b>		<b>141</b>

I-	Introduction and settings .....	143
II-	Materials and methods.....	144
1)	Sample selection.....	144
2)	Free lipids extraction and separation.....	144
3)	GC-MS .....	145
III-	Results .....	145
1)	Aliphatics.....	145
a)	General considerations .....	145
b)	Des-A- triterpenoids .....	146
2)	Aromatics .....	149
a)	A-ring monoaromatic pentacyclic triterpenoids.....	151
A-ring mono-aromatics .....	151	
A-ring mono-aromatics with one additional double bond.....	152	
A-ring mono-aromatics with two additional double bonds.....	153	
A-ring mono-aromatics with three additional double bonds.....	154	
b)	Triaromatics.....	156
c)	A-B-ring di-aromatic tetracyclic triterpenes .....	157
IV-	Discussion.....	159
1)	Diagenesis of higher-plant triterpenoids .....	159
2)	Absence of unsaturated triterpenoids and of des-A-aromatic biomarkers derived from pentacyclic triterpenoids.....	160
3)	Absence of A/B diaromatic pentacyclic compounds.....	160
4)	Di-aromatic tetracyclic triterpenes .....	161
5)	Relationships with PTME.....	161
V-	Conclusion.....	162
<b>CHAPITRE VII - Comportement des PTME durant la diagenèse et variations d'abondances dans l'enregistrement sédimentaire (carotte 98-3).....</b>		<b>165</b>
I-	Introduction.....	167
II-	Diagenèse des PTME .....	168
1)	Réarrangements et isomérisations des triterpènes pentacycliques .....	168
a)	Réarrangements de structure .....	168
b)	Séries oléanane/ursane/lupane .....	168
c)	Séries hopane/fernane/arborane.....	170
2)	Réarrangements observés pour les PTME.....	172
3)	Epimérisation de la liaison 3 .....	172
a)	Sources de méthyl-éthers et d'alcools avec une isomérie 3a-.....	172
b)	Dimorphisme de l'arundoïne et de la crusgalline .....	173
c)	Mécanismes possibles d'isomérisation de la liaison portant le groupement hétéroatomique en position 3.....	173
i-	Série oléanane.....	173
ii-	Séries fernane/arborane .....	175
d)	Comportement différentiel des épimères 3a- et 3b- au cours de la diagenèse ..	176
e)	Synthèse.....	176
III-	Effets d'un traitement acide sur les standards de PTME .....	179
1)	Mode opératoire.....	179
2)	Description des produits obtenus.....	181
a)	Crusgalline.....	181
b)	Arundoïne .....	181

c) Cylindrine .....	181
3) Conclusions partielles.....	181
IV- Evolution de l'abondance relative des PTME le long de l'enregistrement sédimentaire.....	182
1) Méthode.....	182
2) Evolution des abondances relatives de PTME avec la profondeur .....	185
a) Abondance des PTME.....	185
b) Epimérisations .....	187
c) Evolution relative des types de structures .....	189
d) Abondance des composés poly-insaturés .....	190
<b>CHAPITRE VIII- Discussion –Conclusion générale.....</b>	<b>193</b>
I- Biomarqueurs .....	195
1) Dégradation des biomarqueurs .....	195
2) Origine des biomarqueurs.....	197
3) Variations d'abondance des PTME dans les sédiments .....	199
II- Qualité et origine de la matière organique du Lac Caço .....	203
III- Reconstitutions paléoenvironnementales/paléoclimatiques .....	204
<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>207</b>
I- Identification des organismes source de l'onocérane et des PTME.....	209
II- Application à d'autres sites d'étude.....	209
III- Certification des structures .....	210
IV- Diagenèse .....	210
V- Isotopie moléculaire .....	210
VI- Qualité de la matière organique.....	212
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>233</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>235</b>
<b>METHODES .....</b>	<b>243</b>
<b>Les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval 6.....</b>	<b>245</b>
I- Principes .....	245
II- Programmation.....	245
III- Définition des paramètres .....	247
1) Paramètres initiaux .....	247
a) S1 et S2.....	247
b) S3CO .....	247
c) S3CO <sub>2</sub> .....	248
d) S4CO et S4CO <sub>2</sub> .....	248
2) Origine du CO et du CO <sub>2</sub> émis par la matière organique, pendant la pyrolyse.....	248
3) Températures .....	249
a) TpS2 et Tmax.....	249



b) TpS3CO et TpS3CO <sub>2</sub> .....	249
4) Paramètres usuels .....	249
a) PC .....	249
b) RC .....	250
c) Cmin .....	250
d) COT .....	250
e) IH .....	250
f) IOCO .....	250
g) IOCO <sub>2</sub> .....	250
h) IORE6 .....	250
<b>Analyses moléculaires .....</b>	<b>251</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>255</b>
<b>Origine des signatures particulières (TpS2, IORE6) par pyrolyse Rock-Eval des unités U2 et U4 .....</b>	<b>257</b>
I- Interprétation des TpS2 et indices d'oxygène du Rock-Eval.....	257
1) Matières organiques préservées dans U2 .....	260
a) Méthode .....	260
b) Résultats .....	260
i- Déconvolution du signal FID .....	260
ii- Analyses élémentaires .....	262
iii- Evidences pétrographiques et microscopiques .....	262
iv- Dérivés de la lignine .....	262
c) Discussion.....	263
2) Matières organiques oxydées/oxygénées dans U4 .....	264
a) Constats .....	266
i- Confrontation des paramètres du Rock-Eval.....	266
ii- Variations des TpS2, S3CO <sub>2</sub> /S3CO, TpS3bCO et TpS3bCO <sub>2</sub> .....	266
iii- Dérive de la borne d'intégration du S3CO.....	268
iv- Synthèse.....	269
b) Origine des forts indices d'oxygène .....	271
i- Inspection des courbes de CO et CO <sub>2</sub> produites en pyrolyse .....	271
ii- Températures maximales .....	272
iii- Analyse par clusters de température .....	273
c) Discussion.....	279
II- Effets de la goethite sur le signal Rock Eval des échantillons du Tardi-Glaciaire.	283
1) Ajout de goethite à deux échantillons présentant des signatures opposées .....	283
a) Effet sur le S2 .....	283
b) Effet sur la courbe de CO en pyrolyse.....	283
c) Effet sur la courbe de CO <sub>2</sub> en pyrolyse .....	285
2) Influence de la goethite sur la pyrolyse d'échantillons de l'unité U4 .....	285
III- Effets de la goethite sur la pyrolyse des charbons de bois .....	286
<b>NOTES.....</b>	<b>291</b>

## INTRODUCTION

L'étude présentée dans ce document a fait l'objet d'une collaboration entre l'équipe de Géochimie Organique de l'ISTO, l'Unité de Recherche PALEOTROPIQUE de l'IRD (PALEOenvironnements TROPICAUX et variabilité climatique, UR 055) et l'Université Fédérale Fluminense (UFF, Niteroi). La problématique retenue est la reconnaissance de nouveaux marqueurs organiques, en domaine lacustre, pour contraindre les variations environnementales et climatiques depuis la fin du Dernier Maximum Glaciaire (DMG), dans le nord est du Brésil (Lac Caço, Etat de Maranhão).

Les archives géologiques (glaces, sédiments) constituent le seul accès, indirect, à l'histoire de la Terre, et en particulier à l'évolution de ses climats. En ce qui concerne le domaine océanique, l'utilisation d'outils tels le  $^{18}\text{O}$  des carbonates biogéniques ou les proportions en alcénones des sédiments permettent, par exemple, de retrouver les températures des eaux marines et les modalités de la circulation thermohaline. En contexte glaciaire, le  $^{18}\text{O}$  des cristaux de glace ainsi que les taux de cendres ou de nitrates mesurés à haute résolution sur des carottes de glace se sont avérés d'excellents descripteurs des paléoclimats et de la circulation atmosphérique. La combinaison de ces données a permis de construire des modèles climatiques globaux. Le manque de paramètres aussi puissants dans le domaine continental, a longtemps laissé subsister des inconnues dans ces modèles globaux. L'élucidation de ces inconnues reste un enjeu majeur pour la reconstruction des climats du passé (Atelier prospectif du CNRS "Les marqueurs des changements climatiques. Quel proxy pour quelle variable climatique ?", Montpellier, 2002). Dans le milieu continental, la diversité des environnements induit une variété d'archives potentielles à portée locale (les spéléothèmes, les sols et paléosols, les lœss, les archives historiques et archéologiques, sédiments lacustres...), mais plus difficilement de portée globale. Parmi les archives continentales, les sédiments lacustres se caractérisent souvent par des taux de sédimentation élevés, ce qui réalise un enregistrement à haute résolution. En outre, à l'exception des apports éoliens, les sources minérales et organiques qui contribuent à ces sédiments sont restreintes au bassin versant du lac et témoignent donc des conditions environnementales locales. Cette valeur locale des archives lacustres peut réciproquement être considérée comme un atout pour décrire, dans le détail, les mécanismes complexes et couplés du climat.

La complexité du monde vivant s'exprime notamment au niveau de la composition chimique des organismes, à travers la diversité et l'agencement de leurs constituants moléculaires fondamentaux (monomères). Lorsqu'une part de ce matériel organique

s'incorpore au sédiment, il est susceptible d'y entraîner une quantité d'information bien supérieure à celle que recèle la matrice minérale. Pourtant, cette fraction organique reste peu exploitée dans des perspectives d'ordre sédimentologique. Ce désintérêt apparent résulte, au moins partiellement, de la complexité même de ce matériau d'étude, ce qui implique nécessairement des méthodes d'analyse très élaborées mais lourdes, a priori incompatibles avec les études à haute résolution qu'imposent notamment les reconstitutions paléoclimatiques.

Afin de contribuer à cette double problématique, trois objectifs majeurs ont été définis au début de ce travail de thèse :

Le premier objectif concerne la caractérisation d'une matière organique sédimentaire originale du fait d'un dépôt en environnement dunaire et latéritique, avec des sources de MO qui sont encore peu contraintes dans de tels milieux. La caractérisation globale de la MO a été entreprise par l'étude des palynofaciès, mais surtout par pyrolyse Rock-Eval.

Le second objectif aborde la matière organique sédimentaire sous son aspect le plus intime, c'est-à-dire à l'échelle moléculaire. Divers auteurs s'accordent sur le manque de données, en Amérique du Sud, susceptibles de permettre de reconstituer les végétations qui se sont succédées dans l'environnement des milieux dépôt sédimentaires, le seul outil fiable, à l'heure actuelle, étant la palynologie. La reconnaissance de molécules spécifiques de certains taxons est pourtant un enjeu majeur en domaine continental car, à l'instar des désormais célèbres alcénones qui permettent de remonter aux paléotempératures de surface des eaux marines, elle permettrait de proposer des "proxies" environnementaux et/ou climatiques qui manquent cruellement pour compléter les modèles climatiques globaux actuels. De telles molécules permettraient de certifier la présence des organismes sources dans le bassin versant, et si possible aussi, d'estimer les importances relatives de chaque taxon à chaque période de temps, puis d'en déduire des informations d'ordre environnementale et/ou climatique. De plus, l'identification de dérivés diagénétiques des composés sources doit pouvoir permettre de contraindre l'évolution du contexte physico-chimique dans lequel ces molécules se sont déposées, ce qui doit constituer un atout supplémentaire par rapport aux pollens. Dans cette optique, l'étude moléculaire s'est naturellement orientée vers les triterpènes pentacycliques produits par les végétaux supérieurs, et sur leurs dérivés diagénétiques, composés qui sont apparus relativement abondants dans les extraits lipidiques des sédiments du Lac Caço.

Enfin, l'un des objectifs majeurs de ce travail était d'illustrer les possibilités offertes par la géochimie organique, et notamment l'analyse des biomarqueurs, pour la reconstitution des environnements passés, en complément des analyses sédimentologiques et palynologiques "classiques". En domaine tropical, à l'inverse de ce qui se produit dans les zones tempérées, l'amplitude saisonnière des fluctuations de températures est considérée comme tamponnée (absence d'hiver thermique). Pour cette raison, ce domaine est longtemps demeuré à l'écart des études paléoclimatiques. Pourtant, contrairement aux faibles latitudes où la production végétale peut cesser durant les périodes glaciaires, la zone tropicale est susceptible d'offrir des enregistrements organiques continus, marqués par des variations d'abondance et de qualité de la matière organique (MO). Par ailleurs, le domaine tropical est le lieu des échanges de masses d'air entre les deux hémisphères (Labeyrie, 2000). Il constitue une zone particulièrement sensible pour la modélisation des climats du passé. Malgré les nombreux travaux récents réalisés sur divers sites disséminés sur le continent sud-américain, des controverses subsistent encore sur le climat que celui-ci a effectivement connu depuis la dernière glaciation.

Les deux premières parties de ce mémoire de thèse (chapitres I et II) sont respectivement consacrées, d'une part, à une présentation du site d'étude et aux principaux acquis sur les paléoclimats locaux, et d'autre part, à un état des connaissances actuelles sur une famille de composés naturels qui intéresse à la fois les phytochimistes et les géochimistes organiciens : les triterpènes pentacycliques. Le chapitre III concerne l'étude d'un enregistrement sédimentaire couvrant les 20000 dernières années, essentiellement grâce à des méthodes d'analyse globale de la matière organique (pyrolyse Rock-Eval et palynofaciès). Dans les chapitres IV, V, VI et VII, l'attention sera portée sur l'identification de divers marqueurs moléculaires et sur les implications phytochimiques, géochimiques et paléoenvironnementales qu'entraîne la découverte de ces composés. Enfin, la discussion-conclusion générale reprenant les trois objectifs majeurs est proposée dans le chapitre VIII.



**CHAPITRE I – Contexte de l'étude**



## I- Site d'étude

## 1) Localisation

Le site retenu dans le cadre de ce travail est le Lac Caço, localisé au nord de l'état du Maranhão, au nord du Brésil, entre les municipalités de Barreirinhas et Urbano Santos, à environ 100 km de la côte atlantique et environ 80 m d'altitude (figure 1).

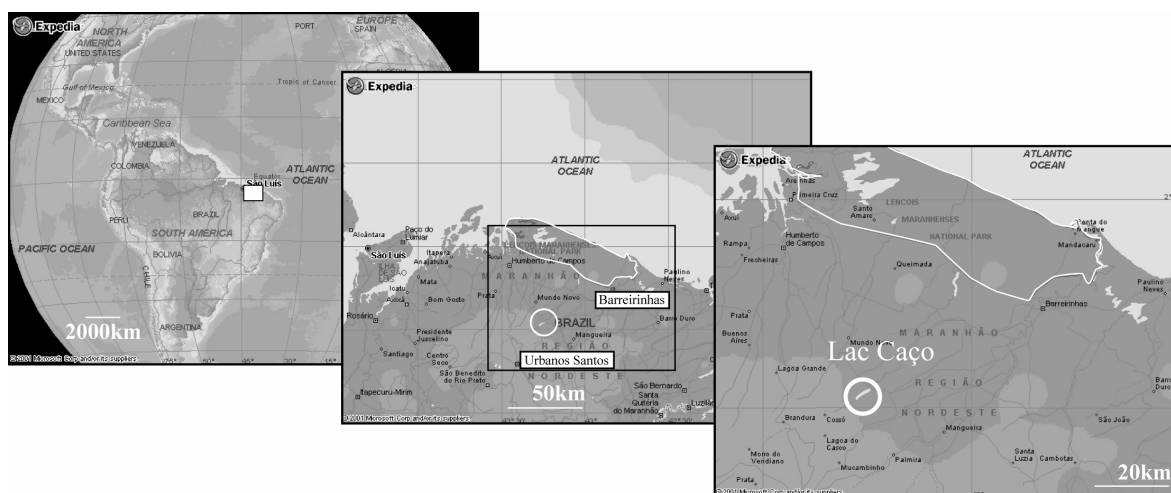


Figure 1 : Localisation du Lac Caço. Source : [www.expedia.com](http://www.expedia.com)

De nombreux travaux sont actuellement réalisés sur ce site pour mieux appréhender le contexte régional et pour mieux comprendre le fonctionnement actuel du lac. Ces travaux comprennent, entre autres, des inventaires botaniques qui s'attachent à décrire les écosystèmes actuels de la région, afin de calibrer les études palynologiques. Des relevés météorologiques sont aussi effectués dans cette région qui ne bénéficiait jusqu'alors que de peu d'information de ce type. En ce qui concerne directement le lac, plusieurs chercheurs s'attachent à décrire les mécanismes qui y contrôlent la sédimentation organique et minérale. Outre l'inventaire botanique et phytoplanctonique, les calculs de stock et de flux de biomasse, les modalités de transport, de répartition et de spéciation du fer et du phosphore, les phénomènes diagénétiques précoces se produisant dans la colonne d'eau et le sédiment, font également l'objet de travaux dont les résultats n'ont, pour le moment, pas encore été publiés. Le Lac Caço reste donc, jusqu'à aujourd'hui, un site encore assez mal connu. Mais il devrait bénéficier d'un nombre considérable d'acquis dans un large spectre de disciplines, dans les prochaines années. Ce paragraphe constitue une synthèse des quelques travaux qui ont jusqu'à présent fait l'objet de publications dans des revues scientifiques (Ledru *et al.*, 2001; 2002; Sifeddine *et al.*, sous presse), ainsi que d'études réalisées par des étudiants à l'issue de stages de recherche (Doukha-Mahuili, 2002; Foudi, 2002). A ces informations s'ajoutent aussi celles directement obtenues sur le site d'étude lors d'une mission à laquelle j'ai participé en janvier 2001, ainsi que lors de discussions que j'ai pu avoir avec divers spécialistes travaillant sur le site.



## 2) Contexte climatique régional

Le climat régional, tropical humide, est caractérisé par des saisons contrastées. Les précipitations annuelles, de l'ordre de 1750 mm, se produisent principalement pendant la saison humide (été austral, de novembre à avril). La saison sèche dure de 4 à 5 mois entre mai et octobre et correspond à l'hiver austral. La température moyenne est de l'ordre de 26°C, avec des maxima de 36°C et des minima de 16°C. Les saisons (sèche et humide) sont essentiellement contrôlées par la position de la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT) ou Equateur Météorologique (EM), qui définit la limite d'extension des alizés secs provenant du sud est et des alizés plus humides provenant du nord (Martin *et al.*, 1997; figure 2).

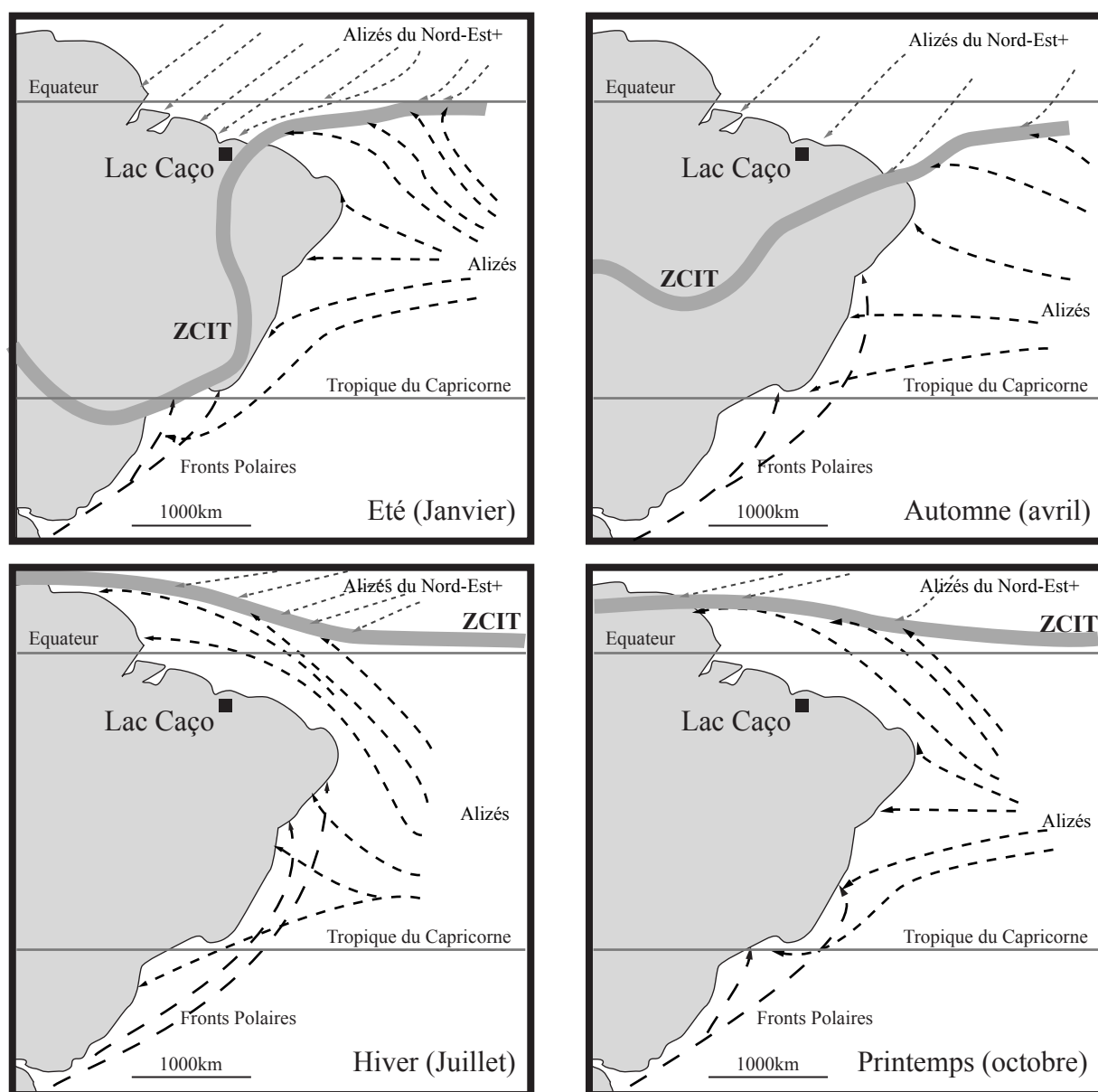


Figure 2 : Déplacement saisonnier de la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT). Modifié d'après Martin *et al.*, 1997.

Pendant l'hiver austral, la ZCIT est maintenue vers le nord, au delà de l'équateur, par un anticyclone sud-atlantique renforcé. Les alizés humides du nord sont donc aussi contenus au-dessus de l'équateur et les précipitations sont réduites. Pendant l'été austral, l'anticyclone sud-atlantique est affaibli par le réchauffement du continent. La ZCIT occupe alors une position plus méridionale, à l'intérieur du continent sud-américain. Les alizés du nord sont aspirés vers le centre du Brésil et sont à l'origine de pluies abondantes ou pseudo-mousson. Quant à Ledru *et al.* (2002), ils expliquent les variations de position de la ZCIT entre l'été et l'hiver austral, par l'intensité des gradients de température pôle-équateur. Ainsi, pendant l'hiver austral, le gradient de température entre l'Antarctique et l'Equateur est élevé, ce qui repousse la ZCIT vers le nord. A l'opposé, pendant l'été austral, le gradient de température est le plus élevé entre l'Arctique et l'Equateur, ce qui repousse la ZCIT vers le sud.

### 3) Contexte géologique et sédimentaire

Les formations les plus anciennes rencontrées dans l'Etat de Maranhao sont des roches sédimentaires datées du Dévonien et du Carbonifère (figure 3). Sur ces formations reposent en discordance le Crétacé, déposé à la faveur de l'ouverture de l'Atlantique Equatorial, puis les formations datées du Paléogène. Des croûtes latéritiques immatures qui se sont développées sur ces formations sédimentaires, fonctionnent sans doute depuis la fin du Crétacé. Géomorphologiquement, elles se caractérisent par une surface plane formant des plateaux élevés.

Le Lac Caço (5km de long sur 0,5km de large en moyenne, soit 15km<sup>2</sup>) repose sur une génération de dunes de sable datées du Pléistocène (carte géologique, figure 3, et photographie satellite, figure 4). Cette génération de dunes orientées NE-SO, qui correspond à d'anciens cordons littoraux, contrôle le réseau hydrographique actuel. Une deuxième génération de dunes correspondrait à des dépôts éoliens littoraux plus récents. Elle est perpendiculaire à la première génération et d'une longueur d'onde de moindre amplitude. Ce second réseau dunaire qui dévie le réseau hydrographique selon une direction NO/SE, est sans doute responsable de la fermeture du lac. En effet, la présence d'un cours d'eau fossile dans l'alignement direct du lac (⊙, figure 4) témoigne d'une déviation qui peut être attribuée à la mise en place de ces dunes. La structuration du Lac Caço apparaît donc directement contrôlée par les dunes fossiles: la première génération serait responsable de son allongement sud ouest/nord est (figures 4, 5), alors que la seconde aurait divisé le lac en plusieurs sous-bassins. Les seuils entre ces bassins correspondraient aux crêtes des dunes de seconde génération (carte bathymétrique, figure 5 et profil bathymétrique longitudinal, figure 6). Aucune datation précise de la mise en place de ces champs de dunes n'est disponible à l'heure actuelle.

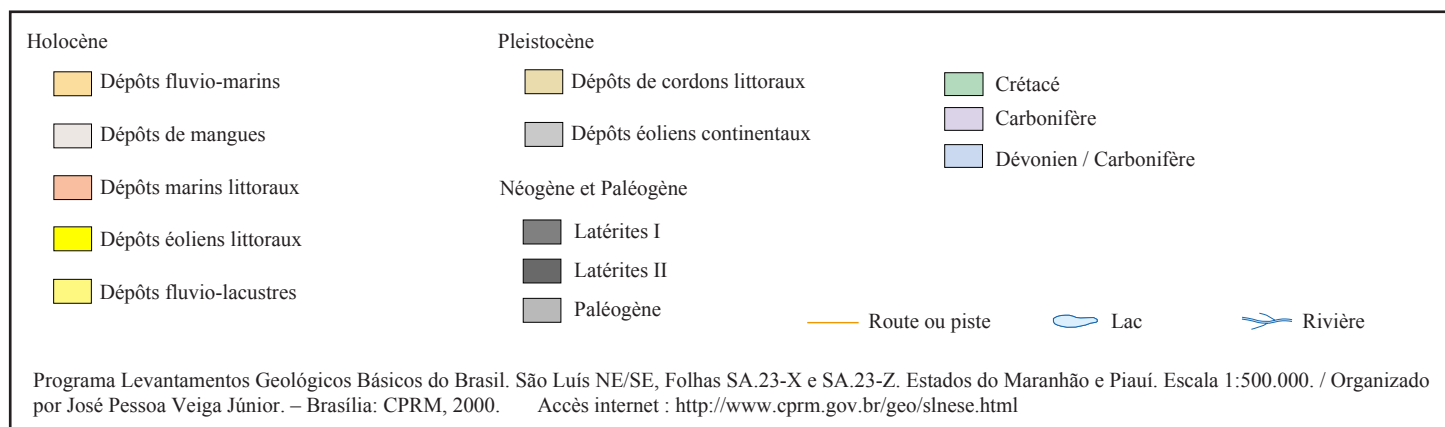
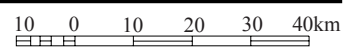
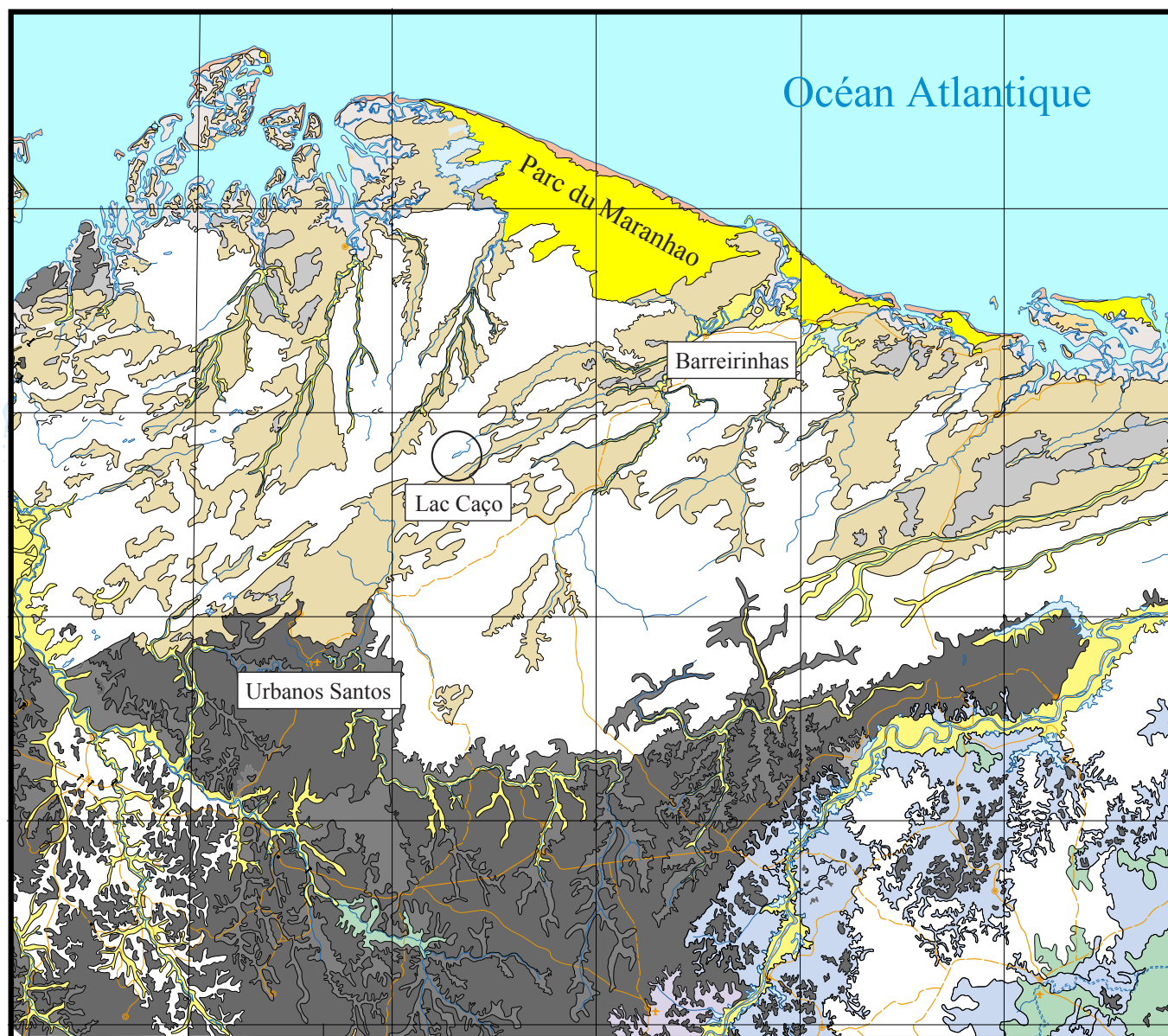
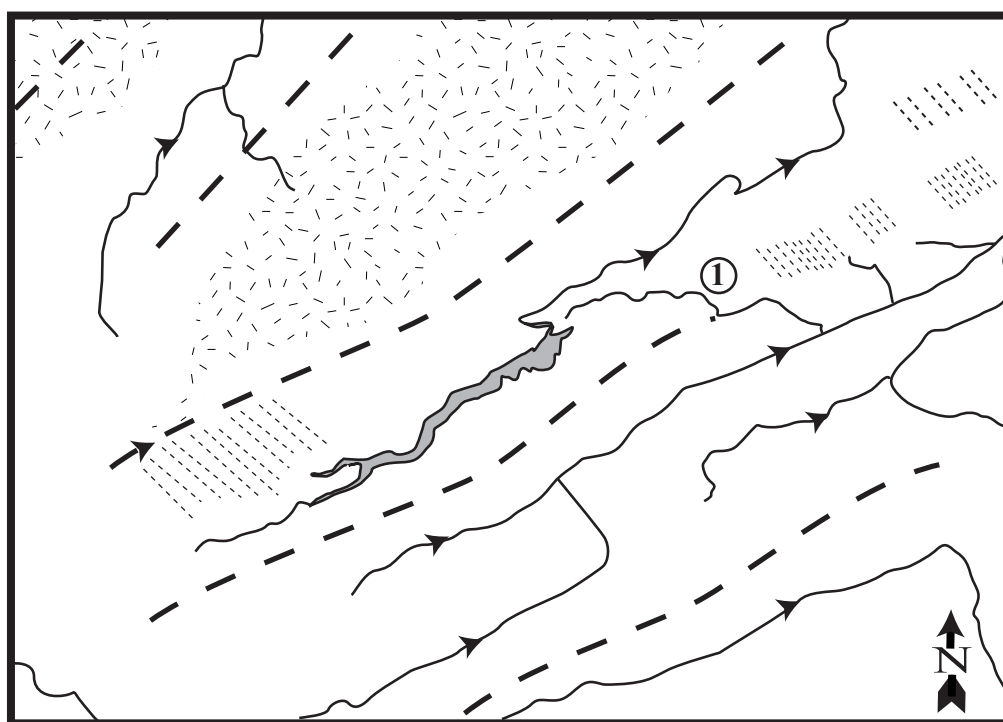


Figure 3 : Carte Géologique simplifiée de la région du Lac Caço.  
Extrait de la feuille au 1/500 000ème de Sao Luiz (Editions du CRPM).



6km



6km





Légende :		①	Paléo-exutoire
	Réseau hydrographique		2ème réseau de dunes
	1er réseau de dunes		Zones interdunaires humides

Figure 4 : Image satellite et carte d'interprétation synthétique de la région du Lac Çaço.

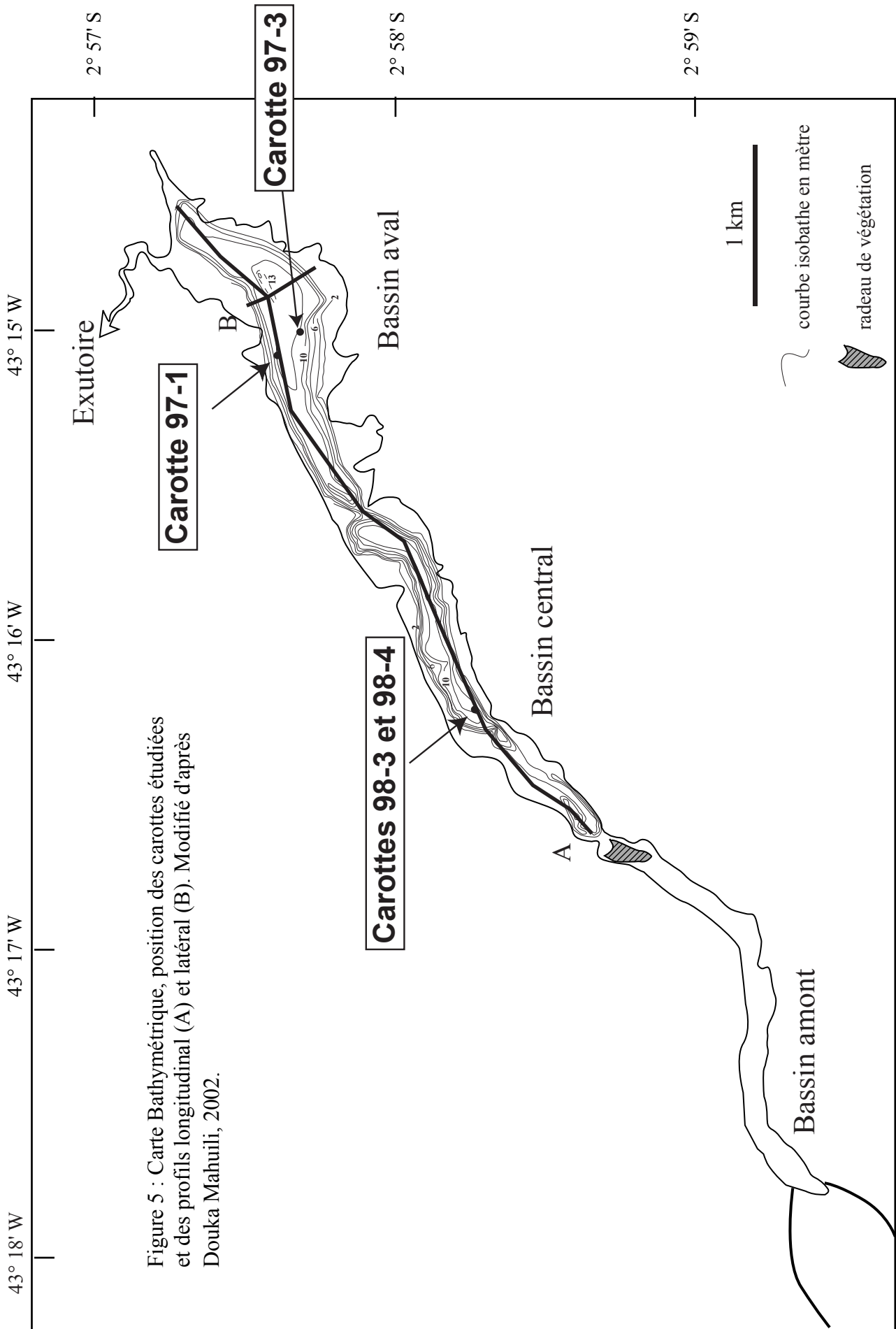


Figure 5 : Carte Bathymétrique, position des carottes étudiées et des profils longitudinal (A) et latéral (B). Modifié d'après Douka Mahuili, 2002.

Le début du plan d'eau est situé au SSE et la sortie au NNE. En fait, l'entrée du lac se situe à environ 1km du début du plan d'eau. Un radeau flottant de végétation (*floating meadow*), sur lequel se développent, entre autres des graminées, s'étend dans cet intervalle et filtre la majeure partie des apports minéraux et organiques du Rio Caço. L'épaisseur estimée de ce *floating meadow* qui est d'environ 2 mètres dans sa partie la plus septentrionale, laisse subsister environ un mètre d'eau libre par dessous. D'après le profil bathymétrique transversal (figure 6), le lac se caractérise par un fond plat qui se situe entre 10 et 12 m de profondeur, selon les saisons. Les marges du lac sont agencées en replats ou terrasses de 1 à 3 m de profondeur et de quelques mètres à quelques dizaines de mètres de large.

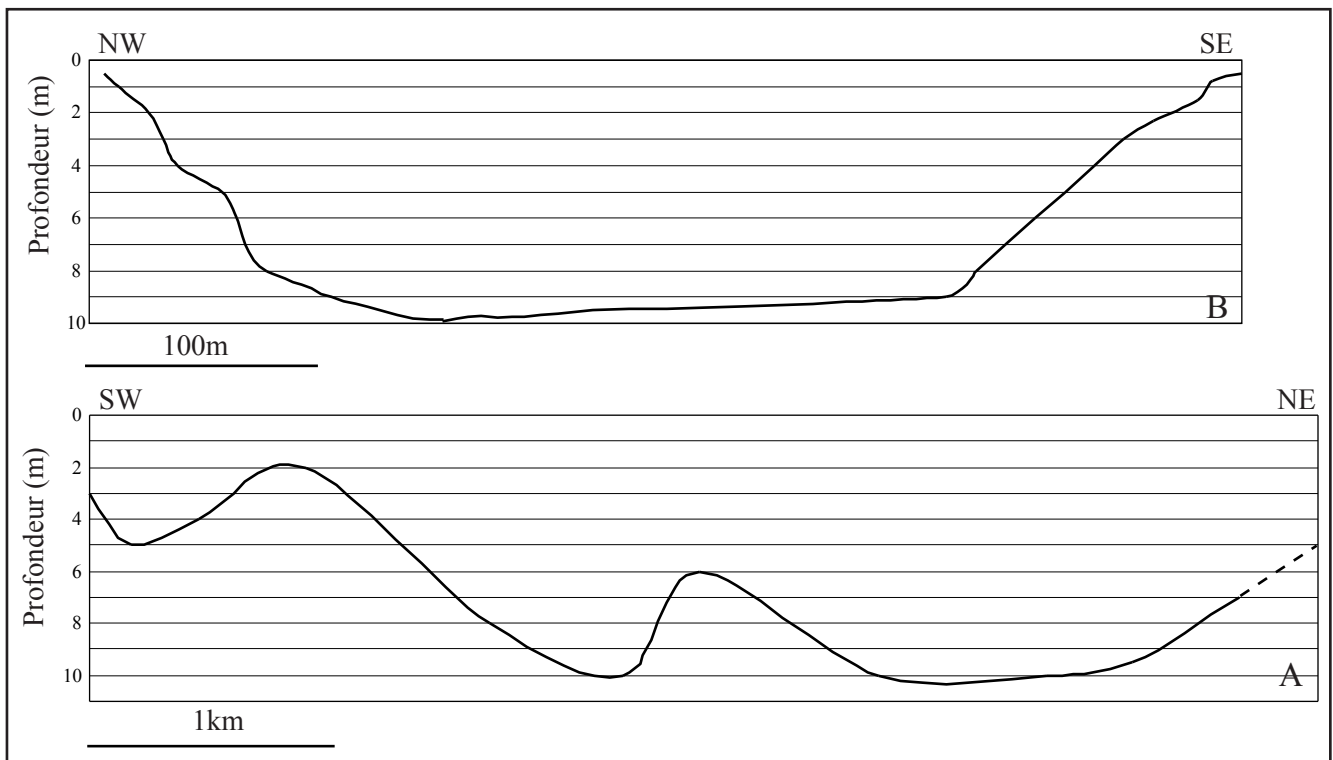


Figure 6 : Profils bathymétriques transversal (A) et longitudinal (B) du Lac Caço. Pour le tracé des profils, se reporter à la figure 5.



Le remplissage sédimentaire a été étudié par sismique réflexion (Douka Mahuli, 2002 ; Sifeddine *et al.*, sous presse). L'analyse du profil sismique transversal (figure 7) et de la partie centrale du profil longitudinal (figure 8), indique que deux unités majeures peuvent être distinguées dans les sédiments du Lac Caço.

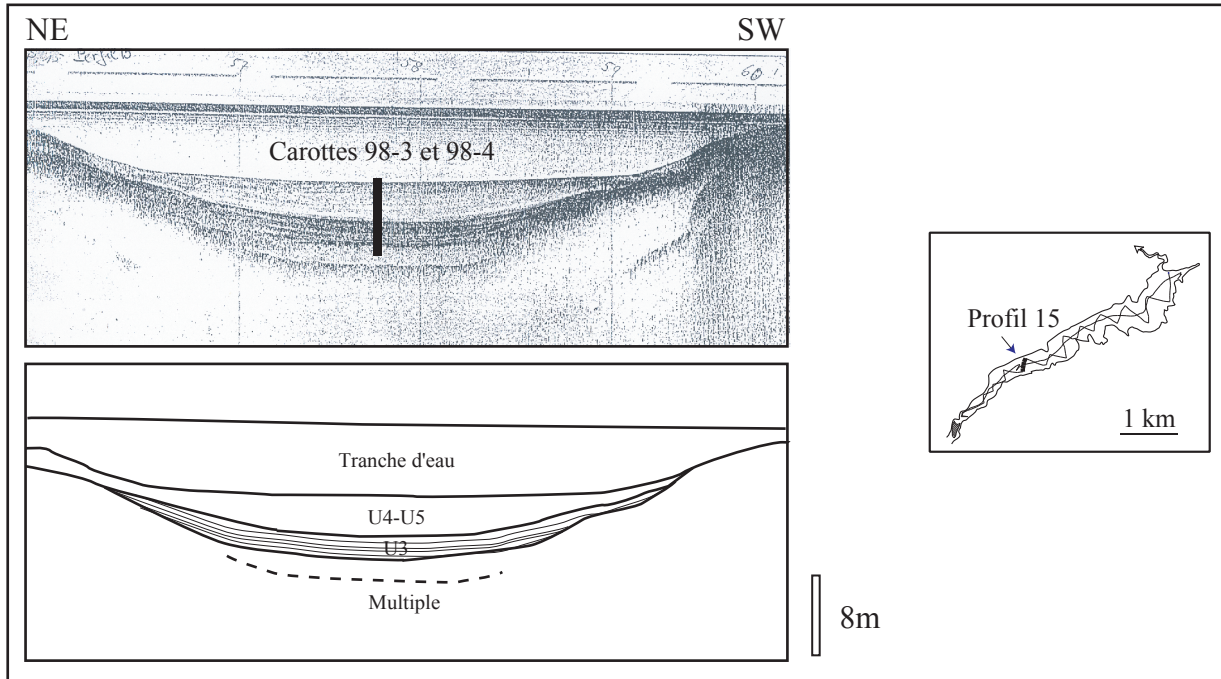


Figure 7 : Profil sismique 15 et interprétation.

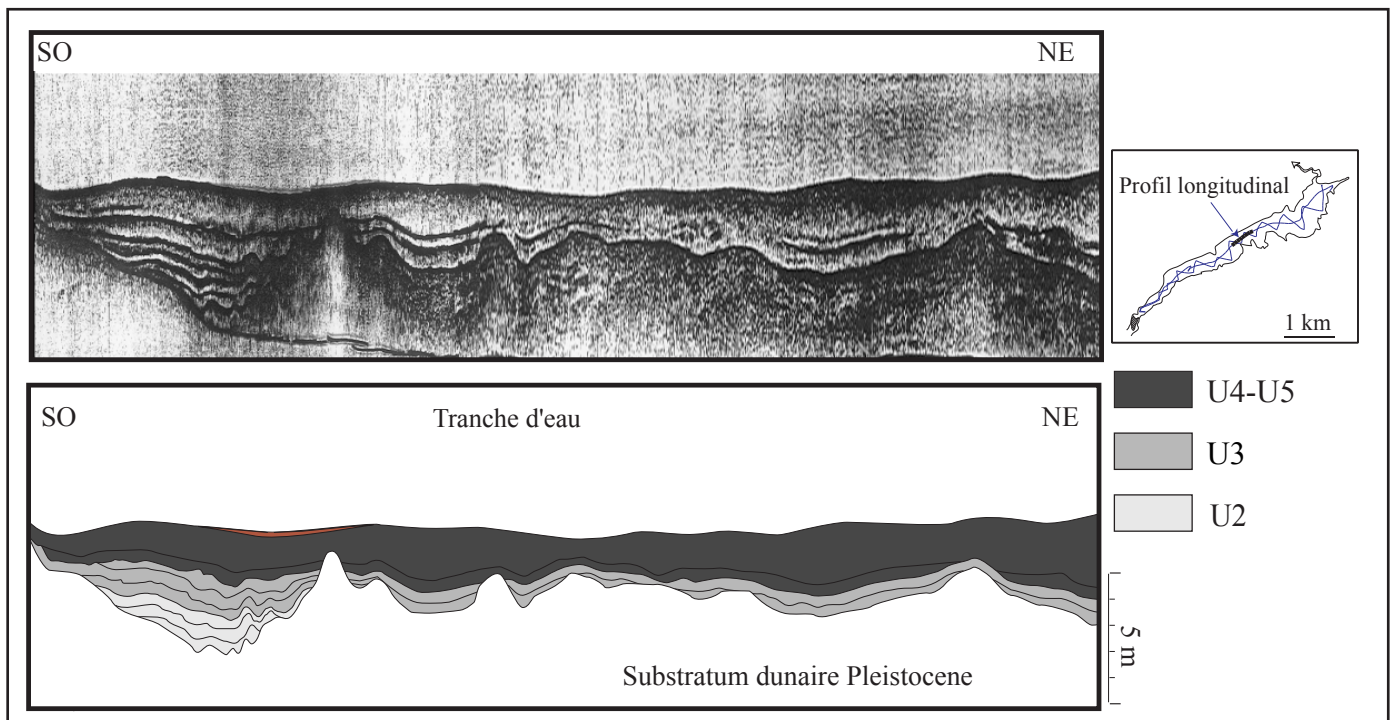


Figure 8 : Portion centrale du profil longitudinal SO-NE et interprétation.

La longueur du profil est d'environ 500m.

La plus récente (U4 et U5) qui se caractérise par un faciès acoustique sourd et apparaît en blanc homogène sur les profils sismiques, est interprétée comme un faciès à granulométrie fine. Aucune structure n'est apparente au sein de cette unité, exception faite de quelques réflecteurs plus foncés qui traduisent des changements de densité du sédiment et pourraient signaler les intervalles riches en sidérite décrits par Sifeddine *et al.* (sous presse). Les unités U4 et U5 se sont donc vraisemblablement déposées par décantation du matériel particulaire et nappage des sédiments sous-jacents. La seconde unité (U2 et U3) qui repose sous la précédente, présente des successions de réflecteurs sombres et clairs qui traduisent une rythmicité dans la sédimentation et une granulométrie en moyenne plus élevée que dans les sédiments sus-jacents. Il apparaît que la limite d'extension de la sous-unité inférieure (U2) se situe au niveau du seuil séparant les bassins central et aval. Cette limite d'extension est illustrée sur la figure 8, avec l'interprétation de la portion centrale du profil sismique longitudinal.

L'orientation de l'axe majeur du lac (NNE) est légèrement décalée par rapport aux vents dominants. La non coïncidence de ces deux axes est vraisemblablement responsable de la création de courants circulaires qui brassent constamment les eaux du lac (Bruno Turcq, comm. pers., 2001). Ces courants peuvent être à l'origine des figures d'érosion relevées sur la rive nord, sur les profils sismiques (figure 9).

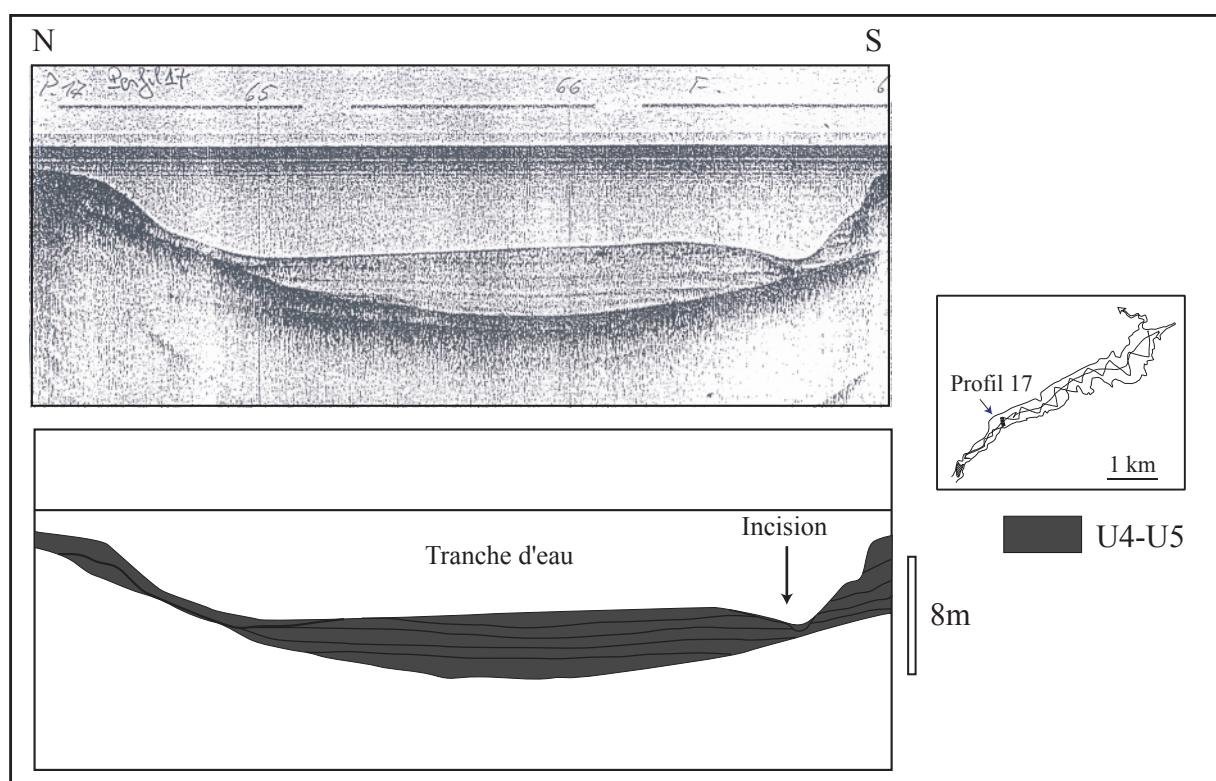


Figure 9 : Profil sismique 17 et interprétation.



## 4) Hydrodynamisme et géochimie des eaux

Comme cela a été mentionné ci-dessus, les eaux du lac sont complètement mélangées et ne montrent donc aucune stratification. Le pH de l'eau est acide en profondeur (entre 5 et 7) et la quantité d'oxygène dissous varie entre 10 et 12 mg.l<sup>-1</sup> en saison sèche et 6-8 mg.l<sup>-1</sup> en saison humide (Didier Gézequel, comm. pers., 2001). D'après ses propriétés hydrologiques ainsi que d'une production phytoplanctonique peu abondante et peu variée (*cf. infra*), le lac est dit oligotrophe.

## 5) Sources actuelles de matière organique

Les abords immédiats du lac sont peuplés de différentes espèces arbustives de Mimosaceae et de Melastomataceae, d'*Astronium sp.*, de *Byrsonima verbascifolia*, de *Curatella americana*, de *Didymopanax macrocarpum* et de quelques palmiers tel *Mauritia flexuosa*, souvent associés à *Xylopia sp.* (Ledru *et al.*, 2001). Les rives du lac sont colonisées par des arbres caractéristiques de la forêt-galerie (Melastomataceae, *Tapiria guianensis*, *Vochysia tucanorum*, *Cordia nodosa*, *Caesaria sp.*, *Ficus sp.* et *Picramia sp.*), ainsi que des espèces herbacées également identifiées sur le radeau de végétation (*Eleocharis sp.*, Orchidaceae et Eriocaulaceae). Des espèces aquatiques ou semi-aquatiques sont également recensées et comprennent : *Nymphaea sp.*, *Nymphoides sp.*, *Sagittaria sp.*, *Cabomba sp.* et *Montrychardia linifera*.

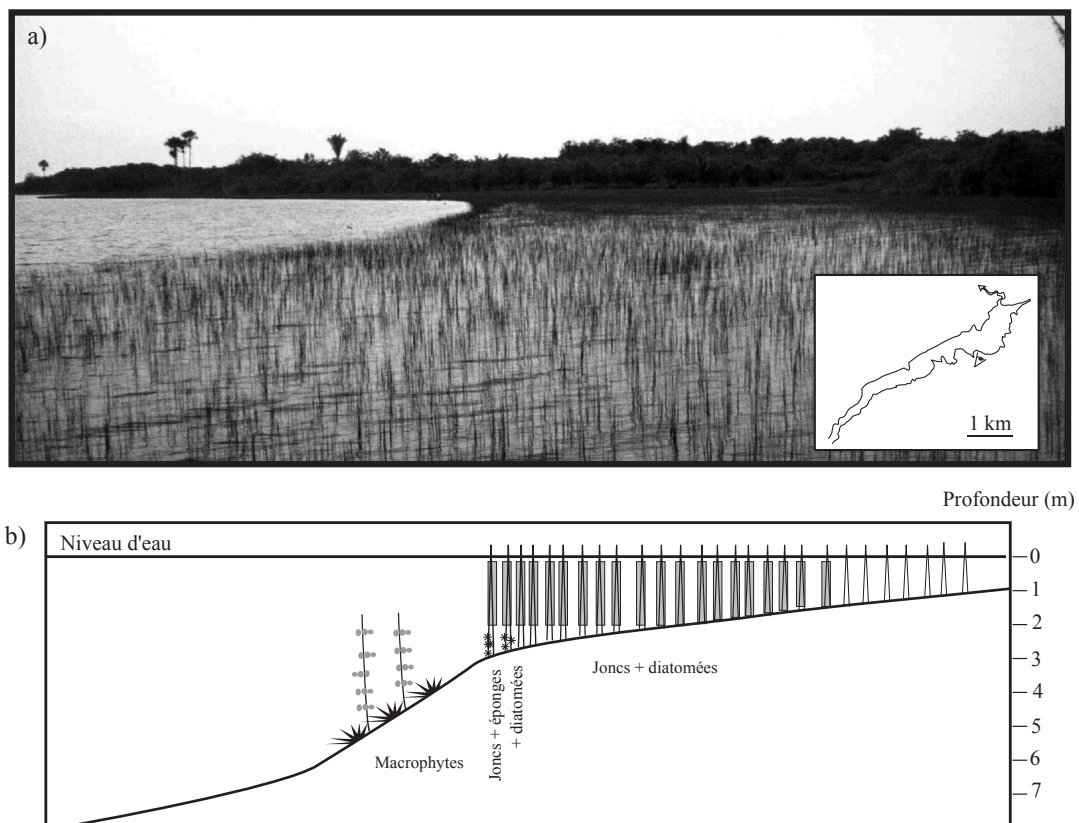


Figure 10 : a) Photographie de la marge nord-est du Lac Caço et des ceintures de joncs qui s'y développent. b) Zonation de la végétation au sein du lac.

Depuis les rives jusqu'au centre du lac, la végétation montre une forte zonation en fonction de la profondeur (figure 10b). Sur les replats disposés tout autour du lac et confinés entre 1 et 3m de profondeur (*cf. supra*) se développe une végétation à *Juncus juncus* (figure 10a). Des colonies épiphytiques de diatomées sont associées à ces joncs sous forme de manchon, entre 1m et 3m de profondeur. En bordure du talus qui limite les ceintures de joncs, une unique éponge (*Metania spirata*, Cecilia Volkmer-Ribeiro, comm. pers., 2001) colonise les dix premiers centimètres de la tige des joncs. Dans un environnement globalement faible en nutriments, il semble que ce système (*Juncus juncus* et épiphytes) fonctionne en autonomie. Les joncs et les épiphytes nourrissent une communauté périphtyque qui minéralise la MO et rend les nutriments à nouveau disponibles (Bastiaan Knoppers, comm. pers., 2001). Peu de matériel est ensuite exporté de ce système vers le centre du lac. Entre 4 et 6m, quelques végétaux submergés (macrophytes) en tapissent le fond. Les associations de diatomées sont caractérisées par des espèces acidophiles (*Brachysira longe bertalotti* et *Brachysira kunteri*), par *Incyonopsis kassai* et *Actinella guianensis*. La densité des populations algales est sensiblement égale entre la saison sèche et la saison humide, mais la diversité spécifique varie largement entre 84 taxa en saison humide et 46 en saison sèche (A.L.S. Albuquerque, comm. pers., 2001).

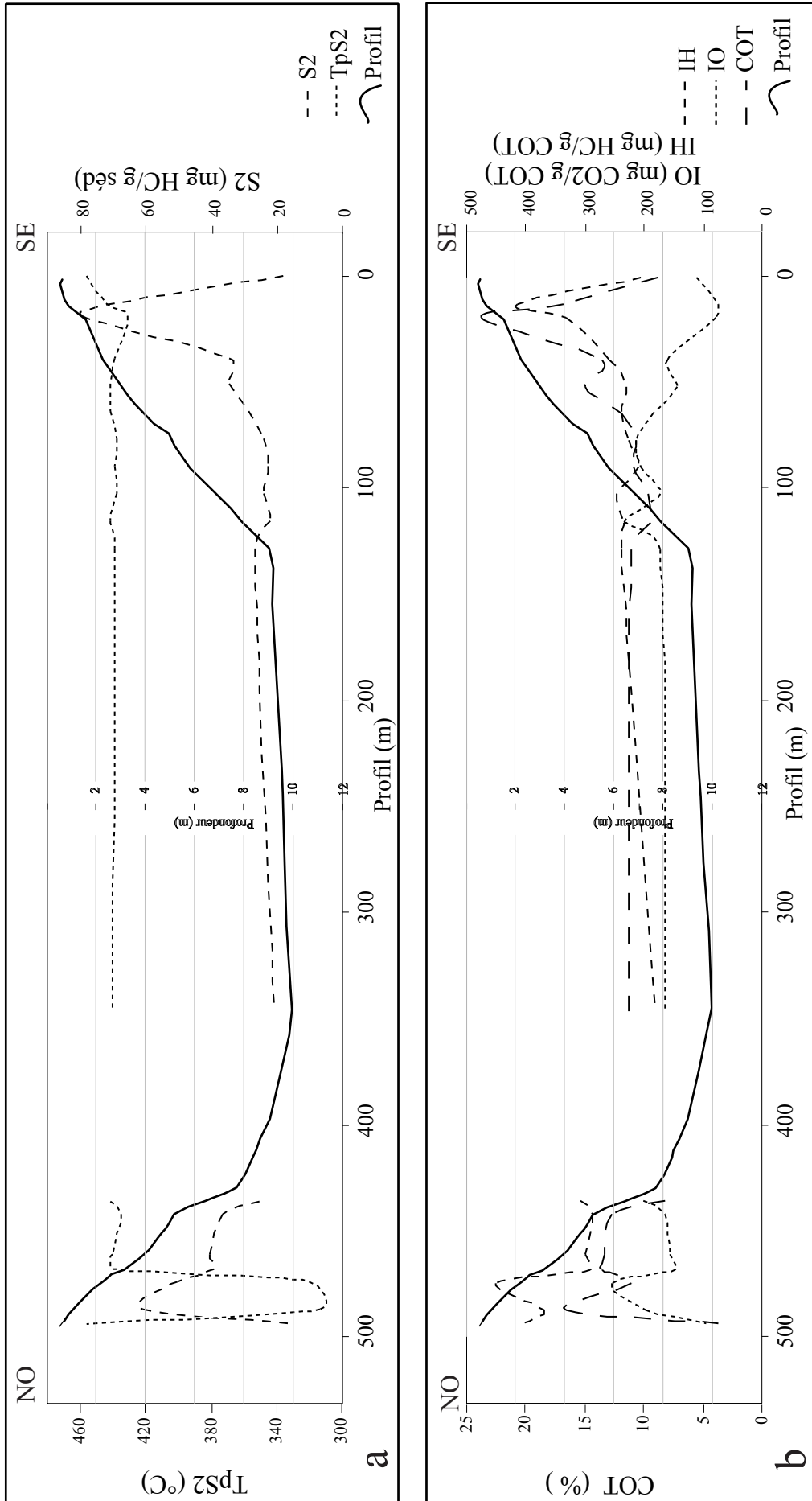


Figure 11 : Variations des principaux paramètres Rock Eval sur des échantillons de sédiments superficiels prélevés selon le profil transversal. a : S2, TpS2, b : IH, IO, COT Modifié d'après Foudi, 2002.

Une analyse des sédiments superficiels a été réalisée le long de deux profils, l'un longitudinal, l'autre transversal, dans le cadre d'un stage de DEA (Foudi, 2002). Sur le profil transversal (figure 11), les teneurs de carbone organique (COT) les plus élevées sont enregistrées par les échantillons provenant des ceintures de joncs et sont associées à des valeurs élevées de S2 et d'IH (paramètres indicateurs de la richesse en hydrogène du sédiment et de la matière organique, respectivement). Ces évidences indiquent une matière organique abondante dont la nature fortement lipidique (IH et S2 élevés) peut être attribuée aux diatomées associées aux joncs. De façon inverse, les valeurs de l'indice d'oxygène (IO) sont doublées entre les échantillons prélevés dans la ceinture de joncs et ceux collectés dans la partie la plus profonde du transect. Cette augmentation traduit soit un ajout d'oxygène par oxydation lors du transport de la matière organique, soit encore, la concentration d'un matériel initialement oxygéné (e.g. lignine des végétaux supérieurs) aux dépens du matériel phytoplanctonique, plus riche en composés hydrocarbonés. Les TpS2 (températures de production maximale de composés hydrocarbonés lors de la pyrolyse Rock-Eval), sont également plus faibles pour les échantillons de la ceinture de joncs au nord-ouest. Cette observation vient confirmer les indications précédentes puisque de faibles TpS2 (ici autour de 310-320°C) traduisent l'abondance de biopolymères bien préservés (Disnar *et al.*, 2000). Ces résultats traduisent donc un fort gradient de dégradation de la MO depuis les marges (ceinture de joncs, où la MO est produite) vers le centre du bassin, gradient réalisé en majeure partie en bordure des ceintures de joncs, au niveau du talus. Ils indiquent par ailleurs que la production primaire est en majorité réalisée au sein des ceintures de joncs. Dans la partie centrale du lac, la sédimentation qui reste pourtant à dominante organique, est donc le résultat de l'accumulation d'une matière organique très dégradée.

En plus des eaux fortement brassées et oxygénées, l'oligotrophie actuelle du lac peut être expliquée par le filtrage des particules (organiques et minérales), ainsi que des matières dissoutes qu'assure le floating meadow, à l'entrée du lac, ainsi que les ceintures de joncs, près des rives. Ce filtrage est corroboré par des réflexions croisées de Jean-Robert Disnar et de Gérard Sarazin (comm. pers., 2001). Le premier a observé qu'en amont du Lac Caço, les eaux de la rivière distributrice sont de couleur brune, ce qui traduit une charge en suspension élevée. A l'inverse, les eaux s'écoulant depuis le radeau flottant de végétation sont claires, ce que confirment les mesures d'oxygène dissous qui indiquent une forte oxygénation des eaux au sortir de ce floating meadow. Enfin, la seule contribution minérale au sédiment provient actuellement de la silice amorphe produite par les diatomées et l'unique éponge qui vit dans le

lac (*Metania spirata*, cf. supra), ainsi que par des minéraux authigènes comme la goethite et la sidérite (Duchamp, 2002; Sifeddine *et al.*, sous presse).

Le Lac Caço constitue donc actuellement un cadre d'étude original en ce qui concerne la matière organique lacustre. La MO y est abondante mais ses sources sont fortement restreintes aux végétaux supérieurs peuplant ses rives, le phytoplancton étant rapidement dégradé et les apports allochtones étant filtrés.

#### 6) Contexte écologique et zonation végétale

La végétation du Nord-Est du Brésil est de type caatinga, divisée en plusieurs écosystèmes allant de la prairie (restinga), à la savane arborescente (Cerrado) et finalement à la savane arborée (Cerradao), dans les zones les plus humides.

##### a) La savane littorale (Restinga)

Au nord du Lac Caço, à environ 80km (figures 1 et 3), se développe un écosystème original constituant l'un des seuls déserts du Brésil : le Parc National des Lençóis Maranhenses.



Figure 12 : Photographies du Parc National des Lençóis Maranhenses.

Sources : <http://www.ecosolidariedade.com.br/eng/pnlencois.asp>,

<http://www.saoluisonline.com.br/turismo/lencois.htm>

[http://www.elo.com.br/turismo\\_lencois.php](http://www.elo.com.br/turismo_lencois.php).

Des dunes actives d'une altitude moyenne comprise entre 30 et 40 mètres, s'étendent sur plus de 155 000 ha, ce qui correspond à une plage de 70km de long et de 50km de large (figure 12). Ces dunes sont constamment remaniées par les vents du nord-est qui peuvent atteindre 70km/h. Les précipitations et les variations du niveau de la nappe phréatique induisent la formation de lacs éphémères (ou lagons) et favorisent le développement d'une

végétation très spécifique de type restinga, influencée par l'action des vents et des courants marins. La végétation y est majoritairement xérophyte, décidue et ouverte. Ce type de végétation se développe sur un sol arénitique et est adapté à la sécheresse (*Remiria maritima*, *Acicarpa spathulata*, *Cordia curassavicarés*, *Oxypetalum sp.*, *Epidendrum ellipticum*, *Crotalaria striata*, *Cyrtopodium sp.*, *Annona coriacea*, *Plumieria sp.*, *Clusia lanceolata* et *Hancornia speciosa*). On y retrouve également des plantes buissonnantes telles que *Byrsonima sp.*, *Copaifera sp.*, *Hymenaea sp.*, *Caryocar coriaceum* et des Bromeliaceae. Quelques sols marécageux et mangroves se développent au voisinage des embouchures de fleuves, notamment au nord-ouest. Dans ces marécages bien préservés on trouve des espèces végétales, comme des graminées (*Cenchrus echinatus L.*, et *Chamaechrysta sp.*), des palmiers, juncs et palétuviers (*Rhizophora mangle*, *Laguncularia flexuosa*, *Avicennia tomentosa*, *Avicennia nitida*, *Conocarpus erectus*).

#### b) La savane arbustive (Cerrado)

Le Cerrado est un écosystème de savane arbustive à boisée comprenant à la fois des éléments de la restinga et des espèces rencontrées dans la forêt amazonienne ou dans la forêt de la côte Atlantique (Mata Atlantica).

#### c) La savane arborée (Cerradao)

Dans les zones plus humides (bords de lacs, bas-fonds inondés...) des associations végétales de type Forêt-Galerie sont rencontrées. Les espèces les plus communes sont des Myrtaceae, Melastomataceae et Combretaceae, Moraceae, *Didymopanax sp.* et *Myrsine sp.*

La carte présentée sur la figure 13, illustre la répartition de la végétation au nord-est du Brésil, en l'an 2000. Sur cette carte, le Lac Caço apparaît à la frontière entre deux écosystèmes très différents : la forêt amazonienne humide, à l'ouest, et la caatinga, sèche, à l'est. Le choix du Lac Caço pour étudier les variations paléoenvironnementales découle donc également d'un contexte écologique particulier. Ce lac se situe en effet à un carrefour d'écosystèmes et dans une position sensible pour étudier les variations d'extensions respectives de la forêt amazonienne et des écosystèmes plus secs du Nord-Est du Brésil.

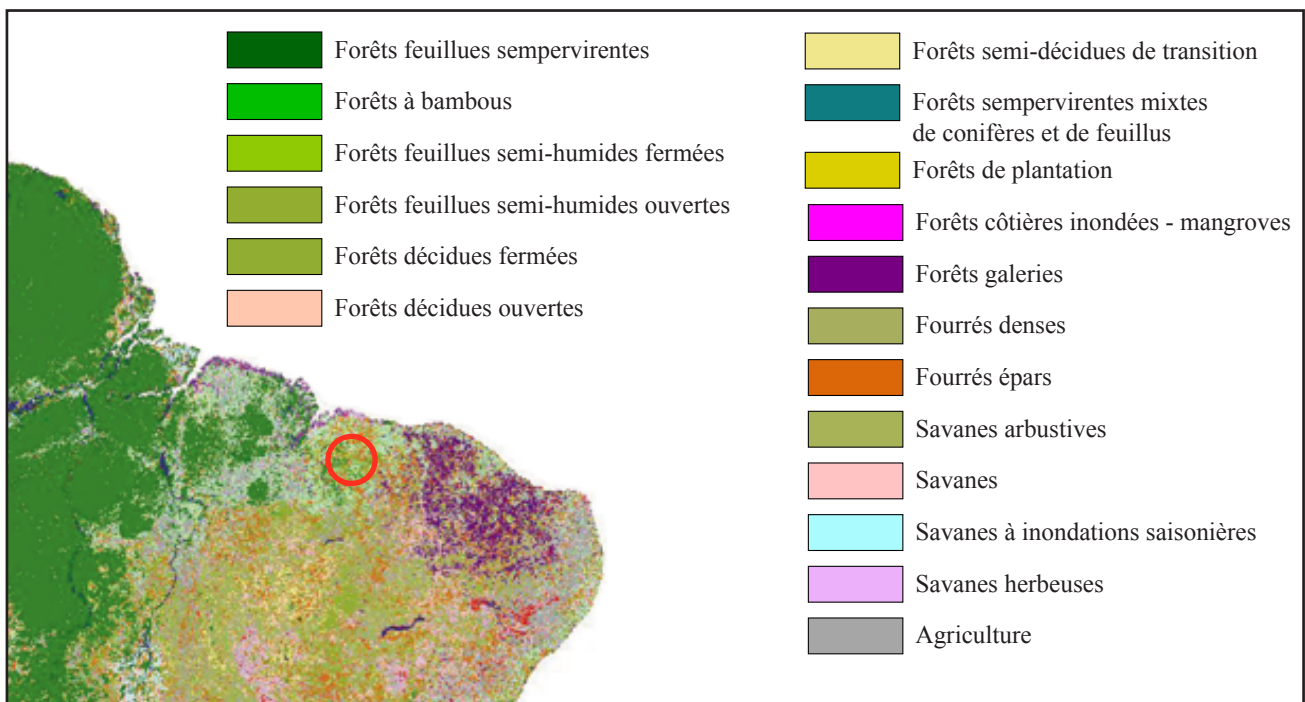
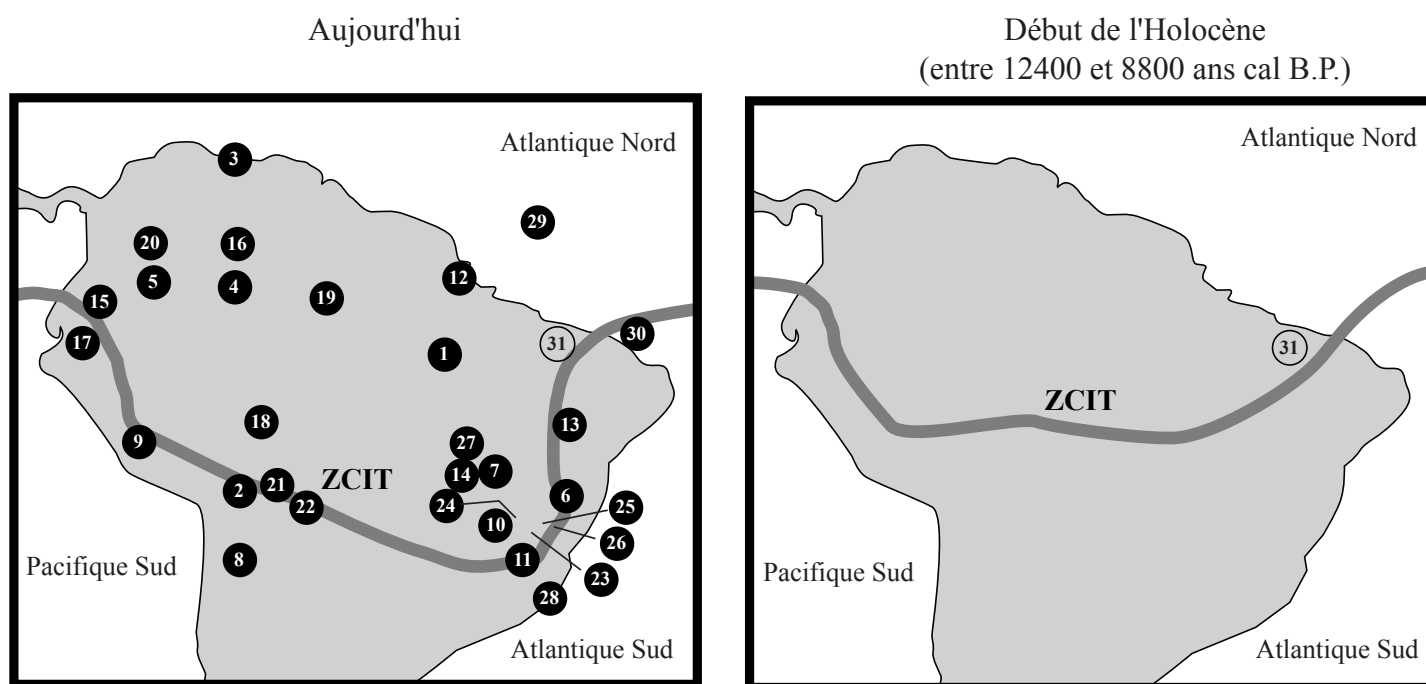


Figure 13 : Carte de répartition de la végétation actuelle dans le nord est du Brésil. Modifié d'après : Global Land Cover 2000. Vegetation Map of Latin America - Draft V-1, Hugh Eva, GVM, JRC Ispra©. Accès internet : <http://www.gvm.sai.jrc.it/glc2000/defaultGLC2000.htm>

## II- Contexte paléoclimatique en Amérique du Sud

### 1) Contexte global

La zone intertropicale est longtemps restée à l'écart des études paléoclimatiques car les variations de température sont y peu marquées (absence d'hiver thermique). En fait, dans cette région, les changements paléoclimatiques s'expriment en grande partie en termes de variations d'humidité. Dans un paragraphe précédent, nous avons vu que la distribution d'humidité dans le nord-est de l'Amérique du Sud était principalement contrôlée par les déplacements de la position de la ZCIT, en cours d'année. La durée respective des saisons sèche et humide, dépend du temps pendant lequel la ZCIT est maintenue dans sa position la plus au nord ou la plus au sud. Pour expliquer les différences d'humidité entre l'Altiplano bolivien et l'est amazonien, Martin *et al.* (1997) ont ainsi proposé qu'au début de l'Holocène (entre 12400 et 8800 ans cal B.P.), la ZCIT était maintenue plus au nord pendant l'été austral, qu'elle ne l'est actuellement (figure 14).



(1) Serra dos Carajas ; (2) Lac Titicaca ; (3) Lac Valencia ; (4) Sao Gabriel da Cachoiera ; (5) Rio Caqueta ; (6) Upper Rio Doce ; (7) Brasilia ; (8) Désert d'Atacama ; (9) Plaine de Junin ; (10) Salitre ; (11) Bananal ; (12) Lacs Crispim et Curuca ; (13) Sao Francisco ; (14) Aguas Emendadas ; (15) Lac Méra ; (16) Lac Pata ; (17) San Juan Bosco ; (18) Katira ; (19) Lac Calado ; (20) Lacs Loma Linda, El Pinal, Carimagua, Angel, Sardinias, de Agua Sucia ; (21) Lac Chaplin ; (22) Lac Bella Vista ; (23) Lac Silvana ; (24) Serra Negra ; (25) Lagoa dos Olhos ; (26) Lagoa Santa ; (27) Crominia ; (28) Itapeva ; (29) ODP Leg 932 ; (30) Carotte marine Geob 3104-1 ; (31) Lac Caco.

Figure 14 : Comparaison de la position de la Zone de Convergence Inter-Tropicale pendant l'été austral entre aujourd'hui et le début de l'Holocène. Localisation des principaux sites étudiés en Amérique du Sud. Modifié d'après Martin *et al.*, 1997.



L'intérêt du Lac Caço pour mieux comprendre les variations de position de la ZCIT est donc encore renforcé par sa position à proximité de l'entrée de la ZCIT dans le continent, à la charnière de ses déplacements. Depuis une dizaine d'années, de nouveaux sites ont été étudiés dans le but de reconstituer l'histoire paléoclimatique de l'Amérique du Sud, afin d'affiner les modèles globaux, mais également pour mieux comprendre les mécanismes qui régissent le climat dans la région. La figure 14 dresse une liste non-exhaustive de ces sites d'étude. Le Lac Caço (31) apparaît dans une zone encore méconnue.

Les paragraphes suivants présentent une brève synthèse des acquis paléoenvironnementaux et paléoclimatiques réalisés en Amérique du Sud, depuis le Dernier Maximum Glaciaire. Ceux-ci sont discutés selon les quatre grandes phases climatiques reconnues durant cette période : Dernier Maximum Glaciaire, Tardi-Glaciaire, Dryas Récent et Holocène. Après une discussion des principales évidences et controverses régionales, l'accent sera essentiellement mis sur un forage océanique foré au large de Fortaleza (Behling *et al.*, 2000), ainsi que sur les premiers résultats publiés sur les sédiments du Lac Caço (Ledru *et al.*, 2001; 2002; Sifeddine *et al.*, sous presse).

## 2) Dernier Maximum Glaciaire (DMG)

Le DMG est sans doute la période la plus controversée en ce qui concerne la paléoclimatologie de l'Amérique du Sud, comme en témoignent d'après discussions récentes.

### a) Un enregistrement lacunaire du DMG

Dans plusieurs sites d'Amérique du Sud, la sédimentation lacustre pendant le DMG (Salitre, Carajas, Itapeva, Serra Negra, Crominia, Aguas Emendadas, Pata, ..., figure 15), apparaît soit lacunaire, soit réduite à des intervalles détritiques qui témoignent, selon les auteurs, d'un assèchement quasi complet des lacs (Ledru *et al.*, 1998). Des doutes ont été émis sur l'âge et la durée des hiatus sédimentaires enregistrés (Ledru *et al.*, 1998; Colinvaux *et al.*, 2000).

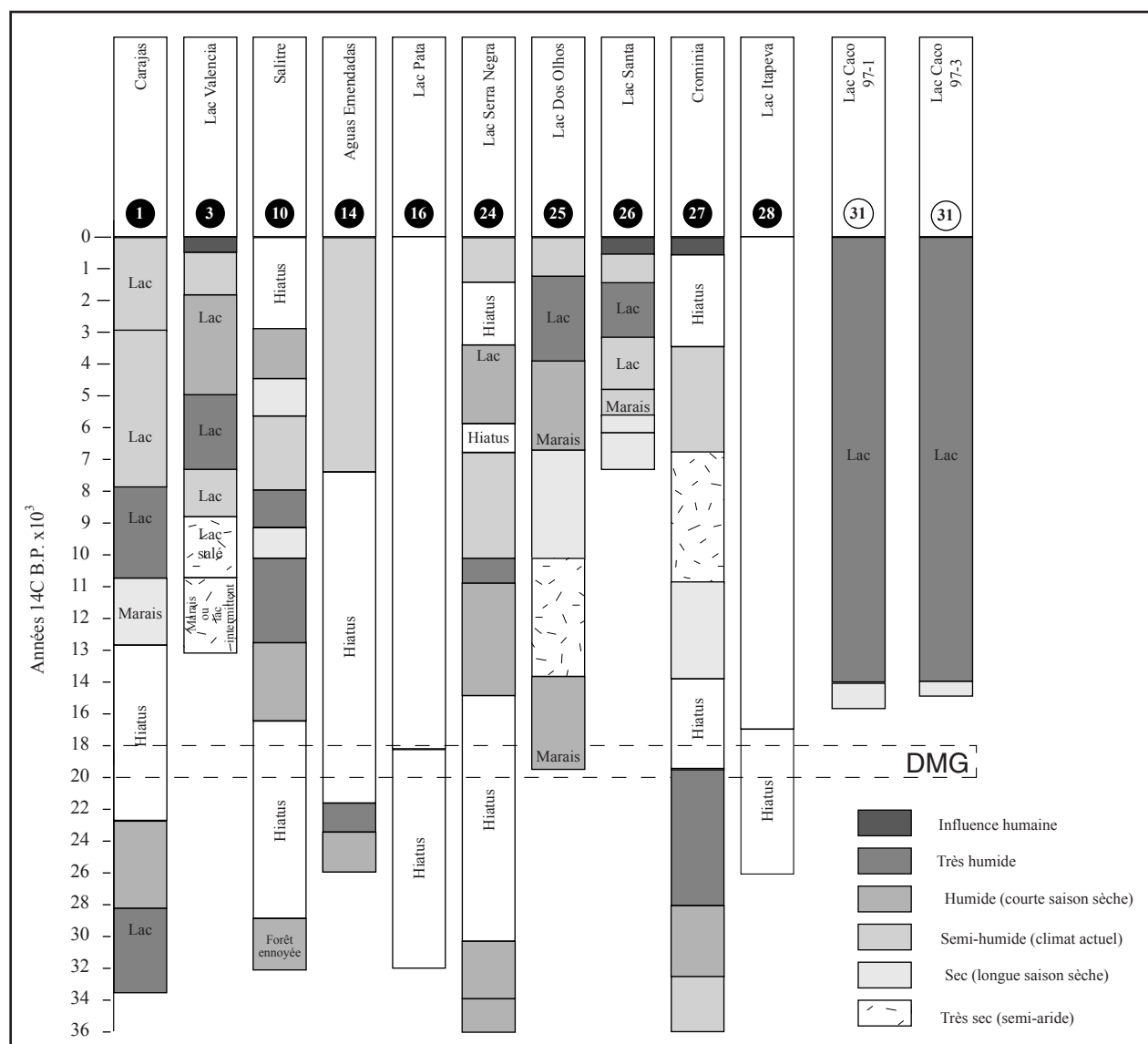


Figure 15 : Enregistrements sédimentaires depuis 36000  $^{14}\text{C}$  B.P. en Amérique du Sud. Complété d'après Salgado-Labouriau, 1997 et Ledru *et al.*, 1998. Les numéros encadrés correspondent à la localisation des sites sur la figure 14.

### b) Un consensus sur des températures moyennes plus faibles

Pendant la dernière glaciation, les glaciers andins enregistrent tous une avancée maximale (Thompson *et al.* 1995). Dans les Andes boliviennes cette avancée est maximale entre 20000 et 18000  $^{14}\text{C}$  B.P. Elle se situe autour de 25000  $^{14}\text{C}$  B.P. dans les Andes équatoriennes, et vers 15000  $^{14}\text{C}$  B.P. au Mexique. Les analyses des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau des glaciers, montrent des températures de 5 à 6°C inférieures à celles rencontrées actuellement dans les hautes altitudes, ce qui est corroboré par les mesures de gaz rares dans l'est du Brésil (Stute *et al.*, 1995). Ces résultats sont par ailleurs confirmés par les températures de surface des eaux marines tropicales (Beck *et al.*, 1997) et les modèles climatiques (Webb *et al.*, 1997).

## c) Une aridité généralisée remise en question

Jusqu'à une époque récente, la plupart des auteurs admettaient que, durant les glaciations et notamment durant la dernière, la forêt amazonienne avait subi une réduction sévère de sa superficie et un morcellement en une mosaïque de forêts séparées par des corridors de savane ou de steppe (Colinvaux *et al.*, 2000; Turcq *et al.*, 2002). Dès 1969, les disparités bio-géographiques reconnues dans la forêt actuelle ont conduit Haffer à envisager l'hypothèse de refuges naturels, déconnectés les uns des autres, dans lesquels les flores et faunes auraient évolué de façon autonome. La sécheresse semble être le principal moteur de cette réduction comme l'atteste son enregistrement dans plusieurs sites, ou encore les indices de baisse du niveau de quelques lacs amazoniens (*cf. supra*). Par la suite, le retour à des conditions plus humides aurait permis la re-connexion de ces îlots endémiques, conduisant à la forêt amazonienne telle qu'elle se présente à l'heure actuelle.

La première évidence ayant conduit à l'hypothèse des refuges en Amazonie était fondée sur la zonalité de la répartition des espèces d'oiseaux (Haffer, 1969). Cependant, selon Colinvaux *et al.* (2000), les mécanismes de spéciation qui peuvent induire de telles disparités dans la répartition des organismes, nécessitent des périodes de temps bien supérieures à un cycle Glaciaire/Interglaciaire. Une seconde évidence a été livrée par les faunes de mammifères fossiles adaptées aux environnements de savane et qui ont été retrouvées dans le du bassin de l'Amazone. Un autre argument en faveur d'une période glaciaire aride est fondé sur la présence de plusieurs réseaux de dunes fossiles, reconnus de part et d'autre du bassin de l'Amazone. Au nord-est, le champ de dunes du Llanos couvre une partie du bassin de l'Orénoque. Au sud, dans le centre du Brésil (Pantanal), un autre champ a été identifié par photo-interprétation, mais jamais sur le terrain. A l'est de l'Amazonie, deux autres champs de dunes existent, l'un dans la province de Bahia, et l'autre dans le parc du Maraňhao, à une centaine de kilomètres au nord du Lac Caço. Pour Colinvaux *et al.* (2000), aucune datation n'indique clairement que les dunes étaient effectivement actives pendant la dernière glaciation. Cependant, Thompson *et al.* (1995) indiquent que les taux de cendres enregistrés dans le glacier andin de Huascarán, étaient alors 200 fois plus élevés que durant l'Holocène, ce qui est *a priori* conforme avec une aridité des basses terres amazoniennes et l'exondation du plateau continental.

Les sédiments marins prélevés dans l'éventail sédimentaire de l'Amazone (site ODP Leg 155, Flood *et al.*, 1997), témoignent de la présence, pendant le DMG, de plantes typiques de savane et de prairie, associées à des taxa caractéristiques d'environnements froids et humides (*Alnus sp.* et *Podocarpus sp.*). Ceci confirme des conditions plutôt sèches, mais

également la persistance d'une forêt. En outre, les sédiments datés de cette période sont à dominante feldspathique. Les feldspaths, peu stables, sont aisément altérés dans des sols développés sous climat humide et pourraient donc témoigner de conditions arides. A nouveau, cet argument est réfuté par Colinvaux *et al.* (2000) qui considèrent que les basses terres amazoniennes n'ont pu fournir ces feldspaths. Ils attribuent directement ces décharges arkosiques à l'érosion des Andes, ou à l'incision du plateau continental à la faveur de la baisse généralisée du niveau marin.

#### d) Nord-Est du Brésil et Lac Caço

Les pourcentages élevés de pollens d'herbes et les faibles teneurs en pollens de buissons et d'arbres enregistrés dans une carotte marine au large de Fortaleza, soulignent une végétation de type ouverte telle que la caatinga ou une savane côtière, pendant la période glaciaire et le début de l'Holocène (Behling *et al.*, 2000). Selon ces auteurs, ces conditions sont à rapprocher de celles de semi aridité qui règnent actuellement dans la région.

En ce qui concerne directement le Lac Caço, Ledru *et al.* (2002) indiquent qu'à la fin du DMG, la végétation locale est résiduelle et composée de plantes haliophyles (*Chenopodiaceae*, *Alternanthera sp.* et *Gomphrena sp.*), de *Poaceae*, et de plantes herbacées (*Richardia sp.*, *Cyperaceae*). Ceci est également mis en évidence par la prépondérance de pollens d'herbes (NAP), dans le spectre palynologique (figure 21). Les évidences sédimentologiques attestent également de conditions plus sèches qu'aujourd'hui. Ainsi, la nature essentiellement sableuse des sédiments datés entre 14000 et 16000 <sup>14</sup>C B.P. suggère un fort transport éolien associé à un substratum peu végétalisé (pas de sols développés). Selon Sifeddine *et al.* (sous presse), la mise en place de ce matériel peut être considérée comme une conséquence de saisons sèches, plus longues qu'à l'Actuel (6 mois). Toutefois, cette unité sableuse est interstratifiée de nombreuses lamines plus organiques qui pourraient témoigner de phases plus humides. Le pas d'échantillonnage de la carotte étudiée ne permet pas d'estimer la périodicité de ces épisodes humides.

## e) Synthèse

Jusqu'à peu, les auteurs s'accordaient sur plusieurs points en ce qui concerne les conditions environnementales et climatiques qui auraient prévalu durant la dernière glaciation. Pendant le DMG, le nord-est du Brésil aurait vu se développer des conditions climatiques plus froides et sans doute plus sèches qu'à l'Actuel. Ces conditions auraient conduit à la réduction de la forêt tropicale et à l'établissement d'une végétation de type savane près des côtes. Ces hypothèses ont été sévèrement remises en question. Pour Colinvaux *et al.* (2000), le postulat initial d'un climat aride pendant le DMG, aurait orienté les différents auteurs vers cette interprétation des divers indices paléontologiques, botaniques ou sédimentologiques, y compris l'existence même de fréquents hiatus sédimentaires dans l'intervalle considéré.

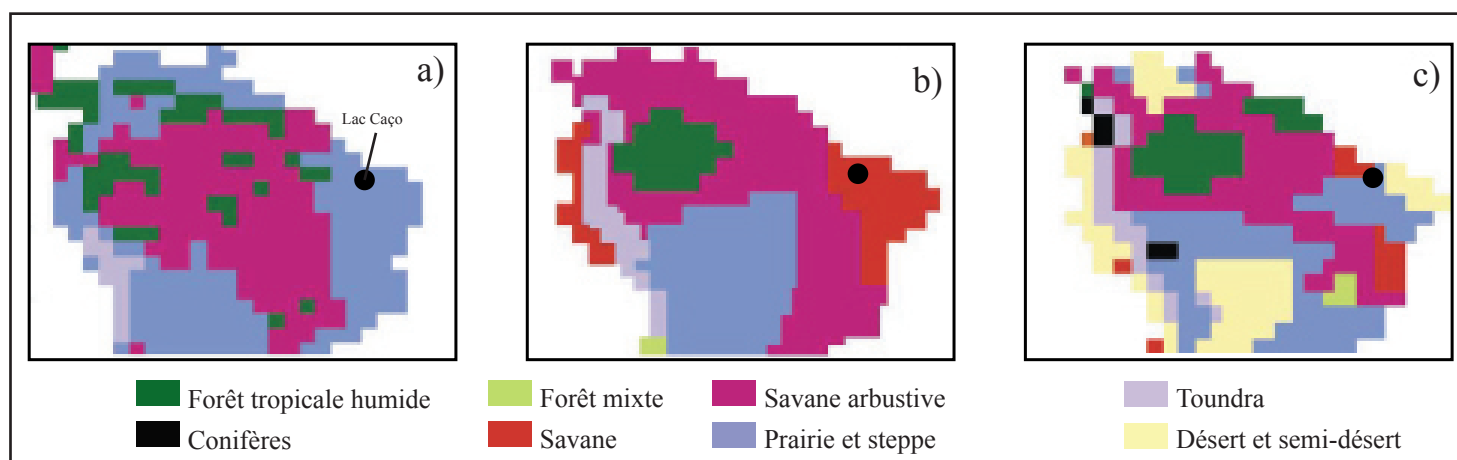


Figure 16 : Différentes hypothèses sur la distribution de végétation pendant le Dernier Maximum Glaciaire en Amérique du Sud. D'après Turcq *et al.*, 2002. (a) Van Campo *et al.* (1993), (b) Crowley (1995), (c) Adams et Faure (1998).

Comme le montre la figure 16, Turcq *et al.* (2002) illustrent cette controverse sur l'extension de la forêt amazonienne pendant le DMG, par différentes représentations réalisées grâce à divers modèles climatiques. La première carte qui résulte de la modélisation CLIMAP, est principalement reconstituée à partir des travaux de Ab'Saber (1977), un fervent supporter de l'hypothèse des refuges. La seconde carte est le résultat des travaux de Crowley (1995), fondés sur l'analyse palynologique de six sites sud-américains. La dernière carte, établie d'après Adams et Faure (1998), compile à la fois des données palynologiques et d'autres arguments sédimentologiques. Ainsi, selon les modèles, durant le DMG, le Lac Caço se situait soit en zone de prairies et de steppes, soit en zone de savane, soit entre savane, prairie et semi-désert (figure 16).

A la lumière des travaux effectués en Amérique du Sud depuis plus de vingt ans, et en prenant les mêmes précautions que Colinvaux *et al.* (2000), Turcq *et al.* (2002) réaffirment

que pendant le DMG, le climat de la région d'étude était globalement plus sec qu'actuellement. Cette sécheresse relative aurait toutefois été insuffisante pour affecter de manière significative l'extension de la forêt amazonienne, ce qui s'accorde globalement avec l'opinion de Colinvaux *et al.* (2000).

## 3) Tardi-Glaciaire

## a) Généralités

La sortie de glaciation s'accompagne de variations abruptes du climat comme le montrent les enregistrements du  $\delta^{18}\text{O}$  des glaciers andins (Thompson *et al.*, 1995; 1998; 2000) ou de la carotte GISP2 (Blunier *et al.*, 1998; Blunier et Brook, 2001) (figure 17). En Amérique du Sud, en plusieurs sites, la sédimentation lacustre se caractérise alors par des horizons détritiques importants, correspondant au lessivage des bassins versants (Sifeddine *et al.*, 2001 ; Bertaux *et al.*, 1998 ; Turcq *et al.*, 2000). Les auteurs considèrent que ces horizons ont été déposés sous l'influence de précipitations très érosives, alors que la végétation n'avait pas encore stabilisé le sol. Deux phases d'augmentation de la tranche d'eau sont en général enregistrées vers 16000 et 13000  $^{14}\text{C}$  B.P. Dans la région de Carajas, ce recru d'humidité aurait été enregistré plus tardivement par la recrudescence de la forêt (à partir de 13000  $^{14}\text{C}$  B.P.), alors que des conditions sèches régnaient dans le centre du Brésil (Salgado-Labouriau, 1998).

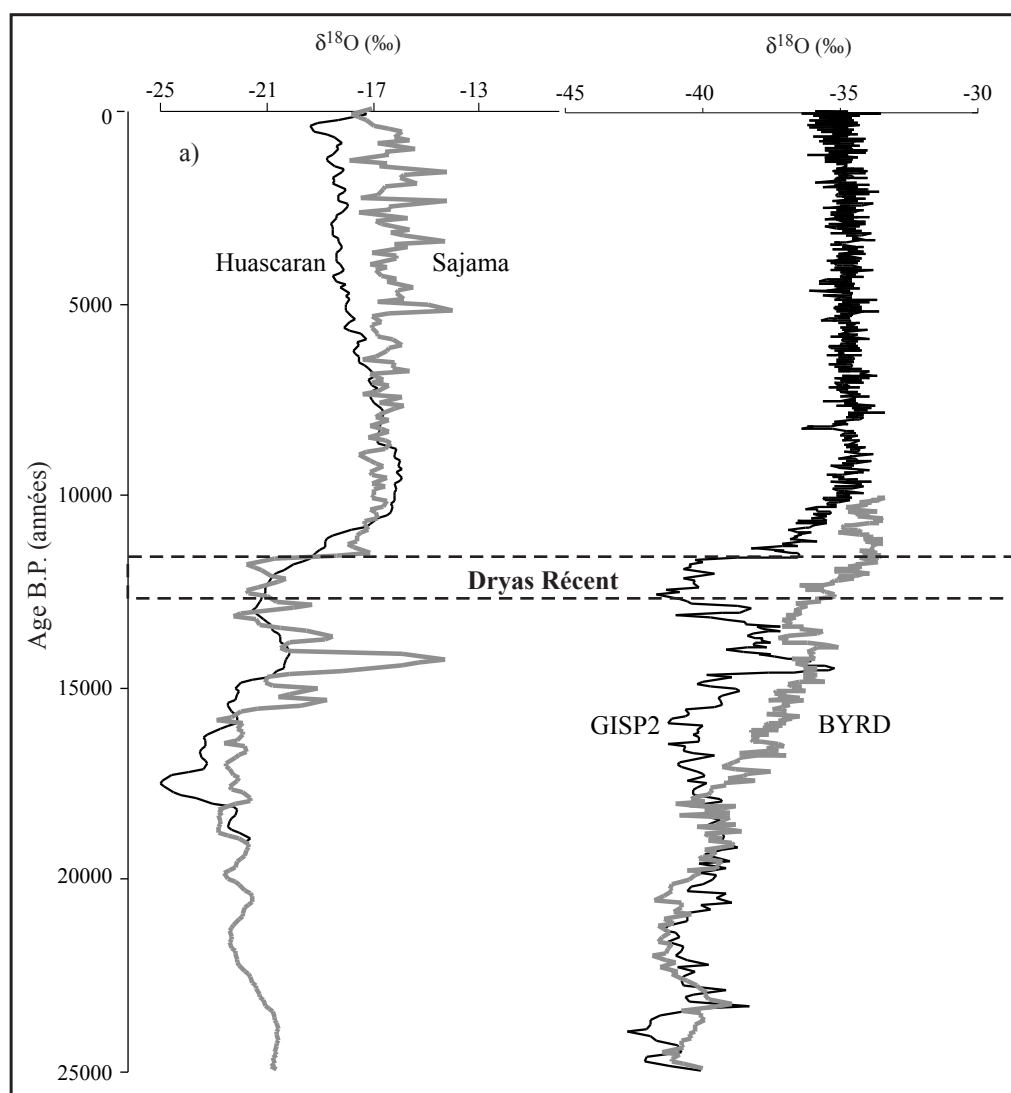


Figure 17 : Variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de quatre carottes de glaces prélevées a) dans les glaciers andins (Huascarán et Sajama) et b) en Antarctique (BYRD) et en Arctique (GISP2). D'après Thompson *et al.*, 1998; 2000; Blunier *et al.*, 1998; Blunier et Brook, 2001)

## b) Nord-est du Brésil

Dans les sédiments prélevés sur la marge Atlantique au nord est du Brésil (Behling *et al.*, 2000), des fréquences élevées de spores de *Cyathea sp.* (fougère) sont reportées entre 15500 et 11800  $^{14}\text{C}$  B.P. (figure 18). La présence de cette plante sur le continent, implique des habitats très humides, sans saison sèche marquée. Les rapports Ti/Ca élevés, indicateurs de l'intensité de l'érosion sur le continent, confirment que les conditions étaient plus humides à la fin du Pléistocène. Selon Behling *et al.* (2000), cet épisode est le plus humide qu'aurait alors connu la région depuis plus de 42000 ans. Ces conditions auraient permis le développement d'écosystèmes humides (forêts-galerie...) dans un paysage aujourd'hui semi-aride. Cette période a par ailleurs vraisemblablement permis des échanges floristiques entre la forêt amazonienne et la forêt atlantique.

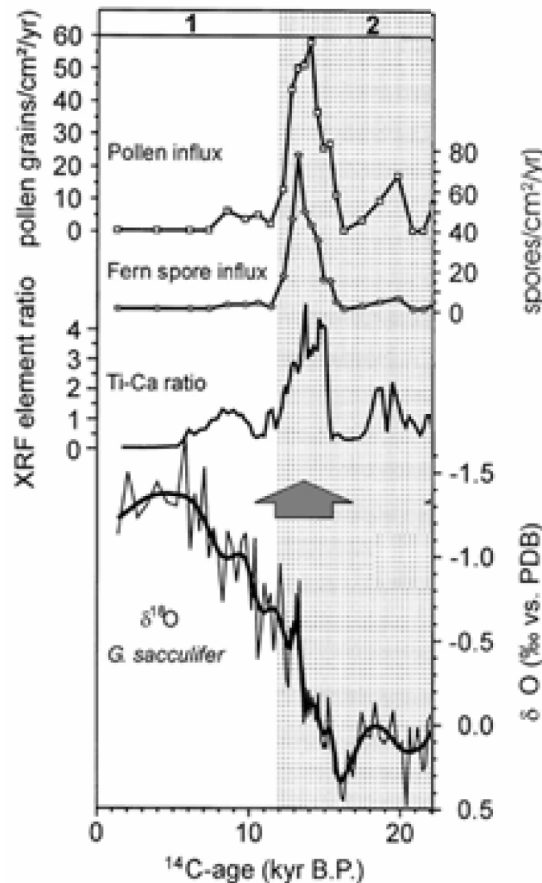


Figure 18 : Comparaison des flux de pollen, de spores de fougères et des valeurs du rapport Ti-Ca avec l'enregistrement en  $^{18}\text{O}$  de foraminifères. Carotte marine forée au Nord-Est du Brésil. Extrait de Behling *et al.*, 2000.



## c) Le Lac Çaço

En ce qui concerne le Lac Çaço, en se fondant sur les proportions de pollens d'arbres, Ledru *et al.* (2001) reconnaissent 4 phases de végétation qui traduisent une augmentation de l'humidité entre 14000 et 11500  $^{14}\text{C}$  B.P, avec l'établissement progressif d'une forêt dense autour du lac. La première phase, qui se situerait entre 14000 et 13500  $^{14}\text{C}$  B.P., se caractérise par présence de pollens de *Byrsonima sp.* et *Didymopanax sp.* Ensuite, entre 13500 et 13000  $^{14}\text{C}$  B.P., survient une décroissance des pollens de *Byrsonima sp.* et *Didymopanax sp.*, ainsi qu'une augmentation des Melastomataceae/Combretaceae et *Myrsine* qui deviennent dominants. La phase suivante, entre 13000 et 12800  $^{14}\text{C}$  B.P., est marquée par l'augmentation des pollens de Moraceae et *Cecropia sp.* (des plantes pionnières) puis de *Podocarpus sp.* (figure 19). Enfin, entre 12500 et 11500  $^{14}\text{C}$  B.P., les pollens de *Podocarpus sp.* disparaissent au profit des Myrtaceae qui deviennent dominants. Les auteurs interprètent ces données comme indicatrices de conditions globalement froides et humides, d'abord marquées par le développement de plantes pionnières, puis par l'essor de *Podocarpus sp.*, suivi de sa disparition avec le retour de conditions plus chaudes.

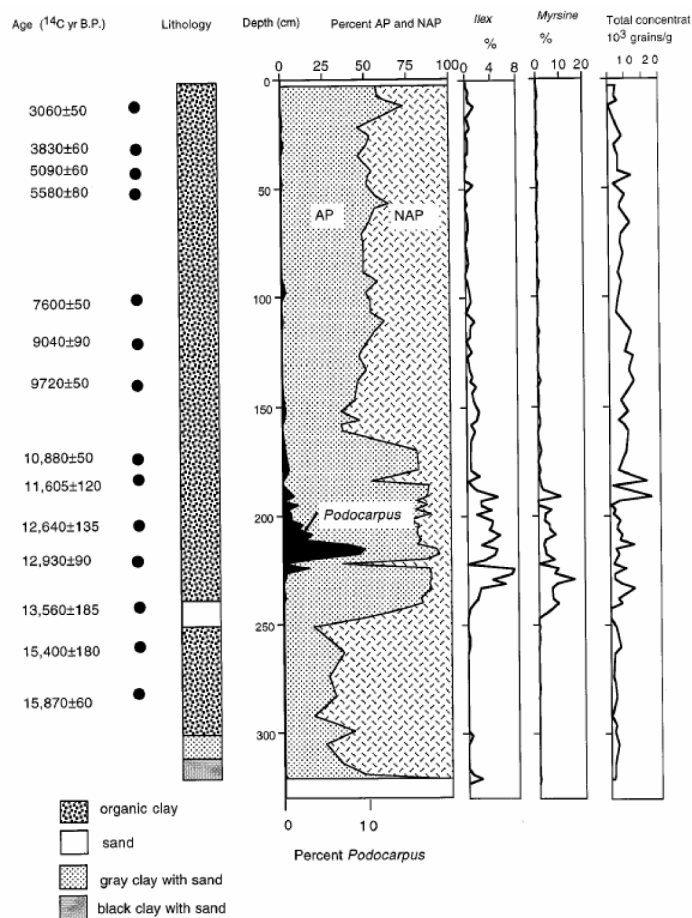


Figure 19 : Résultats palynologiques obtenus sur la carotte 97-1 prélevée dans les sédiments du Lac Çaço. Extrait de Ledru *et al.*, 2001.

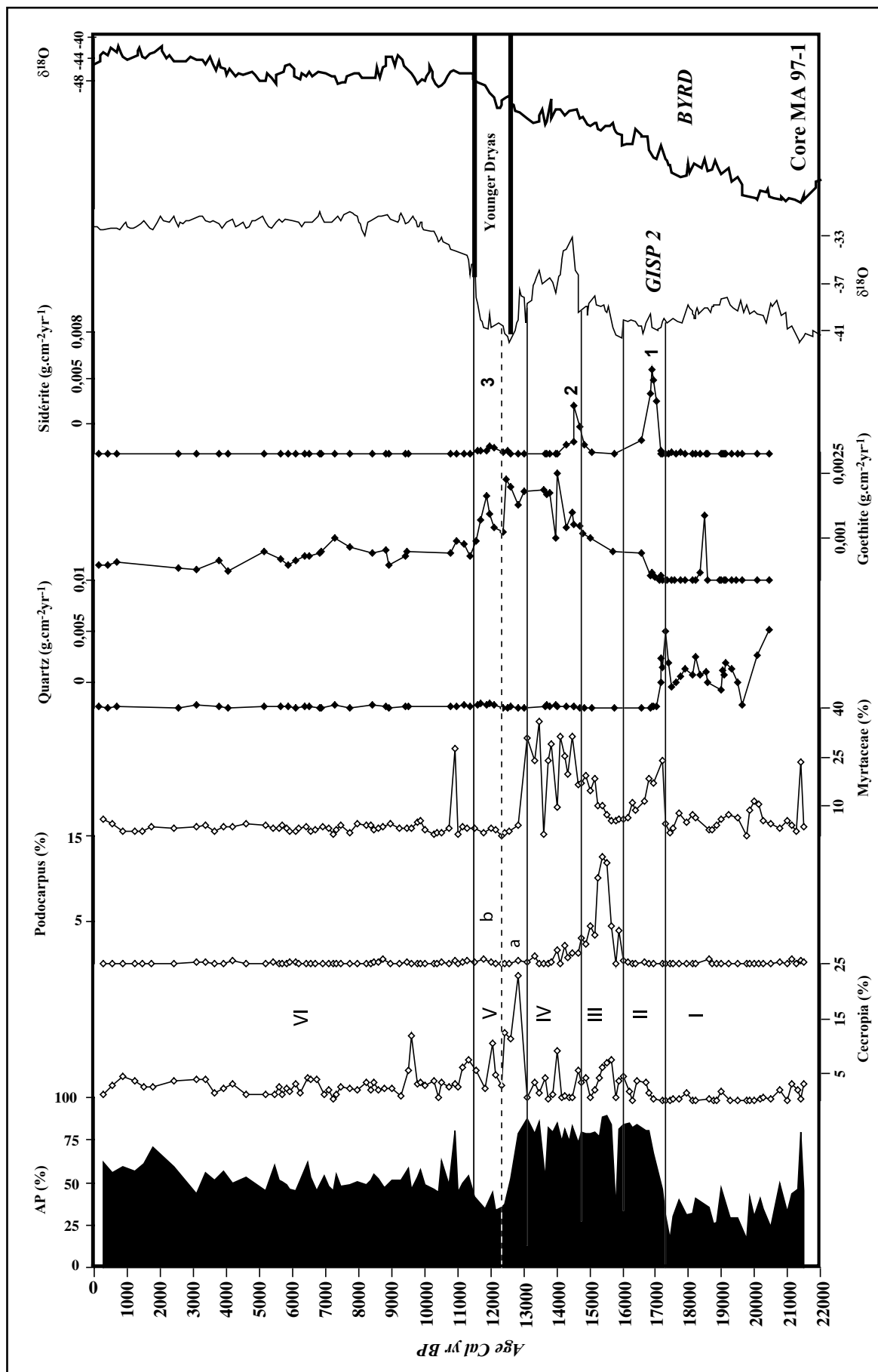


Figure 20 : Enregistrement pollinique et flux minéraux dans la carotte 97-1 du Lac Caço et comparaison avec le  $\delta^{18}\text{O}$  des forages GISP et BYRD. Extrait de Sifeddine *et al.*, sous presse.

D'un point de vue sédimentologique, ces assertions sont confirmées par les travaux de Sifeddine *et al.* (sous presse) qui enregistrent au moins trois phases d'augmentation du niveau du lac Caço pendant le Tardi-Glaciaire. Les conditions plus humides se traduisent par une augmentation du niveau lacustre de plus de 6 mètres en 700 ans, entre 17400 et 16200 ans cal B.P. (Phase II, figure 20). Cette augmentation du niveau du lac est mise en évidence par le laps de temps écoulé entre le début de la sédimentation organique au centre du lac et sur la marge. Par ailleurs, l'abondance de sidérite enregistrée à la base de cet intervalle, indiquerait la dissolution et le transport de fer jusqu'au lac, à la faveur d'une augmentation du régime des pluies et du développement de la forêt. Le rapport Précipitation : Evaporation (P/E) était donc alors supérieur à 1. Ensuite, entre 16200 et 14700 ans cal B.P. (Phase III), le niveau du lac se serait maintenu constant, reflétant un rapport P/E équilibré. Au début de la phase IV (14700-12900 ans cal B.P.), la présence de sidérite et des pourcentages plus élevés de pollens de Myrtaceae, traduiraient une nouvelle augmentation de la tranche d'eau. Cette nouvelle phase aurait donc encore été plus humide.

#### d) Synthèse

La sortie de glaciation a donc vraisemblablement été accompagnée, certes, par un relatif réchauffement, mais surtout par une augmentation générale de l'humidité dans la région. Les tenants de l'hypothèse de Haffer (1969) soutiennent que, pendant cette période, les refuges de forêts humides évoqués plus haut avaient été reconnectés. Selon ces auteurs, c'est la période la plus humide qu'aurait connue le NE du Brésil, avec un développement maximal des forêts.

#### 4) Dryas Récent

##### a) Enregistrements du Dryas Récent en Amérique Centrale et dans les Andes

van't Veer *et al.* (2000) ont résumé l'état des connaissances sur le Dryas Récent dans le nord de l'Amérique du Sud et en Amérique Centrale. Au Guatemala, en Colombie, en Equateur et au Pérou, cette période correspond à des températures inférieures de 1,5 à 3°C à celles actuelles (Leyden *et al.*, 1995). Dans les Andes, les carottes de glace de Sajama et Huascarán ont également enregistré ce refroidissement (figure 17, Thompson *et al.*, 1995; 1998; 2000). Celui-ci a été appelé Inversion Climatique de la Déglaciation (DCR) par Thompson *et al.* (1998). À cette baisse de température s'associe une diminution de l'humidité. Cette dernière se marque par une baisse du niveau du Lac Fuquene qui se traduit par un hiatus sédimentaire. Ces conditions climatiques paraissent confirmées par les données palynologiques qui, durant cette période, témoignent d'une végétation ouverte, dominée par

les Poaceae et Asteraceae. Cette phase plus sèche et plus froide est connue dans la région sous le nom de Stade El Abra (van't Veer *et al.*, 2000).

### b) Le Lac Caço

Dans les sédiments du Lac Caço plusieurs évidences témoignent d'une sécheresse relative, durant le Dryas Récent. Un hiatus sédimentaire reconnu dans la carotte prélevée sur la marge (97-3), est interprété par Sifeddine *et al.* (sous presse), comme indicateur d'une baisse du niveau lacustre. D'un point de vue palynologique, ces conditions plus sèches, soulignées par la réduction de la forêt humide, sont révélées par un rapport AP/NAP et des fréquences de Myrtaceae plus faibles que précédemment. Une confirmation supplémentaire est apportée par l'augmentation des pollens de *Cecropia sp.*, une plante pionnière qui colonise les espaces laissés vacants par la forêt humide (figure 21).

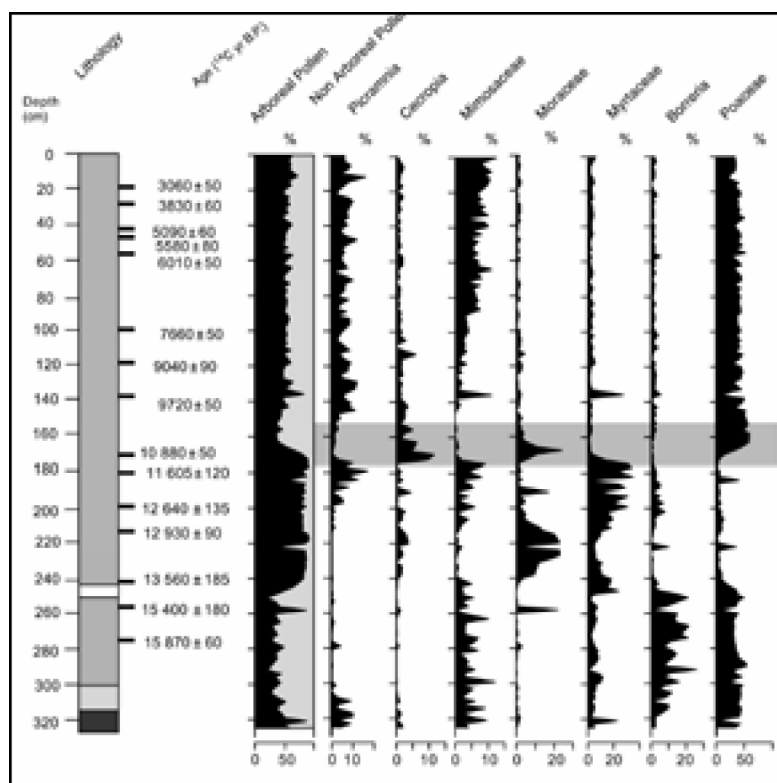


Figure 21 : Enregistrement du Dryas Récent par l'analyse palynologique des sédiments du Lac Caço. Extrait de Ledru *et al.*, 2002.

## c) Synthèse

L'épisode froid du Dryas Récent est considéré comme un phénomène ayant essentiellement affecté l'Hémisphère Nord. Cette oscillation qui a été démontrée comme synchrone entre le Groenland, le Bassin de Cariaco, le Delta de l'Amazone et les Andes (Ledru *et al.*, 2002), n'a pas été enregistrée dans les carottes de glace de l'Antarctique (figure 17). Dans la région du Lac Caço, cet épisode froid de l'Hémisphère Nord, s'est apparemment traduit par un climat plus sec, ce qui représente un des témoignages les plus méridionaux du Dryas Récent. En fait, comme le font remarquer Ledru *et al.* (2001), les études portant sur le Tardi-Glaciaire en général, et le Dryas Récent en particulier, sont beaucoup moins documentées que sur le DMG. Ce hiatus dans notre connaissance du Dryas Récent apparaît surtout lié à la faiblesse des résolutions chronologiques (van't Veer *et al.*, 2000 et Ledru *et al.*, 2002). Enfin, le Dryas Récent paraît également caractérisé par une augmentation notable des charbons de bois dans plusieurs sites d'Amérique du Sud (Haberle et Ledru, 2001). L'origine anthropique de ces charbons de bois n'est pas clairement établie. Ils pourraient donc témoigner d'une recrudescence d'incendies naturels, à la faveur de phases sèches qui se sont succédées depuis le Dryas Récent.

## 5) Holocène

L'Holocène est classiquement considéré comme stable d'un point de vue climatique (Dansgaard *et al.*, 1993). Les taux de cendres, de nitrates et les valeurs de  $^{18}\text{O}$  enregistrés par les carottes de glace prélevées dans les Andes du sud (Sajama, Bolivie, et Huascaran, Pérou) démontrent toutefois que des événements froids à période millénaire ont affecté la région pendant l'Holocène (figure 17; Thompson *et al.*, 2000).

L'enregistrement palynologique de la carotte 97-1 du Lac Caço indique l'établissement très rapide de la végétation actuelle (Cerrado), après le Dryas Récent. La mise en place de l'écosystème qui perdure encore à l'heure actuelle, se signale par une légère augmentation du rapport AP/NAP (figure 19) ainsi que par l'augmentation des fréquences de Mimosaceae et d'*Astronium sp.* (Ledru *et al.*, 2001; Ledru, comm. pers., 2001).

Dans la perspective d'une application des méthodes de la géochimie organique et notamment de l'analyse des marqueurs moléculaires à la lecture d'un enregistrement sédimentaire, le Lac Caço paraît offrir un cadre particulièrement favorable de par : (i) ses contextes géologique et limnologique particuliers ; (ii) le contrôle des sources de matières organiques ; (iii) sa position à la limite de deux écosystèmes très différents (forêt humide et caatinga sèche), mais aussi à proximité de l'Atlantique, dans la zone où la ZCIT pénètre dans le continent et où elle s'infléchit entre saison sèche et saison humide. Par ailleurs, d'un point de vue paléoenvironnemental et/ou paléoclimatique, une attention particulière devra être portée aux modalités de l'enregistrement des quatre périodes clés survenues depuis la dernière glaciation, soit : la fin du DMG, le Tardi-Glaciaire, le Dryas Récent et l'Holocène.



**CHAPITRE II - Triterpènes pentacycliques : Origine, diagenèse  
et intérêts paléoenvironnementaux.**





## I- Introduction

La géochimie organique s'attache à analyser la matière organique contenue dans les échantillons géologiques et à utiliser les informations obtenues lors de cette caractérisation pour reconstituer les paléoenvironnements. La matière organique sédimentaire recèle une grande diversité de composés accessibles par des méthodes diverses et variées. L'une des méthodes utilisées classiquement pour décrire la matière organique sédimentaire est la caractérisation de sa fraction lipidique, isolée par extraction à l'aide de solvants organiques. Dans cette fraction, le géochimiste organicien recherche les molécules dont la structure est suffisamment préservée pour qu'elles puissent être reliées, le plus spécifiquement possible, à l'organisme qui les a produites. La famille bio-géo-chimique qui a le plus particulièrement retenu notre attention lors de l'analyse des sédiments du Lac Caço, est celle des triterpènes pentacycliques produits par les végétaux supérieurs. Ces composés sont abondants et variés dans les échantillons étudiés, comme cela sera démontré dans les prochains chapitres.

Depuis plus de 30 ans, les recherches médicales et pharmaceutiques contribuent de façon exceptionnelle à la connaissance que nous avons de ces composés, de leur signification, de leur distribution et de leur rôle dans le règne végétal. Le caractère ubiquiste de ces molécules dans les échantillons géologiques, ajouté à leur diversité, en a fait des objets d'étude privilégiés des géochimistes organiciens. Les efforts effectués sur leur identification et leur signification géochimique ont d'abord été entrepris dans le domaine pétrolier puisqu'il a été démontré que ces composés – ou plus exactement les constituants essentiellement hydrocarbonés qui en dérivent - pouvaient renseigner sur les sources de matière organique, les conditions paléoenvironnementales de dépôt des sédiments et la qualité des roches mères de pétrole. Ils ont également largement été appliqués à des fins de corrélations huiles/huiles et huiles/roches mères. Dans l'enregistrement sédimentaire, ces molécules sont donc de potentiels proxies des flores qui se sont succédées dans le bassin versant ou dans le bassin de sédimentation. Bien qu'ils soient relativement stables par rapport à d'autres molécules (acides aminés, sucres...), les triterpènes pentacycliques subissent des altérations lors de la diagenèse. Ces altérations ont un rôle néfaste en supprimant certaines informations qui relient les biomarqueurs aux précurseurs, mais sont réciproquement d'un grand intérêt lorsqu'il s'agit d'estimer les conditions qui prévalaient dans le milieu où est mort l'organisme source, ainsi que de celles rencontrées durant transport de ses restes, leur sédimentation et finalement leur enfouissement. Ce chapitre, après avoir donné les clés de la nomenclature de ces molécules, traite dans un premier temps de l'origine et du rôle des triterpènes pentacycliques produits par les végétaux supérieurs. L'attention est ensuite portée sur les modifications qu'ils subissent lors de la diagenèse et des informations qui peuvent en être déduites sur les précurseurs et le

milieu de sédimentation. La dernière partie de ce chapitre concerne quelques travaux qui ont porté sur l'application de ces molécules à la reconstitution des paléoenvironnements.

## II- Nomenclature des triterpènes pentacycliques

Les triterpènes pentacycliques, sont des molécules composées de trois motifs terpéniques (soit six motifs isopréniques) agencés, soit en cinq cycles à six carbones, soit en quatre cycles à six carbones et un cycle à cinq carbones (figure 1). Par extension, sont également apparenté cette famille tous les composés issus des mêmes voies biosynthétiques (onocérane par exemple), ou qui en dérivent par dégradation (des-A-triterpènes...).

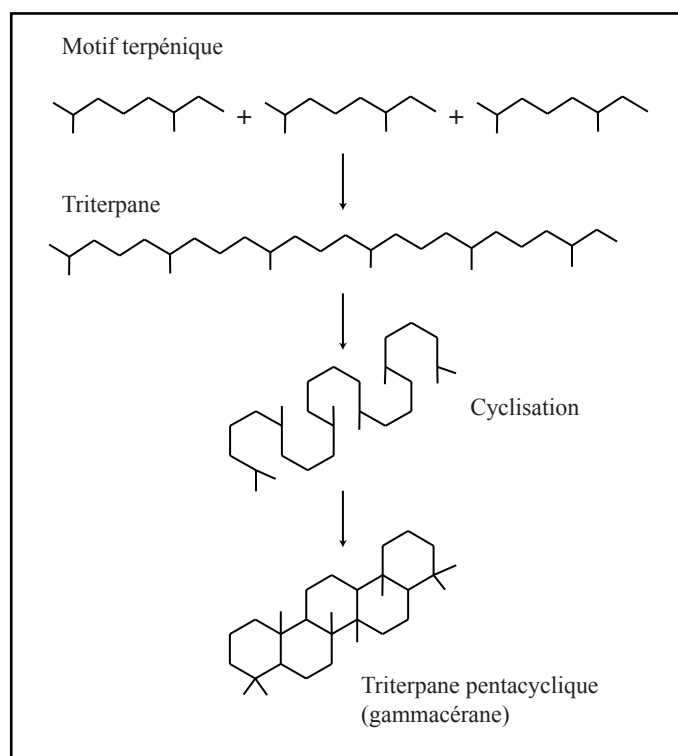


Figure 1: Description structurale des triterpanes pentacycliques

Plus de 50000 composés ont ainsi été recensés dans la famille des triterpènes pentacycliques.

Cette variété est le résultat :

- ⊙ de l'agencement des cycles;
- ⊙ de la position de groupements méthyles de substitution;
- ⊙ de la présence et de la localisation d'insaturations;
- ⊙ de possibles isoméries (configuration chaise/bateau, R ou S,  $\alpha$  ou  $\beta$ ...);
- ⊙ de la présence de groupements fonctionnels (alcools, cétones, acides carboxyliques), voire d'autres entités moléculaires associées (sucres et phénols, par exemple);
- ⊙ de modifications postérieures survenues durant la diagenèse.

Ainsi, il existe plus de 512 isomères possibles de l'isoarborinol du seul fait des 5 cycles et 9 carbones asymétriques que comporte le squelette de ce composé (<http://www.icsn.cnrs-gif.fr/v-uk/02-equipes/arseniyadis/simeon.htm>). Ces possibilités de structures induisent la nécessité d'une nomenclature adaptée.

### 1) Règles et structures de base

La nomenclature se fonde sur la structure de quelques constituants hydrocarbonés, ou triterpènes, de base (figure 2). Tous les autres squelettes triterpéniques sont sensé dériver de ces composés fondamentaux par des modifications dont les modalités sont exposées plus loin. Les clés de cette nomenclature ont été formulées par Allard et Ourisson, en 1957.

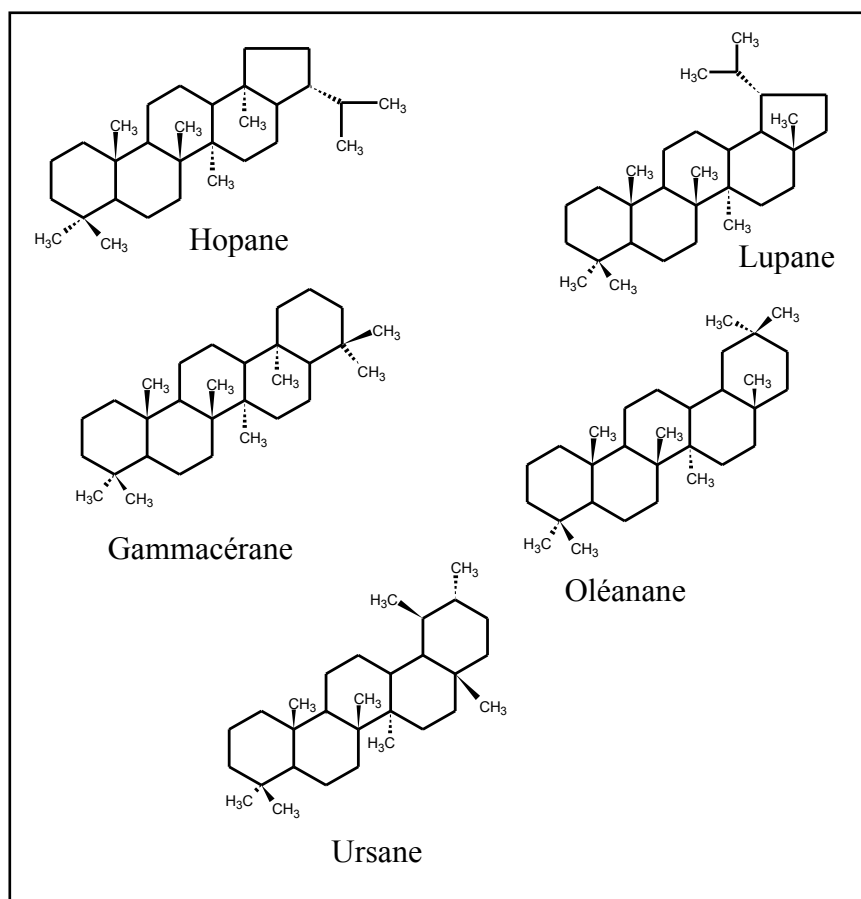


Figure 2 : Quelques structures de base de triterpanes pentacycliques

## 2) Règles de numérotation

La numérotation des triterpènes pentacycliques commence par le cycle A et "remonte" vers le cycle E. Dans le cas des composés comportant un cycle E à cinq carbones supportant une chaîne alkyle, la numérotation continue sur le premier carbone de ce radical alkyle. La numérotation des groupements méthyles se fait ensuite depuis le cycle A vers le cycle E, puis se poursuit sur le reste de la chaîne alkyle (figure 3). Pour les carbones gem-diméthylés, le numéro le plus bas est attribué au groupement en position  $\alpha$ .

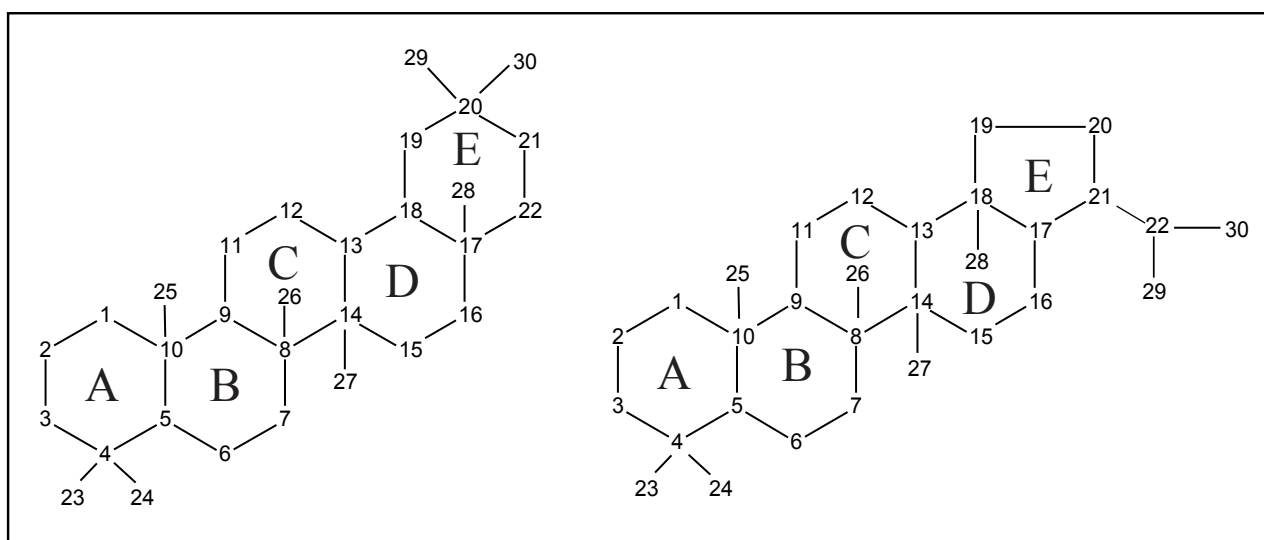


Figure 3 : Numérotation des carbones et dénomination des cycles des triterpanes pentacycliques. Exemples de l'oléanane et du hopane.

## 3) Modifications du nombre de groupements méthyles

Un préfixe correspondant au nombre de groupements méthyles ajoutés ou soustraits est apposé devant le nom du squelette avec, entre parenthèses, les numéros des groupes méthyles concernés (figure 4).

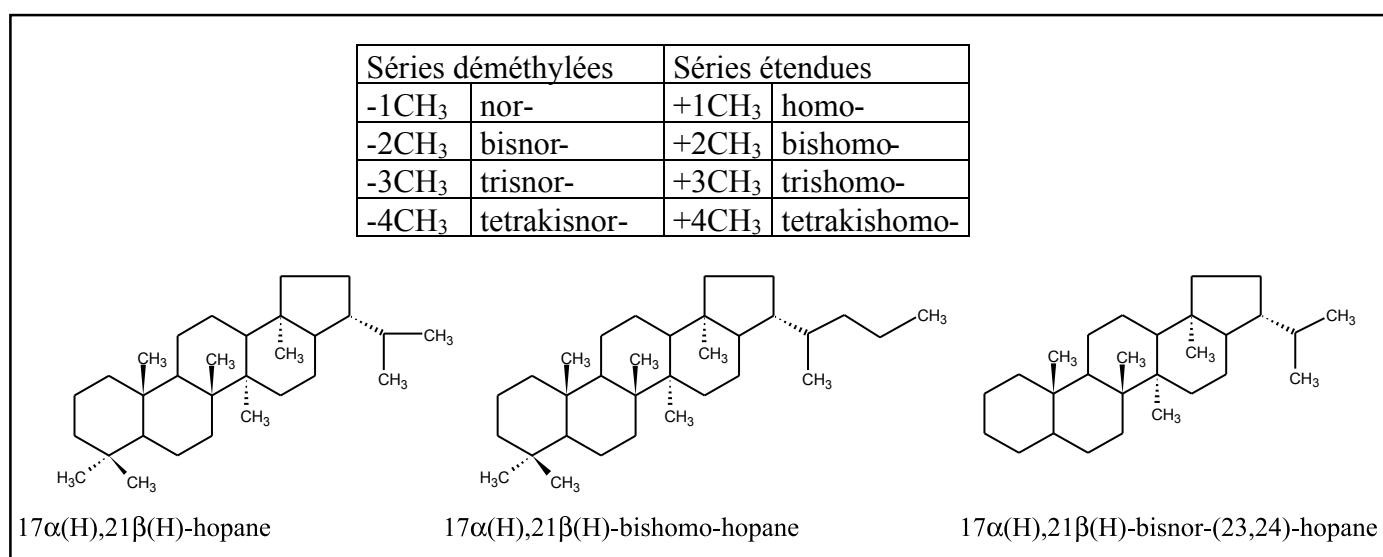


Figure 4 : Table des préfixes traduisant l'extension ou la réduction du nombre de carbones et illustration en série hopane.

#### 4) Modifications des dimensions d'un cycle

La lettre du cycle affecté est apposée devant le nom du squelette avec, entre parenthèses, le numéro du carbone enlevé. Par convention, c'est le carbone qui porte le plus grand numéro qui est supposé éliminé (exemple 1). Néanmoins, il existe deux exceptions à cette règle : (i) si cet atome est commun à deux cycles, c'est le carbone avec le numéro directement inférieur qui est enlevé; (ii) si cet atome est lié à des substituants :

- lorsque les substituants ne sont pas conservés, l'atome avec le plus grand numéro est indexé dans le nom (exemple 2, figure 5),
- lorsque les substituants sont conservés, l'atome avec le plus petit numéro est indexé dans le nom (exemple 3, figure 5),

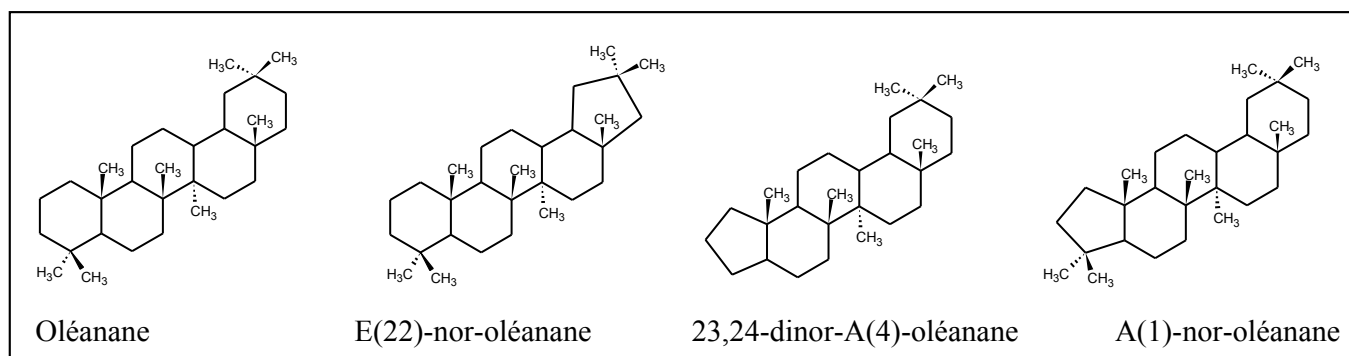


Figure 5 : Modifications des dimensions des cycles A et E en série oléanane.

#### 5) Transposition de groupes méthyles

##### a) Série Néo

La transposition néo- suppose la contraction du cycle A puis la migration de groupements méthyles à la jonction des cycles (figure 6). Lorsque seule la contraction du cycle A est réalisée, les composés sont nommés A-néo-. Les migrations postérieures de groupements méthyles se font comme indiqué ci-après :

- A:B-néo- : le méthyle 25 migre depuis la position 10 vers la position 5,
- puis A:C-néo- : le méthyle 26 migre depuis la position 8 vers la position 9,
- puis A:D-néo- : le méthyle 27 migre depuis la position 14 vers la position 8.

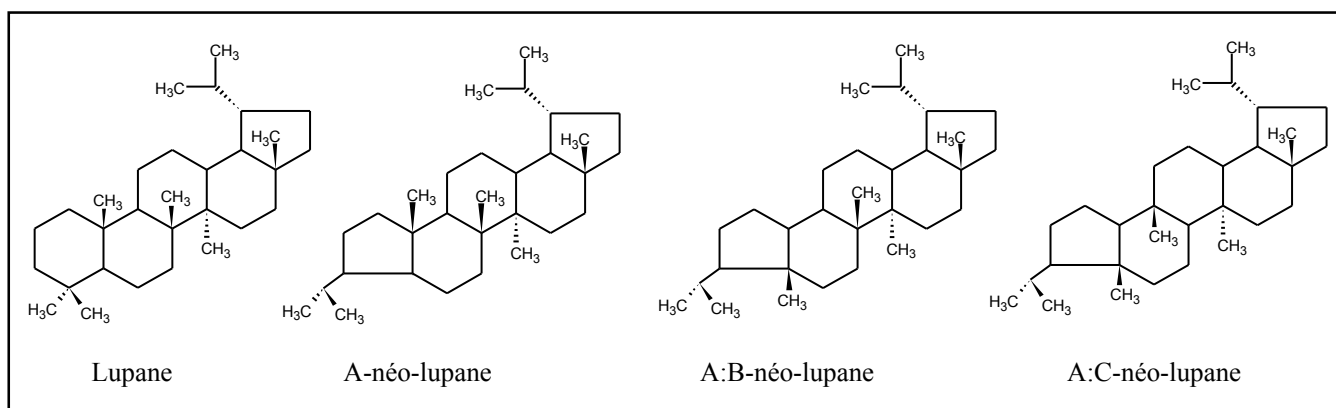


Figure 6 : Transpositions néo- de groupements méthyles en série lupane.

b) Série Friédo

Le réarrangement friédo correspond à des migrations successives des groupements méthyles à la jonction entre deux cycles (figure 7). Les numéros des carbones affectés par ces réarrangements et la dénomination des structures qui en découlent sont les suivants :

- D-friédo : 14→13
- D:C-friédo : 8→14
- D:B-friédo : 10→9
- D:A-friédo : 4→5 (dans lequel seul le groupement axial 24 migre, pas le 23).

Ces règles permettent de nommer toutes les nouvelles molécules qui résultent de migrations de groupements méthyles à la jonction de deux cycles. Ex : B-néo- (migration 10 → 5).

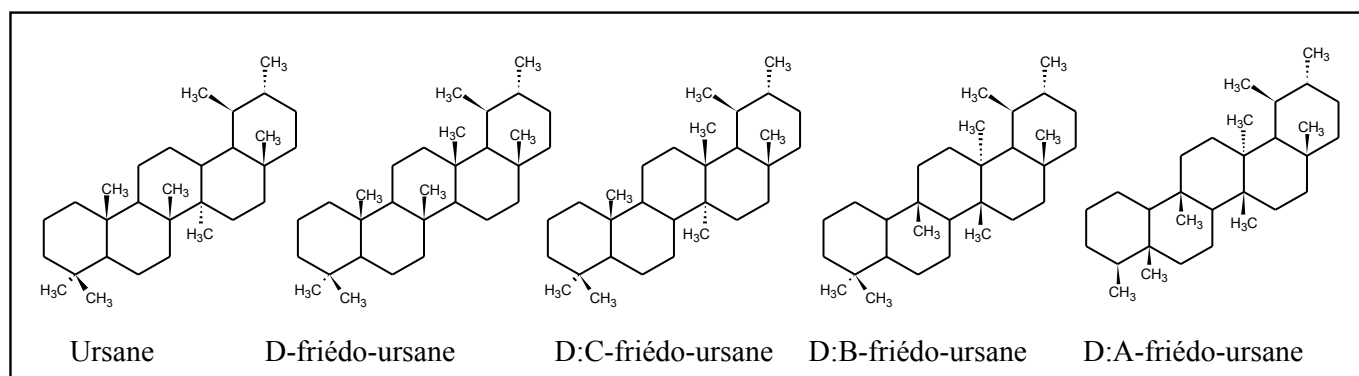


Figure 7 : Transpositions friédo- en série ursane.

6) Suppression de cycle

L'élimination d'un cycle terminal (A ou E) s'exprime par la dénomination : des-(lettre du cycle)-, la numérotation initiale étant conservée (figure 8).

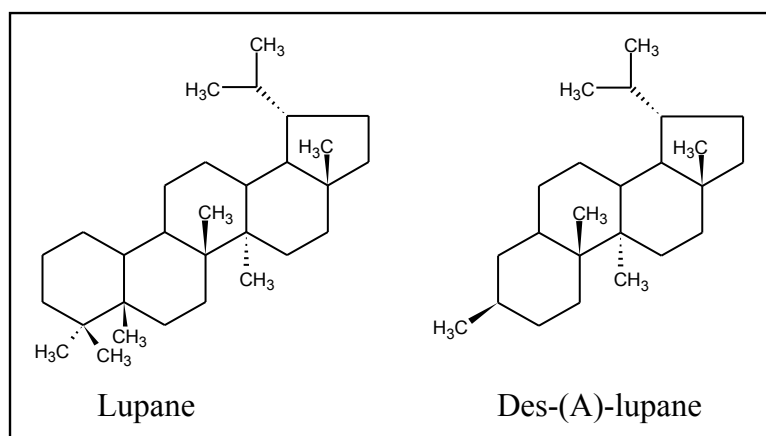


Figure 8: Suppression du cycle A en série Lupane.

### 7) Modifications du squelette par coupure de cycle

Cette modification correspond à la rupture d'une liaison participant à un cycle avec ajout de deux hydrogènes. Le préfixe séco- est alors ajouté devant la dénomination du squelette, avec, entre parenthèses, les numéros des atomes de carbone entre lesquels la coupure intervient (figure 9). Si des groupements méthyles sont perdus pendant cette rupture, on ajoute alors le préfixe privatif (nor-, bisnor-, trisnor-) suivi du numéro des atomes perdus.

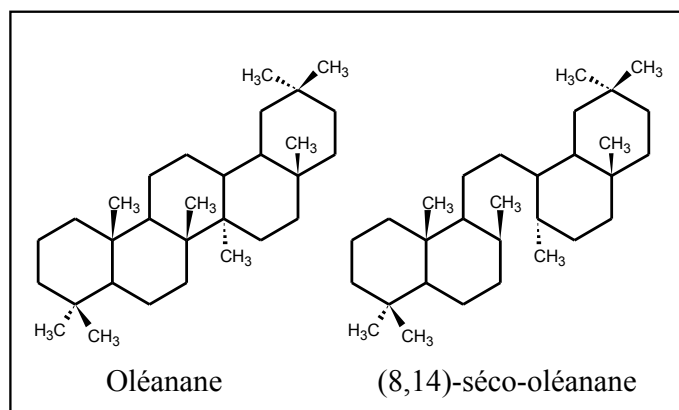


Figure 9 : Rupture d'une liaison participant à un cycle. Exemple de l'oléanane.

### 8) Saponines et sapogénines

Le terme saponine est appliqué à tout composé organique qui présente la particularité de mousser lorsqu'il est agité en présence d'eau. Chimiquement, ces molécules sont des glycosides qui produisent, lors d'une hydrolyse, des oses et un aglycone ou sapogénine. Les oses sont souvent fixés sur une fonction alcool de l'aglycone (figure 10). L'aglycone peut avoir une structure de stéroïde ou de triterpène pentacyclique. Ainsi, la diversité des triterpènes pentacycliques est multipliée, dans les organismes, par le nombre et la variété des oses qui leur sont associés.

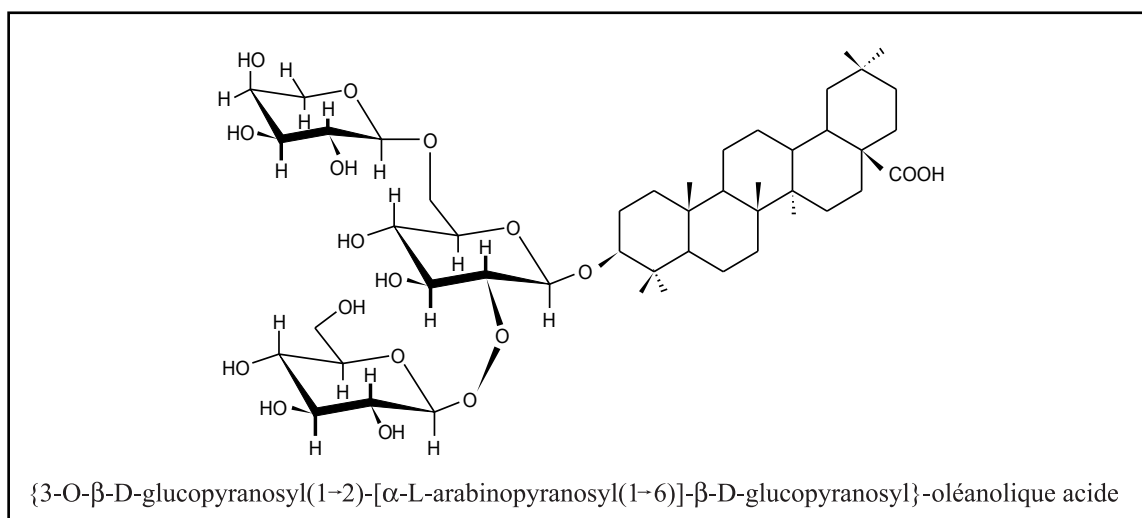


Figure 10 : Exemple de structure d'une sapogénine avec un aglycone de type oléanane.



### III- Origine biologique des triterpènes pentacycliques

#### 1) Biosynthèse

Les triterpènes de végétaux sont produits à partir du squalène, lui-même formé par la condensation de deux unités farnésyl-pyrophosphate via la condensation d'unités isopréniques par la voie mévalonique (MVA). Dans la plupart des cas, le squalène est ensuite converti en 2,3-squalène époxide par une squalène époxidase, puis est cyclisé grâce à une oxidosqualène-cyclase. La grande diversité des structures des triterpènes résulte d'un contrôle enzymatique sur les modes de cyclisation (chaise, bateau...; *cf. infra*) et les diverses migrations postérieures affectant les groupements méthyles (figure 11).

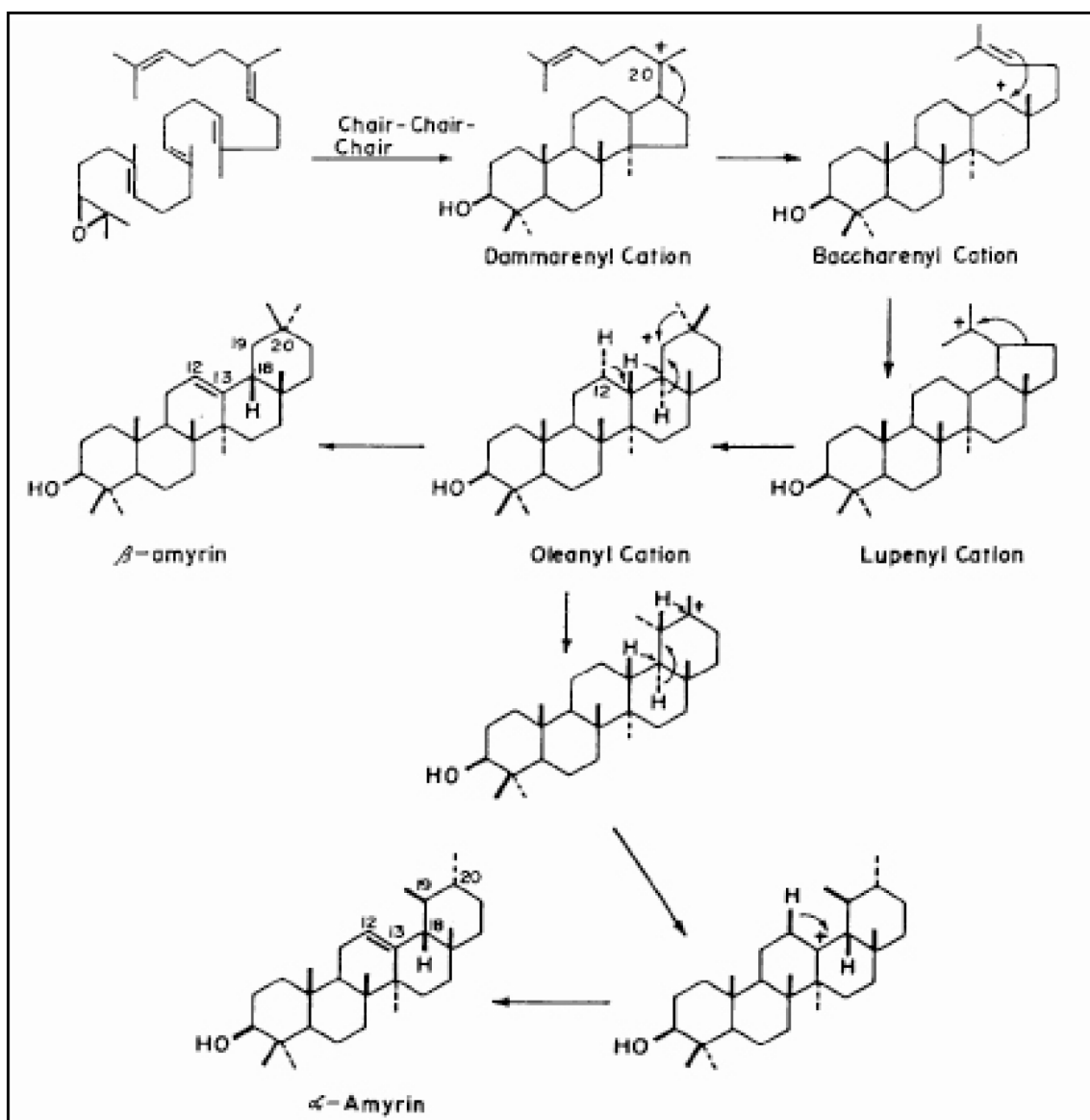


Figure 11 : Chaînes biosynthétiques conduisant aux β- et α-amyrines à partir de l'époxy-squalène. Tiré de Mahato et Sen, 1997.

Le tableau 1 résume les modes de cyclisation conduisant à diverses structures.

Chaise-bateau-chaise-chaise-bateau	arborane
Chaise-chaise-chaîne linéaire-chaise-chaise	ambréane
Chaise-chaise-chaise-chaise-chaise	hopane, gammacérane, serratane
Chaise-chaise-chaise-bateau	oléanane, ursane, taraxérane, bauérane, multiflorane, glutane, friédélane
Chaise-chaise-chaîne linéaire-chaise-chaise	onocérane
Chaise-chaise-chaise-chaise-bateau	néomotane, fernane, adianane, filicane

Tableau 1 : Modes de cyclisation de quelques structures de triterpènes pentacycliques.

Tiré de Henderson *et al.*, 1969.

Les migrations postérieures des groupements méthyles entre des carbones communs à deux cycles (réarrangement friédo) conduisent, par exemple, à partir de l'oléanane, au taraxérane (D-friédo-oléanane), puis au multiflorane (D:C-friédo-oléanane), au glutinane (D:B-friédo-oléanane) et finalement à la friédélane (D:A-friédo-oléanane).

## 2) Intérêts physiologiques et écologiques

Les triterpènes pentacycliques ont été isolés dans les différents organes des plantes. Par exemple, l'insaponifiable des graines d'oléagineux contient de l' -amyrine, de la -amyrine, du lupéol, des alcools libres et des esters d'acides gras. L'insaponifiable des latex renferme essentiellement des alcools : -amyrine, -amyrine, lupéol, taraxérol, taraxastérol et germanicol. Les triterpènes pentacycliques sont également présents dans les huiles et extraits de germes de céréales, résines, écorces, cires épicuticulaires, cires de fruits, fleurs, tubercules... (Boiteau *et al.*, 1964).

La fonction des triterpènes pentacycliques dans la plante reste méconnue. Le rôle répulsif face à divers agents biologiques (antimicrobien, antiviral et antifongique) des triterpènes pentacycliques dans les cires cuticulaires, leur a valu un intérêt thérapeutique certain. Cet intérêt a été renforcé par la découverte des saponines dont le groupement glycosyle rend l'assimilation des triterpènes pentacycliques plus aisée. Les effets médicaux d'extraits de végétaux contenant des triterpènes pentacycliques, largement utilisés dans les médecines traditionnelles, semblent plus étudiés et mieux connus que la fonction effective de ces molécules dans les plantes.

Au contraire des mono- et sesquiterpénoïdes qui ont une fonction de signal (de par leur caractère volatil), les triterpénoïdes qui sont retenus à la surface des feuilles assurent des rôles multiples en modifiant les propriétés des feuilles face à divers agents écologiques. Ainsi, Boiteau *et al.* (1964) citent Müller (1934), auteur pour lequel les triterpènes pentacycliques auraient un rôle déterminant dans les phénomènes de perméabilité membranaire. Il apparaît,

toujours selon Boiteau *et al.* (1964) que les triterpènes pentacycliques, au même titre que d'autres molécules (gibbérélines, auxines...), interviendraient dans le contrôle de la croissance des végétaux et de la morphogenèse, ainsi que dans la cicatrisation. Par ailleurs, Lohmann (1988) indique que l'acide oléanolique peut servir de transporteur de sucres (sous forme de saponine) depuis les feuilles jusqu'aux racines. En fait, aucune étude n'a été publiée sur les variations d'abondance de ces composés en réponse à d'autres stress environnementaux que les agents biologiques ou le stade de développement. La citation suivante provient d'une discussion avec Reinhard Jetter (Université de Wuerzburg, Allemagne) qui conduit actuellement des recherches sur le contrôle physiologique de la composition moléculaire des cires épicuticulaires et auprès de qui je m'étais renseigné sur d'éventuels travaux liés au rôle physiologique des triterpènes pentacycliques :

*"So far, there is only one report on a well-defined ecological role of cuticular triterpenoids. This is a very specific story of recent plant-insect associations and certainly not of more global interest for interpretation of your data. To date, it is not clear whether or not triterpenoids effect the transpiration barrier in cuticular waxes. There is circumstantial evidence that the presence of triterpenoids can either enhance or limit cuticular transpiration, depending on the species. But nothing has been published on that. And there is no information whether different triterpenoids (different skeletons or derivatives) have differential effects on cuticle properties"* (Reinhard Jetter, *comm. pers.*, 2002).

### 3) Relations chimio-taxonomiques et systématiques

Tous les triterpènes pentacycliques oxygénés en C(3) sont dérivés de végétaux supérieurs (Devon et Scott, 1972). Ils s'y trouvent en fait sous des formes très diverses, de composés libres avec des groupements fonctionnels variés (acides carboxyliques, alcools, cétones...), à des formes combinées, par exemple avec des glycosides (saponines, *cf. supra*), des phénols, des protéines...

CHAPITRE II - Triterpènes pentacycliques : Origine, diagenèse et intérêts paléoenvironnementaux

	Classe	Sous-classe	Ordre	Famille	Hopane	nor. néo-hopane	Fernane	Arborane	Lupane	D-friédo-lupane	Shionane	Serrane	Oléane	Tanaxérane	Multiflorane	Glutane	Friédélane	Epi-friédélane	Taraxastane	Phi taraxasterane	Ursane	Bauerane	Sitélène	Gammacérane	Swertane	Onocérane	Fillicane	Adiantane	TOTAL	
																														E:C friédo-hopane
Angiospermes	Dicotylédonées	Asteridae	Asterales	Asteraceae		1	2	1	56	6	2	1	28	4	4	1	4	1	22	5	21	3							162	
			Campanulales	Campanulaceae						1					2	1														5
			Dipsacales	Caprifoliaceae							2					1														5
				Valerianaceae												2														3
			Gentianales	Apocynaceae							9					3	1					1			4	4				22
				Asclepiadaceae							5	2				6	4					1		1	1	5				25
				Gentianaceae							1					1												2		5
			Lamiales	Boraginaceae												3											2			5
				Labiatae							16					28	2		2											87
				Lamiaceae							1					7														18
				Lentibulariaceae																										0
				Verbenaceae							6					8	2		1	3	2									25
			Rubiales	Rubiaceae				1		1	3	2				14									16	1				38
				Bignoniaceae							1					2														7
			Scrophulariales	Oleaceae							1					2														3
				Orobanchaceae												1														1
				Scrophulariaceae							1					3														5
				Polemoniaceae												3														4
				Solanaceae								2				3														6
				Amaranthaceae												1														3
				Cactaceae							5					20														25
			Caryophyllales	Caryophyllaceae				1		1						12														15
				Flacourtiaceae																7										9
				Molluginaceae				5																						5
				Phytolaccaceae												11	3													15
			Chenopodiales	Chenopodiaceae												4														4
			Polygonales	Polygonaceae							1						2	1												4
			Capparales	Capparidaceae							1																			2
			Cucurbitales	Cucurbitaceae												9	1	5	7	2										24
			Dilleniales	Dilleniaceae								11																		11
			Ebenales	Ebenaceae							2					1			1	1										18
				Sapotaceae							4					24	1													33
			Ericales	Ericaceae					1	1	4					6		9	2	1										30
			Lecythidales	Barringtoniaceae												8	1													12
			Malvales	Sterculiaceae							3					2														5
			Nepenthales	Sarraceniaceae							1																			1
			Primulales	Aegicerataceae												2														2
				Primulaceae											1	28														29
				Theophrastaceae												2														2
			Salicales	Salicaceae												1				1										3
				Clusiaceae							2								9											11
				Dipterocarpaceae							1					3														19
				Guttiferae							1					1			5	1										10
				Theaceae												12	2													16
			Violales	Bixaceae																										1
				Aatingiaceae												1														2
			Fagales	Betulaceae							9					10	4		2											26
				Fagaceae				9			1	18				18	8		2	18	6	1						1		90
			Hamamelidales	Platanaceae							2					1														3
				Eupteleaceae							1					1														2
			Myricales	Myricaceae													4													4
				Cercopiaceae												2														4
			Urticales	Moraceae				1			3					1	1		1	1	1									9
				Ulmaceae				2		1						1				1	1									6
				Lardizabalaceae												3														3
				Menispermaceae																										0
			Ranunculales	Ranunculaceae								3				4														7
				Berberidaceae																										1



Le tableau 2 constitue un résumé synthétique des données phytochimiques obtenues sur les triterpènes pentacycliques, depuis une trentaine d'années. Les données qui y sont présentées ont été collectées dans des articles de synthèse sur ces molécules parfois assez anciens, complétés grâce à quelques parutions plus récentes (Hallsall et Aplin, 1964; Basu et Rastogi, 1967; Agarwal et Rastogi, 1974; Pant et Rastogi, 1979; Boar, 1983; Das et Mahato, 1983; Boar, 1984; Connolly et Hill, 1986; Mahato *et al.*, 1992; Mahato et Sen, 1997). Ce tableau n'est en fait qu'une synthèse d'une compilation plus importante qui recense 1800 espèces végétales et inclut d'autres isoprénoïdes (triterpènes tétracycliques, botryococcènes...). Malgré l'abondance de ces données, l'inventaire reste incomplet et n'offre encore qu'une vision partielle de l'état de l'art sur les triterpènes pentacycliques. Pour des raisons de commodité évidentes, les composés ont été regroupés par type de structure et de type de réarrangement, certaines molécules très exotiques (przewane, pichierane, ptéronane...) ayant été retirées du tableau. La lecture de ce tableau suppose de bien comprendre les limites d'un tel inventaire. En effet, certaines espèces qui présentent un intérêt économique ont bénéficié de recherches particulièrement approfondies. Ce biais est particulièrement marqué si l'on se réfère à la somme des types de structures identifiées par famille d'organismes (Tableau 2). Ainsi, les familles dans lesquelles ont été reconnues un grand nombre d'espèces produisant une grande diversité de triterpènes pentacycliques sont, dans l'ordre décroissant les Euphorbiaceae (173), les Asteraceae (162), les Fagaceae (90), les Labiateae (87), les Celastraceae (82), les Poaceae (77), les Fabaceae (60), les Rosaceae (43)... D'autre part, l'intérêt des laboratoires est souvent focalisé sur un organe (feuille, racine...) ou une fraction chimique particulière (acides, cétones, alcools, saponines...). Pour ces diverses raisons, l'inventaire complet des triterpènes pentacycliques synthétisés par une plante demeure de toute façon incomplet. Les méthodes d'analyse de ces composés sont ainsi directement gouvernées par l'intérêt des laboratoires. Enfin, avant même l'inventaire phytochimique encore balbutiant, l'inventaire botanique incomplet en Amérique du Sud et les problèmes de classification sont autant de limites qu'il faut garder présentes à l'esprit avant toute interprétation des données rassemblées dans le tableau.

Quelques grands traits généraux semblent toutefois émerger. Le premier tient naturellement à l'ubiquité des triterpènes pentacycliques dans le monde végétal. Cette richesse s'oppose notamment à leur rareté dans le monde animal où ils ne se rencontrent que dans quelques espèces. C'est le cas par exemple de *Trogopterus xanthipes*, un écureuil, qui présente l'originalité de synthétiser une molécule possédant la structure de l'oléanane combinée à une unité coumarique, où encore des échinodermes (holothuries et étoiles de mer) qui peuvent également synthétiser des dérivés de l'oléanane (Tori *et al.*, 1995). Ensuite, la

structure de l'oléanane apparaît comme la plus répandue chez les Angiospermes. 561 espèces d'Angiospermes recensées produisent des dérivés de l'oléanane alors qu'elle n'est identifiée que dans 6 espèces de fougères et 3 espèces de champignons. Ceci a valu aux biomarqueurs possédant cette structure d'être systématiquement considérés comme caractéristiques d'une contribution de MO dérivée d'angiospermes dans les sédiments. De même, l'ursane et le lupane (268 et 297 espèces respectivement) sont traditionnellement considérés comme des marqueurs de flores d'angiospermes. Dans la série de l'oléanane réarrangé, ce sont les molécules de type friédélane qui sont les plus représentées (136) alors que ce sont les structures qui nécessitent le plus grand nombre de transferts de groupements méthyles par rapport au taraxérane, au multiflorane ou au glutinane. Chandler et Hooper (1979) recensent eux, plus de 300 espèces végétales produisant des dérivés du friédélane. Enfin, quelques types de squelettes apparaissent (au moins jusqu'à la découverte d'un éventuel contre exemple), comme caractéristiques d'un seul taxon. C'est le cas du stictane (lichens), du filicane (fougères) bien qu'ils aient été tous deux décrits respectivement dans une et deux espèces d'Euphorbiaceae. L'origine de l'onocérane, du fernane et de l'arborane sera discutée dans les chapitres IV et V.

Pour Cronquist (1977), les composés chimiques ayant la plus grande valeur taxonomique, au moins au niveau de la famille, sont les métabolites secondaires répulsifs ou attractifs produits par la plante (tannins, iridioïdes, alkaloïdes, bétalaïnes, flavonoïdes...). Les triterpènes pentacycliques et notamment les saponines répondraient, toujours selon Cronquist, à la même logique évolutive que ces molécules. Cet auteur décrit les relations chimio-systématiques complexes comme résultant de compétitions entre le développement chimique des plantes et l'adaptation de leurs prédateurs. Si un nouveau composé répulsif confère à un taxon un avantage sur ses prédateurs pendant une période suffisamment longue, ce taxon se diversifie et le composé devient plus commun. Cette période de temps est en fait dépendante de la capacité d'adaptation du prédateur. Le passage d'un arsenal défensif à un autre nécessite bien souvent de faibles variations génétiques, les voies de synthèses des différents composés chimiques étant proches et interdépendantes. Par ailleurs, le coût métabolique que représente la synthèse de nouveaux composés nécessite souvent l'abandon des anciennes voies métaboliques et donc des précédentes molécules répulsives.

Ce chassé-croisé entre arsenal défensif des plantes et adaptations des prédateurs est illustré par Cronquist sur quelques exemples. Les Magnoliidae, considérés comme les plus primitifs des Angiospermes, ont tous la faculté de synthétiser des alkaloïdes de type benzyl-isoquinoline. Les Hammamelidae, Rosidae et Dilleniidae qui se sont différenciés des

Magnoliidae à la fin du Crétacé, ont abandonné ces alkaloïdes au profit des tannins. Les prédateurs ont dû s'adapter à ces nouvelles défenses et ont sans doute perdu leur résistance aux alkaloïdes, ce qui a permis aux Magnoliidae utilisant cette arme défensive de se diversifier à nouveau. Au Tertiaire, alors que les insectes devenaient plus résistants aux tannins, certains taxons appartenant aux Rosidae et Dilleniidae ont adopté les iridioïdes, puis à l'Oligocène, les Asteraceae ont développé une machinerie à base de poly-acétylènes et de lactones de sesquiterpènes dont la combinaison est sans doute à l'origine de l'explosion et de la diversification de cette famille. Les relations entre composition chimique des plantes et degré d'évolution ou appartenance phylogénétique ne sont donc pas linéaires. Ces relations sont complexes et comprennent des recoupements, convergences et abandons qui masquent les liens chimiotaxonomiques entre les espèces. La chimiotaxonomie s'est ainsi souvent heurtée à d'autres méthodes, notamment morphologiques, pour reconstruire l'arbre phylogénétique.

Un retour sur le tableau 2 permet d'identifier seulement 10 espèces produisant des triterpènes pentacycliques (oléanane, 7 et lupane, 3) dans la sous-classe des Magnoliidae. A l'opposé, une large gamme de triterpènes pentacycliques a été reconnue dans 426 espèces de la sous-classe des Asteridae, considérée par Cronquist comme ayant eu une expansion évolutive récente.

Henderson *et al.* (1969) résumant l'intérêt taxonomique des triterpènes pentacycliques par les deux propositions contradictoires suivantes :

Les composés réarrangés, nécessitent a priori des chaînes biosynthétiques plus sophistiquées. Les organismes qui les synthétisent peuvent donc être considérés comme plus évolués que ceux qui ne fabriquent que les squelettes de base.

Inversement, l'abondance des triterpènes non-réarrangés dans la plupart des taxa, pourrait indiquer l'abandon de la synthèse de chaînes réarrangées au profit de mécanismes plus simples, au cours de l'évolution.

Enfin, comme l'ont écrit Boiteau *et al.* (1964), la composition en triterpènes pentacycliques peut varier au sein d'une même espèce, voire au sein d'un même organisme selon l'organe ou le stade de développement. C'est, entre autres, ce qu'ont observé Dodd *et al.* (1995) et Raffi *et al.* (1996) dans les cires épicuticulaires de palétuviers d'Afrique de l'Ouest et de Guyane. D'autres variations de composition en triterpènes pentacycliques ont été observées dans les graminées. Elles seront discutées dans le chapitre IV.



Il n'existe donc pas de relation immédiate entre la faculté qu'à une plante de synthétiser un type de triterpène pentacyclique et sa place dans l'arbre phylogénique. Si des relations existent, elles sont le résultat d'essais et d'abandons évolutifs multiples, donc de convergences. Ce raisonnement tient surtout si l'étude est restreinte aux structures simples. L'ajout de groupements fonctionnels (alcools, acides, cétones, sucres...) ou des structures peu communes permettent sans doute de mieux contraindre les relations chimiotaxonomiques à partir des triterpènes pentacycliques. C'est ce qui sera discuté en partie dans les chapitres IV et V.

#### IV- Chaînes de dégradation des triterpènes pentacycliques

Cette partie a pour objet de dresser un inventaire des divers modes de dégradation des triterpènes pentacycliques déjà publiés et se réalisant à la fois au laboratoire et dans les conditions naturelles, d'après l'analyse de sédiments.

##### 1) Réarrangements, mobilité de la double liaison et changements d'isomérisation

Cette partie sera traitée dans le chapitre VI.

2) Perte du groupement oxygéné en C(3)

a) Réduction des triterpénols en triterpènes et triterpadiènes

La perte par déshydratation du groupement hydroxyle de la  $\beta$ -amyrine, peut conduire à la formation de  $\Delta^{2,x}$  oléanadiènes (ten Haven *et al.*, 1992), à la formation de  $\Delta^x$  monoènes (Ekweozor *et al.*, 1979) ou de composés réarrangés de type A-néo- (figure 12). Les triterpadiènes sont ensuite convertis en monoènes, la double liaison en position 2 étant facilement perdue lors d'une hydrogénation, ou en composés A-aromatiques (*cf. infra*). L'isomérisation de la liaison supportant l'oxygène en C(3) semble contrôler le type de composé produit lors de la diagenèse. La perte du groupement oxygéné peut également s'accompagner d'une contraction du cycle A (séries A-néo-) ou conduire à des diènes (Nishimoto *et al.*, 1968; Elgamal *et al.*, 1969). Ceci sera exposé plus en détail dans le chapitre VI.

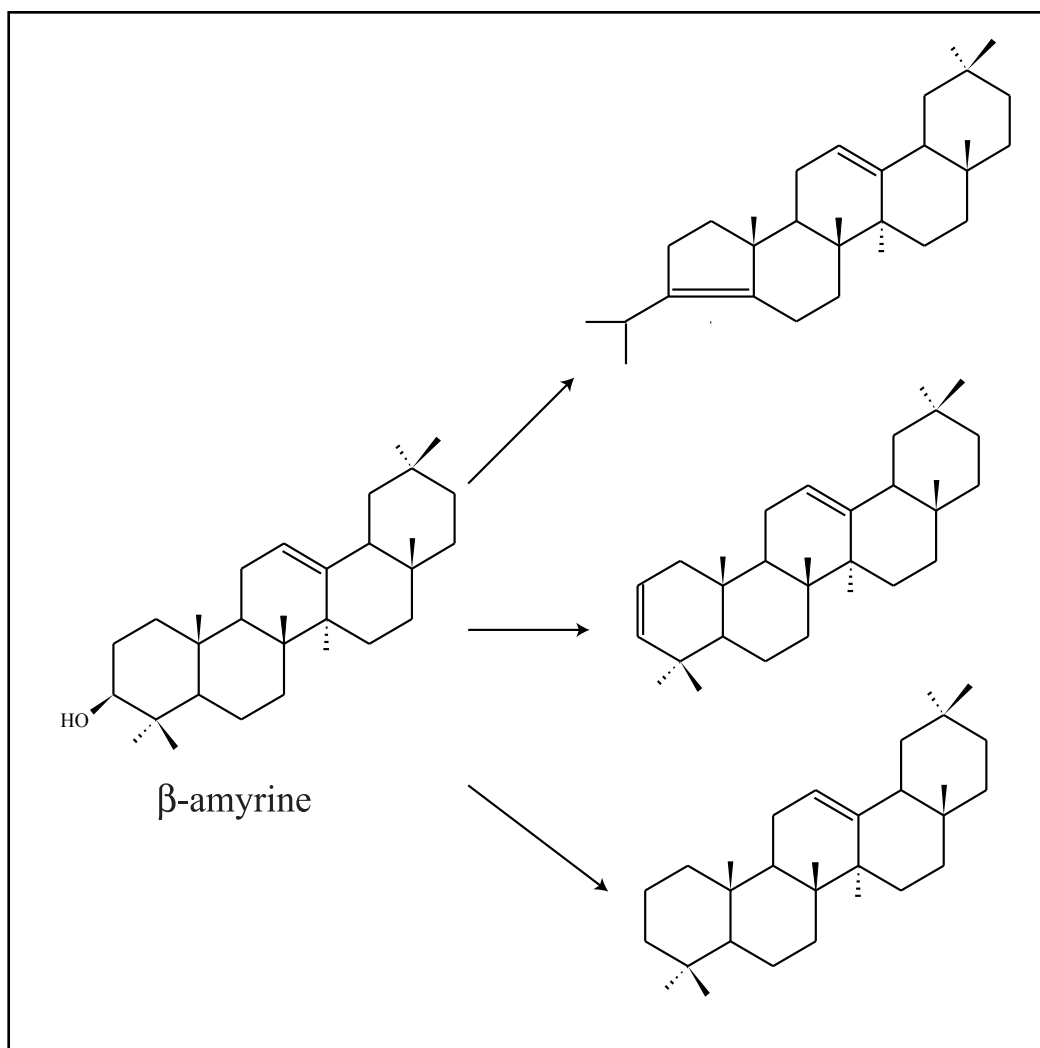


Figure 12 : Perte du groupement alcool de la  $\beta$ -amyrine.  
Formation de néo-oléanadiènes, d'oléanadiènes et d'oléanènes.

b) Formation de séco-acides et perte du cycle A (des-A-triterpénoïdes)

La découverte de composés tétracycliques aliphatiques ou aromatiques dérivant de triterpènes pentacycliques dans les sédiments et huiles (Carruthers et Watkins, 1964; Jarolim *et al.*, 1965) ont conduit très tôt les auteurs à envisager des mécanismes permettant la perte d'un cycle depuis les précurseurs moléculaires ( $\beta$ -amyrine par exemple), en des-A-triterpénoïdes (des-A-oléanène par exemple).

Plusieurs hypothèses ont été formulées par Corbet (1980) sur la formation de ces molécules en fonction des mécanismes mis en jeu et du lieu dans lequel les réactions se produisent : (i) le photochimisme, qui implique une photolyse des cétones triterpéniques des cires épicuticulaires seules. L'énergie lumineuse étant ensuite captée par les pigments, elle rend impossible la photolyse des composés présents dans les compartiments inférieurs de la feuille; (ii) le photomimétisme qui simule le photochimisme mais est induit par des réactions enzymatiques, intervenant soit dans la plante, soit dans le sédiment où ce sont des microorganismes qui interviennent (Corbet, 1980). La rupture du cycle A résulterait donc de la photolyse de la fonction cétone en C(3). Ensuite, toujours selon Corbet (1980), l'oxydation en  $\beta$ - des séco-acides conduit à des acides des-A-triterpéniques (figure 13) puis, par décarboxylation, à leurs équivalents hydrocarbonés (des-A-triterpènes). Cette dégradation peut être très rapide (deux ans selon Lohmann *et al.*, 1988; quelques dizaines d'années selon Trendel *et al.*, 1989, selon les conditions de dépôt).

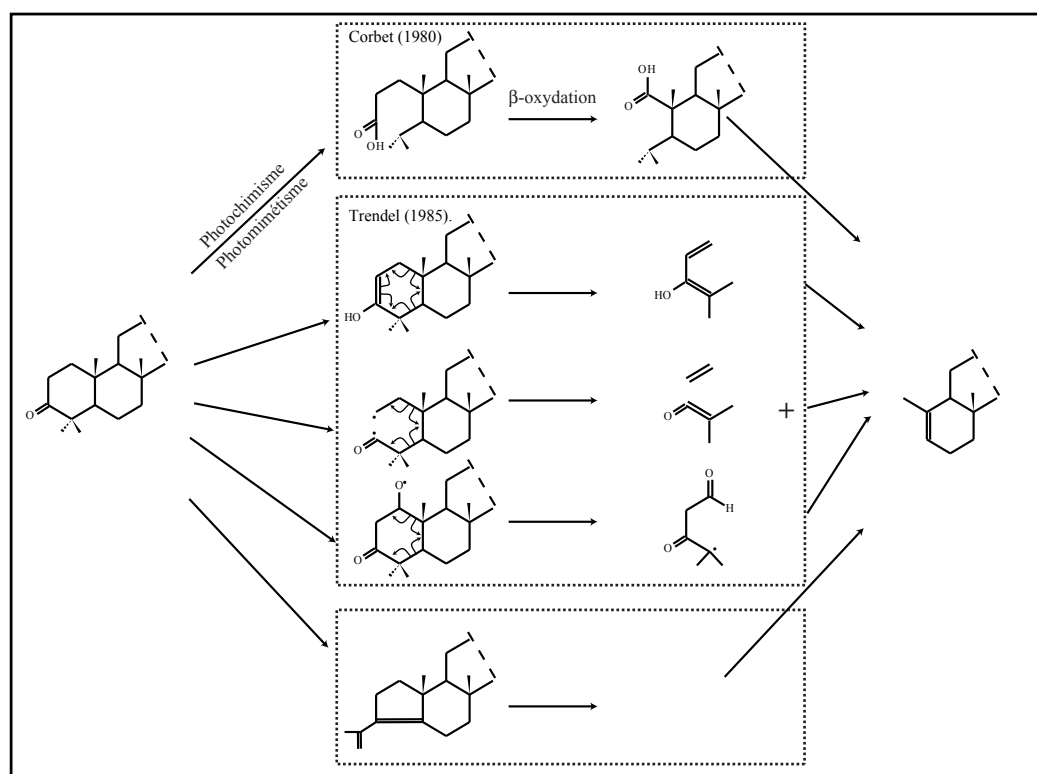


Figure 13 : Formation de des-A-triterpanes. Tiré de Corbet (1980) et Trendel (1985).

L'étendue de ce phénomène est remise en cause par Trendel (1985) pour qui le photochimisme ou photomimétisme ne sont pas les causes majeures de la formation de 3,4-séco-acides dans les sédiments. De plus, Trendel remarque que les 3,4-séco-acides ne sont pas retrouvés dans les sols aérés (type moder), qu'ils sont peu abondants dans les sols temporairement engorgés d'eau (de type anmoor), mais sont par contre dominants dans les sédiments sub-aquatiques déposés et maintenus en conditions anaérobies. Selon cette observation, la formation et la préservation des 3,4-séco-acides se ferait donc en milieu anaérobie ou au moins temporairement anaérobie.

Toujours selon Trendel (1985), l'abondance des des-A-triterpénoïdes dans les sédiments qu'il a étudiés, ne peut ni résulter de leur formation par photolyse directe, ni par l'intermédiaire de 3,4-séco-acides, mécanismes qu'il considère comme secondaires. La formation de des-A-triterpénoïdes serait réalisée en une seule étape, à partir de triterpènes pentacycliques oxygénés en C(3), selon trois mécanismes possibles: (i) un réarrangement de type rétro-Diels Alder sur la forme énol de la cétone; (ii) une rupture homolytique de la liaison 2,3; (iii) un processus oxydatif en C(1) (figure 13). Notons que, jusqu'à aujourd'hui, seules les transformations de la lupanone et de la -amyrine en des-A-triterpénoïdes ont été démontrées par incubation de molécules tritiées (Trendel, 1985 ; Lohmann, 1988). Enfin, une dernière alternative envisagée est la formation de des-A-triterpènes via les composés néo- discutés plus haut, ceux-ci étant peu stables (ten Haven *et al.*, 1992). Les des-A-triterpénoïdes obtenus lors de la perte de l'oxygène en C(3) sont des <sup>5(10),x</sup> diènes (figure 13). Par réduction ils pourront ensuite donner des des-A-triterpènes ou subir une aromatisation induite par les bactéries pour donner les séries aromatisées tétracycliques (*cf. infra*).

### 3) Des-E-triterpénoïdes

En série hopane ou fernane, les composés insaturés (hop-17(21)-ène) peuvent subir une perte du cycle E par l'intermédiaire d'un alcool (18 H)-des-E-hopan-17- -ol), conduisant alors à la formation d'un composé tétracyclique puis à son dérivé A-aromatique (des-E-hopatriène).

### 4) Déméthylation en position 24, 25 ou 28

Les composés 3-oxygénés possédant une fonction oxygénée supplémentaire en position C(24) ou C(25) peuvent former des composés déméthylés dans les stades initiaux de la diagenèse (Rullkötter *et al.*, 1994). Par exemple la dégradation de l'allobétuline ou de l'acide -boswellique (figure 14) conduira respectivement à la formation de 24-nor-lupène et de 24-nor-ursène. De façon identique, les composés possédant un oxygène sur le carbone 17

conduiront aux 28-nor-lupanes (Rullkötter *et al.*, 1982). En série oléanane, Poinso *et al.* (1995) rapportent le même type de déméthylation affectant le groupement méthyle en position C28.

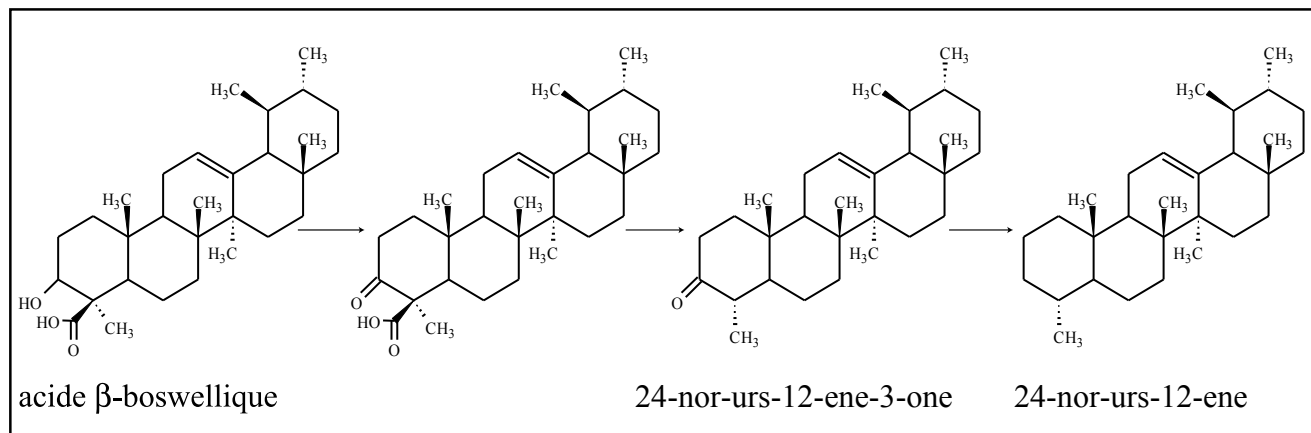


Figure 14 : Dégradation de l'acide  $\beta$ -boswellique et déméthylation en C(4).

### 5) Aromatisations

Des composés poly-aromatiques tels que le tétrahydrochrysène, trouvés dans le milieu naturel, étaient initialement supposés être des produits de diagenèse thermique de la matière organique sédimentaire. Cependant, leur découverte dans des sédiments récents (Spyckerelle, 1975), a permis de démontrer qu'ils pouvaient se former *in situ*, en quelques dizaines d'années après le dépôt du sédiment. L'hypothèse selon laquelle la formation de ces composés pouvait s'effectuer sous contrôle bactérien a été corroborée à l'aide de molécules marquées isotopiquement (Corbet, 1980). L'enregistrement sédimentaire est riche de ces composés qui semblent tous dériver de triterpènes pentacycliques oxygénés en position C(3), synthétisés majoritairement par les végétaux supérieurs (*cf. supra*). Les deux modes classiques d'aromatisation les plus communs ont été proposés très tôt (Carruthers and Watkins, 1964, Jarolim *et al.*, 1965). Ils sont évoqués dans les paragraphes a et b, ci-après. D'autres modes d'aromatisation, moins communs, sont discutés ensuite dans les paragraphes c, d, e, f et g.

#### a) Aromatisation progressive de composés tétracycliques depuis le cycle B

Le premier mode d'aromatisation conduit à une série de composés tétracycliques. Il suppose la suppression préalable du cycle A, produisant ainsi des des-a-tritérpenoïdes (*cf. supra*). L'aromatisation des cycles B et C survient ensuite (figure 15). L'aromatisation des cycles D et finalement E n'intervient ensuite, que dans des stades plus avancés de la diagenèse.

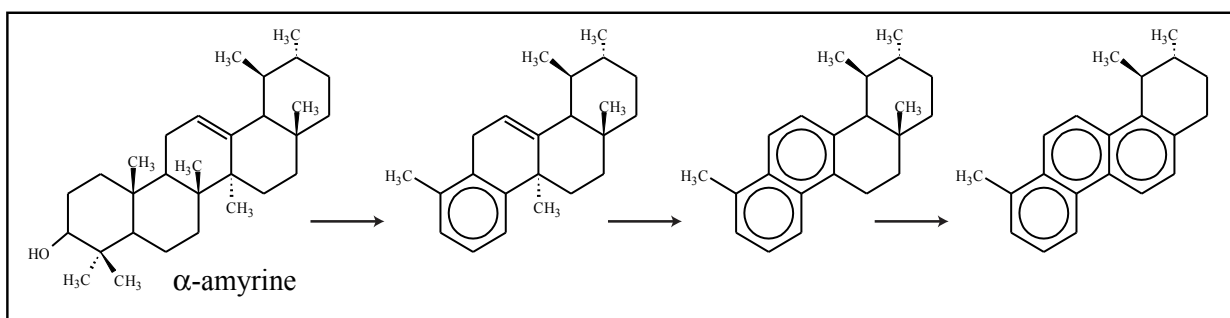


Figure 15 : Transformation progressive de l' $\alpha$ -amyrine en composés tétracycliques aromatiques.

b) Aromatisation progressive de composés pentacycliques depuis le cycle A

Le second mode d'aromatisation de composés pentacycliques affecte les composés oxygénés en C<sub>3</sub>. Il débute par le cycle A, par l'intermédiaire des  $\Delta^{2,x}$ triterpadiènes formés par déshydratation (*cf. supra*), et semble contrôlé par des agents bactériens (Laflamme et Hites, 1979 ; Wakeham *et al.*, 1980 ; Wolff *et al.*, 1989). Par le biais de ce mécanisme, l'olean-12-en-3-one et la  $\beta$ -amyrine donneront, une série de composés possédant le squelette de l'oléanane, à degré d'aromatisation croissant (figure 16). Lohmann (1988) remarque que les intermédiaires pentacycliques di-aromatiques sont absents des sédiments dans lesquels elle étudie la diagenèse de triterpènes pentacycliques marqués isotopiquement. Elle interprète cette absence par la relative instabilité de ces composés, la formation de tri-aromatiques à partir de mono-aromatiques étant bien souvent favorisée par une double liaison sur le cycle C. Une seconde alternative serait un ordre d'aromatisation A? C? B et non pas A? B? C comme il est communément admis.

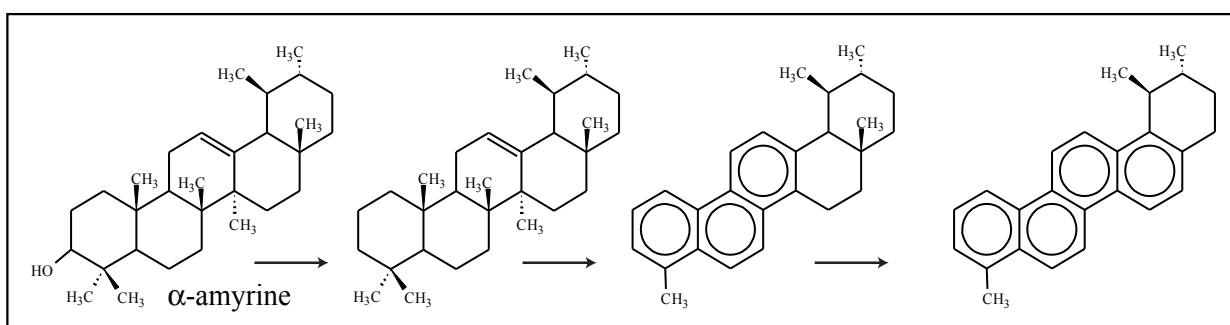


Figure 16 : Transformation progressive de l' $\alpha$ -amyrine en composés pentacycliques aromatiques.

c) Aromatisation du cycle B

Hauke (1994) rapporte un mode particulier d'aromatisation des composés de type fernane ou arborane par lequel seul le cycle B est aromatisé, conduisant ainsi à une pseudo-série de composés (C26-C32). Cette aromatisation semble "verrouiller" une aromatisation plus poussée vers le cycle E, du fait de la présence des méthyles en C(26) et C(27) dans les séries arborane et fernane. Selon cet auteur, le même type d'aromatisation peut affecter les composés en série bauverane (D:C-friedo-ursane) et multiflorane (D:C-friedo-oléanane), bien que cela n'ait pas encore été démontré. L'extension de l'aromatisation est par contre possible vers le cycle A comme l'ont démontré les travaux de Greiner *et al.* (1976), pour le hopane.

d) Aromatisation des cycles D et E

De la même façon, Poinsot *et al.* (1995) et Adam *et al.* (1991) ont établi qu'en contexte évaporitique, la préexistence de groupements fonctionnalisés sur le cycle D en série oléanane, associée à une structure <sup>12</sup> ou <sup>13(18)</sup>, pouvait favoriser la formation de composés D-aromatiques (figure 17), avec la perte du groupement méthyle en C28 (*cf. supra*). De même, en série ursane, l'absence de méthyles gémeaux en position C(20) permet l'aromatisation du cycle E. Selon ces auteurs, deux hypothèses peuvent être formulées sur ce mode original d'aromatisation : (i) les faunes microbiennes présentes dans les environnements évaporitiques sont incapables de réaliser l'aromatisation à partir du cycle A, ou du cycle B, en cas de perte préalable du cycle A, (ii) le groupement oxygéné en position 3 disparaît rapidement soit par réduction précoce, soit par le biais de l'incorporation des triterpènes dans un tissu macromoléculaire riche en soufre. Ces composés seraient relargués par la suite, durant la maturation thermique du sédiment. L'aromatisation du cycle D peut ensuite conduire à la rupture de la liaison 8,14 donnant alors des composés séco-aromatiques (Hussler *et al.*, 1984 ; Poinsot *et al.*, 1995).

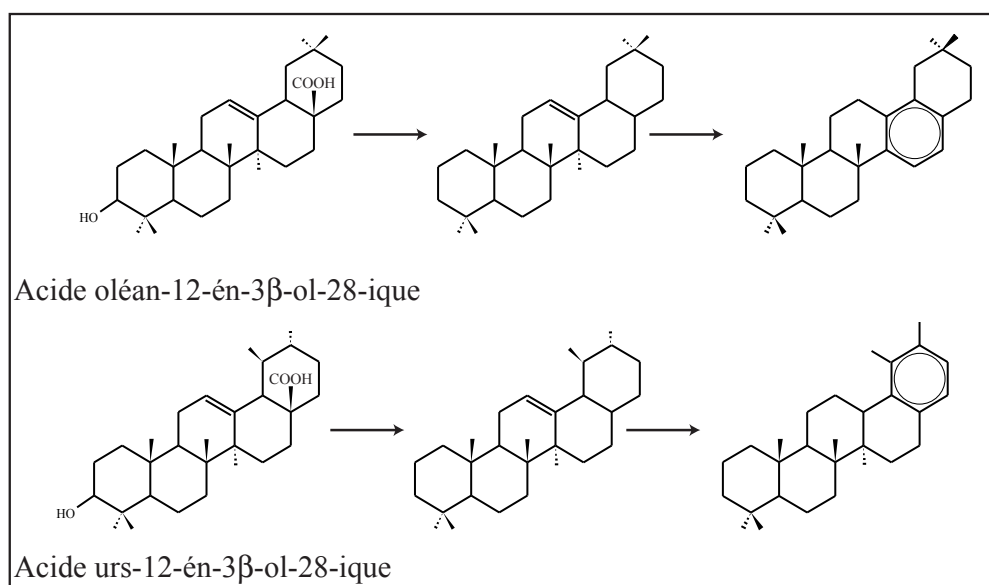


Figure 17 : Aromatisation des composés de type oléanane sur le cycle D et des composés de type ursane sur le cycle E en contexte évaporitique. Selon Poinsot *et al.*, 1995.

e) Aromatisation du cycle A et déplacement d'un groupement gemméthyle

Schaeffer *et al.* (1995) indiquent que l'aromatisation des composés de type glutinane (D:B-friédo-oléanane), peut s'accompagner d'une migration d'un groupement gem-méthyle lié, du C4 vers le C3. Cette transformation est d'après les auteurs, réalisée de façon abiotique, par catalyse par les argiles.

f) Cyclisation supplémentaire et formation de benzo-triterpènes pentacycliques

La formation naturelle de benzolupane à partir de lup-20(29)-ène-3β-ol ou synthétiquement à partir de lup-20(29)-ène a été reportée par Poinsot *et al.* (1995).

g) Aromatisation puis oxydation en triterpènes-A-phénols

Très récemment, une nouvelle famille de biomarqueurs avec des structures d'oléanane, d'ursane et de lupane a été décrite (Simoneit *et al.*, sous presse). Ces molécules ont la particularité d'être aromatisées sur le cycle A ou sur les cycles A, B et C et de posséder une fonction alcool sur le cycle A. Les auteurs soupçonnent une oxydation de molécules aromatiques s'étant réalisée pendant la diagenèse, en milieu aquatique aérobie. Sur ces dérivés phénoliques de triterpènes pentacycliques, la fonction alcool ne serait pas celle de la molécule originale, perdue au cours de l'aromatisation du cycle A. La seconde hypothèse implique la formation de deux doubles liaisons dans le cycle A d'une α-amyrénone au cours de la



diagenèse, puis la réduction de la fonction cétone en alcool conduisant à l'aromatisation du cycle A (figure 18).

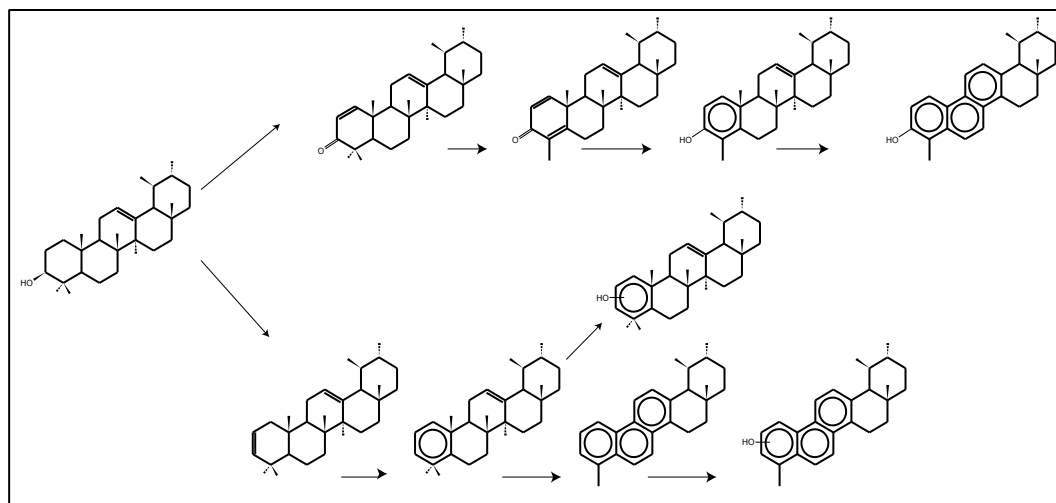


Figure 18 : Voies diagénétiques proposées pour la formation des A-phénols de triterpanes pentacycliques (modifié d'après Simoneit *et al.*, sous presse).

#### 6) Conclusion sur les modes de dégradation des triterpènes pentacycliques

Si la diagenèse tend à homogénéiser le cortège moléculaire et à limiter l'information, les produits de dégradation conservent, en partie, des informations sur les types de précurseurs moléculaires (structure, position des groupements fonctionnels), ainsi que sur les conditions de milieu dans lesquelles ils ont subi leur dégradation. Ainsi, ten Haven *et al.* (1992) ont montré que l'existence, d'un groupement fonctionnel (cétone ou alcool) en C(11) sur le précurseur moléculaire, induisait la formation de  $\Delta^{9(11),12}$  triterpadiènes. De façon identique, l'aromatisation du cycle D en série oléanane traduit la présence préalable d'un groupement fonctionnel en C(17), et la perte d'un groupement méthyle d'un composé de type 24-nor-oléanane possédant donc un groupement fonctionnel sur le carbone C(24).

En ce qui concerne l'aromatisation, peu d'informations émergent sur le contrôle environnemental des diverses voies que ce processus peut suivre (notamment vers des dérivés pentacycliques ou tétracycliques aromatisés). Pour Hauke (1994), les composés tétracycliques sont majoritairement produits dans le sédiment, alors que leurs équivalents pentacycliques sont produits plus précocement. Ainsi, cet auteur note l'augmentation des dérivés aromatiques tétracycliques aux dépens des pentacycliques dans la colonne sédimentaire. En plus du type de substrat initial, il semble que le type de communauté microbienne présente dans le milieu (depuis la plante et de la colonne d'eau jusqu'au sédiment), soit le contrôle essentiel de ces voies de dégradations.

#### V- Applications environnementales et paléoenvironnementales

Comme le font remarquer van Aarssen *et al.* (2000), il existe en fait peu d'études s'intéressant aux variations d'abondance relative des marqueurs de végétaux supérieurs dans l'enregistrement sédimentaire. Ce constat est encore plus sévère si l'on s'attache aux triterpènes pentacycliques et à la signification des variations de leur cortège en termes d'évolution des paléoenvironnements de dépôt des sédiments originels. Pourtant, toujours selon ces mêmes auteurs, les assemblages de biomarqueurs dérivés de végétaux supérieurs sont potentiellement des proxies des flores qui se sont développées dans le bassin versant du site de sédimentation. Leur distribution dans les sédiments est en effet liée aux associations floristiques, elles mêmes contrôlées par les facteurs climatiques (température, humidité, saisonnalité) et le type de substrat. Dans l'enregistrement sédimentaire, le suivi des triterpènes pentacycliques hérités de végétaux supérieurs a d'abord connu une première application en termes de recherche de marqueurs stratigraphiques dans le domaine pétrolier. Ceci a notamment été le cas pour l'oléanane qui permettait de dater les séries contenant cette molécule ou ses dérivés d'une période plus récente que le Crétacé Supérieur (Moldowan *et al.*, 1994). Des travaux plus récents ont démontré que des molécules dérivant de l'oléanane étaient en fait enregistrées jusqu'au Permien. Leur occurrence dans les sédiments de cette période peut témoigner d'un ancêtre des angiospermes (Gigantoptéridé) ayant déjà la faculté de synthétiser l'oléanane (Moldowan *et al.*, 2001). L'abondance de triterpènes pentacycliques issus de végétaux supérieurs témoigne, dans la plupart des cas, d'une origine continentale (terrestre) de la matière organique sédimentée en domaine marin (Peters et Moldowan, 1993).

Dans les sédiments plus récents, le taraxérol et la -amyrine identifiés dans les sédiments de l'Atlantique Ouest, ont été proposés comme marqueurs de matières organiques provenant de mangroves (Schefuss *et al.*, 2001). En effet, ces composés sont abondants dans les cires épicuticulaires de palétuviers (Dodd *et al.*, 1995) et ne sont identifiés que dans les sédiments déposés sous l'action du courant du Benguela qui draine les mangroves côtières. Des variations marquées d'abondance de ces deux composés dans les sédiments témoigneraient donc de la proximité et du développement de la mangrove ouest-africaine.

Les sédiments déposés dans le Lac du Bouchet pendant l'optimum climatique Atlantique contiennent également une grande variété et abondance de triterpènes hérités de végétaux supérieurs et de leurs dérivés. A l'opposé, le Riss (Glaciaire) est caractérisé par une prédominance de hopanes attribués, soit à une activité microbienne intense (hopanes bactériens), soit à des fougères et/ou des lichens. Les triterpènes pentacycliques des végétaux supérieurs sont beaucoup moins abondants, ce qui traduit, selon Hauke (1994) la réduction du

couvert végétal liée à des conditions environnementales plus rudes, associée des conditions plus oxygènes qui affectent prioritairement les triterpènes pentacycliques.

Cranwell (1984) est sans doute le seul auteur à avoir tenté de corréler les abondances de différents triterpènes pentacycliques avec des données palynologiques dans une approche paléoenvironnementale. La non-adéquation entre les données palynologiques et les données moléculaires quantitatives, est liée, selon cet auteur, à deux facteurs : (i) les phénomènes diagénétiques qui modifient les abondances relatives des triterpénoïdes, ceux-ci ayant une stabilité variable, (ii) les marqueurs utilisés, quoique caractéristiques de végétaux supérieurs, sont retrouvés dans de nombreuses plantes qui peuplent les abords des lacs et tourbes étudiées, réduisant ainsi la valeur des triterpénoïdes comme marqueurs sélectifs d'un seul organisme. A la lumière de ces observations, Cranwell remarquait alors que ce genre d'approche est limité par le manque de données chimiotaxonomiques.

L'interprétation des triterpanes pentacycliques dans les reconstitutions environnementales reste donc pour le moment restreinte à un témoignage de la participation de des végétaux supérieurs à la matière organique sédimentaire. Pourtant, la diversité de ces composés dans les échantillons géologiques récents suggère la possibilité d'établir un lien plus intime entre la molécule isolée du sédiment et l'organisme dont elle est issue. Cette démarche peut notamment être entreprise dans un contexte dans lequel les sources de triterpanes pentacycliques sont bien contraintes (tourbes, mangroves, lacs de maars) ou lorsque les molécules isolées des sédiments contiennent suffisamment d'informations (i.e. sont suffisamment spécifiques) pour être reliées à un taxon restreint de précurseurs biologiques. De tels biomarqueurs ont été identifiés dans les sédiments du Lac Çaço. Ils seront présentés et discutés dans les chapitres IV, V, VI, et VII.

**CHAPITRE III – Changements environnementaux majeurs  
enregistrés par la matière organique sédimentaire depuis le  
Dernier Maximum Glaciaire près de l'Equateur (Lac Caço,  
Brésil).**

Article soumis à *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*



**Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the Last Glacial Maximum near the Equator (Lagoa do Caço, NE Brazil).**

Jérémy Jacob, Jean-Robert Disnar, Mohammed Boussafir, Abdelfettah Sifeddine, Bruno Turcq and Ana Luiza Spadano Albuquerque.

**Abstract**

Sediments samples collected along a six-meter core, drilled in the deepest part of the Lagoa do Caço (NE Brazil), have been investigated in order to determine both the source(s) and degradation conditions of the organic matter they contain with special emphasis on paleoenvironmental implications. Bulk organic geochemistry (Rock-Eval pyrolysis) and petrography combined to sedimentological evidences and radiocarbon dates allowed to identify four major intervals documenting four major environmental changes that occurred during the last 20,000 years. The first interval, dated back to the end of the Last Glacial Maximum, contains a very well preserved OM, derived from higher plants. This material was most probably produced in an ephemeral palustrine system where it was rapidly buried by sands. This level is thought to have been deposited under a relatively arid climate with strong but episodic rainfalls. Between 19,240 and 17,250 yrs Cal BP the climate appears more humid and seasonality is more pronounced as suggested by evidences of a true lake. After a drastic environmental change dated back to 17,250 yrs Cal BP, the sedimentation now appears truly lacustrine with restricted mineral inputs and highly-degraded higher plant-derived organic matter. Then, a stepwise improvement of organic matter preservation conditions is illustrated by several marked variations in the TpS2 signal. These changes could document abrupt climatic driven changes during Late Glacial. Finally, environmental conditions that approach those that prevail today settled around 5610 yrs Cal BP. Probably slight climatic changes additionally buffered by a rather high water column certainly explain the poor recording of paleoenvironmental fluctuations up to the Present.

*Keywords* – Brazil, lacustrine organic matter, paleoenvironments, Rock-Eval, organic petrography

## I- Introduction

Recent studies developed in tropical South America (Sifeddine *et al.*, 1994; 1998; 2001; De Oliveira *et al.*, 1995; Colinvaux *et al.*, 1996; Behling *et al.*, 2000; Ledru *et al.*, 2001; 2002; ) have improved our knowledge on past environmental changes and their driving mechanisms in this area. Nevertheless, major controversies still remain, for example on the respective contributions of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) and Polar Advections on regional climate regulation (Ledru *et al.*, 2002). These modern controversies sketch out the need to better document the climatic fluctuations that affected this area since the Last Glacial Maximum (LGM). New study sites must therefore be investigated with new approaches in order to complete our understanding of the nature, the extent and the origin of past paleoclimatic fluctuations. Organic matter (OM) analysis has now proven its utility in paleoenvironmental reconstructions. Frequently used to analyse lacustrine sedimentary records in temperate areas (Lallier-Vergès *et al.*, 1993; Meyers and Lallier-Vergès, 1999; Manalt *et al.*, 2001; Sifeddine *et al.*, 1996; Noël, 2001), it has up to now seldom been applied to tropical settings (Sifeddine *et al.*, 1994; 1998; 2001; Huang *et al.*, 1999). Sedimentary lacustrine series are attractive targets to document paleoenvironmental changes since they frequently offer a high temporal resolution due to high sedimentation rates. In addition and in contrast to high latitudinal settings which received only little or even no organic inputs during glacial times, tropical settings might have benefited of a more favourable climate during such periods that lead to a continuous recording of vegetal detritus. Located at the present southernmost limit of displacement of the ITCZ, near the Atlantic and on the border of the Amazon Basin, Lagoa do Caço is in a key position to document the paleoclimatic changes that affected South America as well as the peculiar modalities of their recording by sedimentary OM in this area. This study presents the results obtained from OM analyses carried out on a 6m long core that recorded nearly 20000 years of sedimentation. Results concerning the abundance, origin and quality of the OM are discussed and their fluctuations through time are interpreted in terms of paleoenvironmental changes.

## II- Study site

Lagoa do Caço is located in north-eastern Brazil (Maranhão State), about 80km from the Atlantic coast and close to the Equator ( $2^{\circ}58'S43^{\circ}25'W$ ). The local present day climate is tropical humid with contrasted seasons. Precipitations, which annually reach 1750mm in the average, mostly occur during the rainy season, from November to May. The mean annual temperature is  $26^{\circ}C$ . Located on the border of the Amazon Basin, the region displays a strong zonation of vegetation ranging from *Restinga* (steppe grass) near the coast, to *Cerrado* (shrub savannas) inland that leaves place to *Cerradao* (woody savannas) in the more humid zones (Ledru *et al.*, 2002). The lake (c.a. 2.5 km surface area) is enclosed in an SW-NE oriented fossil valley that belongs to a dune field dated back to Pleistocene. The maximum water depth is 10m during wet season (austral summer) and 9m during dry season (austral winter). The opposition between the tributary flow (SW-NE) and the trade winds (N-S) results in a constant mixing of the water column. The lake is presently oligotrophic to meso-oligotrophic. In fact, there is only a very small phytoplanktonic growth in the water column. Most of the organic production originates from semi-emerged plants (*Juncus sp.* highly dominant) that grow all around the lake in 1 to 3m deep waters and submerged plants. The rushes that also bear some diatoms and a unique species of sponge (*Metania spirata*; Volkmer-Ribeiro, pers. comm.) prevent most or even all mineral discharge from the sandy banks but export a part of its own production to the lake centre. A more than 2m thick floating meadow occupies the lake entry and filters most of mineral and organic influx from the small tributary. Thus, inorganic sedimentation mostly lies in aeolian particles and authigenic minerals.

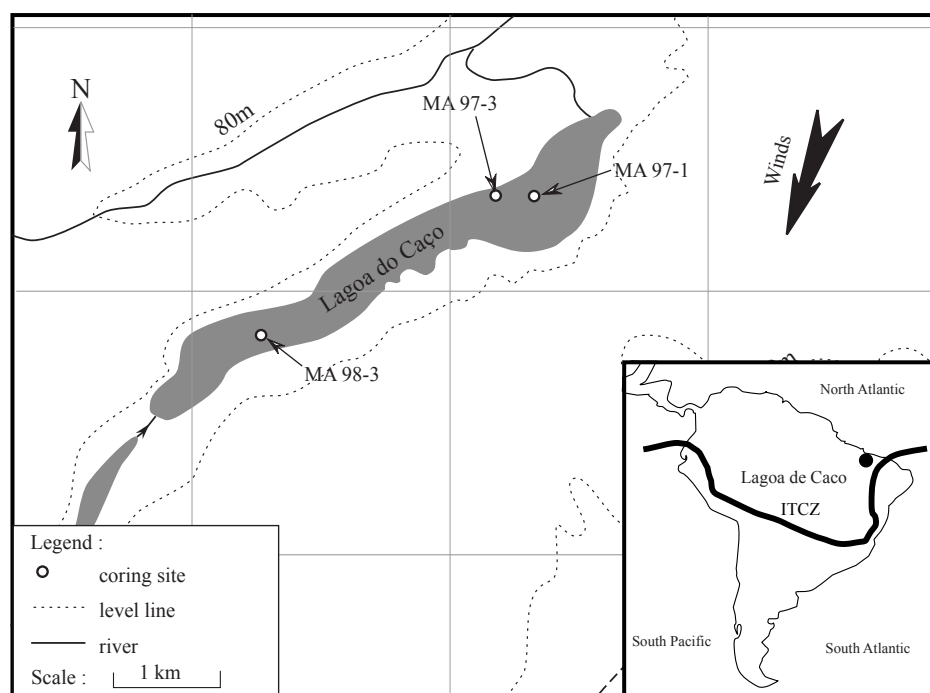


Figure 1: Localisation map and coring sites.



### III- Sampling and methods

#### 1) Sampling

Twin sedimentary cores 98-3 and 98-4 (6m each) have been drilled with a vibracorer (Martin *et al.*, 1995), at less than 1m apart in the deepest part of the lake (Fig. 1). Core 98-3 was sampled every 2cm from 17 to 594cm for organic geochemistry purposes. The samples were dried at 40°C in an oven and then crushed and stored.

#### 2) Organic Petrography

About 1g of sediment was subjected to acid treatment (HCl and HF) to remove the mineral matrix. The resulting organic residues were then observed by natural transmitted light microscopy. Counting of over 1000 surface units was then performed to estimate proportions of each organic fraction. Distinction of hydrocarbon-rich fractions was achieved under UV excitation and iron sulfides were recognized under natural reflected light.

#### 3) Bulk Organic Geochemistry

Between 50 and 100mg of dried sediments were used for Rock-Eval6 analysis, depending on the estimated OM content. The pyrolysis program starts with an isothermal stage of 2 min at 200°C. Then, the pyrolysis oven temperature was raised at 30°C.min<sup>-1</sup> up to 650°C, then hold 3 minutes at this temperature. The oxidation phase starts by an isothermal stage at 400°C then a ramp at 30°C.min<sup>-1</sup> up to 850°C, hold 5min.

The significance of the now classical Rock-Eval parameters has been given by Espitalié *et al.* (1977). The specific parameters given by the new RE6 device are presented by Lafargue *et al.* (1998). The Rock-Eval parameters used for this study are the following ones: (i) the mineral carbon (Minc) represents the amount of inorganic carbon (from carbonates) released during pyrolysis and oxidation; (ii) Total Organic Carbon (TOC, %) accounts for the quantity of organic carbon present in the sediment; (iii) the Hydrogen Index (HI, in mg HC.g<sup>-1</sup> TOC) is the amount of hydrocarbonaceous (HC) products released during pyrolysis (S2, in mg HC.g<sup>-1</sup> dry sediment) reported to TOC; (iv) Tmax is a well-known OM maturity indicator in ancient sediments (Espitalié *et al.*, 1985b). It is the temperature of the pyrolysis oven recorded at the top of the peak S2, thus corresponding to the maximum release of hydrocarbonaceous products during pyrolysis carried at 25°C. min<sup>-1</sup> in previous Rock-Eval devices. However, this temperature is 30 to 40°C lower than that effectively experienced by the sample (Espitalié *et al.*, 1985a). Contrary to previous devices, Rock-Eval 6 measures the exact temperature experienced by the sample. The value determined at the top of the S2 peak is called TpS2. Because Tmax has no significance in term of thermal maturity for recent OM, (Manalt *et al.*, 2001; Lüniger and Schwark, 2002; Disnar *et al.*, accepted), we here preferred to use TpS2 values; (v) the Oxygen Index OIRe6 (in mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> TOC), which measures the oxygen content of the OM, is calculated from the amounts of CO (S3CO) and CO<sub>2</sub> (S3CO<sub>2</sub>) released during pyrolysis, normalized to TOC.

#### 4) Dating

Six radiocarbon dating (Table 1) have been performed on core 98-3 by acceleration mass spectrometry (AMS) at Beta Analytic Laboratory (Florida, US). Interpolated ages were

calculated using the intercept of mean of conventional ages interval with calibration curve of  $^{14}\text{C}$  (CALIB version 4.3, Stuiver and Reimer, 1993; Stuiver *et al.*, 1998).

Code	Sample	Measured ages $^{14}\text{C}$ yrs BP	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Conventionnal ages $^{14}\text{C}$ BP	Calibrated ages yrs BP	Intercept Yrs BP
Beta - 162661	MA98/3/73-75	4930±50	-27.2 ‰	4890±50	5720 to 5580	5610
Beta - 162662	MA98/3/196-198	9850±70	-28.9 ‰	9790±70	11270 to 11120	11200
Beta - 162663	MA98/3/286-288	14450±80	-27.8 ‰	14400±80	17680 to 16830	17250
Beta - 162664	MA98/3/354-356	15620±80	-19.9 ‰	15700±80	19230 to 18290	18750
Beta - 162665	MA98/3/426-428	16100±80	-22.9 ‰	16130±80	19740 to 18770	19240
Beta - 162666	MA98/3/574-576	16670±100	-24.3 ‰	16670±100	20410 to 19330	19860

Table 1: Radiocarbon ages from Lagoa do Caço sediments.

#### IV- Results

##### 1) Lithology and mineralogy (Fig. 2)

The lowermost unit of the core (U1) consists of sands of the Pleistocene substratum that will not be further discussed hereafter. The remaining part of the core of about 6m long, has been subdivided in two parts of equal length according to mineral content and granulometric criteria. The lower part, which mainly comprises detritic material, has been further divided into fine-grained sands (U2) and silts (U3). U2 contains between 60 and 80% of quartz whereas unit U3 is made of 50% of quartz and 50% of kaolinite (Duchamp, 2002). The upper half core consists of fine-grained OM-rich sediments. It has also been subdivided in two units depending on their colour, i.e. brown-green silts (U4) and black silts (U5). U4 mineralogy strongly differs from underlying sediments by its high content in goethite (0-26%), amorphous silica (4-20%) and, punctually, in siderite (35%) (Duchamp, 2002). At least, U5 inorganic assemblage is mainly realized by amorphous silica (sponge spicules and diatoms).

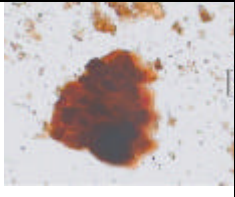

Type of organic constituent	Abbreviation	Illustration	Description main features	Possible origin	Main depositional environment
Flaky Amorphous OM	FIAOM		Diffuse edge - heterogeneous texture	Submerged or emergent higher plants	Lacustrine
Gelified Amorphous OM	GelAOM		Sharp edges - homogeneous texture	Aerial higher plants	Palustrine
Translucent Ligno-Cellulosic debris	TrLC		Vascular structures still present - translucent texture	Higher plants	Palustrine Increasing degradation
Amorphized Ligno-Cellulosic debris	AmLC		Progressive destruction of biological structures	Higher plants	
Gelified Ligno-Cellulosic debris	GelLC		Phytoclast morphology - homogeneous texture	Higher plants	aerial degradation - fossil OM -
Opaque debris	OD		Opaque up to edge - ± biostructures - devolatilisation features	Higher plants	
Algal OM	Alg		a- algal micro-colonies - b- fluorescent under U.V excitation	Phyto-planctonic	Essentially lacustrine

Table 2: Description of the main organic classes identified in the palynofacies of Lagoa do Caço sediments.

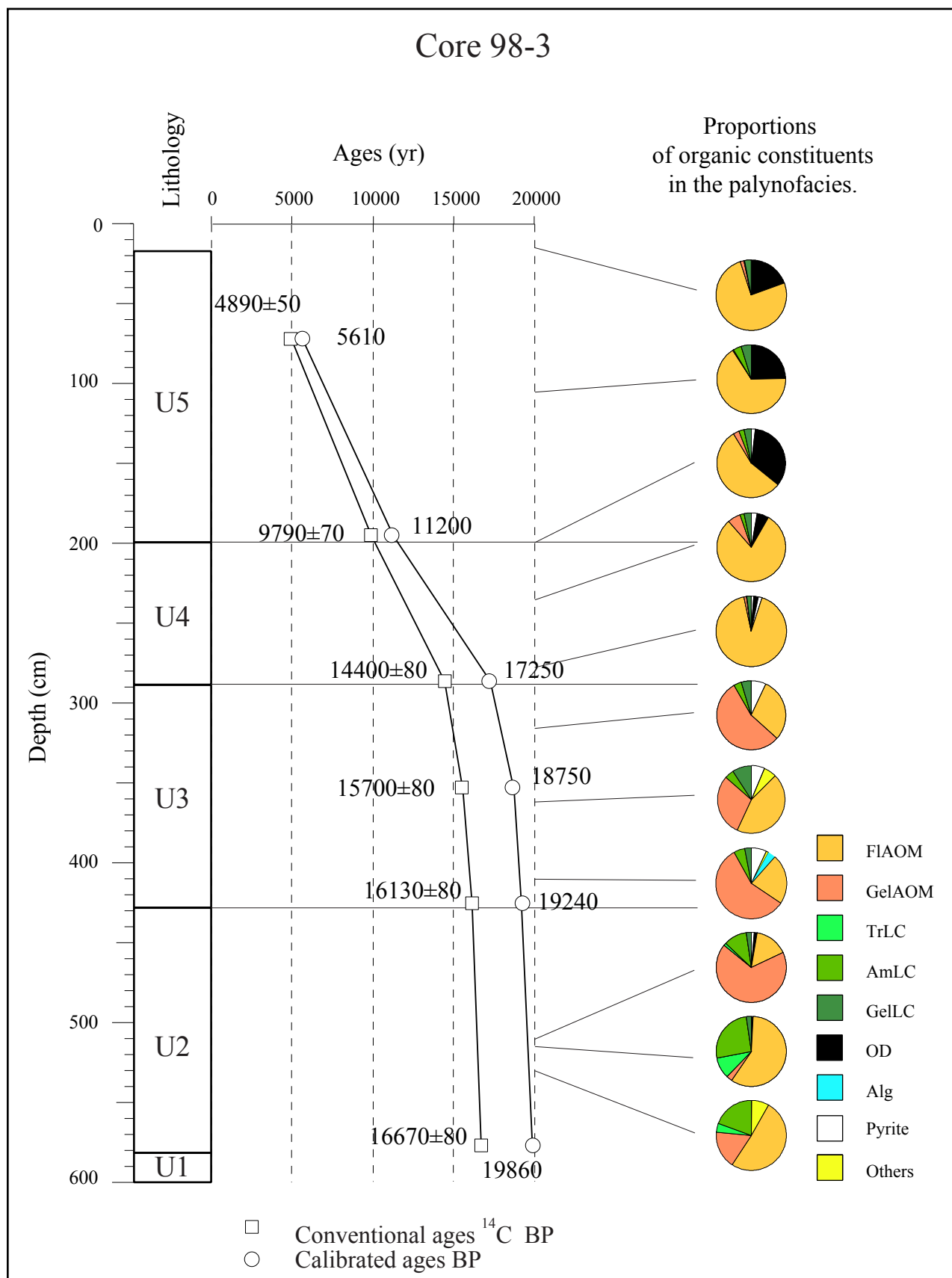


Figure 2: Carbon isotopes chronology and results from organic petrography. a- chronology. b- proportions of organic constituents in the palynofacies. For abbreviations, refer to table 2.

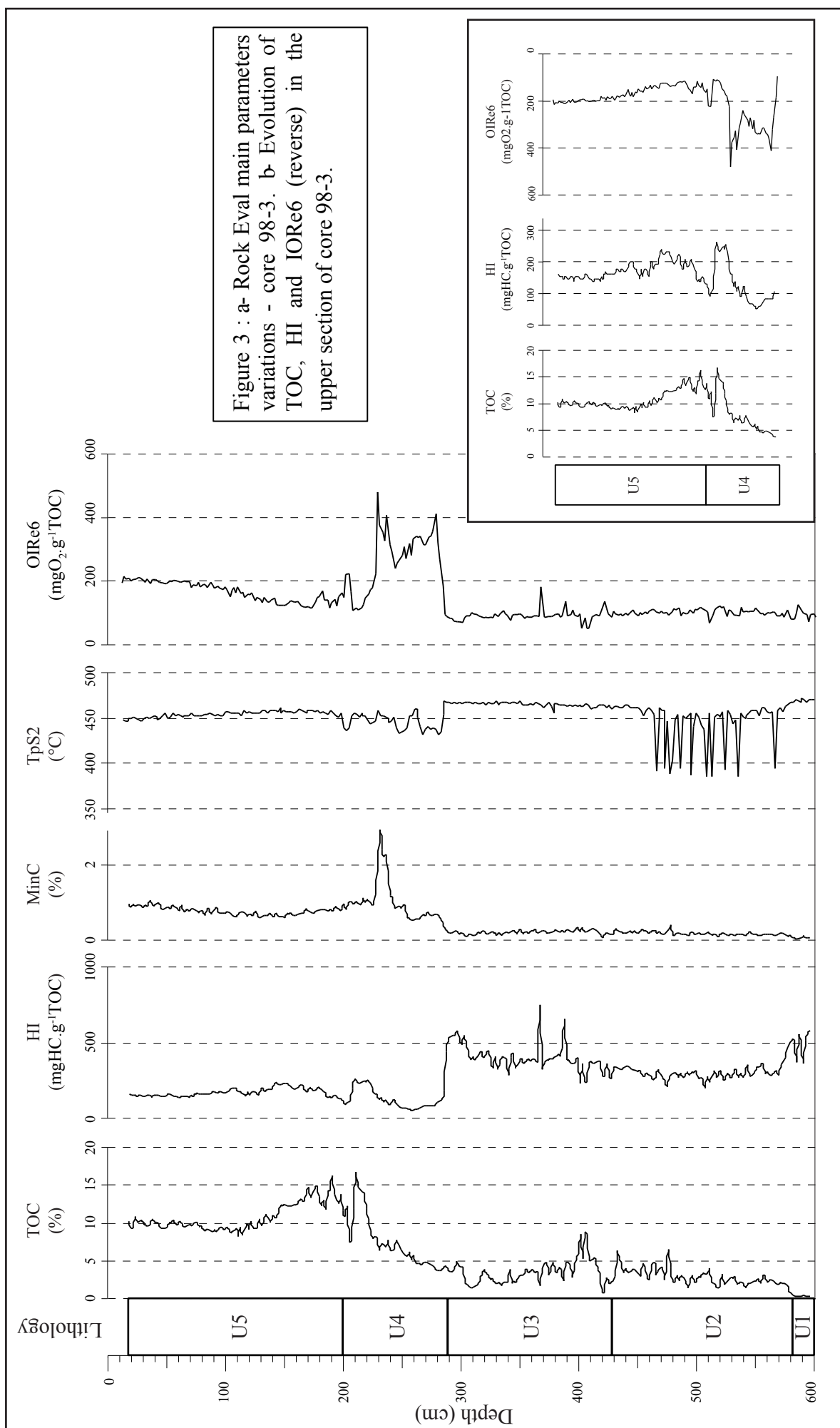
Main lithological units are described in text.

## 2) Organic Petrography (Table 2 and Fig. 2)

In addition to pyrite, eleven classes of organic constituents have been distinguished according to morphological and textural criteria. The first of these criteria being the presence or the absence of recognizable biological structures, the structureless material is called "amorphous". A description of the distinguished constituents is given in Table 2. The variations of the relative proportions of the different organic classes are reported against depth in figure 2. In the whole core, the amorphous constituents are largely dominant (60 to 90%). The upper half-core essentially contains Flaky Amorphous OM (FIAOM) while the lower half-core is dominated by Gelified Amorphous OM (GelaOM). More or less well preserved ligno-cellulosic debris (TLC, GelLC and AmLC) constitute 20 to 40% of the organic constituents in U2 sands. These particles strongly decrease in the upper intervals, notably at the base of the greenish-brown organic silts U4. Opaque debris (OD) which are sparse or even absent of the lower half-core, increase slightly in U4 to reach up to 10% at 3m depth. In the upper unit U5, OD represent 20-30% of the organic constituents. Authentic phytoplanktonic OM only constitutes 5% of the total. Relatively high pyrite contents were recorded in U3 silts (7%) and, in fewer proportions, in U4 greenish-brown organic silts. No trace of this mineral was identified in the lower and upper units U2 and U5.

## 3) Rock-Eval pyrolysis

The main trend in the evolution of the mineral carbon (inc), lies in the relatively high values (2-3%) recorded at 2.3m depth that are imputable to siderite concretions. TOC content varies from c.a. 1% in the Pleistocene sands U1, up to c.a. 15% at the base of U5. In more detail, TOC values increase slightly from the bottom of U2 to reach 6-7 % at the top of this unit before falling down to 5% at the U2/U3 limit, between sands and silts. TOC contents then decrease from c.a. 10 to 5% in U3. They increase again in the upper part of the series and reach more than 15% at 2.2m depth before a new slightly decreasing trend. TOC content finally stabilizes at 10% from and above 1m depth. Two levels at 2.1 and 1.8m depth present lower TOC values than expected after the general trend. Globally, HI values range from 50 to 600 mg HC.g<sup>-1</sup>TOC. The lower half core samples exhibit relatively high HI values ranging from 200 to 755 mg HC.g<sup>-1</sup>TOC. After a strong decrease at 2.9m, HI values remain between 50 and 250 mg HC.g<sup>-1</sup>COT in organic silts (U4 and U5).



The generally low TpS2 values recorded, all in the 385-472°C range (i.e. Tmax from c.a. 345 to 432°C), are typical for immature OM (i.e. Tmax < 435°C, Espitalié *et al.*, 1985a). Particularly low values (< 400°C) have been determined in some levels in U2 sands. Afterwards, TpS2 remains relatively constant around 470°C before displaying again marked variations in the 430-460°C range between 2.9 and 2m depth. TpS2 values then decrease slightly from 460 to c.a. 450°C towards the top of the core. OIRe6 values, that average 100 mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> TOC in the lower part of the core, increase drastically at 2.9m to reach 400 mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> TOC. Then, the values of this index decrease linearly up to 1.7m except for some levels around 2.3, 2.5 and 1.8m depth. Finally, OIRe6 increases up to the top of the core to reach a value of about 200 mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> TOC.

## V- Discussion

### 1) Sedimentary filling

Sedimentological examinations supplemented by dating performed at the limit of the different units penetrated by the 98-3 core, confirm that Lagoa do Caço recorded an apparently continuous sedimentation from 19860 to 5610 yrs Cal BP and, by extrapolation, until Present. If one excepts the lowermost core unit that is constituted of basal Pleistocene sands (U1), the sedimentary filling can be divided into two main units of similar length. The first one, which consists mainly of detritic sediments, sands (U2) and silts (U3), was deposited rapidly (c.a. 1.15 mm.yr<sup>-1</sup>), at the end of the Late Glacial Maximum (LGM). The uppermost section is fine-grained and displays lower sedimentation rates (c.a. 0.2mm.yr<sup>-1</sup>) since Late Glacial up to Present. These very low sedimentation rates appear as an obvious consequence of limited inorganic inputs, mostly due to authigenic and bio-induced mineral production (goethite, siderite and amorphous silica; Duchamp, 2002) with an important organic contribution.

### 2) Abundance and quality of OM

The lithological and dynamic contrast between the lower and the upper parts of the series, reveals a major environmental change that was also recorded by sedimentary OM. As a matter of fact, TOC values, that are always lower than 5% in U2 and U3, are much higher in U4 and U5. The distinction between the two major sections is even more pronounced if one refers to OM quality as depicted by the Hydrogen Index (HI). HI represents the degree of hydrogenation of OM and has been used to assess OM sources (Talbot and Livingstone, 1989; Noël, 2002) as it mostly depends on the balance between phytoplanktonic (highly hydrogenated) and terrestrial contributions. In contrast to values always greater than 250 mg

HC.g<sup>-1</sup>TOC (and sometimes higher than 500 mg HC.g<sup>-1</sup>TOC) found in sands and silts, HI is always smaller than 250 mg d'HC.g<sup>-1</sup>TOC in organic silts. The change in sedimentation conditions is also recorded by the Oxygen Index OIR<sub>6</sub> which changes abruptly from values lower than 100 mgO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>TOC in U2 and U3, up to 400 mgO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>TOC at the U3/U4 limit. These differences in the hydrogen and oxygen content of the OM coincide with a significant lowering of TpS2 that is not accompanied by any notable TOC change.

The HI values of 250-350 mgHC.g<sup>-1</sup> TOC recorded in U2 are classically considered as typical for well preserved higher-plant derived OM. This assumed biological origin is supported by the effective presence of well recognisable higher plant debris (sometimes more than 1cm long). In the absence of carbonates, this diagnostic is reinforced by rather high C/N values of 30 to 40 (Albuquerque *et al.*, in prep.) that are also indicative of a good preservation of nitrogen-depleted biopolymers, namely polysaccharides and lignin. This latter assumption is also corroborated by weak TpS2 values (c.a. 380°C) observed in several levels in this interval. Such TpS2 low values are typical of unaltered biopolymers usually present in high proportions in upper soil horizons (Disnar *et al.*, 2000; Disnar *et al.*, accepted). In U3 silts, the raise of HI values up to 500 mg HC.g<sup>-1</sup> TOC can be tentatively explained by a notable contribution of planktonic or microbial OM. This explanation is consistent with the consequential decrease in C/N and increase in <sup>13</sup>C (-20 ‰) (Albuquerque *et al.*, in prep.) that can effectively denote a contribution of planktonic material richer in hydrogen, nitrogen and heavy carbon isotope than C3 higher plants. U3 silts are also characterized by rather high amounts of pyrite that testify to deposition and/or early diagenesis in reducing conditions. Whereas the OIR<sub>6</sub> values recorded in the lower half of the core are coherent with those of well-preserved recent lacustrine OM, its higher values in U4, uncommon in recent lacustrine sediments, point to a highly oxidized OM. This statement is corroborated by the generally low HI values found in this unit (<200mg d'HC.g<sup>-1</sup> TOC). However, the fluctuations recorded by TpS2 all along U4 could sign varying degrees of OM degradation during deposition. Low TpS2 values are usually typical of well-preserved labile biological compounds (Disnar *et al.*, accepted) but such an explanation cannot hold for U4 since the rather low TpS2 values (not as low as those attributed to well-preserved organic debris, e.g. in H2) coincide with particularly high OIR<sub>6</sub> values. The additional coincidence of low HI and TOC values thus allows to interpret these peculiar OM features as resulting from extensive reworking during settling and/or diagenesis. This is further evidenced by the slight background of about 1% of Minc recorded in the upper half core that appears to be only an analytical artefact related to the presence of refractory OM which decomposes lately into CO and CO<sub>2</sub> during pyrolysis. Afterwards, the decrease of OIR<sub>6</sub> with increasing TOC towards the top of U4 can be



interpreted as a consequence of improving preservation conditions that could result from a decrease of oxidising medium conditions. From and including that stage, in the whole U4 and U5 units, TOC and HI display similar trends, in opposition to OIRe6 (Fig. 3b). These features reveal that OM quality (relatively high HI and low OIRe6) is mostly controlled by the amount of OM produced and preserved. The presence of siderite at 2.2m depth is responsible for high Minc (Fig. 3) and, additionally, for high OIRe6 values due to the early decomposition of this carbonate during pyrolysis (Espitalié *et al.*, 1977). Three similar siderite occurrences which were recorded in downstream cores were interpreted as indicative of reducing medium conditions (Sifeddine *et al.*, 2001). Consequently, high TOC and HI values recorded immediately after the siderite interval could mark an improvement in OM quantity and quality (TOC and HI) induced by these more reducing medium conditions. Petrographical investigations carried in U4 reveal some OD that can have resulted from forest fires. In U5, OM appears homogeneous both from a quantitative and qualitative point of view. Only a slight decrease in TOC (15 to 10%) is recorded from the base of this unit to its top. HI values remain rather low around c.a. 200mgHC.g<sup>-1</sup>TOC but IORE6 increases slightly. Such characteristics are consistent with the accumulation of moderately preserved type III OM with a very limited dilution by mineral inputs such as that occurs presently. Much greater amounts of OD in U5 (up to 25%) than in U4 testifies to a net intensification of forest fires.

To summarize these results, the Rock-Eval data from core 98-3 have been plotted in several diagrams (Fig. 4).

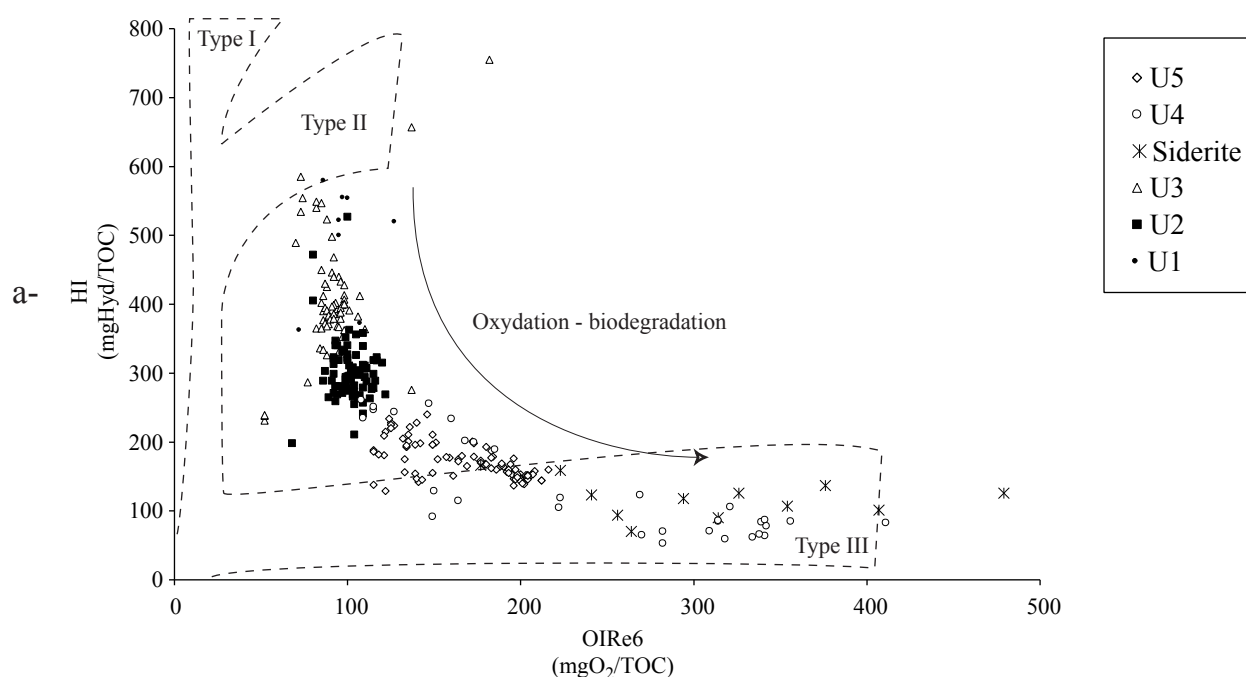


Figure 4: Confrontation of Rock-Eval main parameters. a-  $IH=f(OIRe6)$ ; Pseudo Van Krevelen diagram,

In a classical pseudo-Van Krevelen HI-OI diagram (Fig. 4-a) the samples appear scattered between a hydrogen-rich pole (represented by U2 and U3) and an oxygen-rich pole (U4 and U5). This diagrammatic representation classically allows to decipher the three main types of organic materials (Espitalié *et al.*, 1977): (i) type I is a hydrogen-rich and oxygen-depleted lacustrine algal OM; (ii) type III is typically the oxygen-rich and hydrogen-poor OM derived from higher plants; (iii) type II that is of intermediate richness in hydrogen usually corresponds to lacustrine or marine algal OM. In addition to these supposedly pure materials, other (sub-) types arise as a result of the mixing of the above mentioned materials in various proportions and, in addition, as a consequence of degradation during transport and/or sedimentation. For example, an additional type IV OM that has been proposed (Disnar *et al.*, accepted) corresponds to higher plant-derived OM that suffered extensive oxidation during early diagenesis and therefore exhibits very low HI and high OI values. There are exceptions to these rules. For example, surficial soil horizons presenting HI consistent with type II OM (Disnar *et al.*, 2000; Disnar *et al.*, accepted) or hydrogen-rich epicuticular waxes of terrestrial plants providing HI values similar to those of phytoplanktonic OM (Lüniger and Schwark, 2001). The distribution of core 98-3 samples in a large part of the HI-OI diagram therefore indicates both changes in the respective contribution of living sources (phytoplanktonic and terrestrial) but mostly drastic changes in depositional conditions and early diagenesis of this OM.

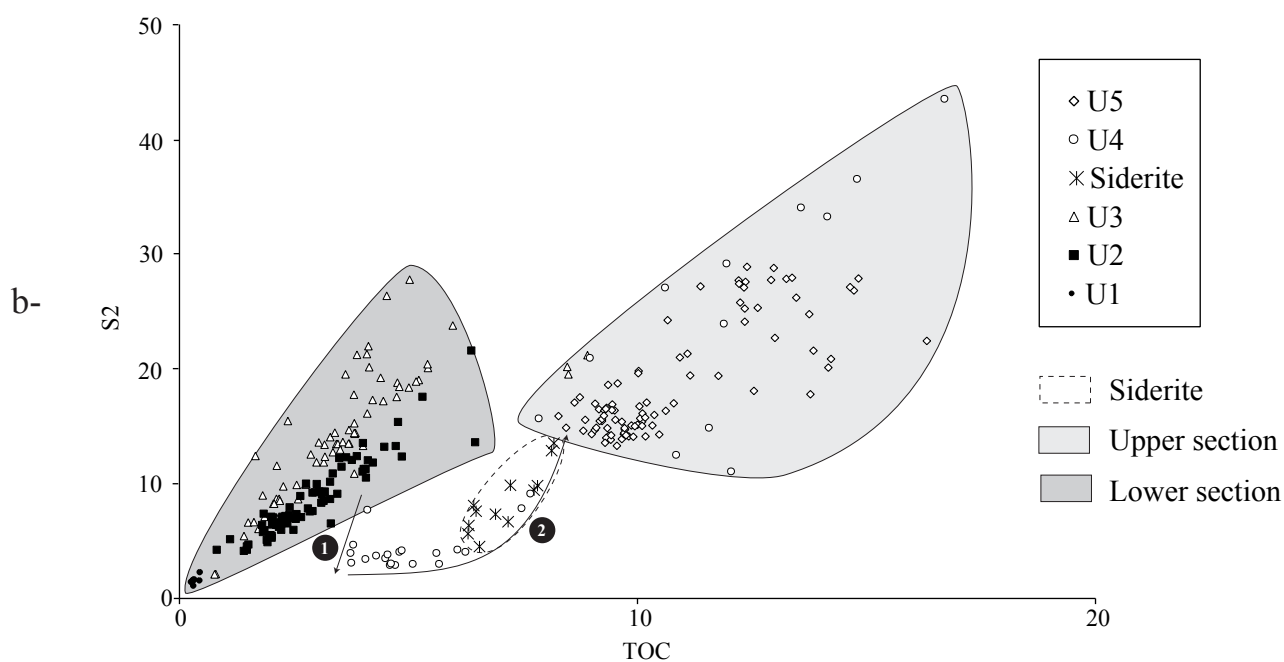


Figure 4: Confrontation of Rock-Eval main parameters: b-  $S_2=f(TOC)$ ,

The distinction between the lower detritic units (U2 and U3) and the upper organic silts (U4 and U5) is maybe more evident when plotted in a  $S_2=f(TOC)$  diagram. While U2 and U3 samples display a good correlation between  $S_2$  and TOC, U5 and especially U4 samples always show lower  $S_2$  values than expected from the preceding correlation. A similar pattern has been interpreted by Langford and Blanc-Valleron (1990) as typical of a mineral matrix effect. This effect, that is particularly well marked for OM-poor samples, results from the ability that some minerals have, especially clays (e.g. illite), to retain hydrocarbons during pyrolysis and therefore underestimate  $S_2$  (Espitalié *et al.*, 1985b). Such an effect is not to be taken into consideration in the present case, because of the very high TOC contents of the samples and the absence of active mineral species.

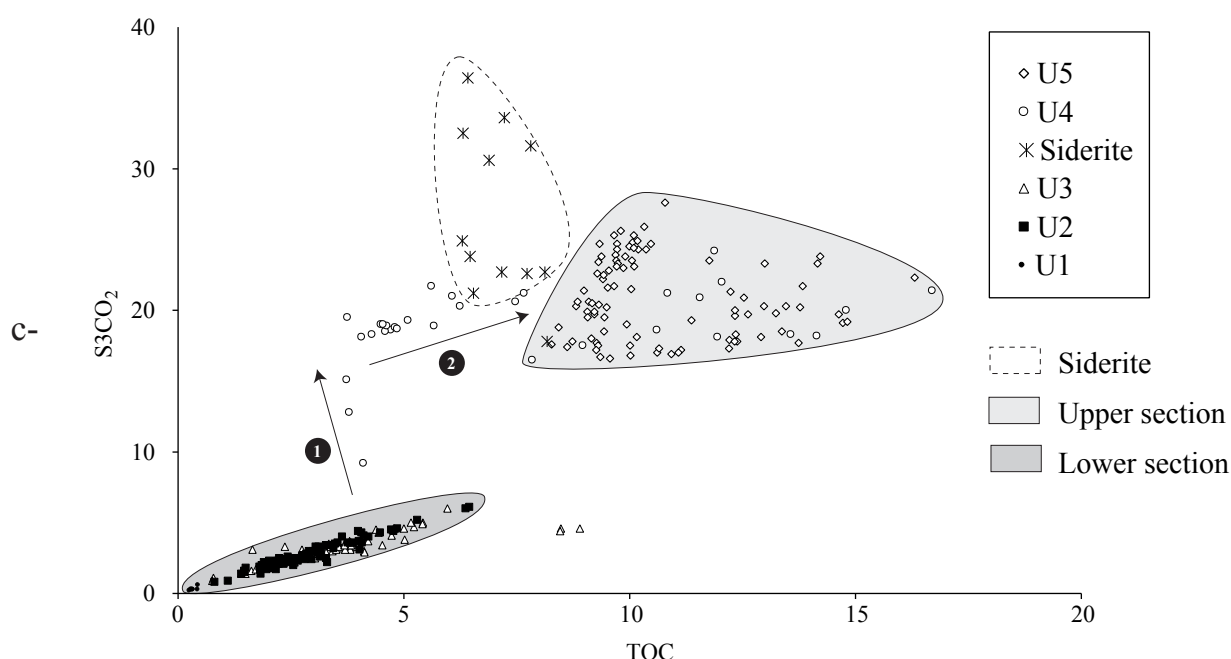


Figure 4: Confrontation of Rock-Eval main parameters: c-  $S_3CO_2=f(TOC)$ .

Another difference between the upper and lower units is evidenced in a  $S_3CO_2$  vs. TOC diagram (Fig. 4c). Similarly to the previous representation, a very good correlation is observed between the two compared parameters for the U2 and U3 samples, whereas most of the U4 and U5 samples present abnormally high  $S_3CO_2$  values with regard to TOC. The major conclusion that can be drawn from these two diagrams is that, contrary to units U2 and U3 which exhibit a rather well preserved OM of predominant type III, the upper units U4 and U5 contain amounts of refractory OM, depleted in hydrogenated compounds and enriched in oxygenated constituents. The marked changes between the lower and the upper part of the core occur in several successive stages all recorded in U4 and that apparently end with the crystallisation of siderite. The first drastic change is signed in no more than 4 samples (stage 1 in Figs. 4b-c) and correspond to a rapid degradation of OM depicted by a marked decrease of

S2 (and TOC) accompanied by a consequential increase in S3CO<sub>2</sub>. The second stage is mainly characterized by a very important increase of TOC and thus of organic inputs, with only a slight improvement in OM quality depicted by a slight increase of S2. If one except the peak of siderite recorded at 2.4m, it is worthwhile to note that the decrease of IORE6 recorded in U4 from base to top (Fig. 3) is mostly imputable to the increase of organic inputs rather to the decrease of the amount of the oxygen incorporated into OM and expressed in S3CO<sub>2</sub> signal. An hypothesis about this pattern is the input of a different OM, richer in compounds leading to the formation of CO<sub>2</sub> in pyrolysis but also poorer in S2. This OM is probably of higher-plants origin and its refractory nature could be the result of the highly degrading context that settled during U4. The relative continuity of TOC record at the U3/U4 transition is undoubtedly a coincidence, the dilution of the well-preserved OM by the mineral matrix in U3 being compensated by the considerable degradation of OM richer inputs at the base of U4.

From a petrographical point of view and except for opaque debris, the distinction between lower and upper sections is marked by the relative amount of GelaOM and FIAOM. Organic fraction similar to GelaOM has been described in the Tritrivakely (Madagascar) peaty marsh where it was attributed to sub-aerial degradation of herbaceous plant remains (Bourdon, 1999). In addition, lacustrine sediments samples from Siberia (Bolivia) contain a similar reddish amorphous OM (Sifeddine *et al.*, 1998) of pedogenetic origin. Oppositely, FIAOM appears as a degradation product of higher plants under a relatively constant water depth (Bourdon *et al.*, 2000). Information from organic petrography can be summarized as follows: In the lower half core, organic constituents (TLC, GelLC and GelaOM) denote the degradation of higher plant remains in a palustrine context. In contrast, in the upper core interval, FIAOM testimonies of higher plants sub-aquatic degradation. An alternative explanation for such a distribution of plant remains could be different OM sources. For example, terrestrial higher plants with aerial vascular tissues could have lead to the formation of GelaOM associated with TLC and GelLC in the lower interval, while dominant FIAOM might derive from soft submerged or emergent plants (e.g. *Juncus sp.*). Nevertheless, these two hypothesis on the respective origin of amorphous fractions conduct to the same paleoenvironmental interpretations. With reference to the discussion on the interpretation of Rock-Eval parameters, the submerged/emergent origin and/or degradation of higher plants could be partly responsible for the high IORE6 and weak HI recorded in the upper interval (U4-U5).

### 3) Paleoenvironmental implications

#### a) Phase I (19860 to 19240 yrs Cal BP): U2

This phase testimonies of the rapid sedimentation of coarse-grained sediment with well-preserved and dispersed ligno-cellulosic OM. The relative abundance and good preservation of this OM which comprises numerous centimetre-scaled plant remains, imply that it did not suffered a long transport and thus, that it originates from higher plants that grew in the deposition site or in its immediate vicinity. However, the local vegetal cover was sparse enough to permit the mobilisation of sands. In the semi-arid context that is supposed to have prevailed at the end of the LGM in the study area (Ledru *et al.*, 2001; 2002), the flow might have been temporary fed by rare and brutal precipitations. The good preservation of the OM may thus have been ensured by rapid burial and most probably too, by the subsistence of notable humidity in a swampy hollow where fluvial sediments accumulated. During the same period, at the end LGM, several other South American sites also recorded equivalent detritic intervals corresponding to the erosion of catchment areas (Turcq *et al.*, 1997; in press). The authors consider that these formations were deposited under the influence of severe but rare rainfalls while the vegetation had not yet stabilized soils.

#### b) Phase II (19240 to 17250 yrs Cal BP): U3

The deposition of silts (U3) may indicate the occurrence of still erosive rainfalls but in a more vegetalized landscape with some soil development. These environmental changes have probably been favoured by a more humid climate and a more pronounced seasonality than during the previous period. The presence of notable proportions of kaolinite in this unit U3 (Duchamp, 2002) could witness of an effective soil development, unless this mineral originates from the erosion/weathering of the Pleistocene substratum. The hypothesis of a better marked seasonality seems corroborated by the laminated structure of the horizon that expresses a depositional rhythmicity (Sifeddine *et al.*, in press). Near their term U3 silts are also characterized by a simultaneous increase in Hydrogen Index values and amorphous silica contents (Duchamp, 2002). These features are consistent with a higher contribution of the phytoplanktonic biomass in a now perennial lake resulting from globally wetter conditions than those that prevailed during the preceding phase.

These interpretations on phase I and II are globally in good agreement with independent palynological data that indicate sparse and residual vegetation at the end of the LGM (Ledru *et al.*, 2002). Our results are also consistent with Stute *et al.* (1995) that consider that the LGM was cooler but also more arid than Present, as demonstrated by the partial reduction of the Amazonian rainforest to the benefit of savannas (van der Hammen and Absy, 1994; De

Oliveira *et al.*, 1995; Colinvaux *et al.*, 1996). There are few reports of sedimentary lacustrine series to support our assumptions. As a matter of fact, during this period, sedimentary records often display hiatuses due to complete lake drying or intense posterior erosion (Ledru *et al.*, 1998). Contrary to other lacustrine records, Lagoa do Caço appears to have positively recorded these erosive episodes, at least in its upstream section. Nevertheless, the remaining unknowns on the environmental setting during the deposition of U2 and most of U3 do not allow to ascertain the true lacustrine nature of the hollow.

c) Phase III (17250 to 11200 yrs Cal BP): U4

The major change in the detritic inputs and in the sedimentary regime that occurred at mid-core points to a major change in the local environmental conditions that then became very likely close to those that still prevail presently i.e. an oligotrophic lake where the primary production is almost confined to margins. The drastic lowering of the mineral inputs to the sediments testimonies to a stabilization of the surrounding soils that restrict aeolian erosion and transportation. Since the considered change, the lateral and tributary-controlled mineral fluxes are very limited or even hindered by the *Juncus sp.* belt around the lake and by the floating meadow developed upstream. If the mechanisms leading to the oxygen-rich organic matter that accumulated during much or all this time interval remains partly questionable, it clearly indicates the settlement of oxidising medium conditions that are mostly ensured by the mixing of waters by the trade winds. As demonstrated by the presence of siderite in a level and by rapid TpS2 fluctuations, more reducing conditions might have existed from time to time, possibly caused by abrupt climatic changes. From this point of view, core 98-3 appears less responsive than core 97-1, drilled downstream under a lower water depth, that record siderite in three levels in U4 (Sifeddine *et al.*, in press). Palynological data on the lake sedimentary filling (Ledru *et al.*, 2001; 2002) reveal that a rapid reforestation occurred around 14 000 <sup>14</sup>C yrs bp, at the change of the sedimentary regime. The development of the vegetal cover is expressed by the presence and expansion of forest galleries taxa, representative of cooler and more humid climate than at Present. These observations are also consistent with marine data that allowed to recognise between 15500 and 11800 <sup>14</sup>C yrs BP, a phase that is considered as the most humid documented in the area since LGM (Behling *et al.*, 2000). A subsequent important change that occurred between 11000 and 10000 <sup>14</sup>C yrs BP entailed the decline of humid forests to the benefit of savannas and the increase of fires (Ledru *et al.*, 2001).

d) Phase IV (11200 to 5610 yrs Cal BP): U5

Like the preceding one, this latter phase is characterized by very low sedimentation rates that still indicate efficient filtering of mineral inputs by the belt of rushes and by the floating meadow. In addition, the surrounding vegetal cover (cerrado/cerradao; i.e. shrub and woody savannas) prevent aerial erosion. In this context, the sediment only consists of degraded and refractory OM with some biogenic minerals namely, silica from sponge spicules and diatom tests. The upward decrease of OM contents and quality between 2 and 1m depth, is probably consequential to a lateral migration of organic sources in response to a raise of the lake water level. This raise entailed increased distances between the OM production and the deposition sites, with a proportional increase of the time of residence of the OM in the oxygenated water column. In contrast, the slight increase in TOC recorded above 1m could sign progradation and aggradation of *Juncus sp.* belts. The substantial increase of charcoal-like OD particles in this interval marks an intensification of forest fires since 11200 yrs cal B.P.. For this unit U5 as well as for U4, the deposition of the sediments in the middle of a true lake, under a relatively high water column, substantially buffered the recording of paleoenvironmental variations, coupled with a relative climatic stability during the Holocene.

VI- Conclusion

The analysis of Lagoa do Caço sediments and of their organic content allowed to complete and supplement preceding findings on this site (Ledru *et al.*, 2001; 2002; Sifeddine *et al.*, in press) through a better understanding of depositional conditions and related environmental changes. Qualitative and quantitative variations in the sedimentary OM also permitted to distinguish at least four major climatic phases since the end of LGM: (i) phase I: arid or semi-arid climate with strong but episodic rainfalls. The precipitations allowed the development of ephemeral vegetation in the hollow. Plant remains were rapidly buried and preserved under sands mobilized from a poorly vegetalized substratum; (ii) phase II: globally more humid conditions—favoured the development of the plant cover and of soils. Lately, phytoplanktonic indices witnesses of the formation of a true lake; (iii) phase III: a drastic environmental and climatic change lead to conditions approaching those that still prevail today. Improvement of depositional conditions might have been punctuated by abrupt climatic changes; (iv) phase IV: environmental and depositional conditions appear more stable and similar to Present. In its deepest part, the lake did not record any notable change, due to both buffering and less marked environmental changes during the Holocene.

In addition to these paleoenvironmental conclusions, some considerations can also be gained on OM quality and abundance in this peculiar setting. The detritic interval contains scarce but

very well preserved OM that is unexpected in such deposits. Oppositely, since the Late Glacial, highly-oxygenated waters, few mineral input and long time residence of OM into the water column lead to the deposition of strongly reworked higher-plant OM. Lagoa do Caço therefore exhibits a very peculiar lacustrine organic record, consisting exclusively of higher-plant remains, where usual parameters based on autochthonous/terrestrial OM cannot be employed.

### Remerciements

One of us (J. Jacob) receives financial support from the Conseil Régional du Centre. This research has been supported by an IRD (France)-CNPq (Brasil) convention and an ISTO (UMR 6113 du CNRS, France)-IRD cooperation.

Les sédiments prélevés sur une carotte sédimentaire forée dans les sédiments du Lac Caço (Nord-est du Brésil) ont fait l'objet d'une étude de la matière organique (MO) qu'ils renferment afin d'en déterminer les sources et conditions de préservation. Combinées à diverses autres données géologiques et géochimiques, ces informations ont été exploitées pour brosser une reconstitution de l'évolution du lac et de son environnement. Ainsi, la combinaison d'analyses par pyrolyse Rock Eval et d'observations pétrographiques, appuyées par des datations  $^{14}\text{C}$  et des observations sédimentologiques, nous a permis de distinguer quatre phases majeures dans les derniers 20000 ans d'histoire que le lac a enregistrés. La première phase, datée de la fin du Dernier Maximum Glaciaire (DMG), se marque notamment une MO issue de végétaux supérieurs, remarquablement bien réservée au sein d'un sédiment de granulométrie pourtant assez grossière. Selon toute vraisemblance, cette MO a été produite dans un système palustre éphémère, puis rapidement enfouie. Cet épisode sédimentaire s'est probablement déroulé sous un climat relativement aride mais cependant marqué par des précipitations peu fréquentes, mais fortes. Entre 19240 et 17250 ans cal B.P., des évidences telles qu'une MO bien hydrogénée, attestent désormais de l'existence d'un vrai lac, ainsi que d'un climat relativement plus humide et d'une saisonnalité assez prononcée. Après un changement environnemental drastique daté de 17250ans cal B.P., les conditions de sédimentation apparaissent s'approcher de celles qui subsistent encore actuellement, avec des apports minéraux réduits et une MO issue de végétaux supérieurs, très dégradée. Cependant, l'évolution de la température maximum de pyrolyse TpS2 marque ensuite une amélioration globale de la qualité de la MO. Les variations abruptes qu'enregistre aussi ce paramètre dans l'intervalle considéré pourraient alors témoigner de changements rapides de l'environnement, sous le contrôle de variations climatiques abruptes. Enfin, les conditions voisines de l'Actuel semblent s'être établies il y a au moins 5600 ans. Depuis cette époque, l'enregistrement d'éventuels changements environnementaux a probablement été tamponné par l'importance relative de la tranche d'eau à l'aplomb du site foré, ainsi que par l'éloignement relatif de ce site, du lieu de production essentiel de la MO actuel : la ceinture de joncs proche de la rive du lac.





**CHAPITRE IV – Première identification d'éthers méthyliques de  
triterpènes pentacycliques dans des sédiments lacustres récents  
(Lac Caço, Brésil). Implications géochimiques,  
paléoenvironnementales et phytochimiques.**

Article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*



**First isolation of pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caço, Brazil). Geochemical, paleoenvironmental and phytochemical implications.**

Jérémy Jacob, Jean-Robert Disnar, Mohammed Boussafir, Ana Luiza Spadano Albuquerque, Abdelfettah Sifeddine and Bruno Turcq.

**Abstract**

The lipid extracts of sediments collected in the Quaternary filling of a tropical lacustrine series (Lagoa do Caço, Brazil) have been investigated by gas-chromatography/mass-spectrometry. The neutral fraction contains a series of compounds that, to our knowledge, have never been isolated from sediments. Various pentacyclic triterpene 3-methyl ethers with oleanane, taraxerane, ursane, bauermanane or rearranged hopane (fernane/arborane) skeletons are identified with available reference compounds. According to the literature data, these compounds are most probably related to Gramineae species that colonize savannas at low latitudes. The geochemical, paleoenvironmental and phytochemical implications are discussed.

*Keywords* – lacustrine organic matter, biomarkers, pentacyclic triterpene methyl-ethers, Gramineae, GC-MS, Brazil.

I- Introduction and setting

Since the isolation of isoarborinol in the Messel Oil Shale (Albrecht and Ourisson, 1969), the literature has been continuously enriched in new pentacyclic triterpenoids that were used in petroleum (oil-source correlations, maturity assessment...) or paleoenvironmental studies (Cranwell 1984). These compounds comprise higher plants triterpenoids (oleanane, lupane, ursane...) that occur widely in the plant kingdom in free forms or bound to glycosyl or phenolic moieties (Pant and Rastogi, 1979; Das and Mahato, 1983; Mahato et al., 1988; 1992; Mahato and Sen, 1997). Their complex structure and the different functionalities make this group of molecules one of the most diversified in chemistry. Their close plant-molecule relationships, their ability to degrade upon specific routes and their widespread occurrence in the sedimentary record can provide key information on floral changes and early diagenesis (Killops *et al.*, 1995). As noted by van Aarssen *et al.* (2000), there are few studies that screen for these compounds or their diagenetic derivatives to reconstruct past environmental changes

and even climatic fluctuations. Otherwise other studies are often limited to sign terrestrial input versus phytoplanktonic OM (Peters and Moldowan, 1993).

Recent tropical lacustrine sedimentary records are poorly described with regard to their biomarker content. Nevertheless, they provide original botanical and geological settings that encourage the identification of new compounds. In addition, studies on biomarkers in these areas could reveal useful to calibrate geochemical studies on older sediments deposited in similar settings. Lagoa do Caço is a small oligotrophic lake located in Northeast Brazil almost under the equator. Its sedimentary filling is actually studied by various approaches in order to better document paleoclimatic schemes since the Last Glacial Maximum (LGM), in the Tropics (Sifeddine *et al.*, 2001; accepted; Ledru *et al.*, 2001; 2002). Here we report for the first time the isolation and identification of several series of pentacyclic triterpene methyl ethers (PTME) isolated from the lipid extract of Quaternary sediments of this tropical setting. Some of the compounds that have been tentatively identified, have even never been isolated from living organisms.

## II- Materials and methods

### 1) Sediment samples

The context and sample handling have already been described elsewhere (Jacob *et al.*, submitted). Briefly, the core can be divided into two main intervals. The lower one (ca. 3m long), which is dated back to the end of LGM, consists of fine-grained sands and silts. The upper half-core (c.a. 3m long), made of organic-rich silts, is divided into greenish-brown organic silts (Late-Glacial) and black organic silts (Holocene). Two samples were selected following sedimentology and Rock-Eval6 screening. Their location on the core and their brief geochemical description (Rock-Eval6 pyrolysis) are given in table 1. Sample 170 belongs to a section dated back to Last Glacial Maximum while sample 073 belongs to sediments deposited during the Holocene.

Table 1: Samples description and geochemical parameters.

Sample id	Depth (cm)	Sediment type	TOC %	HI mgHC.g <sup>-1</sup> COT	OI mgO <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> COT	TpS2 °C
073	150	Organic silts	11.9	213	165	456
170	352	Silts	3.14	431	99	465

## 2) Free lipids extraction and separation

One gram of dried sediment was ultrasonically extracted with acetone-pentane 1:1. The mixture was then separated into a neutral and an acidic fraction by SPE using AminoPropyl Bond Elute© cartridges. The neutral fraction was submitted to further fractionation on activated Florisil® to give aliphatic hydrocarbons (heptane), aromatic hydrocarbons + ethers (DCM) and polar compounds (DCM-MeOH 1:1).

## 3) GC-MS

GC-MS analyses were performed on a Thermofinnigan TRACE-GCQ gas chromatograph-mass spectrometer. The gas chromatograph was fitted with a Rtx®-5Sil MS capillary column (30m x 0.32 mm i.d., 0.25mm film) with 5m of guard column. The injector was set at 280°C and helium was the carrier gas. The temperature program used was: 1 min isothermal at 40°C, then 40-120°C at 30°C.min<sup>-1</sup>, 120-300°C at 3°C.min<sup>-1</sup> and finally 30min hold at 300°C. The mass spectrometer was operated in the electronic ionisation (EI) mode in a m/z 50-650 amu range with a scan time of 0.55s and an electron energy of 70ev. Compounds were tentatively identified by comparison with authentic standards isolated from living sources, published mass spectra, relative retention times and comparative interpretation of mass spectra.

## III- Results

Total extracts yielded between 0.5 and 4.2mg.g<sup>-1</sup> sediment. Neutral fraction afforded between 0.4 and 3.5mg.g<sup>-1</sup> sediment. In this fraction, PTME are by far the most abundant species with hopanes. The spectral data are summarized in Table 2 where columns summarize the fragments depicted in figures 3b, 4b, 5b and 7b.

### 1) General considerations

Sixteen compounds eluting between 55 and 65min in the temperature program, have been tentatively identified by GC-MS. Figure 1 shows partial TIC trace obtained from the two studied samples and reconstructed chromatograms of reference compounds. The molecular ion of most of the compounds which is 440 amu is in good agreement with a C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O formula which corresponds to unsaturated methoxy triterpenes. Many of these molecules also exhibit a high m/z 425 corresponding to the loss of a methyl group [M<sup>+</sup>-15]. They also display fragments [M<sup>+</sup>-32] (m/z 408) and [(M<sup>+</sup>-15)-32] (m/z 393) that point to the loss of methanol. As demonstrated by Bryce *et al.* (1967) the [M<sup>+</sup>-32] (m/z 408) ion is fairly weak in all compounds as it is quite unstable.

The major fragmentation of pentacyclic triterpanes occurs in the vicinity of ring C or D (Budzikiewicz *et al.*, 1962). Two main series of molecules can be distinguished according to their fragmentation pattern: (i) dominant D-E-ring signature (compounds 2, 3, 4, 5, 6 and 7); (ii) dominant A-B moieties (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 and 16) which also bear the methoxy group. It has been demonstrated that the preferential formation or stability of A-B or D-E fragments is mainly controlled by the presence of a methyl group at C(8) (Budzikiewicz *et al.*, 1962). Normal and D-friedo triterpenes (oleanene, ursene, lupene and taraxerane e.g.) mass spectra are dominated by fragments resulting from D-E moieties whereas D:C- and E:C-friedo triterpenes (fernene, arborene, bauerene and multiflorene i.e.) give rise to predominant A-B moiety. Another diagnostic key in the structural identification of these compounds is the presence of the  $[(M^+ - 32) - 43]$  ion ( $m/z$  365) that indicates the presence of an isopropyl group on a five-membered E-ring. Molecular ions at  $m/z$  438 or 436 very probably correspond to compounds (9, 12 and 16) having one or two additional C-C double bond than some of those described here above. Given these general criteria, the identification of the compounds is now discussed according to groups that display similar fragmentation patterns.

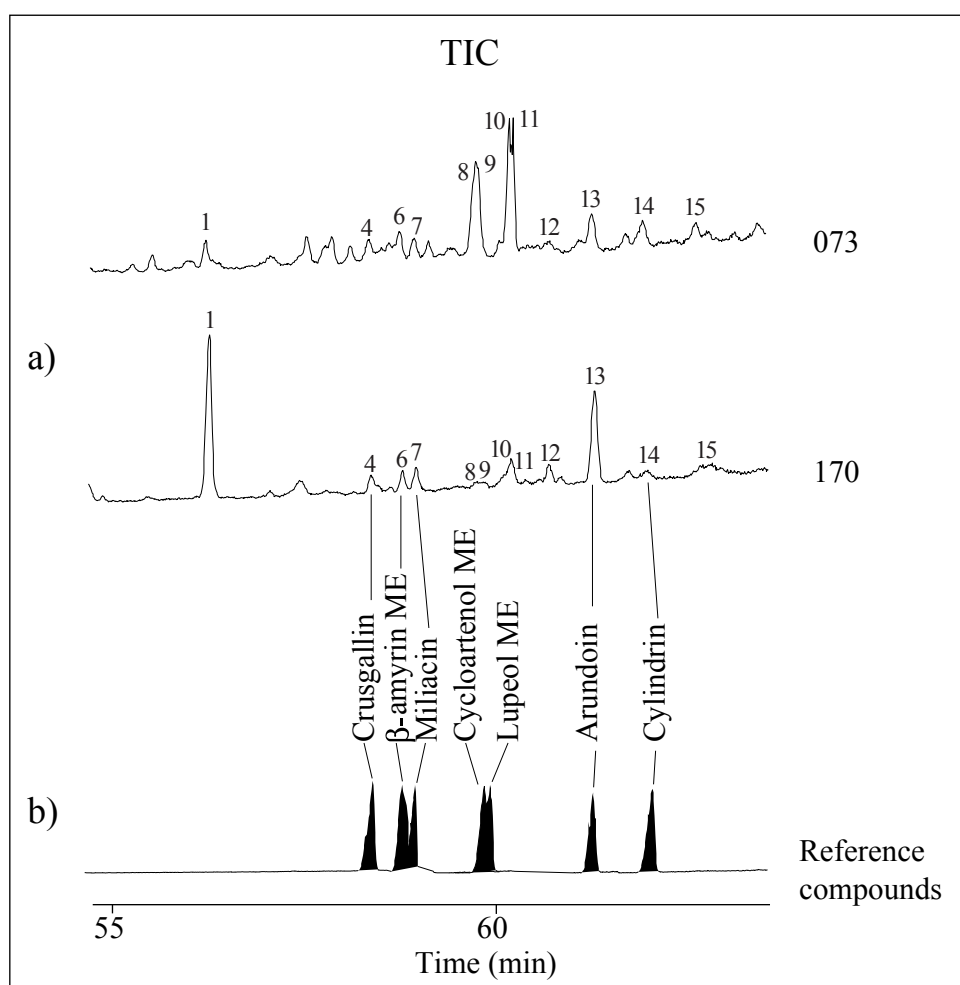


Figure 1: a- Total ionic current in the 55-65min time range of the DCM fraction isolated from Lagoa do Caço sediments. b- Reconstructed chromatogram of available reference compounds.

Ret. Time	Peak n°	Tentative identification	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> - MeOH	b-b	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-c	d-d	e-e	f-f	g-g	h-h	i-i	j-j	k-k	Dble bond	Skel	Rearrangement
56,3	1	Parkeol ME ?	440	408	425-393	408-365	355-323	287-255	273-241	261-229	215	205	191	177	163			
57,59	2	Taraxer-14-en-3 $\alpha$ -ol ME	440	-	425-393	-	355-	316-284	301-269	-	218	204	190	175	159	14	O	D-friedo
57,86	3	Olean-12-en-3 $\alpha$ -ol ME	440	-	-393	-	-325	-257	-	-	218	203	189	175	161	12	O	
58,4	4	Taraxer-14-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	-	355-	316-284	301-269	-	218	204	190	175	161	14	O	D-friedo
58,68	5	Urs-12-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	-	355-	-255	-243	-229	218	203	189	175	161	12	U	
58,84	6	Olean-12-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	-	-323	-257	-243	-229	218	203	189	175	161	12	O	
59,01	7	Olean-18-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	-	371-339	-257	-243	-229	218	204	189	177	161	18	O	
59,79	8	Fern-9(11)-en-3 $\alpha$ -ol ME	440	408	425-393	365	323	287-255	273-241	261-229	215	201	189	175	159	9(11)	H	E:C-friedo
59,87	9	Arbor- or fern-7,9(11)-dien-3-ol ME	438	406	423-391	363	355-323	285-253	267-239	-227	213	199	185	171	159	7,9(11)	H	D:C or E:C-friedo
60,27	10	Arbor-9(11)-en-3 $\alpha$ -ol ME	440	408	425-393	365	?	-255	273-241	261-229	215	201	189	175	163	9(11)	H	D:C-friedo
60,27	11	Bauer-7-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	-	315?	-255	273-241	261-229	215	201	189	175	163	7	U	D:C-friedo
60,6	12	Arbor or fern-7,9(11)-dien-3-ol ME	438	408	425-391	363	355-323	285-253	273-241	-227	215	199	185	175	163	7,9(11)	H	D:C or E:C-friedo
60,8	13	Fern-8-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	365	323	287-255	273-241	261-229	213	199	187	175	159	8	H	E:C-friedo
61,3	14	Fern-9(11)-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	365	355-323	287-255	273-241	261-229	215	201	189	175	159	9(11)	H	E:C-friedo
62,05	15	Arbor-9(11)-en-3 $\beta$ -ol ME	440	408	425-393	365	355-323	287-255	273-241	261-229	215	201	187	173	161	9(11)	H	D:C-friedo
62,7	16	Arbor- or fern-7,9(11),?-trien-3-ol ME	436	404	421-389	-	-321	283-251	269-237	257-225	209	195	183	169	155	7,9(11) ?	H	

Legend: Ret time = retention time

-Me=loss of methyl group

-isoprop=loss of isopropyl group

Dble bond : location of the double bon(s)

Skel : base pentacyclic skeleton. O=Oleanane, U=Ursane, H=Hopane, L=Lupane

ME=methyl ether

\* Correspond to fragments illustrated in figures 3b, 4b, 5b and 7b.

Table 2: Mass spectral data for PTME.



2) Normal and D-friedo series

Compounds 2, 3, 4, 5, 6 and 7 that elute between 56 and 60 min are characterised by intense fragments at  $m/z$  189, 203, 204 and 218. The distribution of these specific ions is displayed in figure 2 for samples 073 and 170. These fragments represent D-E moieties after breaking of the C-ring with possible retro-Diels Alder rearrangements (fig. 3b, 4b and 5b). A-B moieties with the methoxy group are often poorly represented, their demethoxy derivatives only being recognized (column d-d, e-e, ff, Table 2). None of these compounds exhibit a fragment at  $m/z$  365 that exclude any isopropyl group on five-membered E-ring. Fragmentation patterns in these series depend mostly on double bond location, i.e. on  $\Delta^{12}$ ,  $\Delta^{14}$ ,  $\Delta^{13(18)}$  or  $\Delta^{18}$  structures.  $m/z$  218 as a base peak is consistent with a  $\Delta^{12}$  structure belonging to the oleanane or ursane series. Compounds with  $m/z$  205 as a base peak correspond to  $\Delta^{13(18)}$  triterpenes whereas  $m/z$  203 as the dominant fragment illustrates the removal of the C(17) methyl group from  $m/z$  218 in  $\Delta^{18}$  compounds (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1962; Shiojima *et al.*, 1992). All of these compounds must therefore belong to the oleanane or ursane series or to their rearranged D-friedo equivalents. These evidences are also in good agreement with the work of Bryce *et al.* (1967a) who demonstrated that oleanene, ursene and taraxerene methyl ethers elute in a rather narrow range of retention times.

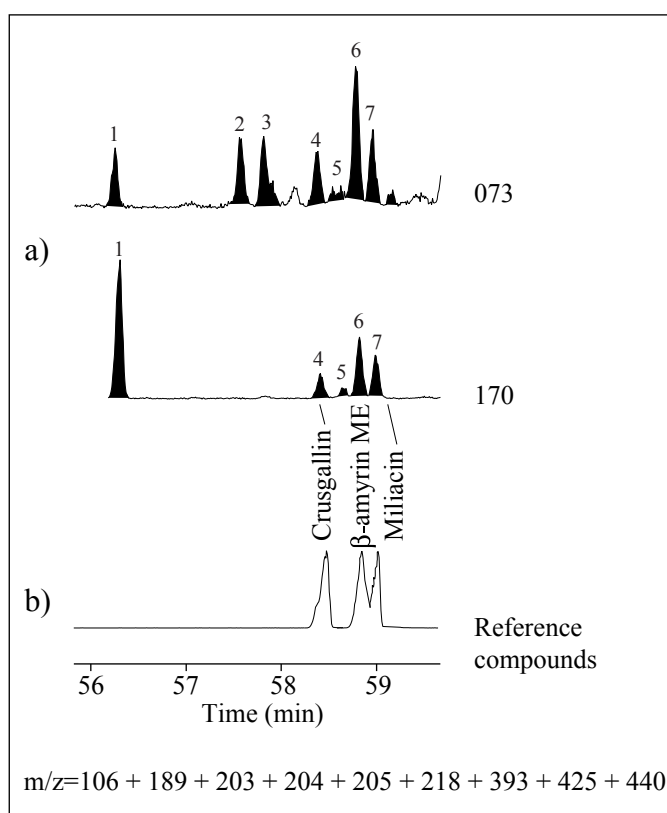


Figure 2: a- Selected ion mass chromatograms of the DCM fraction isolated from sediments of Lagoa do Caço. b- Reconstructed chromatogram from selected fragments of available reference compounds.

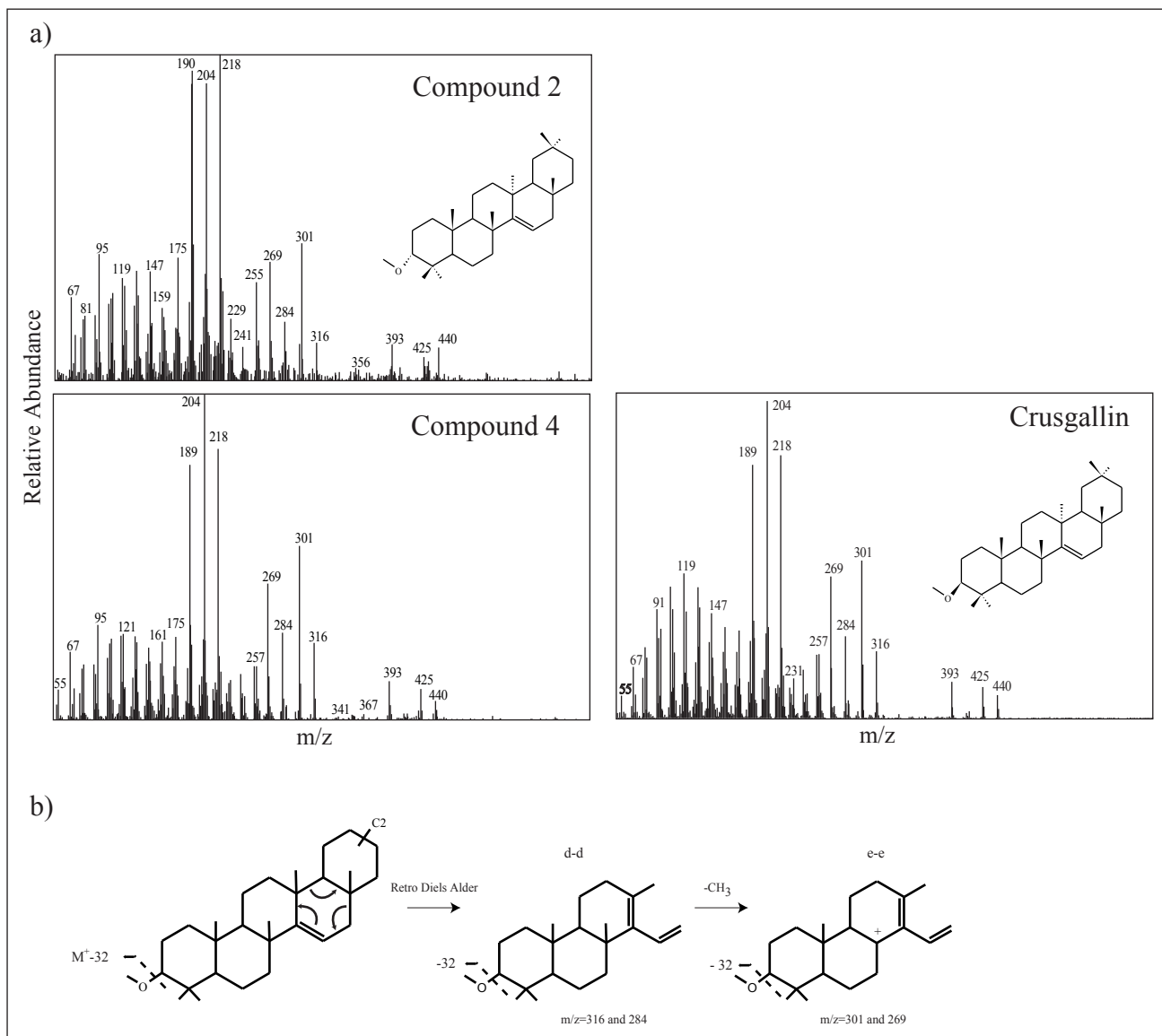


Figure 3: a- Mass spectra and proposed structures of compounds 2 and 4 and authentic crusgallin. b- Fragmentation mechanisms for D-friedo  $\Delta^{14}$  PTME

a) Taraxerane series

In addition to ions  $m/z$  189, 190, 203, 204 and 218, two compounds (2 and 4, fig. 3a) also present intense peaks at  $m/z$  269, 284, 301 and 316 that typifies taraxer-14-en-3-ol methyl ether (sawamilletin or crusgallin; Bryce *et al.*, 1967a). Tentative reconstruction of the fragmentation scheme involving retro-Diels Alder rearrangement is illustrated on figure 3b. Fragments  $m/z$  284 and 269 correspond to the loss of methanol from  $m/z$  316 and 301, respectively. Crusgallin has been shown to exhibit dimorphism since two specimens of this molecule (a natural and a synthesized one) presented identical IR spectra in  $CCl_4$  but differing melting points (270-273°C and 276-278°C) (Bryce *et al.*, 1967a). Comparison of retention time (fig. 2) and mass spectra with authentic taraxer-14-en-3-ol ME (fig. 4a) permitted to attribute this structure to compound 4. Compound 2, which has a similar mass spectrum than compound 4 could be its dimorph. No information was available about the origin of this dimorphism but it could result from isomerisation of the 3-methoxy group in position. Compound 2 is therefore tentatively identified as epi-crusgallin with reference to the corresponding alcohol (epi-taraxerol; Atta-ur-Rahman *et al.*, 1997; Duarte *et al.*, 2001). It is worthwhile to note that the fragmentation pattern of crusgallin is intermediate between normal and D:C- or E:C-friedo compounds (*cf. infra*).

b) <sup>12</sup>C compounds with oleanane or ursane skeleton

Compounds 3 and 6 display a base peak at  $m/z$  218 and abundant  $m/z$  203, 189 and 175 with minor  $m/z$  257 and 281 (fig. 4a). Co-injection of authentic standard permitted to testify to a  $\beta$ -amyrin ME structure (olean-12-en-3-ol ME or isosawamilletin) for compound 6. The fragmentation mechanism for of this compound is depicted in figure 4-b. Contrary to sawamilletin, there is no record of dimorphism for  $\beta$ -amyrin ME. Nevertheless, due to spectral resemblance between compounds 3 and 6 ( $\beta$ -amyrin ME) and the existence of an identical difference of retention time between these two compounds and the crusgallin supposed dimorphs, compound 3 is presumed to be the 3-epimer of  $\beta$ -amyrin ME. With reference to the corresponding alcohol, this compound could be named pulcherrol ME or epi- $\beta$ -amyrin ME (Babady-Bila and Tandu, 1987).

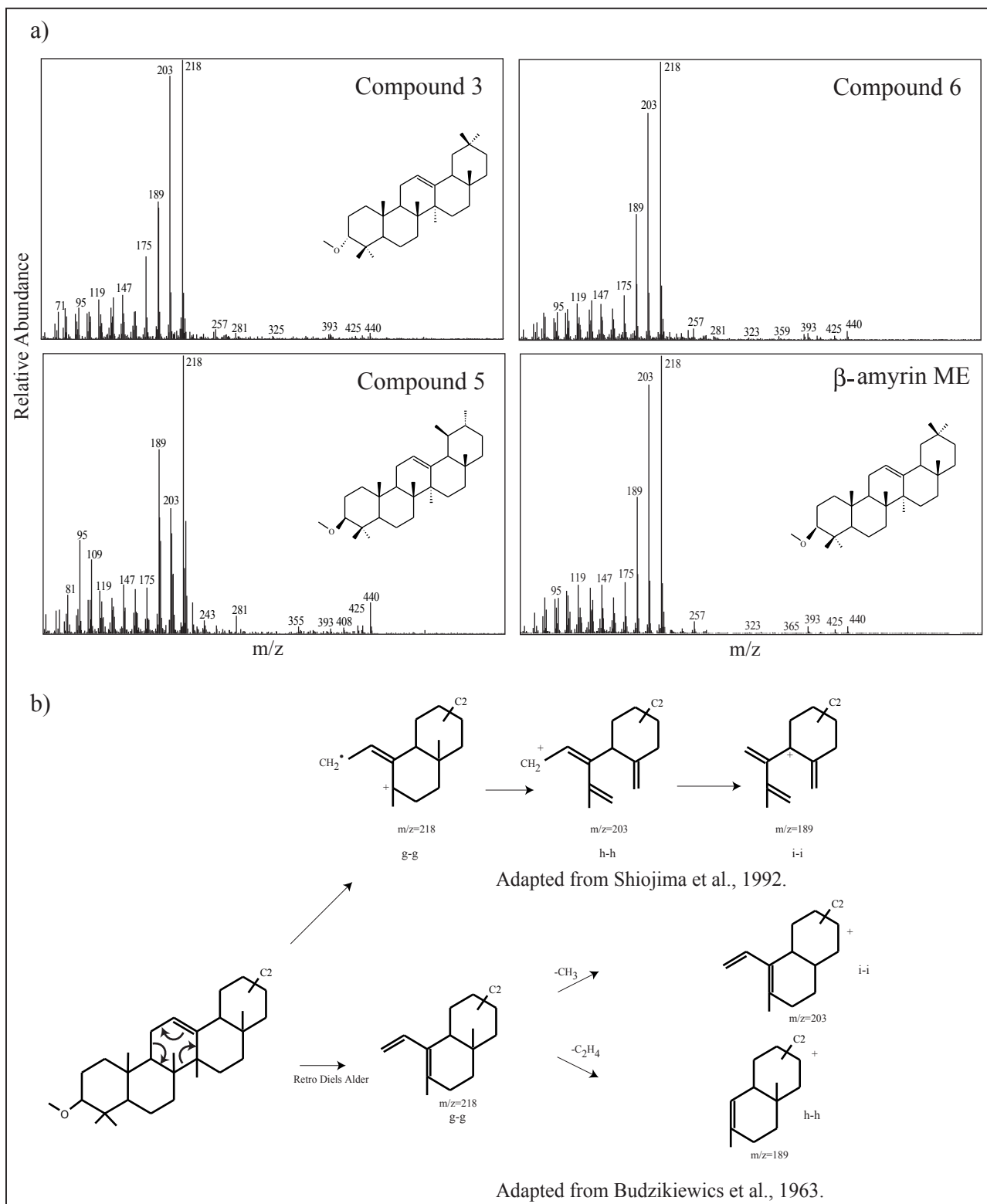


Figure 4: a- Mass spectra and proposed structures of compounds 3, 5 and 6 and authentic  $\beta$ - amyrin ME.  
b- Fragmentation mechanisms for  $\Delta^{12}$  PTME with oleanane/ursane skeleton.

Compound 5 has prominent ion  $m/z$  218 and a  $m/z$  189 more intense than the  $m/z$  203. Resemblance of its mass spectra with that of isomilliacin (olean-13(18)-en-3 $\beta$ -ol ME; Ohmoto *et al.*, 1970) initially lead us to give it this identity. However, compound 5 lacks the base peak at  $m/z$  205 that is characteristic of most or all  $\Delta^{13(18)}$  compounds (fig. 6b). Another possibility for compound 5 is to be  $\alpha$ -amyrin ME (urs-12-en-3 $\beta$ -ol ME). This latter hypothesis is supported by comparable fragments abundance (Bryce *et al.*, 1967b) but no authentic standard was available for comparison of structure and retention time.

c)  $\Delta^{18}$  compounds

Compound 7 has a base peak at  $m/z$  189 with abundant  $m/z$  218 and 204. This molecule exhibits the same retention time (fig. 2) and mass spectrum (fig. 5a) than miliacin (olean-18-en-3 $\beta$ -ol ME or germanicol ME), the fragmentation scheme of which is illustrated in figure 5b.

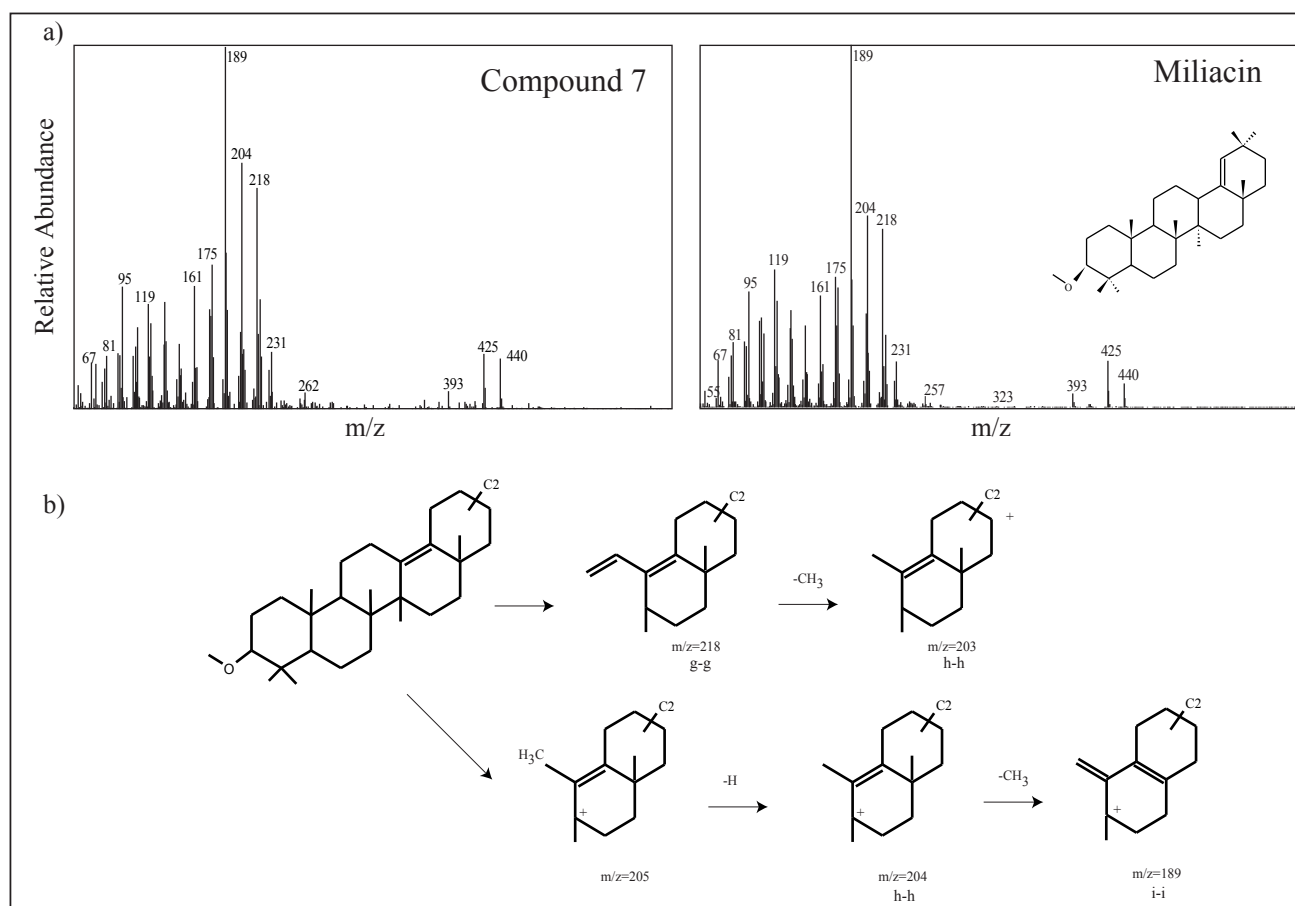


Figure 5: a- Mass spectra of compound 7 and authentic miliacin. b- Fragmentation mechanisms for  $\Delta^{13(18)}$  PTME with oleanane/ursane skeleton.

3) D:C- and E:C-friedo series

Contrary to molecules belonging to preceding group, D:C- and E:C-friedo series do not exhibit a methyl group at C(8) position. The main fragments recorded in bauerane, multiflorane, fernane and arborane series are derived from A-B-C ring moieties and contain the methoxy group. According to Nishimoto *et al.* (1968), the fragmentations in this family of compounds leads to a series of doublets, differing by the loss of a methoxy group (32 amu) the mechanism of formation of which is illustrated in figure 7b. Figure 6 depicts the distribution of these molecules in selected samples using specific ion detection ( $m/z$  229, 241, 255, 261, 273, 287, 393, 425 and 440).

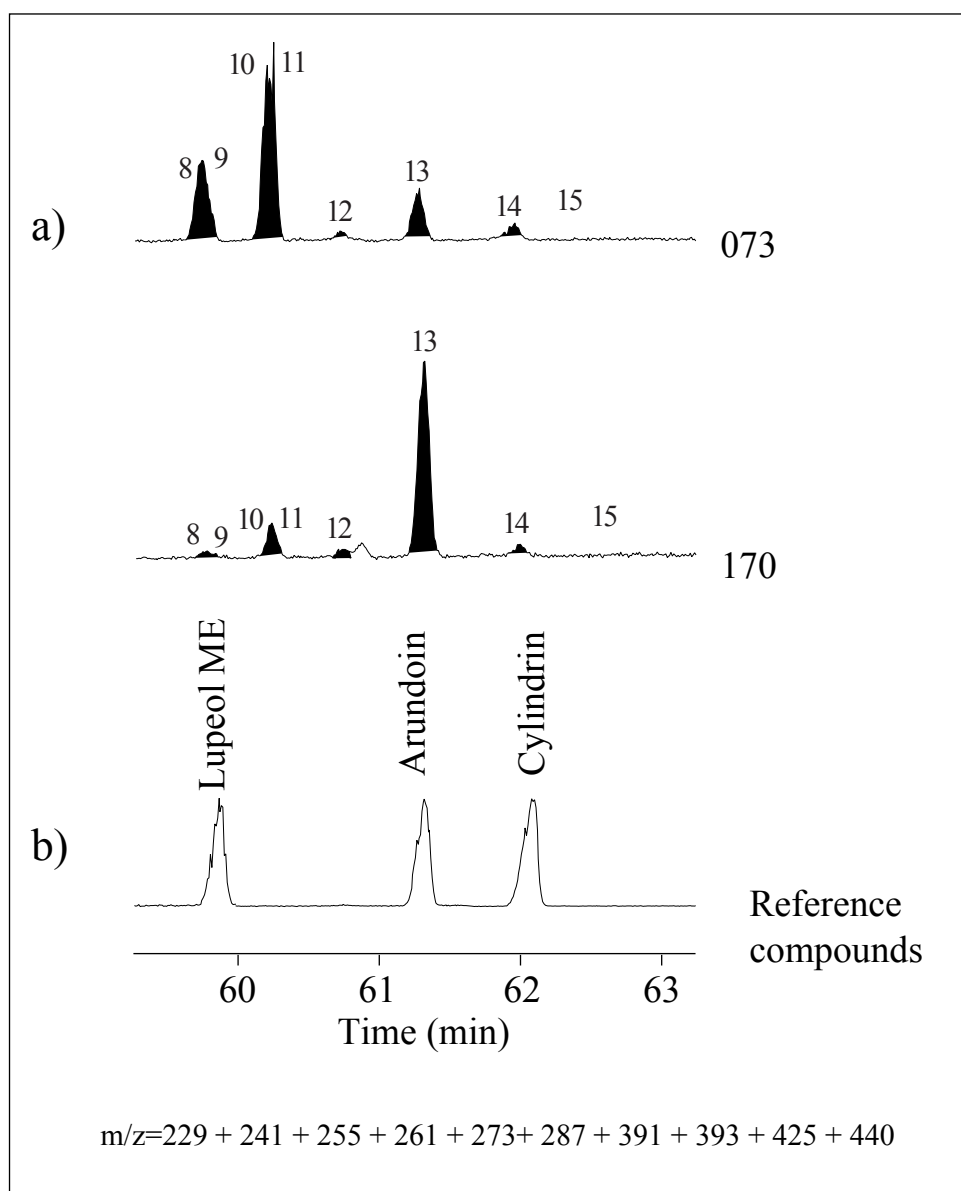


Figure 6: Partial  $m/z$  229 + 241 + 255 + 261 + 273 + 287 + 391 + 393 + 425 + 440 mass chromatograms illustrating the relative abundance of D:C- and E:C-friedo PTME in (a) Lagoa do Caço sediments (073 and 170) and (b) reconstructed mass chromatogram of available authentic molecules.

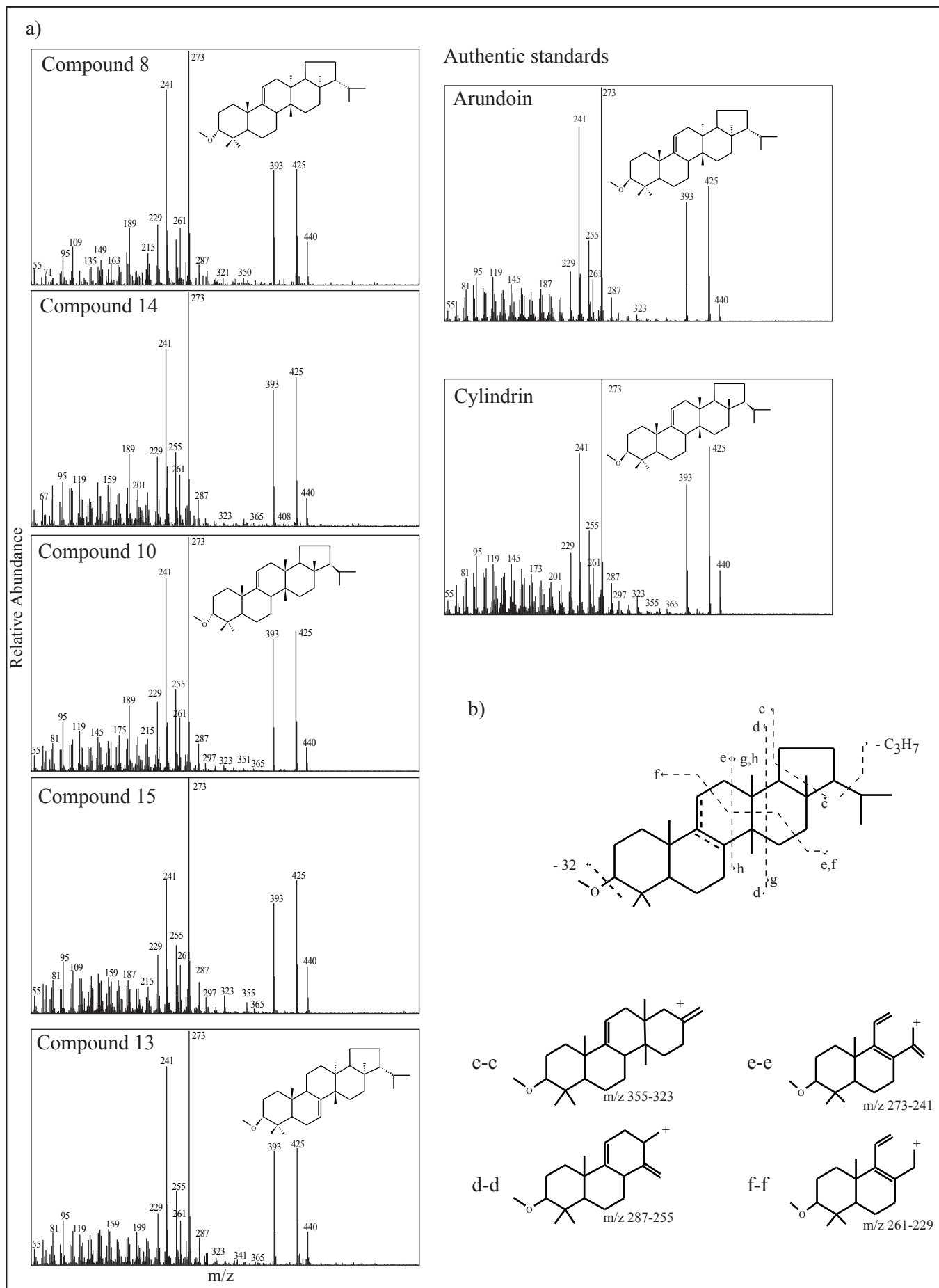


Figure 7: a- Mass spectra and proposed structures of compounds 8, 10, 13, 14 and 15 and authentic arundoin and cylindrin. b- Fragmentation mechanisms for D:C and E:C triterpenes with  $\Delta^{9(11)}$  or  $\Delta^8$  and five membered E-ring. Modified from Nishimoto *et al.*, 1968.

a) Fernane and arborane series

Five compounds (8, 10, 13, 14 and 15) eluting between 59 and 63 minutes (fig. 6) display very similar signatures with high  $m/z$  273 and  $m/z$  241 and a  $m/z$  393 resulting from the loss of methanol from  $m/z$  425  $[M-15]^+$  (fig. 7a). Compounds that display  $[M^+-167]$  (i.e.  $m/z$  273) have been shown to be  $^{9(11)}$  or  $^8$  with methyl groups at C(13) and C(14) that is characteristic of D:C- or E:C-friedo triterpenoids (fernane, arborane, bauerrane, multiflorane, swertane, adianane, glutinane) and serratane (Nishimoto *et al.*, 1968; Shiojima *et al.*, 1992). Fragment at  $m/z$  365 usually characterises the loss of an isopropyl group from  $m/z$  408 itself corresponding to  $([M^+-MeOH])$ . But this latter fragment is not always visible (Bryce *et al.*, 1967a). Budzikiewicz *et al.* (1962) pointed out that in multiflorane, arborane and fernane series, the location of the double bond does not much affect fragmentation patterns. This partially explains the similarity of mass spectra. Consequently, it can reasonably be admitted that the considered compounds are D:C- or E:C-friedo triterpenoid methyl ethers with an isopropyl group on E-ring and a double bond in  $^{9(11)}$  or  $^8$  position.

Similar mass spectra have been reported for fern-9(11)-en-3 -ol and arbor-9(11)-en-3 -ol methyl ethers (arundoin and cylindrin respectively; Nishimoto *et al.*, 1968; Bryce *et al.*, 1967a). Injection of authentic standards (fig. 6 and 7a) allowed identifying 14 as arundoin (fern-9(11)-en-3 -ol ME) and 15 as cylindrin (arbor-9(11)-en-3 -ol ME). As discussed above for crusgallin, arundoin displays a dimorphism (Bryce *et al.*, 1967a). This dimorphism could arise from / isomerisation of the 3-methoxy group. In addition, differences of retention time between compounds 8-14 (14 = arundoin) and 10-15 (15 = cylindrin) are similar to those recorded between compounds 2-4 (4 = crusgallin) and 3-6 (6 = -amyrin ME). Compounds 8 and 10 are then thought to be the 3 epimers of arundoin and cylindrin (epi-arundoin and epi-cylindrin respectively), although no indication was found in the literature for a similar dimorphism in cylindrin. Compound 13 shows a fragmentation pattern very close to those of compounds 8, 10, 14 and 15. According to available information on similar compounds identified in the literature, compound 13 could be fern-8-en-3 -ol (isomotiol) methyl ether (Nishimoto *et al.*, 1968).



## b) Bauerane series

Compounds 10 and 11 coelute in the temperature program that we used routinely (fig. 6). Compound 11 displays a base peak at  $m/z$  261 and a strong demethoxy derivative at  $m/z$  229 (fig. 8a). Weak fragments at  $m/z$  273 and  $m/z$  241 which are also observed, can originate from compound 10 which coelutes. No fragment illustrates the loss of an isopropyl from ion  $m/z$  408. From these evidences and according to Nishimoto *et al.* (1968) and Bryce *et al.* (1967b) molecule 11 is identified as bauer-7-en-3 $\beta$ -ol methyl ether. No comparison with authentic standard was possible due to the lack of reference compound and no 3 $\alpha$  isomer was recorded for this compound. Variation of the intensity of  $m/z$  229 + 261 + 393 and  $m/z$  273 + 241 + 425 along core 98-3 (fig. 8b) allowed to distinguish two groups of samples presenting different proportions of compounds 10 and 11. Samples represented as full circles present a direct correlation between  $m/z$  273 + 241 + 425 and  $m/z$  229 + 261 + 393 while the intensities of  $m/z$  229 + 261 + 393 is greater in samples represented by empty squares, reflecting a higher contribution of these ions to the global signal and hence the presence of bauer-7-en-3 $\beta$ -ol ME.

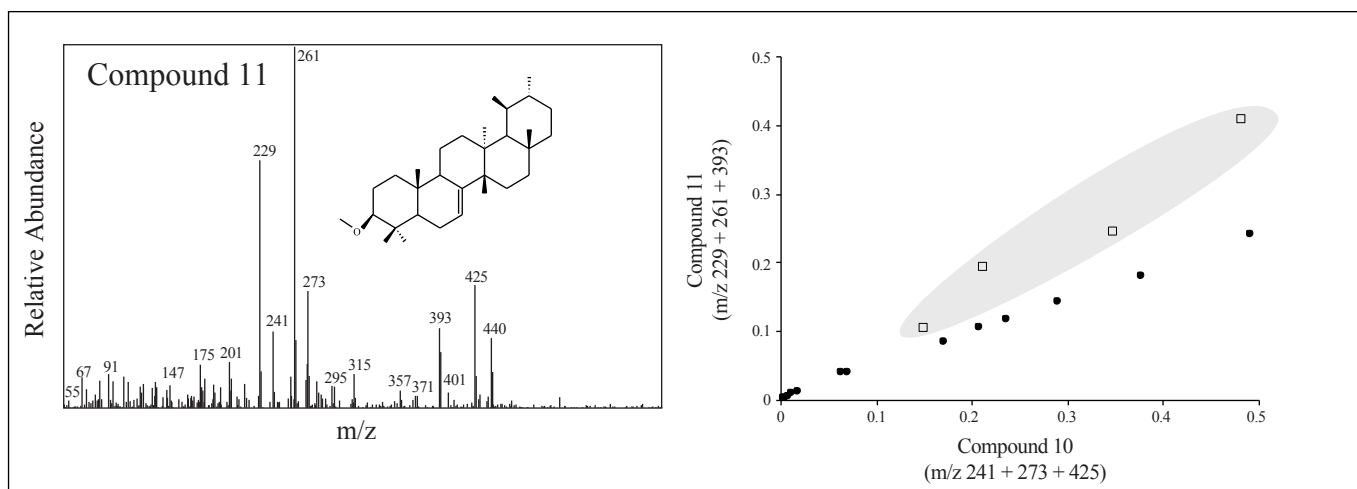


Figure 8: a- Mass spectrum and structure of compound 11. b- Cross plot of  $m/z$  229 + 261 + 393 against  $m/z$  241 + 273 + 425 highlighting the presence of bauerenol ME.

## 4) Compound 1

Compound 1 elutes far before all other compounds (fig. 3) and displays a base peak at  $m/z$  163 and intense ions  $m/z$  191 and  $m/z$  205 (fig. 9). Fragments at  $m/z$  408 and  $m/z$  393 illustrate the loss of methanol (-32 amu) from the molecular ion  $M^+$  440 and from  $m/z$  425 ( $[M^+ - 15]$ ), respectively. Minor doublets at  $m/z$  229-261,  $m/z$  241-273,  $m/z$  255-287 and  $m/z$  323-355 are also recorded and could witness of a D:C- or E:C-friedo structure with a methoxy group located on the A ring (breakings at c-c, d-d, e-e and f-f; fig. 7b). Ions  $m/z$  365 and  $m/z$  163 indicate the loss of an isopropyl group from  $m/z$  408 and  $m/z$  205, respectively. No similar mass spectrum was found in the literature and no authentic standard coelutes with this compound. The early elution of compound 1 compared to the following compounds could be indicative of a tetracyclic triterpene methyl ether if one refers to the relative retention times of steroids and pentacyclic triterpenoids. Nevertheless, significant differences in retention times of compound 1 and authentic cycloartenol ME (figure 11) and dissemblance of its mass spectrum with that reported for parkeol ME (Russell *et al.*, 1976) allowed to certify the non-identity of compound 1 with these two known tetracyclic triterpene ME. Another possibility is lanostadiene ME (figure 9), a product described by Uyeo *et al.* (1968) and derived from abieslactone. Lanost-9(11)-ene ME, its mono-unsaturated equivalent, displays similar mass spectrum as arborenes/ferrenes ME that is imputable to methyl groups located at the C/D-ring junction, on carbons C13 and C14.

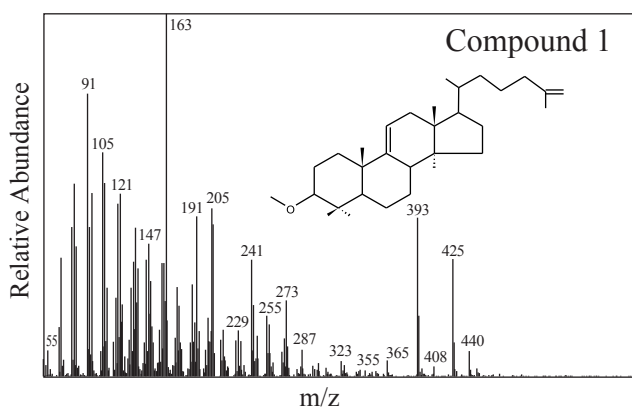


Figure 9: a- Mass spectrum and tentative structure of compound 1.

5) Di- and tri-unsaturated PTME

Compounds 9 and 12 display similar mass spectra: a molecular ion at  $m/z$  438,  $[M^+ - 15]$  and fragments at  $m/z$  423  $[M^+ - 32]$  (425=coelution),  $m/z$  406 and  $m/z$  391  $[(M^+ - 15) - 32]$  (fig. 10).

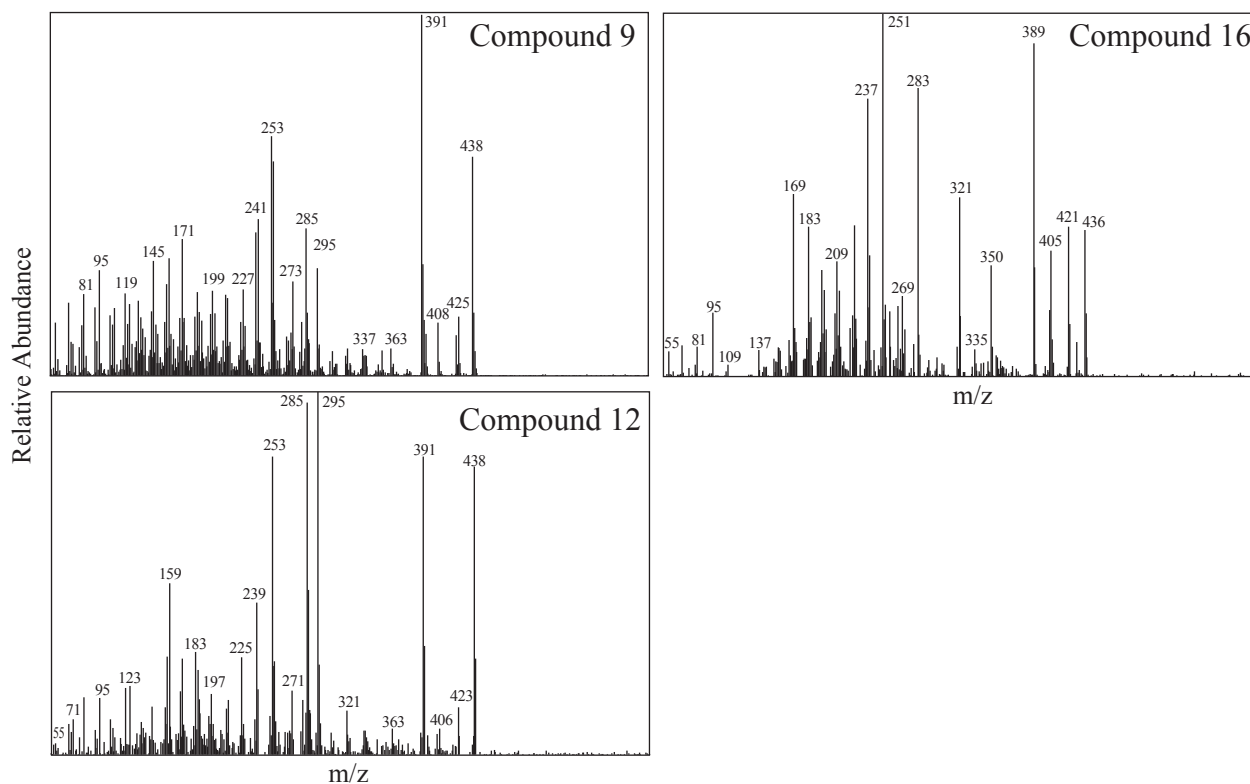


Figure 10: Mass spectra of compound 9, 12 and 16.

The loss of an isopropyl from ion  $m/z$  406 explains the fragment at  $m/z$  363. Both compounds exhibit doublets at  $m/z$  285-253, 271-239 and 259-227 that are indicative of a supplementary double bond to the  $m/z$  287-255, 273-241 and 261-229 doublets recognized in compounds 8, 10, 11, 13, 14 and 15 (fig. 7a). Arboradiene and baueradiene having a characteristic base peak at  $m/z$  255 (Budzikiewicz *et al.*, 1962), the related trienes should give a ion  $m/z$  253 with a methoxylated counterpart at  $m/z$  285. In such a case, the additional double bond is expected to be on A-B-rings. According to these observations, compounds 9 and 12 are thought to be  $\Delta^{7,9(11)}$  D:C- or E:C-friedo PTME with an isopropyl group (fernane or arborane skeleton). Compound 16 has a molecular ion at  $m/z$  436, that is consistent with a structure of PTME with three double bonds (fig. 10). The presence of  $[(M^+ - 15) - 32]$  at  $m/z$  389 and of doublets at  $m/z$  237-269 and 251-285 is still consistent with a PTME with a D:C- or E:C-friedo structure. No ion at  $m/z$  361 that could result from the loss of an isopropyl group from molecular ion  $m/z$  404, could be identified. Comparison of compound 16 with compounds 9 and 12, shows that the additional double bond could be located on ring A or B,  $m/z$  237 and  $m/z$  269 being the unsaturated equivalents of ions  $m/z$  239 and  $m/z$  271 given by

compounds 9 and 12. <sup>1,7,9(11)</sup> or <sup>5,7,9(11)</sup> methyl ethers with D:C- or E:C-friedo structure (multiflorane, bauerane, arborane or fernane) and 3 or 3 conformation is then assumed for compound 16. An interesting feature for these supplementary unsaturated compounds is that higher masses appear more stable than in their mono-unsaturated counterparts.

#### 6) Absent compounds

Injection of authentic lupeol ME, cycloartenol ME and 12-oxo-arundoin allow to reject their presence in the analysed samples. As demonstrated in figure 7, lupeol methyl ether should elute in the same time range than compounds 8 and 9. However, its mass spectrum differs from those of compounds 8 and 9 (fig. 11). Similarly, the lack of any notable ion m/z 234, base peak of multiflor-7-en-3 -ol ME, reveals its absence in the samples. This is consistent with the fact that this compounds has only been reported as a synthetic product (Bryce *et al.*, 1967a). In addition, neither hop-22(29)-en-3 -ol ME (isolated from *Chionochloa sp.*; Rowan and Russell, 1992; Paupit *et al.*, 1984), nor serratanol ME (Rowe and Bower, 1965) have been detected in our samples.

#### IV- Discussion

The only record of methoxy triterpenoids in geological samples was made by Ries-Kautt (1986) who identified in soils a compound displaying a similar mass spectrum to arundoin and another non-identified one that could be related to crusgallin.

#### 1) Gramineae as sources of PTME

The following discussion on PTME biological sources is mainly based on available information on the known occurrences of these molecules in living organisms compared to the compounds isolated from Lagoa do Caço (Table 3).

Pentacyclic triterpenes bearing an oxygenated group on carbon 3 are widely distributed in the plant kingdom (Pant and Rastogi, 1979; Das and Mahato, 1983; Mahato *et al.*, 1988; 1992; Mahato and Sen, 1997). Nevertheless, methyl ethers are rather uncommon. Most of the PTME plant sources reported are monocots and belong to Gramineae (Poaceae). PTME have been largely studied in Gramineae during the seventies (review in Martin-Smith *et al.*, 1967; Ohmoto *et al.*, 1970). Ohmoto *et al.* (1970) recorded nine PTME from 31 species of Gramineae belonging to 14 tribes. Few chemotaxonomic evidences were available from these studies due to the low amount of plants studied. More recently, cylindrin (15), lupanol and lupeol ME have been identified in epicuticular waxes (*Butia capitata* and *Orbignya sp.*; Garcia *et al.*, 1995) and exocarp (*Elaeis guineensis*; Goh *et al.*, 1988) of palm tree fruits.

Sawamilletin (4), arborinol ME (10) and cylindrin (15) have also been isolated from various dicots (*Diospyros ferrea*, *Bosistoa sp.* and *Mimusops littoralis*; Deshmane and Dev, 1971). Finally, Pinaceae (Rowe and Bower, 1965) and Burseraceae (Uyeo *et al.*, 1968) have been cited as sources of PTME but, in the case of Pinaceae, the compounds were of the serratane-type. It is clear from Table 3, that none of the species cited in the literature afforded a range of PTME as wide as that encountered in our samples.

CHAPITRE IV – Première identification d'éthers méthyliques de triterpanes pentacycliques dans des sédiments

Living plants				Tentative identification																						
	Family	Genus	Species																							
Monocots	Poaceae	Arecaceae	<i>Butia capitata</i>						X				X	X												
			<i>Elaeis guineensis</i>									X			X	X										
			<i>Orbignya sp.</i>							X					X	X										
		Danthonieae	<i>Cortaderia totoe*</i>	X	X									X	X											
			<i>Cortaderia fulvida</i>											X	X											
			<i>Cortaderia splendens</i>	X	X									X	X											
			<i>Cortaderia richardii</i>											X	X											
			<i>Chionocloa sp.</i>			X	X							X	X	X	X									
			Bambuseae	<i>Arundinaria chino</i>										X	X											
		Oryzae	<i>Oryza sativa</i>							X			X	X												
		Centothecae	<i>Lophaterum gr</i>										X	X												
		Cynodonteae	<i>Cynodon dactylon</i>										X													
		Eragrosteae	<i>Eragrostis curvula</i>	X	X								X	X												
			<i>Eragrostis ferruginea</i>		X	X																				
		Zoysiaeae	<i>Zoysia japonica</i>	X							X			X	X											
			<i>Zoysia macrostachia</i>											X	X											
			<i>Zoysia matrella</i>								X			X	X											
			<i>Zoysia tenuifolia</i>											X	X											
		Andropogoninae	<i>Arthraxon hispidus</i>											X	X											
			<i>Imperata cylindrica</i>							X			X	X												
			<i>Microstegium vimineum</i>					X					X	X												
			<i>Miscanthus floridulus</i>							X			X	X												
			<i>Miscanthus sacchariflorus</i>	X									X	X												
			<i>Saccharum spontaneum</i>											X	X											
			<i>Saccharum officinarum</i>	X							X	X		X	X											
			<i>Saccharum robustum</i>	X							X	X		X	X											
			<i>Saccharum edule</i>	X							X	X		X	X											
Rottboelliinae	<i>Hemarthria sibirica</i>												X													
	<i>Phacelurus latifolius</i>	X										X	X													
Arundinelleae	<i>Arundinella hirta</i>											X	X													
	<i>Echinochloa crusgalli</i>	X											X													
Panicaceae	<i>Oplismenus undulatifolius</i>												X													
	<i>Panicum miliaceum</i>					X																				
	<i>P. dichotomiflorum</i>					X																				
	<i>Paspalum dilatatum</i>					X								X												
	<i>Syntherisma sanguinalis</i>					X																				
	<i>Agrostis alba</i>											X	X													
Aveneae	<i>Alopecurus aequalis</i>											X	X													
	<i>Phalaris arundinacea</i>										X	X														
	<i>Calamagrostis epigeios</i>								X			X	X													
Meliceae	<i>Glyceria acutifolia</i>				X																					
Poeae	<i>Festuca arundinacea</i>											X														
	<i>Poa prat</i>										X	X														
	<i>Poa sphondylodes</i>										X															
Dicots	Rubiaceae	<i>Hedyotis acutangula</i>							X				X													
	<i>Rubia oncotricha</i>								X				X													
	Ebenaceae	<i>Diospyros ferrea</i>	X																							
	Fabaceae	<i>Humboldtia laurifolia</i>														X										
	Rutaceae	<i>Bosistoa sp.</i>	X											X												
Sapotaceae	<i>Mimusops littoralis</i>	X							X																	
Burseraceae																						X				
	<i>Picea jezoensis</i>																					X				
	<i>Tsuga mertensiana**</i>																	X	X							
Synthetic products																	X	X				X	X	X		
Lagoa do Caço sedime			P	I	P	I	I		P		P	P	A	A	A				A	A	A	A	A	A		
Peak number			4	5	6	7	8	10	11	13	14	15												9/12		

Table 3 : Sources inventory of PTME.

References: Bryce *et al.*, 1967a; Bryce *et al.*, 1967b; Deshmane and Dev, 1971; Garcia *et al.*, 1995; Goh *et al.*, 1988; Heupel *et al.*, 1985; Kamperdick *et al.*, 1997; Martin-Smith *et al.*, 1967; Martin-Smith, 1978; Nishimoto *et al.*, 1966; Ohmoto *et al.*, 1965; Ohmoto *et al.*, 1970; Oros and Simoneit, 2001; Pauptit *et al.*, 1984; Purdie and Connor, 1973; Rowan and Russell, 1992; Rowe and Bower, 1965; Russell *et al.*, 1976 ; Samaraweera *et al.*, 1983; Uyeo *et al.*, 1968 and references therein; CNIP database : <http://umbuzeiro.cnip.org.br/db/pnechk/>; Laure Empeiraire, pers. com. Legend : \* *Cortaderia Totoe* is the same species as *Arundo conspicua*, \*\* identified in burning aerosols; P/I/A: Compound Present/Inferred/Absent in our samples; X: Compound described in the taxa; Black rectangle: species encountered in NE Brazil; Grey rectangle: genus encountered in NE Brazil

Arundoin, -amyrin ME and miliacin only occur together in Poaceae species. The taxon displaying the distribution of PTME the most comparable to our samples is Andropogoninae from which compounds 4, 7, 8, 10, 14 and 15 were isolated but not -amyrin ME. Therefore, even if Andropogoninae appears as the most probable sources of the analysed PTME, another one or several unknown precursor(s) must also be envisaged. As a matter of fact, Martin-Smith *et al.* (1967), while screening for chemotaxonomic relationships in the Cortaderiae genus, noted that, contrary to New Zealand species, South American strains (*C. selloana* and *C. atacamensis*) did not contain any PTME. It must also be considered that the biological precursor of PTME identified in our samples could originate from one of the twenty Cortaderiae species that have not yet been analysed.

## 2) PTME abundance in Lagoa do Caço sediments

PTME are minor components in living sources and are defined as secondary metabolites (Connor, *pers. com.*). These molecules are often found in epicuticular waxes where they play a crucial role in defending the organism against external agents (microbial, fungal, U.V....). In their upper section (i.e. since the Late Glacial), Lagoa do Caço sediments mostly contain terrestrial OM highly degraded in an aerobic waters (Jacob *et al.*, submitted). Therefore, the relatively high abundance of PTME in Lagoa do Caço sediments is probably due to their high resistance to early degradation processes allowing their relative concentration compared to other biomarkers.

## 3) Origin of 3 - compounds

Few 3 -PTME have been isolated from living sources. Arborinol ME (arbor-9(11)-en-3 -ol methyl ether; 10) was isolated from 13 species (Table 3), 3 -friedelin methyl ether has

been found in leaves of *Humboldtia laurifolia* (Samaraweera *et al.*, 1983) and 3 -friedelin methyl and ethyl ethers have been detected in aerosols from burnings of *Tsuga mertensiana* (Oros and Simoneit, 2001). The presence of the 3 -isomers in Lagoa de Caço sediments questions about a mechanism of epimerisation during diagenesis or a yet unknown source(s). The first hypothesis is supported by the observations of Bryce *et al.* (1967a) on the induction of arundoin and sawamilletin isomerisation by acidic medium conditions. Arbor-9(11)-en-3 -ol (arborinol) also isomerises into arbor-9(11)-en-3 -ol (isoarborinol) under acidic conditions (Pakrashi and Samanta, 1967). Similarly, Chatterjee *et al.* (1976) demonstrated that acid treatment of friedelin (friedel-8-en-3 -ol) produces among others friedel-8-en-3 -ol but similar effect on triterpenoid acetates mostly lead to structural rearrangements and to the migration of double bond location instead of epimerisation of the C(3)-O bond. There is no report of ? isomerisation of PTME but it could be hypothesized that this process is microbially mediated or results from mineral catalysis as other well-known molecular diagenetic transformations. The second hypothesis, involving production of 3 - isomers by living plants, suggests a rather unusual enzymatic pathway.

#### 4) Origin of di- and tri-unsaturated PTME

Bryce *et al.* (1967a) reported three di-unsaturated PTME (multiflor-7,9(11)-en-3 -ol, bauer-7,9(11)-en-3 -ol methyl ethers and fern-7,9(11)-en-3 -ol ME). These molecules were prepared from synthetic standards and therefore no di- or tri-unsaturated PTME have been described in natural sources. Compounds 9, 12 and 16 could therefore correspond to early diagenetic products deriving from mono-unsaturated PTME.

#### 5) Implications for paleoenvironmental and phytochemical studies

Paleoenvironmental reconstructions in tropical continental series are often deciphered on the basis of savannas and forests successions that illustrate dry and humid climate, respectively. Contrary to pollens that record both local and regional vegetations, biomarkers can certify autochthonous production at the deposition site or at least within the catchment area. Furthermore, the homogeneity in morphology of South American pollens of Gramineae (Salgado-Labouriau, 1997) prevents the distinction between ecologically significant species, genus or families. Carbon isotopes ( $^{13}\text{C}$ ) and lignin analysis, which have been employed to distinguish savannas from forests (Guillet *et al.*, 2000), are performed on bulk OM and thus do not offer the possibility to sign ecologically significant species or genus as PTME seems to do.



Some other key information could be gained from these biomarkers. As noticed above, they appear very resistant to degradation processes and should therefore be preserved in highly degrading conditions, oppositely to Gramineae pollen that are easily destroyed (Ledru, pers. com.). In addition, their degraded derivatives could be highly relevant in deciphering the physico-chemical conditions that prevailed at time of deposition or latter (Jacob *et al.*, in prep). Another field of investigation concerns the ecological role of PTME. Ohmoto *et al.* (1970) pointed out that the PTME content in Cortaderiae changes with seasonal variations, suspecting a physiological function for PTME in plants. This assumption is also evidenced in Zoysieae where arundoin dominates in inland species while sawamilletin dominates in plants growing on sandy seashore. Although the physiological role of PTME is not fully understood, their relative abundance in epicuticular waxes of a given species suggests that they could represent a response to environmental stress. As noticed by Martin-Smith *et al.* (1967), the co-occurrence of different PTME skeleton implies the existence of several types of oxido-squalene cyclases and methyl transferases in plants. The recruitment of these enzymes, and thus, PTME synthesis, could be controlled by environmental stresses. Finally, it is worthwhile to note that, while biochemical-phytochemical investigations are main sources of information for plant-biomarker relationships in organic geochemistry, the isolation of PTME in Lagoa do Caço sediments could prelude the discovery of yet unknown South American PTME plant producers.

#### 6) Fernane and arborane compounds in the sedimentary record

The origin of fernane and arborane derivatives in sedimentary series is still a matter of debate. Arborinone and isoarborinol have been identified together with des-A-arborenes in Lake Valencia sediments (Jaffé *et al.*, 1995). Ourisson and Rohmer (1982) assumed a microbial origin for these compounds, even if the precursor was not clearly identified. This assumption was later corroborated by the isotopic study of Hauke *et al.* (1992) who also hypothesised an algal origin. Other studies have proven that derivatives of these molecules are recorded up to the Upper Carboniferous (Vliex *et al.*, 1994) where an higher plant origin is inferred, which is consistent with initial hypothesis developed by Albrecht and Ourisson (1969). Our findings suggest that higher plants might be an important source of fernane and arborane-type compounds in the sedimentary record.

#### V- Conclusion

The Quaternary filling of Lagoa de Caço exhibits a wide range of pentacyclic triterpene methyl ethers that dominate the neutral fraction. These compounds have been tentatively

identified according to available reference compounds and literature data. Possible sources have been investigated with regard to plants from which PTME have already been isolated. From these considerations, this new class of highly specific biomarkers is thought to denote the presence of Gramineae at the time of deposition. Furthermore, the high abundance of PTME in Lagoa de Caço sediments witnesses of their peculiar resistance to degradation processes. In the future, attention should therefore be paid on such compounds by mean of specific fragment monitoring on the adequate lipid fraction. Both continental and marine series drilled at low latitudes could contain these molecules in few amounts and testify to the presence of Gramineae in the catchment area at time of deposition.

### **Remerciements**

Professor R.M. Smith (Loughborough University, UK), Professor H.E. Connor (University of Canterbury, NZ) and Professor G. Eglinton (Bristol University, UK) are greatly acknowledged for providing reference compounds and valuable discussions about chemotaxonomy. The authors also wish to thank Pr. G. Bouchoux (Ecole Polytechnique, Fr), P. Metzger (Ecole de Chimie de Paris, Fr) and Professor B. Simoneit (Oregon State University, US) for their useful discussions on mass spectra interpretation. The study has been supported by an IRD (France)-CNPq (Brazil) convention and a CNRS (France)-CNPq (Brazil) convention. One of us (J. Jacob) receives financial support from the Conseil Régional du Centre.

Les extraits lipidiques des sédiments du Lac Caço ont été étudiés par chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CG-SM). La fraction neutre de ces extraits contient une famille d'éthers méthyliques de triterpanes pentacycliques qui n'ont, à notre connaissance, jamais été décrits jusqu'à maintenant dans des sédiments. Plusieurs de ces composés avec des structures de type oléanane, taraxerane, ursane, bauerane, ainsi que des hopanes réarrangés (fernane et arborane), ont été identifiés par comparaison avec des composés standards disponibles. D'après la bibliographie traitant de ces molécules, les éthers méthyliques de triterpanes pentacycliques seraient essentiellement produits par des graminées telles que celles qui peuplent actuellement les savanes sous des basses latitudes. Les implications géochimiques, paléoenvironnementales et phytochimiques de la découverte de ces molécules dans des sédiments a été discutée.



**CHAPITRE V - L'onocérane témoigne de conditions sèches  
pendant le Quaternaire dans les régions tropicales.**

Article soumis à Organic Geochemistry.



## **Onocerane testimonies to dry climatic events during the Quaternary in the Tropics**

Jérémy Jacob, Jean-Robert Disnar, Mohammed Boussafir, Marie-Pierre Ledru, Ana Luiza Spadano Albuquerque, Abdelfettah Sifeddine and Bruno Turcq.

### **Abstract**

An unusual molecular fossil (onocerane I) has been isolated for the first time in Quaternary lacustrine sediments (Lake Caço, NE Brazil). This molecule was initially thought to attest to the presence of ferns or club mosses. According to possible plant precursors of onocerane-related molecules recorded in the literature and by comparison with palynological results and paleoclimatic data, we here provide evidence that club mosses and ferns cannot account as sources of onocerane I in this setting. Onocerane I is abundant in the lipid extracts of sediments deposited during the two driest periods recorded in Northern Brazil (Last Glacial Maximum and Younger Dryas). This molecule is therefore suspected to be diagnostic for the development of plants adapted to dry or semi-arid conditions.

*Keywords* : *Onocerane, Higher plant triterpenoid, Lacustrine organic matter, Paleoenvironments, Quaternary, Brazil.*

### I- Introduction

The interpretation of terrestrial biomarker (pentacyclic triterpanes) fingerprints in sediments is highly dependant on our understanding of present day plant-molecule relationships. Intensive research of new molecules in living plants has greatly contributed to our knowledge of the taxonomical and ecological significance of fossil molecules. Despite of the large amount of data presently available, uncertainties remain on the significance of some molecules. Therefore, there is a crucial need to more closely relate these molecules to their living precursors by calibration on recent sedimentary series.

The present work was carried out in the framework of a multidisciplinary research conducted on Lake Caço (a small oligotrophic lake located in Northern Brazil, figure 1) and its surroundings in order to detect paleoenvironmental changes that affected the area during the Late Quaternary (Ledru *et al.*, 2001; 2002; Sifeddine *et al.*, in press). This a scientific context is highly favourable to terrestrial biomarker studies since the sedimentary organic matter mostly consists of higher plants remains (Jacob *et al.*, submitted). Indeed, several 3-methyl ethers of pentacyclic triterpenes with oleanane, ursane, taraxerane, fernane and arborane

structures have been identified in the lake sediments (Jacob *et al.*, submitted). Here we compare the variations of onocerane I abundance along a 6m core covering a 20,000 yrs record with independent results, especially palynology, and discuss about the possible plant precursors of this compound as well as the paleoenvironmental significance of its occurrence.

## II- Experimental

### 1) Sample handling

Cores 98-3 and 98-4 (6m long each) were collected with a vibra-corer (Martin *et al.*, 1995) at less than 1m apart, under 12m of water, in the deepest part of the lake in the southernmost basin (Fig. 1). Core 98-3 was sampled for organic geochemical purposes whereas core 98-4 was reserved for palynology. Two other cores (97-1 and 97-3, 3m and 1.8m long, respectively) have been drilled with the same method as described above in the northern sub-basin of the lake (Fig. 1). Following preliminary screening by Rock-Eval pyrolysis (RE6) of 300 regularly spaced samples (Jacob *et al.*, submitted), twenty two samples representative of the main variations recorded by RE6 parameters were selected on core 98-3 for detailed lipid analyses.

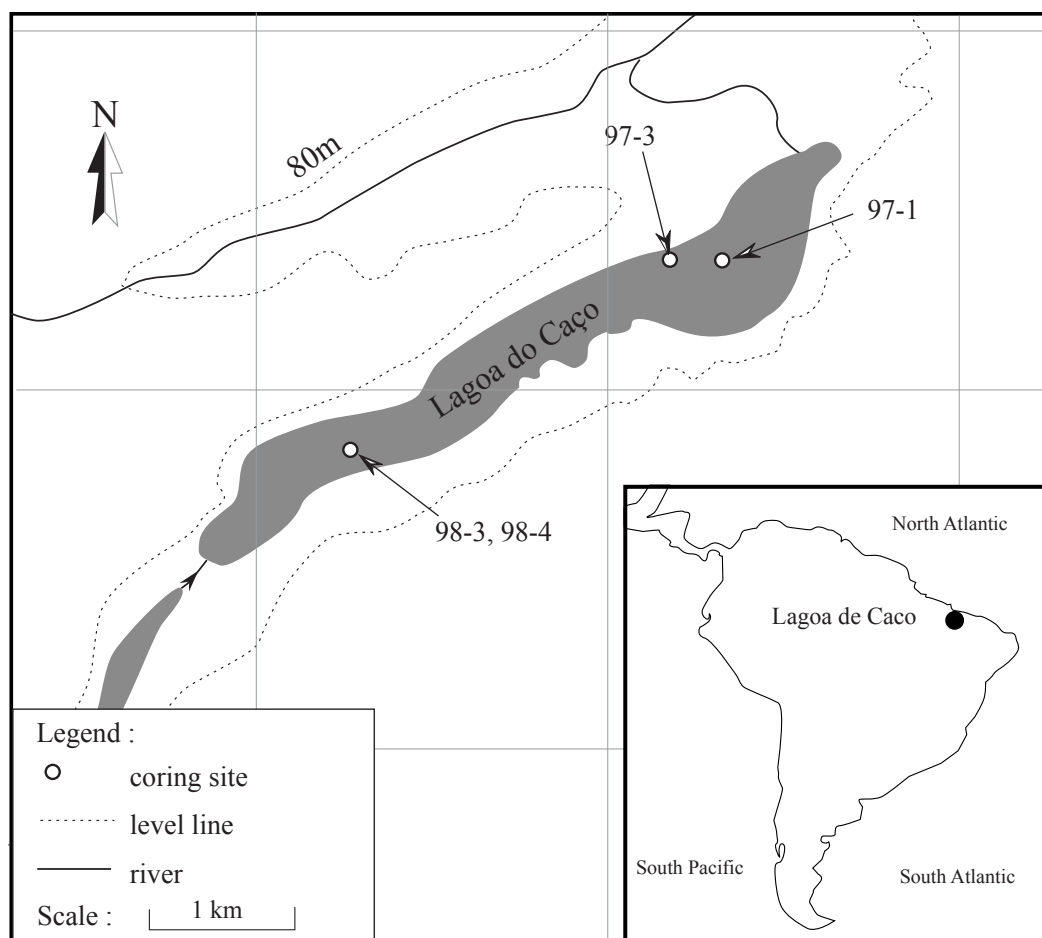


Figure 1: Localisation map and coring sites.

## 2) Chronology

Twenty two radiocarbon ages have been measured from the cores 98-3, 98-4 and 97-1 by acceleration mass spectrometry (AMS) at Beta Analytic Laboratory and at the University of Arizona Tucson Laboratory, USA. Radiocarbon ages younger than 18,000 yrs B.P. were calibrated using the intercept of mean of conventional ages interval with calibration curve of  $^{14}\text{C}$  (CALIB version 4.3; Stuiver *et al.*, 1998). These data are summarized in Table 1.

Lab number	Depth (cm)	Material	Measured ages ( $^{14}\text{C}$ yrs BP)	Age range* (cal yr B.P.)
		Core 98-3		
Beta - 162661	73 - 75	TOM	4930 ± 50	5720 - 5580
Beta - 162662	196 - 198	TOM	9850 ± 60	11,270 - 11,120
Beta - 162663	286 - 288	TOM	14,450 ± 80	17,680 - 16,830
Beta - 162664	354 - 356	TOM	15,620 ± 80	19,230 - 18,290
Beta - 162665	426 - 428	TOM	16,100 ± 80	19,740 - 18,770
Beta - 162666	574 - 576	TOM	16,670 ± 100	20,410 - 19,330
		Core 98-4		
AA-41245	336 - 338	TOM	15,015 ± 120	18,640 - 17,970
AA-41244	432 - 434	TOM	15,250 ± 130	18,930 - 17,680
AA-41236	432 - 434	Veg rems	16,260 ± 280	20,340 - 18,580
		Core 97-1		
Beta- 110192	18 - 23	TOM	3060 ± 50	3370 - 3080
AA- 32146	31 - 32	TOM	3780 ± 50	4410 - 4000
Beta- 1151180	40 - 45	TOM	5000 ± 60	5980 - 5660
AA- 32147	48 - 49	TOM	5580 ± 80	6520 - 6200
Beta- 110193	95 - 100	TOM	7660 ± 50	8540 - 8370
AA- 32148	118 - 120	TOM	9040 ± 90	10,040 - 9920
Beta- 110194	135 - 140	TOM	9720 ± 50	11,200 - 10,880
Beta- 110195	172 - 174	TOM	10,880 ± 50	13,130 - 12,650
AA- 32149	178 - 180	TOM	11,600 ± 120	13,910 - 13,170
AA- 32150	200 - 202	TOM	12,640 ± 130	15,750 - 14,180
Beta- 1151181	215 - 218	TOM	12,930 ± 90	16,040 - 14,480
AA- 32151	241 - 242	TOM	13,880 ± 1190	16,920 - 15,680
AA- 32153	259 - 260	TOM	15,400 ± 180	19,130 - 17,740
Beta- 110196	275 - 277	TOM	15,870 ± 60	19,570 - 18,730

\*Range at two standard deviations with error multiplier of 1.0.

Table 1: Radiocarbon ages of Total Organic Matter (TOM) and vegetal remains from cores 98-3, 98-4 and 97-1.

## 3) Palynology

Detailed pollen countings are available on the Latin American Pollen Database website ([www.ngdc.noaa.gov/paleo/lapd.html](http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/lapd.html)).



#### 4) Free lipids extraction and separation

One gram of dried sediment was ultrasonically extracted with acetone-pentane 1:1. The mixture was then separated into a neutral and an acidic fraction by Solid Phase Extraction (SPE) using AminoPropyl Bond Elute<sup>®</sup> cartridges. The neutral fraction was then submitted to further fractionation on activated Florisil<sup>®</sup> to yield (i) aliphatic hydrocarbons (heptane), (ii) aromatic hydrocarbons and (iii) methyl ethers (DCM) plus polar compounds (DCM-MeOH), respectively. 5 $\alpha$ -cholestane was added as an internal standard prior to injection.

#### 5) Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS)

Analyses were performed on a Thermofinnigan TRACE-GCQ gas chromatograph-mass spectrometer. The gas chromatograph was fitted with a Rtx<sup>®</sup>-5Sil MS capillary column (30m x 0.32 mm i.d., 0.25mm film) with 5m of guard column. The injector was set at 280°C and helium was the carrier gas. The temperature program used was 1 min isothermal at 40°C, then 40-120°C at 30°C.min<sup>-1</sup>, 120-300°C at 3°C.min<sup>-1</sup> and finally 30min hold at 300°C. The mass spectrometer was operated in the electronic ionisation (EI) mode on a m/z 50-650 amu range with a scan time of 0.55s and an electron energy of 70eV. Onocerane was identified by comparison with published mass spectra and relative retention times. Quantitation was performed by comparison of peak area between Total Ionic Current (TIC) of 5 $\alpha$ -cholestane and ions m/z 123 + 191 for onocerane.

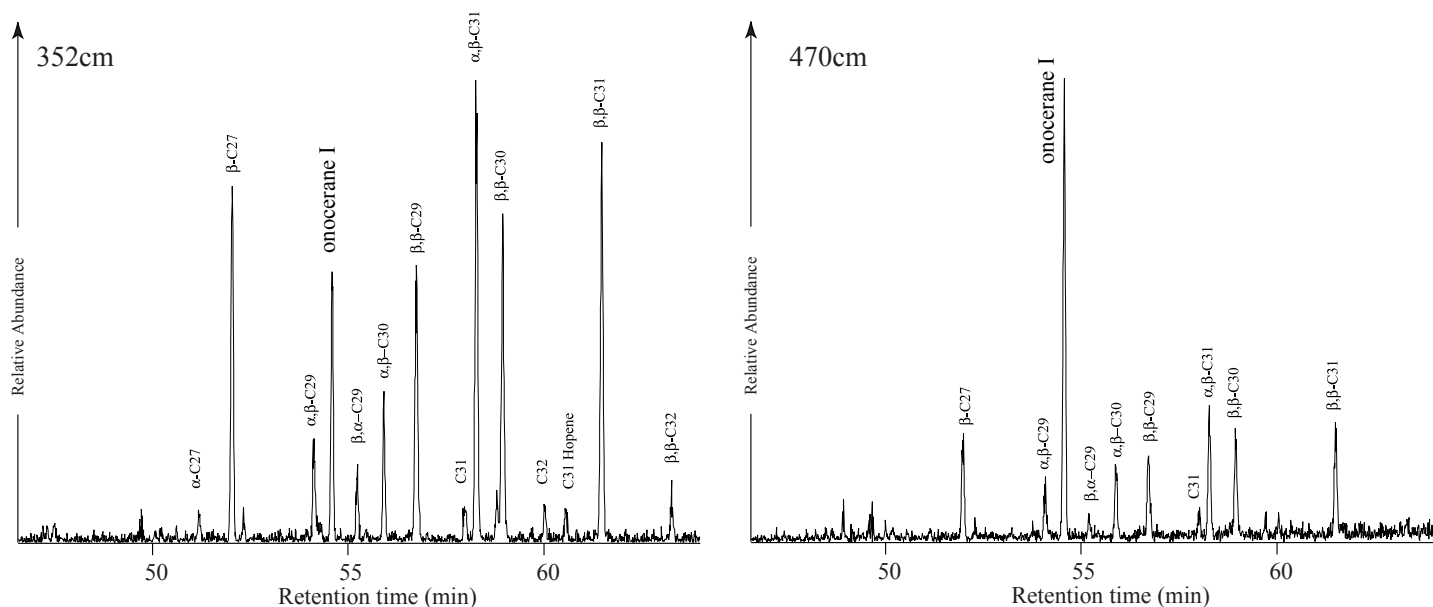


Figure 2: Chromatogram of m/z 191 showing the distribution of hopanoids and onocerane I in samples collected on core 98-3 at 352 and 470cm depth.

### III- Results

#### 1) Sedimentology

Four main sedimentary units, labelled U2 to U5 from bottom to top, have been described in twin cores 98-3<sup>24</sup> and 98-4. U2 and U3 (c.a. 1.5m thick each), which consist of fine sands and silts, respectively, were deposited rapidly at the end of the Last Glacial Maximum. The two uppermost units U4 and U5, made up of brownish and black organic silts, respectively, exhibit lower sedimentation rates. Sedimentological and palynological results obtained on two other cores (97-1 and 97-3) have been published elsewhere (Ledru *et al.*, 2001; 2002; Sifeddine *et al.*, in press). The marked transition from clastic material to organic silts is also recorded in these cores, around 14,000 <sup>14</sup>C yrs B.P..

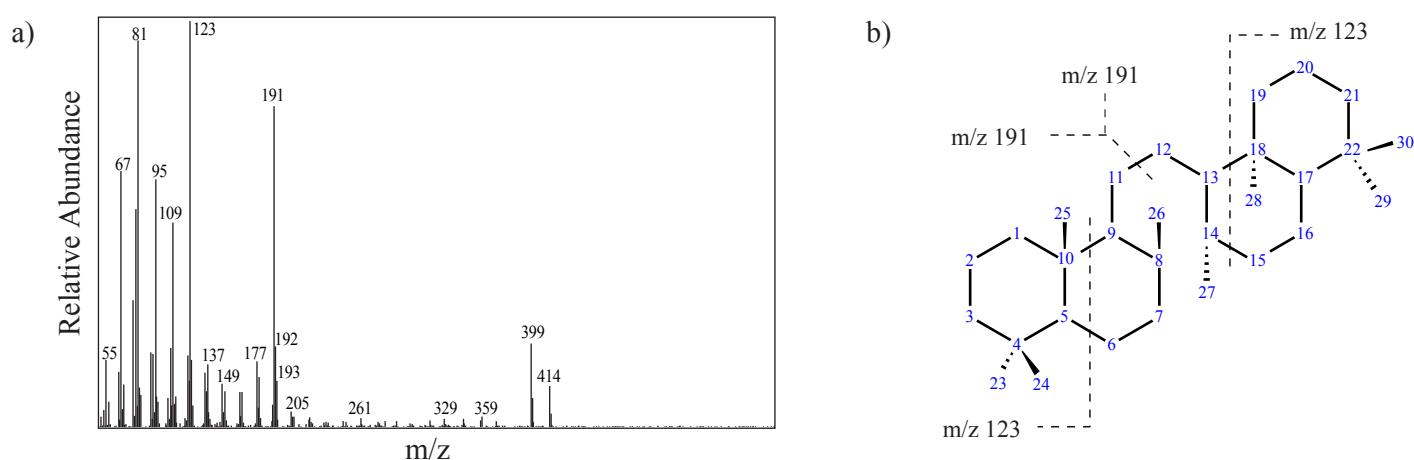


Figure 3: a) Mass spectrum of onocerane I identified in the sediments of Lake Caço. b) Structure of onocerane I, carbon numbering and major fragments.

#### 2) Identification of onocerane I

The compound eluting at 54.5min in our GC traces (Fig. 2), displays a molecular ion  $M^+$  414, a base peak at  $m/z$  123 and another important fragment at  $m/z$  191 (Fig. 3). This fragmentation pattern is encountered in onoceranes (8,14-seco-gammaceranes) where breaking of the C(11)-C(12) bond produces two fragments at  $m/z$  191 whereas the ion at  $m/z$  123 results from the rupture of bonds C(9)-C(10), C(5)-C(6), C(13)-C(18) and C(16)-C(17) (Fig. 3). Five-membered E-ring triterpenoids (hopanes, lupanes, fernanes, arboranes, adiananes) with 8,14-seco structure can also display similar fragmentation pattern (Schmitter *et al.*, 1982). However, the lack of any ion at  $m/z$  371 in the mass spectrum of the considered compound excludes the presence of any isopropyl group and hence of any of the latter structures. Three onocerane isomers have been reported previously (Kimble *et al.*, 1974). Structural changes between these compounds occur at positions C(8) and C(14). These compounds labelled onoceranes I, II and III have the configuration  $8\beta(H),14\alpha(H)$ ,  $8\alpha(H),14\alpha(H)$  and  $8\alpha(H),14\beta(H)$ , respectively. The relative abundances of ions  $m/z$  191 and

m/z 193 are diagnostic of this isomerism (Kimble *et al.*, 1974; Henderson *et al.*, 1969). In onocerane I, m/z 191 is, by far, more abundant than m/z 193 that is in good agreement with the mass spectrum of the compound eluting at 54.5min in our GC traces. The relative retention time of this compound between  $\alpha$ , -C29 and  $\beta$ , -C29 hopanes (Fig. 2) is also globally in good agreement with previous observations (Pearson and Obaje, 1999) on the elution of onocerane I. Fernenes, serratanes and neohopenes, the precursors of which are produced by ferns and club mosses, were absent in the aliphatic fraction of nearly all our samples.

### 3) Quantitations

The variation of the relative abundance of onocerane I along the core is depicted in figure 4. The highest amounts of this compound are found between 580 and 430cm in the bottom sandy unit (U2). Then, the abundance of onocerane decreases up core before exhibiting again higher figures in the organic silts (U4), between 230 and 200cm depth.

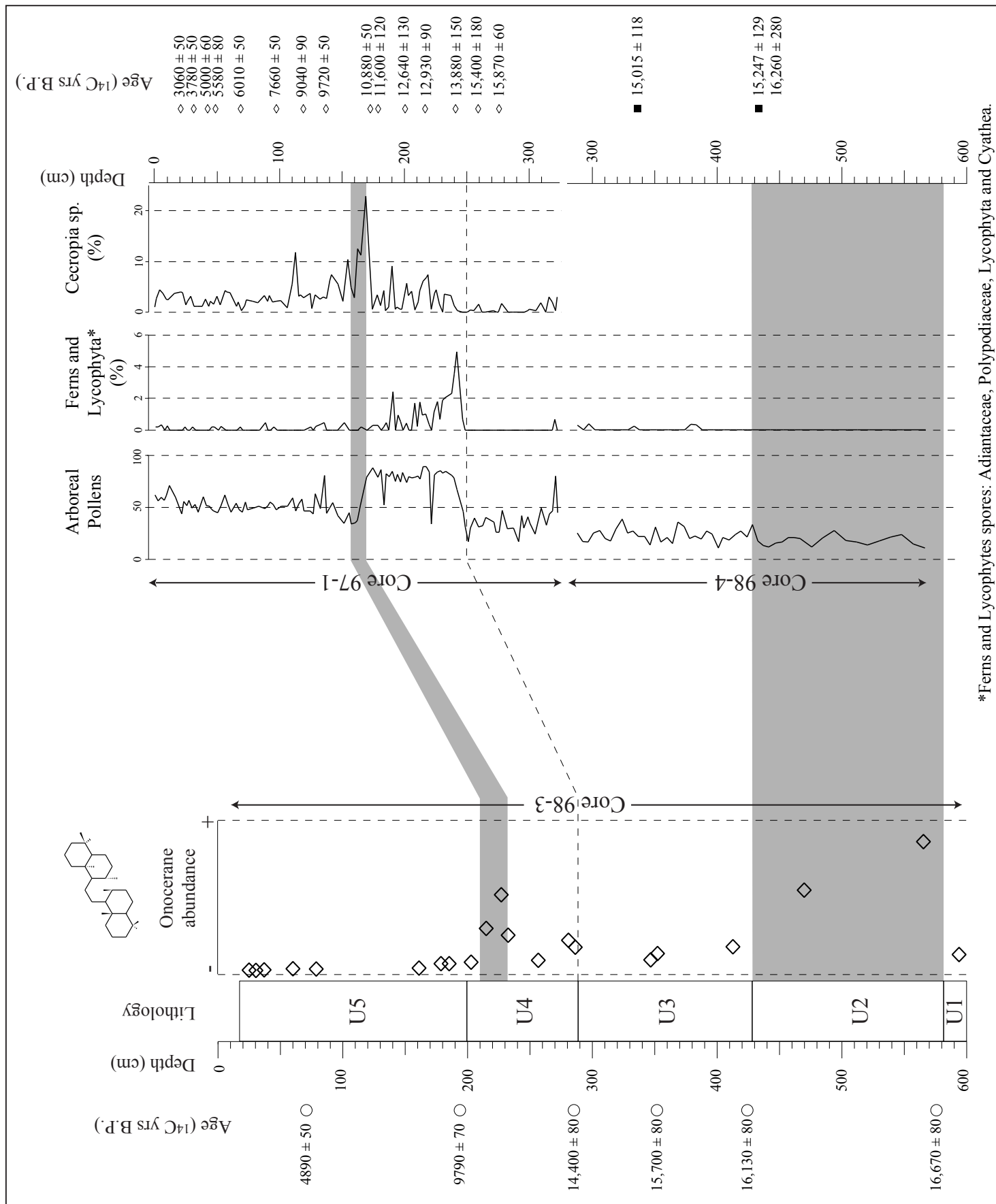


Figure 4: Onocerane abundance on core 98-3 compared to pollen results from core 98-4 lower half and core 97

#### IV- Discussion

##### 1) Onocerane in sediments

Compared to other terrestrial biomarkers (oleanane, ursane, lupane), onoceranes are amongst the most uncommon biomarkers in the sedimentary record. Since the first description of three onocerane isomers (I, II, III; Kimble *et al.*, 1974) there have been only few reported examples of these molecules in the sedimentary record. Onoceranes II and III have been reported up to the Carboniferous (Tieguan *et al.*, 1988), in association with serratanoids. In contrast, onocerane I was only reported in Upper Cretaceous (Tieguan *et al.*, 1988) and Tertiary sediments (Giannasi and Niklas, 1981; Curiale, 1988 and Fu *et al.*, 1988). However, all previous studies point to the deposition of onoceranes in continental settings, including fluvial and lacustrine series in intramontane basins or in lagoonal-brackish contexts (Pearson and Obaje, 1999).

##### 2) Onocerane in living plants

The origin of onocerane in sediments is still debated because the possible plant sources, although not numerous, are distributed in very different taxa. Pteridophyta and Lycopphyta have been proposed as plant producers of the onoceranes recorded in Upper Cretaceous sediments (Pearson and Obaje, 1999) because possible precursors were isolated from these taxa (Tsuda *et al.*, 1964; Ageta *et al.*, 1982a; Ageta *et al.*, 1982b and Masuda *et al.*, 1989; Table 2). This interpretation is questionable since hop-22(29)-ene and neo-hop-13(18)-ene, also isolated from the same taxa, were absent in the studied sediments. The only undisputable source-product relationship in geological samples was ascertained by Giannasi and Niklas (1985) who isolated onocerane II and III from *Pseudofagus sp.* (Fagaceae) fossil leaves in the Clarkia deposit (Idaho, USA).

Product	Plant precursor	Reference
colysanoxide	<i>Colysis sp.</i> (Polypodiophyta, Polypodiaceae)	Ageta <i>et al.</i> , 1982a.
onoceradienes onoceranoxide	<i>Lemmaphyllum microphyllum</i> (Polypodiophyta)	Ageta <i>et al.</i> , 1982b Masuda <i>et al.</i> , 1989.
$\alpha$ -onocerin	<i>Ononis sp.</i> (Fabaceae)	Barton & Overton, 1955; Rowan & Dean, 1972 Henderson <i>et al.</i> , 1969.
onocer-7-ene-3,21-diol	<i>Cissus quadrangularis</i> (Rhamnales, Vitaceae)	Bhutani <i>et al.</i> , 1984.
Lansiosides lansic acid onoceradienedione	<i>Lansium domesticum</i> (Sapindales, Meliaceae)	Nishizawa <i>et al.</i> , 1983 Habaguchi <i>et al.</i> , 1968.
onocerane II and III	<i>Pseudofagus sp.</i> (Fagaceae)	Giannasi & Niklas, 1985 Niklas & Giannasi, 1985.
$\alpha$ -onocerin	<i>Lycopodium clavatum</i> , <i>L. obseurum</i> , <i>L. deuterodensum</i> , <i>L. serratum</i> (Lycopodiophyta)	Tsuda <i>et al.</i> , 1980.

Table 2: Onocerane-related molecules and plants species from which they have been isolated.

Onocerin, the alcohol derivative of onocerane, was first isolated from leaves and roots of *Ononis sp.* (Fabaceae; Barton and Overton, 1955; Henderson *et al.*, 1969; Rowan and Dean, 1972) and from club mosses (Tsuda *et al.*, 1964 and Masuda *et al.*, 1989). Other onocerane-related molecules have also been isolated from *Lansium domesticum* (Meliaceae; Habaguchi *et al.*, 1968 and Nishisawa *et al.*, 1983) and *Cissus quadrangularis* (Vitaceae; Bhutani *et al.*, 1984; Table 2). Contrary to most of the pentacyclic triterpenes that are biosynthesized from squalene monoepoxide (e.g. - and -amyrin), -onocerin synthesis in *Ononis spinosa* involves the both-ends cyclisation of a bis-epoxy-squalene (Rowan *et al.*, 1971). The term onoceroid has been proposed (Ageta *et al.*, 1982b) for all the compounds produced by this unusual pathway (i.e. serratane, ambreane and onocerane). This pathway is uncommon in nature. This might explain why onocerane-type molecules have been reported in such a limited number of species. However, the occurrence of such compounds in plant taxa as diverse as ferns, club mosses and angiosperms certainly denotes adaptative convergence. The physiological role of onocerane-related molecules is uncertain but should strongly differ depending on the associated functional group(s). In the roots of *Ononis sp.*, onocerin (onocera-8,14-dien-3,21-diol) is thought to permit the colonization of water-deficient environments (Dean and Mayes, pers. com.). The role of onocerin in *Lycopodium clavatum* and of onoceradienes, onoceranoxide and other related molecules in ferns and club mosses must be very different since these taxa are well adapted to humid environments.

### 3) Comparison with palynology and other studies

Pollen and spore analysis concern the lower half of core 98-4, between 565 and 285 cm depth, and core 97-1 entirely. Ferns and club mosses spores are rare or absent in units U2 and U3 of core 98-4. The Last Glacial Maximum (c.a. 20,000 years ago) proved to be difficult to describe in the Tropics because of the frequent hiatus observed in several lowland tropical records, between 25,000 and 17,000 <sup>14</sup>C yrs B.P. (Ledru *et al.*, 1998 and Turcq *et al.*, 2002). Lake Caço paleoenvironmental history started at c.a. 17,000 radiocarbon years immediately after the peak of the glaciation, when a steppe-type environment is attested, mainly by high frequencies of Poaceae, *Richardia sp.* (Rubiaceae), *Ceratosanthes sp.* (Cucurbitaceae) and various Amaranthaceae (Ledru *et al.*, 2001) responsible for a low ratio between arboreal and non-arboreal pollen (AP/NAP, Fig. 4). A dry environment is also observed at the end of the LGM in marine sediments from Northern Brazil (Behling *et al.*, 2000). These relatively dry climatic conditions prevent the development of ferns or club mosses taxa in Caço Lake watershed. Therefore, these taxa cannot account for onocerane I producers during this interval.

The evidence for onocerane producers in the upper half of core 98-3 can be deciphered by comparison with palynological data obtained from core 97-1. As a matter of fact, spores from Adiantaceae, Polypodiaceae, *Cyathea sp.* and Lycophyta are abundant between 170 and 250cm in this core (Fig. 4). Ferns are generally related to rather humid environments. In the sediments deposited between 14,000 and 11,000 <sup>14</sup>C yrs B.P., when such conditions prevailed as attested also by high AP/NAP ratio, no or few onocerane I is detected (Fig. 4).

Onocerane I is once again recorded between 2.3m and 2m depth in U4. As attested by palynological results, ferns and club mosses were not present around the lake at this time and thus cannot account for onocerane I production. The sedimentary hiatus, recorded in the more marginal core 97-3 during the same period testifies to dryer conditions (Sifeddine *et al.*, in press). In the same time, core 97-1 records lower AP/NAP frequencies than before, denoting the regression of moist forest in favour of more open vegetation (Fig. 4). They are replaced by an increase in *Cecropia* frequencies, a pioneer species. This drastic destruction of the forest is interpreted as the consequence of a dry and abrupt climatic change correlated with the North Atlantic climatic reversal, specifically the Younger Dryas event (Ledru *et al.*, 2002).

The *Ononis* genus having not yet been described in NE Brazil, an unknown source of onocerane must certainly be considered here. From this evidence and in general agreement with the previous interpretation (Pearson and Obaje, 1999), onocerane I can be proposed as an indicator of dry to semi-arid conditions in post-Cretaceous sediments where fern remains are absent.

## V- Conclusion

According to a literature review of possible plant precursors of onocerane-type molecules, with regard to the physiological role of onocerin in some plants and by comparison with palynological evidences, the onocerane I isolated from sediments deposited in Lake Caço testimonies to the presence of xerophytic plants that lived in dry to semi-arid conditions, at the end of LGM and during the Younger Dryas, in NE Brazil. The plant precursor of the molecule found in Lake Caço sediments remain unknown in expectation of further botanical and phytochemical screening. Because pollens from Fabaceae are very fragile and poorly specific, onocerane I could be the only recognizable remnant of its producer. In addition to onocerane I, we have also identified a series of pentacyclic triterpenoids with a methyl ether function that have never been described before in sediments (Jacob *et al.*, submitted). The sediments from Lake Caço therefore provide an exceptional case study to relate highly specific geolipids to biological molecules, botanical successions and variation of paleoenvironments under a climatic control.

## Remerciements

We are grateful to Dr. Peter Dean (Cambio, UK) and Dr. Sean Mayes (University of Canterbury, UK) for useful discussions on the role of onocerin in *Ononis sp.* This research has been supported by an IRD (France)-CNPq (Brasil) convention and an ISTO (UMR 6113 du CNRS, France)-IRD cooperation. One of us (J. J.) receives financial support from the Conseil Régional du Centre.

Outre les éthers méthyliques décrits dans le chapitre précédent, les sédiments du Lac Caço contiennent également de l'onocérane I, une molécule peu commune dans les sédiments et pétroles, et qui est ici identifiée pour la première fois dans une série d'âge Quaternaire. Dans des sédiments plus anciens où elle a été trouvée, cette molécule était supposée provenir de fougères ou de mousses. L'inventaire des sources possibles de ce composé à travers une revue de la littérature spécialisée et la confrontation du résultat de cette recherche avec des données palynologiques et paléoclimatiques, nous permet a priori d'exclure les fougères et mousses comme précurseurs végétaux de cette molécule dans le contexte environnemental du Lac Caço. En fait, si l'on considère que l'onocérane I est abondant dans la fraction lipidique des sédiments datés du Dernier Maximum Glaciaire et du Dryas Récent, les deux périodes les plus sèches qu'a connues le nord-est du Brésil, ce composé peut être considéré comme un indicateur du développement de plantes adaptées à des conditions sèches ou semi-arides.





**CHAPITRE VI - Dérivés diagénétiques de triterpènes dans les  
sédiments du Lac Caço.**

Article en préparation pour Organic Geochemistry.



**Diagenetic derivatives of triterpenes in tropical lacustrine recent sediments  
(Lake Caço, Brazil).**

I- Introduction and settings

Despite of the important amount of work that has already been made on pentacyclic triterpenoids, the use of these specific biomarkers to reconstruct environmental changes by tracking botanical successions in recent or sub-recent sediments remains sparse, especially when compared to ancient series (Cranwell, 1984; Hauke, 1994; Jaffé *et al.*, 1995; Prartono and Wolff, 1998). In addition to information that can be gained on botanical assemblages, when the preserved compounds are sufficiently specific to be related to a given plant taxon, triterpene degradation products could also reveal useful to provide information on medium conditions during sediment deposition and early diagenesis. Indeed, diagenesis plays a harmful role by simplifying and homogenising the original molecular fingerprints (Rullkötter *et al.*, 1994) but this disadvantage can be reversibly of high interest in retrieving physico-chemical conditions that prevailed during molecular transformations. Numerous studies have been carried out on triterpenoid diagenesis (Corbet, 1980; Spyckerelle, 1975; Lohmann, 1988; Trendel *et al.*, 1989; ten Haven *et al.*, 1988; 1991; Poinot *et al.*, 1992; Hauke, 1994; Rullkötter *et al.*, 1994) but the compound transformation routes and the identification of intermediates are still incomplete. This study intends to contribute to our understanding of terrestrial triterpenoids diagenesis by the description of geolipids isolated from recent sediments from a tropical lake.

Lake Caço is a small oligotrophic lake located in Northern Brazil, almost under the Equator. Bulk geochemical (Rock-Eval6 pyrolysis) and palynofacies screening of a sedimentary core covering 20,000yrs of sedimentation have permitted us to reconstruct the major paleoenvironmental changes that occurred in the area since the end of the Last Glacial Maximum (LGM) (Jacob *et al.*, submitted). The detritic intervals, deposited at the end of the LGM, contain very well-preserved organic matter (OM). This remarkable OM preservation is thought to arise from the rapid burial of higher plants detritus by episodic but strong mineral inputs. Oppositely, several indices provided by Rock-Eval pyrolysis and organic petrography testify to the burial of a highly degraded OM during the Late Glacial and the Holocene. This refractory OM was interpreted as deriving from plant detritus that remained a long time in oxygenated waters, as a result of a very slight inorganic contribution almost entirely constituted with authigenic and biogenic minerals (siderite, goethite, amorphous silica). The seemingly exclusive contribution of higher plant material to the sediment and contrasting degrading conditions offer an interesting context to monitor the diagenetic fate of

triterpenoids. In previous reports on the biomarker fingerprint in these sediments, we discussed on the occurrence of a series of pentacyclic triterpene methyl ethers (Jacob *et al.*, submitted) and on onocerane I (Jacob *et al.*, submitted). The numerous types of molecular skeletons that have already been identified (oleanane, ursane, taraxerane, baueraane, fernane, arborane and onocerane) reinforce the interest of biomarkers studies to understand the differences in triterpenoids degradation routes related to paleoenvironmental/paleoclimatic variations. Here, we report on the isolation of several triterpenoid derivatives (des-A- and aromatised-triterpenoids) in the same sediments and discuss their possible origin.

## II- Materials and methods

### 1) Sample selection

A few samples that display a high diversity in pentacyclic triterpenes and their derivatives were selected for this study. Sample 073 belongs to a silty-organic interval dated between 11,200 and 5610 <sup>14</sup>C yr B.P.. Sample 170 was selected in silts that contain much lower amounts of organic matter and were deposited between 19,240 and 17,250 <sup>14</sup>C yr B.P.. Sample 229 belongs to a series of fine-grained sands dated between 19,860 and 19,240 <sup>14</sup>C yr B.P. (Jacob *et al.*, submitted). Bulk geochemical parameters obtained by Rock-Eval pyrolysis for the selected samples, are summarized in Table 1.

Sample id	Depth (cm)	Sed. type	TOC %	HI mg HC.g <sup>-1</sup> COT	OIRe6 mg O <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> COT	TpS2 °C
73	160	organic silts	11.9	213	143	456
170	352	silts	3.14	431	96	465
229	470	sands	2.1	330	121	395

Table 1: Sample location on the core and Rock-Eval parameters.

### 2) Free lipids extraction and separation

One gram of dried sediment was ultrasonically extracted with acetone-pentane 1:1. The mixture was then separated into a neutral and an acidic fraction by SPE using AminoPropyl Bond Elute® cartridges. Aliphatic hydrocarbons, ethers together with aromatic hydrocarbons and more polar compounds (alcohols, ketones) were separated by flash chromatography on activated Florisil®, with heptane, dichloromethane and dichloromethane/methanol 1:1, respectively. 5 -cholestane was added as an internal standard prior to analysis.

## 3) GC-MS

GC-MS analyses were performed on a Thermofinnigan TRACE-GCQ gas chromatograph-mass spectrometer. The gas chromatograph was fitted with Rtx®-5Sil MS capillary column (30m x 0.32 mm i.d., 0.25mm film) comprising 5m of guard column. The injector was set at 280°C and helium was the carrier gas. The temperature program used was 1 min isothermal at 40°C, then 40-120°C at 30°C.min<sup>-1</sup>, 120-300°C at 3°C.min<sup>-1</sup> and finally 30min hold at 300°C. The mass spectrometer was operated in the electronic ionisation (EI) mode on a m/z 50-650 range with a scan time of 0.55s and an electron energy of 70eV. Compounds were identified by comparison with published mass spectra and relative retention times or tentatively assigned according to comparative interpretation of mass spectra.

## III- Results

## 1) Aliphatics

## a) General considerations

The aliphatic fraction is dominated by two series of compounds that outweigh n alkanes, namely des-A-triterpenes and pentacyclic triterpanes (fig. 1). The pseudo-homologous series of hopanes ranges from C<sub>27</sub> to C<sub>32</sub> with a strong predominance of the  $\alpha,\beta$ C<sub>31</sub> and  $\beta,\beta$ C<sub>30</sub> isomers. Onocerane I is also recorded in several intervals along the core (Jacob *et al.*, submitted). The des-A-triterpenoids which constitute the second series of dominant compounds will be discussed in the next paragraph. There is no evidence for any steroid molecule in any of the studied fractions. This feature certainly reflects the low organic input from phytoplankton to the sediment as testified by Rock-Eval and palynofacies analyses (Jacob *et al.*, submitted).

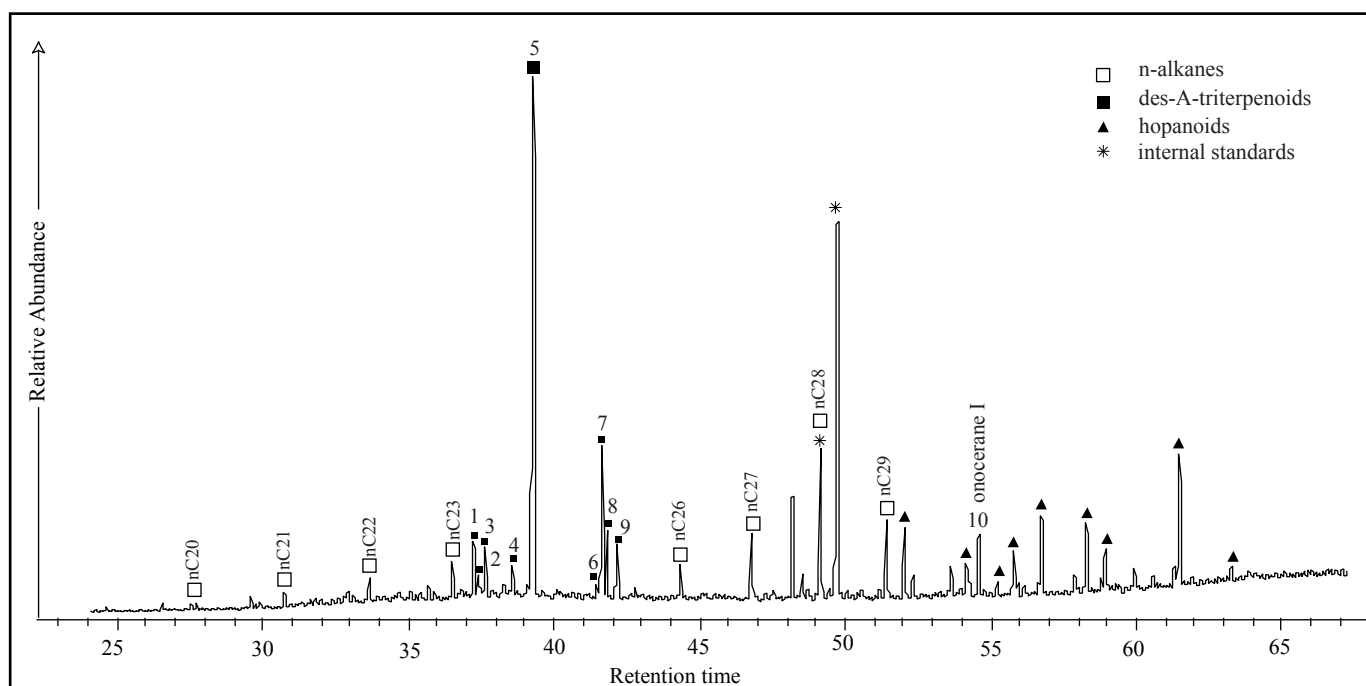


Figure 1: Partial TIC of the aliphatic fraction in sample 170.

b) Des-A- triterpenoids

The chromatographic distributions of these compounds are shown in figure 2 for samples 170 and 229. Their mass spectral characteristics are listed in Table 2 and illustrated together with their proposed structure in figure 3. Nine compounds have been tentatively identified as des-A-triterpenoids. All these compounds elute between nC<sub>23</sub> and nC<sub>25</sub> alkanes, in general agreement with previous results (Logan and Eglinton, 1994; Stout, 1992).

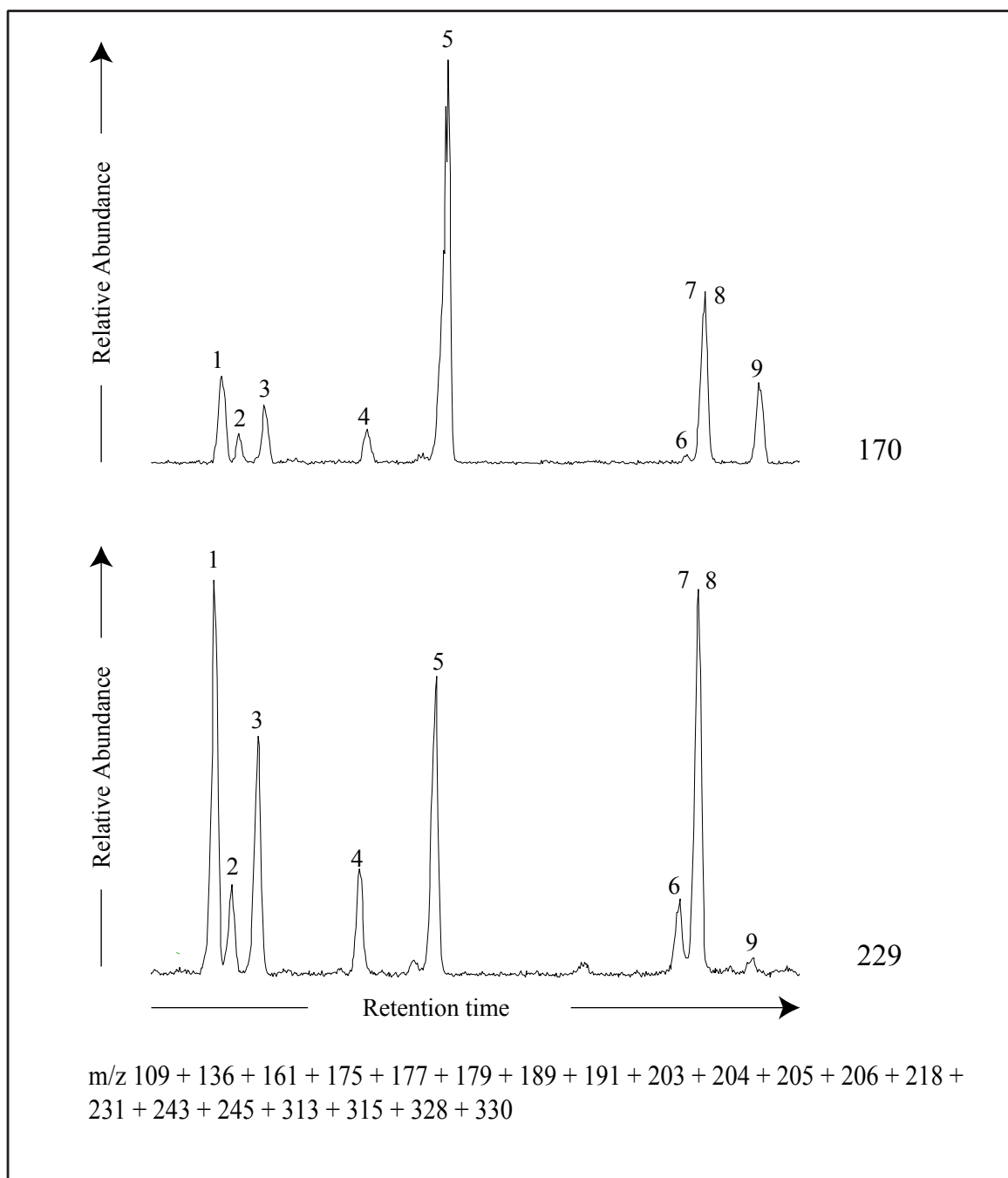


Figure 2: Selected ion chromatogram of the aliphatic fraction in samples 170 and 229 highlighting the relative abundance of des-A-triterpenoids.

Peak number	Retention time	Molecular ion	Most significant ions (by decreasing relative abundance order)	Formula	Tentative identification	Insat	Aro	Skeleton*	References
Des-triterpenes									
1	37,23	328	189,204,313,161,328,161,218	C24H40	10 $\alpha$ (H)-des-A-olean-13(18)-ene	1		O	A, B
2	37,4	328	203,218,189,231,313,161,175,328,243,257,269	C24H40	10 $\alpha$ (H)-des-A-olean-12-ene	1		O	A, B
3	37,62	328	313,189,161,175,204,328,218	C24H40	10 $\alpha$ (H)-des-A-urs-13(18)-ene	1		U	A, B
4	38,56	328	218,313,189,231,203,243,328	C24H40	10 $\alpha$ (H)-des-A-urs-12-ene	1			A, B
5	39,3	330	163,149,191,177,206,287,217,315,330,231	C24H42	10 $\beta$ (H)-des-A-lupane	0		L	B, C (235), D, E
6	41,5	344	149,191,164,177,205,329,220,344	C25H46		0			
7	41,6	328	161,313,175,149,191,328,231,257,243	C24H40	10 $\beta$ (H)-des-A-arbor-9(11)-ene	1		A	F
8	41,65	330	191,177,206,315,330,219,233	C24H42	10 $\alpha$ (H)-des-A-oleanane	1			E
9	42,14	330	179,191,315,245,231,330,203,217	C24H42	10 $\alpha$ (H)-des-A-ursane	0			
Pentacyclic triterpenes									
10	54,49	414	123,191,399,414	C30H54	onocerane I	0		On	G
Aromatized triterpenes									
11	47,58	320	195,305,207,320,221,181,235,249	C24H32	trisnor-lanosta(eupha)pentaene	5	2	E/La ?	H (18 or 19)
12	50,82	336	145,157,172,336,285,217	C25H36	pentanor-lupa-1,3,5(10)-triene	3	1	L	
13	51,45	368	231,191,161,147,368,353	C27H44	22,29,30-trisnor-hop-17(21)-ene	1	0	H	I (217)
14	52,02	380	145,351,173,380,213	C28H44	-			?	
15	53,13	380	172,145,157,380	C28H44	-			?	
16	54,16	376	145,172,156,189,204,361,376	C28H40	24,25-dinor-oleana-1,3,5(10),12-tetraene	4	1	O	H (27, 28 or 31), I (38,34,35,31), J (7c), K (18)
17	54,43	376	170,155,209,285,225,361,376	C28H40	24,25-dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraene	4	1	O/U	H (29)
18	55,3	376	158,145,143,204,361,376	C28H40	24,25-dinor-ursa-1,3,5(10),12-tetraene	4	1	U	H (31), I (38,34,35,31), J (7b), K(20)
19	55,44	376	195,207,361,376,181,249,221,235	C28H40	lanosta(eupha)pentaene	5	2	E/La ?	
20	55,55	378	145,157,172,378	C28H42	24,25-dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10)-triene	3	1	O-U	H (32), I (43), O (F)
21	55,84	340	255,188,325,340	C26H28	24,25,26,27-tetranor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13-octaene	8	3	O	H (46)
22	56,05	360	207,181,345,360,221,193	C27H36	nor-lanosta(eupha)hexaene	6	2	E/La ?	
23	56,3	376	195,361,376,181,207,249,235,221	C28H40	lanosta(eupha)pentaene	5	2	E/La ?	
24	56,42	340	255,270,340,239,283,325	C26H30	24,25,26,27-tetranor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13-octaene	8	3	U	H(46), L (D')
25	57,56	342	342,218,231,243,257,327,271,285,314	C26H30	24,25,26,27-tetranor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	7	3	O	H (39), I (39), K (22), L(F',H'), M (XI, XII), N(19)
26	57,77	374	195,207,256,374,359	C28H38	lanosta(eupha)hexaene	6	2	E/La ?	
27	57,84	378	145,157,172	C28H42	24,25-dinor-lupa-1,3,5(10)-triene	3	1	L	J (7a), K(21), O (F)
28	57,88	342	257,342,242,228,218,281	C26H30	24,25,26,27-tetranor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	7	3	U	H (42), I(40), N(20), K(23)
29	58,12	342	342,257,243,299,228,205,271,327	C26H30	24,25,26,27-tetranor-lupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene	7	3	L	H (43), I (47)
30	58,14	372	219,205,233,372,357	C28H36	24,25-dinor-oleana-1,3,5(10),6,9(11),12-hexaene	6	1	O	H (34)
31	58,54	374	195,207,374,221	C28H38	lanosta(eupha)hexaene	6	2	E/La ?	I (42)
32	58,63	374	145,157,172,325,340??	C28H38	24,25-dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10),12, 14 or 13(18)-pentaene	5	1	O-U	H (38)
33	58,69	374	195,207,374,221,359,	C28H38	lanosta(eupha)hexaene	6	2	E/La ?	H (41), I (42)
34	59,41	372	191,219,205,372,357	C28H36	24,25-dinor-ursa-1,3,5(10),6,9(11),12-hexaene	6	1	U	H (36)

\* H: H

Table 2: Compound list with retention times, mass spectral data, tentative identification. References : A: Logan and Eglinton, 1994; B: Corbet, 1980; C: Philp, 1985; D: Trendel *et al.*, 1989; E: Woolhouse *et al.*, 1992; F: Jaffe and Hausmann, 1995; G: Kimble *et al.*, 1972; H: Stout *et al.*, 1992; I: Hazai *et al.* 1986; J: Wolff *et al.*, 1989; K: ten Haven *et al.*, 1992; L: Chaffee and Johns, 1984; M: Chaffee and Fookes, 1988; N: Wakeham *et al.*, 1980; O: Loureiro and Cardoso, 1990. Numbers into brackets correspond to peak number in the reference.



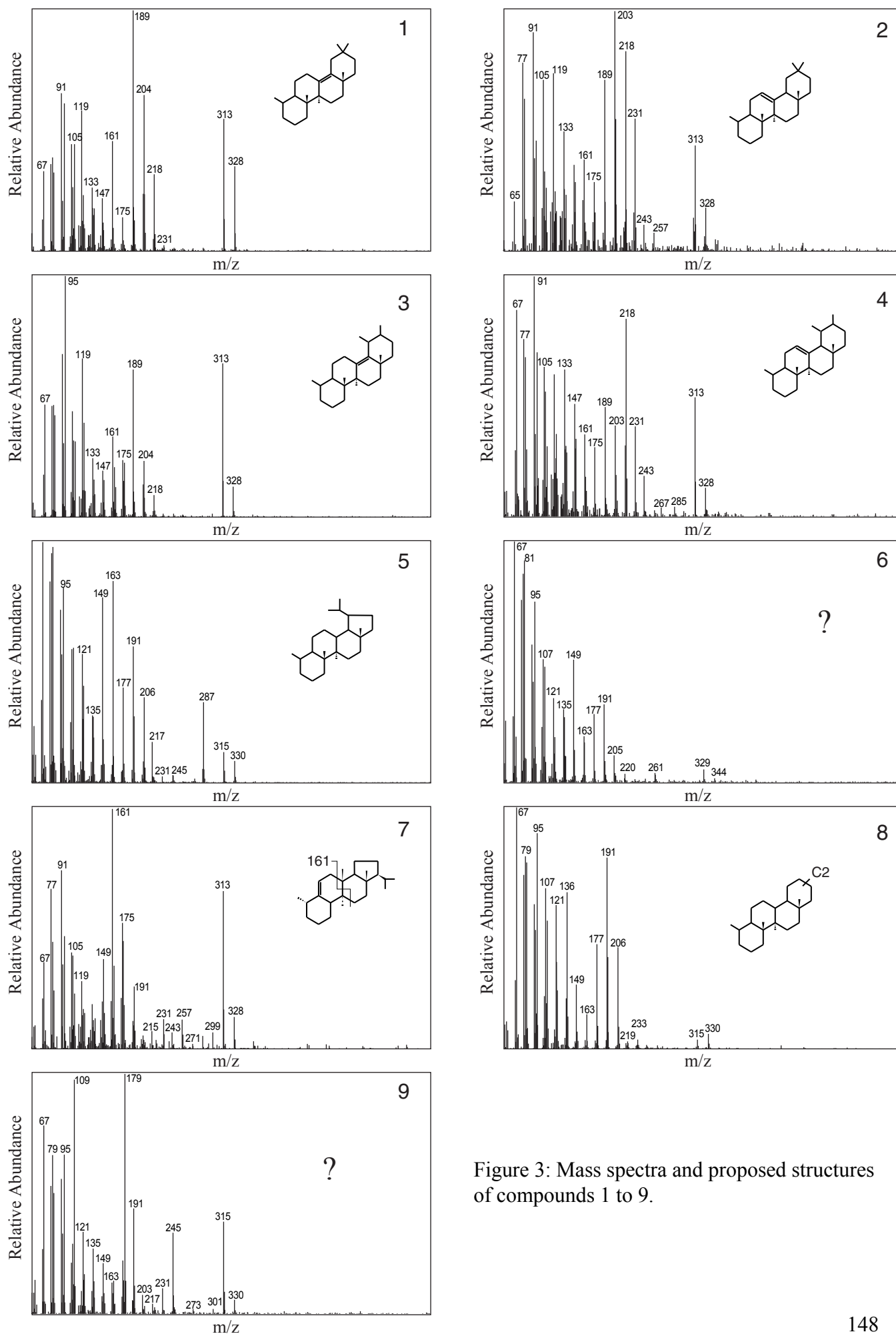


Figure 3: Mass spectra and proposed structures of compounds 1 to 9.

Compounds 1, 2, 3, 4, 7 which display a molecular ion  $M^+$  at 328 ( $C_{24}H_{40}$ ) correspond to unsaturated des-A-triterpenes whereas compounds 5, 8 and 9 which exhibit a molecular ion  $M^+$  330amu ( $C_{24}H_{42}$ ) are most probably their saturated counterparts. Compound 6 has a molecular ion at  $M^+$  344, that is consistent with a des-A-triterpane structure with one additional methyl group ( $C_{25}H_{46}$ ). Compounds 1, 2, 3 and 4 do not display any isopropyl loss [ $M^+-43$ ] and are therefore interpreted as six-membered E-ring des-A- structures. Abundant fragments at  $m/z$  189, 203, 204 and 218 are typical for retro-Diels Alder rearrangements leading to C-ring cleavage in oleanenes and ursenes (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1962). According to relative retention times of intact oleanane and ursane terpenes and mass spectral similitude with structures proposed elsewhere (Logan and Eglinton, 1994; Corbet, 1980), compound 1 is identified as des-A-olean-13(18)-ene, compound 2 as des-A-olean-12-ene, compound 3 as des-A-urs-13(18)-ene and compound 4 as des-A-urs-12-ene. Compound 5 is identified as 10 (H)-des-A-lupane according to Corbet (1980), Philp (1985), Trendel *et al.* (1989) and Woolhouse *et al.* (1992). Compound 7 has a molecular ion at  $m/z$  328 and intense fragments at  $m/z$  175, 161 and 149 that correspond to [ $M^+-153$ ], [ $M^+-167$ ] and [ $M^+-179$ ] fragments, respectively, all common in D:C or E:C-friedo triterpenoids (Shiojima *et al.*, 1992). According to Jaffé and Hausmann (1995), this compound could be 10 (H)-des-A-arbor-9(11)-ene. Components giving rise to peaks 8 and 9 have a molecular ion at  $m/z$  330 consistent with a des-A-triterpane structure ( $C_{24}H_{42}$ ). Compound 8 is interpreted as a des-A-oleanane/ursane by comparison with published spectra (Woolhouse *et al.*, 1992). Compound 9, with base peak at  $m/z$  179 was not assigned but could be related to compound 8. Compound 10 which was previously identified as onocerane I has been the subject of a previous publication (Jacob *et al.*, submitted).

## 2) Aromatics

The "aromatic fraction" also contains triterpene methyl ethers, thought to derive from Gramineae (Jacob *et al.*, submitted). In this fraction, aromatics are, by far, less abundant than methyl ethers but display a high variety of structures. Two main groups of compounds can be distinguished in this fraction with regard to mass spectra. The first one exhibits prominent fragments at  $m/z$  145, 158, 172 and the second abundant ions  $m/z$  195, 207 and 221. The more significant fragments of all these molecules are summarized in Table 2. As these compounds elute in a rather narrow range of retention time with frequent coelution, their individual molecular mass was certified from selected mass chromatograms (Fig. 4).

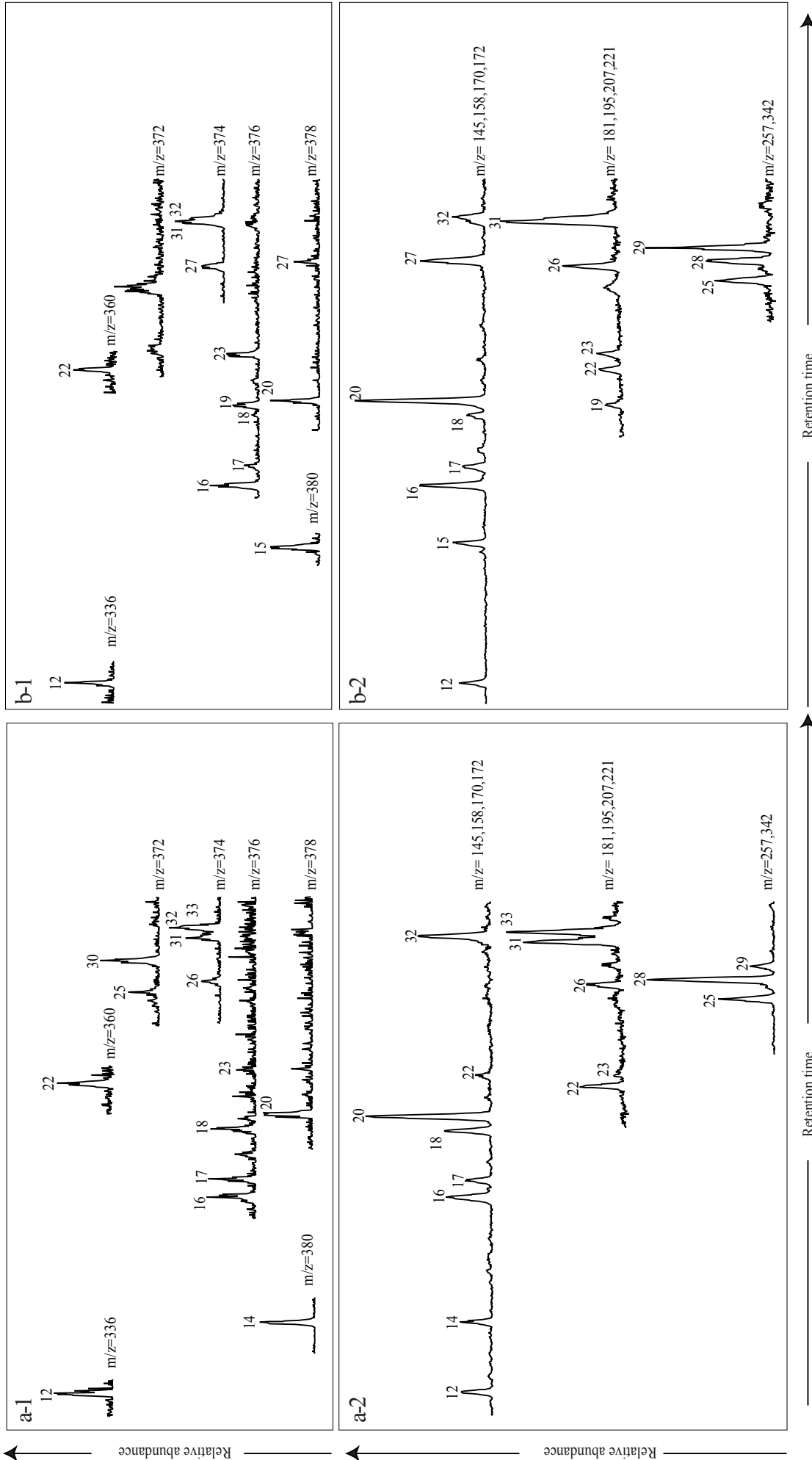


Figure 4: Selected ion mass chromatograms of aromatic compounds in samples 073 (a) and 229 (b). 1- Distribution of aromatic compounds according to molecular ions (336, 360, 372, 374, 376, 378 and 380). 2- Distribution of aromatic compounds according to specific fragments (m/z 145 + 158 + 170 + 172, m/z 181 + 195 + 207 + 221 and m/z 257 + 342).

a) A-ring monoaromatic pentacyclic triterpenoids

These compounds have molecular ions  $M^+$  at 380 (peaks 14 and 15), 378 (peaks 20 and 27), 376 (peaks 16, 17 and 18), 374 (peak 32) and 372 (peaks 30 and 34). Compounds 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 27 and 32 (figs. 5, 6, 7, 8 and 9) are characterized by intense peaks at  $m/z$  145, 157, 158, 170 and 172. Brought together, these features are consistent with A-ring mono-aromatic triterpenes with oleanane, ursane or lupane structure (Laflamme and Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980; Chaffee *et al.*, 1984; Hazai *et al.*, 1986; Chaffe and Fookes, 1988; Loureiro and Cardoso, 1990; Stout *et al.*, 1992). The relative intensities of ions  $m/z$  145, 157, 158, 170 and 172 depend on whether additional unsaturations are located on B-, C-, D- or E-rings, with possible hydrogen rearrangements. As demonstrated by several authors (Lohmann, 1988; Loureiro and Cardoso, 1990), the double bond position in natural product precursors is often preserved in the diagenetic derivatives. For example,  $\Delta^{12}$  oleanenes are transformed into aromatic oleanoids in which the  $\Delta^{12}$  double bond is preserved as long as the C-ring remains non-aromatic.

A-ring mono-aromatics

Compounds 20 and 27 which display an intense ion  $m/z$  145 and minor ones at  $m/z$  157 and 172 have a molecular weight of 378 amu that is consistent with a  $C_{28}H_{42}$  formula (fig. 5). Comparable spectral signatures have been described in Hazai *et al.* (1986; compound 43), Wolff *et al.* (1989; compound 7a), ten Haven *et al.* (1992) and Stout (1992; compound 32) where they were attributed to A-ring monoaromatics with oleanane, ursane or lupane structures. According to these authors and to relative retention times, compounds 20 and 27 are tentatively identified as 24,25-dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10)-triene and 24,25-dinor-lupa-1,3,5(10)-triene, respectively.

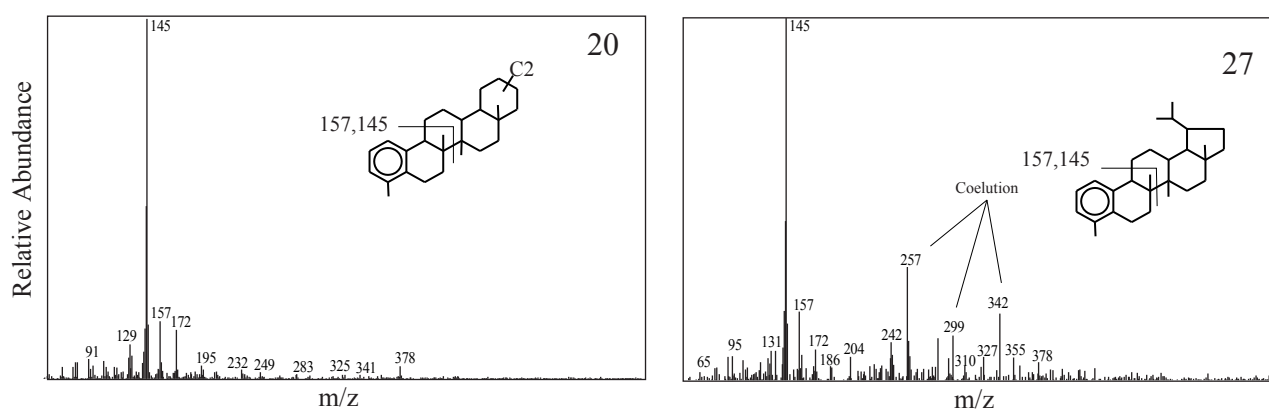


Figure 5: Mass spectra and tentative structures of compounds 20 and 27.

A-ring mono-aromatics with one additional double bond

Compounds 16, 17 and 18 (fig. 6) have a molecular ion  $M^+$  376 that denotes A-ring mono-aromatic structures with one additional double bond ( $C_{28}H_{40}$ ). Compounds displaying similar mass spectra have been reported in sub-bituminous coal (compounds 31, 33, 34, 35 and 38 in Hazai *et al.*, 1986), in a Tertiary angiospermous lignite (compounds 27, 28, 29, 31 and 38 in Stout, 1992) and identified with synthetic standards from deltaic sediments (compounds 7b and 7c in Wolff *et al.*, 1989). According to spectral and relative retention times resemblances with the compounds identified by these latter authors, compounds 16, 17 and 18 are interpreted as 24,25-dinor-oleana-1,3,5(10),12-tetraene, 24,25-dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraene and 24,25-dinor-ursa-1,3,5(10),12-tetraene, respectively.

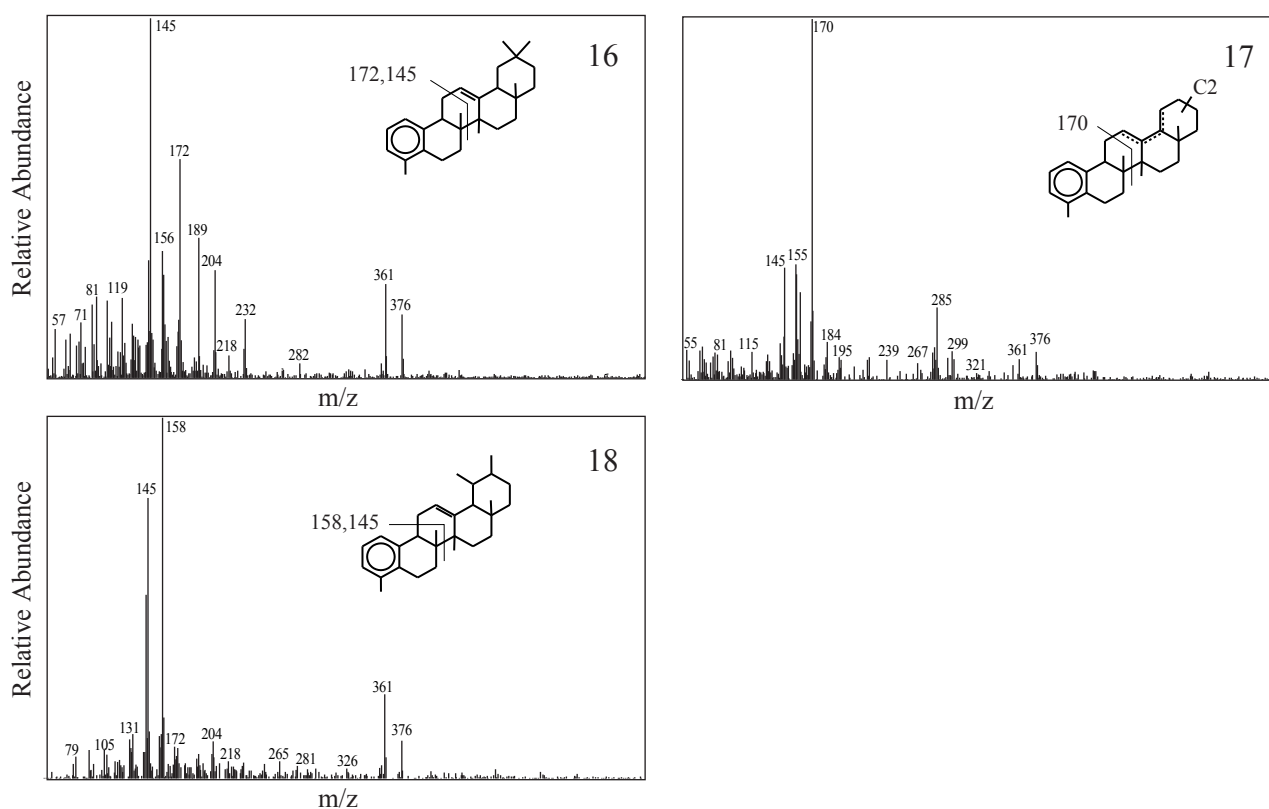


Figure 6: Mass spectra and tentative structures of compounds 16, 17 and 18.

A-ring mono-aromatics with two additional double bonds

The molecular ion of compound 32 ( $M^+$  374) is consistent with a  $C_{28}H_{40}$  formula (fig. 7). Abundant fragments at  $m/z$  145, 157 and 172 testimonies again to a A-ring monoaromatic structure. No isopropyl loss is expressed by any  $[M^+-43]$  ion. As suggested by the conservation of ions  $m/z$  145, 157 and 172, the two additional double bonds cannot be both located on B- or C-ring since this latter configuration would lead to dominant  $m/z$  221 (Stout, 1992). Therefore an oleanane or ursane structure involving two additional double bonds in 12, 13(18) or 18 position is proposed for compound 32.

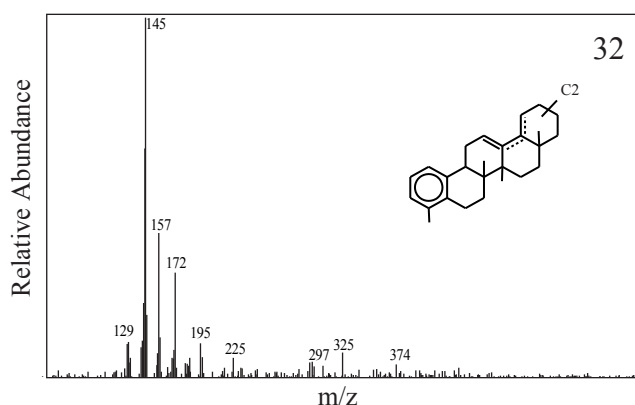


Figure 7: Mass spectrum and tentative structure of compound 32.

The molecular ion at  $M^+$  336 of compound 12 (fig. 8) differs from 42amu from that of compound 27 (fig. 5). This difference could indicate that compound 12 is the 22,29,30-trisnor- derivative of compound 27 (24,25-dinor-lupa-1,3,5(10)-triene).

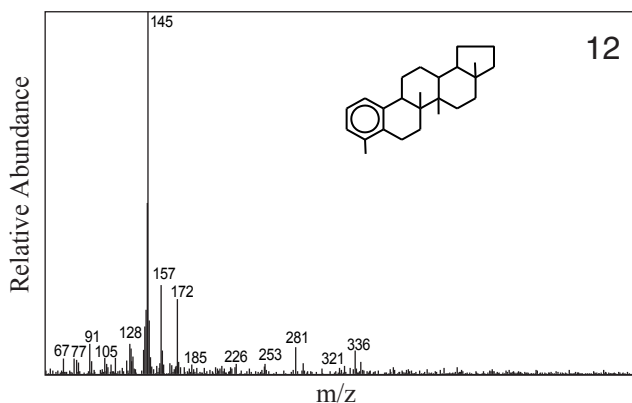


Figure 8: Mass spectrum and tentative structure of compound 12.

A-ring mono-aromatics with three additional double bonds

Compounds 30 and 34 have a ion  $M^+$  372 ( $C_{28}H_{36}$ ) and intense fragments at  $m/z$  219 (fig. 9). By comparison with published mass spectra (compounds 34 and 36 in Stout, 1992), in assuming the lack of any isopropyl loss and according to generally lower retention times of oleanane-type molecules compared to their ursane counterparts, these compounds are tentatively interpreted as 24,25-dinor-oleana- and 24,25-dinor-ursa-1,3,5(10),6,9(11),12-hexaene, respectively (fig. 9). In these molecules, the addition of a double on the left hand (B-ring) of the molecule changes strongly the fragmentation pattern of the corresponding pentaene (compound 32). The location of the two other double bonds is inferred from the work of Stout (1992) and by comparison with intact triterpenoid precursors ( $\Delta^{12}$ ,  $\Delta^{13(18)}$ ,  $\Delta^{18}$ ).

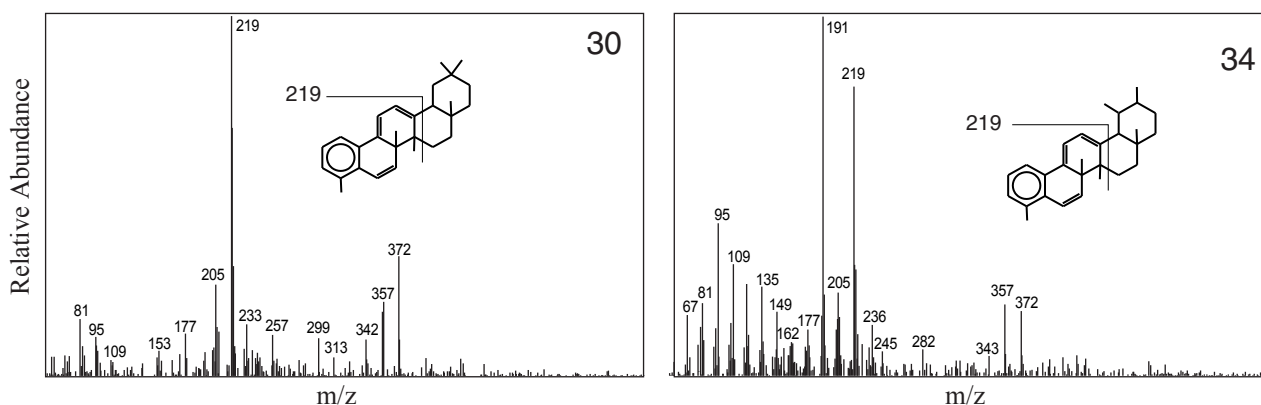


Figure 9: Mass spectra and tentative structures of compounds 30 and 34. Structures of these compounds are inferred from Stout (1992).

The elucidation of compounds 14 and 15 (fig. 10) is more difficult since these molecules both have a fragmentation pattern similar to those discussed above (prominent fragments at  $m/z$  145, 157, 159, 172 and 173) but a molecular weight of 380 amu ( $C_{28}H_{44}$ ). Such a molecular weight supposes the addition of two hydrogen atoms on the compounds discussed previously that exhibit a  $M^+$  at 378 amu, but without affecting the double bonds that participate in ring aromatisation. Therefore, compounds 14 and 15 could be *A*-monoaromatic derivatives of seco-triterpenoids or of tetracyclic triterpenes possessing a lateral chain. This latter assumption is corroborated by the presence of an abundant fragment at  $m/z$  351 on compound 14 that testimonies to the loss of an ethyl moiety.

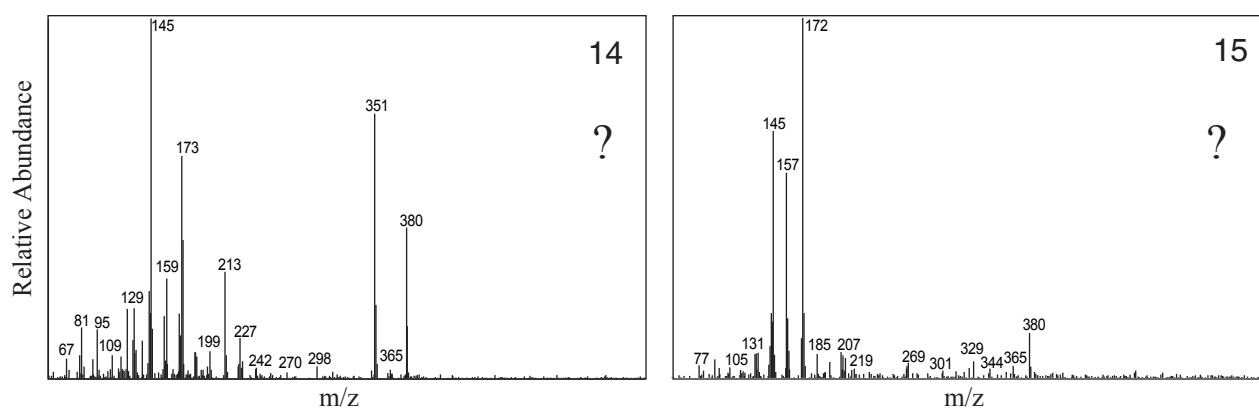


Figure 10: Mass spectra of compounds 14 and 15.

The mass spectrum of compound 13 (fig. 11) is dominated by ion  $m/z$  191 typical for hopanoids and related compounds. Its molecular mass at  $M^+$  368 suggests a trisnorhopene structure for this molecule. Abundant fragments at  $m/z$  147, 161, and 231 allow us to identify this compound as 22,29,30-trisnorhop-17(21)-ene according to Philp (1985). The notable reactivity of the  $\Delta^{17(21)}$  double bond could explain its retention with the aromatics during chromatographic fractionation.

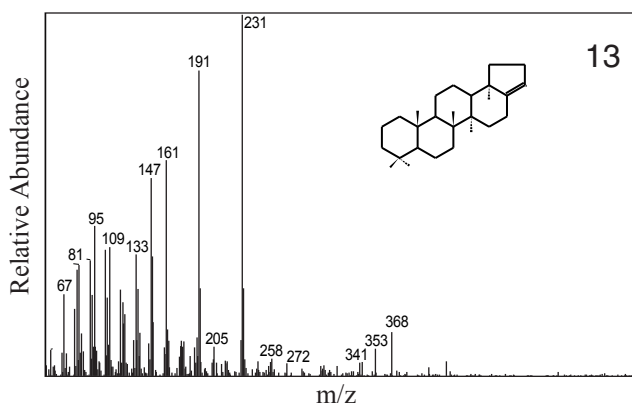


Figure 11: Mass spectrum and tentative structure of compound 13.



b) Triaromatics

Compounds 25, 28 and 29 (fig. 12) all exhibit a molecular ion  $M^+$  342 and a strong fragment at  $m/z$  257 that characterise A/B/C-ring triaromatic triterpenoids (Wakeham *et al.*, 1980; Chaffee and Fookes, 1988; Stout, 1992). By comparison with mass spectral data recorded by these authors, compounds 25, 28 and 29 are interpreted as 24,25,26,27-tetranor-oleana-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene, 24,25,26,27-tetranor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene and 24,25,26,27-tetranor-lupa-1,3,5(10),6,8,11,13-heptaene respectively, with undefined stereochemistry at the D/E ring junction (Chaffee and Fookes, 1988). Two other compounds (21 and 24, fig. 13) resemble those discussed previously, but with a molecular ion  $M^+$  340 and a prominent ion at  $m/z$  255. They are therefore interpreted as A/B/C-triaromatic triterpenoids with an additional double bond, probably with oleanane (compound 21) and/or ursane (compound 24) structures.

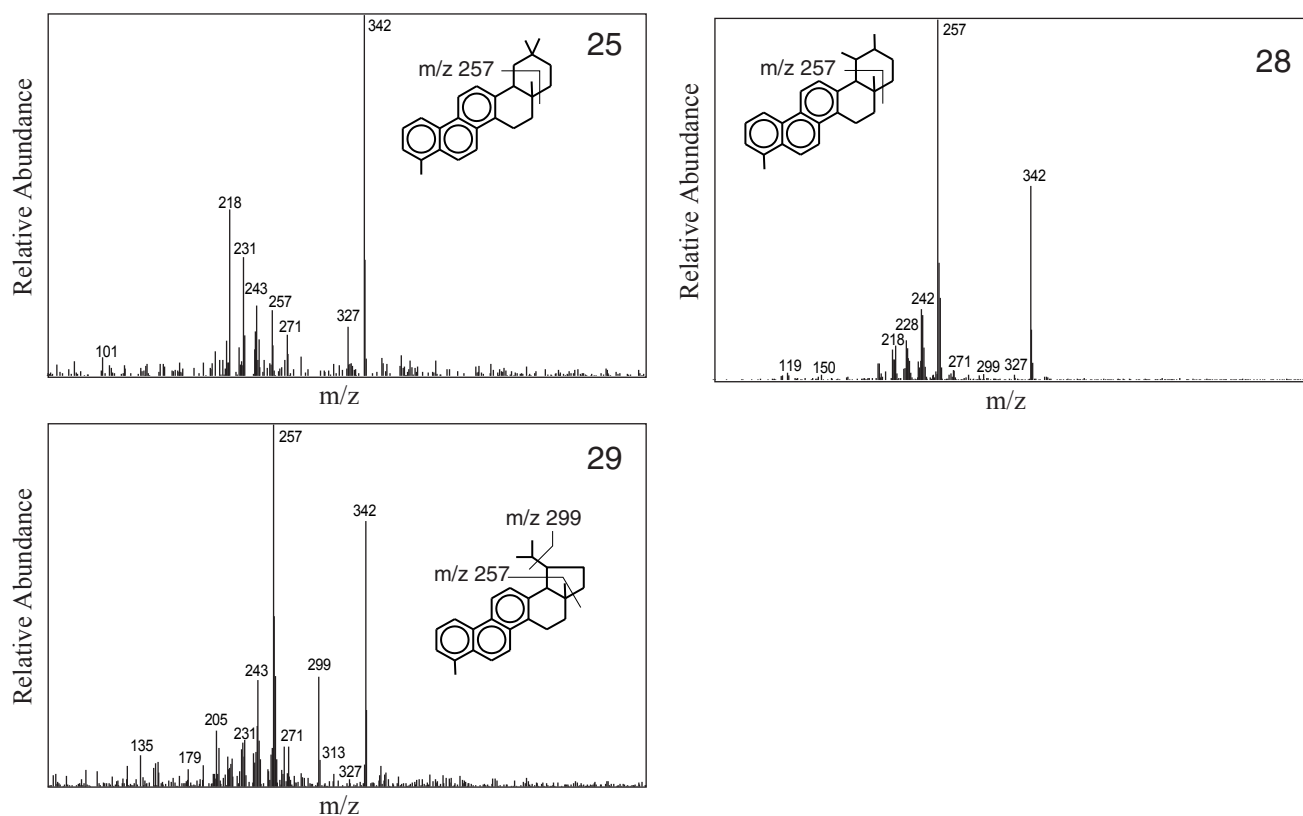


Figure 12: Mass spectra and tentative structures of compounds 25, 28 and 29.

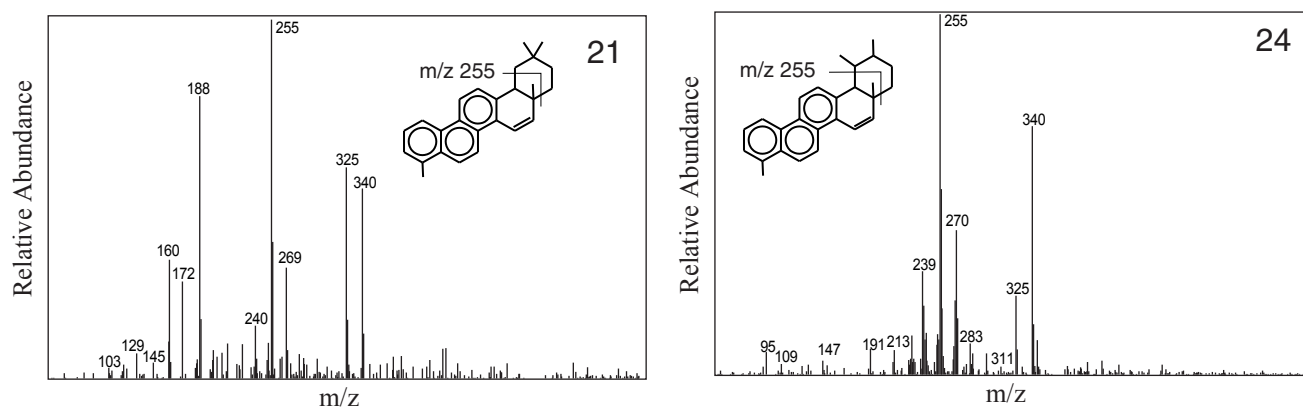


Figure 13: Mass spectra and tentative structures of compounds 21 and 24.

c) A-B-ring di-aromatic tetracyclic triterpenes

The third group of compounds (11, 19, 22, 26, 31, 32 and 33; Fig. 15, 16 and 17) often exhibits prominent fragments at  $m/z$  181, 195, 207 and 221 and molecular mass  $M^+$  at 320, 374 and 376 amu. To our knowledge, the only reports of such mass spectra were given by Hazai *et al.* (1986, a single compound reported), Stout *et al.* (1992), Killops *et al.* (1995), and Hauke (1994). According to this latter author, ions at  $m/z$  195, 207 and 221 with a molecular ion at  $M^+$  374 correspond to the A/B-diaromatic 24,25-dinor-arbora-1,3,5,7,9-pentaene (fig.14). In contrast, in the A-monoaromatic 24,25-dinor-arbora-1,3,5(10),9(11)-tetraene ( $M^+$  376), major fragments are recorded at  $m/z$  209, 219 and 187. Therefore, one can consider that  $m/z$  181, 195, 207 and 221 fragments characterise A-B-diaromatics with methyl groups located at the C/D ring junction. This assumption cannot account for compounds 19 and 23 that both have base peak at  $m/z$  195 but a molecular mass  $M^+$  376 ( $C_{28}H_{40}$ ), thus requiring two hydrogen atoms more than in the compound with  $M^+$  374, that is incompatible with a structure of di-aromatic pentacyclic triterpenoids. According to these observations, this group of compounds could be A/B di-aromatic derivatives of tetracyclic triterpenes with methyl groups located at C(13) and C(14) positions (e.g. lanostane or euphane structures) for which a proposed fragmentation mechanism is reported in figure 14. As the fragmentation pattern is rather similar for compounds with  $M^+$  376 and those with  $M^+$  374, the additional double bond cannot occur in the vicinity of C- or D-rings but is most probably located on the lateral chain.

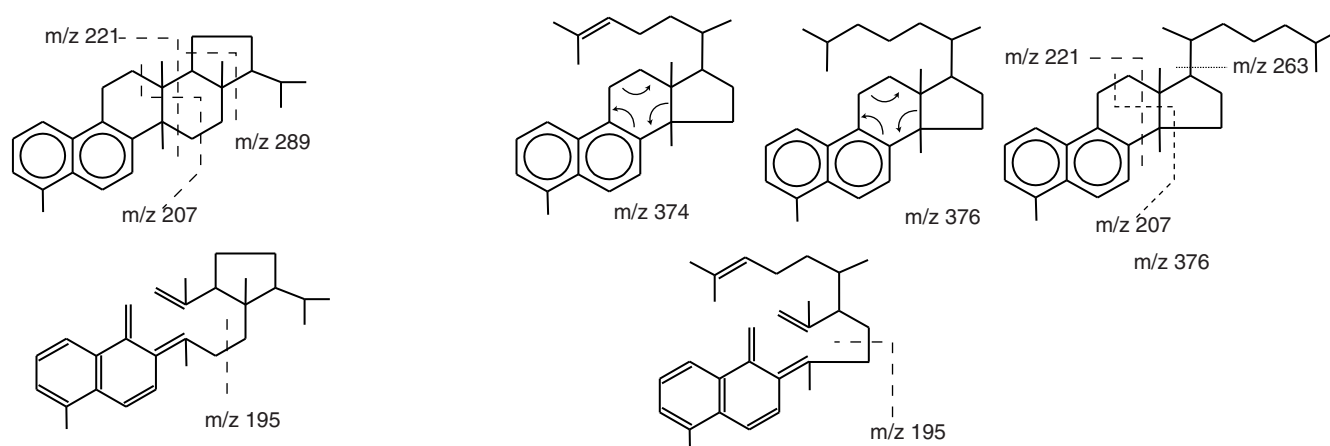


Figure 14: Fragmentation mechanism for 24,25-dinor-arbora-1,3,5,7,9-pentaene (adapted from Hauke, 1994) and proposed mechanism for A-B-ring diaromatics with euphane or lanostane structure.

According to these observations, compounds 19 and 23 are tentatively identified as A-B di-aromatic derivatives of lanostane, euphane or tirucallane. Differences in the spectral signature of these molecules could arise from different configuration at C(13) and C(14) positions, i.e. lanostane, euphane or tirucallane basic structures. Concerning compounds 26, 31 and 33 (fig. 16), they appear as derivatives of compounds 19 and 23 with one additional double bond. In addition to the isomerism at C(13) and C(14) positions, the position of the double bond on the lateral chain could participate in the variations of fragmentation patterns. Finally, compounds 11 and 22 (fig. 17) are assumed to correspond to similar structures with reduction of the lateral chain.

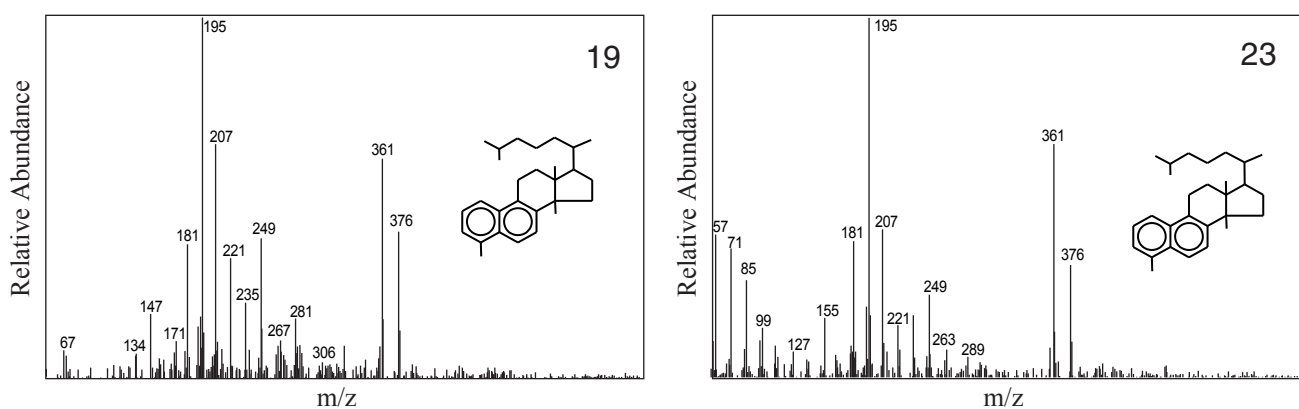


Figure 15: Mass spectra and tentative structures of compounds 19 and 23.

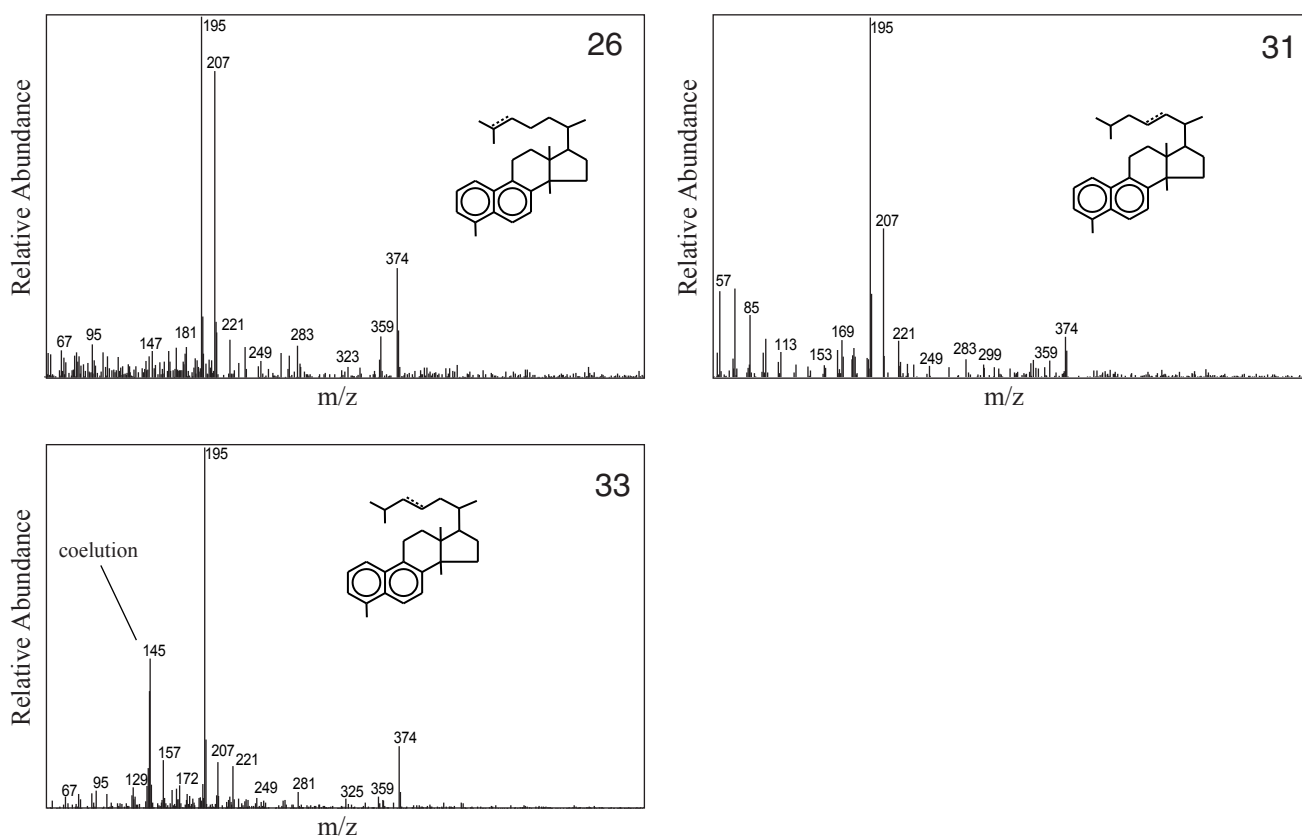


Figure 16: Mass spectra and tentative structures of compounds 26, 31 and 33.

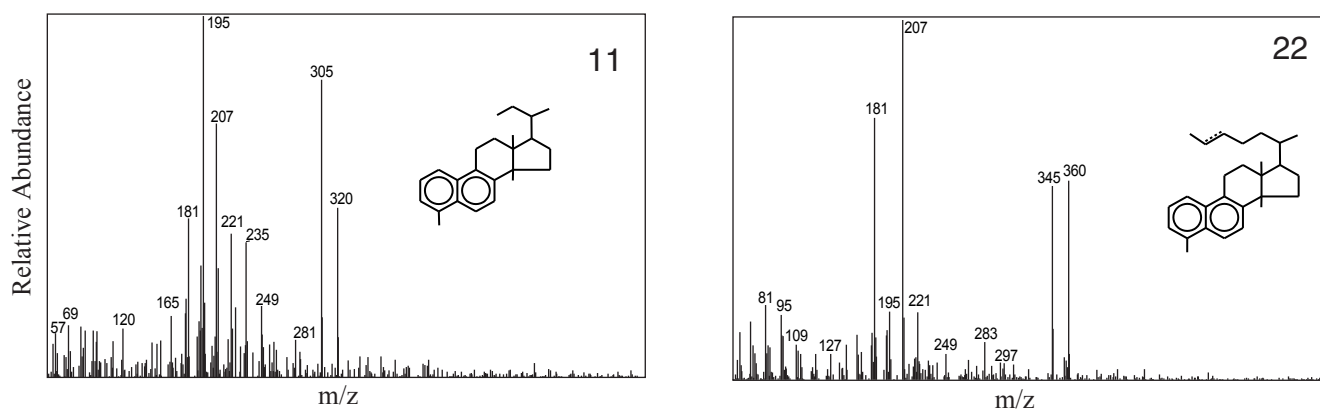


Figure 17: Mass spectra and tentative structures of compounds 11 and 22.

Monitoring of ions  $m/z$  169, 183, 197 and 209 that characterise di- or triaromatic (8,14)-seco-triterpenoids (Chaffee *et al.*, 1984; Hazai *et al.*, 1986; Chaffee and Fookes, 1988; Stout, 1992) allows us to exclude the presence of such compounds in our samples. Similarly, no des-A-aromatic derivatives of higher plant pentacyclic triterpenes (characterized by molecular ions at  $M^+$  274, 292 and 308) were identified in our samples.

#### IV- Discussion

##### 1) Diagenesis of higher-plant triterpenoids

Loss of A-ring and initiation of the aromatisation of higher plants pentacyclic triterpenoids is a very early diagenetic process that already occurs during leaves senescence (Corbet, 1980; Trendel, 1985; Lohmann, 1988 and references therein). The mechanisms involved in such transformations are microbially or photochemically mediated (Corbet, 1980). Degradation routes have been summarized in Rullkötter *et al.* (1994) (Carruthers and Watkins, 1964; Jarolim *et al.*, 1965; Chaffee and Fookes, 1988; Trendel *et al.*, 1989; Wolff *et al.*, 1989; Stout, 1992). The first step in higher plant pentacyclic triterpenes degradation is the loss of an oxygenated moiety at C(3) position. This loss initiates three different degradation pathways depending on medium conditions. The first pathway (I) leads to the formation of monoenes, dienes or A-ring contracted triterpenes (Elgamal *et al.*, 1969; Ekweozor *et al.*, 1979; ten Haven *et al.*, 1992). The second pathway (II) involves progressive aromatisation of the skeleton from A-ring that finally produces fully aromatised pentacyclic triterpenes (Laflamme and Hites, 1979; Wakeham *et al.*, 1980; Wolff *et al.*, 1989). The third pathway (III) is characterized by the loss of ring A (des-A-compounds) followed by the progressive aromatisation towards ring E, aromatisation of rings D and E occurring later during diagenesis (Hussler *et al.*, 1984). The loss of the A-ring can be initiated by ring-A opening leading to the formation of A-seco- intermediates, a phenomenon that readily

occurs in the leaves of plants under a photochemical/photomimetic control (Corbet, 1980). Less common pathways have been described, as in evaporites where aromatisation of compounds belonging to the oleanane series can begin on D-ring when this ring originally bears a functional group (Poinsot *et al.*, 1995).

Pentacyclic triterpenoids also undergo numerous skeleton rearrangements as demonstrated by Rullkötter *et al.* (1994). The end-products of these rearrangements often correspond to the first intermediates during biogenesis. For example, molecules with taraxerane, glutinane, multiflorane and friedelane structures suffer methyl transfers and double bond migrations in the exact reverse scheme than that occur during their biosynthesis, leading ultimately to oleanane-type structures.

2) Absence of unsaturated triterpenoids and of des-A-aromatic biomarkers derived from pentacyclic triterpenoids

No saturated or unsaturated pentacyclic triterpenoids neither des-A-aromatics of higher plant origin are present in our samples. Spyckerelle (1975) suggested that, contrary to hopanoïdes, the transformation of higher plant triterpenoids preferentially leads to aromatics or des-A-triterpenoids rather than to pentacyclic unsaturates or saturates. This could explain the relatively poor fingerprint in saturated/unsaturated higher plant triterpenoids within Lake Caço sediments. Secondly, this implies that the abundant des-A-triterpenoids did not suffer further aromatisation during diagenesis. This feature could be explained by the relative low degree of unsaturation of des-A compounds since only mono-unsaturated des-A-triterpenes were found but no di- or tri-unsaturates. Hence, the des-A-triterpa-5,x-dienes formed subsequently to the loss of the oxygen at C(3) position (Trendel, 1985) were readily reduced into their monosaturates or unsaturates equivalents.

3) Absence of A/B diaromatic pentacyclic compounds

The abundance of mono and tri-aromatics compared to that of A,B-ring diaromatics could be explained by the pre-existence of one or two double bonds on the C- or D-rings of molecular precursors (PTME but also amyrins, taraxerol...). As suggested by Lohmann (1988), when one or two double bonds already exist on ring C, little additional energy is necessary to aromatise rings A, B and C instead of rings A and B only. Compounds 30 and 34 are tentatively identified as mono-aromatics with three additional double bonds which do not participate in aromatisation. These two

compounds are considered as short-lived intermediates by Stout (1992) due to the energetically favourable arrangement in an aromatic ring.

#### 4) Di-aromatic tetracyclic triterpenes

The aromatisation of compounds 11, 19, 22, 23, 26, 31 and 33 most probably begins on A-ring as a consequence of the loss of C(3) oxygenated function, a phenomenon that is well documented for C(3)-oxygenated pentacyclic triterpenoids. Further aromatisation directed to C- and D-rings is most probably hindered by C(13) and C(14) methyl groups as it is the case in D:C- and E:C-friedo triterpenoids (Hauke, 1994) and in 4,4-demethylated aromatic derivatives of lanostane (Lemoine *et al.*, 1996). To our knowledge, this is the first evidence for di-aromatic derivatives of tetracyclic triterpenes with lanostane or euphane structure. Lemoine *et al.* (1996) have reported the corresponding 4,4-demethylated compounds from a degraded crude oil seep and Adam (1991) reported the identification of a B-ring monoaromatic derivative of lanostane or euphane in evaporitic sediments.

#### 5) Relationships with PTME

Although degradation pathways for 3-hydroxy- and 3-oxy- oleanenes, ursenes and lupenes are rather well documented (Rullkötter *et al.*, 1994), the behaviour of the corresponding methyl ethers remains unknown. In a previous paper (Jacob *et al.*, submitted), we have supposed that some of the triterpenoid methyl ethers encountered in Lake Caço sediments had a 3<sup>-</sup>-configuration, presumably as a result of microbially-mediated epimerisation of the naturally-occurring 3<sup>-</sup>-compounds during early diagenesis. It appears interesting to question about the differential fate of both 3<sup>-</sup>- and 3<sup>+</sup>-methyl ethers during diagenesis. ten Haven *et al.* (1992) reported that laboratory dehydration of 3<sup>-</sup>-triterpenols results primarily in 2<sup>-</sup>-compounds whereas A-neo-structures are preferentially formed from 3<sup>-</sup>-triterpenols (Elgamal *et al.*, 1969). The diagenetic scheme for methyl ethers in Lake Caço sediments must slightly differ since no A-ring-contracted terpenes nor triterpadienes were identified in our samples. Unless these compounds were totally degraded, their absence in our samples testimonies to the probable preferential degradation of PTME into des-A- or aromatised pentacyclic triterpenoids instead of dienes, A-ring contracted or des-A-aromatic structures. This assumption is further evidenced by the tentative identification of diaromatic compounds with a lanostane or euphane structure that could be related to the parkeol methyl ether we previously identified in the same sediments (Jacob *et al.*, submitted).

In Lake Çaço sediments, PTME are very abundant and might be refractory to diagenesis. Our opinion is that, in the context of Lake Çaço, the loss of the methoxy group in PTME mostly leads to pentacyclic aromatised molecules. No PTME with a lupane skeleton was identified in Lake Çaço sediments. Therefore, des-A-lupane and other des-A-triterpenoids could arise from the degradation of other molecules, like lupeol and -amyrins. The polar fraction, that contains alcohols and ketones, has not yet been investigated but could reveal useful in deciphering other possible molecular precursors.

Fernane and arborane aromatic derivatives have been described by Loureiro and Cardoso (1990), Hauke *et al.* (1992a; 1992b; 1993), Vliex *et al.* (1994), Jaffé and Hausmann (1995) and Borrego *et al.* (1997) but none of the compounds described in these studies matches our spectra. Only Loureiro and Cardoso (1990, compound F) proposed a mono-aromatic hydrocarbon with a fernane structure for a molecule displaying a similar mass spectrum to that we attribute to A-ring monoaromatics with oleanane, ursane or lupane structure (i.e. compounds 20 and 27). According to a literature survey, none of the monoaromatics described in Lake Çaço can be related to a fernane or arborane structure. Except for des-A-arborene (compound 7), there is no evidence for the presence of any diagenetic derivative with fernane or arborane structure whereas these compounds are abundant as methyl ethers (arundoin and cylindrin, Jacob *et al.*, submitted). This absence might be the consequence of the higher stability of fernane and arborane molecules (and especially their ether derivatives) compared to oleanane, ursane and/or lupane structures to the early diagenetic processes that occur in the context of Lake Çaço.

## V- Conclusion

The lipid extracts of sediments collected in the Quaternary filling of Lake Çaço exhibit a wide range of pentacyclic triterpenes derivatives. These compounds have been tentatively identified according to published mass spectra and relative retention times.

(1) The biomarker assemblage discussed in this study (and in previous ones on the same lacustrine sediments; Jacob *et al.*, submitted) confirms the higher plant (angiosperms) origin of most of the sedimentary organic matter. This observation is reinforced by the absence of any sterane derivative in the studied fractions that encompasses the limited phytoplanktonic contribution to the sediment. These features are in full agreement with information brought by independent approaches such as palynofacies, Rock-Eval6 pyrolysis and other geochemical data.

(2) No aromatised des-A-pentacyclic triterpenes were identified in our samples. Route II of pentacyclic triterpenoids diagenesis (loss of ring A and subsequent aromatisation) stopped after ring A loss.

(3) The identification of diagenetic derivatives of pentacyclic triterpenoids in sediments as recent as those of Lake Caço provides additional evidences of their early formation.

(4) Tentatively identified diaromatics derivatives of terrestrial tetracyclic triterpenes are newly reported from the sediments of Lake Caço in adjunction to their supposed precursor (parkeol ME).

(5) The association of pentacyclic derivatives described in the studied samples testimonies to relatively reducing conditions (Trendel, 1985; Lohmann, 1988). This is in strong contradiction with the present day setting and could witness for periods were the lake was not subjected to oxic conditions as presently or for transformation occurring before the organic remains reach the lake, in marginal reducing systems.

Finally, since only compounds 5, 16, 17, 18 and 27 have been unambiguously identified by standard synthesis (Trendel *et al.*, 1989; Wolff *et al.*, 1989), most of the mass spectral assignments remain interpretative and should be completed by additional structural elucidation (e.g. RMN).

### **Remerciements**

We are thankful to P. Adam (Université Louis Pasteur, Strasbourg, France) for his valuable assistance on mass spectra interpretation. This research has been supported by an IRD (France)-CNPq (Brasil) convention and an ISTO (UMR 6113 du CNRS, France)-IRD cooperation. One of us (J. Jacob) is fully indebted to the Conseil Régional du Centre for financial support.



Dans les deux chapitres précédents nous avons présenté un cortège moléculaire original, constitué par des triterpènes produits par des végétaux supérieurs qui dominent la fraction lipidique extraite des sédiments du Lac Caço. La plupart de ces molécules n'ayant jamais été identifiées dans des échantillons géologiques, il semblait judicieux de s'interroger sur les modalités de leur dégradation durant la diagenèse, en décrivant leurs éventuels produits de dégradation. Notre attention s'est portée sur la caractérisation par CG-SM des des-A-triterpénoïdes, composés abondants dans la fraction "heptane", et sur les triterpénoïdes aromatiques, présents dans la fraction "dichlorométhane". Bien que des composés de ces deux types aient été largement décrits dans l'enregistrement sédimentaire, peu d'entre eux ont jusqu'alors une structure certifiée. De plus, les mécanismes de leur formation restent en partie inconnus. Ce chapitre comprend un inventaire des dérivés diagénétiques de triterpanes identifiés dans les sédiments du Lac Caço. Les spectres de masse ont été comparés avec les données de la littérature, et la structure de nouvelles molécules est proposée. Enfin, les éventuelles relations avec les PTME et les informations qui peuvent en être déduites sur le milieu de sédimentation, ont été discutées.

**CHAPITRE VII - Comportement des PTME durant la diagenèse et variations d'abondances dans l'enregistrement sédimentaire (carotte 98-3).**



## I- Introduction

Le tableau 1 reprend la distribution des PTME identifiés dans les sédiments du Lac Caço telle quelle est décrite dans le chapitre IV. Aucune des espèces végétales étudiées jusqu'à présent ne produit un spectre aussi large de PTME que celui qui est enregistré dans les sédiments du Lac Caço (*cf.* Chapitre IV). De ce fait, dans ce chapitre nous avons envisagé que cette diversité de structures pouvait provenir de sources multiples, d'un seul organisme encore inconnu synthétisant une large gamme de PTME ou de modifications de structures survenant pendant la diagenèse précoce.

Temps de rétention	N° de pic	Identification*	Synonymes	Ion moléculaire	Double liaison	Structure	Réarrangements
56,3	1	Parkéol ME		440		Lanostane	
57,59	2	Taraxér-14-én-3 $\alpha$ -ol ME	Epi-crussalline	440	14	Oléanane	-friédo
57,86	3	Oléan-12-én-3 $\alpha$ -ol ME	Epi- $\beta$ -amyrine ME	440	12	Oléanane	
58,4	4	Taraxér-14-én-3 $\beta$ -ol ME	Crussalline	440	14	Oléanane	-friédo
58,68	5	Urs-12-én-3 $\beta$ -ol ME	$\alpha$ -amyrine ME	440	12	Ursane	
58,84	6	Oléan-12-én-3 $\beta$ -ol ME	$\beta$ -amyrine ME	440	12	Oléanane	
59,01	7	Oléan-18-én-3 $\beta$ -ol ME	Miliacine	440	18	Oléanane	
59,79	8	Fern-9(11)-én-3 $\alpha$ -ol ME	Epi-arundoïne	440	9(11)	Hopane	E:C-friédo
59,87	9	Arbor- ou fern-7,9(11)-dién-3-ol ME		438	7,9(11)	Hopane	D:C ou E:C-friédo
60,27	10	Arbor-9(11)-én-3 $\alpha$ -ol ME	Epi-cylindrine	440	9(11)	Hopane	D:C-friédo
60,27	11	Bauér-7-én-3 $\beta$ -ol ME		440	7	Ursane	D:C-friédo
60,6	12	Arbor ou fern-7,9(11)-dién-3-ol ME		438	7,9(11)	Hopane	D:C ou E:C-friédo
60,8	13	Fern-8-én-3 $\beta$ -ol ME		440	8	Hopane	E:C-friédo
61,3	14	Fern-9(11)-én-3 $\beta$ -ol ME	Arundoïne	440	9(11)	Hopane	E:C-friédo
62,05	15	Arbor-9(11)-én-3 $\beta$ -ol ME	Cylindrine	440	9(11)	Hopane	D:C-friédo
62,7	16	Arbor- ou fern-7,9(11),?-trién-3-ol ME		436	7,9(11) ?	Hopane	D:C ou E:C-friédo

Tableau 1 : Récapitulatif des principales structures de PTME identifiées dans les sédiments du Lac Caço. \* ME = Ether Méthylque.

Les similitudes dans les spectres de masse et les écarts de temps de rétention entre quelques uns des composés étudiés, nous ont conduit à proposer que certains des PTME isolés des sédiments du Lac Caço pouvaient être les épimères (3 $\alpha$ -) des triterpén-3 $\beta$ -ol ME identifiés grâce à des standards. Peu de PTME avec une configuration en 3 $\alpha$ - ayant été décrits dans les végétaux, on peut supposer qu'ils puissent dériver des composés 3 $\beta$ - par épimérisation au cours de la diagenèse. Par ailleurs, des données de la littérature prouvent que des réarrangements de structure des triterpènes pentacycliques sont possibles et pourraient donc également participer à la diversité moléculaire enregistrée dans les sédiments du Lac Caço. Ceci justifie l'étude des éventuelles correspondances de type précurseur/produit de diagenèse entre les molécules isolées des sédiments du Lac Caço. Le but essentiel de cette approche est de comprendre quels sont

les composés "biologiques" et quels sont ceux qui peuvent en dériver lors de la diagenèse. Deux approches sont envisagées dans ce chapitre. La première concerne les effets de conditions acides sur les PTME standard, et la seconde est fondée sur les variations d'abondance des PTME le long de la carotte 98-3. Ces variations d'abondance seront ensuite comparées aux informations d'ordre sédimentologique "organique" obtenues par pyrolyse Rock-Eval, ainsi qu'aux abondances relatives des autres familles de biomarqueurs. Dans un premier temps, l'état des connaissances sur des transformations de structure affectant les triterpènes pentacycliques et n'ayant pas été reportées dans le chapitre II sont ici discutées.

## II- Diagenèse des PTME

### 1) Réarrangements et isomérisations des triterpènes pentacycliques

#### a) Réarrangements de structure

L'idée de réarrangement des squelettes de triterpènes pentacycliques durant la diagenèse est d'abord née du simple constat selon lequel la diversité des types de squelettes trouvés dans les séries géologiques était bien inférieure à celle connue dans le monde végétal (Rullkötter *et al.*, 1994). Ainsi, dans les sédiments matures, seul l'oléanane contribue de manière significative au cortège moléculaire alors que les composés de type taraxéran, glutinane, multiflorane ou lupane sont peu souvent décrits. Rullkötter *et al.* (1994) invoquent de fréquentes coélutions qui sont susceptibles de masquer ces composés et prônent l'utilisation systématique d'ions spécifiques lors des identifications ( $m/z$  369 pour le lupane par exemple). Ainsi, l'identification tardive des lupanoïdes dans les sédiments serait liée à la coélution du lupane et du 18 - oléanane (Nytoft *et al.*, 2002). On ne parlera pas ici des réarrangements et isomérisations qui interviennent au cours d'une diagenèse plus tardive, sous le contrôle de la température (diagenèse dite "thermique").

#### b) Séries oléanane/ursane/lupane

Des arguments issus à la fois d'expériences de catalyses acides, de calculs mécanistiques et de l'analyse de sédiments ayant atteint des degrés d'évolution diagénétique variés ont montré que l'absence de composés du type lupane, taraxastane, taraxéran, multiflorane ou glutinane dans les sédiments et huiles pouvait être en partie imputée à des réarrangements moléculaires, conduisant majoritairement à la formation d'oléanènes puis d'oléanane (Rullkötter *et al.*, 1994). Ainsi, les premiers travaux portant sur les réarrangements friédélane-oléanane ont été réalisés en laboratoire par Courtney

*et al.* (1958), puis Coates (1967) et plus récemment par Ageta *et al.* (1987). Ces travaux ont ensuite été confortés par des observations sur des séries sédimentaires. A l'issue de l'étude des sédiments de Baffin Bay, Rullkötter *et al.* (1994) ont démontré que les modifications de structure (migration de groupements méthyles et de doubles liaisons) que subissent les composés réarrangés de la série de l'oléanane (friédél-3-ène, multiflor-7-ène et multiflor-9(11)-ène, glut-5-ène et glut-5(10)-ène et taraxér-14-ène) conduisent principalement à l'oléan-12-ène et oléan-13(18)-ène (figure 1).

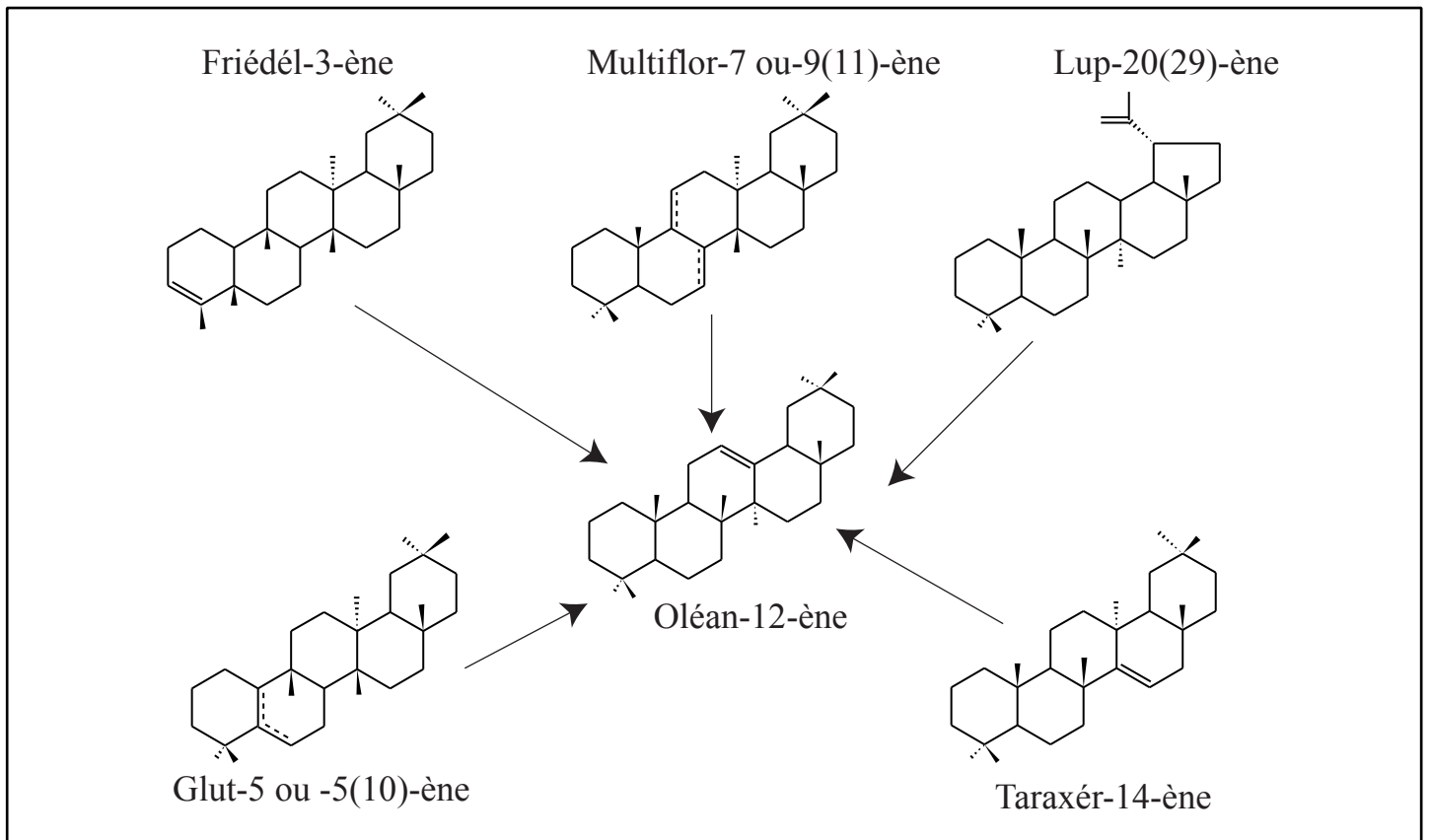


Figure 1 : Réarrangements de divers triterpènes pentacycliques insaturés en oléan-12-ène. D'après Rullkötter *et al.*, 1994.

Ces transformations se produisent au cours d'une diagenèse très précoce. Ces mêmes auteurs ont également mis en évidence la formation de composés avec une structure de taraxastane à partir du lupane. De telles modifications de structure peuvent intervenir antérieurement à la perte du groupement fonctionnel en C3 comme cela a été démontré par Chatterjee *et al.* (1978) avec des acétates de taraxérane (*cf. infra*). Il est à noter que cette succession de réarrangements s'effectue exactement à l'inverse des transferts de groupements méthyles qui se produisent lors de la synthèse de la friédéline à partir de la  $\beta$ -amyrine (figure 2).

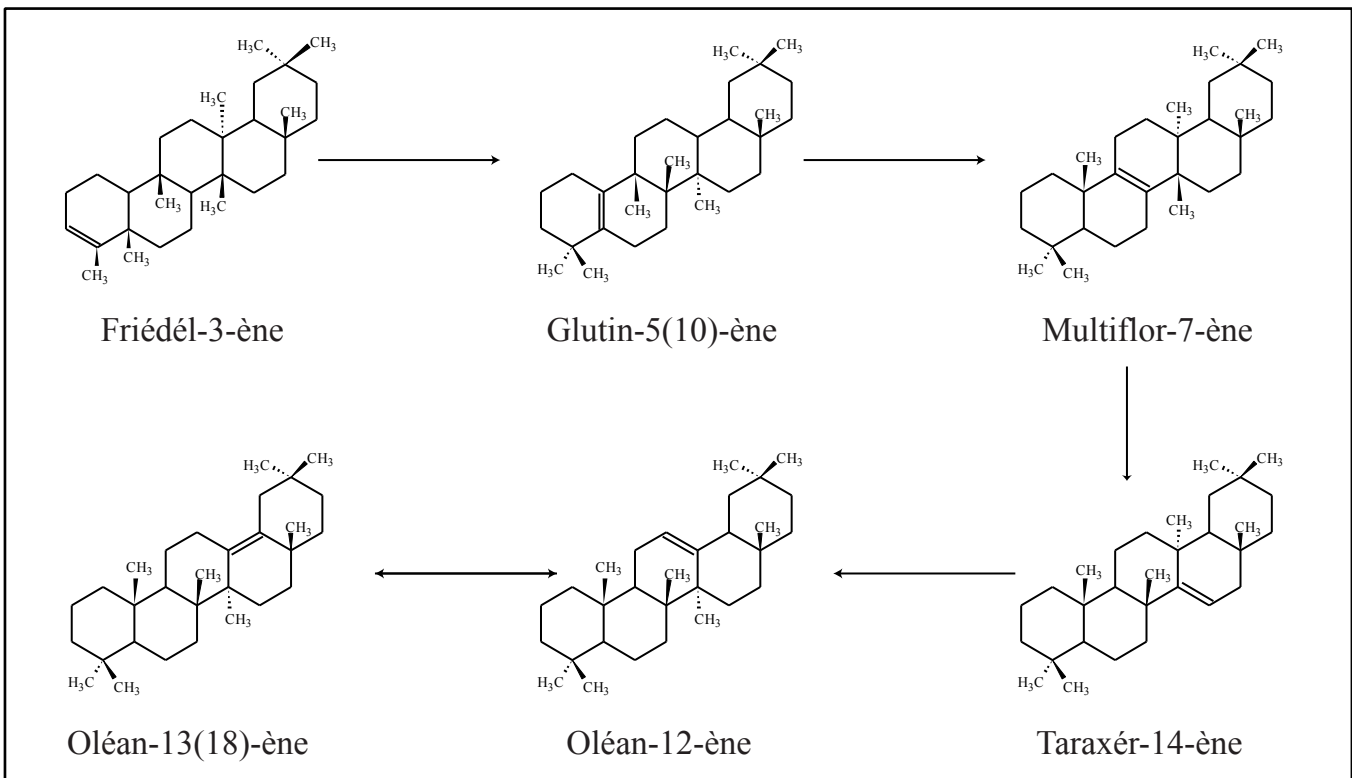


Figure 2 : Réarrangements de composés de la série des friédo-oléanènes en milieu acide.

D'après Rullkötter *et al.*, 1994.

Pourtant, l'oléan-12-ène n'est pas le produit final des isomérisations. L'isomérisation de ce produit au laboratoire (Rullkötter *et al.*, 1994) conduit à un mélange d'oléan-13(18)-ène, de 18 $\alpha$ -oléan-12-ène et de oléan-18-ène. Le même mélange est obtenu avec le lup20(29)-ène comme produit initial, avec, en sus, deux isomères du taraxastène. Une diagenèse plus prononcée, notamment sur le plan thermique, conduira ensuite à l'hydrogénation complète de la molécule et à la formation d'oléanane et de 18 $\alpha$ -oléanane. En ce qui concerne l'urs-12-ène, il est, lui, considéré comme inerte dans les premiers stades de la diagenèse (Corey et Ursprung, 1956).

### c) Séries hopane/fernane/arborane

Ageta *et al.* (1987) ont étudié le réarrangement en milieu acide (de Bronstedt et de Lewis) de plusieurs triterpènes pentacycliques en série hopane et hopane réarrangé. Les hop-17(21)-ène et hop-22(29)-ène sont ainsi transformés néohop-13(18)-ène. Par catalyse par les argiles, ces réarrangements conduisent à la formation de fernènes (fern-8-ène, 9 $\beta$ (H)-fern-7-ène, fern-9(11)-ène, 8 $\beta$ (H)-fern-9(11)-ène et fern-7-ène) et à des composés spiro-hopaniques de C<sub>26</sub> à C<sub>32</sub>. L'identification de ces composés dans les sédiments récents du lac du Bouchet (Hauke, 1994) démontre la facilité avec laquelle cette transformation peut s'effectuer dans le milieu naturel. Avec un acide minéral

(acide sulfurique), le fern-9(11)-ène produit du fern-8-ène dans des conditions douces, puis du fern-8-ène et du 8 $\beta$ (H)-fern-9(11)-ène avec un acide plus concentré. Un acide de Lewis (BF<sub>3</sub>) est moins efficace pour réarranger le fern-9(11)-ène.

Aucune étude n'a, à notre connaissance, porté sur d'éventuels déplacements de doubles liaisons ou des réarrangements, en série arborane.

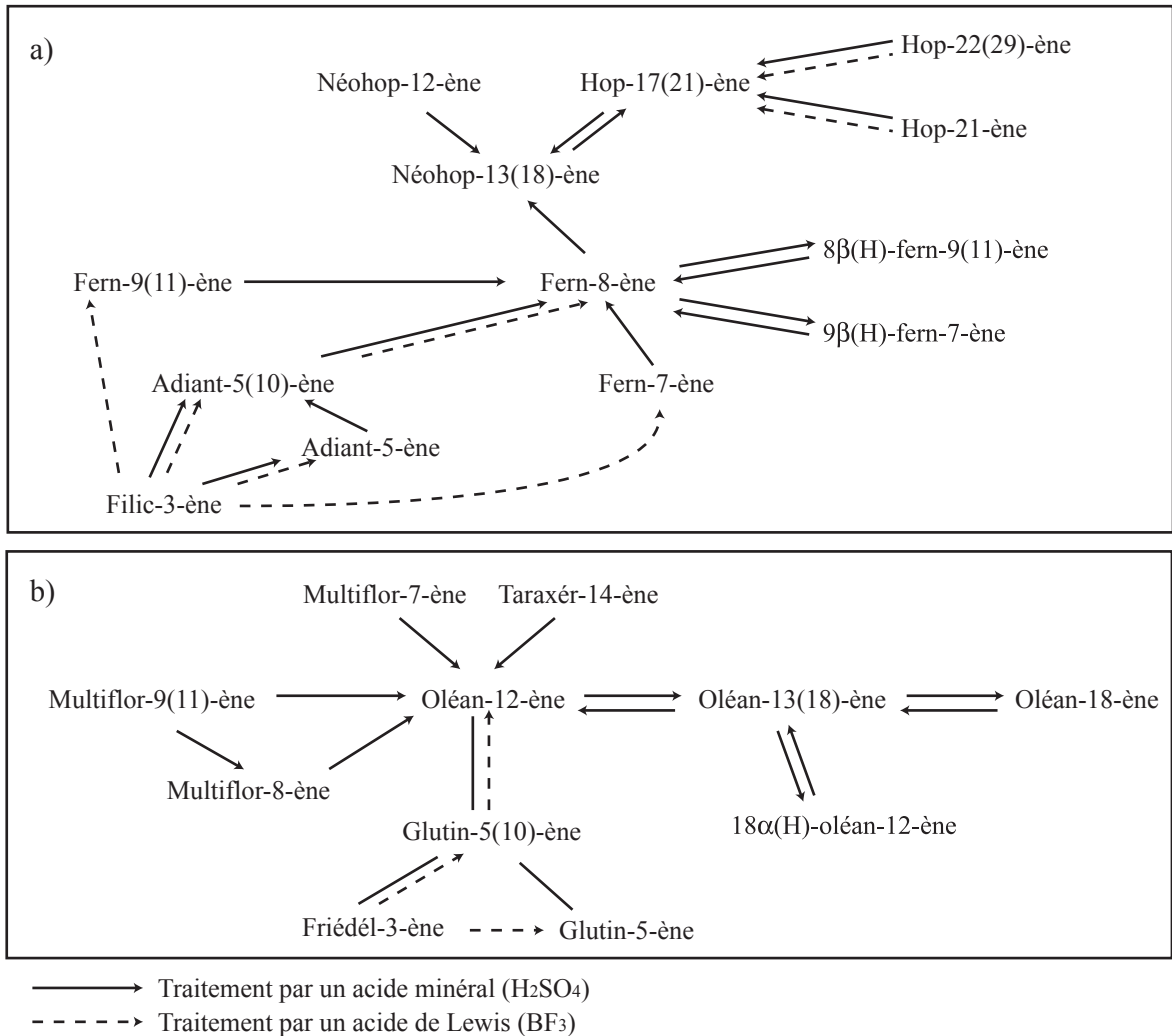


Figure 3 : Synthèse des réarrangements de double liaison et de structure en série hopane (a) et oléane (b). Modifié d'après Ageta *et al.*, 1987.

La figure 3 résume les différents réarrangements de groupements méthyles et de doubles liaisons observés en série hopane et oléane. Les triterpènes tétra-substitués (fern-8-ène par exemple) apparaissent les composés les plus stables, formés majoritairement lors des réarrangements avec le BF<sub>3</sub> (Ageta *et al.*, 1987). D'autre part, ces auteurs remarquent que les dérivés du hopane sont beaucoup moins réactifs que ceux de la série oléane. Ces réarrangements, favorisés par un milieu acide, simplifient grandement la diversité moléculaire originelle et entraînent donc la perte d'une très grande partie de l'information que portaient les précurseurs biologiques et chimiques de ces composés.



## 2) Réarrangements observés pour les PTME

En présence d'acide chlorhydrique concentré, l'arundoïne (fern-9(11)-én-3 -ol ME) s'isomérisé en fern-8-én-3 -ol ME (Nishimoto *et al.*, 1968). Ce résultat est en accord avec les travaux expérimentaux d'Ageta *et al.* (1987) discutés plus haut, ainsi qu'avec les observations sur des séries sédimentaires de Volkman *et al.* (1986) et Paull *et al.* (1998) qui rapportent que le fern-8-ène est une structure plus stable thermodynamiquement que ses équivalents <sup>9(11)</sup> et <sup>7</sup>. Nishimoto *et al.* (1968) ont également mis en évidence des réarrangements de type A-néo- par traitement acide de l'arundoïne (acide p-toluène-sulfonique et anhydride acétique portés à 100-120°C, pendant 15 minutes, sous reflux d'azote). Ces composés pourraient, selon Vliex *et al.* (1994), être les précurseurs de molécules aromatiques reconnues dans des séries sédimentaires datées du Carbonifère.

Aucun PTME avec une insaturation supplémentaire n'a été reporté dans les organismes vivants. Les seuls diènes de PTME ont été produits en laboratoire. La conversion de l'arundoïne en son équivalent di-insaturé ( <sup>7,9(11)</sup>) est réalisée en conditions expérimentales par l'intermédiaire d'une époxide obtenue avec l'acide trifluoroperacétique (Eglinton *et al.*, 1964) ou l'acide perbenzoïque (Nishimoto *et al.*, 1968). L'époxide est ensuite éliminée par catalyse acide. Nishimoto *et al.* (1968) ont réalisé la même expérience sur la cylindrine, ce qui a conduit à une structure <sup>7,9(11)</sup> en série arborane.

## 3) Epimérisation de la liaison 3

## a) Sources de méthyl-éthers et d'alcools avec une isomérisation 3 -

Quatre composés (épi- -amyrine ME, épi-crugalline, épi-arundoïne et épi-cylindrine) ont été proposés dans le chapitre IV comme épimères des éthers méthyliques 3 des triterpènes naturels. Les PTME avec une configuration 3 - isolés dans les végétaux sont restreints. Il s'agit de l'arborinol ME (arbor-9(11)-én-3 -ol ME) identifié dans 13 espèces (Tableau 1), du friédél-8-én-3 -ol ME reconnu dans les feuilles de *Humboldtia laurifolia* (Samaraweera *et al.*, 1983) ainsi que les méthyle et éthyle éthers du friédél-8-én-3 -ol, détectés dans les aérosols provenant de la combustion de *Tsuga mertensiana* (Oros et Simoneit, 2001). Les 3 -triterpénols sont plus communs mais n'ont été décrits que dans peu de plantes (Tableau 2).

3-Epiferrenol Fern-9(11)-én-3 -ol	<i>Zoysia matrella</i> et <i>Adiantum capillus-veberis</i>
Arborinol A Arbor-9(11)-én-3 -ol	<i>Glycosmis arborea</i>
Pulcherrol ou 3-épi-β-amyrin Oléan-12-én-3 -ol	<i>Euphorbia pulcherrima</i> , <i>Excoecaria agallocha</i> et <i>Neopringlea integrifolia</i>
Epi-taraxerol Taraxér-14-én-3 -ol	<i>Euphorbia royleana</i> , <i>Suttonia australis</i> , <i>Macranga denticulata</i> , <i>Skimmia wallichii</i> , <i>Gustavia augusta</i> et autres
Epi-germanicol Oléan-18-én-3 -ol	<i>Euphorbia sp</i>
3-épi- -amyrin Urs-12-én-3 -ol	<i>Rosmarinus officinalis</i> et <i>Dacryodes edulis</i>
Gymnorhizol Oléan-13(18)-én-3 -ol	<i>Bruguiera gymnorhiza</i>
Fern-7-én-3 -ol	<i>Adiantum capillus-veneris</i>
Epi-lupéol Lup-20(29)-én-3 -ol	<i>Bursera sp.</i> , <i>Glochidion hohenackeri</i> et <i>Gustavia augusta</i>
-friédélinol Friédél-8-én-3 -ol	<i>Madhuca pasquieri</i> 36 autres espèces

Tableau 2 : Sources de 3 -triterpénols dans les végétaux actuels.

## b) Dimorphisme de l'arundoïne et de la crugalline

L'arundoïne et la crugalline affichent toutes deux des différences significatives de propriétés physiques et chimiques entre les produits naturels et les produits synthétisés (Eglinton *et al.*, 1964; Bryce *et al.*, 1967). Ce dimorphisme est notamment illustré par un spectre infra-rouge similaire des produits naturels et des produits synthétisés, mais des points de fusion différents (235-237° pour l'arundoïne et 271-273° pour son épimère). Les différents traitements acides qu'ont fait subir Nishimoto *et al.* (1968) à l'arundoïne, n'ont jamais permis de produire l'épimère avec le plus haut point de fusion. Selon Bryce *et al.* (1967), l'épimère avec le plus haut point de fusion, dilué dans l'acétate d'éthyle est converti en arundoïne par cristallisation grâce à l'addition d'une infime quantité d'arundoïne pour induire la cristallisation.

## c) Mécanismes possibles d'isomérisation de la liaison portant le groupement hétéro-atomique en position 3

## i- Série oléanane

Les effets d'un acide de Lewis (BF<sub>3</sub>) sur les acétates et alcools de triterpènes pentacycliques ont été mis en évidence par Chatterjee *et al.* (1976). L'acétate de taraxéryle soumis au BF<sub>3</sub>, produit de l'acétate de -amyrine et de l'acétate d' -amyrine. Ce dernier se transforme en acétate de -amyrine si l'expérience se prolonge (figure 4).

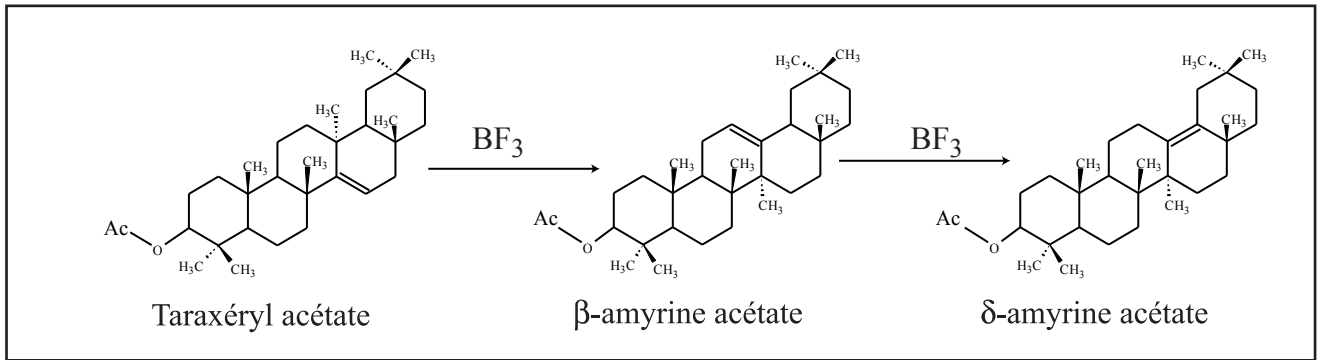


Figure 4 : Réarrangement du taraxéryle acétate en  $\delta$ -amyrine acétate par traitement au  $\text{BF}_3$ . D'après Chatterjee *et al.* (1976).

Par contre, l'épimérisation de la forme  $3\beta$ - en  $3\alpha$ - n'est pas démontrée. Le même traitement réalisé sur la friédéline (friédél-8-én- $3\beta$ -ol) donne du friédél-8-én- $3\alpha$ -ol, de l'oléan-12-ène et de l'oléan-13(18)-ène (figure 5).

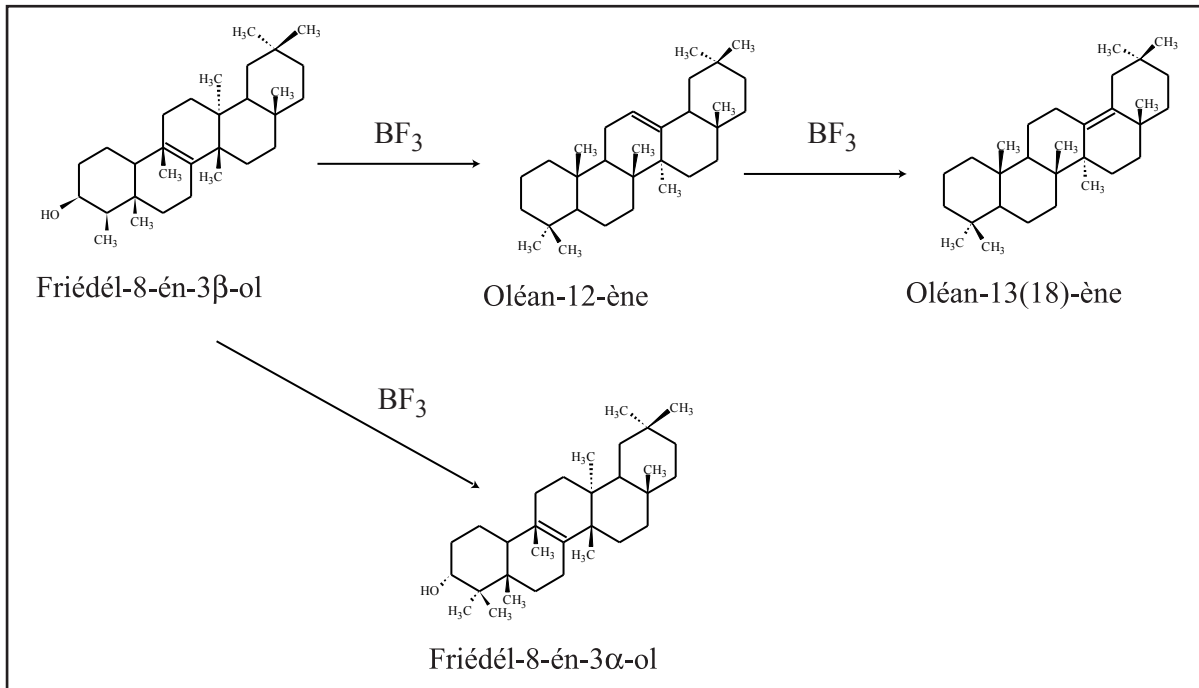


Figure 5 : Réarrangements et épimérisation du friédél-8-én- $3\beta$ -ol sous l'effet d'un traitement au  $\text{BF}_3$ . D'après Chatterjee *et al.* (1976).

Les réarrangements en oléanènes sont du même type que ceux décrits ci-dessus. D'après les auteurs, l'épimérisation du friédél-8-én- $3\beta$ -ol en friédél-8-én- $3\alpha$ -ol se réalise selon le schéma illustré en figure 6. Cette réaction est apparemment facilitée par les interactions diaxiales (entre le groupement hydroxyle et le groupement méthyle porté par le carbone 4) dans la forme  $3\beta$ -, et qui sont absentes dans la forme  $3\alpha$ -. La catalyse acide favorise donc la forme la plus thermodynamiquement stable ( $3\alpha$ -). La friédélane constitue un cas particulier puisque le carbone 4 ne porte qu'un seul groupement méthyle.

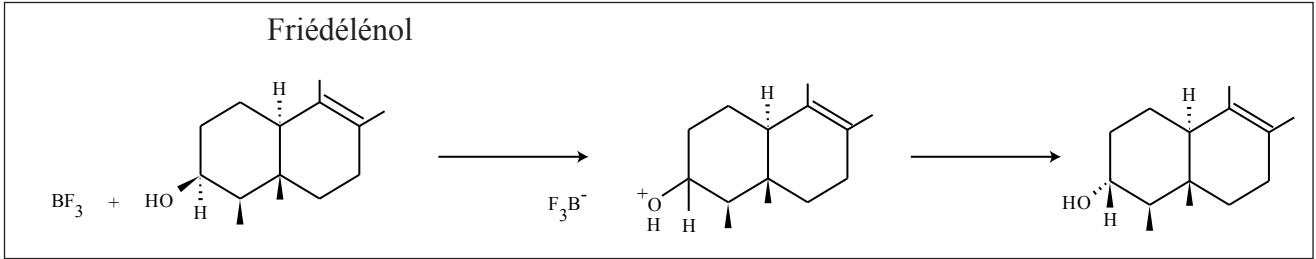


Figure 6 : Mécanisme d'épimérisation de la fonction alcool du friédél-8-én-3β-ol.

D'après Chatterjee *et al.* (1976).

ii- Séries fernane/arborane

En série arborane, Pakrashi et Samanta (1967) ont réalisé l'épimérisation inverse, c'est-à-dire celle de l'arborinol (arbor-9(11)-én-3α-ol) en isoarborinol (arbor-9(11)-én-3β-ol), dans des conditions acides (acide acétique glacial:acide sulfurique concentré:eau, 50:1:1). Deux autres composés sont produits par cette réaction: le 4-méthyl-24-nor-arbora-4,9(11)-diène et le 4-méthyl-24-nor-arbora-4,8-diène. Ceci implique une double liaison supplémentaire entre les carbones 4 et 5 et donc la migration d'un des deux méthyles portés par le C(4) vers le C(3) (figure 7). Cette expérience a également conduit à la formation des acétates de l'arborinol et de l'isoarborinol.

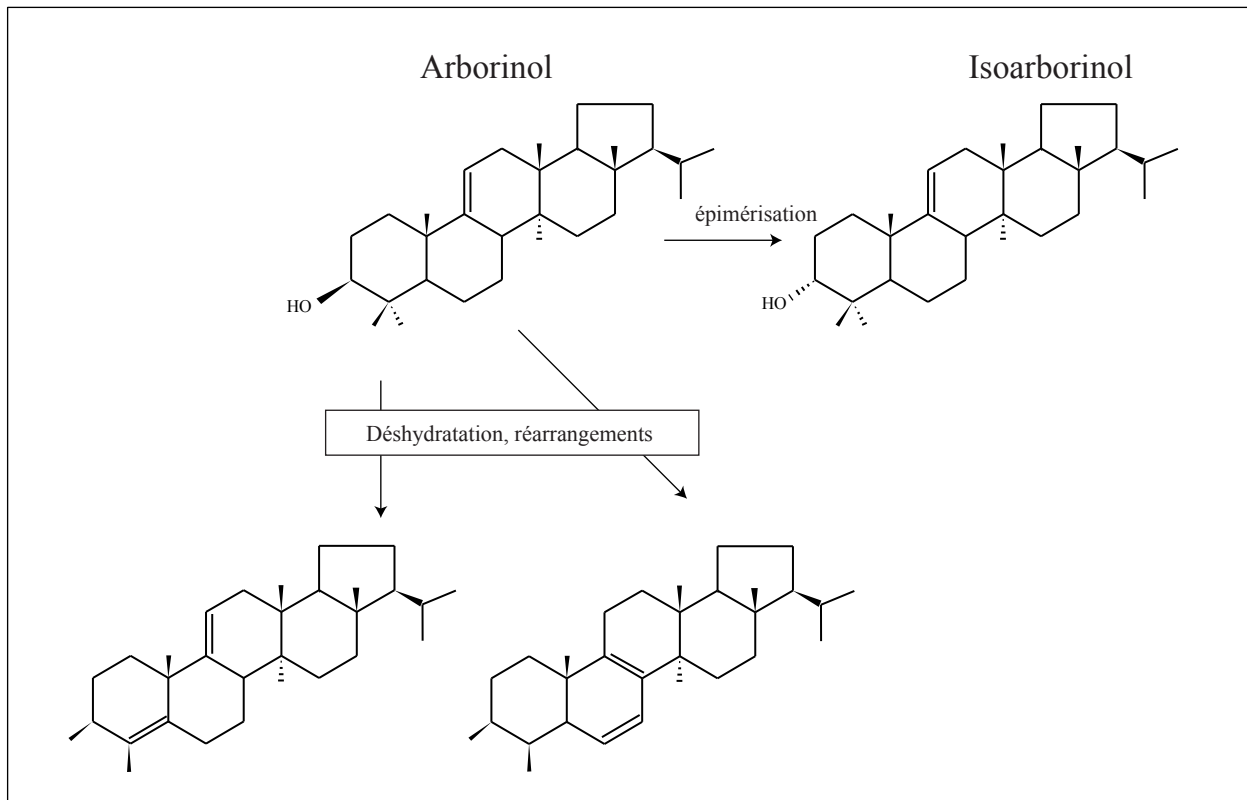


Figure 7 : Epimérisation et réarrangements de l'arborinol (arbor-9(11)-én-3β-ol) dans des conditions acides. D'après Pakrashi et Samanta, 1967.

d) Comportement différentiel des épimères 3 - et 3 - au cours de la diagenèse

Divers auteurs (Chatterjee *et al.*, 1976 ; ten Haven *et al.*, 1992) considèrent que la position équatoriale (3 -) du groupement OH est la plus stable thermodynamiquement. Ceci est également certainement valable pour les groupements méthoxyles. Les travaux d'Elgamal *et al.* (1969) révèlent que la déshydratation de triterpénols conduit à des produits différents en fonction de l'isomérisation de la liaison C(3)-O. L'action du  $\text{PCl}_5$  sur les 3 -triterpénols génère, entre autres, des composés <sup>2</sup> (oléana-2,12-diènes), alors que les 3 -triterpénols ( -amyrine par exemple) produisent des structures de type A-néo-oléanadiène (avec la double liaison supplémentaire sur le cycle A ou sur le groupement isopropyle créé, et migration possible du méthyle (24) depuis le C(4) vers le C(3)). L'isomérisation de la liaison C(3)-O semble donc être un autre facteur contrôlant la production de tel ou tel dérivé au cours de la diagenèse. Pourtant, ten Haven *et al.* (1992) remarquent qu'aucune structure de type néo n'est identifiée dans les sédiments de Baffin Bay, alors que seuls les 3 -triterpénols sont identifiés dans ces mêmes sédiments. Il existerait donc, dans le milieu naturel, un mécanisme contrôlé biologiquement (vraisemblablement par des bactéries), qui permettrait la formation de <sup>2</sup> triterpènes à partir de 3 -triterpénols. Les 3 -triterpénols étant les composés les plus communs et abondants dans le monde vivant, la prédominance de triterpadiènes ou de néo-triterpènes, dans les sédiments, résulterait de la compétition entre deux voies de dégradation, l'une purement chimique, l'autre biologique. En contexte sédimentaire, la transformation des épimères 3 - en 3 - de triterpénols, serait réalisée par l'intermédiaire d'une cétone selon un mécanisme qui reste à élucider, mais sans doute également sous contrôle biologique (ten Haven *et al.*, 1992).

e) Synthèse

Nous avons vu que l'épimérisation des triterpénols était possible en laboratoire, sur la friédéline et l'arborinol. Elle est vraisemblable en contexte sédimentaire sans que les mécanismes mis en jeu soient connus. Cette transformation n'a pas été démontrée pour les acétates. Les éthers méthyliques, qui ont un encombrement stérique intermédiaire entre alcools et acétates, n'ont pas fait l'objet d'études de ce type de réarrangement. Il semble donc pertinent de s'interroger sur la possibilité d'une épimérisation des autres éthers méthyliques. D'après G. Eglinton (comm. pers., 2002) cette épimérisation de la liaison 3 - en 3 - en milieu acide est possible sur les PTME selon le mécanisme illustré sur la figure 8.

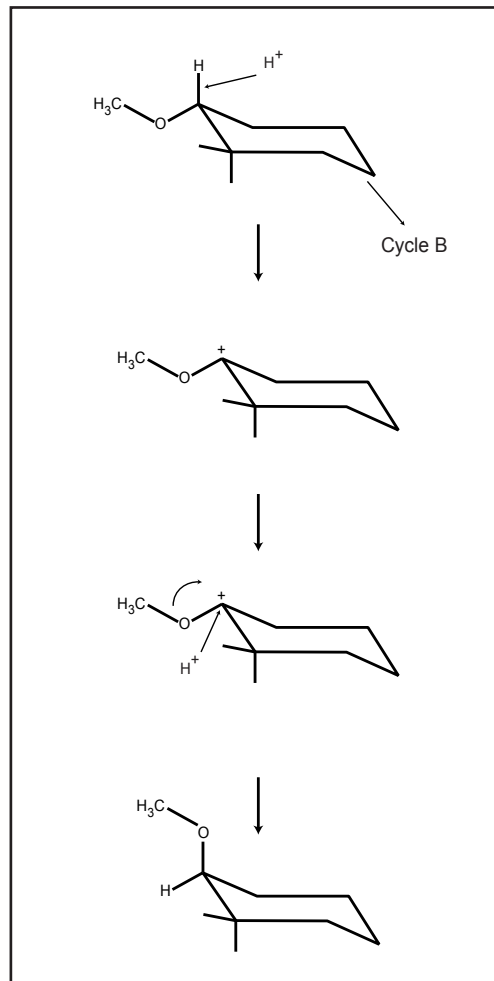
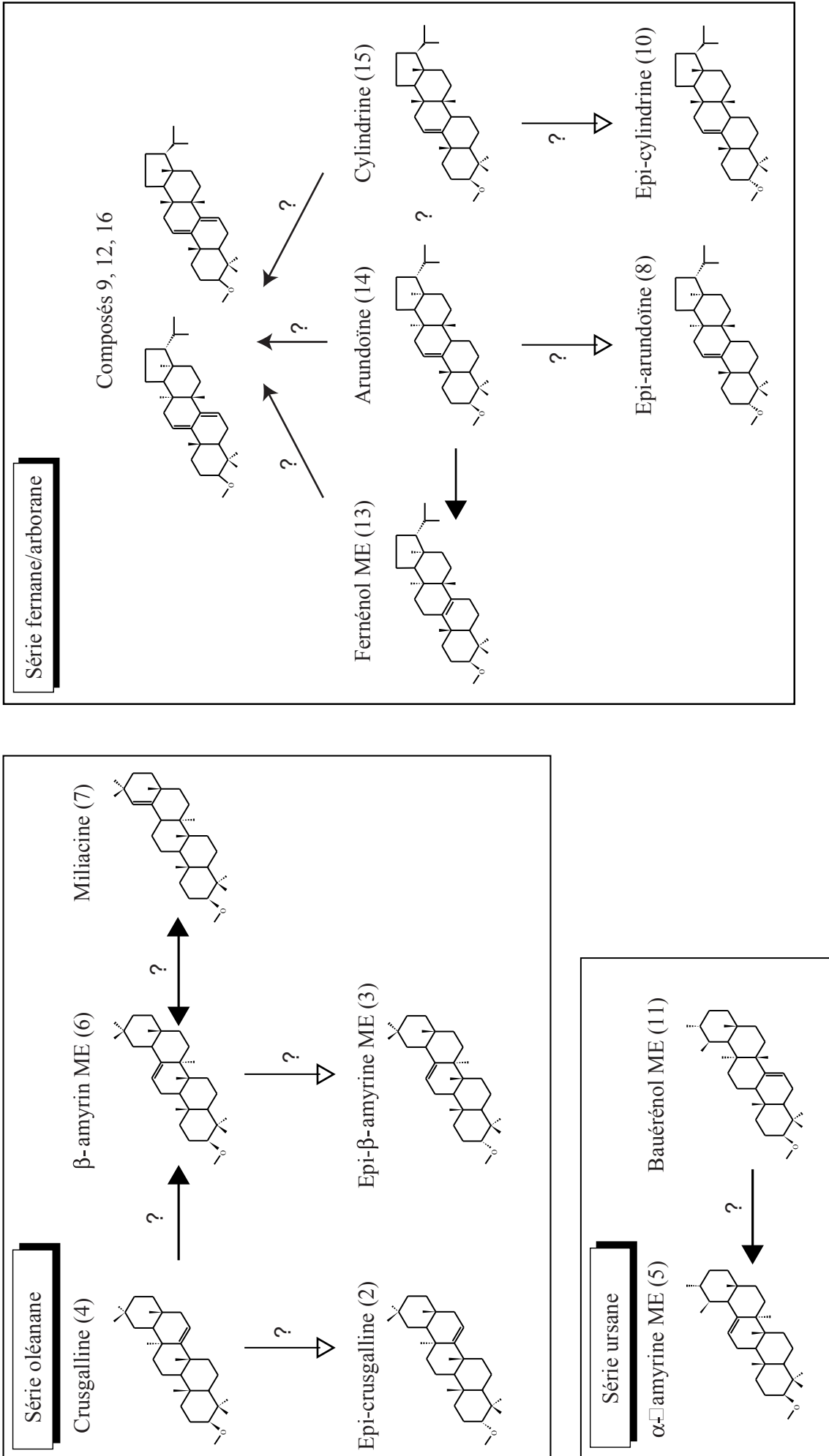


Figure 8 : Epimérisation acide de la liaison 3 $\beta$ - du cycle A en 3 $\alpha$ - dans les PTME. D'après G. Eglinton, communication personnelle, 2002.

Par ailleurs, en ce qui concerne les réarrangements par transferts de groupements méthyle : (i) en série oléanane, ils se réalisent à l'inverse des chaînes biosynthétiques ; (ii) en série fernane, les réarrangements de groupements méthyles conduisant aux hopènes et néo-hopènes nécessitent des conditions drastiques qui sont peu concevables dans des sédiments récents ; (iii) en série arborane, aucun transfert de groupement méthyle n'a été démontré. En ce qui concerne les déplacements de doubles liaisons : (i) en série oléanane, ils interviennent dans un premier temps sous contrôle des transferts de méthyles pour aboutir à des oléanènes avec des structures de type  $\Delta^{12}$  ou  $\Delta^{13(18)}$  ; (ii) en série fernane nous avons vu que le composé le plus stable est le fern-8-ène ; (iii) en série arborane, aucune migration de double liaison n'a été étudiée.

La figure 9 reprend les principales structures de PTME identifiées ou supposées dans les sédiments du Lac Caço, ainsi que les différentes relations d'ordre diagénétique qui peuvent être envisagées entre celles-ci à la lumière des travaux résumés ci-dessus.



178 Figure 9 : Principales structures de PTME identifiées dans les sédiments du Lac Caço. Hypothèses sur les relations de type précurseur produit pouvant intervenir durant la diagenèse.

### III- Effets d'un traitement acide sur les standards de PTME

#### 1) Mode opératoire

Les réarrangements de structure ont été testés sur les standards d'arundoïne, de cylindrine et de crugalline qui m'ont été donnés par le Professeur Roger Smith (Loughborough University, UK). Pour tester le comportement des produits standard en milieu acide, la méthode de Pakrashi et Samanta (1967) a été utilisée, avec une légère modification. Les standards ont été dilués dans un mélange acide acétique glacial:eau:acide sulfurique dans des proportions 50:1:1 et laissés à température ambiante pendant 24 heures (ISO1). De l'eau distillée est ajoutée au mélange qui est ensuite extrait au toluène. Les échantillons standard ont ensuite été évaporés sous vide et soumis à un nouveau traitement acide (acide acétique, acide sulfurique et eau) sous étuve à 60°C pendant une nuit (ISO2). Les composés obtenus à l'issue de cette phase, ont été extraits au toluène après ajout d'eau distillée, puis analysés à nouveau en CG-SM. L'opération a été renouvelée une dernière fois en laissant les échantillons en étuve à 60°C pendant 24h (ISO3).

Les échantillons sont ensuite analysés par CG-SM dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Toutefois, les temps de rétention varient de manière significative puisque environ 5cm de colonne ont entre-temps été supprimés dans la partie aval. Afin de comparer les résultats, les standards et les échantillons 073 et 170 ont été analysés de nouveau par CG-SM.



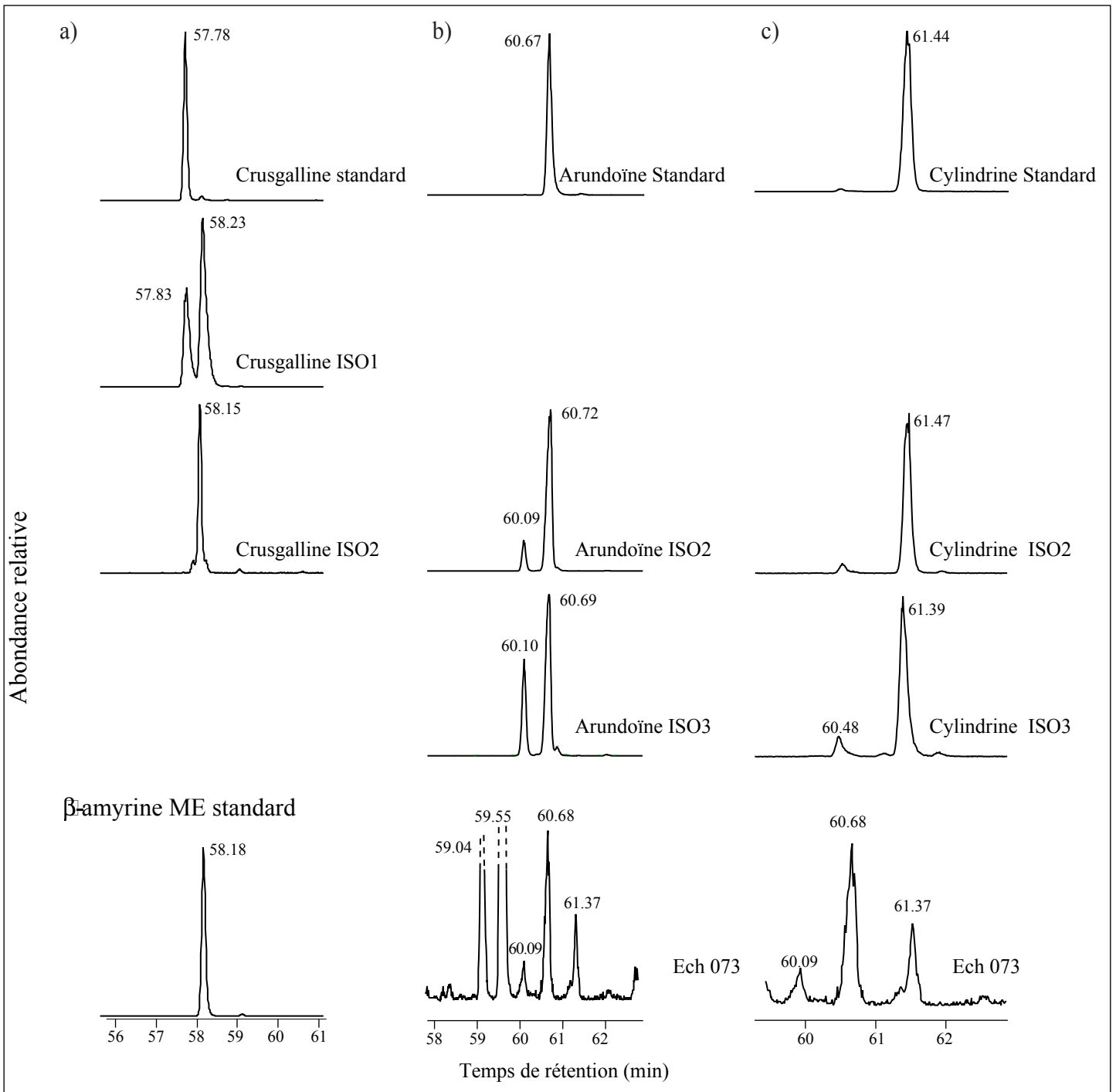


Figure 10 : Conversion des PTME sous traitement acide. a) Chromatogrammes d'ions spécifiques ( $m/z$  189 + 203 + 204 + 218) des standards (crusgalline et  $\beta$ -amyrine ME) et des produits obtenus par traitement acide de la crusgalline (ISO1 et ISO2), b) Chromatogrammes d'ions spécifiques ( $m/z$  241 + 273 + 425 + 440) du standard d'arundoïne, des produits obtenus par traitement acide de l'arundoïne (ISO2 et ISO3) et de l'échantillon 073, c) Chromatogrammes d'ions spécifiques ( $m/z$  241 + 273 + 425 + 440) du standard de cylindrine, des produits obtenus par traitement acide de la cylindrine (ISO2 et ISO3) et de l'échantillon 073.

## 2) Description des produits obtenus

### a) Crusgalline

La figure 10-a représente les chromatogrammes d'ions spécifiques ( $m/z$  189 + 203 + 204 + 218) et spectres de masse de la crusgalline, de l'éther méthylique de la  $\beta$ -amyryne ainsi que du produit obtenu par traitement acide de la crusgalline. Les échantillons crusgalline ISO1 et ISO2 sont issus des traitements décrits plus haut. Un traitement acide de la crusgalline conduit à la  $\beta$ -amyryne ME, la conversion étant complète après la deuxième opération (ISO2). La comparaison des spectres de masse confirme l'identité des composés obtenus par réarrangement acide de la crusgalline avec l'éther méthylique de la  $\beta$ -amyryne. La conversion en  $\beta$ -crusgalline n'a pu être démontrée par cette expérience.

### b) Arundoïne

De façon similaire, un second composé est obtenu par traitement acide du standard d'arundoïne, affichant le même spectre de masse, mais un temps de rétention inférieur (figure 10, b). La première phase de traitement acide (ISO1, à température ambiante) n'a pas conduit à la formation de ce deuxième composé. D'après les réarrangements observés par divers auteurs en série fernane, ce composé est vraisemblablement l'éther méthylique du fern-8-ène. Le temps d'élution et le spectre de masse sont par ailleurs identiques à ceux du composé 13 identifié dans les sédiments du Lac Caço, ce qui valide en partie l'identification qui en avait été faite dans le chapitre IV.

### c) Cylindrine

Le stade ISO1 n'a pas affecté la cylindrine. Lors des stades ISO2 et ISO3, un nouveau composé est formé (figure 10c). Ce composé élue juste avant l'arundoïne (60.48 contre 60.68min) et affiche un spectre de masse similaire à la cylindrine, à l'arundoïne et au fern-8-én-3-ol ME. Par référence aux transformations subies par les composés <sup>9(11)</sup> en série fernane, ce composé pourrait être l'arbor-8-én-3-ol ME.

## 3) Conclusions partielles

En milieu acide, la crusgalline s'isomérisé en  $\beta$ -amyryne ME, l'arundoïne, à 60°C, sans doute en fern-8-én-3-ol ME, et la cylindrine, plus difficilement, en un composé inconnu. Les différents traitements acides n'ont jamais produit les épimères  $\beta$ -supposés. Une transformation semblable du bauéréinol ME peut raisonnablement

être envisagée, conduisant à l'éther méthylique de l' -amyrine (urs-12-én-3 -ol ME), également identifié dans les extraits des sédiments du Lac Caço.

IV- Evolution de l'abondance relative des PTME le long de l'enregistrement sédimentaire

1) Méthode

L'évolution des abondances relatives des PTME extraits lipidiques de la carotte 98-3 a été étudiée après quantification par CG-SM des composés isolés. La quantification a été réalisée par intégration des surfaces de pics obtenus sur les chromatogrammes d'ions spécifiques. Cet artifice a permis, dans la plupart des cas, de se soustraire des coélutions qui pouvaient éventuellement survenir. Le tableau 3 résume les ions qui ont été sélectionnés lors des quantifications. Les valeurs d'intégration de pic obtenues ont ensuite été normalisées par rapport à la surface du pic de 5 -cholestane sur le courant ionique total (TIC).

Numéro de pic	Temps de rétention	Ion moléculaire	Structure	Fragments spécifiques pour quantification
1	56,3	440	Parkéol ME	163+206+393
2	57,59	440	Taraxér-14-én-3 -ol ME	189+203+218
3	57,86	440	Oléan-12-én-3 -ol ME	189+203+218
4	58,4	440	Taraxér-14-én-3 -ol ME	189+204+218
5	58,68	440	Urs-12-én-3 -ol ME	189+203+218
6	58,84	440	Oléan-12-én-3 -ol ME	189+203+218
7	59,01	440	Oléan-18-én-3 -ol ME	189+204+218
8	59,79	440	Fern-9(11)-én-3 -ol ME	241+273+425
9	59,87	438	Arbor(fern)-7,9(11)-dién-3-ol ME	253+285+391
10	60,27	440	Arbor-9(11)-én-3 -ol ME	241+273+425
11	60,27	440	Bauér-7-én-3 -ol ME	229+261+393
12	60,6	438	Arbor(fern)-7,9(11)-dién-3-ol ME	
13	60,8	440	Fern-8-én-3 -ol ME	241+273+425
14	61,3	440	Fern-9(11)-én-3 -ol ME	241+273+425
15	62,05	440	Arbor-9(11)-én-3 -ol ME	241+273+425
16	62,7	436	Arbor(fern)-7,9(11),?-trién-3-ol ME	251+283+389

Tableau 3 : Ions spécifiques sélectionnés pour la quantification par CG-SM des PTME isolés des sédiments du Lac Caço.

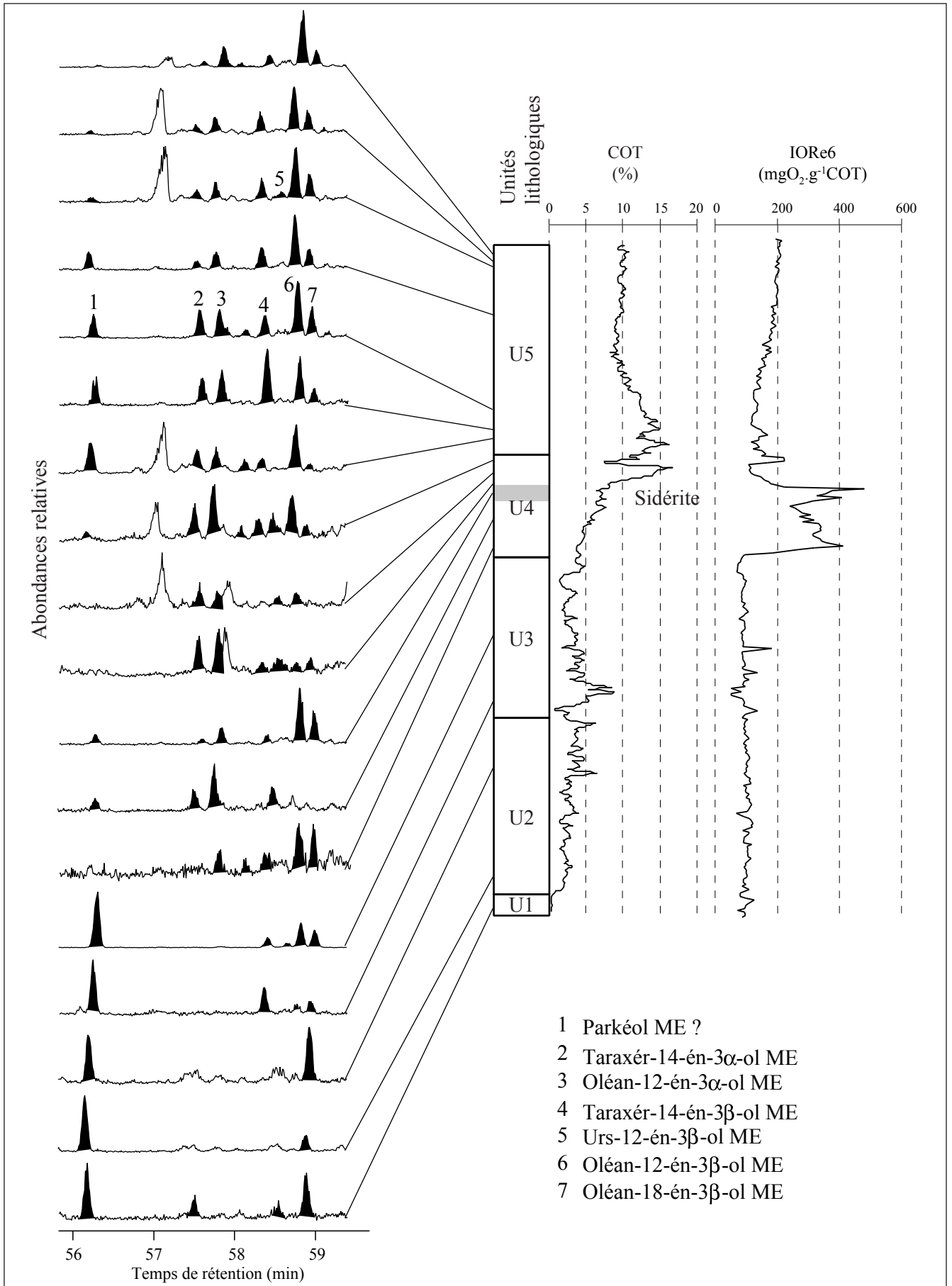


Figure 11 : Chromatogrammes partiels des ions spécifiques  $m/z$  106 + 189 + 203 + 204 + 205 + 218 + 393 + 425 + 440 des fractions DCM récoltées le long de la carotte 98-3. Variations d'abondance relative des PTME avec structure de parkéol, d'oléanane, d'ursane et de taraxérane.

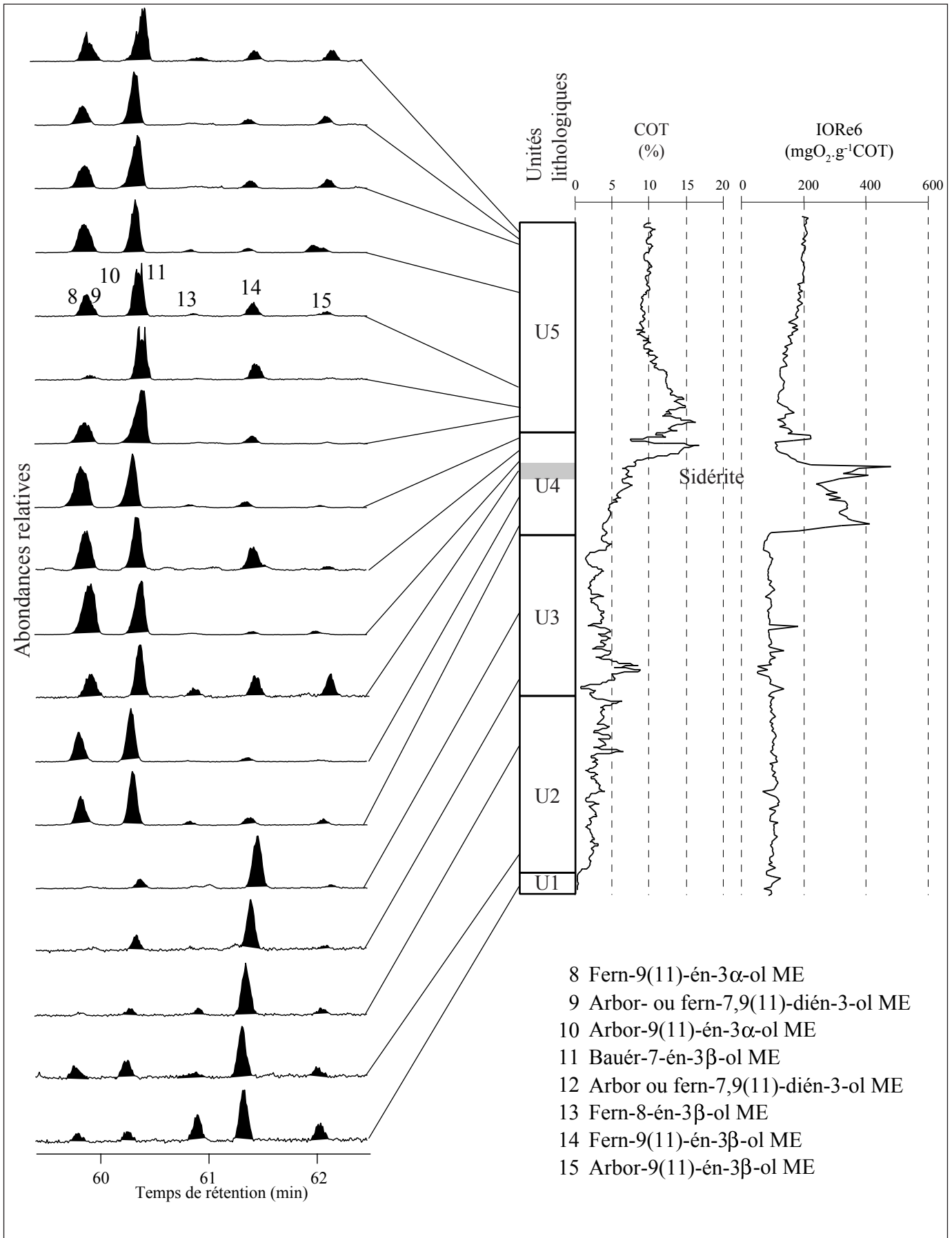


Figure 12 : Chromatogrammes partiels des ions spécifiques  $m/z$  229 + 241 + 255 + 261 + 273 + 287 + 391 + 393 + 425 + 440 des fractions DCM récoltées le long de la carotte 98-3. Variations d'abondance relative des PTME avec structure de fernane, d'arborane et de bauérane.

2) Evolution des abondances relatives de PTME avec la profondeur

Les chromatogrammes partiels d'ions spécifiques des échantillons analysés sont reportés dans l'ordre stratigraphique dans la figure 11 pour les composés en série parkéol, oléanane, taraxérane et ursane et dans la figure 12 pour les composés de type fernane, arborane et bauerane. L'abondance relative des PTME obtenue par quantification ainsi que les rapports d'abondances relatives entre quelques composés, sont illustrés en regard du COT, du Cmin et de l'IORE6 dans les figures 13 et 14. La plupart de ces graphiques sont donnés sans unité, puisqu'ils sont établis d'après des abondances de fragments, ou des rapports d'abondance de fragments.

a) Abondance des PTME

Les variations de la teneur totale des PTME extraits des échantillons de la carotte 98-3 sont présentées dans la figure 13. Dans la partie inférieure de la carotte, les teneurs sont toujours inférieures à 0,5 alors qu'elles sont toujours supérieures à 0,5 dans la moitié supérieure. Un intervalle compris entre 2,2m et 1,8m, soit immédiatement au dessus du pic de sidérite, se distingue par de plus fortes abondances (1,5). En ce qui concerne le composé 1, auquel une structure de parkéol ME a été attribuée, les plus fortes teneurs (rapportées à la teneur totale en PTME du sédiment) sont enregistrées dans la moitié inférieure de la carotte. Ce composé est absent ou seulement présent en quantités négligeables dans l'unité U4, puis sa teneur augmente dans les 30 premiers centimètres de U5 avant de décroître sensiblement vers le haut de la carotte. Les plus fortes abondances de bauéréol ME sont enregistrées dans l'intervalle 160-200cm, soit immédiatement au dessus de l'intervalle affichant les plus fortes teneurs en PTME et cette molécule est absente de la moitié inférieure de la carotte.

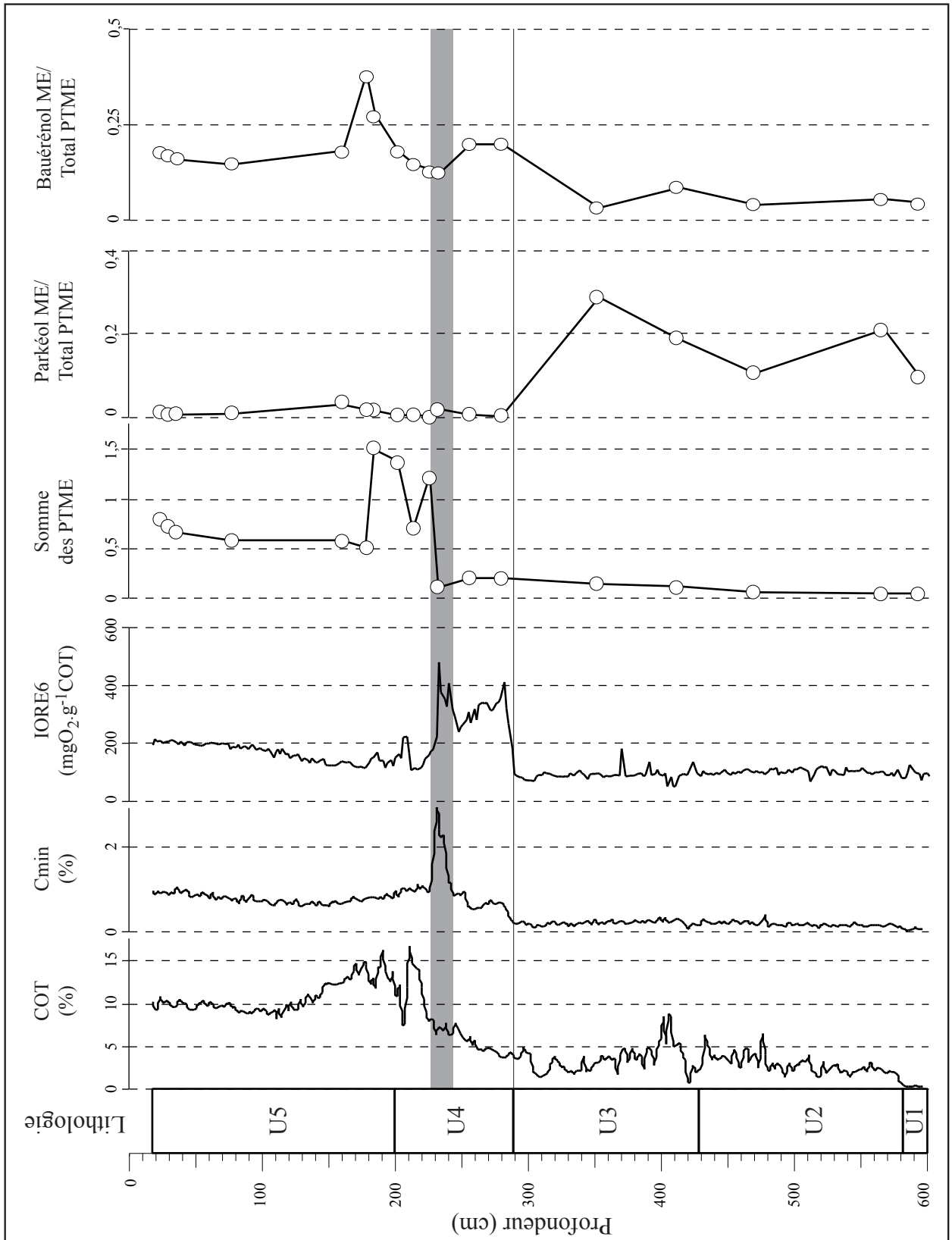


Figure 13 : Evolution des abondances relatives de PTME enregistrées le long de la carotte 98-3. Comparaison avec le COT, le Cmin et l'IORE6 obtenus par pyrolyse Rock-Eval.

b) Epimérisations

L'étude du rapport entre la crusgalline et son épimère 3 - supposé le long de la carotte 98-3 (figure 14) nous permet de certifier une relation de type précurseur-produit entre ces deux molécules. Depuis le sommet de la carotte jusqu'à environ 2,3m, ce rapport décroît. Il augmente légèrement dans l'intervalle caractérisé par la présence de sidérite qui témoigne de conditions plus réductrices. Dans la moitié inférieure de la carotte, les faibles valeurs de ce rapport sont essentiellement liées à de très faibles concentrations, voire à l'absence de crusgallines (composés 2 et 4, figure 11).

L'interprétation du suivi d'un rapport analogue pour l'éther méthylique de la -amyrine ou de l'arundoïne et de la cylindrine est plus complexe. Dans le cas des -amyrine ME (composés 6 et 3 sur la figure 11), les teneurs sont très faibles, interdisant une quantification fiable. Les chromatogrammes d'ions spécifiques proposés dans la figure 11 permettent toutefois de remarquer que le composé 3 (épimère supposé de la -amyrine ME) est absent ou présent en très faibles quantités dans la moitié inférieure de la carotte et dans l'intervalle contenant de la sidérite.

Dans le cas de l'arundoïne et de la cylindrine (composés 14 et 15), leurs épimères supposés (composés 8 et 10) co-éluent respectivement avec les composés 9 (ferna(arbora)-7,9(11)-dién-3ol ME) et 11 (bauér-7-én-3 -ol ME) (figure 12). L'utilisation des ions spécifiques  $m/z$  241 + 273 + 425 permet de distinguer dans le premier cas le fern-9(11)-én-3 -ol ME du diène qui ne produit que peu de ces ions (239, 271, 423). Dans le second cas, les ions  $m/z$  241 + 273 + 425 ont également été utilisés mais peuvent provenir du bauéréinol ME dans lequel ils sont néanmoins mineurs. D'autre par, le bauéréinol ME n'est abondant qu'entre 160 et 200cm. Ces précautions présentes à l'esprit, il apparaît que l'arundoïne (composé 14 sur la figure 11) domine la distribution des PTME à squelette de type fernane, arborane ou bauerane dans la moitié inférieure de la carotte. A l'opposé, dans la partie supérieure de la carotte, ce sont les composés 8-9 et 10-11 qui dominent les distributions. Sur la figure 14, ceci se traduit par un rapport arundoïne/épi-arundoïne plus élevé dans la moitié inférieure de la carotte, dans laquelle la MO est considérée comme mieux préservée. Ces observations sont également valables pour la cylindrine.



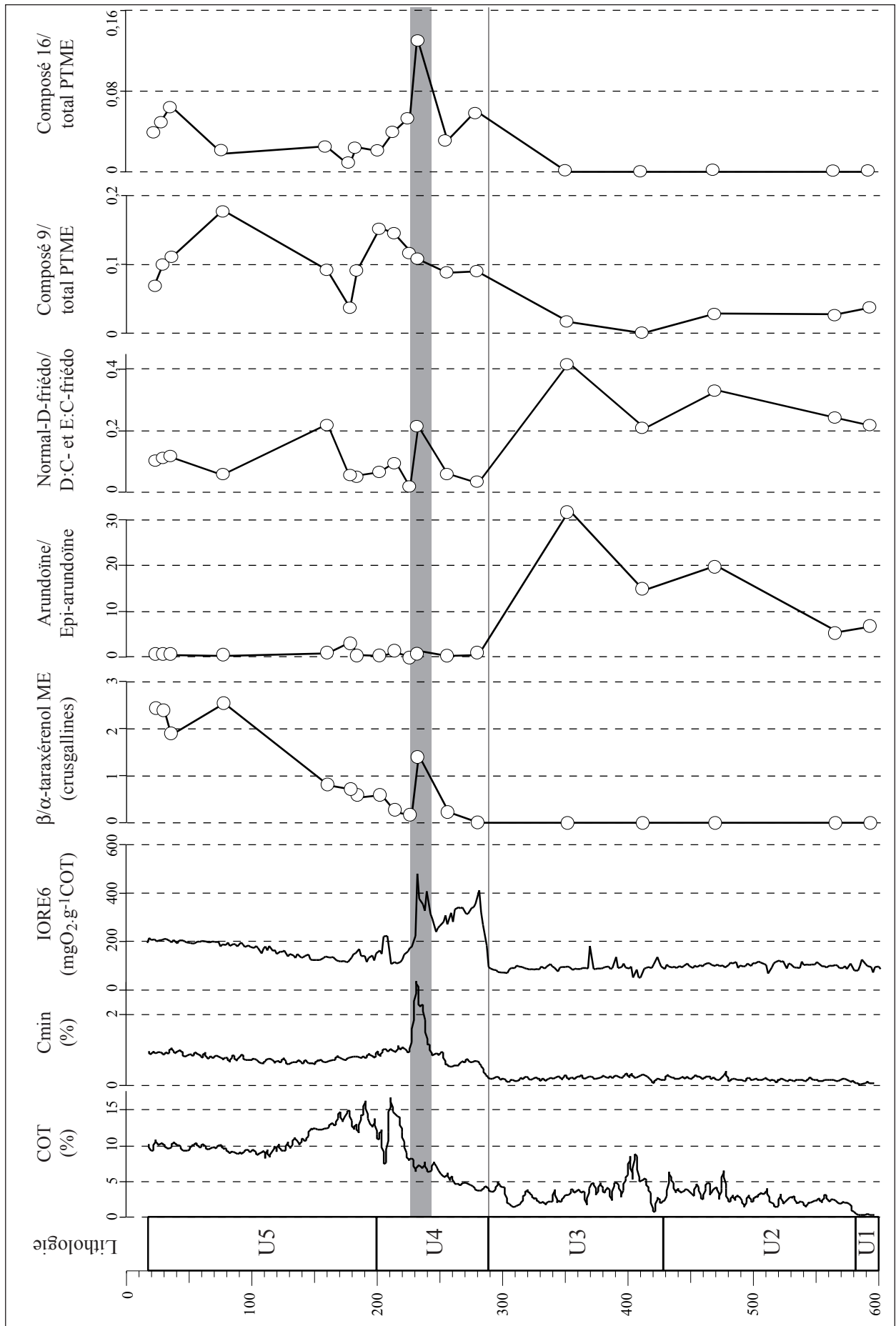


Figure 14 : Evolution des structures de PTME (rapports d'épimérisation, rapports de réarrangements et dérivés poly-insaturés) le long de la carotte 98-3. Comparaison avec le COT, le Cmin et l'IORE6 obtenus par pyrolyse Rock-Eval.

L'épimérisation d'éthers méthyliques de triterpènes pentacycliques n'ayant jamais été réalisée en laboratoire, ce mécanisme est difficilement attribuable à une isomérisation purement chimique. D'autre part, les composés 3 - sont principalement présents dans la moitié supérieure de la carotte qui ne contient pas d'argiles. Une catalyse par les argiles est donc exclue. L'épimérisation des formes 3 - en 3 - est donc vraisemblablement réalisée sous contrôle biologique. Cette assertion est confortée par l'apparente précocité avec laquelle l'épimérisation est accomplie. Dans le premier échantillon analysé (échantillon à 23cm), les proportions relatives de l'arundoïne et de la cylindrine sont ainsi bien inférieures à celles de leurs épimères supposés (figure 14). Cette épimérisation peut donc intervenir avant le dépôt du sédiment, soit pendant la sénescence des feuilles, lors du transport du matériel végétal ou dans la colonne d'eau.

### c) Evolution relative des types de structures

Le rapport entre les composés apparentés aux oléanane, taraxérane et ursane d'une part et les composés de type fernane, arborane et bauerane d'autre part (Normal-D-friédo/D:C- et E:C-friédo) est reporté le long de la carotte 98-3 sur la figure 14. Ce rapport indique que la proportion des composés de type oléanane, taraxérane et ursane par rapport à l'arundoïne, la cylindrine, le bauéréinol ME et leurs dérivés est plus élevée dans la moitié inférieure de la carotte que dans la partie supérieure. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces variations d'abondance. La première est liée à l'adaptation des chaînes synthétiques dans la plante en réponse à un contexte environnemental différent. Selon les populations d'insectes, de bactéries ou de champignons ou peut-être des facteurs climatiques (humidité, température,...) un organisme précurseur unique de ces molécules synthétiserait des proportions différentes des différents PTME. Alternativement, ces variations d'abondances relatives peuvent indiquer que les organismes précurseurs sont multiples et témoigner du développement plus important d'un taxon aux dépens d'un autre.

Si ces hypothèses sont enthousiasmantes dans le cadre de la recherche de nouveaux proxies paléoclimatiques, la raison la plus probable de ces variations est un comportement différentiel des composés de type fernane, arborane et bauerane comparé aux composés avec structure de type oléanane, taraxérane et ursane. Comme il est indiqué en début de ce chapitre, Ageta *et al.* (1987) ont remarqué que les premiers composés apparaissent plus stables que les seconds cités.

d) Abondance des composés poly-insaturés

Les variations d'abondance relative des composés insaturés 9 et 16 rapportées à la teneur totale du sédiment en PTME sont reportées en figure 14. Un autre composé poly-insaturé (composé 12) a été identifié dans un seul échantillon et n'a donc pas été quantifié. Les composés 16 et 9 sont peu abondants, voire absents de la moitié inférieure de la carotte. Dans la moitié supérieure de la carotte, le composé 16 est plus abondant (comparativement aux autres PTME) dans l'intervalle correspondant au pic de sidérite. Il pourrait donc témoigner de la réduction d'un autre PTME (arundoïne par exemple) à la faveur des conditions vraisemblablement plus réductrices qui prévalaient au moment du dépôt du sédiment. Concernant le composé 9, son abondance relative apparaît inverse de celle du bauéréinol ME dans la moitié supérieure de la carotte. Une relation de type précurseur/produit serait donc à envisager entre ces deux produits.

La diversité de structure des PTME décrits dans le chapitre IV dérive non seulement d'une diversité originelle dans leur(s) organisme(s) précurseur(s), mais également des mécanismes diagénétiques qui sont intervenus postérieurement à leur synthèse. Outre des différences de proportions par lesquelles la plante pourrait s'adapter à son environnement, la variabilité de ces composés le long de l'enregistrement sédimentaire témoigne de relations complexes entre composés biologiques et composés diagénétiques. Les contrôles des mécanismes mis en jeu durant la diagenèse sont apparemment multiples et sont liés à une compétition entre différentes flores bactériennes, ainsi qu'à des processus purement chimiques.



## **CHAPITRE VIII- Discussion –Conclusion générale**



## I- Biomarqueurs

### 1) Dégradation des biomarqueurs

Les liens qui unissent les différentes structures de PTME apparaissent multiples et complexes. D'une part, il a été démontré que certains produits pouvaient provenir de molécules "biologiques" à la suite de réarrangements de structure et de migration de double(s) liaison(s), ou encore par création d'insaturations. D'autre part, la logique du suivi des PTME supposés épimères (3 - et 3 -), tout au long de la colonne sédimentaire, implique qu'il existe entre eux une relation de type composé biologique/dérivé diagénétique. L'hypothèse que nous avons formulée sur l'origine d'un tel dimorphisme moléculaire, à partir des identités de spectres de masse et des écarts de temps de rétention, n'a pas encore pu être vérifiée par des analyses complémentaires (e.g. RMN).

Pour le moment, il semble illusoire de penser que les abondances relatives de PTME dans le sédiment puissent témoigner d'une éventuelle réponse de(s) l'organisme(s) producteur(s) à un changement environnemental. Les relations complexes entre les différents produits identifiés et les transformations particulières que les composés sont susceptibles de subir dans des conditions expérimentales ou dans le domaine sédimentaire, en fonction de leur structure (fernane, arborane, taraxérane ou oléanane), semble exclure une telle possibilité. Sans omettre la possibilité que la ou les plantes aient pu synthétiser des concentrations différentes de ces molécules en s'adaptant à d'éventuels stress environnementaux, leurs variations d'abondance relative enregistrées depuis les 20000 dernières années semblent être essentiellement dues à un comportement différentiel durant la diagenèse, voire, surtout, aux modalités dans lesquelles s'effectue cette diagenèse.

La surprenante abondance des PTME (métabolites secondaires donc peu concentrés dans la plante) dans les sédiments est peut-être liée à leur rôle biologique. Si leurs propriétés répulsives vis-à-vis d'éventuels agresseurs biologiques (champignons, bactéries...) sont avérées, elles ont aussi pu leur conférer une certaine résistance durant la diagenèse "biologique". Il semble assez évident que les épimères 3 supposés sont produits sous contrôle enzymatique. Cependant, cette nouvelle configuration pourrait conférer aux PTME une stabilité accrue durant la diagenèse. Bien que des relations de type précurseur moléculaire/produit de transformation diagénétique (des-A-triterpènes et triterpènes aromatiques) aient été envisagées dans le chapitre VI, nous n'avons pas pu mettre en évidence de correspondances nettes entre ces produits. En l'absence de telles relations, et en considérant la résistance générale des PTME aux agents de dégradation



telle qu'elle apparaît dans le contexte du Lac Caço, le stock global de PTME dans les sédiments pourrait, d'un point de vue quantitatif, être très semblable au stock originel produit par les végétaux. Cependant, ce stock pourrait différer en termes d'abondances relatives, du fait des transformations diagénétiques évoquées ci-dessus.

Trendel (1985) considère les triterpènes comme des "substrats accidentels victimes d'un processus enzymatique initial peut-être banal, mais pouvant évoluer, de par leur structure particulière, en produits finaux remarquables". Cette idée est reprise par Lohmann (1988) qui regrette l'absence d'études portant sur la dégradation des saponines. Cet auteur considère en effet que les sucres contenus dans les saponines pourraient être utilisés par les microorganismes comme source d'énergie. La génine serait alors un sous-produit ou, à nouveau, un "substrat accidentel" qui pourrait être toxique pour les microorganismes par accumulation. Il semble toutefois peu vraisemblable que les saponines soient à l'origine des PTME (d'autant plus que le méthyle bloque l'oxygène fonctionnel) ou encore de l'onocérane, mais le terme de substrat accidentel semble être tout à fait applicable à ces divers composés.

La formation des dérivés diagénétiques des triterpènes pentacycliques (chapitre VI) nécessite, a priori, des conditions réductrices. De telles conditions peuvent exister actuellement sur les marges du lac, dans les ceintures de joncs. Par exemple, il peut être envisagé que la formation du des-A-lupane se réalise dans ces environnements et qu'il soit ensuite exporté vers le centre du lac où il ne subirait alors pas d'autre transformation (aromatisation en composés tétracycliques aromatiques). Alternativement, il se pourrait que ces molécules soient produites plus tardivement, après transport et enfouissement de leurs précurseurs moléculaires, lorsqu'ils atteignent la zone anoxique du sédiment. Cette seconde hypothèse semble peu vraisemblable dans la mesure où les conditions oxygènes qui règnent actuellement dans la colonne d'eau impliquent une très forte dégradation. L'ensemble de ces considérations sur le devenir des précurseurs moléculaires en fonction des conditions redox du milieu (colonne d'eau et sédiment) est étayé par la présence exclusive de dérivés diagénétiques dans des sédiments à caractère réducteur marqué : unité U2 ainsi que dans l'intervalle U4, à une trentaine de centimètres au-dessus du pic de sidérite.

Enfin, nous avons noté que les seuls triterpènes pentacycliques identifiés sous forme saturée ou insaturée dans les extraits de sédiments sont les hopanes et

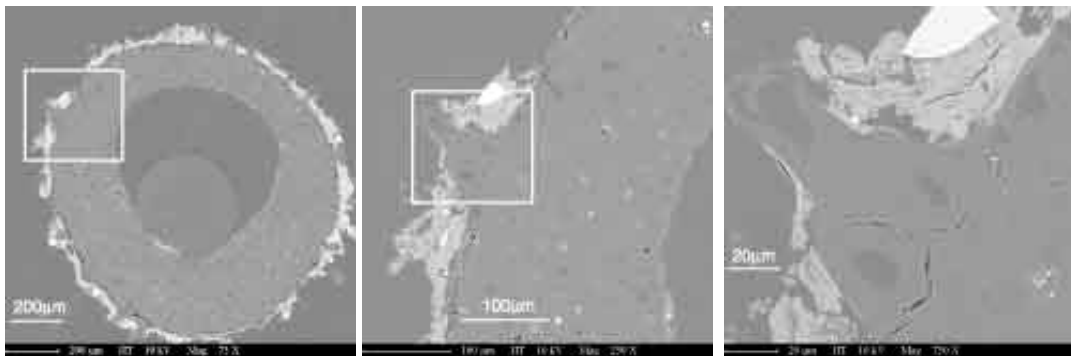
l'onocérane. Comme le remarquait Corbet (1980), la réduction des 3-oxy-triterpènes est plus difficile que leur dégradation en composés des-A ou aromatiques. A l'opposé, pour les hopanes, la réduction est plus facile, ce qui explique la prédominance de hopanes dans la fraction saturés/insaturés des extraits lipidiques. Pour sa part, l'onocérane I a un comportement distinct des autres triterpènes de végétaux supérieurs, sans doute du fait de sa structure particulière.

## 2) Origine des biomarqueurs

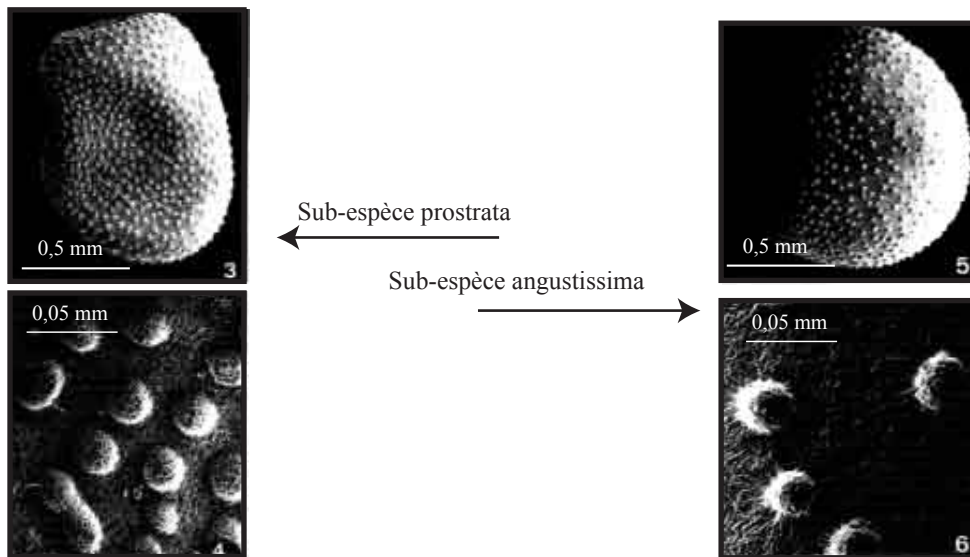
La diversité des structures de PTME peut être au moins en partie imputée aux transformations que les composés originels peuvent subir durant la diagenèse. Ainsi, l'éther méthylique de la  $\beta$ -amyrine pourrait dériver de la crusgalline par un mécanisme similaire à celui décrit pour les alcools, les acétates ou les dérivés insaturés de la série taraxérane. De façon identique, le fern-8-én-3-ol ME pourrait dériver de l'arundoïne (fern-9(11)-én-3-ol ME). Il pourrait encore en être de même pour la transformation du bauéréno1 ME en l'éther méthylique de l' $\beta$ -amyrine. Ces possibilités ne remettent cependant pas en cause la source biologique supposée des PTME qui reste les graminées. Ce diagnostic est encore plus évident en ce qui concerne l'arundoïne, la cylindrine, la crusgalline, la miliacine et le bauéréno1 ME qui ne peuvent que difficilement être perçus comme des produits de transformation d'autres PTME. Faute de graminées, la source des PTME du Lac Caço ne peut être localisée dans la ceinture de jonc qui constitue pourtant le lieu essentiel de production de la MO du lac. La contribution des graminées peuplant les rives, voire le bassin versant, apparaît difficile puisque la ceinture de joncs bloque la majeure partie des apports extérieurs. Les graminées qui se développent sur le radeau flottant de végétation sont, elles, de potentielles sources de PTME. Enfin, la question d'une unique source biologique reste en suspens dans l'attente d'un échantillonnage des graminées du Nordeste brésilien et de l'isolement des molécules qui en constituent les cires épicuticulaires.



Observations à la loupe binoculaire des téguments externes de graines prélevées dans l'unité U2 de la carotte 98-3.



Observations au microscope électronique à balayage de la coupe d'une graine prélevée dans l'unité U2 de la carotte 98-3.



Observations au microscope électronique à balayage de téguments externes d'*Ononis natrix*.  
Extrait de Lecompte-Barbet, 1981.

Figure 1 : Comparaison de l'ornementation du tégument externe des graines isolées de l'unité U2 avec des graines du genre *Ononis* reportées dans la littérature.

La source de l'onocérane demeure également inconnue. Dans le chapitre V l'hypothèse a été formulée selon laquelle l'onocérane pouvait dériver de l'onocérine, une molécule produite, entre autres, par les plantes du genre *Ononis* (Fabaceae). Une autre évidence vient conforter cette hypothèse. Les sables de l'unité U2 contiennent une grande abondance de macro-restes végétaux, certains de taille centimétrique. Parmi ces macro-restes, des fragments de tiges, des épines mais surtout des téguments externes de graines ont été isolés (figure 1). Ces graines ont un diamètre de l'ordre du millimètre et présentent une ornementation particulière constituée de tubercules. Nous n'avons pas pu identifier ces graines avec certitude, mais nous avons comparé les clichés que nous en avons réalisés à la loupe binoculaire et au microscope électronique à balayage avec ceux des téguments externes de graines d'*Ononis sp.* publiés par Lecompte-Barbet (1981) (figure 1). L'analogie entre les graines actuelles et les graines fossiles soutient bien l'hypothèse selon laquelle l'onocérane proviendrait d'une plante apparentée au genre *Ononis*, bien que ce genre ne soit pas encore inventorié en Amérique du Sud. En revanche, il n'a pas été retrouvé de graines dans l'unité U4 qui contient également de l'onocérane I. Ceci implique peut être que l'onocérane I isolé des sédiments de l'unité U2 a été produit *in situ* (les restes de végétaux ne subissant pas de transport), les restes du précurseur étant rapidement enfouis (notamment les racines dans lesquelles l'onocérine est abondante). Inversement, l'onocérane I enregistré dans l'unité U4 a sans doute été transporté depuis le bassin versant, les rives ou le floating meadow, les macro-restes telles les graines demeurent en place ou ayant été piégés par les ceintures de joncs qui bordent le lac.

### 3) Variations d'abondance des PTME dans les sédiments

Le début de l'intervalle affichant les plus fortes abondances de PTME (230cm, figure 13 du chapitre VII) coïncide avec celui affichant les plus fortes teneurs en onocérane I, attribué au Dryas Récent. La non-correspondance entre l'abondance des PTME et le COT plaide pour une véritable augmentation de la production de PTME durant cet épisode et ne peut être simplement liée à des variations de dégradation. En nous fondant sur les résultats des analyses palynologiques, nous avons émis l'hypothèse (chapitre V) que les conditions qui prévalaient pendant la période enregistrée par les sédiments déposés juste au-dessus du pic de sidérite, avaient été plus sèches que les conditions actuelles. Les fortes teneurs en PTME pourraient alors témoigner du développement de graminées dans un paysage ouvert de type savane, postérieurement à l'ouverture de la forêt. L'épaisseur de l'intervalle sédimentaire contenant de fortes

teneurs en PTME, et donc la durée l'épisode correspondant, est plus long que celui pendant lequel les végétaux précurseurs d'onocérane I se sont développés. Les graminées à l'origine ont vraisemblablement pu résister pendant plus de temps que ces derniers, du fait de leur tolérance à l'humidité. L'apport en PTME aurait ensuite été réduit soit par le développement d'arbres et la régression des graminées, soit par la mise en place de la ceinture de jonc qui filtre les apports organiques allochtones. Si comme nous l'avons suggéré plus haut, le *floating meadow* s'avèrait être la source principale de PTME, l'abondance de ces composés pourrait être dépendante de sa proximité par rapport au site de carottage. Ainsi, la baisse drastique de concentration des PTME qui est observée pourrait correspondre au décrochement du *floating meadow* et à son éloignement.

Enfin, l'abondance des PTME dans les unités U2 et U3 est inférieure à celle enregistrée entre 180 et 230cm dans U4. Ces moindres proportions pourraient résulter d'une simple dilution par l'abondance relative de la phase minérale. Une alternative à cette hypothèse réside dans la possible rareté des précurseurs végétaux des PTME dont le développement aurait été limité par la sécheresse relative qui existait à la fin du DMG. Cette seconde hypothèse implique que le DMG a été plus sec que le Dryas Récent.

Au total, ce travail a d'abord permis l'identification d'une cinquantaine de marqueurs moléculaires, dont certains n'avaient pas encore été décrits antérieurement. La présence de ces composés a été mise à profit pour une reconstitution des environnements passés dans la zone d'étude. Cette approche moléculaire apparaît comme un complément voire un supplément utile de la palynologie.

Par exemple, la plupart de ces molécules sont potentiellement indicatrices d'un seul genre ou d'une seule espèce, ce que la palynologie ne permet pour le moment en Amérique du Sud en ce qui concerne les pollens de graminées et de légumineuses (Salgado-Labouriau, 1997). Par ailleurs, les pollens de ces plantes sont aisément dégradés alors que les PTME, et peut-être l'onocérane, apparaissent assez résistants à une diagenèse précoce.

Les biomarqueurs se dégradent pourtant. Cependant, ils enregistrent par les transformations qu'ils subissent les conditions physico-chimiques qu'ils ont rencontrés depuis le végétal source jusqu'au sédiment. Les conditions régnant dans les milieux successifs par lesquels les biomarqueurs ont transité sont en partie dépendantes des aléas climatiques, donc utiles à élucider, mais ce décryptage est moins aisé.

L'intérêt de ces molécules réside dans leur origine très locale, leurs sources végétales étant nécessairement restreintes au bassin versant alors que les pollens des plantes anémophiles ou entomophiles peuvent être disséminés à l'échelle régionale. Les biomarqueurs ont une portée locale, donc précise, en domaine lacustre. Selon Colinvaux *et al.* (2000), les seules évidences directes des successions végétales dans le bassin de l'Amazone sont les pollens enregistrés soit dans les sédiments des lacs, soit dans ceux du delta de l'Amazone. Gageons que, par l'identification d'autres marqueurs très spécifiques et leur utilisation plus large, la géochimie moléculaire pourra compléter, dans la mesure de ses limites, les résultats des études palynologiques.



## II- Qualité et origine de la matière organique du Lac Caço

Le cadre sédimentologique et limnologique original du Lac Caço (*cf.* chapitre I) s'y est traduit par des modalités distinctes, contrastées et surprenantes de la sédimentation de la matière organique. Le gradient apparent de dégradation de la MO est ainsi inverse de l'ordre stratigraphique dans les sédiments du Lac Caço, les sédiments les plus anciens contenant la MO la mieux préservée. Il convient aussi de remarquer que ces sédiments sont aussi les plus grossiers (sables de U2), alors que très couramment ce sont les sédiments les plus fins (comme ceux des unités supérieures U4 et U5) qui renferment la MO la mieux préservée. Ceci paraît d'autant plus surprenant que les sables et silts de l'unité inférieure (U2 et U3) ont vraisemblablement été soumis de façon récurrente aux effets de l'oxygène atmosphérique alors qu'inversement un corps d'eau d'épaisseur variable a apparemment toujours protégé les sédiments des unités U4 et U5 de l'atmosphère. Ce fait nous a amené à émettre l'hypothèse que la MO très dégradée, réfractaire des unités U4 et U5 a enregistré un long séjour dans des eaux oxygénées dans des conditions voisines de celles qui règnent actuellement.

Enfin, à l'exception des débris ligno-cellulosiques qui se trouvent dans différents états de dégradation, des pyrofusinites, témoins d'incendies de forêt et de quelques rares micro-algues qui ont pu être isolées, une très large proportion de la MO sédimentaire du Lac Caço apparaît microscopiquement amorphe. La présence quasi-exclusive des épimères 3 - de PTME dans un tel contexte sédimentaire souligne bien le caractère réfractaire de ces composés et de la MO à laquelle ils participent.

En dépit des difficultés de diagnose qu'implique son fort taux de dégradation et malgré son caractère lacustre avéré, la MO sédimentaire des unités U4 et U5 apparaît quasi-exclusivement dérivée de végétaux supérieurs à l'instar de celle bien préservée de l'unité U2. Seule l'unité U3 présente en fait quelques évidences d'une contribution phytoplanctonique (IH élevés).

Enfin, il convient de rappeler que l'unité U4 présente des indices contradictoires de l'état de préservation de la MO. L'IORE6 affiche dans cette unité les valeurs les plus élevées de l'ensemble de la carotte, ce qui est a priori bien conforme avec une MO très dégradée. Inversement le TpS2 présente des valeurs fluctuantes mais inférieures à celles de la moitié supérieure de la carotte dans U4, ce qui témoignerait plutôt d'une MO mieux préservée. Ces informations contradictoires et d'autres encore font l'objet d'une discussion prospective en annexe de ce mémoire.



### III- Reconstitutions paléoenvironnementales/paléoclimatiques

En ce qui concerne les achèvements en termes de paléoenvironnements/paléoclimats, j'ai pu mettre en évidence au moins cinq grandes phases distinctes par la combinaison des résultats d'analyse de la MO sédimentaire avec ceux fournis par des approches indépendantes:

- i- Une première phase qui se situe à la fin du Dernier Maximum Glaciaire se caractérise, selon toute vraisemblance, par un climat sec voire aride, dans la région. La végétation, de type savane ou même semi-désert, est peu développée. Elle est sans doute restreinte à quelques bas-fonds dans lesquels une humidité temporaire subsiste. Les biomarqueurs indiquent qu'à cette époque les végétaux précurseurs de l'onocérane et des PTME avaient colonisé ce milieu. Le substratum dunaire est donc peu fixé par la végétation et peut être érodé, mobilisé facilement par des vents forts ou des pluies rares et très érosives. Le recouvrement épisodique d'une végétation disséminée par des arrivées massives de sables permet une bonne préservation des débris organiques.
- ii- Durant la phase suivante, de forts IH suggèrent une contribution phytoplanctonique notable à la MO sédimentaire, et donc, au moins temporairement, l'existence de conditions véritablement lacustres. Ces conditions d'humidité relative sont aussi soulignées par des teneurs en PTME et onocérane I relativement faibles. Une végétation nouvelle, plus arborée, se développe aux dépens des herbacées.
- iii- Le Tardi-Glaciaire paraît se marquer par un recru d'humidité par rapport aux deux phases précédentes. Cette augmentation de l'humidité moyenne se traduit par une véritable mise en eau du lac dont le niveau augmente alors progressivement. Cependant, la stabilisation du bassin versant par une végétation plus dense (développement de sols) limite les apports minéraux. Il semble que les sous-bassins du lac n'aient pas encore été connectés à cette époque, ou alors de façon temporaire (comme l'atteste notamment l'enregistrement différentiel des épisodes à sidérite entre les carottes 98-3 et 97-1; Siffedine *et al.*, en préparation). Divers indices semblent indiquer que cette période a connu de brusques des variations environnementales.
- iv- Le retour de conditions plus sèches pendant le Dryas Récent se marque par un retour de fortes teneurs en onocérane I et PTME. Cet événement n'est pas mis en évidence par des variations particulières des indicateurs qualitatifs et quantitatifs globaux de la matière organique (Rock-Eval, analyse élémentaire et palynofaciès).

Cette augmentation est interprétée comme le redéploiement dans le bassin versant des végétaux déjà présents à la fin du DMG, en conséquence du recul de la forêt humide.

- iv- Enfin, durant l'Holocène, l'enregistrement sédimentaire tant organique que minérale marque l'établissement progressif de conditions de milieu voisines de celles qui règnent encore actuellement. La position de la carotte au milieu du lac tamponne l'enregistrement des éventuelles variations climatiques pendant cette période.



## **PERSPECTIVES**



## I- Identification des organismes source de l'onocérane et des PTME

Nous avons noté que le genre *Ononis* n'avait pas encore été décrit en Amérique du Sud et qu'en outre l'analyse chimique des quelques espèces de graminées sud-américaines n'avait pas révélé de PTME. Il apparaît donc surprenant que la première évidence de ces végétaux précurseurs supposés de l'onocérane et des PTME ait été trouvée dans des sédiments, anticipant ainsi de possibles découvertes phytochimiques et mêmes botaniques. D'ordinaire, c'est plutôt l'inverse qui se produit, la phytochimie étant une grande pourvoyeuse d'informations cruciales pour la géochimie organique. En fait, ceci semble d'autant plus étonnant que le genre *Ononis* et les diverses graminées qui synthétisent des PTME sont communs dans les autres régions du Globe. Pourtant, ni l'onocérane, ni les PTME n'avaient jusqu'alors été identifiés dans des sédiments récents d'autres sites.

En cours d'étude, des contacts ont été pris avec des équipes spécialisées dans le domaine de la phytochimie et de la chimiotaxonomie pour tenter d'identifier les végétaux produisant les PTME et l'onocérane, au Brésil. Ce type d'approche, visant à identifier les pourvoyeurs de MO au milieu de sédimentation par leur signature moléculaire, devrait être systématiquement en préalable à toute étude des séries sédimentaires récentes. Cette étude débouche aussi sur de nouvelles perspectives sur l'identification des molécules de défense des plantes (flavonoïdes, iridioïdes...) dans les sédiments ou sols et sur leur utilisation comme biomarqueurs "taxon-spécifique". Enfin, d'autres voies de recherche restent à explorer comme l'identification des alcools et cétones qui n'ont pas été analysés lors de cette étude et qui pourraient permettre de reconnaître d'autres précurseurs végétaux.

## II- Application à d'autres sites d'étude

Le Lac Caço constitue un cadre d'étude original car la matière organique que recèle ses sédiments est principalement issue de végétaux supérieurs. Toutefois, des approches similaires, mettant en jeu des signatures en triterpènes pentacycliques et d'autres marqueurs spécifiques doivent être envisagées sur d'autres sites. Des contacts ont été pris avec différents laboratoires pour appliquer cette même démarche à d'autres lacs d'Amérique du Sud (Carajas, Sibéria, Salitre...) et d'Afrique de l'Est (Mont Kenya) pour y vérifier la présence des PTME et de l'onocérane. Ce champ d'investigation apparaît prometteur en termes de reconstitutions paléoenvironnementales mais l'originalité du Lac Caço ne doit pas en faire un cas particulier, une exception.

### III- Certification des structures

Le préalable essentiel à de nouvelles voies de recherche dans le domaine des biomarqueurs est l'identification plus précise de certains composés fossiles, notamment à l'aide de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les problèmes liés à l'identification des biomarqueurs rendent également nécessaire la mise à disposition de la communauté scientifique des critères d'identification de ces molécules. Ceci peut être réalisé sous forme d'une base de données, disponible librement sur internet, et renseignée par les acteurs qui oeuvrent dans le domaine des biomarqueurs ou autres molécules apparentées. Outre son aspect pratique immédiat, cette base de données pourrait également servir de lieu de discussion et de confrontation d'idées entre les différentes communautés intéressées par ces molécules, depuis leur synthèse dans la plante jusqu'à leur devenir dans le sédiment. En plus de données synthétiques, le "monde" des biomarqueurs manque cruellement de composés de référence pour valider les identifications et quantifier les variations. Dans les années à venir, l'effort devrait donc porter sur la synthèse de ces composés et leur mise à disposition du plus grand nombre, en collaboration avec des laboratoires de chimie de synthèse.

### IV- Diagenèse

Si la source moléculaire supposée de l'onocérane I est confirmée (-onocérine), il sera nécessaire de s'interroger sur les mécanismes conduisant à la perte des groupements hydroxyle sans aromatisation ou perte des cycles A et E.

L'épimérisation de la liaison 3 - en 3 - des PTME n'a pu être réalisée dans le cadre de cette thèse. Cette épimérisation est vraisemblablement opérée sous un contrôle biologique (enzymatique), dans le milieu naturel. Il est envisagé à terme de réaliser cette épimérisation selon la réaction de Mistunoby (diethyldiazocarboxylate (DEAD) et triphenylphénine; Mistunoby et Jamada, 1967). Cette expérience devrait permettre la synthèse des épimères 3 - à partir des composés standards 3 - dont nous disposons, puis la certification de la structure des composés 3 - supposés des échantillons du Lac Caço, notamment par des co-injections, en GC.

### V- Isotopie moléculaire

Le dernier point concernant les biomarqueurs en général et les triterpènes pentacycliques en particulier, est lié aux développements ces dernières années de la caractérisation isotopique de molécules isolées des matrices sédimentaires, soit par extraction chimique, soit par pyrolyse. Ces analyses, mettant en oeuvre à la fois les

isotopes stables du carbone et de l'hydrogène ( $^{13}\text{C}$ , D/H), le  $^{14}\text{C}$  et le  $^{18}\text{O}$  (sur la cellulose et les monomères de lignine) sont très prometteuses dans le cadre de reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques. Il est en effet possible, par ce biais, d'établir des proxies paléoenvironnementaux ( $\text{pCO}_2$ , paléo-précipitations...). Ces études portent pour le moment sur des composés dont les sources peuvent être multiples (n-alcanes, n-alcools...). Leur application aux triterpènes pentacycliques dans le cadre de reconstitutions paléoenvironnementales/paléoclimatiques n'a pas encore été tentée, ce qui ouvre ici encore des perspectives très intéressantes. Comme il a été démontré dans plusieurs chapitres de cet ouvrage, les PTME et l'onocérane constituent le matériel idéal pour réaliser ce type d'analyse. Il est en effet rare de disposer de marqueurs moléculaire aussi spécifiques des organismes producteurs, ceux-ci pouvant être limités à une espèce pour les PTME comme pour l'onocérane. Des relations aussi étroites entre fossile moléculaire et organisme précurseur sont pour le moment circonscrites en domaine marin aux alcénones, synthétisées par le coccolithe *Emiliania huxleyi* et en domaine lacustre aux botryococcènes, produits par *Botryococcus braunii*. La découverte de biomarqueurs spécifiques d'une famille, d'un genre ou d'une espèce de végétaux supérieurs est donc une première dans les sédiments. L'analyse par IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) de ces composés est déjà envisagée dans le cadre d'une collaboration avec Yongsong Huang (Brown University, USA) grâce à une bourse de voyage de l'EAOG. L'objectif de cette étude est multiple. Il s'agira dans un premier temps de vérifier l'homogénéité des signatures isotopiques des PTME, dans un échantillon de sédiments superficiels, et de valider ou d'infirmer l'hypothèse d'un organisme précurseur unique par comparaison avec le matériel extrait de végétaux. Il a par exemple été démontré par Sessions *et al.* (1999) que le rapport D/H des triterpénols produits par un même organisme était très homogène. Dans un second temps, les relations éventuelles entre les molécules à configuration biologique et celles supposées en dériver au cours de la diagenèse, seront testées. Enfin, les variations de rapports isotopiques ( $^{13}\text{C}$ , D/H...) de chaque composé, le long de l'enregistrement sédimentaire, permettra d'accéder à des données paléoclimatiques ( $\text{pCO}_2$ , paléo-précipitations...) sur les 20000 dernières années.

Enfin, la datation au  $^{14}\text{C}$  de chaque PTME isolé du sédiment permettra également de lever un doute sur leur origine. Sont-ils produits actuellement ou dérivent-ils des matières organiques anciennes stockées dans le floating meadow et relâchées au fur et à mesure de sa dégradation ?



## VI- Qualité de la matière organique

En ce qui concerne la caractérisation de la matière organique récente au moyen du Rock-Eval, beaucoup d'inconnues demeurent, en premier lieu sur la signification des indices usuels (COT, IH, IO et Tmax) qui, dans le cadre du Lac Caço, ne semblent pas pouvoir être interprétés comme ils l'ont été jusqu'à aujourd'hui en domaine lacustre (Noël, 2002; Lüniger et Schwark, 2002). La déconvolution du signal S2 a déjà montré ses possibilités, que ce soit dans l'étude des sols (Disnar *et al.*, sous presse; Sebag *et al.*, soumis) ou dans celle des variations de Tmax liées à une altération supergène de charbons (Copard, 2002). Toutefois des précautions doivent être prises, lors des déconvolutions, sur les décalages qui peuvent intervenir lors d'analyse de routine de nombreux échantillons et sur les déconvolutions multiples qui sont possibles. En ce qui concerne les signaux S3CO et S3CO<sub>2</sub> du Rock-Eval, le nombre de courbes élémentaires rend illusoire l'application d'une telle méthode. Dans tous les cas, la compréhension des signaux primaires du Rock-Eval, préalable essentiel à la compréhension des indices usuels, doit être validée par une approche moléculaire. L'infra-rouge et l'analyse de la lignine seront les premières méthodes à mettre en œuvre, notamment pour comprendre les variations de TpS2 et de S3CO<sub>2</sub>/S3CO des échantillons de l'unité U4. D'autres méthodes, couplant par exemple une pyrolyse du même type que celle du Rock-Eval directement à un spectromètre de masse, sont également le complément nécessaire pour mieux comprendre les paramètres du Rock-Eval. La comparaison des signaux obtenus par ces méthodes avec ceux du Rock-Eval sera sans doute d'un grand intérêt dans toutes les problématiques abordées avec ce type d'appareil.

## REFERENCES

## A

- Ab'Saber, A.N., 1977. Espaços ocupados pela expansão dos climas secos na América do Sul, por ocasião dos períodos glaciais quaternários. *Paleoclimas* **3**, 1-20.
- Adam, P., 1991. Nouvelles structures organo-soufrées d'intérêt géochimique : Aspects moléculaires et macro-moléculaires. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France.
- Adams, J.M. et Faure, H., 1998. A new estimate of changing carbon storage on land since the Last Glacial Maximum based on global land ecosystem reconstruction. *Global and Planetary Change* **16-17**, 3-24.
- Agarwal, S.K. et Rastogi, R.P., 1974. Triterpenoid saponins and their genins. *Phytochemistry* **13**, 2623-2645.
- Ageta, H., Shiojima, K. et Masuda, K., 1982a. Fern constituent; colysanoxide, an onoceroid having a novel carbon skeleton, isolated from *Colysis* species. *Tetrahedron Letters* **23**, 4349-4352.
- Ageta, H., Shiojima, K. et Masuda, K., 1982b. Fern constituents: -onoceradiene, serratene and onoceranoxide, isolated from *Lemmaphyllum microphyllum* varieties. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **30**, 2272-2274.
- Ageta, H., Shiojima, K. et Arai Y., 1987. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **35**, 2705-2716.
- Albrecht, P. et Ourisson, G., 1969. Triterpene alcohol isolation from oil shale. *Science* **163**, 1192-1193.
- Albuquerque A.L.S. *et al.* Organic geochemistry in the Caço Lake (North-eastern Brazil): Paleoenvironmental implications for the last 21,000 cal yr BP. En préparation.
- Allard, S. et Ourisson, G., 1957. Remarques sur la nomenclature des triterpènes. *Tetrahedron* **1**, 277-283.
- Atta-ur-Rahman V.U.A., 1994. Handbook of Natural Products. Volume 2. Pentacyclic Triterpenoids. Elsevier, Amsterdam.

## B

- Babady-Bila, and Tandu, K. R., 1987. Triterpenoid constituents from *Gardenia imperialis*. *Monatsh. Chem.* **118/10**, 1195-1196.

- Barton, D.H.R. et Overton, K.H., 1955. Triterpenoids. Part XX. The constitution and stereochemistry of a novel tetracyclic triterpenoid. *Journal of the Chemical Society* 2639-2652.
- Basu, N. et Rastogi, R.P., 1967. Triterpenoid saponins and sapogenins. *Phytochemistry* **6**, 1249-1270.
- Behling, H., Arz, H. W., Pätzold, J. et Wefer, G., 2000. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in northeastern Brazil, inferences from marine core GeoB 3104-1. *Quaternary Science Reviews* **19**, 981-994.
- Bertaux, J., Frohlich, F. et Ildefonse, Ph., 1998. A new application of FTIR spectroscopy for the quantification of amorphous and crystallized mineral phases. Exemple of organic rich sediments. *Journal of Sedimentary Research* **68**, 440-447.
- Bhutani, K. K, Kapoor, R. et Atal, C. K., 1984. Two unsymmetric tetracyclic triterpenoids from *Cissus quadrangularis*. *Phytochemistry* **23**, 407-410.
- Blunier, T. et Brook, E.J., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* **290**, 325-327.
- Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, A. Dällenbach, B. Stauffer, T. Stocker, D. Raynaud, Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., et Johnsen, S.J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* **394**, 739-743.
- Boar, R.B., 1983. Triterpenoids. *Terpenoids and steroids* **12**, 207-234.
- Boar, R.B., 1984. Triterpenoids. *Natural Products Reports* **3**, 53-65.
- Boiteau, P., Pasich, B. et Ratsimamanga, A.R., 1964. Triterpénoïdes en physiologie végétale et animale. Gauthiers-Villars, France.
- Borrego, A.G., Blanco, C.G. et Püttmann, W., 1997. Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Organic Geochemistry* **26/3-4**, 219-228.
- Bourdon S., 1999. Approches micromorphologiques et moléculaires de la diagenèse précoce de la matière organique dans une tourbe à Cypéracées en milieu tropical (Tritrivakely, Madagascar). Implications paléoenvironnementales. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France. 178 p..
- 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.

- Broecker, S.W., 1998. Paleocean circulation during the last deglaciation: a bipolar seesaw? *Paleoceanography* **13**, 119-121.
- Bryce, T.A., Eglinton, G., Hamilton, R.J., Martin-Smith, M. et Subramanian, G., 1967a. Triterpenoids from New Zealand plants – The triterpene methyl ethers of *Cortaderia toetoe* zotov. *Phytochemistry* **6**, 727-733.
- Bryce, T.A., Martin-Smith, M., Osske, G., Schreiber, K. et Subramanian, G., 1967b. Sterols and triterpenoids – Isolation of arundoin and sawamilletin from Cuban sugar cane wax. *Tetrahedron* **23**, 1283-1296.
- Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. et Djerassi, C., 1963. Mass spectroscopy in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *Journal of the American Chemical Society* **85**, 3688-3699.
- C**
- Carruthers, W. et Watkins, D.A.M., 1964. The constituents of high-boiling petroleum distillates. VIII. Identification of 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,9-trimethylpicene in an American crude oil. *Journal of the Chemical Society* 724-729.
- Carte géologique au 1/500 000ème de Sao Luiz :
- Centro Nordestino de Informações sobre Plantas (CNIP). Database version 2.0: <http://umbuzeiro.cnip.org.br/db/index.html>
- Chaffee, A. L. et Fookes, C.J.R., 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals-III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* **12**, 261-271.
- Chaffee, A. L. et Johns, R. B., 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2141-2155.
- Chaffee, A. L., Strachan, M. G. et Johns, R. B., 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals : Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2037-2043.
- Chandler, R.F. et Hooper, S.N., 1979. Friedelin and associated triterpenoids. *Phytochemistry* **18**, 711-724.
- Chatterjee, A., Mukhopadhyay, S. et Chattopadhyay, K., 1976. Lewis acid catalysed rearrangement of triterpenoids. *Tetrahedron* **32**, 3051-3053.
- Coates, R. M., 1967. On the friedelane-oleanane rearrangement. *Tetrahedron Letters* **42**, 4143-4146.

- Colinvaux, P.A., de Oliveira, P.E., Moreno, J.E., Miller, M.C. et Bush, M.C., 1996. A long pollen record from lowland Amazonia: forest cooling in glacial times. *Science* **274**, 85-88.
- Colinvaux, P.A., De Oliveira, P.E. et Bush, M.B., 2000. Amazonian and neotropical plant communities on glacial time-scales: The failure of the aridity and refuge hypotheses. *Quaternary Science Reviews* **19**, 141-169.
- Connoly, J.D. et Hill, R.A., 1986. Triterpenoids. *Natural Products Reports* **3**, 421-442.
- Connor H. E. comm. pers., 2002.
- Copard, Y., 2002. Altération diagénétique et post diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif-Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux). Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France. 273 p.
- Corbet, B., 1980. Origine et transformation des triterpènes dans les sédiments récents. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France. 106 p.
- Corey, E.J. et Ursprung, J.J., 1956. The stereochemistry of  $\alpha$ -amyryns. *Journal of the American Chemical Society* **78**, 183-188.
- Courtney, J. L., Gascoigne, R. M. et Szumer, A. Z., 1958. Triterpenoids of the friedelane series. Part III. The course of friedelane-oleanane rearrangement. *Journal of the Chemical Society*, 881-886.
- Cranwell P.A., 1984. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plant origin reflecting post-glacial vegetational succession. In "*Lakes sediments and environmental History*" (Edited by Haworth E.Y. and Lund J.W.G.), pp. 69-92. Univ. Press, Leicester, U.K.
- Cronquist, A., 1977. On the taxonomic significance of secondary metabolites in Angiosperms. *Plant Systematics and Evolution*, supplement **1**, 179-189.
- Crowley, T.J., 1995. Ice age terrestrial carbon changes revisited. *Global Biogeochemical Changes* **9**, 377-389.
- Curiale, J.A., 1988. Molecular genetic markers and maturity indicators in intermontane lacustrine facies: Kishenehn Formation, Montana. In: Matavelli, L., Novelli, L. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1987, Organic Geochemistry* **13**, 633-638.
- D**
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffense, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E., Jouzel, J. et Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218-220.

- Das, M. C. et Mahato, S. B., 1983. Triterpenoids. *Phytochemistry* **22**, 1071-1095.
- De Las Heras, F. X., Grimalt, J. O. et Albaiges, J., 1991. Novel C-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3379-3385.
- De Oliveira, P.E., Bush, M.B., Miller, M. et Colinvaux, P.A., 1995. A 40,000 year record from the Amazonian lowland forest of Brazil. Livre des résumés, 14th INQUA Congress, Berlin.
- Dean P. (Cambio, UK) et Mayes, S. (Cambridge, UK). comm. pers., 2002.
- Debella, A., Haslinger, E., Schmid, M.G., Bucar, F., Michl, G., Abebe, D. et Kunert, O., 2000. Triterpenoid saponins and sapogenin lactones from *Albizia Gummifera*. *Phytochemistry* **53**, 885-892.
- Deshmane, S.S. et Dev, S., 1971. Higher isoprenoids-II; Triterpenoids and steroids of *Saccharum officinarum* linn.. *Tetrahedron* **27/6**, 1109-1118.
- Devon, T. K. et Scott, A. I., 1972. Handbook of Naturally Occurring Compounds 2, Terpenes. Academic Press, New York, N.Y., 576 pp.
- Disnar, J.R. et Trichet, J., 1984. The influence of various divalent cations (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat. *Organic Geochemistry* **6**, 865-874.
- Disnar, J. R., Guillet, B., Kéravis, D., Massif, R. et Di-Giovanni, C., 2000. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis : main classical parameters. In "Entering the Third Millenium with a common approach to humic substances and organic matter in water, soil and sediments". Proc. IHSS 10. 2, 1211-1214. Progep, Toulouse.
- Disnar, J. R., Guillet, B., Kéravis, D., Di-Giovanni, C. et Sebag, D.. Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* Sous presse.
- Disnar, J.R., comm. pers., 2001.
- Djennadi, R., 2001. Sédimentation organo-minérale d'une tourbière d'altitude (site de Sibéria, Bolivie). Marqueurs des changements d'environnements au cours des derniers 13.000 ans. Implications paléoclimatiques. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 151 p..
- Djerassi, C., Budzikiewicz, H. et Wilson, J. M., 1962. Mass spectroscopy in structural and stereochemical problems. Unsaturated pentacyclic triterpenoids. *Tetrahedron Letters* **7**, 263-270.

- Dodd, R.S., Fromard, F., Rafii, Z.A. et Blasco F., 1995. Biodiversity among West African *Rhizophora*: Foliar wax chemistry. *Biochemical systematics and Ecology* **23**/7-8, 859-868.
- Douka-Mahuili, M.-J., 2002. Etude par sismique réflexion de la sédimentation Tardiglaciaire-Holocène du Lac Caço (NE du Brésil 3°S 43° W). Mémoire de Maîtrise des Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans, France.
- Duchamp, S., 2002. Reconstruction paléoenvironnementale et paléoclimatique du Nordeste Brésilien au cours des 20 derniers millénaires. Etude sédimentologique et minéralogique des sédiments du Lac Caço. Mémoire de DEA, Université d'Orsay, France.

## E

- Eglinton, G., Hamilton, R.J., Martin-Smith, M., Smith, S.J. et Subramanian, G., 1964. Arundoin – a naturally-occurring D:C-friedo-oleana-9(11)-ene. *Tetrahedron Letters* **34**, 2323-2327.
- Ekweozor, C.M., Okogun, J.I., Ekong, D.E.U. et Maxwell, J.R., 1979. Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). II. Analyses of shale for triterpenoid derivatives. *Chemical Geology* **27**, 29-37.
- Elgamal, M.H.A., Fayez, M. B. E. et Kemp, T. R., 1969. The mass spectra of some triterpenoid dehydration products. *Organic Mass Spectrometry* **2**, 175-194.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. et Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**/1, 23-42.
- Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 563-579.
- Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 755-784.
- Eva, H.D., de Miranda, E.E., Di Bella, C.M., Gond, V.O., Huber, A.S., Belward S.Fritz M.Sgrenzaroli De Grandi, G., Jones, S., Bartholomé, E., Achard, F., Dorado, A., Guimarães, M., Coutinho, A., Elvidge, C. et Vogt, P., 2002. A vegetation map of South America. Version d\_3.1. EUR 20159.EN, European Commission, Luxembourg.

## F

- Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A. et Peterson, L.C. (Eds.), 1997. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 155. College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Foudi, M., 2002. Distribution et état de préservation de la matière organique sédimentaire des sédiments superficiels du Lac Caço (Etat de Maranhão, Brésil). Mémoire de DEA, Université d'Orléans, France.
- François, L.M., Goddérès Y., Warnant, P., Ramstein, G., de Noblet, N. et Lorentz, S., 1999. Carbon stocks and isotopic budgets of the terrestrial biosphere at mid-Holocene and Last Glacial Maximum times. *Chemical Geology* **159**, 163-189.
- Fu, Jiamo, Sheng, Guoying, Liu, Dehan., 1988. Dans *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (eds Fleet, A.J., Kelts, K. & Talbot, M.R.). *Geological Society Special Publications* **40**, 279-289.
- ## G
- Garcia, S., Heinzen, H., Hubbuch, C., Martinez, R., de Vries, X. et Moyna, P., 1995. Triterpene methyl ethers from palmae epicuticular waxes. *Phytochemistry* **39/6**, 1381-1382.
- Gézequel, D., comm. pers., 2001
- Georgakopolous, A., 1984. Contribution à l'analyse des sédiments récents par la pyrolyse de type Rock-Eval. Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, 136 p.
- Gerard-Zaugg, L., 1994. Effets de la maturation thermique sur les processus d'oxydation des charbons. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 241 p.
- Giannasi, D.E. et Niklas, K.L., 1981. Comparative palaeobiochemistry of some fossil and extant Fagaceae. *American Journal of Botany* **68**, 762-770.
- Giannasi, D.E. et Niklas, K.L., 1985. The paleobiochemistry of fossil angiosperm floras. Part I. Chemosystematic aspects. Dans *Late Cenozoic history of the Pacific Northwest* (ed Smiley, C.J.) 161-174 (AAAS meeting, San Francisco, 1985).
- Goh, S.H., Lai, F.L. and Gee, P.T., 1988. Wax esters and triterpene methyl ethers from the exocarp of *Elaeis guineensis*. *Phytochemistry* **27/3**, pp.877-880.
- Greiner, A. Ch., Spyckerelle, C. et Albrecht, P., 1976. Aromatic hydrocarbons from geological sources-I. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron* **32**, 257-260.
- Greiner, A. Ch., Spyckerelle, C., Albrecht, P. et Ourisson, G., 1977. Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. V. Dérivés mono- et di-aromatiques du hopane. *Journal of Chemical Research (M)* 3829-3871(S) 334.



Guillet, B., Maman, O., Achoundong, G., Mariotti, A., Girardin, C., Schwartz, D. et Youta Happi, J., 2000. Evidences isotopiques et géochimiques de l'avancée de la forêt sur la savane au Cameroun. In: "Dynamique à long terme des écosystèmes forestiers intertropicaux" (Edited by Servant M. and Servant-Vildary S.) UNESCO-Paris and IRD-Paris publication, 169-174.

## H

Habaguchi, K., Watanabe, M., Nakadaira, Y., Nakanishi, K., Kiang, A.K. et Lim, F.Y., 1968. The full structures of lassic acid and its minor congener, an unsymmetric onoceradienedione. *Tetrahedron Letters* **9**, 3731-3734.

Haberle, S.G. et Ledru, M.-P., 2001. Correlations among charcoal records of fires from the past 16 000 years in Indonesia, Papua-New Guinea and Central and South America. *Quaternary Research* **55**, 97-104.

Haffer, J., 1969. Speciation in Amazonian forest birds. *Science* **165**, 131-137.

Halsall, T.G. et Alpin, R.T., 1964. A pattern development in the chemistry of pentacyclic triterpenes. *Progress in the chemistry of organic natural products* **22**, 153-202.

Harris, S.E. et Mix, A.C., 1999. Pleistocene Precipitation Balance in the Amazon Basin Recorded in Deep Sea Sediments. *Quaternary Research* **51/1**, 14-26.

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, B.J. et Peakman, T.M., 1992a. Novel triterpene-derived hydrocarbons of arborane/fernane series in sediments. Part I. *Tetrahedron* **48/19**, 3915-3924.

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Gülaçar, F.O., Buchs, A. et Eakin, P.A., 1992b. Novel triterpene-derived hydrocarbons of arborane/fernane series in sediments. Part II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3595-3602.

Hauke, V., 1994. Reconstruction de paléoenvironnements de dépôts en séries sédimentaires : Etude au moyen de marqueurs biologiques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France. 252 p.

Hazai, I., Alexander, G., Szekely, T., Essinger, B. et Radek, D., 1986. Investigations of hydrocarbons constituents of a young subbituminous coal by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography* **367**, 117-133.

Henderson, W., Wollrab, V. et Eglinton, G., 1969. Identification of steranes and triterpanes from a geological source by capillary gas liquid chromatography and mass spectrometry. in *Advances in Organic Geochemistry X* (Eds: Schenk, P.A. & Havenaar I.) 181-207 (Pergamon, Oxford, 1969).

Heupel, R. C., 1985. Varietal similarities and differences in the polycyclic isopentenoid composition of sorghum. *Phytochemistry* **23**/12, 2929-2937.

<http://www.cprm.gov.br/geo/slne.html>

<http://www.ecosolidariedade.com.br/eng/pnlencois.asp>,

<http://www.saoulisonline.com.br/turismo/lencois.htm>

[http://www.elo.com.br/turismo\\_lencois.php](http://www.elo.com.br/turismo_lencois.php)

Huang, Y., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Metzger, P. et Eglinton, G., 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific  $^{13}\text{C}$  analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**/9, 1383-1400.

## J

Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Ledru, M.-P., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A. et Turcq, B.. Onocerane testimonies to dry climatic events during the Quaternary in the Tropics. Soumis à *Organic Geochemistry*.

Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., M.-P., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A. et Turcq, B.. First isolation of pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lake Caço, Brazil). Geochemical, paleoenvironmental and phytochemical implications. Soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Sifeddine, A., Turcq, B. et Albuquerque, A. L. S., submitted. Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the Last Glacial Maximum under the tropics (Lagoa do Caço, NE Brazil). Soumis à *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

Jaffé, R. et Hausmann, K.B., 1995. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. *Organic Geochemistry* **22**/1, 231-235.

Jarolim, V., Hejno, K., Hemmert, F. et Sorm, F., 1965. Über die Zusammensetzung der Braunkohle, IX. Über einige aromatische Kohlenwasserstoffe des Harzanteils des Montanwachses. *Collect. Czech. Chem. Commun* **30**, 873-879.

## K

Kamperdick, C., Adam, G., Hong Van, N. et Van Sung, T., 1997. Chemical constituents of Madhuca pasquieri. *Zeitschrift für Naturforschung* **52**, 295-300.

Karliner, J. et Djerassi, C., 1966. Terpenoids. LVII. Mass spectral and nuclear magnetic resonance studies of pentacyclic triterpene hydrocarbons. *Journal of Organic Chemistry* **31**, 1945-1955.

- Killops, S.D., Raine, J.I., Woolhouse, A.D. et Weston R.J., 1995. Chemostratigraphic evidence of higher-plant evolution in the Taranaki Basin, New-Zealand. *Organic Geochemistry* **23/5**, 429-445.
- Kimble, B.J., 1972. The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons. Thèse de Doctorat, Université de Bristol, Royaume Uni.
- Kimble, B.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P. et Eglinton, G., 1974. Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. *Chemical Geology* **14**, 173-198.
- Knoppers, B., comm. pers., 2001.

## L

- Labeyrie, L., 2000. Glacial climate instability. *Science* **290**, 1905.
- Lafargue, E. et Ariztegui, D., 1997. Environmental controls on lacustrine organic matter chemical quality as inferred from the study of recent lake sediments. Dans : 18<sup>th</sup> Meeting on Organic Geochemistry. Sept. 22-26, Maastricht, Livre des résumés pp. 467-468.
- Lafargue, E. et Burwood, R., 1997. Improved source rock characterization utilising Rock-Eval 6 derived oxygen indices. Dans : 18<sup>th</sup> Meeting on Organic Geochemistry. Sept. 22-26, Maastricht, Livre des résumés pp. 727-728.
- Lafargue, E., Marquis, F. et Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **53/4**, 421– 437.
- 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.
- Lallier-Vergès, E., Sifeddine, A., Beaulieu, J.L. de, Reille, M., Tribouvillard, N., Bertrand, P., Mongenot, T., Thouveny, N., Disnar, J.R. et Guillet, B., 1993. Sensibilité de la sédimentation organique aux variations climatiques du Tard-Würm et de l'Holocène – Lac du Bouchet (Haute Loire, France). *Bulletin de la Société Géologique Française* **164**, 661-673.
- Langford, F.F. et Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolysable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG Bulletin* **74**, 799-804.
- Lecompte-Barbet, O., 1981. Etude de l'ornementation du tégument externe des graines d'*Ononis L.* au microscope électronique a balayage. *Adansonia* **3/1**, 19-36.

- Ledru, M.-P., Bertaux, J., Sifeddine, A. et Suguio K., 1998. Absence of Last Glacial Maximum records in lowland tropical forests. *Quaternary Research* **49**, 233–237.
- Ledru, M.P., Cordeiro, R.C., Dominguez, J.M.L, Martin, L., Mourguiart, P., Sifeddine, A. et Turcq, B., 2001. Late-glacial cooling in Amazonia as inferred from pollen at Lagoa do Caço, Northern Brazil. *Quaternary Research* **55**, 47-56.
- Ledru, M.P., Mourguiart, P., Ceccantini, G., Turcq, B. et Sifeddine, A., 2002. Tropical climates in the game of two hemispheres revealed by abrupt climatic change. *Geology* **30/3**, 275-278.
- Ledru M.-P., 2002. Communication personnelle.
- Lemoine, S., Adam, P., Albrecht, P. et Connan, J., 1996. Novel series of diaromatics 14-methyl steroids occurring in petroleum. *Tetrahedron Letters* **37/16**, 2837-2840.
- Leyden, B.W., 1995. Evidence of the Younger Dryas in Central America. *Quaternary Science Reviews* **14**, 833-839.
- Logan, G.A. et Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Organic Geochemistry* **21/8-9**, 857-870.
- Lohmann, F., 1988. Aromatisations microbiennes de triterpènes végétaux. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 105 p.
- Loureiro, M.R.B. et Cardoso, J.N., 1987. Identificacao de des-a-fernenos no xisto do Vale do Paraiba; novos marcadores biologicos tetracyclicos. In: "Encontro Nacionales de Quimica Analytica" 4. Sociedad Brasileira de Quimica, Sao Paulo.
- Loureiro, M.R.B. et Cardoso, J.N., 1990. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. *Organic Geochemistry* **15/4**, 351-359.
- Lüniger, G. et Schwark, L., 2002. Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies : an example from an Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* **148**, 275-288.

## M

- Mahato, S.B. et Sen, S., 1997. Advances in triterpenoid research 1990-1994. *Phytochemistry* **44/7**, 1185-1236.
- Mahato, S.B., Nandy, A.K. et Roy, G., 1992. Triterpenoids. *Phytochemistry* **9**, 2199-2249.
- Mahato, S.B., Sarkar, S.K. et Poddar, S.G., 1988. Triterpenoid saponins. *Phytochemistry* **27**, 3037-3067.
- Maman, O., Marseille, F., Guillet, B., Disnar, J.R. et Morin, P., 1996. Separation of phenolic aldehydes, ketones and acids from lignin degradation by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* **755/ 1**, 89-97.

- Manalt, F., Beck, C., Disnar, J.R., Deconninck, J.-F. et Recourt, P., 2001. Evolution of clay mineral assemblages and organic matter in the Lateglacial-Holocene sedimentary infill of Lake Annecy (Northwestern Alps): paleoenvironmental implications. *Journal of Paleolimnology* **25**, 179-192.
- Martin, L., Flexor, J.M. et Suguio, K., 1995. Vibrotestemunhador leve. Construção, utilização e potencialidades. *Revista IG. Sao Paulo* **16**, 59-66.
- Martin, L., Bertaux, J., Corrège, T., Ledru, M.-P., Mourguiart, P., Sifeddine, A., Soubières, F., Wirmann, D., Suguio, K. et Turcq, B., 1997. Astronomical forcing of contrasting rainfall changes in tropical South America between 12,400 and 8800 cal yr B.P. *Quaternary Research* **47**, 117-122.
- Martin-Smith, M., Subramanian, G. et Connor, H.E., 1967. Surface wax components of five species of cortaderia (Gramineae) – A chemotaxonomic comparison. *Phytochemistry* **6**, 559.
- Masuda, K., Shiojima, K. et Ageta, H., 1989. Fern constituents: four new onoceradienes isolated from Lemmaphyllum microphyllum Presl. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **37**, 263-265.
- Meyers, P.A. et Lallier-Vergès, E., 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* **21**, 345-372.
- Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B.J., Fago, F.J., Hickey, L.J., Peakman, T.M. et Taylor, D.W., 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science* **265**, 768-771.
- Moldowan, J.M., Zinniker, D., Dahl, J., Fago, F.J., Li, H. et Taylor, D.W., 2002. Clues to the evolutionary roots of angiosperms from the molecular fossil oleanane. IMO 2003, Livre des résumés, pp.

## N

- Niklas, K.L. et Giannasi, D.E., 1985. The paleobiochemistry of fossil angiosperm floras. Part II. Diagenesis of organic compounds with particular reference to steroids. Dans *Late Cenozoic history of the Pacific Northwest* (ed Smiley, C.J.) 175-183 (AAAS meeting, San Francisco, 1985).
- Nishimoto, K., Ito, M., Natori, S. et Ohmoto, T., 1968. The structures of arundoin, cylindrin and fernenols. Triterpenoids of fernane and arborane groups of Imperata cylindrical var. koenigii. *Tetrahedron* **24**, 735-752.

- Nishisawa, M., Nishide, H., Kosela, S. et Hayashi, Y., 1983. Structure of lansiodides: biologically active new triterpene glycosides from *Lansium domesticum*. *Journal of Organic Chemistry* **48**, 4462.
- Noël, H., 2002. Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, le Petit Lac) – Rôles respectifs de l'Homme et du Climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières années. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France. pp. 273.
- Nytoft, H.P., Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen F.G. et Fowler M.G., 2002. Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments. *Organic Geochemistry* **33**, 1225-1240.

## O

- Ohmoto, T., Ikuse, M. et Natori, S., 1970. Triterpenoids of the Gramineae. *Phytochemistry* **6**, 559.
- Ohmoto, T., Nishimoto, K., Ito M., et Natori, S., 1965. Triterpene methyl ethers from rhizome of *Imperata cylindrica* var. *media*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **13/2**, 224-226.
- Oros, D.R. et Simoneit, B., 2001. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* **16**, 1513-1544.
- Ourisson, G. et Rohmer, M., 1982. Prokaryotic polyterpenes: Phylogenetic precursors of sterols. *Current Topics in Membrane Transport* **17**, 153-182.

## P

- Pakrashi, S.C. et Samanta, T.B., 1967. Acid induced epimerisation and rearrangements of Arborinol, the novel triterpene from *Glycosmis arborea*. *Tetrahedron Letters* **38**, 3679-3684.
- Pant, P. et Rastogi, R. P., 1979. The triterpenoids. *Phytochemistry* **18**, 1095-1108.
- Paul, R., Michaelsen, B.H. et McKirdy, D.M., 1998. Fernenes and other triterpenoid hydrocarbons in *Dicroidium*-bearing triassic mudstones and coals from South Australia. *Organic Geochemistry* **29/5**, 1331-1343.
- Paupit, R.A., Waters, J. M., Rowan, D.D., Russell G.B., Connor H.E. et Purdie A.W., 1984. The Structure of 19aH-Lupeol Methyl Ether from *Chionochloa bromoides*. *Australian Journal of Chemistry* **37**, 1341-1347.

- Pearson, M. et Obaje, N.G., 1999. Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry* **30**, 583-592.
- Perkins, G.M., Bull, I.D., ten Haven, H.L., Rullkötter, J., Smith, Z.E.F. et Peakman, T.M., 1995. First positive identification of triterpenes of the taraxastane family in petroleum and oil shales: 19 (H)-Taraxastane and 24-nor-19 (H)-Taraxastane. Evidence for a previously unrecognised diagenetic alteration pathway of Lup-20(29)-ene derivatives. In: *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History* (Grimalt J.O., Doronsorra C. et al., eds.), 247-249. A.I.G.O.A., San Sebastian.
- Peters, K. E. et Moldowan, J. M., 1993. *The biomarker guide*. Prentice Hall.
- Philp, R. P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Poinsot, J., Adam, P., Trendel, J.M., Connan, J. et Albrecht, P., 1992. Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59/22**, 4653-4661.
- Prarotono, T. et Wolff, G.A., 1998. Organic geochemistry of lacustrine sediments : a record of the changing trophic status of Rostherne Mere, U.K. *Organic Geochemistry* **28**, 729-747.
- Purdie, A.W. et Connor, H.E., 1973. Triterpene methyl ethers of *Cortaderia splendens*. *Phytochemistry* **12/5**, 1196.

## R

- Raffi, Z.A., Dodd, R.S. et Fromard, F., 1996. Biogeographic variation in foliar waxes of mangrove species. *Biochemical Systematics and Evolution* **23/7-8**, 859-868.
- Reinhard Jetter, comm. pers., 2002.
- Ries-Kautt, M. (1986) Etude des lipides dans divers types de sols. Aspects Moléculaires. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 152p.
- Rowan, M. G. et Dean, P. D. G., 1972. -Onocerin and sterol content of twelve species of *Ononis*. *Phytochemistry* **11/11**, 3263-3265.
- Rowan, D. D. et Russell, G. B., 1992. 3 -methoxy-hop-22(29)-ene from *Chionochloa cheesmanii*. *Phytochemistry* **31/2**, 702-703.
- Rowan, M.G., Dean, P.D.G. et Goodwin, T.W., 1971. The enzymic conversion of squalene, 2(3),22(23)-diepoxide to -onocerin by a cell-free extract of *Ononis spinosa*. *FEBS Letters* **12**, 229-232.

- Rowe, J.W. et Bower, C.L., 1965. Triterpenes of Pine barks: Naturally occurring derivatives of serratenediol. *Tetrahedron Letters* **32**, 2745-2750.
- Ruan, H.D., Frost, R.L., Kloprogge, J.T. et Duong, L., 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. II. Effect of aluminium substitution on the behaviour of hydroxyl units. *Spectrochimica Acta Part A* **58**, 479-491.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D. et Wendisch, D., 1982. Novel 23,28-bisnorlupanes in Tertiary sediments-Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2501-2509.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M. et ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* **21**, 215-233.
- Russell, G.B., Connor, H.E. et Purdie, A.W., 1976. Triterpene methyl ethers of *Chinocloa* (Gramineae). *Phytochemistry* **15**, 1933-1935.

## S

- Salgado-Labouriau, M.L., 1997. Late Quaternary palaeoclimate in the savannas of South America. *Journal of Quaternary Science* **12/5**, 371-379.
- Salgado-Labouriau, M. L., Barberi, M., Ferraz-Vicentini, K. R. et Parizzi, M. G., 1998. A dry climatic event during the Late Quaternary of tropical Brazil. *Review of Paleobotany and Palynology* **99**, 115-129.
- Samaraweera, U., Subramaniam, S., Ubais, M. and Sultanbawa, S., 1983. 3,5,7,3',5'-Pentahydroxyflavan and 3 -methoxyfriedelan from *Humboldtia laurifolia*. *Phytochemistry* **22/2**, 565-567
- Sarazin, G., comm. pers., 2001.
- Schaeffer, P., Trendel, J.-M. et Albrecht, P., 1995. An unusual aromatization process of higher plant triterpenes in sediments. *Organic Geochemistry* **23/3**, 273-275.
- Schefuss, E., Versteegh G.J.M, Jansen, J.H.F, et Sinnighe Damsté, J.S., 2001. Marine and terrigenous lipids in southeast Atlantic sediments (Leg 175) as paleoenvironmental indicators: initial results. In Wefer, G., Berger, W.H., and Richter, C. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, 175.
- Schmitter, J.M., Sucrow, W. et Arpino, P.J., 1982. Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers: 8,14-seco-hopanes in a Nigerian crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2345-2350.
- Schulten, H.-R. et Leinweber, P., 1996. Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modelling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **38**, 1-53.



- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P. et Durand, A. Soil organic matter (SOM) characterization using Rock-Eval Pyrolysis: Preservation rates of main organic fractions by decomposition of the S2 peak. Soumis à *Organic Geochemistry*.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Schimmelmann, A. and Hayes, J., 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Organic Geochemistry* **30**, 1193-1200.
- Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Takase, Y., Ageta, T. et Ageta H., 1992. Mass Spectra of Pentacyclic Triterpenoids. *Chemical Pharmacology Bulletin* **40/7**, 1683-1690.
- Sifeddine, A., Bertrand, Ph., Fournier, M., Martin, L., Servant, M., Suguio, K. et Turcq, B., 1994. La sédimentation organique lacustre en milieu tropical humide (Carajas, Amazonie orientale, Brésil): relation avec les changements climatiques des 60000 dernières années. *Bulletin de la Société Géologique Française* **165/6**, 613-621.
- Sifeddine, A., Bertrand, Ph., Lallier-Vergès, E. et Patience, A., 1996. The relationships between lacustrine organic sedimentation and palaeoclimatic variations. Lac du Bouchet, Massif Central, France. *Quaternary Science Reviews* **15**, 203-211.
- Sifeddine, A., Bertaux, J., Mourguiart, Ph., Disnar, J.R. et Laggoun-Défarce, F., 1998. Etude de la sédimentation lacustre d'un site de forêt d'altitude des Andes centrales (Bolivie). Implications Paléoclimatiques. *Bulletin de la Société Géologique Française* **169**, 395-402.
- Sifeddine, A., Martin, L., Turcq, B., Volkmer-Ribeiro, C., Soubiès, F., Campello Cordeiro, R. et Suguio, K., 2001. Variations of the Amazonian rainforest environment : a sedimentological record covering 30,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology* **168**, 221-235.
- Sifeddine, A., Albuquerque, A.L.S., Ledru, M.P., Turcq, B., Knoppers, B., Martin, L., Zamboni de Mello, W., Passenau, H., Landim Dominguez, J.M., Campello Cordeiro, R., Abrao, J.J. et Bittencourt, A.C.S.P., in press. A 21,000 cal years paleoclimate change in Caço Lake Northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Sous presse.
- Simoneit, B., Otto, A. et Wilde, V., 2003. Novel phenolic biomarker triterpenoids of fossil laticifers in Eocene brown coal from Geiseltal, Germany. *Organic Geochemistry* **34**, Sous presse.
- Smith, R.M. et Martin-Smith, M., 1978. Triterpene methyl ethers in leaf waxes of *Saccharum* and related genera. *Phytochemistry* **17/8**, 1307-1312.

- Spyckerelle, C., 1975. Constituants aromatiques de sédiments. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France. pp.134.
- Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* **18**/1, 51-66.
- Strachan, M.G., Alexander, R., et Kagi, R.I., 1988. Trimethylnaphtalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1255-1264.
- Stuiver, M. et Reimer, P.J., 1993. Extended  $^{14}\text{C}$  database and revised CALIB 3.0.  $^{14}\text{C}$  age calibration program. *Radiocarbon* **35**, 215-230.
- Stuiver, M., Reimer, P.J. et Braziunas, T.F., 1998. High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples. *Radiocarbon* **40**, 1127-1151.
- Stute, M., Forster, M., Frischkorn, H., Serejo, A., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S. and Bonani, G., 1995. Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the last glacial maximum. *Science* **269**, 379-383.
- T**
- Talbot, M.R. et Livingstone, D.A., 1989. Hydrogen index and carbon isotopes of lacustrine organic matter as lake level indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **70**, 121-137.
- ten Haven, H. L., Peakman, T.M. et Rullkötter, J., 1991.  $^{2}$ -triterpenes: Early intermediates in the diagenesis of terrigenous triterpenoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1993-2000.
- ten Haven, H. L., Rullkötter, J. et Stein, R., 1992. Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern North Atlantic (leg 108): comparison of a coastal upwelling area (site 658) with a non upwelling area (site 659). *Proceedings of the Ocean Drilling Programme Scientific Results* **108**, 351-360.
- ten Haven, H.L. et Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2543-2548.
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E. et Henderson, K. A., 2000. Ice-core palaeoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum. *Journal of Quaternary Science* **15**/4, 377-394.
- Thompson, L.G., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Sowers, T.A., Henderson, K.A., Zagarodnov, V.S., Lin, P.N., Mikhaleiko, V.N., Campen, R.K., Bolzan, J.F., Cole-Dai, J. et Francou, B.A., 1998. 25,000 year tropical climate history from Bolivian ice cores. *Science* **282**, 1858-1864.

- Thompson, L.G., Mosely-Thompson, E., Davis, M.E., Lin, P.-E., Henderson, K.A., Cole-Dai, B. et Liu, K.B., 1995. Late glacial stage and Holocene tropical ice core records from Huascaren, Peru. *Science* **269**, 46-50.
- Tieguan, W., Pu, F., et Swain, F.M., 1988. Geochemical characteristics of crude oils and source beds in different continental facies of four oil-bearing basins, China. Dans *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (eds Fleet, A.J., Kelts, K. & Talbot, M.R.), *Geological Society Special Publications* **40**, 309-325.
- Tori, M., Aoki, M., Nakashima, K., Asakawa, Y., 1995. Triterpenoids from the liverworts *Symphyogyna brasiliensis* and unidentified *Frullania* species. *Phytochemistry* **39**/1, 99-103.
- Trendel, J. M., Lohmann, F., Kintzinger, J. P., Albrecht, P., Chiaroni, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J. et Pascard, C, 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* **45**, 4457-4470.
- Trendel, J., 1985. Dégénération des triterpènes dans les sédiments. Aspects photochimiques et microbiologiques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, 126 p.
- Tsuda, Y., Sano T., Kawaguchi, K. et Inubushi, Y., 1964. -Onoceradiene-serratene isomerization and the configuration of serratenediol. *Tetrahedron Letters* **5**, 1279-1284.
- Turcq, B., Abrao, J. J., Albuquerque, A. L. S., Cordeiro, R., Flexor, J. M., Ledru, M.-P., Martin, L., Sifeddine, A., Simoes Filho, F. F. L. et Suguio, K., 2000. Brazilian paleoclimates since the Last Glacial Maximum. 31<sup>th</sup> International Geological Congress, Rio de Janeiro, 6-17 août 2000.
- Turcq, B., comm. pers., 2001.
- Turcq, B., Cordeiro, R.C., Sifeddine, A., Simoes Filho, F.F.L., Albuquerque, A.L.S. et Abrao, J.J., 2002. Carbon storage in Amazonia during the LGM: data and uncertainties. *Chemosphere* **49**, 821-835.
- Turcq, B., Pressinotti, M.M.N. et Martin, L., 1997. Paleohydrology and paleoclimate of the past 33,000 years at the Tamandua River, Central Brazil. *Quaternary Research* **47**, 284-294.

## U

- Uyeo, S., Okada, J., Matsunaga, S. et Rowe, J.W., 1968. The structure and stereochemistry of abieslactone. *Tetrahedron* **24**, 2859-2880.

## V

- van Aarssen B.G.K., Alexander R. et Kagi R. I., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**/8, 1417-1424.
- van der Hammen, T. et Absy, M.L., 1994. Amazonia during the last glacial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **109**, 247-261.
- van 't Veer, R., Islebe, G.A. et Hooghiemstra, H., 2000. Climatic change during the Younger Dryas chron in northern. South America: a test of the evidence. *Quaternary Science Reviews* **19**, 1821-1835.
- Vliex, M., Hagemann, H. W. et Püttmann, W., 1994. Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwest Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4689-4702.
- Volkman, J.K., Allen, D.I., Stevenson, P.L. et Burton, H.R., 1986. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ace Lake. Dans *Advances in Organic Geochemistry*. 1985, (Eds : D. Leythaeuser et J. Rullkötter), 671-681. Pergamon Press, Oxford.
- Volkmer-Ribeiro, C., comm. pers., 2002.

## W

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

[www.ngdc.noaa.gov/paleo/lapd.html](http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/lapd.html)



## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE II

Tableau 1 : Modes de cyclisation de quelques structures de triterpènes pentacycliques.

Tiré de Henderson *et al.*, 1969.

Tableau 2 : Distribution des squelettes de triterpènes pentacycliques dans le monde vivant

### CHAPITRE III

Table 1: Radiocarbon ages from Lagoa do Caço sediments.

Table 2: Description of the main organic classes identified in the palynofacies of Lagoa do Caço sediments.

### CHAPITRE IV

Table 1: Samples description and geochemical parameters.

Table 2: Mass spectral data for PTME.

Table 3: Sources inventory of PTME.

### CHAPITRE V

Table 1: Radiocarbon ages of Total Organic Matter (TOM) and vegetal remains from cores 98-3, 98-4 and 97-1.

Table 2: Onocerane-related molecules and plants species from which they have been isolated.

### CHAPITRE VI

Table 1: Sample location on the core and Rock-Eval parameters.

Table 2: Compound list with retention time, mass spectral data, tentative identification and references.

### CHAPITRE VII

Tableau 1 : Récapitulatif des principales structures de PTME identifiées dans les sédiments du Lac Caço. \* ME = Ether méthylique.

Tableau 2 : Sources de 3 -triterpénols dans les végétaux actuels.

Tableau 3 : Ions spécifiques sélectionnés pour la quantification par CG-SM

des PTME isolés des sédiments du Lac Çaço.

## **CHAPITRE VII**

Tableau 1: Rapports d'abondance des dérivés de la lignine obtenus sur des macro-restes végétaux prélevés dans U2.

## **ANNEXES**

Tableau 1 : Valeurs obtenues lors de la quantification des PTME par CG-SM.

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

Figure 1 : Localisation du Lac Caço. Source : [www.expedia.com](http://www.expedia.com)

Figure 2 : Déplacement saisonnier de la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT).  
Modifié d'après Martin *et al.*, 1997.

Figure 3 : Carte Géologique simplifiée de la région du Lac Caço. Extrait de la feuille au  
1/500 000ème de Sao Luiz (Editions du CRPM).

Figure 4 : Image satellite et carte d'interprétation synthétique de la région du Lac Caço.  
Extrait de Douka-Mahuili, 2002.

Figure 5 : Carte Bathymétrique, position des carottes étudiées et des profils longitudinal  
(A) et latéral (B). Modifié d'après Douka Mahuili, 2002.

Figure 6 : Profils bathymétriques transversal (A) et longitudinal (B) du Lac Caço. Pour  
le tracé des profils, se reporter à la figure 5.

Figure 7 : Profil sismique 15 et interprétation.

Figure 8 : Portion centrale du profil longitudinal SO-NE et interprétation. La longueur  
du profil est d'environ 500m.

Figure 9 : Profil sismique 17 et interprétation.

Figure 10 : Photographie de la marge nord-est du Lac Caço et des ceintures de joncs qui  
s'y développent.

Figure 11 : Variations des principaux paramètres Rock-Eval sur des échantillons de  
sédiments superficiels prélevés selon le profil transversal. Modifié d'après  
Foudi, 2002. a : S2, TpS2 ; b : IH, IO, COT.

Figure 12 : Photographies du Parc National des Lençóis Maranhenses. Sources :  
<http://www.ecosolidariedade.com.br/eng/pnlencois.asp>,  
<http://www.saoluisonline.com.br/turismo/lencois.htm>

[http://www.elo.com.br/turismo\\_lencois.php](http://www.elo.com.br/turismo_lencois.php).

Figure 13 : Carte de répartition de la végétation actuelle dans le nord est du Brésil.  
Modifié d'après : Global Land Cover 2000. Vegetation Map of Latin  
America - Draft V-1, Hugh Eva, GVM, JRC Ispra©.

Accès internet : <http://www.gvm.sai.jrc.it/glc2000/defaultGLC2000.htm>

Figure 14 : Comparaison de la position de la Zone de Convergence Inter-Tropicale  
pendant l'été austral entre aujourd'hui et le début de l'Holocène. Localisation  
des principaux sites étudiés en Amérique du Sud. Modifié d'après Martin *et al.*, 1997.



- Figure 15 : Enregistrements sédimentaires depuis 36000 14C b.p. en Amérique du Sud. Complété d'après Salgado-Labouriau, 1997 et Ledru *et al.*, 1998. Les numéros encadrés correspondent à la localisation des sites sur la figure 14.
- Figure 16 : Différentes hypothèses sur la distribution de végétation pendant le Dernier Maximum Glaciaire en Amérique du Sud. D'après Turcq *et al.*, 2002.  
(a) Van Campo *et al.*(1993), (b) Crowley (1995), (c) Adams et Faure (1998).
- Figure 17 : Variations du  $^{18}\text{O}$  de deux carottes de glaces prélevées a) dans les glaciers andins (Huascarán et Sajama) et b) en Antarctique (BYRD) et en Arctique (GISP2). D'après Thompson *et al.*, 1998; 2000; Blunier *et al.*, 1998; Blunier et Brook, 2001).
- Figure 18 : Comparaison des flux de pollen, de spores de fougères et des valeurs du rapport Ti-Ca avec l'enregistrement en  $^{18}\text{O}$  de foraminifères. Carotte marine forée au Nord-Est du Brésil. Extrait de Behling *et al.*, 2000.
- Figure 19 : Résultats palynologiques obtenus sur la carotte 97-1 prélevée dans les sédiments du Lac Caço. Extrait de Ledru *et al.*, 2001.
- Figure 20 : Enregistrement pollinique et flux minéraux dans la carotte 97-1 du Lac Caço et comparaison avec le  $^{18}\text{O}$  des forages GISP et BYRD. Extrait de Sifeddine *et al.*, sous presse.
- Figure 21 : Enregistrement du Dryas Récent par l'analyse palynologique des sédiments du Lac Caço. Extrait de Ledru *et al.*, 2002.

## CHAPITRE II

- Figure 1: Description structurale des triterpènes pentacycliques
- Figure 2 : Quelques structures de base de triterpènes pentacycliques
- Figure 3 : Numérotation des carbones et dénomination des cycles des triterpènes pentacycliques. Exemples de l'oléane et du hopane.
- Figure 4 : Table des préfixes traduisant l'extension ou la réduction du nombre de carbones et illustration en série hopane.
- Figure 5 : Modifications des dimensions des cycles A et E en série oléane.
- Figure 6 : Transpositions néo- de groupements méthyles en série lupane.
- Figure 7 : Transpositions friédo- en série ursane.
- Figure 8 : Suppression du cycle A en série lupane.
- Figure 9 : Rupture d'une liaison participant à un cycle. Exemple de l'oléane.
- Figure 10 : Exemple de structure d'une sapogénine avec un aglycone de type oléane.  
(D'après Debella *et al.*, 2000).

- Figure 11 : Chaînes biosynthétiques conduisant aux  $\alpha$ - et  $\beta$ -amyrines à partir de l'époxy-squalène. Tiré de Mahato et Sen, 1997.
- Figure 12 : Perte du groupement alcool de la  $\beta$ -amyrine. Formation de néo-oléanadiènes, d'oléanadiènes et d'oléanènes.
- Figure 13 : Formation de des-A-triterpènes. Exemple en série oléanane (tiré de Corbet, 1980 et Trendel, 1985).
- Figure 14 : Dégradation de l'acide  $\beta$ -boswellique et déméthylation en C4.
- Figure 15 : Transformation progressive de la  $\beta$ -amyrine en composés tétracycliques aromatiques.
- Figure 16 : Transformation progressive de la  $\beta$ -amyrine en composés pentacycliques aromatiques.
- Figure 17 : Aromatisation des composés de type oléanane sur le cycle D et des composés de type ursane sur le cycle E en contexte évaporitique. Selon Poinot *et al.*, 1995.
- Figure 18 : Voies diagénétiques proposées pour la formation des A-phénols de triterpènes pentacycliques (modifié d'après Simoneit *et al.*, sous presse).

### CHAPITRE III

- Figure 1: Localisation map and coring sites.
- Figure 2: Carbon isotopes chronology (a) and results from organic petrography (b).
- Figure 3: Rock-Eval main parameters variations.
- Figure 4: Confrontation of Rock-Eval main parameters:
- a-  $IH=f(OIRE6)$ ; Pseudo Van Krevelen diagram,
  - b-  $S2=f(TOC)$ ,
  - c-  $S3CO_2=f(TOC)$ .

**CHAPITRE IV**

- Figure 1: a- Total ionic current in the 55-65min time range of the DCM fraction isolated from Lagoa do Caço sediments.  
b- Reconstructed chromatogram of available reference compounds.
- Figure 2: a- Selected ion chromatograms of the DCM fraction isolated from sediments of Lagoa do Caço.  
b- Reconstructed chromatogram from selected fragments for available reference compounds.
- Figure 3: a- Mass spectra and proposed structures for compounds 2 and 4 and authentic crugallin.  
b- Fragmentation mechanisms for <sup>14</sup>D-friedo PTME.
- Figure 4: a- Mass spectra and proposed structures for compounds 3, 5 and 6 and authentic  $\beta$ -amyrin ME.  
b- Fragmentation mechanisms for <sup>12</sup>PTME with oleanane/ursane skeleton.
- Figure 5: a- Mass spectra of compound 7 and authentic miliacin.  
b- Fragmentation mechanisms for <sup>13,18</sup>PTME with oleanane/ursane skeleton.
- Figure 6: Partial m/z 229 + 241 + 255 + 261 + 273 + 287 + 391 + 393 + 425 + 440 mass chromatograms illustrating the relative abundance of D:C- and E:C-friedo PTME in (a) Lagoa do Caço sediments (073 and 170) and (b) reconstructed mass chromatogram of available authentic molecules.
- Figure 7: a- Mass spectra and proposed structures of compounds 8, 10, 13, 14 and 15 and authentic arundoin and cylindrin.  
b- Fragmentation mechanisms for <sup>9(11)</sup> and <sup>8</sup>PTME with D:C- or E:C-friedo structure and five-membered E-ring.
- Figure 8: a- Mass spectrum and structure of compound 11.  
b- Cross plot of m/z 229 + 261 + 393 against m/z 241 + 273 + 425 highlighting the presence of baurenol ME.
- Figure 9: Mass spectrum and tentative structure of compound 1.
- Figure 10: Mass spectra of compounds 9, 12 and 16.
- Figure 11: Mass spectra of authentic cycloartenol and lupeol methyl ethers.

## CHAPITRE V

Figure 1: Localisation map and coring sites.

Figure 2: Chromatogram of m/z 191 showing the distribution of hopanoids and onocerane in sample 170 (352cm depth).

Figure 3: a) Mass spectrum and structure of onocerane I identified in the sediments of Lake Caço, b) Structure of onocerane I, carbon numbering and major fragments.

Figure 4: Onocerane abundance compared with Rock-Eval parameters on core 98-3 and pollen results from the lower half of core 98-4 and core 97-1.

## CHAPITRE VI

Figure 1: Partial TIC of the aliphatic fraction in sample 170.

Figure 2: Selected ion chromatogram of the aliphatic fraction in samples 170 and 229 highlighting the relative abundance of des-A-triterpenoids.

Figure 3: Mass spectra and proposed structures of compounds 1 to 9.

Figure 4: Selected ion mass chromatograms of aromatic compounds in samples 073 (a) and 229 (b). 1- Distribution of aromatic compounds according to molecular ions (336, 360, 372, 374, 376, 378 and 380); 2- Distribution of aromatic compounds according to specific fragments (m/z 145 + 158 + 170 + 172, m/z 181 + 195 + 207 + 221 and m/z 257 + 342).

Figure 5: Mass spectra and tentative structures of compounds 20 and 27.

Figure 6: Mass spectra and tentative structures of compounds 16, 17 and 18.

Figure 7: Mass spectrum and tentative structure of compound 32.

Figure 8: Mass spectrum and tentative structure of compound 12.

Figure 9: Mass spectra of compounds 14 and 15.

Figure 10: Mass spectra of compounds 13, 30 and 34. Structures of compounds 30 and 34 are inferred from mass spectral data in Stout (1992).

Figure 11: Mass spectra and tentative structures of compounds 25, 28 and 29.

Figure 12: Mass spectra and tentative structures of compounds 21 and 24.

Figure 13: Figure 13: Fragmentation mechanism for 24,25-dinor-arbora-1,3,5,7,9-pentaene (adapted from Hauke, 1994) and proposed mechanism for A-B-ring diaromatics with euphane or lanostane structure.

Figure 14: Mass spectra and tentative structures of compounds 19 and 23.

Figure 15: Mass spectra and tentative structures of compounds 26, 31 and 33.

Figure 16: Mass spectra and tentative structures of compounds 11 and 22.

**CHAPITRE VII**

- Figure 1 : Réarrangements de divers triterpénoïdes pentacycliques insaturés en oléan-12-ène. D'après Rullkötter *et al.*, 1994.
- Figure 2 : Réarrangements de composés de la série des friédo-oléanènes en milieu acide. D'après Rullkötter *et al.*, 1994.
- Figure 3 : Synthèse des réarrangements de double liaison et de structure en série hopane (a) et oléanane (b). Modifié d'après Ageta *et al.*, 1987.
- Figure 4 : Réarrangement du taraxéryle acétate en -amyrine acétate par traitement au BF<sub>3</sub>. D'après Chatterjee *et al.* (1976).
- Figure 5 : Réarrangements et épimérisation du friédél-8-én-3 -ol sous l'effet d'un traitement au BF<sub>3</sub>. D'après Chatterjee *et al.* (1976).
- Figure 6 : Mécanisme d'épimérisation de la fonction alcool du friédél-8-én-3 -ol. D'après Chatterjee *et al.* (1976).
- Figure 7 : Epimérisation et réarrangements de l'arborinol (arbor-9(11)-én-3 -ol) dans des conditions acides. D'après Pakrashi et Samanta, 1967.
- Figure 8 : Epimérisation acide de la liaison 3 - du cycle A en 3 - dans les PTME. D'après G. Eglinton, communication personnelle, 2002.
- Figure 9 : Principales structures de PTME identifiées dans les sédiments du Lac Caço. Hypothèses sur les relations de type précurseur-produit pouvant intervenir durant la diagenèse.
- Figure 10 : Conversion des PTME sous traitement acide. a) Chromatogrammes d'ions spécifiques (m/z 189 + 203 + 204 + 218) des standards (crusgalline et -amyrine ME) et des produits obtenus par traitement acide de la crusgalline (ISO1 et ISO2), b) Chromatogrammes d'ions spécifiques (m/z 241 + 273 + 425 + 440) du standard d'arundoïne, des produits obtenus par traitement acide de l'arundoïne (ISO2 et ISO3) et de l'échantillon 073, c) Chromatogrammes d'ions spécifiques (m/z m/z 241 + 273 + 425 + 440) du standard de cylindrine, des produits obtenus par traitement acide de la cylindrine (ISO2 et ISO3) et de l'échantillon 073.
- Figure 11 : Chromatogrammes partiels des ions spécifiques m/z 106 + 189 + 203 + 204 + 205 + 218 + 393 + 425 + 440 des fractions DCM récoltées le long de la carotte 98-3. Variations d'abondance relative des PTME avec structure de parkéol, d'oléanane, d'ursane et de taraxérane.
- Figure 12 : Chromatogrammes partiels des ions spécifiques m/z 229 + 241 + 255 + 261 + 273 + 287 + 391 + 393 + 425 + 440 des fractions DCM récoltées le long

de la carotte 98-3. Variations d'abondance relative des PTME avec structure de fernane, d'arborane et de bauérane.

Figure 13 : Evolution des abondances relatives de PTME enregistrées le long de la carotte 98-3. Comparaison avec le COT, le Cmin et l'IORe6 obtenus par pyrolyse Rock-Eval.

Figure 14 : Evolution des structures de PTME (rapports d'épimérisation, rapports de réarrangements et dérivés poly-insaturés) le long de la carotte 98-3. Comparaison avec le COT, le Cmin et l'IORE6 obtenus par pyrolyse Rock-Eval.

## CHAPITRE VIII

Figure 1 : Comparaison de l'ornementation du tégument externe des graines isolées de l'unité U2 avec des graines du genre *Ononis* reportées dans la littérature.

## METHODES

Figure 1 : Définition des principaux indices obtenus par la pyrolyse Rock Eval et mode de calcul.

Figure 2 : Borne d'intégration supérieure du S3CO. Extrait du manuel d'utilisation de Rocksix, version 1.0, 12/03/01.

## ANNEXES

Figure 1 : Résumé des variations des principaux paramètres obtenus par pyrolyse Rock-Eval sur la carotte 98-3.

Figure 2 : Evolution des dérivées secondes du signal S2 le long de la carotte 98-3. Les cercles apposés le long du signal TpS2 correspondent à la position des échantillons suivant l'ordre stratigraphique.

Figure 3 : Courbes du signal FID dans les horizons U2 et U4 et déconvolution par le logiciel PeakFit de la courbe de S2 d'un échantillon de l'unité U2.

Figure 4 : Confrontation des indices S2, S3CO et S3CO<sub>2</sub> obtenus par pyrolyse Rock-Eval sur l'ensemble des échantillons de la carotte 98-3.

Figure 5 : Comparaison du TpS2 et des différents paramètres obtenus à partir des CO et CO<sub>2</sub> produits en pyrolyse sur la carotte 98-3.

Figure 6 : Variabilité de la borne d'intégration supérieure du S3CO pour les échantillons de l'intervalle U4 et comparaison avec le TpS2 et le S3CO<sub>2</sub>/S3CO.

- Figure 7 : Confrontation du TpS2 avec le S3CO<sub>2</sub>/S3CO pour l'ensemble des échantillons de la carotte 98-3.
- Figure 8 : Comparaison des paramètres S3CO<sub>2</sub>/S3CO et TpS2 entre les carottes 98-3 (moitié supérieure) et 97-1.
- Figure 9 : Comparaison des courbes de CO et de CO<sub>2</sub> obtenues lors du cycle de pyrolyse sur trois échantillons de la carotte 98-3.
- Figure 10 : Variations des températures de production maximales de CO émis par la matière organique durant la pyrolyse. Comparaison de quelques courbes de pyrolyse obtenues sur différents échantillons de la carotte 98-3.
- Figure 11 : Variations des valeurs d'intégration des clusters de courbes de CO le long de la carotte 98-3.
- Figure 12 : Variations des valeurs d'intégration des clusters de courbes de CO<sub>2</sub> le long de la carotte 98-3.
- Figure 13 : Variations des températures maximales de production de CO et CO<sub>2</sub> en pyrolyse par clusters de température le long de la carotte 98-3.
- Figure 14 : Variations des rapports d'intégration des clusters de courbes de CO<sub>2</sub> le long de la carotte 98-3. Comparaison avec la sidérite enregistrée par infra-rouge (Duchamp, 2002).
- Figure 15 : Variation des paramètres S3CO<sub>2</sub>/S3CO, TpS2, TpC1 et de la teneur du sédiment en goethite sur la carotte 98-3. Courbe de goethite d'après Duchamp (2002).
- Figure 16 : Comparaison des courbes de S2, CO et CO<sub>2</sub> obtenues par pyrolyse sur deux échantillons présentant des signatures différentes de TpS2 et de S3CO<sub>2</sub>/S3CO. Conséquences de l'ajout de goethite sur ces courbes.
- Figure 17 : Comparaison de divers indices du Rock-Eval obtenus sur des échantillons bruts et avec excès de goethite dans U4.
- Figure 18 : Effets de la goethite sur les courbes d'émission de composés hydrocarbonés, de CO et de CO<sub>2</sub> durant la pyrolyse d'un charbon de bois.
- Figure 19 : Comparaison des variations du S3cdCO, de l'abondance des pyrofusinites (bois brûlés) et des courbes de CO émis en pyrolyse tout au long de la carotte 98-3.

## **METHODES**





## Les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval 6

Il s'agit dans cette annexe de décrire le fonctionnement du pyrolyseur Rock-Eval et la signification des paramètres qui ont été discutés dans l'ensemble des chapitres.

### I- Principes

La Pyrolyse Rock-Eval consiste en un craquage thermique de la matière organique et en la quantification des composés qui sont produits lors de ce craquage. Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à des températures croissantes (de 200 à 650°C) sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Les effluents produits durant ce craquage sont quantifiés en continu par un détecteur à ionisation de flamme "FID" (Flame Ionization Detector) qui détecte et quantifie les effluents hydrocarbonés et deux cellules infrarouge qui enregistrent les CO et le CO<sub>2</sub> produits au cours de la pyrolyse. Le résidu de pyrolyse est ensuite soumis à une augmentation progressive de la température, mais cette fois sous air, ce qui permet son oxydation. Le CO et le CO<sub>2</sub> qui sont émis par la matière organique en s'oxydant, sont alors détectés en continu, par des cellules infrarouge. Finalement, l'intégration des cinq courbes d'émission d'effluents de pyrolyse et d'oxydation, obtenues entre des bornes de température déterminées, permet de quantifier le carbone organique total de l'échantillon étudié, ainsi que les proportions de constituants hydrocarbonés et oxygénés que comprend initialement la matière organique qu'il renferme.

### II- Programmation

Le programme de pyrolyse utilisé pour les échantillons des carottes 98-3 et 97-1 commence par une isotherme de 2 minutes à 200°C puis une montée en température à 30°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 650°C, tenu 3 minutes. La phase d'oxydation commence par une isotherme à 400°C, puis une montée en température à raison de 30°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 850°C, tenu 5 minutes. Par convention et commodité, les courbes de pyrolyse illustrées dans ce chapitre seront décrites en fonction du temps de pyrolyse. La correspondance avec les températures de pyrolyse (équivalentes TpS2) sera toutefois indiquée.

## Intégration des courbes

$$S3CO = S3aCO + S3bCO$$

$$S3cdCO = S3cCO + S3dCO$$

$$S3cdCO_2 = S3cCO_2 + S3dCO_2$$

$$S3CO_2 = S3aCO_2 + S3bCO_2$$

$$S4CO = S4aCO + S4bCO$$

$$S4CO_2 = S4aCO_2 + S4bCO_2$$

$$S5CO_2 = S5aCO_2 + S5bCO_2$$

## Correction du TpS2

$$T_{max} = TPS2 - (TempFID - TempSTD)$$

## Carbone résiduel

$$RCCO = S4CO * 12 / 280$$

$$RCCO_2 = S4CO_2 * 12 / 440$$

$$RC = RCCO + RCCO_2$$

## Carbone pyrolysé

$$PC = (S1 + S2) * 83 / 1000 + (S3CO_2) * 12 / 440 + (S3CO) * 12 / 280$$

## Carbone minéral

$$MINC = (S3cCO_2 + S3dCO_2 + S5aCO_2 + S5bCO_2) * 12 / 440$$

## Carbone organique total

$$COT = RC + PC$$

## Indices d'Hydrogène et d'Oxygène

$$IH = S2 * 100 / COT$$

$$IOCO = S3CO * 100 / COT$$

$$IOCO_2 = S3CO_2 * 100 / COT$$

$$IORE6 = IOCO + IOCO_2$$

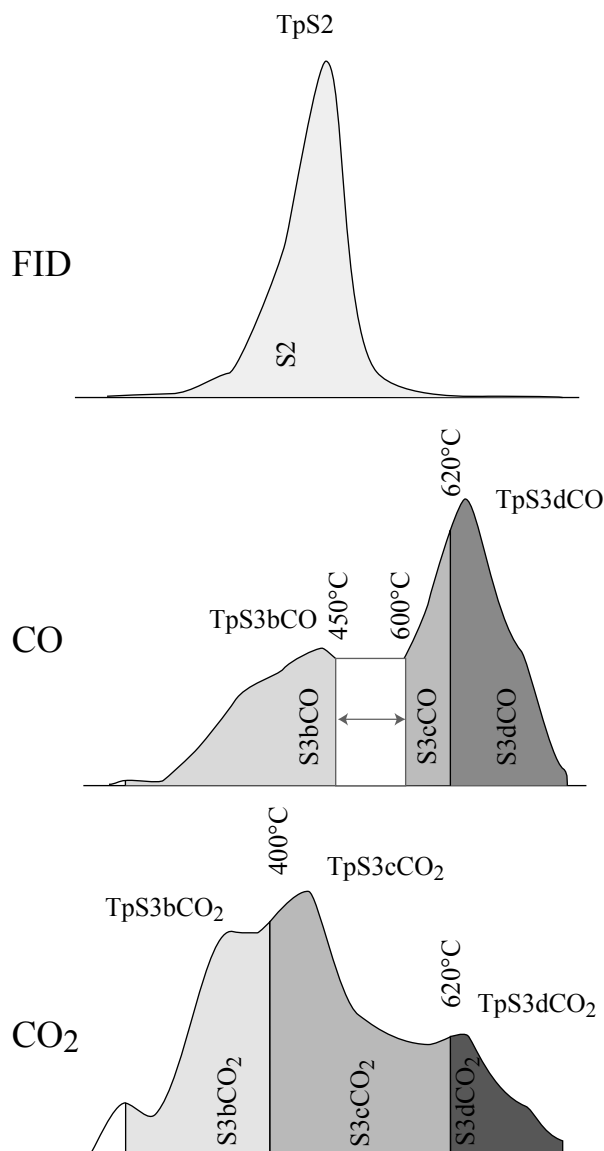


Figure 1 : Définition des principaux indices obtenus par la pyrolyse Rock Eval et mode de calcul.

### III- Définition des paramètres

Les paramètres classiques du Rock-Eval se fondent sur l'intégration, entre des bornes de température définies, des quantités de composés hydrocarbonés, CO et CO<sub>2</sub> produites lors du craquage de la matière organique (cf. supra). Le mode de calcul des indices mesurés est décrit sur la figure 1. Les définitions suivantes se fondent sur les notes techniques et les applications effectuées sur le Rock-Eval, par les équipes de l'IFP (Espitalié *et al.* 1977, 1985a, 1985b, Lafargue *et al.*, 1998).

#### 1) Paramètres initiaux

##### a) S1 et S2

Le S1 et le S2 correspondent à la quantité de composés hydrocarbonés produits pendant le cycle de pyrolyse, respectivement avant et après 200°C. Ils sont exprimés en mgHyd .g<sup>-1</sup> éch. S1, qui correspond normalement aux hydrocarbures initialement libres dans les échantillons, n'a d'intérêt marqué que pour l'analyse de roches mères de pétroles et n'est pas discuté ici. De plus, les valeurs de S1 des échantillons étudiés ont toujours été très faibles.

##### b) S3CO

Le S3CO est la quantité de CO produite par la matière organique en cycle de pyrolyse. Selon Lafargue *et al.* (1998) la borne supérieure d'intégration du S3CO est fixée à 500°C pour éviter la réaction de Boudouard ( $C+CO_2=2CO$ ) qui intervient au-delà de cette température. Dans la dernière version (encore valable le 18 novembre 2002) du fichier de calcul utilisé par le logiciel Rock6 (rocksix.prb), la borne supérieure de mesure du CO organique produit en pyrolyse (S3CO) correspond à la température de production minimale enregistrée entre 450 et 600°C ou est fixée à 550°C (figure 2). Dans la méthode d'analyse que nous avons utilisée (RECENTAM), la borne supérieure du calcul du CO produit par la MO en pyrolyse est variable. Le S3CO est exprimé en mg CO.g<sup>-1</sup> échantillon.

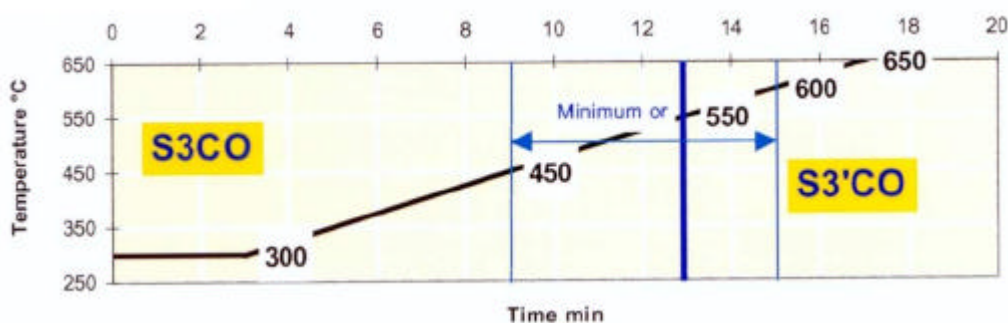


Figure 2 : Borne d'intégration supérieure du S3CO. Extrait du manuel d'utilisation de Rocksix, version 1.0, 12/03/01.

c) S3CO<sub>2</sub>

Le S3CO<sub>2</sub> est la quantité de CO<sub>2</sub> produite entre 200 et 400°C pendant le cycle de pyrolyse. La limite supérieure à 400°C devrait permettre d'éviter l'intégration, dans le calcul du S3CO<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> provenant de carbonates fragiles, se décomposant précocement durant la montée de température (e.g. sidérite). Le S3CO<sub>2</sub> est exprimé en mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> échantillon.

d) S4CO et S4CO<sub>2</sub>

S4CO et S4CO<sub>2</sub> correspondent aux quantités de CO et de CO<sub>2</sub> libérées et mesurées pendant le cycle d'oxydation, jusqu'à 650°C.

2) Origine du CO et du CO<sub>2</sub> émis par la matière organique, pendant la pyrolyse

L'enregistrement en continu et de façon séparée des CO et CO<sub>2</sub> organiques produits pendant la pyrolyse est un développement récent du Rock-Eval. Les anciennes versions du Rock-Eval mesuraient uniquement le CO<sub>2</sub>. Ce composé, produit entre 300 et 390°C, était d'abord piégé. Il était ensuite désorbé et dosé grâce à un catharomètre. Dans la version 6 du Rock-Eval, des cellules I.R. plus sensibles, permettent de mesurer en continu le CO et le CO<sub>2</sub>. Ce développement récent du Rock-Eval explique en partie le faible nombre d'études ayant porté sur les paramètres dérivant du calcul du S3CO et S3CO<sub>2</sub>. Comme le fait remarquer Copard (2002), il existe également peu de travaux qui expliquent de manière formelle l'origine chimique des CO et CO<sub>2</sub> produits en pyrolyse par la matière organique. Pour Gerard-Zaug (1994), le CO<sub>2</sub> provient des groupements carboxyliques, carbonylés, hydroxyphénoliques et méthoxylés, alors que le CO proviendrait des phénols et groupements carbonylés. Pour sa part, Georgakopolous (1984) estime que ce sont les groupes carboxyliques et les esters qui sont responsables du CO<sub>2</sub> produit en pyrolyse, alors que le CO dériverait de la décomposition des cétones et éthers. Par comparaison avec des données d'analyse infra-rouge, Copard (2002) considère que les fonctions acides génèrent du CO<sub>2</sub> mais également du CO. En revanche, Lafargue *et al.* (1998) sont beaucoup plus évasifs sur l'origine du CO et du CO<sub>2</sub>. Ils se bornent à souligner que "les différents pics des pyrogrammes permettent de distinguer les différentes classes de groupements fonctionnels (éthers, carboxyles, carbonyles...) qui varient d'une matière organique à une autre".

### 3) Températures

#### a) TpS2 et Tmax

Le TpS2 est la température du four de pyrolyse mesurée au sommet du pic S2. Le Tmax classique est son équivalent corrigé ( $T_{max} = T_{pS2} - 30^{\circ}\text{C}$ ). Cette correction permet la comparaison des données actuelles (TpS2 ou Tpeak), avec celles (Tmax) fournies par les précédentes versions du Rock-Eval pour lesquelles la température mesurée était d'environ  $30^{\circ}\text{C}$  inférieure à celle à laquelle était effectivement porté l'échantillon. Pour des échantillons récents, le Tmax n'a pas sa signification désormais classique d'indicateur de maturité thermique. Il n'acquiert effectivement celle-ci que lorsque les sédiments étudiés ont atteint un degré d'évolution diagénétique correspondant au seuil de la catagenèse, ou "fenêtre à huile potentielle". Pour ces diverses raisons, nous avons ici préféré utiliser le paramètre TpS2 que donne directement le RE6 et qui correspond aux températures effectivement subies par les échantillons analysés.

#### b) TpS3CO et TpS3CO<sub>2</sub>

Les TpS3CO et TpS3CO<sub>2</sub> sont les températures auxquelles les maxima de CO et CO<sub>2</sub> provenant de la matière organique sont émis durant la pyrolyse. Les valeurs limites des TpS3CO et TpS3CO<sub>2</sub> correspondent donc aux bornes d'intégration inférieures et supérieures entre lesquelles les S3CO (S3bCO) et S3CO<sub>2</sub> (S3bCO<sub>2</sub>) sont calculés. Comme cela est indiqué plus haut, la borne d'intégration supérieure du S3CO est variable et donc la valeur maximale du TpS3CO l'est aussi.

### 4) Paramètres usuels

#### a) PC

Le carbone pyrolysé (PC) mesure la quantité de carbone issu de la matière organique et produit pendant la phase de pyrolyse. C'est donc la somme du carbone mesuré dans le S2 ( $S2 \times 83/100$ ), du carbone mesuré dans le S3CO ( $S3CO \times 12/28$ ) et du carbone mesuré dans le S3CO<sub>2</sub> ( $S3CO_2 \times 12/44$ ). NB : 83/100, 12/280 et 12/440 sont les proportions moyennes de carbone dans les composés hydrocarbonés, le CO et le CO<sub>2</sub> respectivement.

## b) RC

Le carbone résiduel (RC) mesure la quantité de C produit pendant la phase d'oxydation et attribué à la matière organique. Il est donc la somme des quantités de C provenant de la matière organique et émises pendant le cycle d'oxydation, sous forme de CO (S4CO) et de CO<sub>2</sub> (S4CO<sub>2</sub>).

## c) Cmin

Le carbone minéral, exprimé en pourcentage pondéral, est la somme des quantités de carbone enregistrées sous forme de CO<sub>2</sub>, au-delà de 500°C, en cycle de pyrolyse comme durant le cycle d'oxydation.

## d) COT

Le COT est la quantité de carbone attribuée à la matière organique de l'échantillon. C'est la somme du carbone organique obtenu en pyrolyse et en oxydation (PC+RC; cf. supra). Le COT est exprimé en pourcentage pondéral du sédiment.

## e) IH

L'indice d'Hydrogène (IH) est la proportion d'effluents hydrocarbonés émis durant la pyrolyse (S2), rapportée au COT. Il est exprimé en mgHC.g<sup>-1</sup>COT.

## f) IOCO

L'Indice d'Oxygène déduit du CO, est la quantité de CO d'origine organique (S3CO) émis en pyrolyse, ramenée au COT. Il est exprimé en mg CO.g<sup>-1</sup>COT.

g) IOCO<sub>2</sub>

L'Indice d'Oxygène déduit du CO<sub>2</sub>, est la quantité de CO<sub>2</sub> d'origine organique (S3CO<sub>2</sub>) émise en pyrolyse, ramenée au COT. Il est exprimé en mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>COT.

## h) IORE6

L'Indice d'Oxygène du RockEval6 est la quantité d'oxygène provenant de la matière organique (oxygène du S3CO et du S3CO<sub>2</sub>), ramenée au COT. Il est exprimé en mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>TOC.

## Analyses moléculaires

### Préparation des échantillons

La carotte 98-3 a été échantillonnée dans les locaux de l'IRD, à Bondy, où elle était conservée en chambre froide. Les échantillons ont été prélevés tous les deux centimètres sur 6m soit un total d'environ 300 échantillons. Les échantillons ont ensuite été séchés sous étuve à 40° puis stockés en chambre froide.

### Extraction de la fraction lipidique libre

Matériel : erlenmeyers à col large de 250 ml pour extraction sous ultrasons, bouchons ou papier aluminium, ballons pour évaporation des solvants, entonnoirs, seringues de 0.5 ml, nacelles en aluminium pour pesées, filtres Whatman extraits.

Solvants : Acétone distillée pour rinçages, Acétone-Pentane 1:1, Dichlorométhane-méthanol 1:1.

Extraction : Peser 1g d'échantillon de sédiment sur papier d'aluminium rincé à l'acétone. Verser dans un erlenmeyer, ajouter 100ml d' Acétone-Pentane 1:1, recouvrir d'un papier aluminium préalablement rincé à l'acétone, passer aux ultrasons pendant 15 min, puis laisser agir pendant 1 heure repasser 15 min sous ultrasons. Verser ensuite la solution dans un entonnoir en verre muni d'un filtre en papier préalablement extrait, puis rincer avec du solvant. Récupérer l'extrait avec du solvant et l'introduire dans un ballon. Évaporer sous vide. Récupérer le résidu de filtration et le sécher sous hotte. Peser le résidu d'extraction pour des analyses ultérieures. Le stocker dans un pilulier. Récupérer l'extrait au dichlorométhane-méthanol avec la seringue 0,5ml et l'introduire dans une nacelle en aluminium préalablement pesée. Placer les nacelles sous hotte jusqu'à évaporation totale du solvant. Peser les nacelles. En déduire le poids d'extrait. Récupérer l'extrait avec dichlorométhane-méthanol (à la seringue) et le verser dans un petit flacon en verre; sécher sous hotte.

### Séparation des fractions acide et neutre

Matériel : Cartouches Aminopropyl Bond Elute© greffées avec NH<sub>2</sub>, nacelles en aluminium pesées pour récupérer les fractions, seringues de 1ml.

Solvants : dichlorométhane : méthanol, 1:1, Ether : acide formique 9:1, Ether, Méthanol.

Séparation sur cartouches "Aminopropyl Bond" :



- 1- Dépose et élution des composés neutres : Activer la cartouche en l'imprégnant du premier éluant : dichlorométhane : méthanol, 1 :1; reprendre l'extrait total sec dans le mélange dichlorométhane : méthanol et déposer ; éluer les produits neutres avec le premier mélange jusqu'à 3ml.
- 2- Elution des composés acides : acidifier le support, dans la cartouche, à l'aide de 500 µl d'éther : acide formique 9:1. Eluer les acides avec 2,5ml d'éther.
- 3- Elution des composés polaires : procéder comme précédemment avec 3ml de méthanol.

Chaque fraction est ensuite séchée sous hotte puis pesée, reprise dans un mélange DCM-Méthanol et stockée dans un flacon.

#### Séparation de la fraction neutre

Matériel : pipettes Pasteur, coton de silice, Florisil, seringues de 100 µl et 500 µl, nacelles en aluminium.

Solvants : Heptane, Dichlorométhane, Dichlorométhane-méthanol 1:1, Méthanol

Séparations : Préparer des colonnes type « flash » (pipettes Pasteur) avec du Florisil. Les activer pendant 2 heures à 120°C, dans une étuve. Les laisser refroidir puis les imbiber du premier éluant (heptane). Procéder à la dépose du produit (solubilisé dans l'heptane). Rincer plusieurs fois le flacon avec un minimum d'heptane et poursuivre la dépose avec la seringue 500 µl jusqu'à 3,5 ml. Récupérer l'éluât dans la nacelle en aluminium correspondante. Evaporer le solvant contenu dans les nacelles sous hotte, peser et récupérer avec une solution de 5 µg-cholestane (standard interne) dans 0,5ml de toluène. 2,5µl de la solution sont injectés en CG-SM.

#### Analyses par CG-SM

Les identifications et quantifications des molécules présentées dans ce travail ont été réalisées à l'aide du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectromètre de masse Thermofinnigan TRACE-PolarisGCQ. Le chromatographe en phase gazeuse est équipé d'une colonne capillaire Rtx®-5Sil MS (30m de long, 0,32 mm de diamètre interne et 0,25 mm d'épaisseur de phase) comprenant 5m de colonne de garde. La température de consigne de l'injecteur est de 280°C et l'hélium est le gaz vecteur. Les injections sont réalisées en mode "splitless" (1 minute) puis avec une fuite de 50

ml.min<sup>-1</sup> pendant 10 minutes et enfin à 10 ml.min<sup>-1</sup> par économie de gaz. La programmation en température du chromatographe comprend une isotherme d'une minute à 40°C, puis une montée rapide de température de 40 à 120°C à raison de 30°C.min<sup>-1</sup>, une montée plus lente jusqu'à 300°C à 3°C.min<sup>-1</sup> et finalement un palier à 300°C, pendant 30 minutes. La ligne de transfert entre le chromatographe et le spectromètre de masse est maintenue à 300°C pendant l'analyse.

Le spectromètre de masse est de type trappe à ions à ionisation externe. Il comporte quatre modules d'analyse: un module d'ionisation (volume d'ion et filament d'ionisation), un module d'accélération des ions vers la trappe (lentilles et porte), un module de séparation des ions (trappe à ions) et un module de quantification des ions (anode et multiplicateur d'électrons). Toutes les analyses ont été réalisées par ionisation électronique en mode positif à 70eV, bien que l'ionisation chimique soit possible sur ce type d'appareil. La gamme de masse des fragments analysés est de 50 à 650amu et le temps d'analyse au sein de la trappe est de 0,55 secondes. La calibration du spectromètre de masse (tension des lentilles, calibration en masse, multiplicateur d'électrons, fréquences d'éjection) est réalisée avant chaque série d'analyse à l'aide d'un gaz de calibration (FC43).



## **ANNEXES**



## **Origine des signatures particulières (TpS2, IORE6) par pyrolyse Rock-Eval des unités U2 et U4**

### **I- Interprétation des TpS2 et indices d'oxygène du Rock-Eval**

Dans le chapitre III, nous avons décrit deux signatures originales de la MO sédimentaire, s'exprimant à travers les valeurs des paramètres du Rock-Eval enregistrés tout au long de la carotte 98-3 du lac Caço. La première signature se distingue surtout par les très faibles valeurs de TpS2 (entre 380 et 400°C) relevées dans certains intervalles des sables de l'unité U2. La seconde concerne des valeurs comparables du même TpS2, associées à des valeurs très élevées de l'IORE6, dans l'unité U4 attribuée au Tardi-Glaciaire. Ce paragraphe a pour objet dans un premier temps de revenir brièvement sur la signification des TpS2 de l'unité U2, à la lumière des résultats de déconvolutions, supportés par des analyses pétrographiques et géochimiques. La deuxième partie tentera d'élucider l'origine des forts IORE6 et leur cohérence avec le signal TpS2 dans U4.

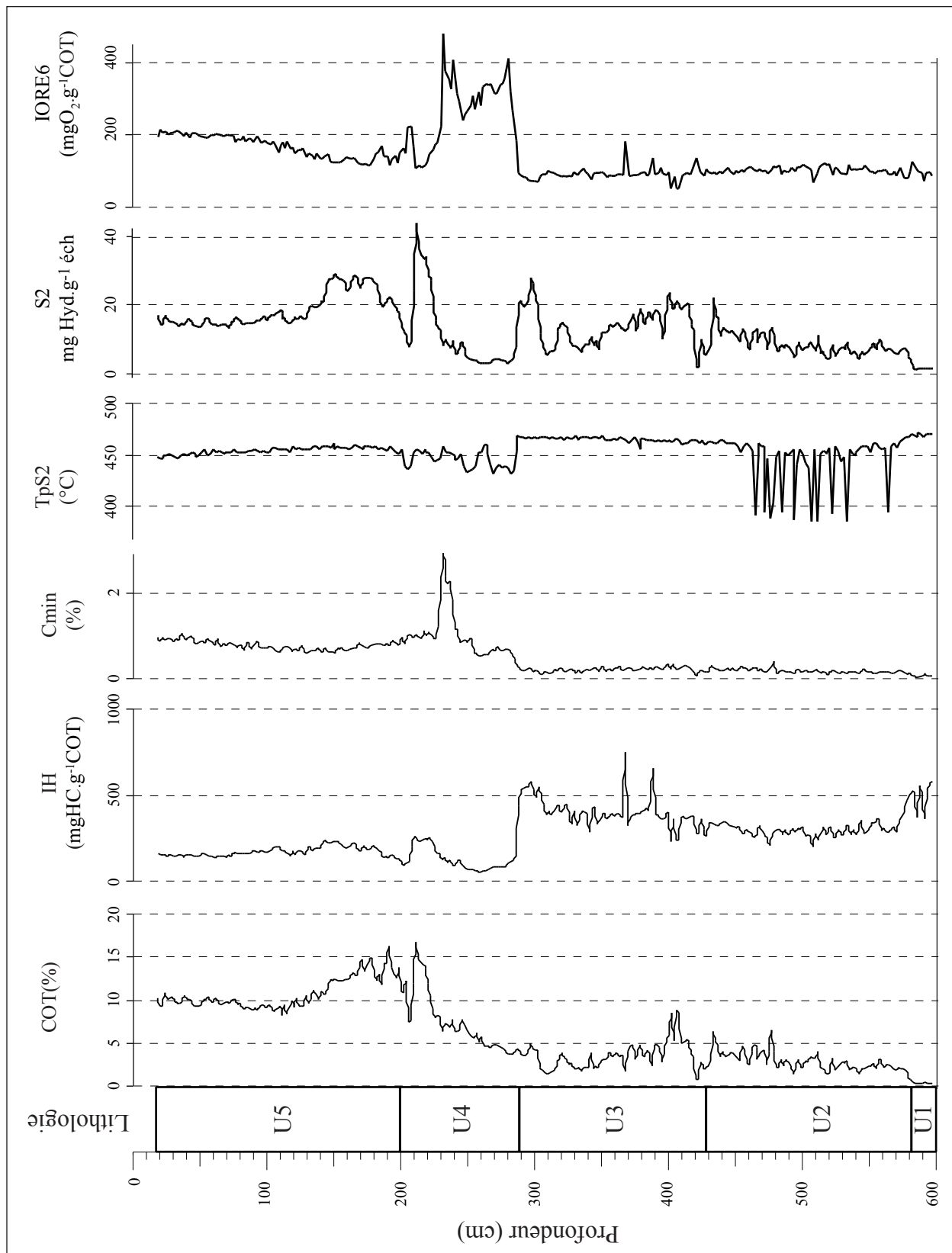


Figure 1 : Résumé des variations des principaux paramètres obtenus par pyrolyse Rock-Eval sur la carotte 98-3.

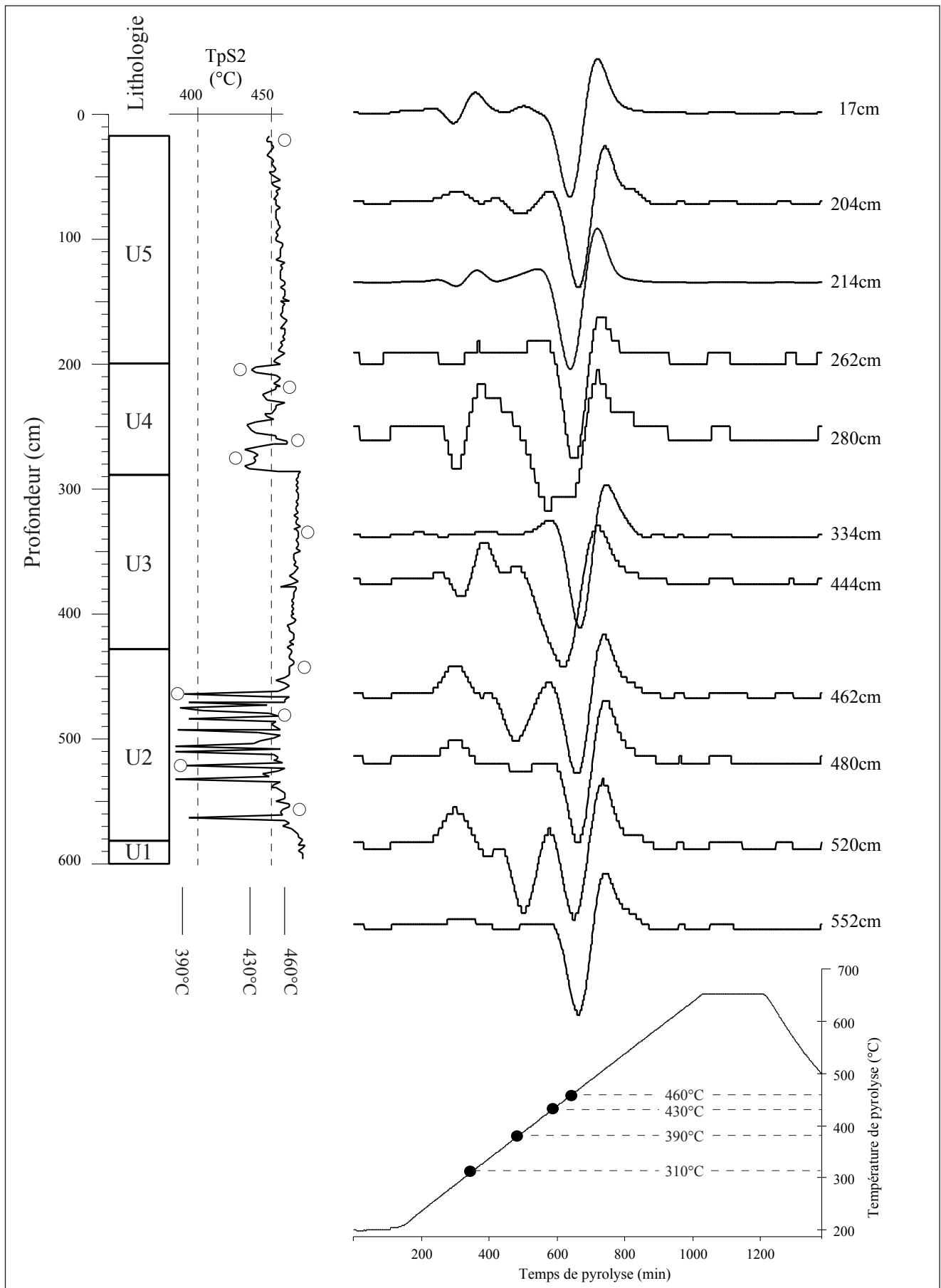


Figure 2 : Evolution des dérivées secondes du signal S2 le long de la carotte 98-3. Les cercles apposés le long du signal TpS2 correspondent à la position des échantillons suivant l'ordre stratigraphique.



## 1) Matières organiques préservées dans U2

### a) Méthode

Disnar et Trichet (1984) ont montré que le signal S2 obtenu par pyrolyse Rock-Eval de matériel organique récent, correspondait à la somme de signaux ou courbes primaires résultant du craquage thermique séquentiel de différentes familles biochimiques (glucides, polypeptides...), de stabilité thermique variable. Pour comprendre l'origine des variations de  $TpS_2$ , nous avons donc procédé par déconvolution du signal S2 en courbes voigtiennes simples, d'une façon similaire à celle appliquée par Copard (2002) et Sebag *et al.* (soumis). Les courbes de S2, S3CO et S3CO<sub>2</sub> ont été collectées à partir des fichiers initiaux du Rock-Eval (.r00 et .s00) dans un fichier EXCEL. Dans le but de faciliter la comparaison des courbes de pyrolyse d'échantillons différents, celles-ci ont été normalisées par la masse d'échantillon utilisé ou par le COT. L'examen des dérivées secondes des courbes S2, par le logiciel PeakFit (figure 1) permet de distinguer le sommet des pics simples cachés dans le signal original du Rock-Eval (Kéravis, comm. pers., 2001). Ainsi, en comparant les dérivées secondes des courbes initiales échantillons répartis sur l'ensemble de la carotte (figure 2), il apparaît que cinq pics majeurs élémentaires suffisent à décrire les courbes de S2. Ces cinq pics majeurs ont des températures maximales ( $T_{pics}$ ) centrés respectivement autour de 310, 390, 430, 460 et 490°C, dans la programmation en temps-température que nous utilisons (*cf.* Annexes). Ces valeurs s'entendent non-corrigées, soit équivalentes à un  $TpS_2$  et non à un  $T_{max}$  (*cf.* supra). Cinq courbes voigtiennes élémentaires sont alors combinées aléatoirement sans contrainte de position (temps de pyrolyse), ni de surface (relative à la quantité d'effluents enregistrés dans le S2). Le logiciel fonctionne ensuite par ajustement par itérations successives, jusqu'à l'obtention du meilleur coefficient de confiance possible (en général 0,9999). Les données correspondant aux courbes primaires sont ensuite collectées individuellement sur un nouveau fichier Excel.

### b) Résultats

#### i- Déconvolution du signal FID

Les courbes S2 fournies par quatre échantillons des horizons U2 et U4 (A, B, C et D) qui présentent des variations marquées du  $TpS_2$ , sont présentés dans la figure 3. Ces quatre courbes sont représentatives des quatre formes de pic S2 essentielles, recensées pour l'ensemble des échantillons de la carotte 98-3. Les variations de la forme du signal S2 ne s'accompagnent pas de changements notables de son intégrale. En effet, le signal S2 est sub-constant dans l'horizon U2 et l'est également dans l'unité U4, à

l'exception de l'intervalle compris entre 210 et 230cm (figure 1). La déconvolution de la courbe S2 d'un échantillon prélevé dans l'unité U2 et présentant un TpS2 d'environ 390°C, permet de retrouver les quatre "familles pyrolytiques" F1, F2, F3 et F4 centrées respectivement sur 310, 390, 430 et 460 °C, la 5<sup>e</sup> famille centrée à 490°C étant mineure (figure 3). Les températures de pic obtenues correspondent aux TpS2 enregistrées sur la carotte 98-3, ce qui valide au moins partiellement les déconvolutions.

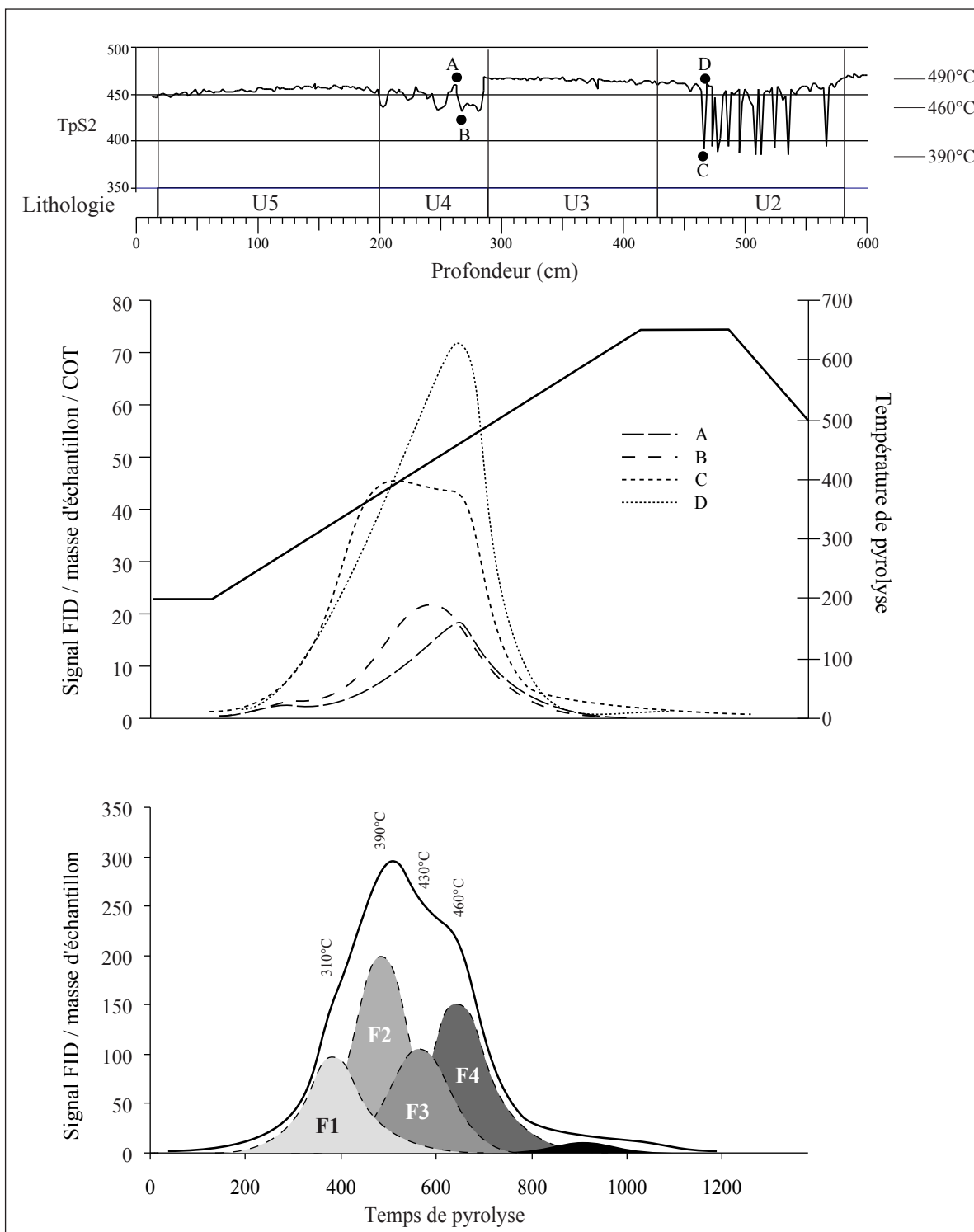


Figure 3 : Courbes du signal FID dans les horizons U2 et U4 et déconvolution par le logiciel PeakFit de la courbe de S2 d'un échantillon de l'unité U2.

Ainsi, les variations de TpS2 des échantillons de l'unité U2 peuvent être interprétées comme des différences d'abondance relative des familles pyrolytiques F2 et F4 alors que celles enregistrées parmi les échantillons de U4, marquent des différences de proportions relatives entre F3 et F4.

#### ii- Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires (analyseur Carlo-Erba) réalisées sur des débris de bois isolés des sédiments ont donné les résultats suivants: 45.17% C, 0.89% S et 0.57% N. Soit un rapport C/N de 79 témoignant d'un remarquable état de fraîcheur apparent de la MO.

#### iii- Evidences pétrographiques et microscopiques

L'unité U2 contient de nombreux macro-restes de végétaux supérieurs. Parmi ceux-ci, des fragments de tiges ou racines, des épines et surtout des graines (*cf. supra*) ont été répertoriées. Parmi ces fragments, quelques tiges ou racines présentent un allongement parfois centimétrique, avec une section millimétrique. Comme cela a été dit dans le chapitre III, des fragments aussi fins, et donc fragiles, n'ont pu supporter un long transport alors que la granulométrie des sables de l'unité U2 implique que la matrice minérale a été transportée par des courants de forte énergie. Ces débris organiques sont donc autochtones et témoignent de végétaux épineux et ligneux qui s'étaient développés dans le bassin de sédimentation et qui ont été recouverts périodiquement par les sables (alternances sables/macro-restes végétaux). Enfin, conformément à ce qui précède, l'analyse des palynofaciès évoquée dans le chapitre III, a révélé que l'unité U2 renfermait de nombreux débris ligno-cellulosiques translucides, témoignant d'une faible dégradation de la matière organique.

#### iv- Dérivés de la lignine

L'analyse de la lignine a été réalisée par électrophorèse capillaire, selon la méthode décrite par Maman *et al.*, (1996), sur des débris de bois isolés d'un échantillon de l'unité U2.

S/V	C/V	H/V	Ac/Ald (V)	Ac/Ald (Sy)	Ac/Ald (Tot)
0,83	0,01	0,04	0,38	0,36	0,37

Tableau 1: Rapports d'abondance des dérivés de la lignine obtenus sur des macro-restes végétaux prélevés dans U2.

Comme l'atteste, entre autres, le rapport acides totaux/aldéhydes totaux (0,37) données obtenues sont caractéristiques d'un matériel organique extrêmement frais,. En outre, les rendements sont excellents, ce qui indique que la majeure partie du matériel ligno-cellulosique a été préservé (Guillet, comm. pers., 2002).

### c) Discussion

Le signal TpS2 (ou le Tmax correspondant) est classiquement interprété comme un indicateur de l'état de dégradation thermique de la MO; son déplacement vers des valeurs plus élevées résulte d'une concentration relative du matériel thermostable au dépens du matériel thermolabile. Copard *et al.* (2002) ont également démontré que l'altération de composés oxylabiles pouvait mimer un effet de diagenèse thermique. En fait, si cette dernière interprétation est valide pour les échantillons thermiquement matures, il semble que pour du matériel plus récent, les sources de MO soient susceptibles de jouer un rôle non négligeable dans le contrôle du TpS2 (ou Tmax). Comme cela est illustré sur la figure 3, les fortes variations du TpS2 enregistrées dans les sables U2 peuvent donc être essentiellement attribuées aux variations d'abondances respectives des familles pyrolytiques F2 et F4. Ainsi, les échantillons de U2 possédant un TpS2 faible (autour de 390°C) contiennent une plus grande proportion de F2 que de F4 alors que ceux de U4 affichant des valeurs de TpS2 autour de 430°C dans U4 ont un rapport F3/F4 plus élevé que les échantillons avec un TpS2 de 460°C.

La signification de ces familles pyrolytiques est encore incertaine. Pour Disnar et Trichet (1984), Disnar *et al.* (sous presse) et Sebag *et al.* (soumis), le TpS2 est interprété comme le résultat de l'abondance relative entre des familles pyrolytiques et indique à la fois leur comportement face à la diagenèse mais également les contributions respectives de diverses familles bio-géochimiques. Les travaux de ces auteurs sur des matières organiques fraîches, sols et tourbes, ont mis en évidence que la famille pyrolytique la plus thermolabile, (TpS2 entre 310 et 390°C), correspondait au craquage thermique de constituants biologiques (lignine, cellulose et polypeptides). Elle est abondante dans les litières de sols. La seconde famille pyrolytique (TpS2 entre 420 et 470°C), abondante dans les horizons OH, A et B de sols, proviendrait, selon ces auteurs, de substances humiques ou géopolymères. La présence d'un matériel ligno-cellulosique abondant et bien préservé dans l'unité U2 (comme l'attestent les évidences palynologiques et les analyses de lignine), indique que la famille pyrolytique F2 pourrait être directement attribuée à du matériel ligno-cellulosique frais, ce qui est en accord avec Sebag *et al.* (soumis). Les variations du TpS2 dans U2 peuvent donc être interprétées comme des

différences d'abondance relative entre un stock ligno-cellulosique frais (F2) et un stock de matière humiques (F4). En ce qui concerne les échantillons de U4, les variations du TpS2 pourraient témoigner des différences d'abondance entre deux stocks de matières humiques, un stock peu évolué (F3) et un stock plus mature (F4).

En fait, le TpS2 est sensible à de très faibles variations des proportions relatives des familles pyrolytiques, quand celles-ci sont proches. De ce fait, les fortes variations de TpS2 enregistrées dans U2 amplifient les variations d'abondance des familles F2 et F4. Ces variations d'abondance peuvent être liées à une réelle disparité des échantillons ou simplement à de problèmes d'homogénéité, le pas d'échantillonnage (2cm) étant supérieur à une séquence unitaire lamine sableuse/lamine organique.

## 2) Matières organiques oxydées/oxygénées dans U4

Les valeurs d'IORE6, d'abord très élevées puis décroissantes depuis la base de U4 vers son sommet (entre 200 et 290cm), sont associées à des COT croissants (figure 1). Ceci nous a d'abord conduits à considérer la MO de cet intervalle comme très dégradée. La présence de carbonates est circonscrite à l'intervalle contenant de la sidérite, situé aux alentours de 230cm. Faute de carbonates, pour tous les autres échantillons, les CO et CO<sub>2</sub> dégagés lors de la pyrolyse proviennent donc uniquement de la matière organique. Le S3CO<sub>2</sub> reste constant dans U4 alors que le COT varie, commençant par de très faibles valeurs, puis augmentant. On peut alors envisager que les fortes valeurs de S3CO<sub>2</sub> pourraient provenir d'une MO réfractaire qui dominerait le cortège organique à la base de U4 (IORE6 élevés), puis qui serait diluée par une MO produisant moins de CO<sub>2</sub> en pyrolyse (baisse de l'IORE6, augmentation du COT).

Le signal TpS2 varie fortement dans l'unité U4. Les valeurs de TpS2 les plus faibles qui y sont enregistrées (430°C), pourraient témoigner d'une MO mieux préservée que celles affichant des TpS2 autour de 460°C (*cf. supra*). Mais ceci est a priori contradictoire avec de forts IORE6 enregistrés dans cet intervalle. Il convient de se rappeler que l'unité U4 est datée du Tardi-Glaciaire (entre 14400 et 9790 <sup>14</sup>C ans B.P.), période fréquemment caractérisée par des variations climatiques rapides et marquées. Ceci justifie donc de s'intéresser de façon plus précise à cet intervalle et notamment aux signatures originales des paramètres Rock-Eval qui y sont enregistrées. Par commodité, les principes, modes de calcul et paramètres de la pyrolyse Rock-Eval sont reportés en annexe.

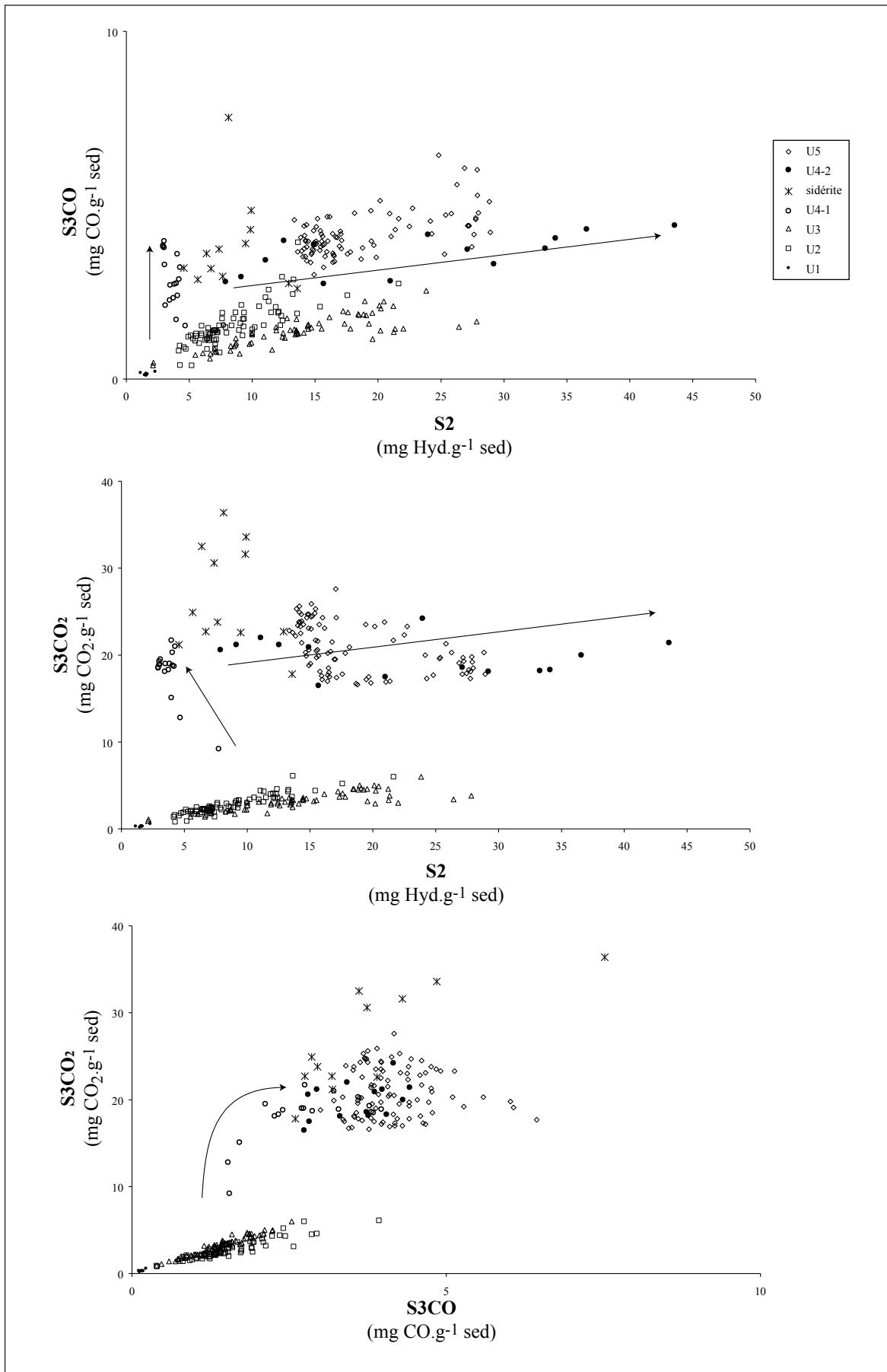


Figure 4 : Confrontation des indices S2, S3CO et S3CO<sub>2</sub> obtenus par pyrolyse Rock-Eval sur l'ensemble des échantillons de la carotte 98-3.

## a) Constats

## i- Confrontation des paramètres du Rock-Eval

La confrontation des indices S3CO, S3CO<sub>2</sub> et S2 est reportée en figure 4. Les échantillons de la moitié inférieure de la carotte (U2 et U3) présentent une assez bonne corrélation entre le S2 et le S3CO alors que ceux de la partie supérieure n'affichent pas de corrélation évidente de ces deux paramètres. En ce qui concerne l'unité sus-jacente U4, dans un premier temps (U4-1), les valeurs de S3CO augmentent sans augmentation conjointe du S2. Dans un second temps, en ce qui concerne les échantillons prélevés au dessus de la sidérite (U4-2), c'est le S2 qui augmente avec une légère augmentation du S3CO (de façon identique, le S3CO<sub>2</sub> et le S2 sont mal corrélés dans U4 et U5). Enfin, la confrontation des indices S3CO et S3CO<sub>2</sub> permet de distinguer deux phases dans l'évolution de la MO dans U4-1. La première se traduit par une augmentation du S3CO<sub>2</sub> et la seconde par l'augmentation du S3CO. Inversement, les échantillons de U4-2 ne présentent pas de différences immédiates vis-à-vis de ces deux indices. Afin de mieux discriminer ces diverses tendances, il semble judicieux de suivre l'évolution du rapport entre le CO<sub>2</sub> et le CO émis durant la pyrolyse de la MO. Ceci est évoqué dans le paragraphe suivant.

ii- Variations des TpS2, S3CO<sub>2</sub>/S3CO, TpS3bCO et TpS3bCO<sub>2</sub>

Les variations respectives des indices TpS2, S3CO<sub>2</sub>/S3CO, TpS3CO et TpS3CO<sub>2</sub> dans la carotte 98-3 sont reportées en fonction de la profondeur sur la figure 5. Comme cela a été démontré précédemment, les variations du paramètre TpS2 dans U4 peuvent essentiellement être imputées à des changements dans l'abondance relative des familles pyrolytiques F3 et F4. Le S3CO<sub>2</sub>/S3CO affiche également des variations marquées dans ce même intervalle, variations qui sont, de façon surprenante, symétriques de celles affichées par le TpS2. Pourtant, ces deux paramètres sont issus de signaux de pyrolyse différents et sont, a priori, indépendants. D'autre part, les TpS3bCO et TpS3bCO<sub>2</sub> (températures du four de pyrolyse à laquelle un maximum de CO et de CO<sub>2</sub> sont produits en pyrolyse) sont sub-constants sur la moitié inférieure de la carotte (U2-U3), mais sont nettement inférieurs dans la moitié inférieure de l'unité U4 (U4-1).

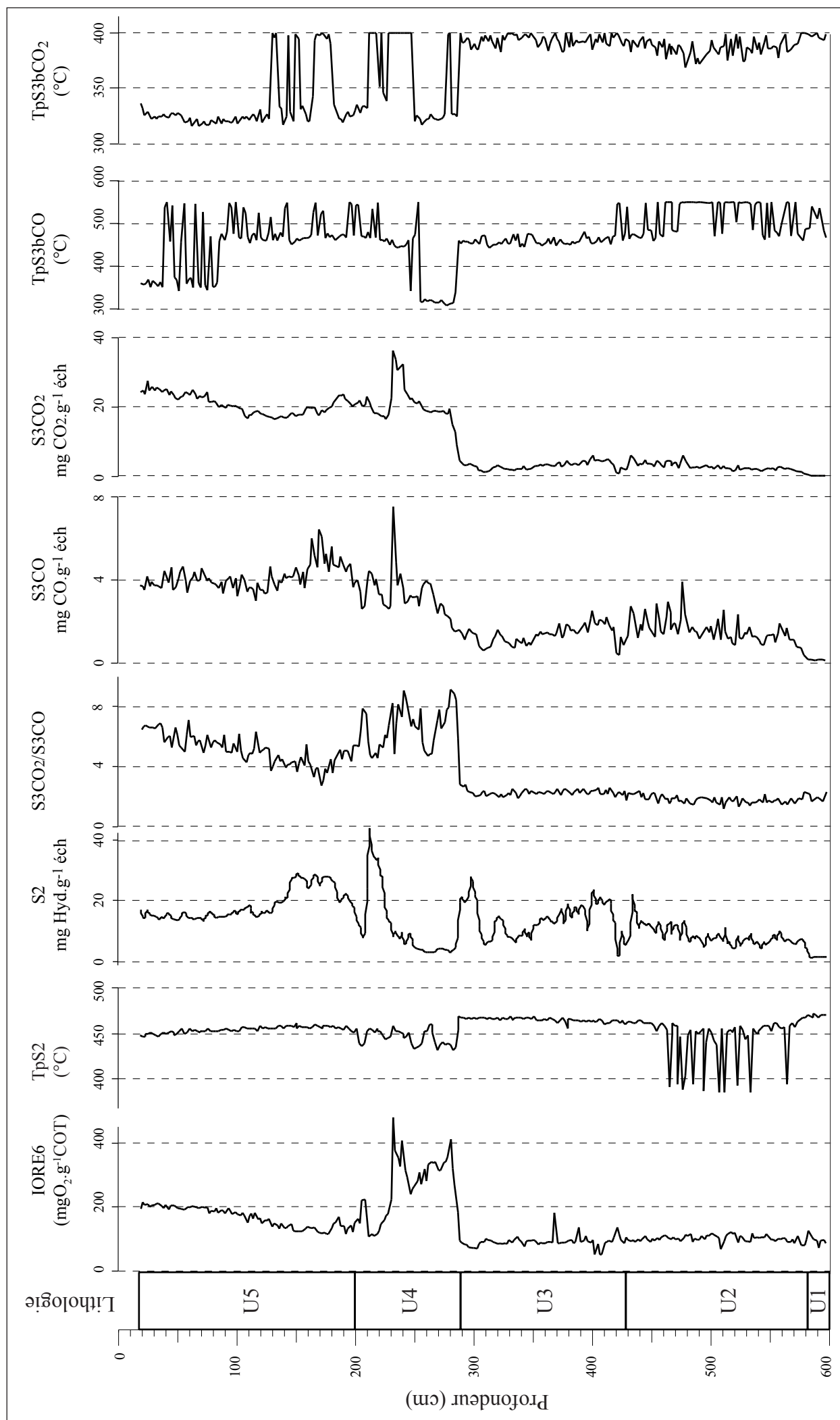


Figure 5 : Comparaison du TpS2 et des différents paramètres obtenus à partir des CO et CO<sub>2</sub> produits en pyrolyse sur la carotte 98-3.



## iii- Dérive de la borne d'intégration du S3CO

Le mode d'intégration du S3CO pourrait être impliqué dans les variations évoquées ci-dessus, puisque que la borne supérieure d'intégration peut varier en fonction de la température minimale de production de CO, entre 450 et 600°C (voir Méthodes). Une analyse rapide de la dérive de la borne d'intégration supérieure du S3CO (figure 6) permet de rejeter l'hypothèse d'un artefact analytique lié à une intégration différentielle du S3CO sur les échantillons de U4.

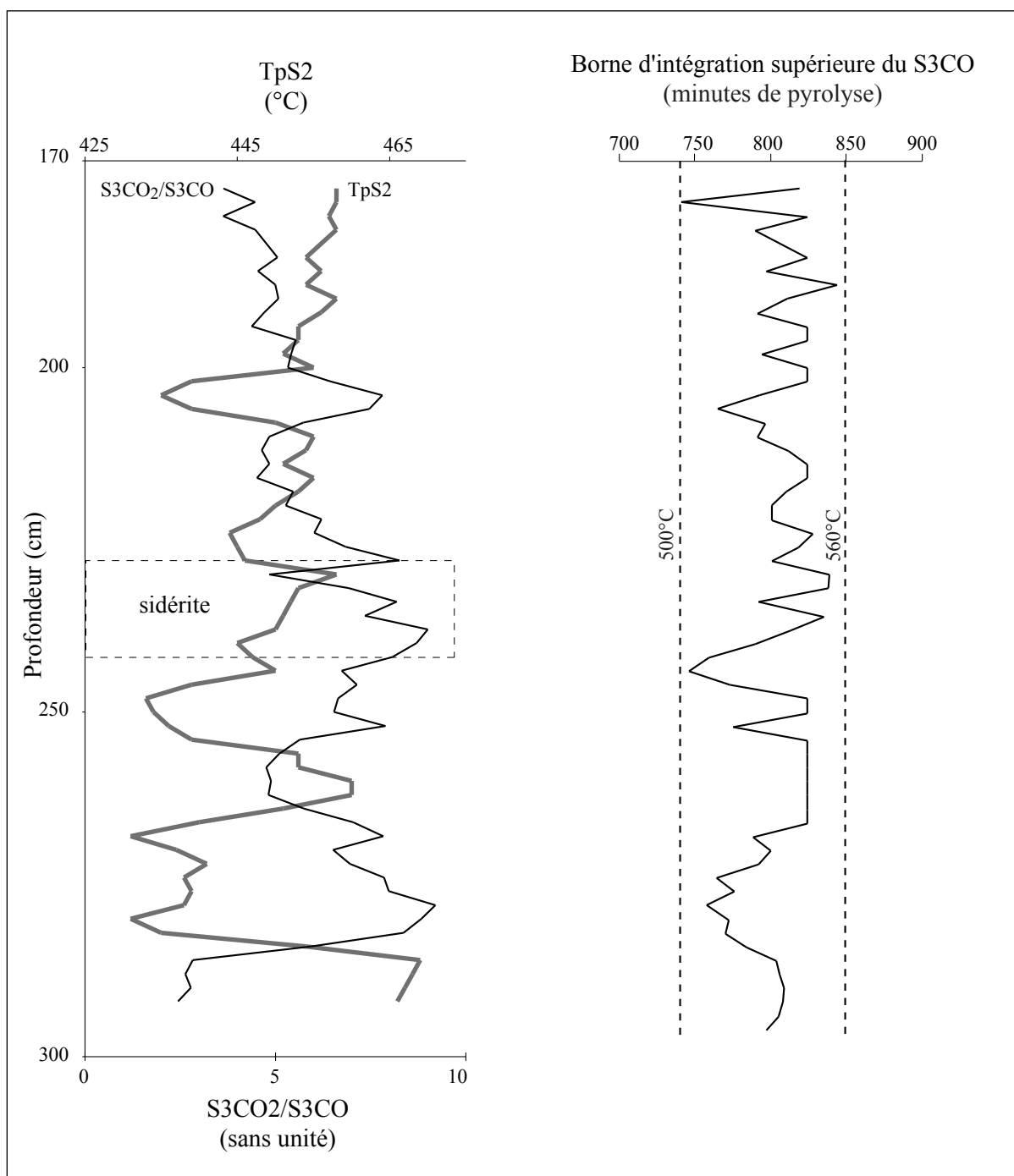


Figure 6 : Variabilité de la borne d'intégration supérieure du S3CO pour les échantillons de l'intervalle U4 et comparaison avec le TpS2 et le S3CO<sub>2</sub>/S3CO.

## iv- Synthèse

Les informations fournies par la pyrolyse Rock-Eval semblent donc contradictoires. En fait, si l'on examine le graphe  $S3CO_2/S3CO=f(TpS2)$  (figure 7), on observe deux tendances distinctes. Dans la moitié inférieure de la carotte (U2 et U3) les valeurs de  $S3CO_2/S3CO$  sont d'autant plus faibles que celles de  $TpS2$  sont faibles. Cela se comprend si l'on considère qu'une proportion plus grande de  $CO_2$  produite par rapport au  $CO$ , en pyrolyse, témoigne d'une plus grande oxydation de la MO, donc d'une probable diminution des biopolymères responsables des faibles  $TpS2$  (cf. supra). Au contraire, dans la moitié supérieure de la carotte, des valeurs élevées de  $S3CO_2/S3CO$  sont associées à de faibles valeurs de  $TpS2$ . Les échantillons des deux moitiés de la carotte 98-3 répondent donc bien à deux logiques différentes.

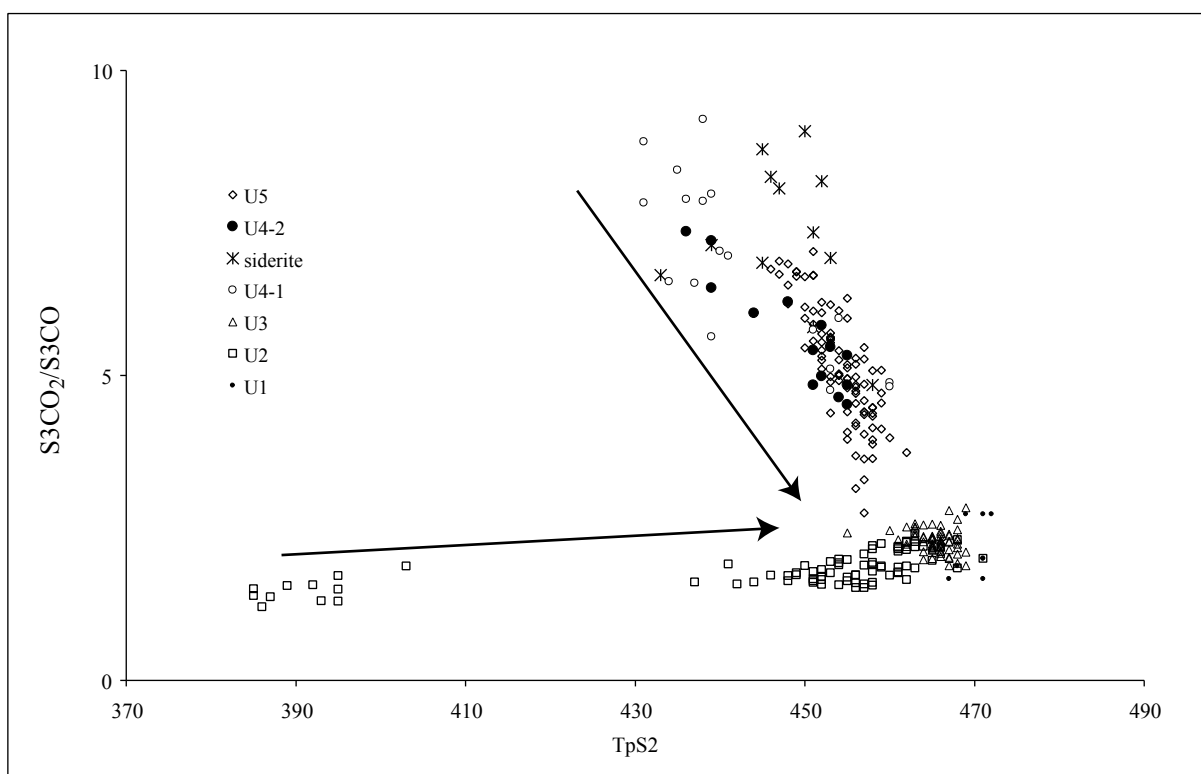


Figure 7 : Confrontation du  $TpS2$  avec le  $S3CO_2/S3CO$  pour l'ensemble des échantillons de la carotte 98-3.

Des variations similaires du  $S3CO_2/S3CO$  et du  $TpS2$  sont enregistrées dans la carotte 97-1. Ces signaux correspondent donc à un enregistrement, à l'échelle du lac, de variations de l'état de la matière organique, que cet état soit lié à une dégradation différentielle ou à des sources de matières organiques différentes. Enfin, il est à noter que ces variations de  $TpS2$  et de  $S3CO_2/S3CO$  ne s'accompagnent pas de changement notable des paramètres classiques tels le COT ou l'IH, dans U4.

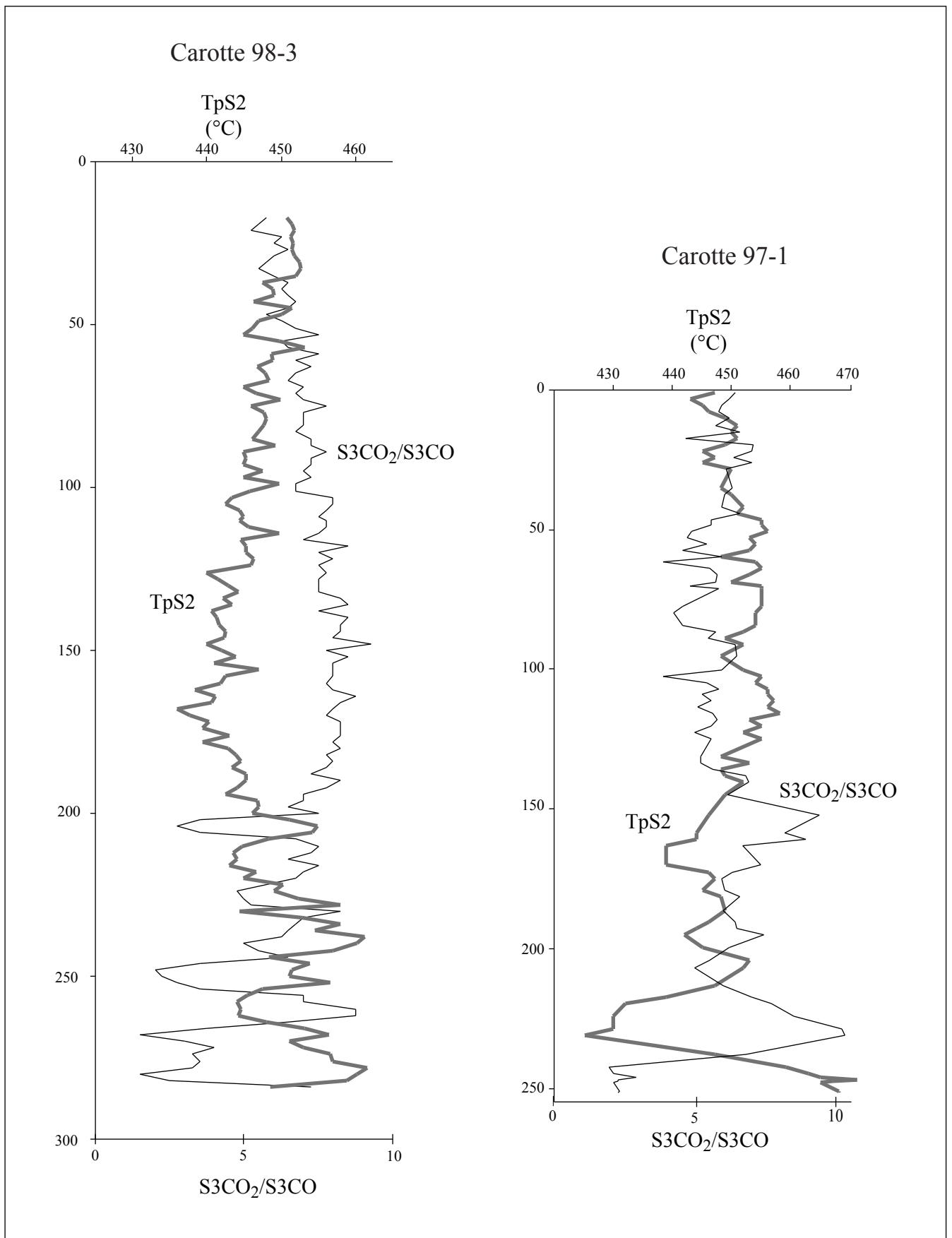


Figure 8 : Comparaison des paramètres  $S3CO_2/S3CO$  et  $TpS2$  entre les carottes 98-3 (moitié supérieure) et 97-1.

## b) Origine des forts indices d'oxygène

i- Inspection des courbes de CO et CO<sub>2</sub> produites en pyrolyse

La figure 9 compare les signaux de CO et CO<sub>2</sub> obtenus lors de la pyrolyse Rock-Eval de trois échantillons : un échantillon pris à 17cm (U5) et les second et troisième, respectivement à 216cm et 268cm (U4). Deux séries de courbes sont présentées, l'une, à gauche montre les courbes d'émission de CO et de CO<sub>2</sub> normalisées par la masse d'échantillon (S3CO et S3CO<sub>2</sub>), l'autre, à droite, les mêmes signaux normalisés par la masse d'échantillon et par le COT (IOCO et IOCO<sub>2</sub>). Les échantillons de l'intervalle compris entre 254 et 280cm de profondeur (U4-1) contiennent une fraction organique qui produit précocement (maximum autour de 320°C), plus de CO et de CO<sub>2</sub> relativement au COT que les autres échantillons de la carotte. Cette fraction chimique est en partie responsable des fortes valeurs d'IORE6 de cet intervalle (*cf. supra*).

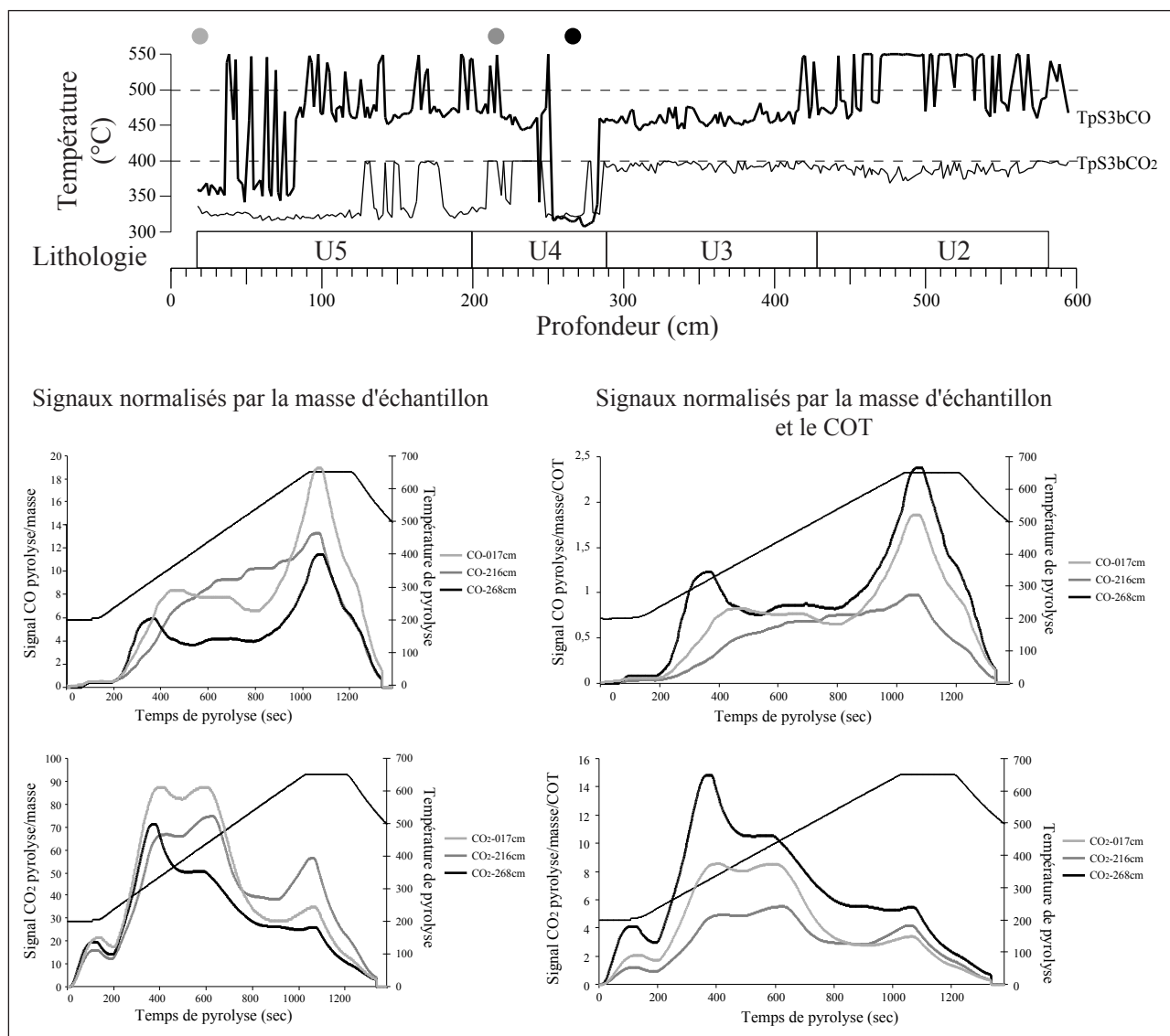


Figure 9 : Comparaison des courbes de CO et de CO<sub>2</sub> obtenues lors du cycle de pyrolyse sur trois échantillons de la carotte 98-3.

## ii- Températures maximales

Quelques courbes représentatives de la majorité des échantillons de la carotte 98-3 sont illustrées dans la figure 10, en regard des variations du TpS3CO tout du long de la carotte. Trois familles d'échantillons peuvent être distinguées. La première série d'échantillons, qui correspond à l'intervalle compris entre 250 et 280cm, se caractérise par un TpS3CO de 320°C. La seconde série d'échantillons, qui affiche des valeurs de TpS3CO de 360°C, est restreinte aux 80 premiers centimètres de la carotte. La dernière série, qui présente un TpS3CO de 450°C ou 550°C, correspond aux autres échantillons, l'écart de température observé étant en fait lié aux modalités d'intégration du S3CO (*cf.* Méthodes). De la même façon que le TpS2, le TpS3CO (et le TpS3CO<sub>2</sub>, non illustré), témoigne des abondances relatives de familles pyrolytiques produisant séquentiellement du CO (et du CO<sub>2</sub>), en pyrolyse. Si la même logique que celle discutée pour le TpS2 est appliquée aux signaux TpS3CO (et TpS3CO<sub>2</sub>), l'unité U4-1 doit contenir une matière organique thermolabile susceptible de produire du CO (et CO<sub>2</sub>) et qui devrait donc, selon le raisonnement développé plus haut, être a priori mieux préservée.

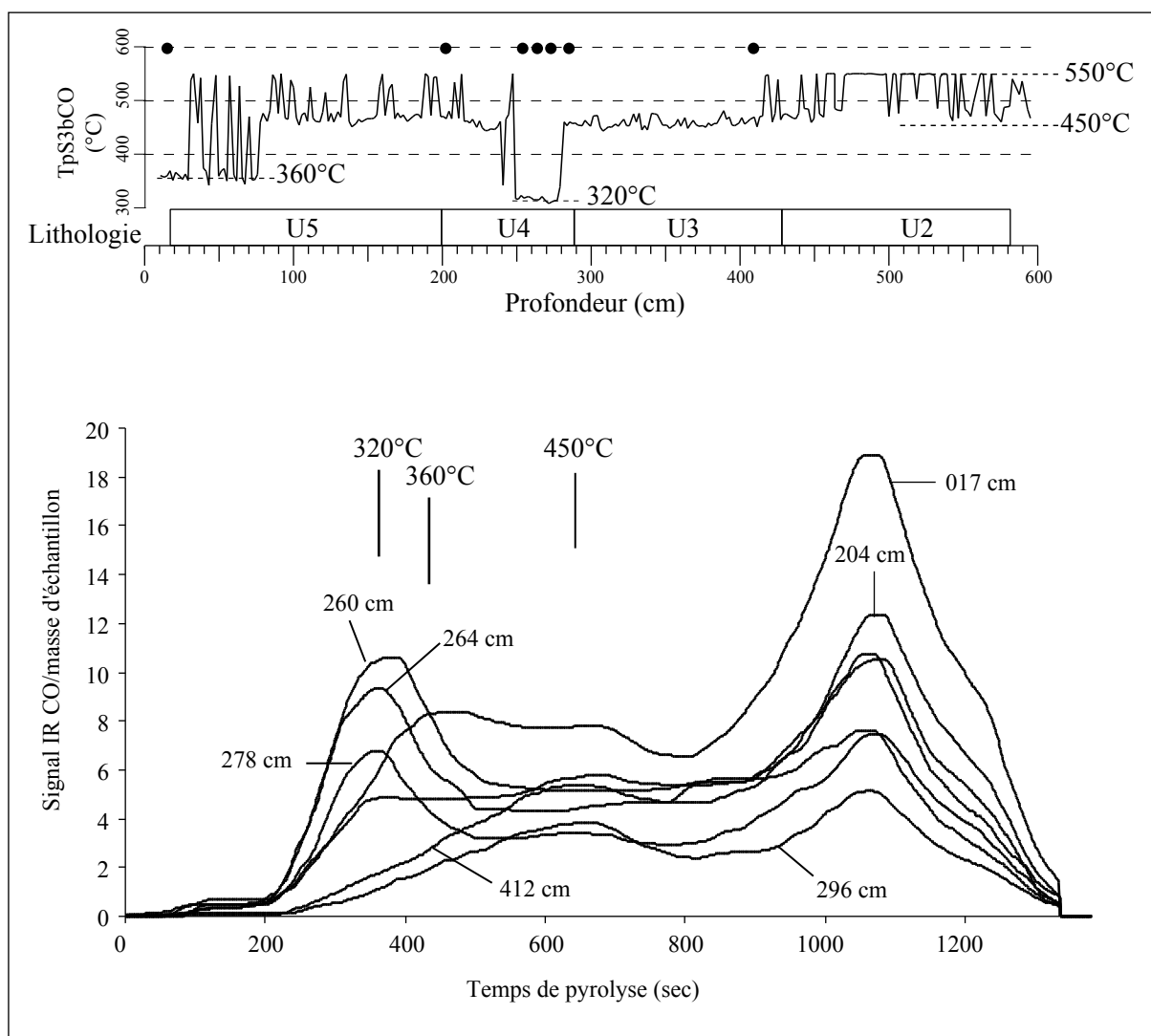


Figure 10 : Variations des températures de production maximales de CO émis par la matière organique durant la pyrolyse. Comparaison de quelques courbes de pyrolyse obtenues sur différents échantillons de la carotte 98-3.

### iii- Analyse par clusters de température

Afin de comprendre quels stocks de CO et de CO<sub>2</sub> sont responsables des variations de S3CO<sub>2</sub>/S3CO, les courbes de S3CO et de S3CO<sub>2</sub> normalisées par la masse d'échantillon ont été intégrées par clusters de température entre 200-400°C, 400-550°C, 550-650°C et au-delà de 650°C (figure 11). Cette manipulation permet de s'affranchir de la dérive de la borne d'intégration supérieure du S3CO et de la différence de cette même limite entre le S3CO et le S3CO<sub>2</sub> (*cf.* Méthodes). Elle est moins précise que la déconvolution, mais la complexité des signaux S3CO et S3CO<sub>2</sub> (13 pics simples reconnus par l'inspection des dérivées secondes) ne permet pas d'expliquer simplement le résultat d'un tel traitement.

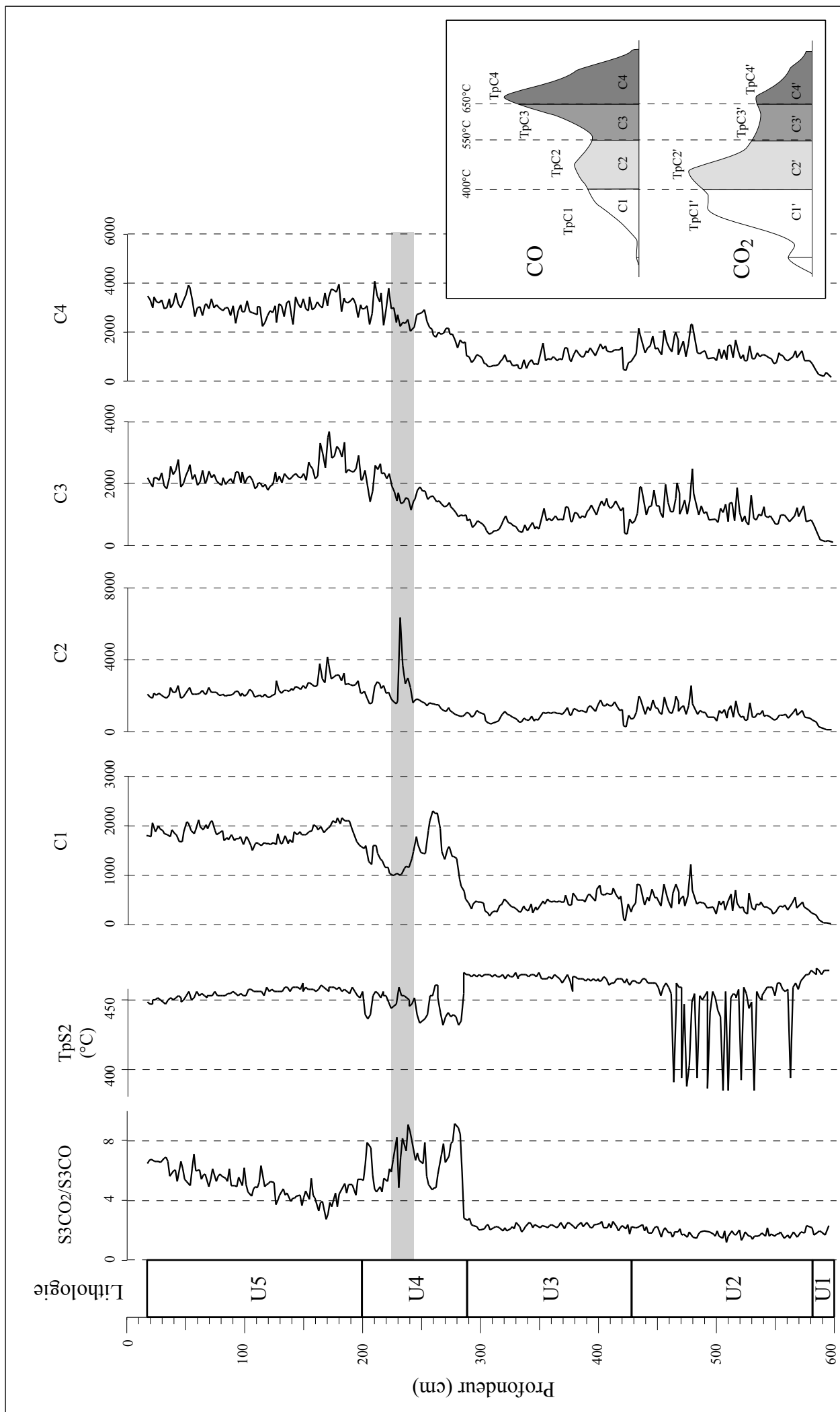


Figure 11 : Variations des valeurs d'intégration des clusters de courbes de CO le long de la carotte 98-3.

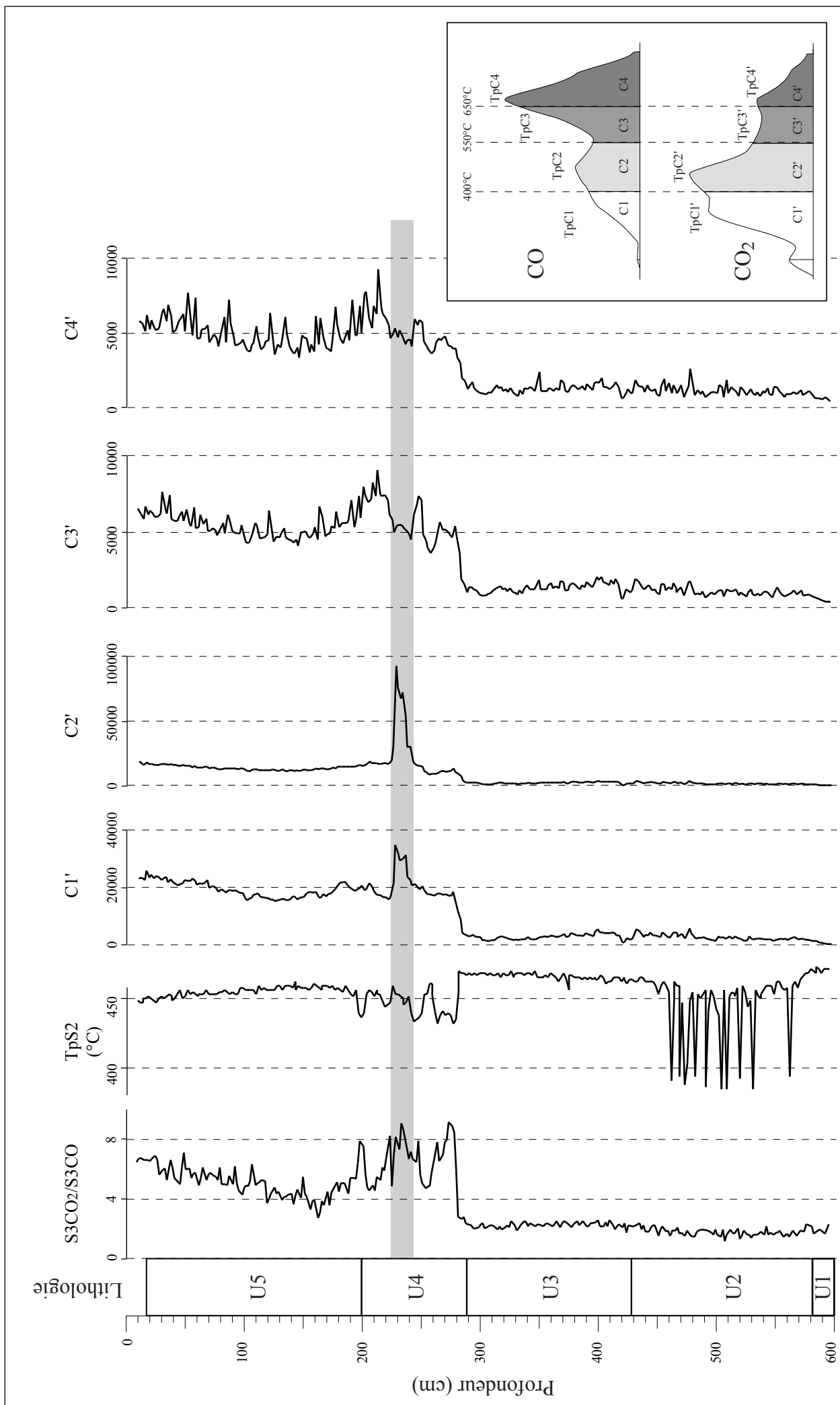


Figure 12 : Variations des valeurs d'intégration des clusters de CO<sub>2</sub> le long de la carotte 98-3.



### Intégration des courbes de CO et CO<sub>2</sub>

Les variations des valeurs d'intégration des huit surfaces (C1, C2, C3, C4 pour le CO et C1', C2', C3', C4' pour le CO<sub>2</sub>) obtenues par cette méthode sont illustrées en figures 11 et 12, pour la carotte 98-3.

Sur ces courbes il apparaît que la matière organique de la moitié supérieure de la carotte 98-3 produit plus de CO et de CO<sub>2</sub> que la moitié inférieure de la carotte quelles que soient les bornes de températures entre lesquelles les CO et CO<sub>2</sub> sont mesurés. Le CO émis jusqu'à 400°C (C1) est celui qui augmente le plus abruptement à la transition U3/U4. Il affiche ensuite des variations marquées qui sont symétriques de celles du rapport S3CO<sub>2</sub>/S3CO. Les variations de C2 (CO produit entre 400 et 550°C) sont moins marquées excepté l'intervalle riche en sidérite. C3 et C4 augmentent progressivement depuis la base de U4 sans variations flagrantes. En ce qui concerne le CO<sub>2</sub>, U4 et U5 sont également caractérisées par de plus grandes quantités de CO<sub>2</sub> produits, quelle que soit la température. C1' et C2' sont élevés mais relativement constants sur cet intervalle excepté l'intervalle riche en sidérite. Il est à noter que la présence de sidérite est déjà perceptible dans C1', soit avant 400°C. Les valeurs de C3' et de C4', tout comme celles de leurs équivalents en CO, sont plus élevées dans U4 et U5, mais elles augmentent plus abruptement que C3 et C4 à la limite U3/U4.

La relative constance de C1' comparée à C1 dans U4 indique que seules les variations de C1 sont responsables des variations de S3CO<sub>2</sub>/S3CO dans U4.

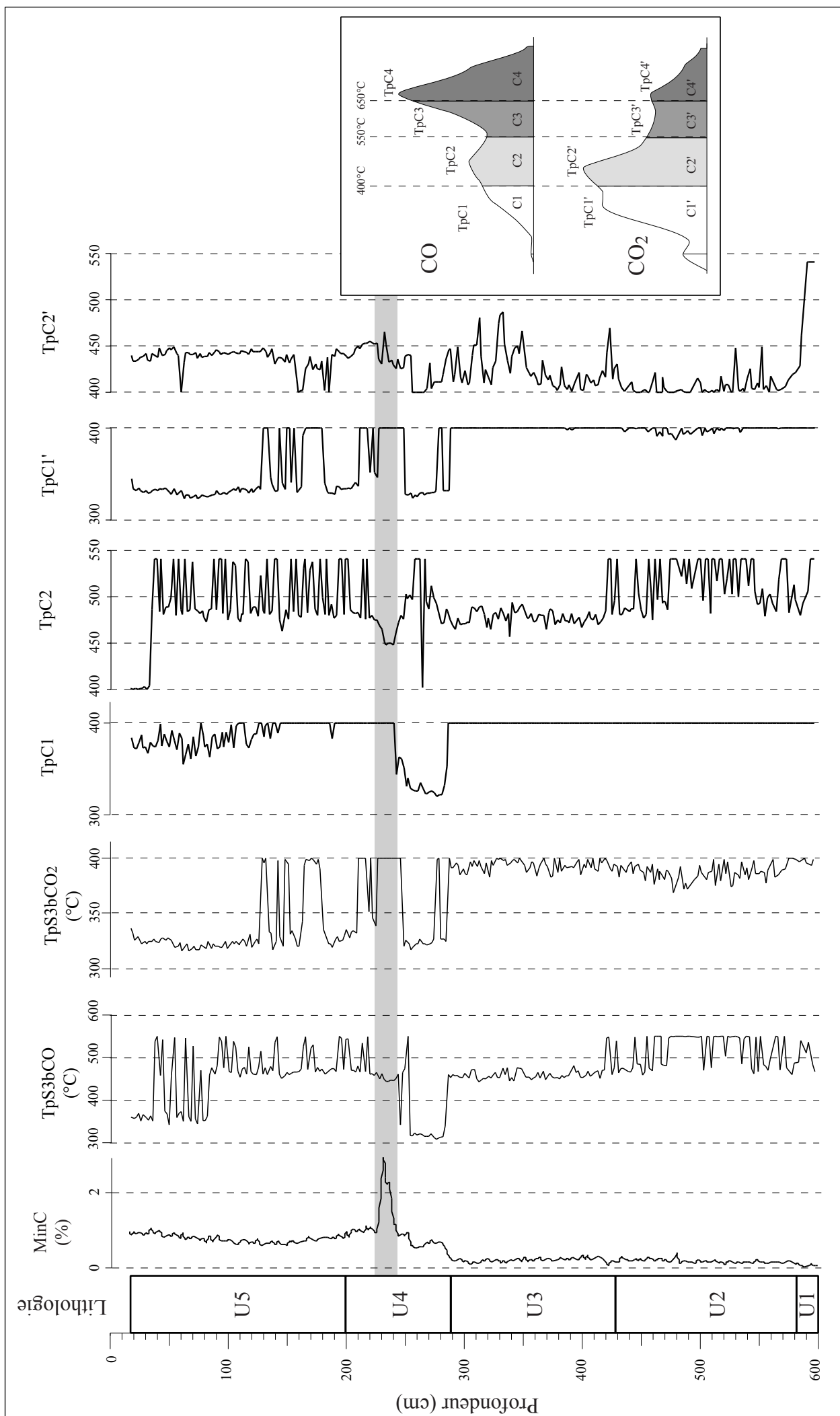


Figure 13 : Variations des températures maximales de production de CO et CO<sub>2</sub> en pyrolyse par clusters de température le long de la carotte 98-3.

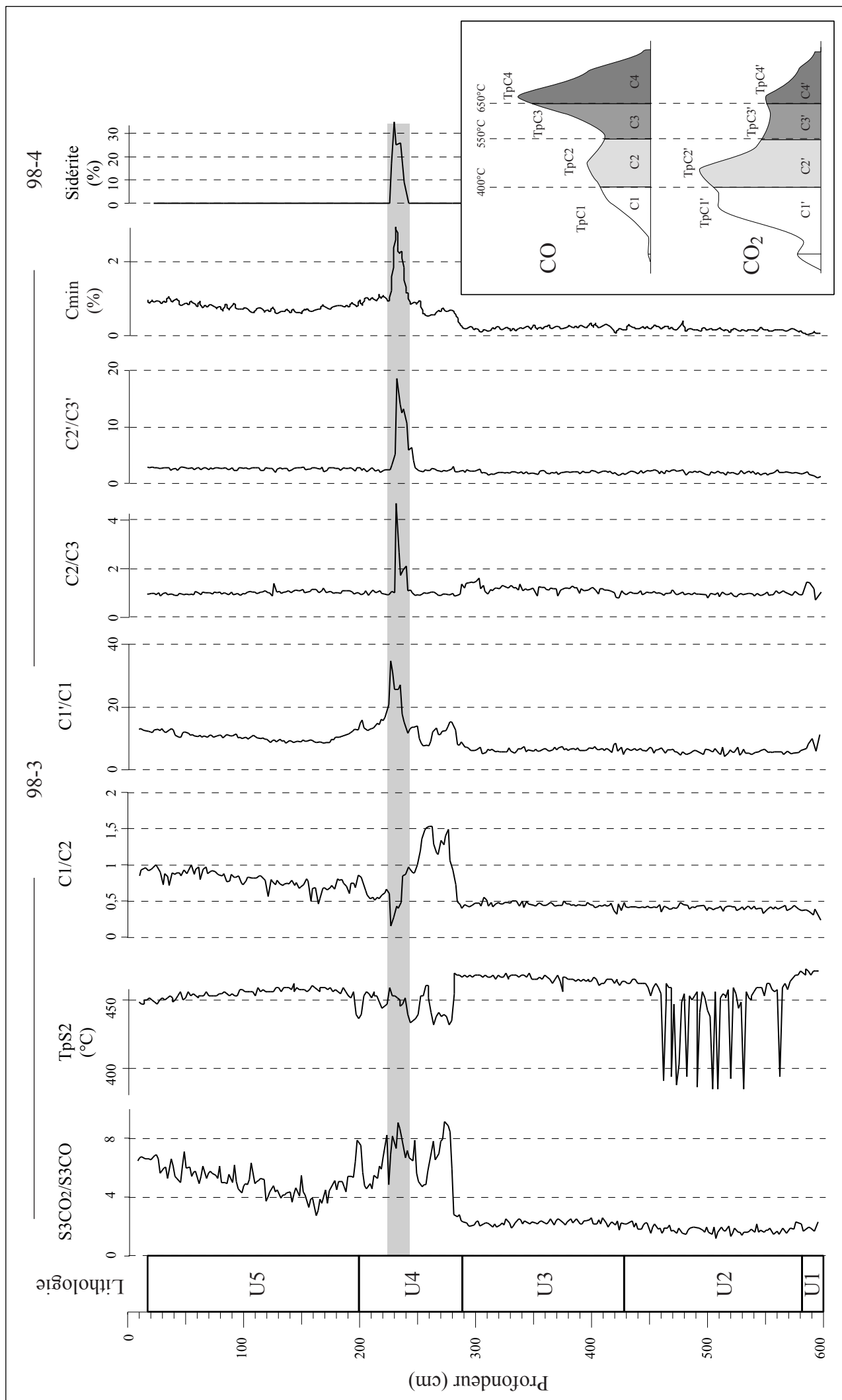


Figure 14 : Variations des rapports d'intégration par clusters des courbes de CO et CO2 enregistrées par infra rouge (Duchamp, 2002).

### Températures maximales par cluster

La figure 13 reprends les variations des paramètres  $TpS3CO$  et  $TpS3CO_2$  en comparaison des températures maximales d'émission de CO et  $CO_2$  enregistrées entre les bornes de clusters définis ci-dessus. Comme il était indiqué précédemment, la moitié inférieure de U4 (U4-1) est caractérisée par du CO produit précocement en pyrolyse (autour de 310-320°C). Comparé au  $TpS3CO$ , le  $TpC1$  affiche des valeurs de 310-320°C sur un intervalle plus long dans U4-1, jusqu'au début de l'intervalle riche en sidérite. Dans le premier mètre de la carotte, le  $TpC1$  affiche encore des valeurs plus faibles que la moyenne, indiquant la présence d'une fraction organique qui produit précocement du CO, aux environs de 360°C. Le  $TpC1$  augmente ensuite vers le bas de la carotte pour atteindre la température correspondant à la borne d'intégration supérieure de C1, à 400°C. Cette fraction organique produisant du CO vers 360°C est également enregistrée dans le  $TpC2$  par des valeurs de 400°C (borne inférieure d'intégration du C2) dans les 30 premiers centimètres de la carotte. Le  $TpC2$  enregistre l'intervalle en sidérite par des valeurs de 450°C, correspondant au maximum de CO produit par cette sidérite (réaction de Boudouard). Le  $TpC1'$  affiche deux séries de valeurs, une centrée sur 310-320°C et correspondant aux faibles valeurs de  $TpC1$ , la seconde correspondant à la borne supérieure d'intégration du C1'.

### Rapports d'intensité

Le suivi des rapports entre les différents clusters de température le long de la carotte 98-3, est indiqué sur la figure 14. Le rapport C1/C2 permet de visualiser la prépondérance du CO émis avant 400°C par rapport à celui dégagé entre 400 et 550°C, ce qui constitue un caractère distinctif de U4. Le rapport C1'/C1 correspond à la proportion de  $CO_2$  par rapport au CO produits avant 400°C. Ce rapport, analogue au  $S3CO_2/S3CO$ , est plus précis mais il est toujours biaisé par le craquage de la sidérite. Enfin, l'étude des rapports C2/C3 et C2'/C3' permet de mieux contraindre la présence de sidérite en s'affranchissant de la matière organique réfractaire.

### c) Discussion

Le  $S3CO_2$  est constant sur l'ensemble des unités U4 et U5. En parallèle, le COT est croissant de la base vers le sommet de U4. Les fortes valeurs d'IORE6 enregistrées dans l'unité U4 peuvent être imputées à un fond résiduel de MO riche en oxygène. La décroissance de l'IORE6 sur ce même intervalle pourrait donc indiquer une dilution de la MO résiduelle-oxygénée par une matière contenant moins d'oxygène (et plus

d'hydrogène). Le  $S3CO_2$  constant dans la moitié supérieure de la carotte témoignerait ainsi d'un fond de MO oxygénée et réfractaire dont une partie est également enregistrée sous forme de Cmin.

Les variations du rapport  $S3CO_2/S3CO$  sont essentiellement contrôlées par une famille pyrolytique qui produit un maximum de CO autour de  $320^\circ\text{C}$  ( $CO_{320^\circ\text{C}}$ ), en pyrolyse. De faibles valeurs de ce rapport (soit des  $S3CO$  plus forts) correspondent aux  $TpS2$  les plus élevés sur l'intervalle, donc à la prépondérance de F4 par rapport à F3 dans le signal S2. Cette observation soulève à nouveau une contradiction, à moins que le signal  $S3CO$  ne puisse être interprété de la même manière que le S2 (Tpics faibles donc matière bien préservée).

Les deux familles ( $CO_{320^\circ\text{C}}$  et F4) n'en forment en fait sans doute qu'une seule, produisant à deux températures distinctes du CO et des composés hydrocarbonés. Ceci implique vraisemblablement que la famille F4 produit précocement du CO par craquage des liaisons C-O les plus instables. Il peut être envisagé que la perte du CO à  $320^\circ\text{C}$  renforce la stabilité thermique de cette famille biochimique. De ces deux propositions contradictoires, deux hypothèses peuvent être formulées sur l'origine de cette famille et donc sur l'origine des variations de  $TpS2$  et  $S3CO_2/S3CO$  enregistrées dans U4.

1- Les variations de  $TpS2$  et  $S3CO_2/S3CO$  témoignent de conditions de dégradation variables pendant le Tardi-Glaciaire conduisant à la formation de deux stocks distincts de substances de type humique, présentant des degrés d'oxygénation/oxydation différents.

2- Plutôt qu'une oxydation de la MO, les forts indices d'oxygène pourraient témoigner d'un apport de MO initialement enrichie en oxygène, bien conservée. Les plantes semi-aquatiques des genres *Typha* et *Juncus* ont la particularité d'être composés d'une lignine enrichie en acides et notamment en acides ferruliques (Guillet, pers. comm., 2002). Malgré cela, les indices d'oxygène des échantillons correspondants dans la ceinture de joncs sont faibles (cf. Chapitre I), ce qui ne permet pas de retenir cette explication. On peut alors envisager que les forts indices d'oxygène pourraient résulter de l'accumulation de constituants ligno-cellulosiques provenant d'arbres, abondants durant la période correspondante (cf. chapitre I, II-, 3).

En fait, malgré les différents artifices qui ont été utilisés pour comprendre l'origine des indices de matières organiques oxygénées/oxydées de U4, il n'a pas été possible d'arriver à une conclusion nette. L'analyse des dérivés de la lignine et une étude

de la MO par spectroscopie infra-rouge pourrait peut être permettre d'affiner le diagnostic.

Comme l'on fait remarquer Lüniger et Schwark (2002), peu d'utilisations du  $TpS_2$  (ou du  $T_{max}$ ) ou encore du  $S_3CO_2/S_3CO$  (et des indices d'oxygène en général) ont été décrites jusqu'à maintenant. Lafargue et Burwood (1997) ont employé l' $IOCO_2/IOCO$  pour caractériser les différents environnements de dépôt de roches mères de pétrole et de charbons. Lafargue et Ariztegui (1997) ont également utilisé la forme des courbes de CO et de  $CO_2$  dégagés lors de la pyrolyse ainsi que les valeurs d' $IOCO$  et d' $IOCO_2$  dans le but d'étudier l'influence des contrôles environnementaux sur la sédimentation organique dans le Lac d'Albano (Italie). Pourtant, en l'absence de carbonates et dans un contexte lacustre pour lequel la contribution organique est essentiellement réalisée par une matière organique issue de végétaux supérieurs, cet outil pourrait se révéler très utile.

Enfin, l'utilisation plus raisonnée des bornes d'intégration du CO et du  $CO_2$  et la comparaison des intégrales calculées entre des bornes de température adéquates permettent de mieux circonscrire la présence de sidérite (et sans doute d'autres carbonates), dans les échantillons.

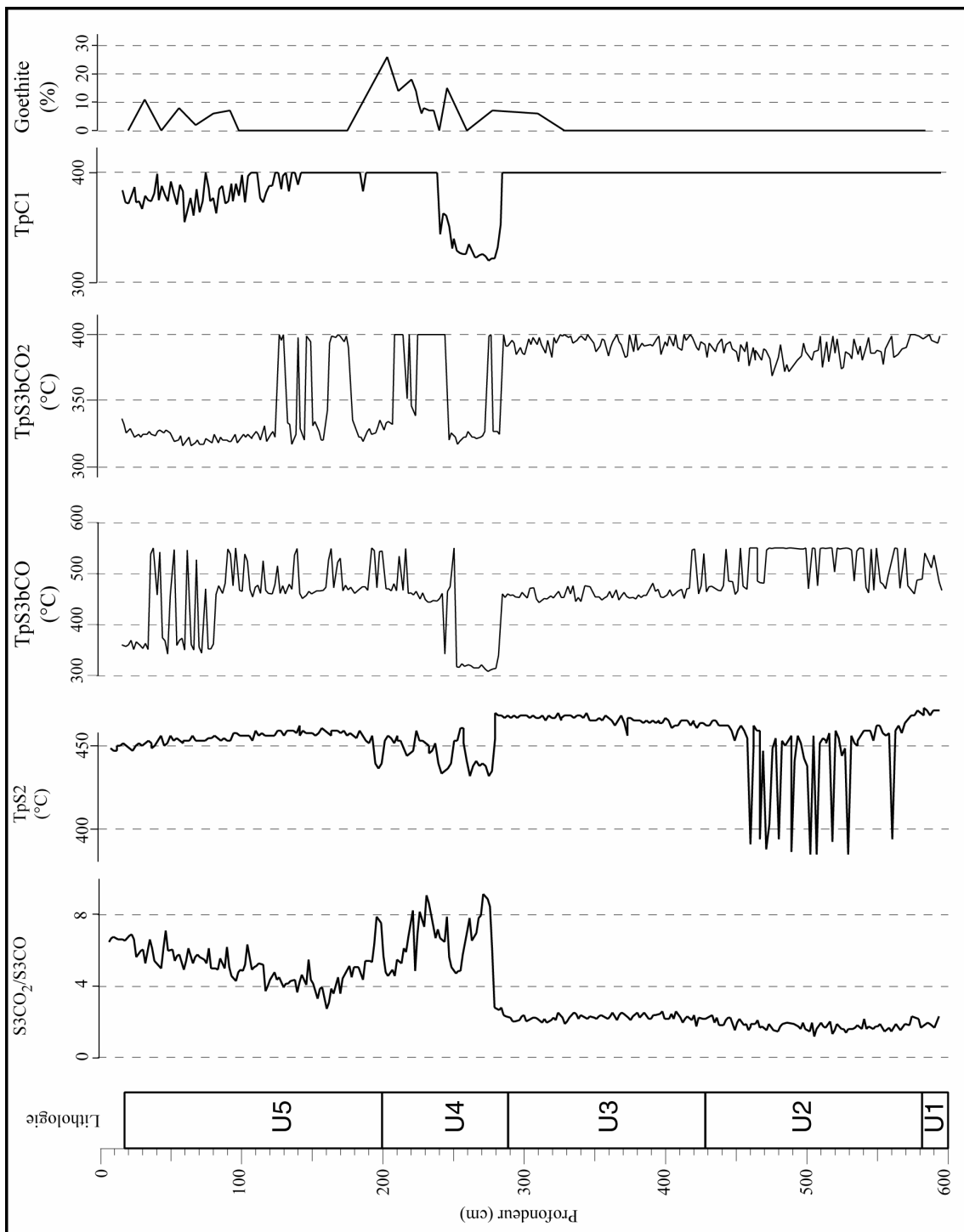


Figure 15 : Variation des paramètres  $S_3CO_2/S_3CO$ , TpS2, TpC1 et de la teneur du sédiment en goethite sur la carotte 98-3. Courbe de goethite d'après Duchamp (2002).

## II- Effets de la goethite sur le signal Rock Eval des échantillons du Tardiglaciaire

Les travaux de Duchamp (2002) sur la carotte 98-3, ont montré la présence de goethite dans l'unité U4 et dans le premier mètre de la carotte (figure 15). Ces deux intervalles correspondent aux deux intervalles distingués plus haut par des TpC1 ou des TpS3CO particulièrement bas. De ce fait, nous avons suspecté que certaines des signatures particulières observées par pyrolyse Rock-Eval, pouvaient découler d'un artefact analytique effectivement lié à la goethite. En effet, ce minéral qui se déshydrate entre 250 et 300°C en fonction de ses substitutions en aluminium (Ruan *et al.*, 2002), pourrait ainsi interagir avec la décomposition de la MO.

### 1) Ajout de goethite à deux échantillons présentant des signatures opposées

La goethite utilisée pour les expériences qui sont citées dans les paragraphes ci-après est issue de la collection de minéraux du Département des Sciences de la Terre d'Orléans. L'analyse de cette goethite pure et broyée, par pyrolyse Rock-Eval, permet de certifier qu'elle ne renferme pas de MO. Deux échantillons prélevés dans l'intervalle U4 ont été sélectionnés pour étudier l'effet de ce minéral sur la pyrolyse Rock-Eval de la MO. L'échantillon pris à 260cm présente un TpS2 élevé (460°C) et un faible S3CO<sub>2</sub>/S3CO (4,9). L'échantillon pris à 248cm présente, lui, un TpS2 plus faible (433°C) et un fort S3CO<sub>2</sub>/S3CO (6,6). A ces échantillons, des quantités croissantes de goethite finement broyée ont été ajoutées avant-pyrolyse. Les courbes de pyrolyse obtenues ont ensuite été normalisées par rapport à la masse d'échantillon (c'est à dire sans la goethite), pour comparaison (figure 16).

#### a) Effet sur le S2

L'ajout de goethite se traduit sur les deux échantillons par une diminution substantielle du S2. Par contre, il n'a pas d'effet sur le TpS2 de l'échantillon pris à 248cm qui se maintient à 460°C. Pour l'échantillon à 260cm, on observe une légère augmentation du TpS2 (de 422°C à 439°C).

#### b) Effet sur la courbe de CO en pyrolyse

L'ajout de goethite se traduit par une réduction du CO dégagé au-delà de 340°C. Par ailleurs, la fraction centrée autour de 340°C n'est pas affectée par l'ajout de goethite, elle semble au contraire «purifiée».



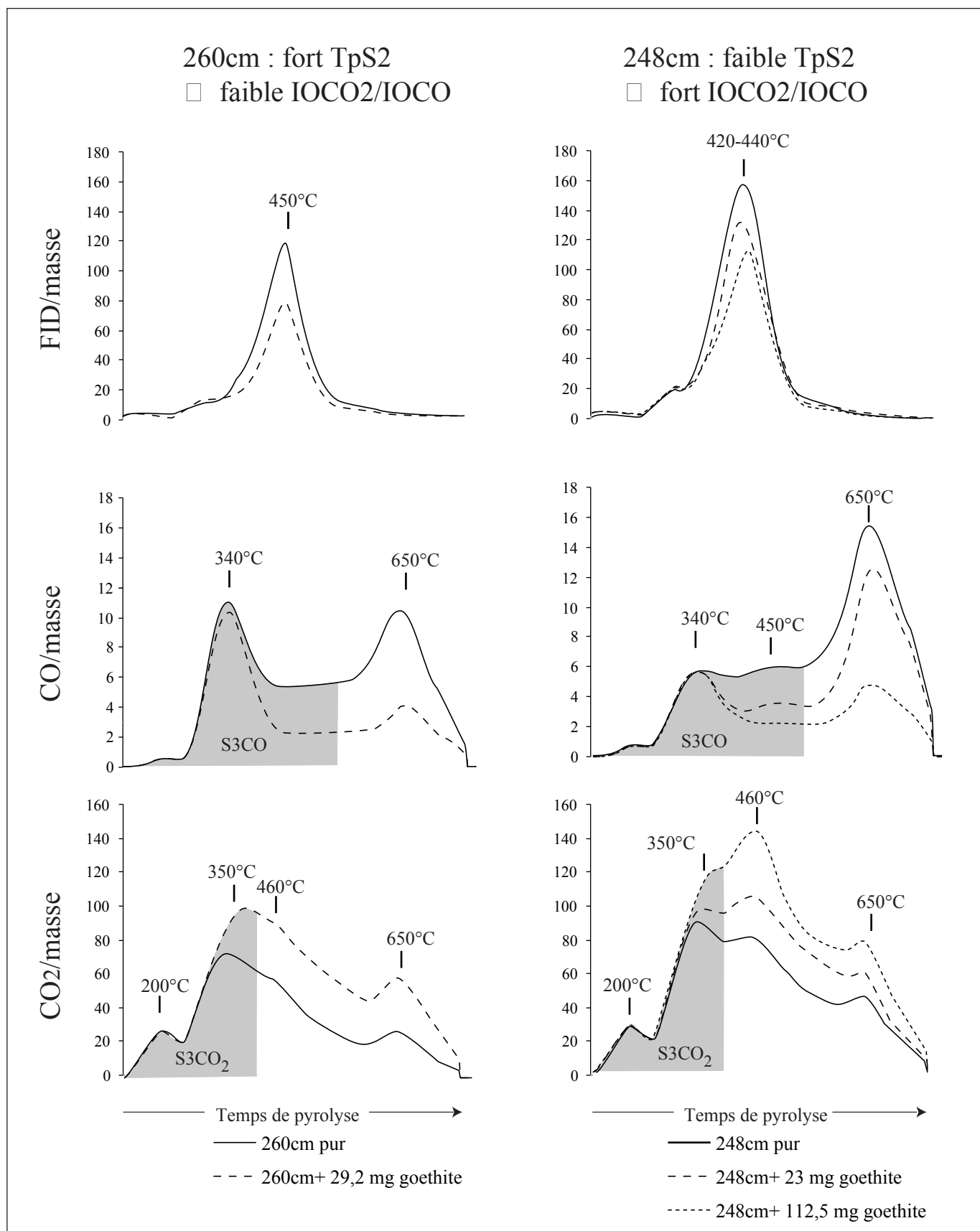


Figure 16 : Comparaison des courbes de S<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> obtenues par pyrolyse sur deux échantillons présentant des signatures différentes de TpS<sub>2</sub> et de S<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>CO.

Conséquences de l'ajout de goethite sur ces courbes.

c) Effet sur la courbe de CO<sub>2</sub> en pyrolyse

Au contraire du CO, le CO<sub>2</sub> dégagé en pyrolyse est augmenté au-delà de 340°C (Tpic à 460°C), en présence de goethite.

## 2) Influence de la goethite sur la pyrolyse d'échantillons de l'unité U4

Dix-sept échantillons, caractérisant au mieux les variations des paramètres S3CO<sub>2</sub>/S3CO et TpS2 ont été analysés par pyrolyse Rock Eval tels quels ou avec un ajout de goethite correspondant en moyenne au double de la masse d'échantillon. Seule la masse d'échantillon a été reportée dans le calcul des paramètres du Rock Eval. Les résultats de ces analyses sont comparés avec ceux obtenus sans ajout de goethite (figure 17).

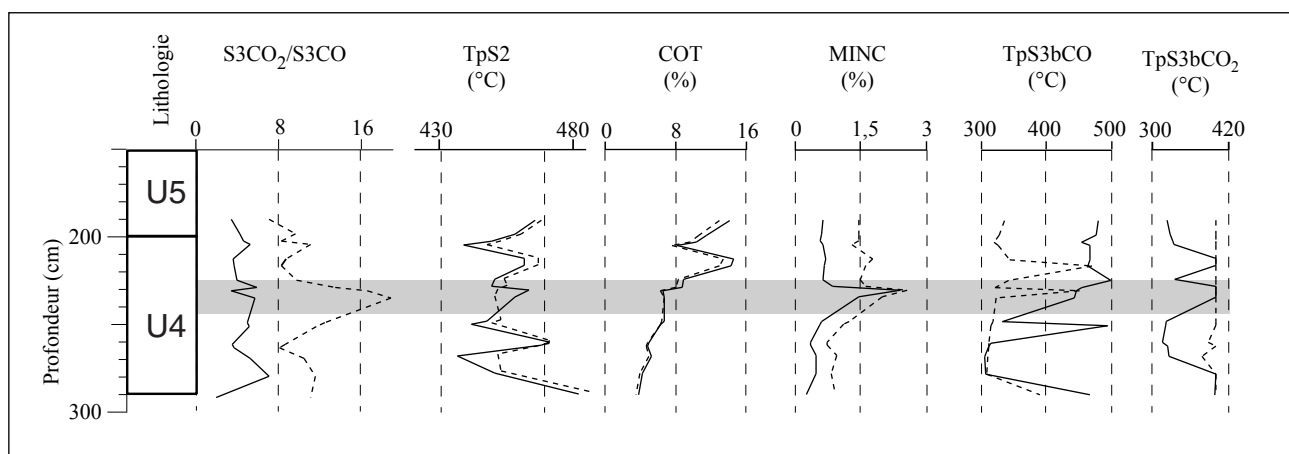


Figure 17 : Comparaison de divers indices du Rock-Eval obtenus sur des échantillons bruts et avec excès de goethite dans U4.

L'ajout de goethite en excès se traduit par une augmentation du S3CO<sub>2</sub>/S3CO alors que le TpS2 reste stable. La première conclusion découlant de cette dernière observation est que la goethite ne provoque pas d'effet de matrice. Elle n'est pas non plus responsable des variations de TpS2. L'ajout de goethite se traduit également par une augmentation générale du carbone minéral (Minc) et une très faible baisse du COT. Ces deux effets sont liés car, comme nous l'avons vu plus haut, l'ajout de goethite réduit le S3CO, qui participe faiblement au COT. Par contre cet ajout de goethite augmente substantiellement le CO<sub>2</sub> émis après 400°C, en pyrolyse, ce qui a pour conséquence une augmentation du carbone minéral estimé. L'ajout de goethite au sédiment semble également faire baisser le TpS3bCO. Ceci rejoint la discussion amorcée plus haut sur la baisse d'intensité du signal S3CO au-delà de 340°C, en présence de goethite. Les faibles valeurs de TpS3bCO enregistrées dans U4 pourraient donc être imputées à la présence

de goethite. Pourtant, cet intervalle n'est pas celui où sont enregistrées les plus fortes teneurs de ce minéral (figure 15), mais le rapport entre le COT et la quantité de goethite y est plus faible que dans les échantillons sus-jacents. Il y a donc plus de goethite comparativement à la quantité de MO. A l'opposé, le  $TpS3CO_2$  augmente en présence de goethite, du fait d'une émission de  $CO_2$  plus tardive (*cf. supra*). Puisque les échantillons de U4-1 sont caractérisés par à la fois des faibles  $TpS3CO$  et de  $TpS3CO_2$ , la goethite ne peut être tenue responsable de ces faibles valeurs.

L'ajout de goethite se traduit donc par une baisse du CO et une augmentation du  $CO_2$  produits en pyrolyse, entre les bornes considérées. Soit donc, une augmentation du rapport  $S3CO_2/S3CO$ . L'hypothèse selon laquelle la goethite serait responsable des forts  $TpS2$  associés aux faibles  $S3CO_2/S3CO$  n'est donc pas valable.

### III- Effets de la goethite sur la pyrolyse des charbons de bois

Les échantillons de U4 et U5 contiennent également des charbons de bois (chapitre III). Nous avons donc voulu tester les effets de la goethite sur ce matériel, et vérifier si ces effets pouvaient être à l'origine des variations de  $TpS2$  et de  $S3CO/S3CO_2$ . Comme pour les échantillons de sédiments, un charbon de bois domestique a été analysé par pyrolyse Rock-Eval une quantité croissante de goethite et les courbes de pyrolyse ont été inspectées (figure 18).

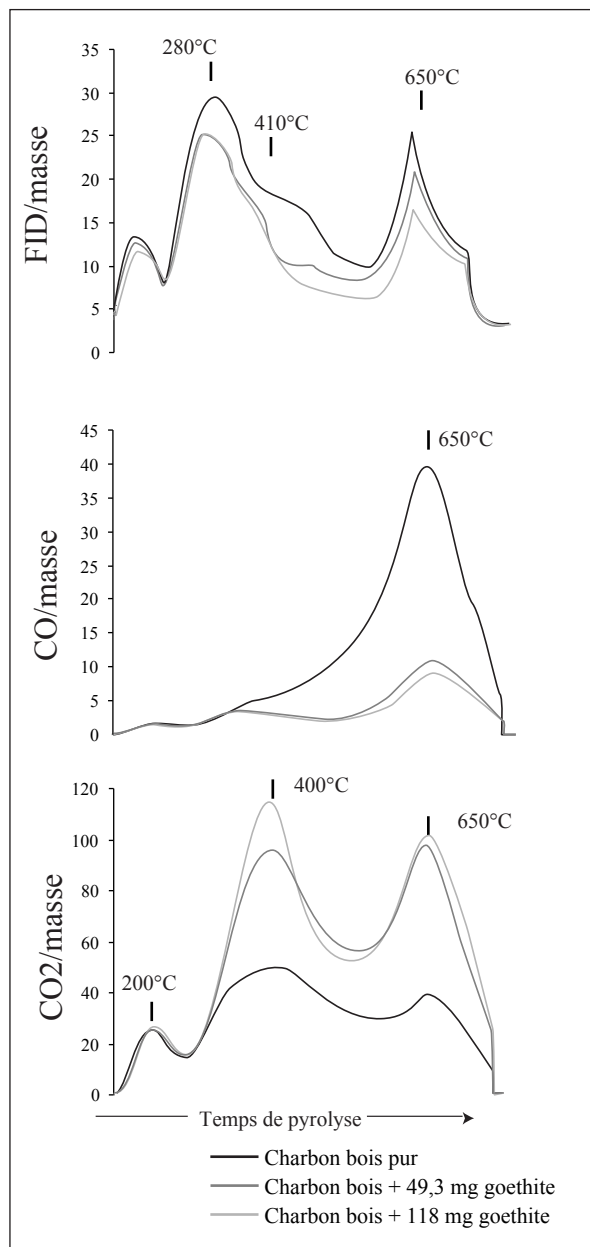


Figure 18 : Effets de la goethite sur les courbes d'émission de composés hydrocarbonés, de CO et de CO<sub>2</sub> durant la pyrolyse d'un charbon de bois.

Sur ces différentes courbes de pyrolyse plusieurs observations peuvent être faites. Le signal S2 est dominé par une fraction qui produit le maximum de composés hydrocarbonés à 280°C. Une seconde famille, plus tardive (Tpic à 650°C) est incomplètement enregistrée car le maximum de température dans la programmation en temps que nous utilisons est atteint. La courbe de CO indique que le maximum de CO est émis vers 650°C. L'ajout de goethite réduit drastiquement cette émission. En observant le signal CO<sub>2</sub>, il apparaît que le CO produit initialement à 650°C est désormais produit sous forme de CO<sub>2</sub> à la fois vers 400°C et 650°C sous l'effet de la goethite. Notons que même en présence d'un très large excès de goethite (118mg), il reste toujours un fond résiduel de CO produit à 650°C.

Ceci amène à conclure à une déstabilisation précoce sous forme de CO<sub>2</sub> (vers 400°C) d'une partie du matériel qui produisait originellement du CO vers 650°C. L'autre partie de ce matériel qui produisait du CO à 650°C, le produit désormais à la même température.

Ce signal d'un charbon de bois auquel est ajouté de la goethite lors de la pyrolyse Rock-Eval, est similaire à ceux enregistrés dans les échantillons des unités U4 et U5 dans lesquels des pyrofusinites (charbons de bois) sont par ailleurs reconnus. En effet, il avait été indiqué plus haut dans ce chapitre que la goethite réduit l'émission de CO émis vers 650°C et augmente le CO<sub>2</sub> produit à 400°C et 650°C.

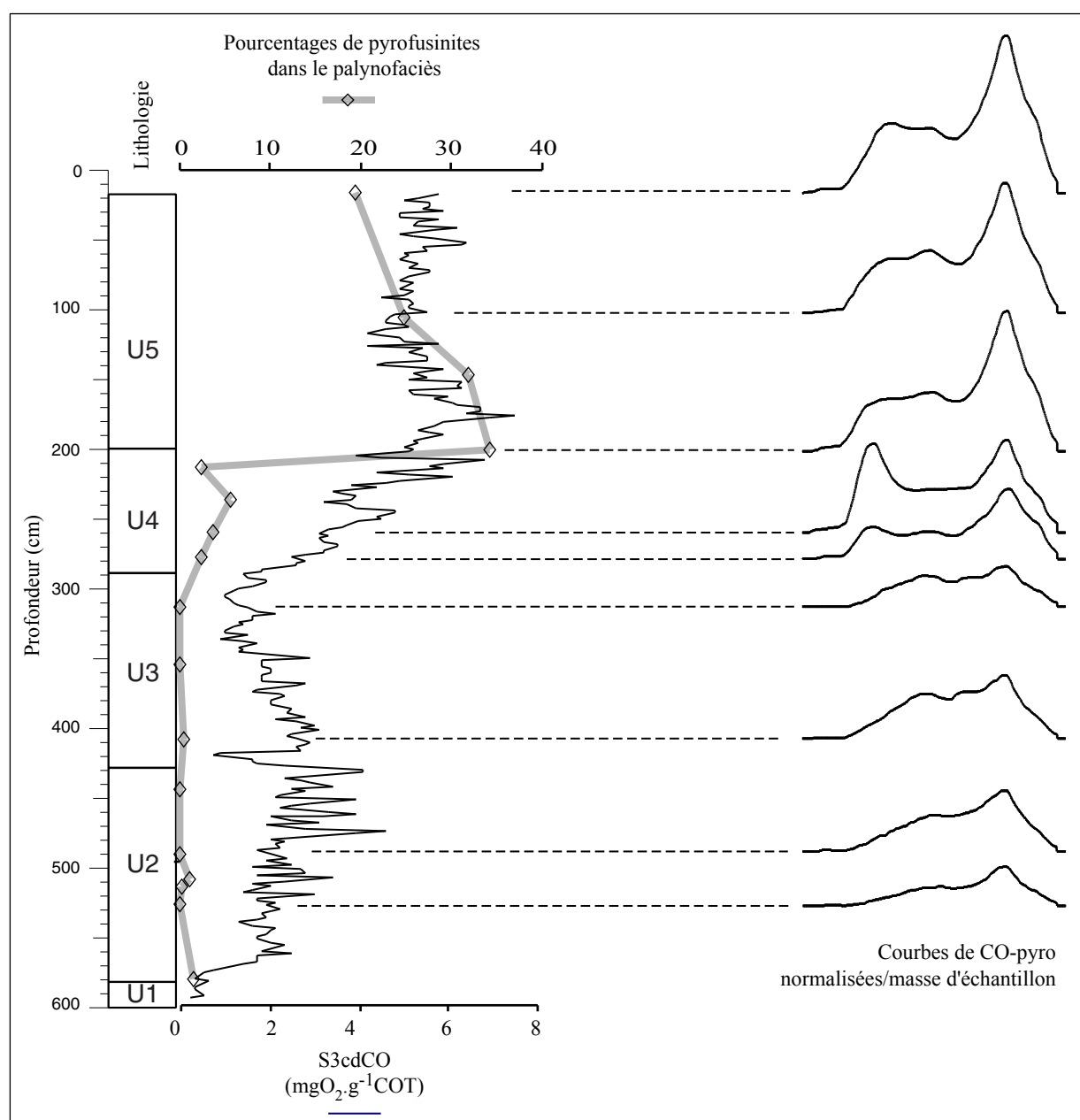


Figure 19 : Comparaison des variations du S3cdCO, de l'abondance des pyrofusinites (bois brûlés) et des courbes de CO émis en pyrolyse tout au long de la carotte 98-3.

En conclusion, il semble possible, à l'aide des courbes de CO et CO<sub>2</sub> Rock Eval de caractériser des charbons de bois (au moins celui que nous avons utilisé) dans des échantillons naturels non-carbonatés, voire peut-être de les quantifier. Le signal du Rock Eval illustrant le mieux l'abondance du CO dégagé en pyrolyse autour de 650°C est le S3cdCO (*cf.* Méthodes). La figure 19 propose une comparaison entre ce signal et l'abondance des pyrofusinites dans le palynofaciès. Cette figure montre une relative corrélation entre ces deux paramètres. Les valeurs de S3cdCO stables autour de 2mgO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>COT peuvent être imputées au même fond résiduel discuté plus haut sous l'effet de la goethite.

La correspondance entre proportion de pyrofusinites dans le palynofaciès et intensité du dégagement de CO autour de 650°C peut également être appréciée en comparant les courbes du CO produit en pyrolyse avec les proportions de pyrofusinites dans le palynofaciès (figure 19). Seuls les échantillons de U4 et U5 affichent de fortes quantités de CO produit aux alentours de 650°C. Cette corrélation est biaisée par plusieurs facteurs. Le pourcentage des pyrofusinites est effectivement fonction de l'abondance de ces dernières dans le sédiment, mais est aussi rapportée aux autres fractions du palynofaciès dont l'abondance peut également varier. Le paramètre S3dCO correspond à l'intégrale de la courbe de CO mesuré au-delà de 620°C. Il tronque donc une partie de la famille pyrolytique centrée à 650°C. Enfin, les courbes de dérivées secondes des courbes de CO en pyrolyse montrent que ce pic à 650°C est en fait une combinaison de plusieurs familles pyrolytiques. Il serait nécessaire de prolonger la montée en température de la pyrolyse au delà de 650°C, jusqu'à 850°C comme cela est possible avec la version 6 du Rock-Eval. Cela pourrait permettre de distinguer plusieurs fractions réfractaires par une approche similaire de celle proposée ici (Tpics, intégrations par clusters ou par déconvolutions)

Echantillon	Position (cm)	COT	Numéros des PTME identifiés et quantifiés														Total	Total/COT	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15			16
Caco004	23	10,78	0,0016	0,0038	0,0126	0,0093	0,0065	0,0299	0,0120	0,1054	0,0544	0,2901	0,1421	0,0208	0,0318	0,0401	0,0306	0,791	0,073
Caco007	29	9,72	0,0021	0,0045	0,0094	0,0107	0,0045	0,0282	0,0120	0,0794	0,0698	0,2363	0,1170	0,0175	0,0283	0,0426	0,0359	0,698	0,072
Caco010	35	9,72	0,0025	0,0051	0,0086	0,0095	0,0057	0,0281	0,0124	0,0864	0,0723	0,2077	0,1055	0,0151	0,0304	0,0351	0,0438	0,668	0,069
Caco031	77	9,51	0,0039	0,0018	0,0045	0,0046	0,0015	0,0139	0,0038	0,1036	0,1030	0,1707	0,0838	0,0117	0,0183	0,0409	0,0102	0,576	0,061
Caco073	160	12,62	0,0170	0,0159	0,0220	0,0127	0,0053	0,0344	0,0127	0,0673	0,0534	0,1491	0,1058	0,0120	0,0454	0,0166	0,0150	0,585	0,046
Caco082	178	13,46	0,0081	0,0049	0,0039	0,0034	0,0014	0,0054	0,0030	0,0118	0,0186	0,2106	0,1934	0,0012	0,0334	0,0033	0,0031	0,506	0,038
Caco085	184	11,76	0,0205	0,0144	0,0138	0,0077	0,0023	0,0319	0,0045	0,2124	0,1352	0,4808	0,4099	0,0304	0,0711	0,0137	0,0369	1,485	0,126
Caco094	202	12,04	0,0034	0,0135	0,0269	0,0079	0,0101	0,0202	0,0045	0,3599	0,2109	0,3467	0,2463	0,0330	0,0500	0,0146	0,0278	1,376	0,114
Caco100	214	14,14	0,0027	0,0126	0,0280	0,0028	0,0067	0,0067	0,0040	0,1226	0,0994	0,1607	0,1002	0,0093	0,0912	0,0135	0,0276	0,688	0,049
Caco106	226	8,17	0,0005	0,0041	0,0101	0,0006	0,0010	0,0009	0,0013	0,3960	0,1468	0,3726	0,1622	0,0148	0,0204	0,0283	0,0668	1,226	0,150
Caco109	232	7,22	0,0019	0,0008	0,0023	0,0011	0,0016	0,0082	0,0039	0,0074	0,0111	0,0179	0,0126	0,0042	0,0086	0,0076	0,0137	0,103	0,014
Caco121	256	5,09	0,0008	0,0020	0,0051	0,0005	0,0020	0,0013	0,0005	0,0406	0,0175	0,0708	0,0395	0,0024	0,0067	0,0037	0,0061	0,200	0,039
Caco133	280	3,73	0,0000	0,0000	0,0008	0,0007	0,0007	0,0018	0,0014	0,0344	0,0176	0,0632	0,0387	0,0048	0,0118	0,0085	0,0119	0,196	0,053
Caco170	352	3,70	0,0416	0,0000	0,0000	0,0051	0,0024	0,0141	0,0088	0,0018	0,0024	0,0081	0,0047	0,0024	0,0495	0,0034	0,0000	0,144	0,039
Caco200	412	5,16	0,0211	0,0000	0,0000	0,0077	0,0014	0,0029	0,0038	0,0032	0,0000	0,0113	0,0096	0,0044	0,0401	0,0070	0,0000	0,113	0,022
Caco229	470	2,53	0,0064	0,0021	0,0012	0,0000	0,0022	0,0012	0,0070	0,0014	0,0018	0,0037	0,0025	0,0043	0,0246	0,0031	0,0000	0,061	0,024
Caco277	566	1,82	0,0111	0,0016	0,0009	0,0000	0,0017	0,0005	0,0034	0,0033	0,0014	0,0055	0,0029	0,0014	0,0156	0,0034	0,0000	0,053	0,029
Caco291	594	0,25	0,0038	0,0016	0,0004	0,0000	0,0010	0,0004	0,0033	0,0023	0,0016	0,0028	0,0019	0,0054	0,0131	0,0042	0,0000	0,042	0,166

Tableau 2 : Valeurs obtenues lors de la quantification des PTME par CG-SM.

# NOTES











