



HAL
open science

Diagenèse précoce et préservation de la matière organique sédimentaire en milieu salé alcalin : cas du Lac Dziani Dzaha (Mayotte)

Ivan Jovović

► **To cite this version:**

Ivan Jovović. Diagenèse précoce et préservation de la matière organique sédimentaire en milieu salé alcalin : cas du Lac Dziani Dzaha (Mayotte). Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1133 . tel-03345994

HAL Id: tel-03345994

<https://theses.hal.science/tel-03345994v1>

Submitted on 16 Sep 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE133

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École doctorale **341**
Évolution Écosystèmes Microbiologie Modélisation (E2M2)

Spécialité de doctorat : Géochimie Organique

Soutenance publique le 27/07/2020, par :

Ivan Jovović

Diagenèse précoce et préservation de la matière organique sédimentaire en milieu salé alcalin : cas du Lac Dziani Dzaha (Mayotte)

Devant le jury composé de :

Mme Sylvie DERENNE
M. Christophe THOMAZO

DR/CNRS, EPHE Paris
MC/Univ. de Bourgogne

Rapporteure
Rapporteur

Mme Magali ADER
Mme Adélie DELACOUR
M. François GELIN
M. Christophe LECUYER

PU/Université Paris 7
MC/Univ. de St-Étienne
Resp. industriel/TOTAL S.A.
PU/Université Lyon 1

Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Examinateur

M. Vincent GROSSI
M. Pierre ADAM

DR/Université Lyon 1
DR/Univ. de Strasbourg

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Ce travail de thèse a été effectué au :

Laboratoire de Géologie de Lyon : Terre, Planète, Environnement
UMR CNRS 5276 (CNRS, ENS, Université Lyon1)
Université Claude Bernard Lyon 1
Campus de la Doua, bâtiment Géode
2, rue Raphaël Dubois
69622 Villeurbanne Cedex, France

et a bénéficié du soutien des financeurs suivants :

LabEx LIO - Institut des Origines de Lyon
Bourse de thèse

Total S.A. - Exploration & Production
Projet R&D

CNRS - Mission pour l'interdisciplinarité
Projet MULTISORG



Toute chose engendrée et produite est constituée de trois principes. L'un est une Liqueur, c'est le Mercure, qui restaure ce qui entre en consommation. L'autre est une Huile, c'est le Soufre, qui modère l'excès qui peut provenir des deux autres principes, ou bien est dissous. Le troisième est un Alkali, c'est le sel, qui agit en purgeant, en adoucissant, et en conservant ce qui tend à entrer en putréfaction, et par d'autres manières encore. [...] Le Chimiste se doit d'extraire la Liqueur, le Sel et le Soufre, et d'ordonner ce qui est nécessaire. Et par ce moyen chacune des choses conserve la vertu qui lui est propre.

Paracelse, 1525. Traité des Trois Essences Premières.

Remerciements

Aux membres de mon jury

Pour commencer, je tiens à remercier chaleureusement Magali Ader, Adélie Delacour, Sylvie Derenne, François Gelin, Christophe Lécuyer et Christophe Thomazo d'avoir accepté d'évaluer mon travail et de participer à mon jury de soutenance de thèse, en dépit des circonstances contraignantes.

A mes directeurs de thèse

Vincent Grossi et Pierre Adam ; sans vous cette thèse n'aurait pas pu être possible. Vous n'avez pas hésité à me faire confiance dès le premier jour, alors même que nous ne nous connaissions pas encore, lorsque l'opportunité de nous lancer dans cette aventure s'est présentée à nous. Depuis, pendant ces quatre années, vous n'avez jamais cessé de me soutenir et de m'encourager, de croire en moi malgré mes vices de dilettante. Vous avez été, et continuerez d'être une source d'inspiration pour moi par votre passion, votre engagement et votre enthousiasme, la qualité de votre travail ; merci pour tous les bons moments, dans le travail ou en-dehors, que nous avons partagé et que nous partagerons encore.

A mes collègues et ami.e.s du labo

Comment ne pas commencer pas mes *partners in crime* de la Clique du bureau 606 ? Arnauld et David, dès la première heure, vous m'avez invité à défendre ardemment ce bastion à vos côtés. J'ai réussi à le tenir encore quelques temps en solitaire, mais malheureusement, *now my watch is ended*. Merci pour tous les coups fourrés dans lesquels vous m'avez immiscé -pour mon plus grand plaisir.

Merci à Manu G., Max, Niels, Simon, Jean G., Fanny, Jean M., Quentin, Mélie, Samuel L.G., Cori, Axelle, Romain V., Ulysse, Claire M., Maelis, Delphine, Samuel B., Vincent C., Navid, Clément, Mélissa, Florian, Momo, Farid, Sylvain, Chloé, Rémi, Cédric, Victor, Laëtitia, Selma, Anastasios, et tou.te.s les autres (post-/ex-)doctoran.te.s que je n'ai pas pu mentionner ici, ainsi qu'à nos étudiant.e.s (Alex, Max, Léo, Lele, Victor, Antoine, ...), pour tous les moments passés dans la salle conviviale, lors de nos virées nocturnes ou dans la préparation de soutenances de thèses mémorables.

Aux irréductibles du Domus, Claire D., Alex, Guillaume, Peggy, Vincent P., Jeremy, nos moments de discussions philosophiques (ou moins) me manqueront sans aucun doute.

Merci à Ingrid, Matt, Véro, Romain A., Manue A., J.-Manu M., Cécile, Claude, Olivier, Amélie, Vincent L., Gilles C., Thomas, Philippe, Bertrand, Gweltaz, Marianne, Sophie, Emmanuel R., et tou.te.s les autres permanent.e.s du labo avec qui j'ai aimé partagé un café ou d'autres moments au cours de ces quatre années, et qui n'avez jamais hésité à me rendre service quand j'en avais besoin.

Samuel M., en toi j'ai rencontré une personne aussi folle que moi et passionnée de tout. Ensemble, nous avons touché à la musique, au graphisme, à la détection, et à tant d'autres sujets. Les circonstances font que je n'aurai pas la chance de pouvoir faire appel à tes talents pour imprimer ce manuscrit. Promis, nous nous rattraperons avec d'autres projets.

A mes collègues et ami.e.s de l'IPGP et d'autres labos

Pierre Cartigny, merci de m'avoir permis de jouer avec de formidables instruments analytiques et de m'avoir formé et accompagné, toujours avec bienveillance et sincérité. J'espère qu'à l'image de la tienne, ma curiosité ne se tarira jamais. Magali, Gérard, Romaric, Guillaume, Virginia, Vincent B., Giovanni, j'espère avoir bientôt le plaisir d'échanger de nouveau avec vous autour d'un café ou d'une citerne d'azote liquide.

Amaury, Isabelle, Pierre C., Paco, Lambert, Manon et les autres, lorsque je reviendrai à Paris, je sais que je pourrai vous retrouver aux Arènes -et ce sera avec plaisir. Laetitia, je crois que nous avons une fâcheuse tendance à confondre « prendre un verre » avec « passer la nuit à prendre des verres ». En seulement quelques semaines lors de mes passages à Paris, que ce soit autour de la sulfureuse ligne à SF₆ ou dans les rues de la capitale, je crois que nous avons accumulé pour plusieurs années d'anecdotes. J'espère bien que nous ne nous arrêterons pas en si bon chemin, et je doute pas que nous ne manquerons pas de nouvelles occasions pour prendre un verre. Nico L., merci pour ton accueil et les moments passés ensemble, à Paris ou à Lyon, je te souhaite tout plein de moutons-chèvres en attendant la prochaine occasion de trinquer ensemble.

A la bande de joyeux lurons des FROG, j'ai pris un grand plaisir à vous rencontrer au cours des derniers congrès (et des soirées auxquelles ils servent de prétexte) que nous avons partagé. J'aurais aimé vous retrouver pour FROG V, mais ce n'est que partie remise. Estelle, Philippe, Julien, Gaël et Yu Min, vous formez une formidable équipe à Strasbourg. Une équipe qui change au gré des arrivées et départs de chacun, mais qui ne perd rien de sa bonne humeur ni de son accueil chaleureux. J'ajouterai une mention spéciale pour Maxime T. ; je crois que personne ne sait vraiment si tu es à Lyon ou à Strasbourg, mais je serai toujours impressionné par ton talent pour apparaître toujours au bon moment, là et quand on t'y attend le moins.

Laurent Simon, merci de m'avoir accompagné comme tuteur de thèse pendant ces quatre années. Ton regard extérieur et ton accueil au LEHNA nous ont été précieux.

A mes compagnons de terrain à Mayotte, Vincent, Magali, Mylène, Cécile, Emmanuelle(s), Gérard, Didier, Fabien, Manu M., Alexandra, Laurent, César, Djeche, merci pour tous ces moments.

Yoann, Lucas, Céline, Beatriz, Laura, Ben, Quentin, Magali et les autres de (ex-)doctorant.e.s de l'E2M2, j'espère vous retrouver sur les prochains événements (et peut-être que je rendrai le chéquier).

Emilie Thomassot, tu m'as donné la première le goût du soufre et de sa formidable chimie. Tu m'as fait confiance et invité à prendre part à tes projets, jusqu'à m'emmener au Groenland. Tu m'as initié à la recherche scientifique, permis de prendre part à mon premier congrès international et de contribuer à mon premier article de recherche. Sans toi, je n'en serais probablement jamais arrivé là.

A mes ami.e.s

A mes ami.e.s d'enfance et ceuelles qui ont rejoint cette formidable troupe de Bourg'ami.e.s, Manu, Laurent, Sbah, Marty, Raphaël, Aude, Alix, Mike, Mouillon, Hugo, Thibault, Marine Laure-Anne, Eva, Fred, Nico, je vous attend au tournant pour fêter ça comme il se doit.

A mes ami.e.s de prépa, qui savent que la géologie est une chose sensuelle. Même si je traite davantage dans cette thèse de matière organique, de carbonates et de phonolite, croyez bien, Sébastien et Marc-Antoine, que je reste convaincu de la supériorité du granite sur le grès micacé. Camille, merci pour ton soutien inconditionnel et pour tes photos de veaux plus ou moins en bon état qui m'ont donné du baume au cœur pendant la rédaction. Une Scorie est cachée dans ce manuscrit.

A mes ami.e.s de l'ENSG, vous êtes trop nombreux pour que je ne puisse faire aucun oubli, mais je garderai toujours un souvenir ému de mes années à vos côtés, que ce soit sur le terrain avec Aurélie, J.-C., Carole, Pierre, Olivier, à travers les riffs de *Source Rock* avec Clémence, Mathias, Arthur, Jon, Lara, ou l'art de vivre avec El Creator, El Señor, Melchior, Yann et tous les autres. Marine-Sophie, j'aurais également voulu pouvoir partager ce moment avec toi.

A ma famille

A mes parents, qui m'ont donné le goût de la curiosité. Vous m'avez permis d'apprendre qu'aucun projet n'est jamais trop fou, et m'avez toujours soutenu dans mes aventures. Promis, je reviens bientôt faire du pain à la maison.

A mes frères. Milian, nous allons peut-être enfin pouvoir partir en rando, si les bus nous le permettent. Et qui sait, dans quelques années *inch'Allah*, nous ouvrirons un cabinet sur la devanture duquel sera gravé « Drs Jovović Frères ». Aleksa, j'aurais aimé te voir grandir.

A mes grands-parents, qui m'ont donné le goût du voyage, des histoires, du rêve, de la débrouille et de l'aventure; à mes oncles et tantes, cousins et cousines, j'espère vous retrouver bientôt. Ça ne devrait pas être trop difficile, avec le quadrillage que vous assurez, je sais que quelque soit ma destination en France, en Belgique ou en Serbie, la famille n'est jamais loin. *Видимо се ускоро.*

A tou.te.s ceuelles que j'oublie

Nombreuses sont les personnes chères à mon cœur que je n'ai pas pu mentionner dans ces remerciements, et j'espère qu'elles ne m'en tiendront pas rigueur. Merci à elles.

Enfin, merci à vous qui prenez le temps de lire ces lignes. J'espère que vous apprécierez ce manuscrit et ses quelques 70000 mots et 70 figures, preuve, s'il en fallait, qu'une image vaut mille mots.

Résumé

Les milieux salés alcalins actuels sont des environnements aquatiques fermés ou semi-fermés marqués par une forte teneur en carbonates et en sels, principalement de sodium. Ils sont caractérisés par un pH élevé (supérieur à 9) et, le plus souvent, par une forte productivité primaire et une colonne d'eau partiellement anoxique. Par le passé, des environnements comparables ont révélé un fort potentiel à l'accumulation de matière organique (MO) sédimentaire, et ont été à l'origine de la formation de certaines roches-mères extrêmement propices à la génération d'hydrocarbures et particulièrement recherchées par l'exploration pétrolière, comme celles de la Formation de la Green River en Utah (Etats-Unis).

Dans cette thèse, nous avons cherché à caractériser les processus de diagénèse précoce et les mécanismes de préservation propices à l'accumulation de MO sédimentaire dans les milieux salés alcalins par l'étude d'une carotte de sédiments prélevée lors d'une mission sur le lac de cratère Dziani Dzaha (Mayotte, Océan Indien) en novembre 2017. Cette carotte couvre la quasi-totalité de l'histoire sédimentaire de cet écosystème actuel, considéré comme un analogue milieu de dépôt anciens ayant conduit à la formation de certaines roches-mères. Nous avons développé cette étude en combinant une description des faciès sédimentaires observés dans toute la carotte avec de multiples approches géochimiques, basées sur des analyses globales (analyses Rock-Eval, analyses élémentaires en C, N, S), isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et de la MO, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates, ainsi qu'une nouvelle approche multi-phasique du $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ permettant l'investigation quadri-isotopique combinée de formes organiques et minérales du soufre ; Jovovic et al., 2020), et moléculaires (identification et $\delta^{13}\text{C}$ de biomarqueurs lipidiques apolaires et de composés organiques soufrés). Ces approches multi-proxys nous ont permis de décrire trois phases dans l'histoire du lac Dziani Dzaha, correspondant à trois unités de faciès sédimentaires de la carotte étudiée :

- Une phase correspondant au dépôt de l'unité inférieure (avant 6200 à 5800 ans AP). Nous y avons identifié des signatures géochimiques en majorité marines ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonates}} \approx 0 \text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}} \approx 0 \text{ ‰}$, $\delta^{15}\text{N} \approx +5 \text{ ‰}$) indiquant une origine thalassohaline de l'eau du lac. Ces signatures sont cependant associées à la prédominance de biomarqueurs moléculaires peu communs attribués à des dinoflagellés qui indiquent que, dès cette époque, l'écosystème du lac Dziani présentait des caractéristiques d'un milieu salé différencié de l'Océan Indien. La seconde partie du dépôt des sédiments de l'unité inférieure ($\approx 6200\text{-}5800$ ans AP) a enregistré une baisse du niveau lacustre, sans doute liée à un changement dans son bilan hydrique (marqué par une hausse de 4 ‰ du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates) et attestant de sa déconnexion avec l'Océan Indien. Ce changement a conduit à des conditions anoxiques dans la colonne d'eau du lac (marquées par des métabolismes microbiens anaérobies de méthanogénèse, d'assimilation de l'azote et de réduction des sulfates, notamment) et favorisé des mécanismes de sulfuration de la MO à l'origine de son accumulation dans les sédiments.

- Une phase correspondant au dépôt de l'unité intermédiaire ($\approx 5800\text{-}800$ ans AP). Celle-ci se caractérise par des faciès sédimentaires très contrastés (contenant de 0 à 60 % de MO, et de 20 à 80 % de carbonates), marquant une période de bas niveau lacustre sensible à la saisonnalité. Ces conditions

ont engendré des changements dans les communautés primaires du lac Dziani, identifiées sur la base de leurs biomarqueurs spécifiques, et notamment une diversification du phytoplancton et un essor des communautés cyanobactériennes. Ces conditions ont également conduit à la formation diagénétique précoce de carbonates (huntite), comparables à ceux identifiés dans les sédiments de roches-mères (nahcolite) telles que la Formation de la Green River ou les schistes d'Orbagnoux. A partir de 3200 ans AP, une forte augmentation de la proportion de biomarqueurs d'archées méthanogènes (phytane, crocétane) ainsi que leur composition en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) nous ont permis de caractériser un accroissement de la méthanogénèse. Ces métabolismes, conduisant notamment à la perte dans l'atmosphérique de CH_4 biogénique appauvri en ^{13}C , ont eu pour conséquence un enrichissement progressif en ^{13}C de la MO et des carbonates. La phase de bas niveau du lac Dziani a également été favorable à de fortes accumulations de MO sédimentaire (jusqu'à 60 % de MO dans les sédiments), vraisemblablement permises à la fois par une forte productivité primaire et par une très bonne préservation due à des mécanismes de sulfuration particulièrement efficaces. Ces derniers, ainsi que la précipitation de sulfures minéraux, étant alimentés par la sulfato-réduction microbienne, ont entretenu une consommation continue des sulfates de la colonne d'eau du lac durant cette phase et conduit à l'enrichissement progressif en ^{34}S des sulfates résiduels (jusqu'à $\delta^{34}\text{S} \approx + 35 \text{ ‰}$) par distillation de Rayleigh.

- Une phase correspondant au dépôt de l'unité supérieure (à partir d'environ 800 ans AP). Cette phase a probablement été engendrée par un changement climatique brutal vers 800 AP qui aurait entraîné une hausse de la part des précipitations dans le bilan hydrique conduisant à une montée brutale (en quelques décennies) du niveau lacustre jusqu'à son niveau actuel. Ce changement a conduit à de profonds bouleversements dans le fonctionnement de l'écosystème du lac. Les biomarqueurs moléculaires indiquent un fort essor de certaines communautés cyanobactériennes au détriment de la diversité planctonique mise en évidence dans les niveaux antérieurs. La hausse des précipitations et l'augmentation de la profondeur de la colonne d'eau auraient favorisé l'accentuation des conditions euxiniques dans celle-ci, et la mise en place d'une strate (au moins saisonnière) à fort rapport H_2S /sulfates. Ces conditions seraient favorables à des mécanismes particuliers de sulfuration/désulfuration réductive de la MO, conduisant notamment à la préservation sélective de caroténoïdes partiellement réduits d'origine phytoplanctonique, et des processus de sulfuration de la MO contrôlés par la cinétique, à l'origine d'appauvrissements en ^{34}S (de l'ordre de 30 ‰) de la MO par rapport aux sulfures minéraux.

Ces travaux ont donc permis de caractériser de nombreux changements dans l'écosystème du lac Dziani Dzaha depuis sa formation. Ils illustrent la diversité des processus à l'origine d'accumulations importantes de MO sédimentaire dans les milieux salés alcalins, et leurs liens avec certaines signatures identifiées dans des sédiments de roches-mères pétrolières. En effet, le caractère particulièrement réduit de la MO sédimentaire du lac Dziani Dzaha et les phénomènes diagénétiques précoces qui en sont à l'origine, sont peu communs parmi les écosystèmes récents et placent ce lac comme un analogue de choix pour étudier la formation des roches-mères associées à des milieux de dépôt salés alcalins.

Mots-clés :

Lac Dziani Dzaha ; milieux salés alcalins ; diagenèse précoce ; préservation de la matière organique ; roches-mères ; multi-isotopes ; cycles biogéochimiques (carbone, soufre) ; biomarqueurs lipidiques ; carbonates ; sédiments.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 – Synthèse bibliographique	9
1.1. La matière organique sédimentaire	11
1.1.1. <i>Origine et nature de la matière organique sédimentaire</i>	11
1.1.2. <i>Dégradation et préservation de la MO sédimentaire</i>	13
1.2. Milieux salés alcalins	16
1.2.1. <i>Caractéristiques des milieux salés alcalins actuels</i>	16
1.2.2. <i>Des milieux salés alcalins à l'origine de certaines roches-mères pétrolières</i>	18
1.2.2.1. <i>Caractéristiques des roches-mères pétrolières</i>	18
1.2.2.2. <i>L'exemple de la Formation de la Green River (Utah, Etats-Unis) et d'autres roches-mères</i>	20
1.2.3. <i>Le lac Dziani Dzaha</i>	22
1.2.3.1. <i>Géographie et contexte géologique</i>	22
1.2.3.2. <i>Caractéristiques de l'écosystème actuel</i>	25
1.2.3.3. <i>La colonne sédimentaire</i>	28
1.3. Utilisation de traceurs dans la reconstruction des mécanismes sédimentaires et des variations environnementales	29
1.3.1. <i>Approches globales et phasiques</i>	29
1.3.2. <i>Approches moléculaires et utilisation des lipides</i>	31
1.3.3. <i>Utilisation des isotopes stables</i>	36
1.3.3.1. <i>Fractionnement isotopique</i>	36
1.3.3.2. <i>Utilisation des ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O et ^{33,34,36}S</i>	37
1.3.3.3. <i>Application aux approches moléculaires</i>	42
1.4. Mise en contexte des objectifs de thèse	43
Chapitre 2 – Matériel et méthodes	47
2.1. Echantillons de sédiment	49
2.1.1. <i>Sédiments du lac Dziani Dzaha</i>	49
2.1.1.1. <i>Mission de carottage</i>	49
2.1.1.2. <i>Echantillonnage des sédiments</i>	51
2.1.1.3. <i>Modèle d'âge ¹⁴C de la carotte C18</i>	52
2.1.2. <i>Sédiments de provenance autre que le lac Dziani Dzaha</i>	53
2.2. Analyses globales	54
2.2.1. <i>Préparation des échantillons</i>	54
2.2.2. <i>Analyse Rock-Eval</i>	55
2.2.3. <i>EA-IRMS</i>	56
2.2.4. <i>Analyse quadri-isotopique, multi-phasique du soufre</i>	57
2.3. Analyses moléculaires	60
2.3.1. <i>Préparation des échantillons</i>	60
2.3.1.1. <i>Préparation et fractionnement des extraits organiques</i>	60
2.3.1.2. <i>Traitement des constituants macromoléculaires par dégradation chimique</i>	61
2.3.2. <i>Techniques analytiques</i>	62
2.3.2.1. <i>GC-FID</i>	62
2.3.2.2. <i>GC-MS</i>	63
2.3.2.3. <i>GC-IRMS</i>	65

Chapitre 3 - Les faciès sédimentaires du lac Dziani Dzaha : des analogues de roches-mères	67
3.1. Introduction	69
3.2. Matériel et méthodes	69
3.3. Résultats et discussions	70
3.3.1. <i>Des sédiments riches en carbone et une histoire sédimentaire complexe</i>	70
3.3.1.1. <i>Description macroscopique des faciès sédimentaires</i>	70
3.3.1.2. <i>Spéciation et origine du carbone</i>	73
3.3.2. <i>Similitudes avec des roches-mères pétrolières</i>	77
3.3.2.1. <i>Une MO fortement réduite</i>	77
3.3.2.2. <i>Formation et diagenèse précoce de carbonates</i>	79
3.3.2.3. <i>Implication du soufre dans la préservation de la MO</i>	80
3.4. Conclusions et perspectives	86
Chapitre 4 – Quantitative and Specific Recovery of Natural Organic and Mineral Sulfur for (Multi-) Isotope Analysis	89
Résumé	91
4.1. Introduction	92
4.2. Material and methods	96
4.2.1. <i>Samples</i>	96
4.2.2. <i>Analytical steps</i>	97
4.2.2.1. <i>Solvent extraction and S⁰ precipitation</i>	97
4.2.2.2. <i>Reducing distillations</i>	97
4.2.2.3. <i>Oxidation of organic matter</i>	99
4.2.2.4. <i>TOC and GC-MS analyses</i>	99
4.2.2.5. <i>Isotope analyses</i>	99
4.3. Results and discussion	100
4.3.1. <i>Procedure validation</i>	100
4.3.1.1. <i>Sorg oxidation to sulfates and recovery</i>	100
4.3.1.2. <i>Mass balance validation</i>	102
4.3.1.3. <i>Suitability for multi-isotopes analyses</i>	102
4.3.1.4. <i>Suitability for pure organic substrates</i>	103
4.3.2. <i>Comparison with literature data and further interpretation of the geological record</i>	104
4.3.2.1. <i>Monterey Formation</i>	107
4.3.2.2. <i>Green River Fm and Lake Dziani Dzaha</i>	108
4.4. Conclusions	109
Chapitre 5 – Un regard multi-isotopique sur l'évolution biogéochimique du lac Dziani Dzaha	113
5.1. Introduction	115
5.2. Matériel et méthodes	117
5.3. Résultats	117
5.3.1. <i>Evolution des compositions en ¹⁵N, ¹⁸O et ¹³C</i>	117
5.3.1.1. <i>Evolution de la composition en ¹⁵N total</i>	117
5.3.1.2. <i>Evolution de la composition en ¹⁸O des carbonates</i>	118
5.3.1.3. <i>Evolution de la composition en ¹³C des carbonates et de la matière organique</i>	119

5.3.2. Evolution de la distribution multi-phasique et de la composition quadri-isotopique du soufre.....	121
5.3.2.1. Evolution de la distribution multi-phasique du soufre.....	121
5.3.2.2. Evolution de la composition en ³⁴ S multi-phasique.....	122
5.3.2.3. Evolution de la composition quadri-isotopique, multi-phasique du soufre.....	124
5.4. Discussion.....	126
5.4.1. Origine marine de l'eau du lac.....	126
5.4.2. Bilan hydrique et anoxie de la colonne d'eau.....	127
5.4.2.1. Histoire du bilan hydrique du lac Dziani Dzaha.....	127
5.4.2.2. Histoire de l'anoxie de la colonne d'eau.....	129
5.4.3. Cycle biogéochimique du carbone : un système ouvert en équilibre dynamique.....	132
5.4.4. Cycle biogéochimique du soufre : un fort héritage de la distillation de Rayleigh.....	134
5.4.4.1. Unité inférieure et unité intermédiaire.....	134
5.4.4.2. Unité supérieure.....	135
5.4.4.3. Construction de modèles.....	137
5.5. Conclusions et perspectives.....	140
Chapitre 6 – Origine et voies de préservation de la matière organique : un regard moléculaire sur l'évo- lution du lac Dziani Dzaha.....	145
6.1. Introduction.....	147
6.2. Matériel et méthodes.....	147
6.3. Résultats et discussions.....	147
6.3.1. Etude de l'évolution de l'écosystème Dziani Dzaha : les apports des biomarqueurs lipidiques.....	147
6.3.1.1. Unité inférieure : embryophytes allochtones et phytoplancton autochtone.....	147
6.3.1.2. Unité intermédiaire : une intensification de la méthanogenèse.....	153
6.3.1.3. Unité supérieure : une forte prédominance des cyanobactéries.....	158
6.3.2. Evolution des mécanismes de préservation et sulfuration de la MO.....	161
6.3.2.1. Unité inférieure.....	163
6.3.2.2. Unité intermédiaire.....	165
6.3.2.3. Unité supérieure.....	168
6.4. Conclusions.....	171
Conclusions générales et perspectives.....	175
Données Supplémentaires.....	185
S.1. Structures moléculaires de quelques biomarqueurs lipidiques apolaires.....	187
S.2. Index des échantillons de la carotte C18 analysés.....	188
S.3. Contrôle qualité des analyses élémentaires et Rock-Eval.....	192
S.4. Chromatogrammes annotés.....	196
Index des abréviations.....	201
Références bibliographiques.....	205

Introduction

Pour certains épistémologistes, la géologie est une science philosophique en cela qu'elle repose non seulement sur l'étude d'une forme d'archive naturelle, mais aussi sur une idée conceptuelle de cette archive, c'est-à-dire une représentation mentale de « ce qu'elle est, et comment ce qu'elle est peut nous renseigner sur l'histoire » (Lena, 2018). La démarche du géologue s'approche de celle du médecin car elle est une démarche de diagnostic : sans idée préconçue de l'objet qu'il étudie autre que celle basée sur son expérience et sur l'observation d'analogues qui lui permettent d'en suspecter le fonctionnement ; seule la confrontation de cette représentation à des analyses variées lui permet de vraiment le décrire. Et ce n'est que par cette démarche de diagnostic, nécessaire, qu'à travers l'Histoire les sociétés ont appris à mieux appréhender leur environnement pour y vivre, et en tirer les ressources naturelles utiles à leur développement. Ce lien entre appréhension de l'environnement et développement des civilisations s'est particulièrement manifesté au cours de l'Histoire, et en particulier au cours des derniers siècles, par la recherche de ressources énergétiques, en lien avec les innovations technologiques et les besoins croissants de sociétés de plus en plus industrialisées. Charbon (de bois ou fossile), pétrole ou gaz, les ressources carbonées ont longtemps été, et restent à ce jour, les principales sources d'énergie exploitées par les êtres humains, qui ont appris à les rechercher, à comprendre leurs origines et à les maîtriser. Et si aujourd'hui de nombreux gisements carbonés ont déjà été identifiés et exploités, la demande mondiale en énergie, croissante, appelle à la recherche de nouveaux gisements, nécessitant une compréhension de ces systèmes, et des méthodes d'exploration toujours plus poussées. Au-delà de cette demande, la prise de conscience des limites de ces ressources et des enjeux climatiques et socio-économiques qui sont associés à leur exploitation appelle là encore à une meilleure compréhension de notre environnement, non seulement pour mieux mesurer notre impact, mais également pour nous en inspirer dans notre recherche de solutions alternatives.

Les ressources carbonées doivent leur potentiel énergétique à leur nature organique et leur origine biologique (Biteau & Baudin, 2017). Les êtres vivants sont capables de synthétiser et/ou transformer la matière organique (MO) qui les constituent par une multitude de réactions biochimiques, qui caractérisent leurs métabolismes. Dans certains cas, ces métabolismes consomment de l'énergie (sous la forme de chaleur, de potentiel chimique ou de lumière par exemple) et la stockent dans la MO sous forme d'énergie de liaison, i.e. en créant de nouvelles liaisons atomiques dans les molécules constitutives de la MO. C'est le cas par exemple des métabolismes photosynthétiques oxygéniques qui, bien qu'ils soient complexes et diversifiés, permettent typiquement la synthèse de glucose à partir de CO_2 et d'eau en utilisant l'énergie solaire. Dans d'autres cas, les métabolismes des êtres vivants utilisent la dégradation de MO pour libérer l'énergie de liaison, qui peut alors alimenter d'autres réactions. C'est le cas par exemple des métabolismes de respiration cellulaire les plus répandus, qui reposent sur la dégradation de glucose par oxydation pour alimenter la cellule en énergie. Cette dernière réaction s'approche d'ailleurs chimiquement d'une combustion (i.e. une dégradation de la MO par oxydation, libérant de l'énergie), qui correspond au mode principal de production énergétique à partir des ressources carbonées pour les applications humaines. Les êtres vivants sont donc capables de transformer, stocker et consommer différentes formes d'énergie par l'intermédiaire de la MO. A l'échelle globale, il est ainsi es-

timé que 0,2 % de l'énergie solaire est transformée par les organismes photosynthétiques, dont la moitié est stockée sous forme d'énergie de liaison dans la biomasse (Barber & Tran, 2013). Cependant, seule une fraction de la biomasse, de l'ordre de 0,1 à 4 % (Tyson, 1995) est ultimement préservée dans les sols et sédiments, la majorité de la MO étant dégradée par des processus principalement biologiques. Seuls les sédiments les plus riches en MO (en contenant au moins 2 %, en général ; Biteau & Baudin, 2017), qui sont généralement qualifiés de roches-mères, sont alors susceptibles, si les conditions chimiques et thermodynamiques sont favorables, de produire des ressources carbonées sous la forme par exemple de charbons ou d'hydrocarbures, qui pourront éventuellement être exploitées comme sources d'« énergie fossile ».

Certains environnements sont plus propices que d'autres à l'accumulation de MO dans les sédiments (Tyson, 1995). Le premier facteur favorable à de telles accumulations peut être la présence d'une très forte production (notamment primaire, i.e. permettant la synthèse de composés organiques à partir de sources inorganiques d'énergie) de MO dans ces environnements. Le second facteur est naturellement lié au devenir de la MO issue de cette biomasse, et à sa tendance à être dégradée et recyclée ou à l'inverse, préservée dans les sédiments. Les mécanismes qui contrôlent cette production et cette préservation de MO sont multiples et complexes, et nous les développerons par la suite (Chapitre 1), mais nous comprenons, dès lors, l'intérêt de comprendre ces équilibres pour identifier les conditions nécessaires à la genèse de ressources carbonées.

La description et la compréhension des mécanismes de production, de transformation et de préservation de la MO, et leurs variations au sein des environnements, s'appuient sur des outils d'observation et d'interprétation -des outils de diagnostic- tels que ceux proposés par la géochimie. Ces outils reposent sur la caractérisation de la MO aux différentes étapes de son cycle (i.e. depuis sa production au sein de la biomasse jusqu'à ses transformations au sein des roches carbonées), mais également sur la caractérisation des milieux dans laquelle cette MO est présente (i.e., non seulement l'environnement dans lequel elle est produite mais également les sédiments dans lesquels elle peut être préservée). Ces outils géochimiques sont variés et permettent des approches à différentes échelles : des approches globales permettant d'évaluer, par exemple, la teneur en MO ou en certaines phases minérales d'un sédiment ou d'un milieu aquatique, des approches moléculaires permettant de caractériser l'origine et le devenir de la MO, et des approches isotopiques permettant d'obtenir des informations sur les sources biologiques de la MO, de mettre en évidence des processus biologiques ou abiotiques actifs dans l'environnement de dépôt ou les sédiments, et d'obtenir des informations sur les paléo-climats.

Ces approches ont permis d'identifier, comme nous l'avons mentionné, des environnements favorables à l'accumulation de MO. Cela semble être le cas, par exemple, du lac Dziani Dzaha, à Mayotte. Ce lac de cratère, âgé d'environ 4000 à 9000 ans (Zinke et al., 2003), est tout d'abord caractérisé par une production primaire exceptionnellement forte, qui ne semble limitée que par la disponibilité photique (Leboulanger et al., 2017). Cette production primaire est notamment assurée par des cyanobactéries

dont la prolifération est alimentée par les conditions de la colonne d'eau du lac, à la fois thalassohaline (i.e. salée, et d'une composition chimique héritée en partie de celle de l'eau de mer) et d'une forte alcalinité (100 fois supérieure à celle de l'eau de mer ; [Leboulanger et al., 2017](#)). Le lac Dziani Dzaha est également caractérisé par des sédiments riches en MO (environ 20 %, [Milesi et al., 2019](#)). Cette accumulation est certainement en majeure partie permise par la forte production primaire que nous avons mentionnée, mais pourrait également être liée à des processus de préservation de la MO favorisés par les conditions environnementales au sein du lac. En effet, la colonne d'eau actuelle du lac est stratifiée et partiellement anoxique, voire euxinique (i.e., anoxique et sulfidique) selon la période de l'année, et des processus de réduction ou de sulfuration de la MO peuvent favoriser sa préservation dans les sédiments (e.g. [Tegelaar et al., 1989](#)). Enfin, les sédiments du lac Dziani Dzaha ont été caractérisés par des transformations minéralogiques diagénétiques très précoces (notamment des carbonates ; [Milesi et al., 2019 ; 2020](#)), et là encore mises en lien avec les caractéristiques, notamment alcalines, de cet environnement ([Milesi et al., 2020](#)). L'ensemble de ces caractéristiques, qui sont développées plus en détail dans le [Chapitre 1](#), font du lac Dziani Dzaha un environnement intéressant pour étudier les facteurs biologiques, environnementaux et sédimentaires contrôlant l'accumulation précoce de MO dans les sédiments. L'étude de tels écosystèmes peut permettre de mieux comprendre et identifier les processus précoces à l'origine de la formation de certaines roches-mères pétrolières, et leur signature géochimique.

Objectifs et structure de la thèse :

Cette thèse vise à investiguer les phénomènes de diagenèse précoce opérant dans les milieux salés alcalins, et leur rôle dans la préservation de la MO sédimentaire, par l'étude du cas du Lac Dziani Dzaha. En particulier, elle vise à répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les caractéristiques géochimiques des sédiments du lac Dziani Dzaha ? Ces caractéristiques sont-elles identiques depuis la formation du lac ou, si ce n'est pas le cas, marquent-elles des changements de son écosystème ? Le cas échéant, comment expliquer ces changements et l'évolution de ces caractéristiques jusqu'à celles de l'écosystème actuel ?
- Comment se caractérise la MO sédimentaire du lac Dziani Dzaha au cours de son histoire ? L'évolution la nature de cette MO au sein des sédiments traduit-elle des modifications, en lien avec les changements d'écosystèmes, dans la production primaire de biomasse et dans les mécanismes de préservation de la MO ayant permis son accumulation dans les sédiments ?
- Dans quelle mesure les sédiments du lac Dziani Dzaha permettent-ils d'illustrer les processus précoces de diagenèse et de préservation de la MO à l'origine de la formation de certaines roches-mères pétrolières ? Cette comparaison permet-elle de mieux comprendre l'influence des conditions environnementales, et de l'évolution d'un écosystème, sur l'accumulation de MO sédimentaire ?

Dans le **Chapitre 1** est présenté un état de l'art sur notre compréhension actuelle du cycle de la MO sédimentaire (i.e. de son origine, de sa nature et des mécanismes contrôlant sa dégradation et sa préservation). En second lieu, les caractéristiques propres aux milieux salés alcalins y sont développées, à travers des exemples d'écosystèmes actuels, et notamment celui du lac Dziani Dzaha, mais également anciens, comme ceux de certaines roches-mères pétrolières. Enfin, nous y exposons quelques démarches naturalistes et expérimentales couramment employées en géochimie pour la reconstruction des mécanismes et processus sédimentaires.

Dans le **Chapitre 2**, nous présentons en détail le matériel sédimentaire employé pour nos études, issu notamment d'une mission de carottage du lac Dziani Dzaha effectuée dans le cadre de cette thèse, ainsi que les procédures expérimentales et analytiques élaborées et/ou utilisées pour l'analyse de ces échantillons.

Le **Chapitre 3** propose une description principalement macroscopique des faciès sédimentaires du lac Dziani Dzaha, permettant de mettre en évidence leurs principales caractéristiques et leurs similitudes avec certaines roches-mères pétrolières, sur la base de descriptions pétrographiques, d'analyses Rock-Eval et élémentaires (C, N, S). Les liens entre faciès sédimentaires, variations paléo-climatiques suspectées et évolutions diagénétiques y sont discutés, à travers notamment le filtre des conditions redox et des rôles du soufre et de l'alcalinité dans les processus diagénétiques.

Le **Chapitre 4**, présenté sous forme de chapitre en anglais et récemment accepté pour publication dans le journal *Organic Geochemistry* (Jovovic et al., 2020), expose le développement d'une nouvelle méthode permettant l'étude multi-isotopique ($\Delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$) et multi-phasique (sulfures et sulfates minéraux, soufre élémentaire, soufre organique de la MO soluble et insoluble dans les solvants organiques) du soufre sédimentaire, ainsi que son application à des échantillons de sédiments de roches-mères pétrolières et du lac Dziani Dzaha. Cette approche permet de mieux décrire le rôle du soufre dans les processus de préservation de la MO, et d'utiliser cet élément comme traceur de certaines conditions paléo-environnementales.

Dans le **Chapitre 5**, différentes approches isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$ total, $\delta^{13}\text{C}$ de la MO et des carbonates, $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates ainsi que l'approche multi-isotopique et multi-phasique du soufre développée dans le Chapitre 4) sont combinées pour apporter un regard sur l'évolution du lac Dziani Dzaha, à travers l'histoire de sa colonne d'eau et l'évolution des cycles biogéochimiques du carbone et du soufre.

Le **Chapitre 6** traite par des approches moléculaires (i.e., caractérisation de composés solubles et insolubles de la MO) de l'origine et des modifications des voies de préservation de la MO au sein du lac Dziani, en regard des changements biogéochimiques de cet écosystème, en lien possible avec des changements (paléo-)climatiques.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1. La matière organique sédimentaire

1.1.1. Origine et nature de la matière organique sédimentaire

La matière organique (MO) sédimentaire est issue de la MO constitutive de tous les êtres vivants (archées, bactéries et eucaryotes), qui est synthétisée à partir d'eau et de carbone, en combinaison avec d'autres éléments abondants dans la nature, comme l'azote, le soufre, le phosphore ou le calcium. Lorsque les êtres vivants meurent, la majeure partie de leur MO est décomposée et recyclée par l'action de microorganismes ou de processus abiotiques, mais une partie (de l'ordre de 0,1 à 4 % de la biomasse selon les écosystèmes ; Tyson, 1995) est préservée dans les sédiments sous une forme proche des structures chimiques d'origine biologique (dites biosynthétiques) mais qui évolue au cours du temps. Cette MO sédimentaire n'est en effet généralement pas inerte, mais sujette à de nombreuses transformations causées là encore par des processus biotiques ou abiotiques en lien avec l'histoire sédimentaire de l'écosystème considéré. Son devenir est d'ailleurs également déterminé par les phénomènes d'érosion, de mélange et de transport des sédiments ; la MO sédimentaire rassemble donc des composés organiques d'origine autochtone (*i.e.*, issus de l'environnement de sédimentation) et allochtone (*i.e.*, issus d'organismes extérieurs à l'environnement de dépôt, venant par exemple du bassin versant). Enfin, certains organismes, comme nous le verrons, sont capables de se développer dans les sédiments eux-mêmes, et une partie de la MO sédimentaire peut également être issue de leurs métabolismes (Tyson, 1995 ; Nelson & Sommers, 1996).

La première source de MO dans les sédiments aquatiques provient de la production primaire. Les producteurs primaires, dits autotrophes, sont des êtres vivants capables de synthétiser de la MO à partir de sources d'énergie et de composés non organiques, à travers des métabolismes de photosynthèse ou de chimiosynthèse. La MO issue de la production primaire aquatique (autochtone) ainsi que celle, allochtone, issue du bassin versant (*e.g.*, provenant des sols et de la végétation terrestre environnante) ou transportée depuis un autre environnement aquatique, peut ensuite être consommée par des organismes dits hétérotrophes, eux même à l'origine d'une production de MO autochtone, alors qualifiée de secondaire. Dans un environnement aquatique fermé, comme un lac, la MO autochtone ou allochtone qui a échappé aux processus de décomposition/recyclage peut alors décanter dans la colonne d'eau du milieu et s'accumuler dans les sédiments (Figure 1.1 ; Tyson, 1995).

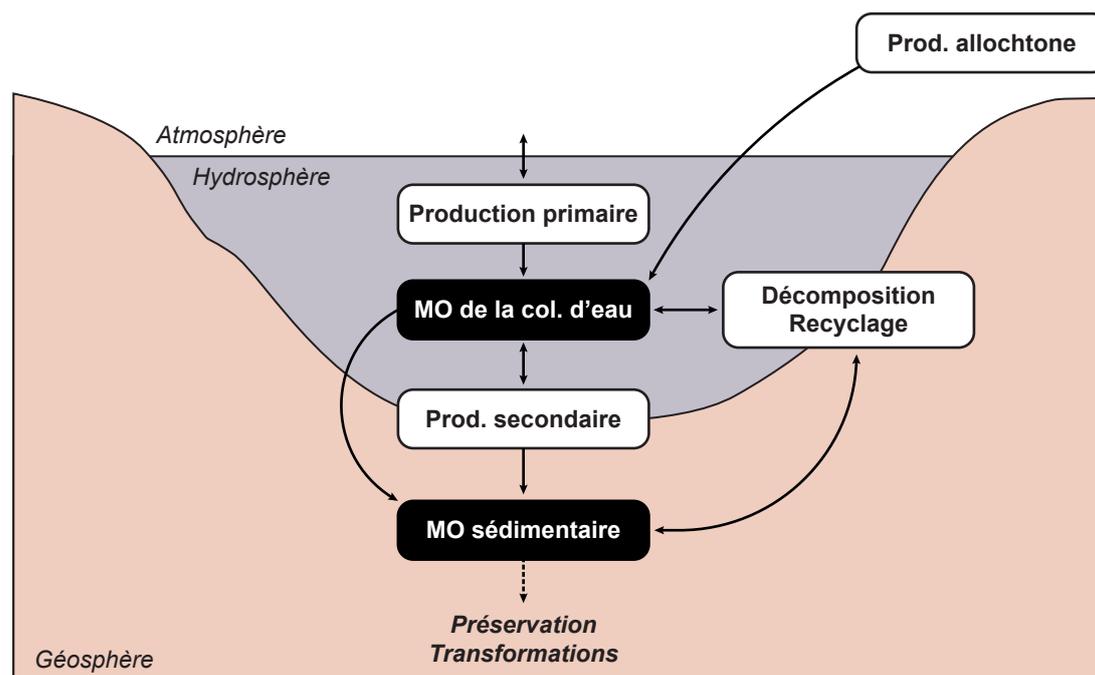


Figure 1.1. Origine de la MO sédimentaire en milieu aquatique fermé.

La MO est présente sous une variété de formes dans la nature : non seulement des formes dissoutes dans l'eau, mais également des formes particulières comprenant des composés non hydrosolubles dont, notamment, des macromolécules complexes directement fabriquées par les organismes vivants ou qui résultent de processus de recombinaison entre processus de bas poids moléculaires. La MO, dans les environnements naturels, est ainsi constituée de plusieurs grandes familles de composés, souvent associés en structures macromoléculaires :

- Les lipides sont des constituants hydrophobes ou amphiphiles des êtres vivants. Ces composés participent à la constitution des membranes cellulaires, mais interviennent également dans de multiples métabolismes, par exemple sous la forme d'hormones (*e.g.*, certains stéroïdes) ou encore de pigments impliqués dans la photosynthèse (comme la chlorophylle ou les caroténoïdes). Les lipides sont de façon générale les composés de la MO les plus résistants à la dégradation, et sont donc relativement bien représentés dans les sédiments sous une forme intacte ou peu modifiée qui permet de les utiliser comme biomarqueurs (Schwarzbauer & Jovančević, 2016). Une typologie plus détaillée de ces lipides et la notion de biomarqueurs lipidiques sont développées en 1.1.2 et 1.3.2.

- Les glucides, aussi appelés hydrates de carbone, sont des molécules hydrophiles caractérisées par la présence d'un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) et de groupes hydroxyles. Ils sont au cœur des métabolismes de nutrition des êtres vivants, et comptent parmi les principaux intermédiaires de stockage et de consommation de l'énergie. Ils interviennent directement dans des processus comme la photosynthèse ou la respiration. Leur caractère polaire les rend plus sensibles à la dégradation que les lipides, mais les glucides sont néanmoins majoritairement présents sous la forme de polymères dans la

biomasse, ce qui favorise parfois leur préservation dans les sédiments récents (Klok et al., 1984).

- Les protéines et les acides nucléiques sont des molécules fonctionnalisées (riches en oxygène, en azote, en soufre et en phosphore) qui ont des fonctions biochimiques diversifiées, jouant notamment un rôle central dans le métabolisme et l'expression et la transmission des gènes. Ces molécules labiles sont particulièrement sensibles aux conditions redox et au pH et sont généralement rapidement dégradées dans les sédiments. Elles constituent cependant des sources organiques majeures d'azote, de phosphore et de soufre susceptibles de contribuer à la composition de la MO sédimentaire, en particulier hors des milieux favorables à la sulfuration de la MO par des processus abiotiques de vulcanisation naturelle (Tissot & Welte, 1984 ; Raven et al., 2018 ; Kutuzov et al., 2019 ; voir 1.1.2).

Il existe donc une grande diversité de composés organiques, aux fonctions biologiques et aux propriétés chimiques variables. Cette diversité explique que la nature de la MO sédimentaire est fortement dépendante non seulement de son origine, mais également de l'environnement et des conditions de sa préservation.

1.1.2. Dégradation et préservation de la MO sédimentaire

La majorité des composés organiques issus de la biosynthèse sont chimiquement fortement labiles, et leur stabilité au sein des organismes n'est permise que par un équilibre biochimique dynamique entretenu *in vivo*. A la mort des organismes, après la lyse cellulaire, leurs constituants sont libérés dans le milieu où ils sont rapidement dénaturés et hydrolysés, et où ils deviennent disponibles pour la nutrition des hétérotrophes tout en pouvant subir des réactions de dégradation/transformation abiotique. La vision classique propose que les composés solubles dans l'eau sont particulièrement sensibles à ces processus et sont généralement les plus rapidement dégradés, tandis que les composés plus apolaires tendent à l'inverse à être mieux préservés (Tissot & Welte, 1984 ; Schwarzbauer & Jovančićević, 2016). Cependant, différentes études ont montré une diversité des mécanismes de préservation de la MO, non seulement des composés apolaires, mais également des composés polaires. Certains composés organiques, indépendamment de leur polarité, sont par exemple susceptibles de s'adsorber sur des particules, notamment minérales (*e.g.* Tissot & Welte, 1984 ; Arnarson & Keil, 2000 ; Chaves Torres et al., 2017), ou d'être encapsulés dans des enveloppes minérales ou organiques (*e.g.* Tegelaar et al., 1989 ; Volkman, 1993 ; Arndt et al., 2013 ; Playter et al., 2017), les protégeant ainsi de la dégradation et favorisant leur sédimentation rapide.

Des mécanismes de sulfuration de la MO ont également été mis en évidence dans certains sédiments et proposés comme une voie de préservation majeure des composés organiques sous la forme de composés organiques soufrés (COS) individuels ou macromoléculaires (Figure 1.2). Ces réactions abiotiques, dites de vulcanisation naturelle ou de sulfuration (inter- ou intramoléculaire), concernent à la fois des composés apolaires (*e.g.* Adam et al., 1992 ; Tribovillard et al., 1994 ; Mongenot et al., 1997 ; Adam et al., 2000 ; Abdulla et al., 2020) et des composés polaires comme des glucides

(e.g. Klok & al., 1984 ; Sinninghe Damsté et al., 1998 ; Sparkes et al., 2016 ; Karlsson et al., 2016). La sulfuration de la MO peut également être associée à des processus de réduction selon des mécanismes mettant en jeu une combinaison de réactions de sulfuration et de désulfuration réductrice induites par H_2S qui permet, notamment, la réduction de liaisons doubles C-C présentes dans certaines structures moléculaires (e.g. Hebbing et al., 2006 ; Sinninghe Damsté & Schouten, 2006 ; French et al., 2015).

Composés organiques biosynthétiques \longrightarrow COS et structures macromoléculaires sulfurées

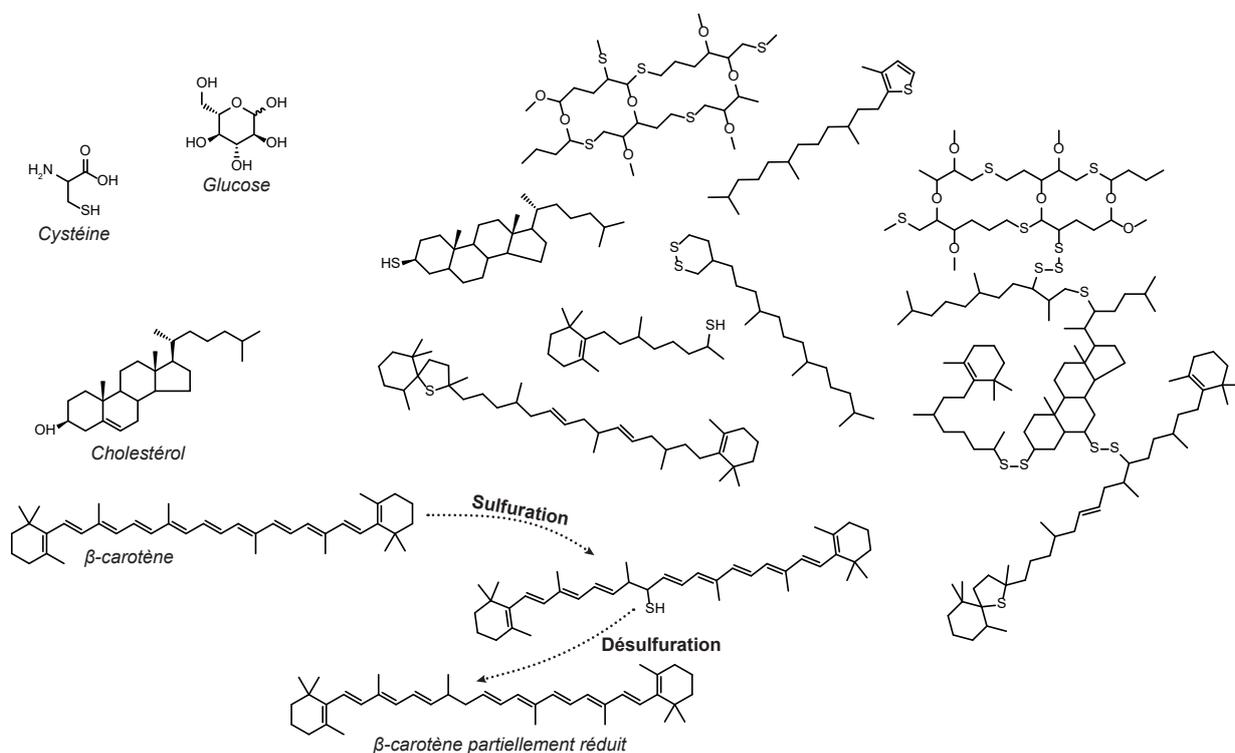


Figure 1.2. Exemples de composés organiques réduits et de COS individuels ou macromoléculaires pouvant être obtenus par des processus de sulfuration, de désulfuration réductrice et de vulcanisation naturelle à partir de composés organiques biosynthétiques.

Tous ces mécanismes conduisent à la préservation de la MO sédimentaire essentiellement sous deux formes. D'une part, des constituants macromoléculaires résistants issus polymérisation/combi-naison de composés de bas poids moléculaire (e.g., polymères issus de la sulfuration de la MO) ou directement hérités de macromolécules biologiques résistantes aux processus d'altération (e.g., algénanes ou lignines ; Tegelaar et al., 1989 ; Rullkötter & Michaelis, 1990 ; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Ces constituants macromoléculaires se présentent plus particulièrement sous la forme de structures insolubles dans les solvants organiques qui constituent ce qu'on appelle le (proto-)kérogène. Une autre part de la MO sédimentaire se retrouve sous forme de structures moléculaires dites « libres », non polymérisées (monomériques), ayant pu subir ou non des réactions de transformation (perte de certaines fonctionnalités chimiques, incorporation de soufre par sulfuration, réduction microbienne ou par le soufre, etc.) mais dont le squelette carboné n'a pas été fortement modifié par rapports aux biomolécules. Ces composés sont généralement solubles dans les solvants organiques et constituent ce que l'on appelle la fraction extractible de la MO (Figure 1.3 ; Tegelaar et al., 1989).

Le devenir de la MO sédimentaire est également dépendant des mécanismes de biodégradation. En présence d'oxygène, les métabolismes de respiration aérobie des hétérotrophes sont particulièrement efficaces et conduisent à une dégradation rapide de la MO disponible (Froehlich et al., 1979 ; Schwarzbauer & Jovančičević, 2016). En suboxie, voire en anoxie, des métabolismes anaérobies se substituent à la respiration aérobie, utilisant d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène pour oxyder la MO, comme les nitrates, les sulfates ou des ions métalliques (Froehlich et al., 1979). La MO peut également être dégradée par des métabolismes de fermentation et de méthanogénèse acétoclastique (Whiticar et al., 1986 ; Gelwicks et al., 1993 ; Botz et al., 1996 ; Whiticar et al., 1999). Ces voies métaboliques, bien que théoriquement moins efficaces sur le plan énergétique que la respiration aérobie, peuvent en conditions naturelles contribuer de façon significative à la dégradation et la transformation de la MO sédimentaire (e.g. Rubinstein et al., 1977 ; Froehlich et al., 1979 ; Connan et al., 1980), voire être autant, si ce n'est plus efficaces dans certains cas que les métabolismes aérobie (Hulthe et al., 1998 ; Grossi et al., 2003). Avec l'enfouissement des sédiments, les kérogènes comme les bitumes poursuivent leur évolution. Le changement des conditions de pression et de température peut entraîner leur craquage et la libération de fluides pétroliers, on parle alors de catagenèse (Figure 1.3).

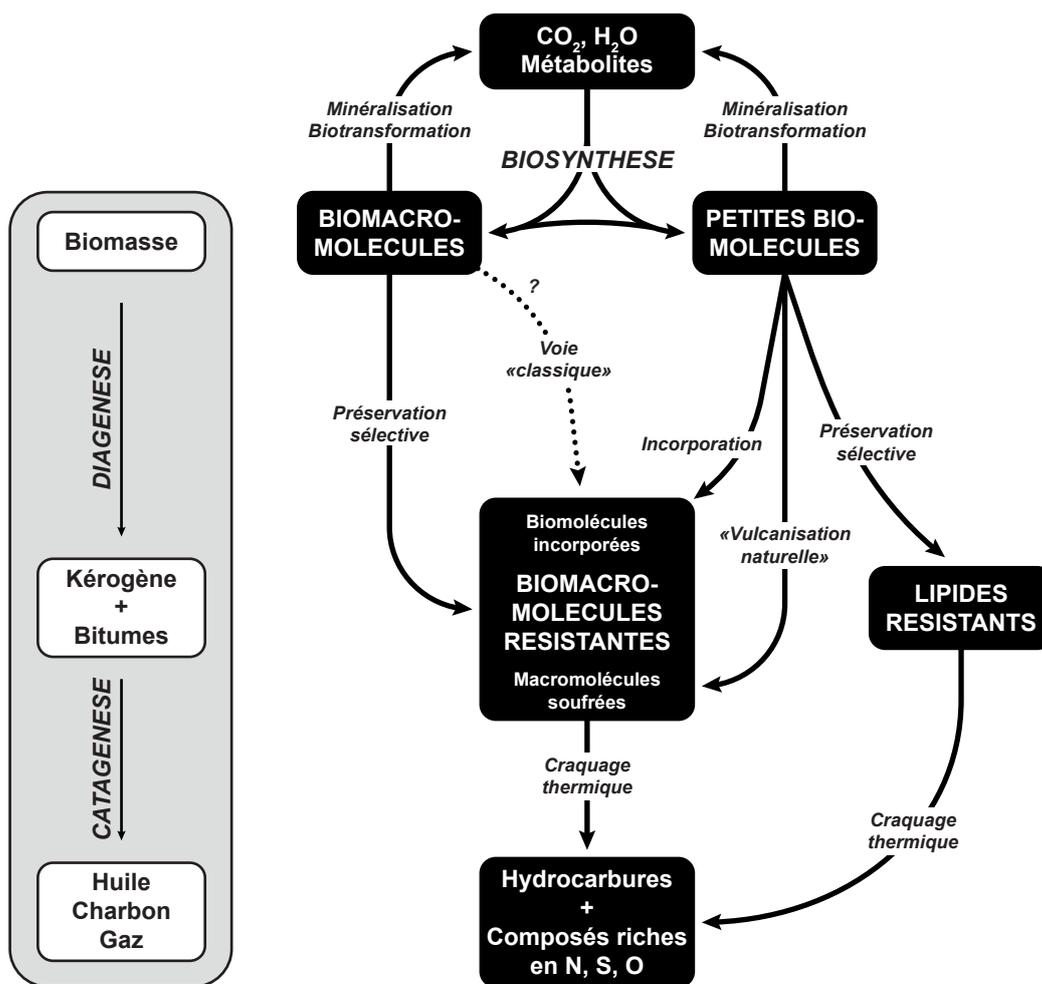


Figure 1.3. Mécanismes de formation des kérogènes, montrant les liens entre biomasse, MO sédimentaire, kérogènes et hydrocarbures. Redessiné d'après Tegelaar et al. (1989).

Selon le type de MO et de sédiments, les conditions peuvent varier ; cependant, dans la majorité des bassins sédimentaires, la fenêtre de formation d'huile (dite « fenêtre à huile ») est atteinte pour des températures de l'ordre de 80 à 120 °C, et la fenêtre de formation de gaz (dite « fenêtre à gaz ») ou de charbon pour des températures excédant 120 °C (Tissot & Welte, 1984 ; Peters et al., 2012 ; Allen & Allen, 2013).

La préservation et la transformation de la MO sédimentaire sont donc contrôlées par des mécanismes multiples et complexes, qui dépendent non seulement de la nature de la MO primaire, mais également des conditions du milieu, qui peuvent favoriser certains processus.

1.2. Milieux salés alcalins

Les milieux salés alcalins sont des environnements aquatiques fermés ou semi-fermés marqués par une forte teneur en carbonates et en sels, principalement de sodium. Il existe plusieurs exemples actuels de ces milieux, comme les lacs Soda ou le lac Mono (Etats-Unis ; Grant, 2006), la Pečena Slatina (Serbie ; Fužinato et al., 2010), la lagune de Cayo Coco (Cuba ; Bouton et al., 2020) ou le lac Petukhovskoe (Russie ; Samylina & Zytseva, 2018). Ils sont caractérisés par un pH élevé (supérieur à 9 et fréquemment supérieur à 11,5), une forte productivité primaire et des conditions souvent anoxiques (Grant, 2006). Dans le passé, des environnements comparables à ces milieux salins alcalins actuels ont été à l'origine de la formation de certaines roches-mères extrêmement propices à la génération d'hydrocarbures et particulièrement recherchées par l'exploration pétrolière, comme celles des bassins de la Formation de la Green River (Etats-Unis, Smith & Carroll, 2015) ou de la Limagne (France, Watinne et al., 2003).

Le lac Dziani Dzaha, à Mayotte, est un lac salé alcalin actuel. Il se distingue d'autres lacs modernes, comme nous le verrons, par un faisceau unique de caractéristiques environnementales et géochimiques, qui en font un candidat idéal pour l'étude d'environnements anciens en tant qu'analogue.

1.2.1. Caractéristiques des milieux salés alcalins actuels

Les principaux représentants actuels des milieux salés alcalins sont certainement les soda lakes. La formation de ces lacs salés alcalins est associée à un faisceau de conditions géographiques, géologiques et climatiques, et nécessite une topographie souvent encaissée (le plus souvent un cratère, à l'instar des lacs Soda aux Etats-Unis, ou une dépression tectonique de bassin en pull-apart, comme le lac Natron en Tanzanie) limitant leurs échanges hydriques et favorisant leur évaporation (Grant, 2006). La salinité de ces milieux peut être héritée d'une incursion marine endoréique (on parle alors de milieux thalassohalins ; c'est l'origine qui a été proposée pour le lac Dziani Dzaha ; Leboulanger et al., 2017) ou du lessivage de roches environnantes, le plus souvent des évaporites (on parle alors de milieux athalassohalins ; c'est le cas par exemple du Grand Lac Salé aux Etats-Unis, héritier actuel des paléo-lacs de la Formation de la Green River ; Grant, 2006 ; Smith & Carroll, 2015).

L'alcalinité de ces milieux résulte également d'une combinaison de facteurs géologiques, climatiques et biologiques. La nature du substrat rocheux, par son lessivage, peut naturellement constituer une source primaire d'alcalinité. C'est le cas par exemple des carbonates récifaux de Cayo Coco (Cuba ; Bouton et al., 2020), des marbres du lac Mono (Californie ; Dunn, 1953), ou du substrat volcanique hyperalcalin (carbonatites, phonolites) des lacs Magadi et Natron (Kenya-Tanzanie ; Marcel & Casanova, 1987). Le volcanisme peut également directement contribuer à des apports alcalins (Verrecchia, 2007 ; Wright, 2012), notamment par une activité hydrothermale renforçant le lessivage (comme aux lacs Mono, Magadi et Natron ; Dunn, 1953 ; Hillaire-Marcel & Casanova, 1987). Des facteurs climatiques, favorisant une évaporation élevée, conduisent à la concentration des carbonates dans la colonne d'eau de ces milieux (Grant, 2006). Le facteur limitant de la précipitation de carbonates est généralement la disponibilité en calcium et en magnésium, ce qui explique la concentration en tufs carbonatés (travertins) autour de sources hydrothermales riches en ces éléments dans certains lacs (comme le lac Mono ; Dunn, 1953). Des facteurs biologiques sont également souvent à l'origine de la précipitation de carbonates bioconstruits (e.g., Shirokova et al., 2013).

Certains environnements semi-ouverts, comme des environnements lagunaires peuvent également présenter des caractéristiques proches des milieux salés alcalins. C'est le cas des bassins stratifiés de Santa Barbara, Santa Monica ou San Pedro, en Californie, dont les tranches d'eau profondes sont anoxiques, hypersalées et alcalines, et favorables au développement de communautés bactériennes qui les distinguent d'autres environnements marins (Savrda et al., 1984 ; Bernhard et al., 2000). Ces environnements sont généralement à l'origine de formations sédimentaires complexes, oscillant entre des faciès transgressifs plus typiques d'environnements marins et des faciès régressifs plus typiques de milieux salés alcalins, comme la Formation de Monterey associés aux bassins californiens (Zaback & Pratt, 1992 ; Raven et al., 2018).

L'alcalo-salinité élevée de ces environnements privilégie le développement de microorganismes (poly)extrémophiles (e.g., haloalcalophiles). La forte disponibilité en carbonates et leur caractère eutrophe (e.g., forte disponibilité en azote ; Grant, 2006) les rend particulièrement propices à la prolifération de microorganismes photosynthétiques, et de nombreux lacs salés alcalins actuels présentent une forte productivité primaire dominée par des cyanobactéries (Jones et al., 1998 ; Voorhies et al., 2012). L'activité de ces cyanobactéries est souvent associée à des bioconstructions carbonatées, comme des stromatolithes (e.g. dans le lac Thetis en Australie, Reitner et al., 1996 ; dans le lac Petukhovskoe en Russie, Samylina & Zytseva, 2018). Sous l'influence des précipitations, la colonne d'eau de ces environnements devient souvent stratifiée et partiellement anoxique sous la halocline créée (Grant, 2006). Cette tranche anoxique de la colonne d'eau est le foyer de métabolismes microbiens anaérobies tels que la réduction des nitrates ou des sulfates, et la phototrophie anoxygénique (lorsque la zone photique est également partiellement anoxique) (Froehlich et al., 1979 ; Jones et al., 1998 ; de Beer et al., 2017). La partie anoxique de la colonne d'eau ou des sédiments de ces lacs est aussi souvent le foyer d'un intense recyclage de la MO, notamment par la fermentation et la méthanogénèse, résultant en un cycle du car-

bone particulièrement dynamique (Jones et al., 1998 ; Grant, 2006).

Malgré cette diversité microbienne et métabolique, les chaînes trophiques sont généralement assez simples dans ces environnements (poly)extrémophiles et sont souvent caractérisées par l'absence, ou la très faible présence de métazoaires (Grant, 2006). Les rares espèces qui sont adaptées à ces milieux sont généralement des poissons du genre *Tilapia* ou des crustacés du genre *Artemia* (présents par exemple dans le Grand Lac Salé, aux Etats-Unis, ou le lac Kiritimati, Océan Pacifique ; Vennin et al., 2018 ; Shen et al., 2019) Il est cependant notable que les lacs salés alcalins sont souvent favorables au développement d'insectes endémiques adaptés à ces milieux, comme les mouches du genre *Ephydra*, capables de s'entourer de bulles d'air pour se nourrir des abondantes cyanobactéries présentes dans la colonne d'eau, et profitant des tufs et stromatolithes pour pondre (alkali flies, van Breugel et al., 2017).

1.2.2. Des milieux salés alcalins à l'origine de certaines roches-mères pétrolières

Comme nous venons de le voir, les caractéristiques singulières des milieux salés alcalins actuels sont favorables à une forte productivité primaire et à un cycle de la MO original qui les distinguent de milieux plus « classiques », comme les environnements marins. Des environnements comparables ont été, dans le passé, à l'origine d'accumulations de MO sédimentaire propices à la formation de roches-mères pétrolières que nous allons illustrer ici.

1.2.2.1. Caractéristiques des roches-mères pétrolières

Les roches-mères pétrolières sont des roches sédimentaires caractérisées par leur richesse en MO. Elles constituent l'élément central des systèmes pétroliers où, associées à des roches réservoirs, des roches couvertures, des pièges géologiques, des chemins de migrations et des conditions favorables à leur maturation, elles sont à l'origine de la formation et l'accumulation d'hydrocarbures pétroliers (Perrodon, 1980).

De nombreux environnements peuvent être favorables à la formation de roches-mères pétrolières, mais ils réunissent généralement pour caractéristiques une forte production primaire de MO, et des conditions favorables à sa préservation. L'industrie pétrolière caractérise le plus souvent les roches-mères par la typologie de leurs kérogènes, sur la base de critères introduits par Van Krevelen (1950) et de la comparaison avec d'autres roches-mères documentées dans la littérature (Tissot & Welte, 1984). Cette typologie s'appuie sur le degré d'oxydation (rapport O/C), de saturation (rapport H/C) et sur le caractère réfractaire des kérogènes, qui dépendent à la fois de l'origine de la MO et du niveau d'évolution thermique atteint (maturité). La détermination de ces paramètres est aujourd'hui le plus souvent effectuée par l'utilisation de la technologie Rock-Eval, reposant sur la combinaison de cycles de pyrolyse et d'oxydation de la MO (Espitalié & Bordenave, 1993 ; Chapitre 2). Les types de kérogènes se distinguent par leurs propriétés et sont délimités par des domaines représentés dans des diagrammes ou pseudo-diagrammes de Van Krevelen (Figure 1.4).

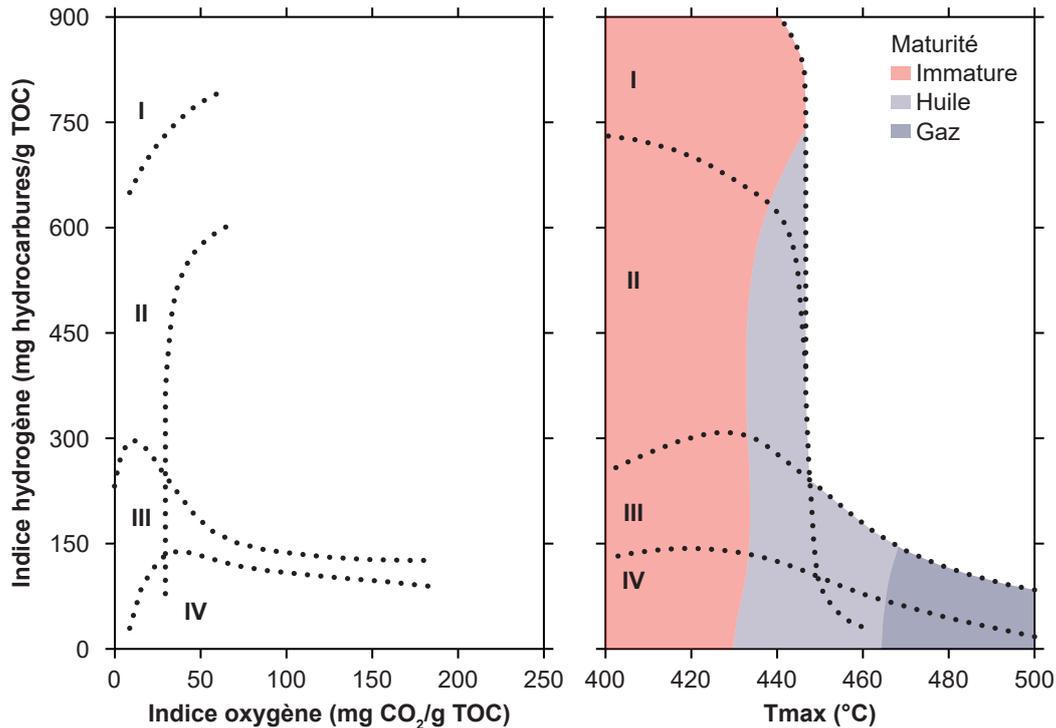


Figure 1.4. Pseudo-diagrammes de Van Krevelen construits à partir de paramètres Rock-Eval. Les indices oxygène et hydrogène reflètent respectivement les rapports O/C et H/C de la MO du kérogène analysé. Le paramètre Tmax est d'autant plus élevé que la MO du kérogène est mature.

Quatre grands types de kérogènes permettent de distinguer les roches-mères pétrolières, et ont été associés à des environnements de dépôt typiques (Tissot & Welte, 1984) :

- Type I : kérogène riche en dérivés aliphatiques principalement saturés et issu d'une production primaire phytoplanctonique, dans un environnement de dépôt typiquement lacustre et partiellement anoxique ;
- Type II : kérogène intermédiaire dont la MO est principalement issue d'une production primaire algale ou planctonique, dans un environnement de dépôt typiquement marin ;
- Type III : kérogène riche en composés aromatiques et issu en partie de biopolymères comme la lignine ou la cellulose provenant principalement de végétaux terrestres ;
- Type IV : kérogène dit inerte ou résiduel, constitué essentiellement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques résultant d'une transformation intense de la MO sédimentaire.

Certains de ces kérogènes se distinguent également par une teneur en soufre élevée (typiquement, de 8 à 14 %) et un faible rapport atomique C/S de la MO (< 20 ; Orr, 1986 ; Peters et al., 2012). On parle alors de kérogènes de type I-S, II-S ou III-S, et ces kérogènes présentent en général une sensibilité

particulière à la maturité thermique. C'est le cas par exemple de certains niveaux de la Formation de Monterey en Californie (kérogène de type II-S avec un C/S < 15 ; Orr, 1986) pour lesquels Tomić et al. (1995) ont montré par des expériences de maturation artificielle un craquage précoce d'hydrocarbures, favorisé par l'abondance de COS, par rapport à un kérogène de type II ne contenant pas ou peu de COS. Au sein de cette diversité de kérogènes, les kérogènes de type I sont souvent les plus propices à la production naturelle d'hydrocarbures, et les roches-mères associées constituent donc des cibles préférentielles pour l'exploration pétrolière. Il est intéressant de noter que des paléo-environnements proches des milieux salés alcalins actuels ont souvent été associés à la formation de ces kérogènes. C'est le cas notamment de la Formation de la Green River, qui constitue la localité-type pour les kérogènes de type I.

1.2.2.2. L'exemple de la Formation de la Green River (Utah, Etats-Unis) et d'autres roches-mères

Largement décrite dans la littérature (e.g. Bradley, 1964 ; Tuttle, 1991 ; Dubiel, 2003 ; Bereskin et al., 2004 ; Smith & Carroll, 2015), la Formation de la Green River est la dernière d'une longue succession d'unités sédimentaires qui se sont déposées au cours de l'Eocène dans le Bassin d'Uinta (Utah, Etats-Unis). Son système, purement continental, a globalement évolué depuis des faciès alluviaux et détritiques vers des dépôts lacustres de plus en plus riches en carbonates et enfin, des faciès évaporitiques avec la fermeture du lac. La Formation de la Green River est l'une des roches-mères les plus riches en MO au monde, avec un TOC moyen de 6 % pouvant atteindre les 30 % dans sa partie la plus riche, la zone Mahogany, déposée dans les stades tardifs de l'histoire du lac (entre 49,3 et 48,7 Ma ; Smith & Carroll, 2015 ; Figure 1.5). Ces stades ont été caractérisés par des faciès de microbialites et des stromatolithes parfois spectaculaires associés à des tapis microbiens, attestant de l'intense activité microbienne dans ces environnements (Awranik & Buchheim, 2015). Des marques d'érosion partielle, attribuées à une exposition à l'air libre, et la pétrification de pupes d'insectes semi-aquatiques, ont été décrites dans certains de ces stromatolithes et sont liées à des environnements de dépôt peu profonds (avec une colonne d'eau typiquement inférieure à 5 m) (Seard et al., 2013).

Des phénomènes de diagenèse précoce ont également été mis en évidence dans ces sédiments, et sont notamment illustrés par la formation de nahcolite, un hydrogénocarbonate de sodium relativement typique de milieux salés alcalins et instable dans d'autres environnements (Reitsema, 1980). La signature isotopique particulièrement enrichie en ^{13}C de ces carbonates (avec des $\delta^{13}\text{C}$ atteignant +20 ‰) a permis de proposer que leur formation soit liée à une saturation en CO_2 issu du recyclage de la MO par des processus microbiens comme la fermentation (Reitsema, 1980). Par ailleurs, des biomarqueurs caroténoïdes dérivés du β -carotène (pigment impliqué dans la photosynthèse oxygénique) et de l'isoréniératène (pigment présent chez des bactéries phototrophes anoxygéniques) ont été identifiés sous des formes réduites et peu dégradées dans des kérogènes et des bitumes de la Formation de la Green River, parfois en grande quantité (dans certains échantillons, le β -carotène représente 63 % des produits diagénétiques préservés du β -carotène ; Hatcher et al., 1992 ; Koopmans et al., 1997). Cette accumulation de caroténoïdes réduits dans la MO sédimentaire suggère une forte préservation sélective

de ces composés, par des mécanismes qui pourraient impliquer des réactions de réduction par sulfuration/désulfuration en milieu anoxique (Ruble et al., 1994 ; Koopmans et al., 1997 ; Hebbing et al., 2006).

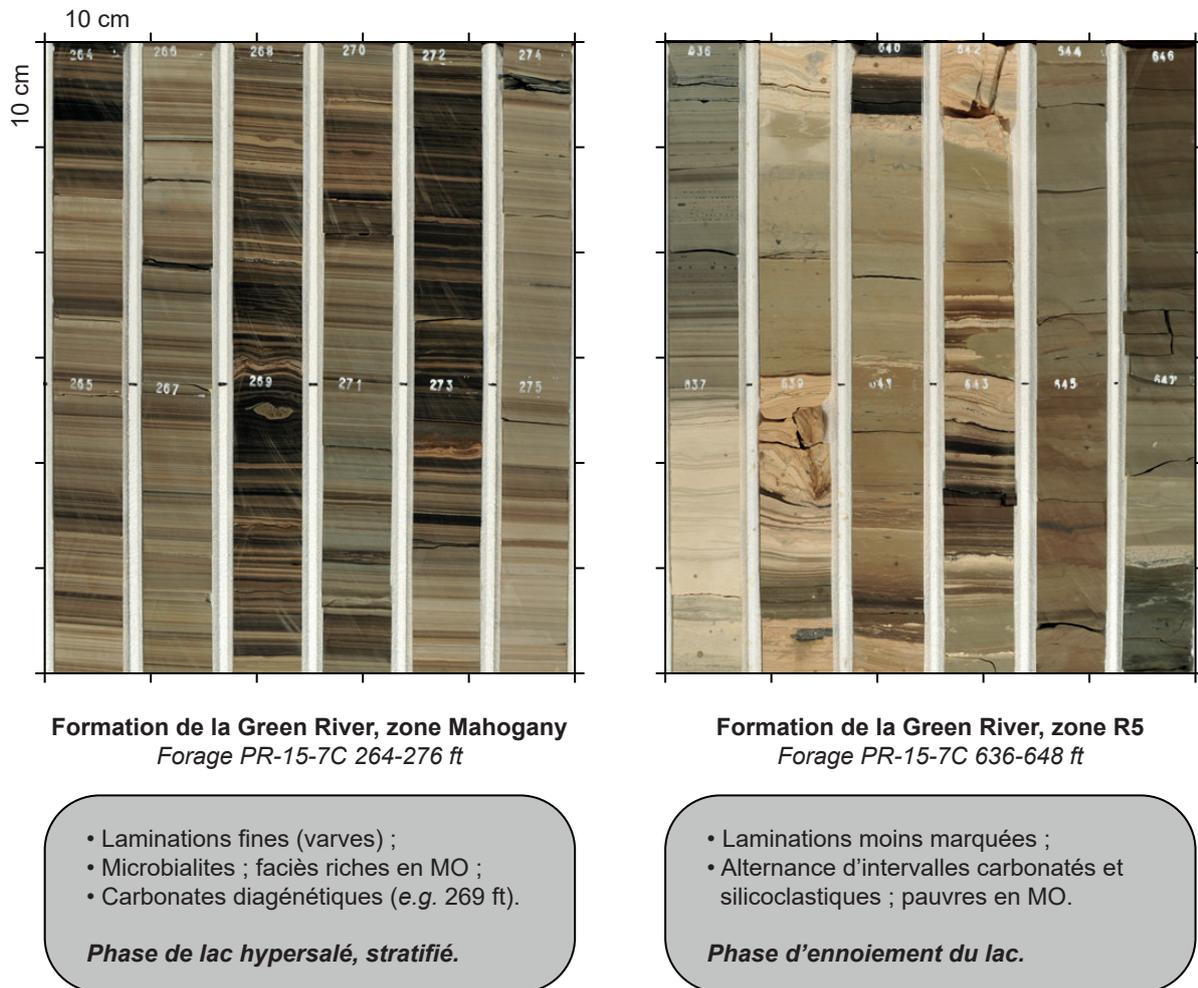


Figure 1.5. Comparaison de deux sections de la carotte PR-15-7C (Total S.A.) de la Formation de la Green River (Utah, Etats-Unis). Ces sections illustrent le contraste entre la zone Mahogany (ici, section 264-276 ft) correspondant à un environnement de la salé stratifié et alcalin et la zone R5 (ici, section 636-648) correspondant à une phase d'enneiement du lac. Descriptions sédimentaires d'après Birgenheier et al. (2019).

La colonne d'eau des paléo-lacs de la Formation de la Green River a quant à elle été caractérisée comme salée, stratifiée, alcaline, avec une forte disponibilité en azote et probablement partiellement anoxique pour ces stades tardifs (Smith & Carroll, 2015). Ces conditions environnementales, que nous avons précédemment mentionnées comme étant communes à de nombreux milieux salés alcalins actuels, sont vraisemblablement à l'origine des processus exceptionnels de préservation de la MO dans ces sédiments.

D'autres roches-mères présentant des caractéristiques similaires à la Formation de la Green River ont également été décrites dans la littérature. C'est le cas des schistes bitumineux d'Orbagnoux, dans

le Jura français. Ces sédiments fortement laminés, riches en carbonates et en MO, se sont déposés au Kimméridgien dans un environnement de lagon, au sein d'une large plate-forme carbonatée (Bernier, 1984). Là encore, ils ont été caractérisés par des faciès de microbialites à stromatolithes, riches en tapis microbiens (Tribovillard et al., 1999). Les kéroènes d'Orbagnoux se rapprochent des sédiments des stades tardifs de la Formation de la Green River par une forte teneur en soufre (respectivement C/S = 1 à 15 et C/S = 3 à 18 ; Tuttle, 1991 ; Mongenot et al., 1999). L'analyse de pyrolysats a permis de mettre en évidence une bonne sulfuration intra- et intermoléculaire de la MO liée à des processus de vulcanisation naturelle, à l'origine de sa forte préservation (Mongenot et al., 1997 ; 1999). De la nahcolite similaire à celle décrite dans la Formation de la Green River a également été observée à Orbagnoux et pourrait également avoir une origine diagénétique (communication personnelle N. Tribovillard, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences de Lille).

Les schistes bitumineux de la Limagne (Auvergne, France) sont un autre exemple de roches-mères souvent comparé à la Formation de la Green River. Dans ces sédiments lacustres, des niveaux de microbialites ont là aussi été associés à des périodes de bas niveau du lac, caractérisées par des conditions anoxiques et alcalines favorables au développement d'algues et de microorganismes, souvent à l'origine de la construction de stromatolithes (Wattinne et al., 2003).

Bien que toutes les roches-mères de type I ne se soient pas formées dans des environnements aussi particuliers, les trois exemples cités ci-dessus illustrent le potentiel de préservation de la MO que présentent les milieux salés alcalins. Cependant, le potentiel des roches-mères pétrolières résulte également de transformations diagénétiques postérieures à leur mise en place, et moins directement liées à leur environnement de dépôt. Il est alors parfois difficile de discerner l'impact des processus précoces de celui des processus plus tardifs. Cette difficulté conduit à s'intéresser à des analogues modernes dont les sédiments n'ont pas encore subi de réelle histoire sédimentaire, comme le lac Dziani Dzaha.

1.2.3. Le lac Dziani Dzaha

1.2.3.1. Géographie et contexte géologique

Le lac Dziani Dzaha (du mahorais « lac du volcan ») est un maar situé sur l'île de Petite-Terre, à Mayotte, dans l'archipel des Comores (Océan Indien, Figure 1.6). Son niveau moyen actuel est surélevé d'environ 6 m par rapport au niveau de la mer.

Les îles qui forment Mayotte (Petite-Terre/Pamandzi et Grande-Terre/Mahoré, Figure 1.6) sont géologiquement les plus anciennes de l'archipel des Comores, et leur formation est liée à un volcanisme de point chaud fortement alcalin, phonolitique, dont les coulées les plus anciennes ont été datées à 9 millions d'années (Nehlig et al., 2013). La mise en place, puis la subsidence du bouclier volcanique ont mené à la construction d'une barrière corallienne entourant toute l'île de Grande-Terre et aujourd'hui percée par l'île de Petite-Terre (Figure 1.7).

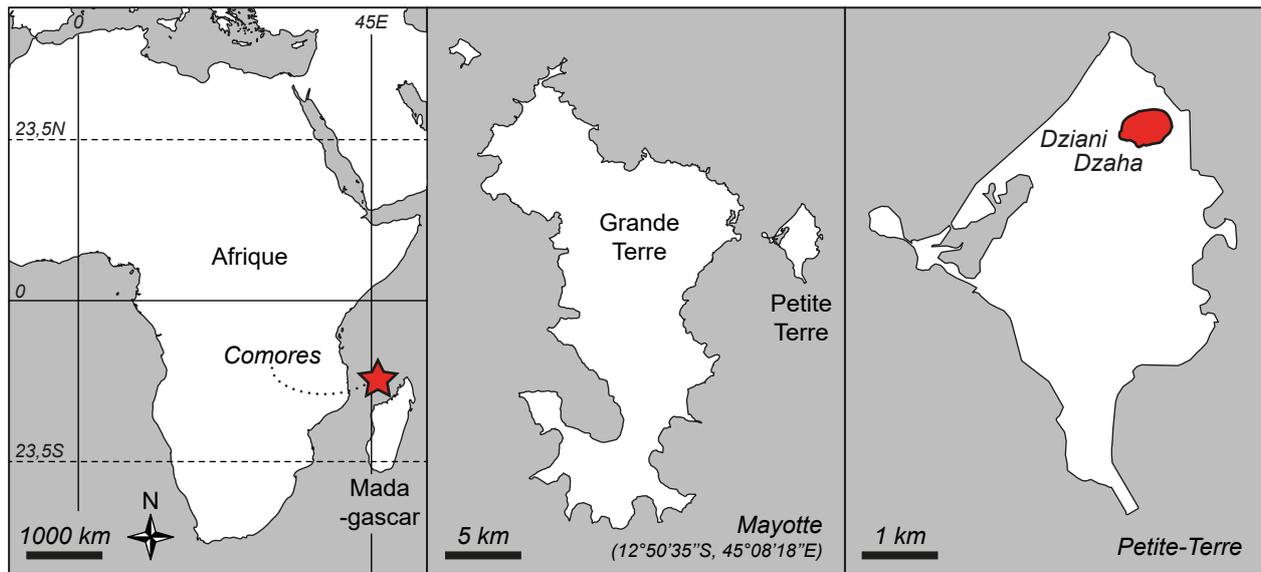


Figure 1.6. Localisation du lac Dziani Dzaha.

Bien que le volcanisme actif actuel soit concentré autour d'un édifice sous-marin à 50 km à l'est de Mayotte (Cesca et al., 2020), des événements phréato-magmatiques ont affecté l'archipel jusqu'il y a environ 10000 ans, comme en témoigne la présence de multiples cratères à l'est de Petite-Terre (Nehlig et al., 2013 ; Figure 1.7). Sur la base de caractères géomorphologiques mais également de datations de matériel volcano-sédimentaire et de fragments coralliens, la mise en place du lac Dziani Dzaha est considérée comme étant le dernier de ces événements éruptifs récents et Zinke et al. (2003) ont estimé son âge entre 4000 et 9000 ans.

Le climat de Mayotte est de type tropical humide insulaire, avec des températures moyennes annuelles peu variables au cours de l'année, comprises entre 21 et 28 °C. La saisonnalité est cependant fortement marquée, avec une saison sèche (de mai à novembre) caractérisée par des vents forts, et une saison humide (de novembre à mai) sur laquelle sont concentrées la majorité des précipitations annuelles (avec une pluviométrie de l'ordre de 1500 mm.an⁻¹ ; Nehlig et al., 2013). L'archipel est également fréquemment frappé par des tempêtes et cyclones, généralement moins intenses au niveau de Petite-Terre, l'île étant protégée par les reliefs de Grande-Terre.

Les premières traces d'occupation humaine à Mayotte sont attestées à partir du VIII^{ème} siècle ; cependant le premier peuplement pourrait être antérieur et lié aux échanges entre l'Afrique et Madagascar, dès les premiers millénaires avant notre ère (Allibert, 2009). Bien que l'agriculture se soit rapidement développée sur l'archipel, les bords du cratère du lac Dziani Dzaha n'ont cependant pas été exploités de mémoire humaine avant ces dernières décennies, leur surface restreinte et abrupte ne présentant pas d'attrait agricole majeur et le lac ayant la réputation d'être maudit (Bourhane, 2017).



Figure 1.7. Orthophotographie aérienne de Petite Terre (BD ORTHO® 50 cm, IGN, 2016).

1.2.3.2. Caractéristiques de l'écosystème actuel

Les bords actuels du cratère du lac sont occupés par une végétation tropicale dominée par les palmiers, les bananiers, les manguiers et les jacquiers. Les fluctuations du niveau du lac en fonction de la saisonnalité découvrent chaque année, plusieurs mois durant, des berges carbonatées occupées par des macrophytes aquatiques (joncs) et laissent apparaître différentes formes de stromatolithes (variant entre des géométries tubulaires, en plateaux ou en « choux-fleurs »), dont la construction est due à l'action conjointe de différentes espèces de cyanobactéries et de bactéries phototrophes (Gérard et al., 2018 ; Figure 1.8).

La bathymétrie du lac fluctue en fonction des saisons, avec des variations du même ordre que les précipitations annuelles (1200 à 1500 mm.an⁻¹ ; Puyraveau, 2016). Un relevé bathymétrique effectué en saison humide est proposé en Figure 1.9 (Cadeau, 2017). Cette bathymétrie est majoritairement plane (avec une profondeur moyenne de 2,9 m et n'excédant pas 5 m) à l'exception d'une dépression étroite de 18 m de profondeur.

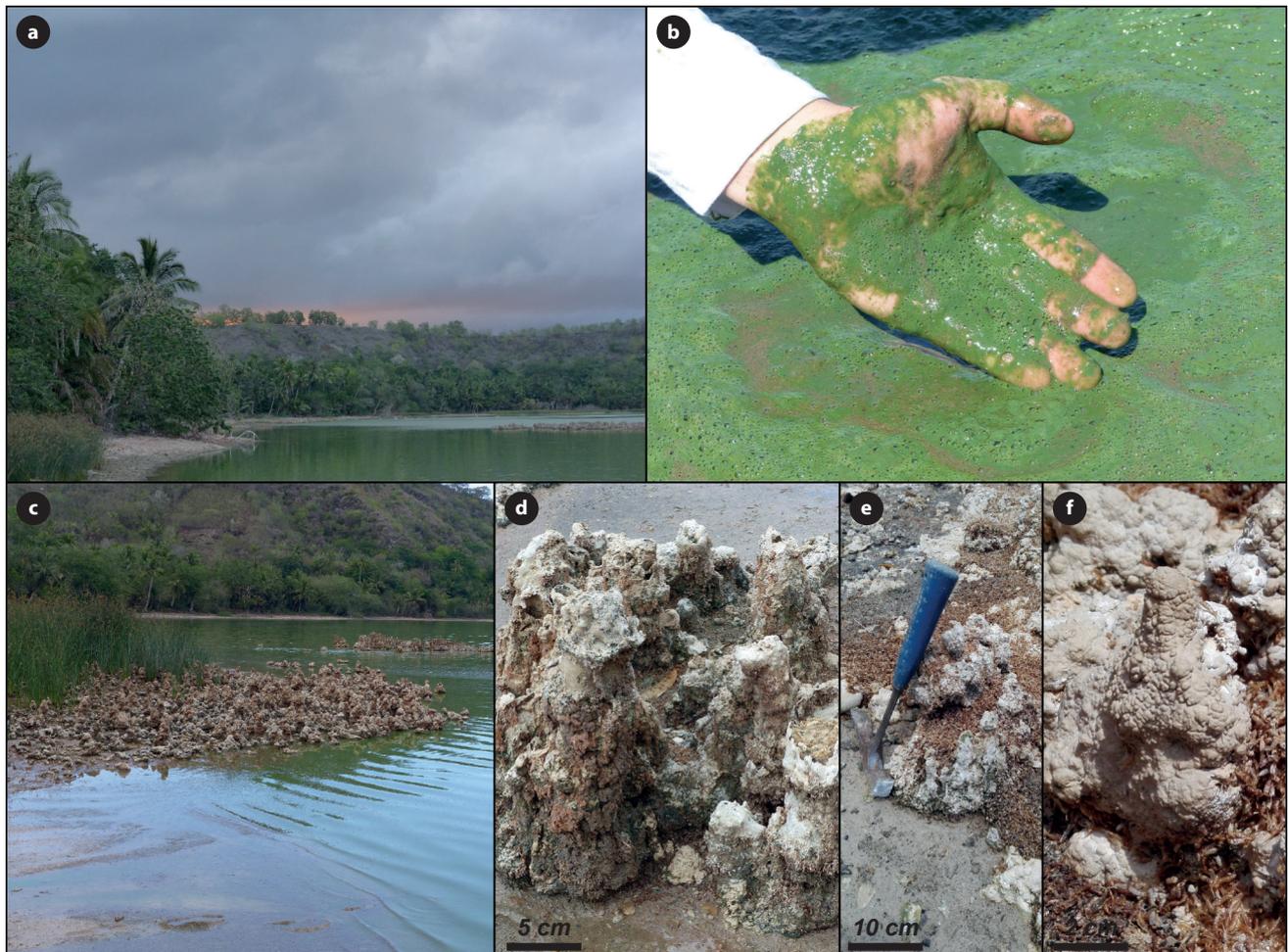


Figure 1.8. Environnement du lac Dziani Dzaha : a et c, berges du lac, végétation tropicale, macrophytes aquatiques et stromatolithes ; b, efflorescence cyanobactérienne en bordure du lac ; d, stromatolithes tubulaires construits autour de tiges de macrophytes ; e, stromatolithes tubulaires partiellement altérés ; f, stromatolithe tubulaire recouvert d'une croûte en « choux-fleur ».

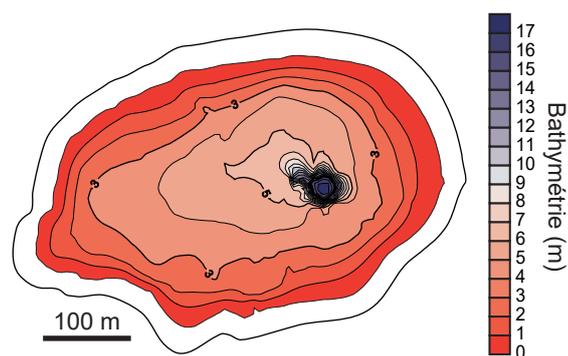


Figure 1.9. Bathymétrie du lac Dziani Dzaha (échosondeur et GPS, avril 2012). Adapté d'après Cadeau (2017).

Des profils de sondes multi-paramètres effectués lors de plusieurs missions et en différents points du lac ont permis d'établir la structure de sa colonne d'eau (Figure 1.10 ; Leboulanger et al., 2017 ; Cadeau, 2017). Celle-ci présente une stratification permanente mais variable en fonction des saisons, avec pour principales caractéristiques :

- Une oxycline permanente vers 1 m de profondeur ;
- Une halocline, unique en saison sèche (marquant un passage de la salinité 60 à 70 ‰ à 14 m de profondeur), et double en saison humide (marquant alors un passage de la salinité de 30 à 60 ‰ à 2 m de profondeur, et de 60 à 75 ‰ vers 14 m de profondeur) ;
- Une chemocline, séparant des eaux anoxiques d'eaux euxiniques (i.e., anoxiques et sulfidiques), unique en saison sèche (vers 14 m de profondeur), et double en saison humide (marquant alors des concentrations croissantes en H_2S , de 0 à 3 mM à 2 m de profondeur, et jusqu'à 7 mM à partir 14 m de profondeur) ;
- Une thermocline, marquant une baisse des températures de 31-33 °C en surface à 30 °C sous 2 m de profondeur (Hugoni et al., 2018).

Cette stratification du lac est principalement forcée par les précipitations, intenses en saison humide, qui diluent alors fortement les eaux de surface, faisant chuter leur salinité et engendrant une halocline vers 2 m de profondeur (Figure 1.10). Le pH est relativement constant dans le lac et oscille autour de 9 à 9,5 (Hugoni et al., 2018). En toute saison, la charge ionique globale du lac est deux fois supérieure à celle de l'eau de mer, avec une alcalinité élevée liée aux carbonates typique des milieux salés alcalins (200 mM, soit une concentration cent fois supérieure à celle de l'eau de mer ; Leboulanger et al., 2017). L'eau du lac est cependant pauvre en sulfates (0 à 3 mM, contre 28 mM de sulfates dans l'eau de mer ; Cadeau, 2017) ; en saison humide, la partie anoxique de la colonne d'eau est par ailleurs riche en

sulfures (avec une concentration en H_2S atteignant entre 3 et 7 mM). La disponibilité en magnésium et en calcium dans la colonne d'eau apportée par le lessivage des phonolithes, distingue également le lac Dziani d'autres milieux salés alcalins actuels, souvent pauvres en ces éléments (Grant, 2006).

D'importants flux gazeux ont été mesurés à la surface du lac et sont à l'origine de site de bullages. Des analyses chimiques ont permis d'identifier principalement des dégagements de CO_2 volcanique, mais également de méthane biogénique en lien avec un très fort recyclage de la MO sédimentaire et, notamment en saison humide avec la remontée de la halocline, des dégagements de H_2S (Leboulanger et al., 2017 ; Cadeau, 2017 ; Milesi et al., 2019).

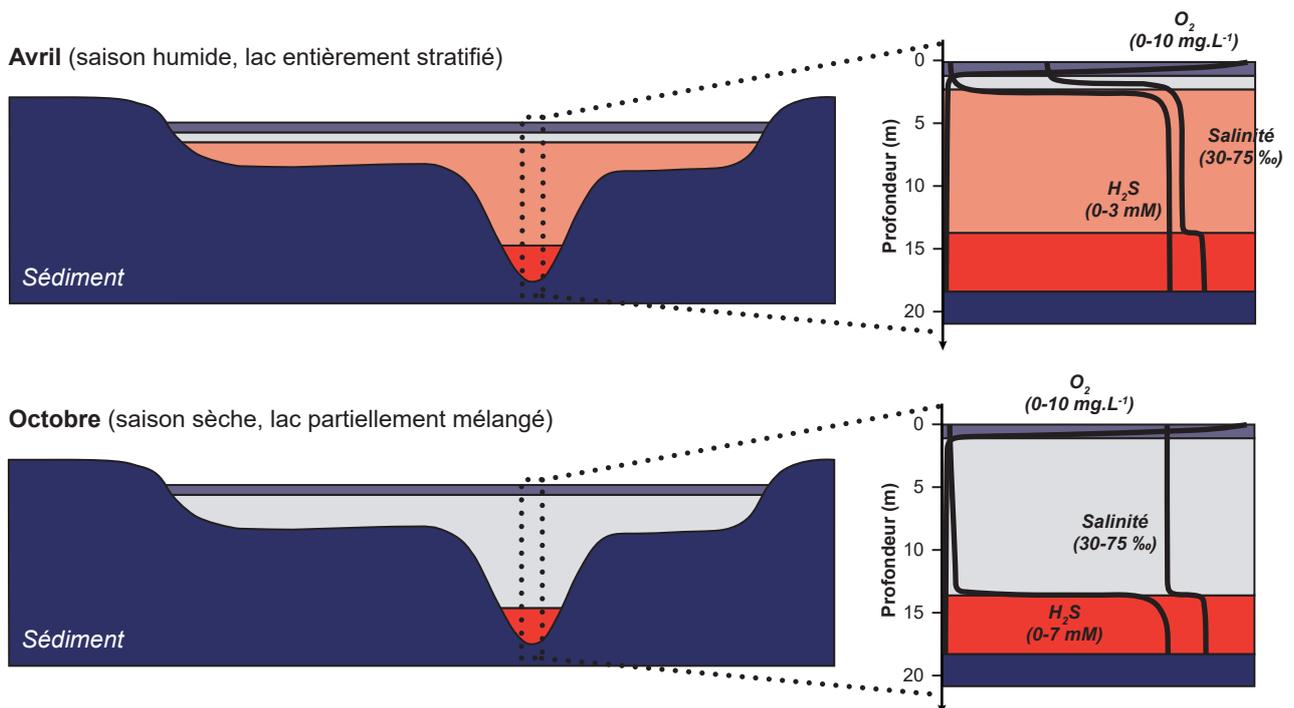


Figure 1.10. Stratification de la colonne d'eau du lac Dziani Dzaha et saisonnalité. Adapté d'après Cadeau (2017).

Dans ces conditions, une biodiversité unique s'est développée dans le lac. L'intense productivité primaire (ordre de grandeur proche des maxima prédits pour des eaux continentales ; Leboulanger et al., 2017), à laquelle le lac doit sa couleur verte permanente, est essentiellement due à l'espèce de cyanobactérie *Arthrospira fusiformis*, et au picoeucaryote *Pycocystis salinarum*, (qui reste toutefois négligeable en termes de biomasse ; Bernard et al., 2019). Quelques espèces de cyanobactéries endémiques telles que *Desertifulum dzianense* et *Sodaleptolyngbya stromatolitii* ont également été mises en évidence (Cellamare et al., 2018). Les producteurs primaires sont extrêmement abondants dans le mètre supérieur de la colonne d'eau et leur développement n'y est limité que par la disponibilité photique (Leboulanger et al., 2017).

Une grande diversité de microorganismes hétérotrophes, sensible à la structure de la colonne

d'eau a également été décrite dans le lac. Elle inclue principalement des bactéries appartenant aux phylums *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Alphaproteobacteria*, et des archées appartenant aux phylums *Euryarchaeota* et *Woesearchaeota* (Hugoni et al., 2018).

La forte compartimentalisation de la colonne d'eau du lac influence donc la diversité microbienne et la nature et l'intensité des cycles biogéochimiques dont la complexité semble être à l'origine de signatures isotopiques inhabituelles observées. Cadeau (2017) a notamment décrit un fort enrichissement en ^{13}C des carbonates de la colonne d'eau et des stromatolithes littoraux ($\delta^{13}\text{C} \approx +12 \text{ ‰}$), et un fort enrichissement en ^{34}S des sulfates et des sulfures dans la colonne d'eau ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{ ‰}$). La chimie de la colonne d'eau du lac, sa diversité microbienne et ses signatures isotopiques l'ont placé comme un analogue moderne unique des océans Précambriens et des écosystèmes primitifs (ANR DZIANI, 2014-2017 ; Cadeau, 2017). Cependant, ces caractéristiques le rapprochent également d'environnements à l'origine de certaines roches-mères (décrites en 1.2.2), permettant de considérer cet écosystème comme un de leurs analogues potentiels.

1.2.3.3. La colonne sédimentaire

Depuis les premières études du lac en 2009, de nombreuses missions ont été effectuées, permettant de collecter 13 carottes de sédiments (numérotées de C1 à C13) en différents points du lac, jusqu'à une profondeur de 180 cm sous l'interface eau-sédiment (Milesi et al., 2019). La dernière mission de carottage, effectuée en novembre 2017, a permis la collecte de 5 carottes supplémentaires plus longues (numérotées de C14 à C18), atteignant jusqu'à 477 cm sous l'interface eau-sédiment, dont sont issues les échantillons analysés dans cette thèse (Chapitre 2).

L'étude géochimique des carottes C1 à C13 (Cadeau, 2017 ; Milesi et al., 2019 ; Milesi et al., 2020) a permis de décrire le premier mètre de la colonne sédimentaire du lac Dziani par des faciès laminés riches en MO (environ 20 à 40 % avec un TOC moyen de 10 %) et en carbonates (environ 30 à 50 %), avec une contribution de minéraux détritiques (environ 10 à 20 %) issus du bassin versant (pyroxènes magnésiens et feldspaths alcalins). Des phénomènes de diagenèse précoces ont été mis en évidence dans ces sédiments, marqués notamment par la substitution d'un carbonate magnésien, l'hydromagnésite, par une argile authigène, la saponite (Milesi et al., 2019). Cette déstabilisation de l'hydromagnésite a été attribuée à des fluctuations de pH en lien avec les émissions mantelliques de CO_2 , et comparée à des phénomènes observés dans les sédiments de certaines roches-mères du pré-sel¹ (Milesi et al., 2020). Les signatures isotopiques des sédiments superficiels des carottes C1 à C13 ont été investiguées, et sont proches de celles observées dans la colonne d'eau, avec un $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates proche de +12 ‰, un $\delta^{13}\text{C}$ de la MO proche de -15 ‰ et un $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures sédimentaires proche de +35 ‰ (Cadeau, 2017).

¹La notion de « pré-sel » renvoie à des systèmes pétroliers profonds (typiquement, de 5000 à 7000 m de profondeur) enfouis sous d'épaisses couches d'évaporites (jusqu'à 2000 m d'épaisseur) et présentant un fort potentiel pétrolier, en faisant des cibles de choix pour l'exploration pétrolière (Biteau & Baudin, 2017).

1.3. Utilisation de traceurs géochimiques pour la reconstruction des processus sédimentaires et des variations environnementales

Comme vu précédemment, la production primaire de MO, sa préservation, la précipitation de phases minérales ou encore les apports allochtones de matériel sédimentaire dépendent directement des conditions environnementales et climatiques et sont autant de facteurs qui déterminent la composition d'un sédiment (1.1 ; 1.2.1). De plus, les conditions physico-chimiques qui prévalent dans l'environnement de dépôt influent directement sur la nature des processus abiotiques susceptibles d'impacter l'enregistrement sédimentaire. Les signatures biogéochimiques des sédiments vont donc évoluer tout au long de l'enfouissement sous l'effet de processus liés à l'activité microbienne in situ et de processus abiotiques liés au changement des conditions de pression et de température, notamment.

La géochimie s'attache à identifier la signature sédimentaire de ces mécanismes, qu'elle soit minéralogique, isotopique ou encore moléculaire, pour caractériser les (paléo-)environnements, et reconstruire l'histoire diagénétique d'un sédiment ou d'une roche sédimentaire.

1.3.1. Approches globales et phasiques

La description des sédiments commence généralement par des observations macroscopiques et minéralogiques, relevant de la sédimentologie de faciès, qui permettent l'identification de leurs principales caractéristiques sédimentaires à travers des structures primaires comme des laminations, des traces d'érosion, des éléments d'origine biologique (comme des macro-restes végétaux), et des structures secondaires relevant de la transformation de ces sédiments à travers des phénomènes notamment diagénétiques. Ces descriptions de faciès peuvent être appuyées par des observations microscopiques aidant à la caractérisation des ces éléments et structures, et/ou par des analyses minéralogiques basées sur des techniques spectrales comme l'imagerie infra-rouge, la diffraction aux rayons X ou la spectrométrie de fluorescence des rayons X (Boyle, 2002).

Les observations macroscopiques des sédiments, souvent qualitatives, peuvent être complétées par des analyses géochimiques quantitatives permettant de déterminer plus finement leur composition. C'est le cas des analyses élémentaires (EA), qui reposent sur une combustion à haute température des échantillons, en présence d'un agent oxydant, et sur l'analyse des gaz produits pour mesurer la teneur de ces échantillons en certains éléments comme le carbone, le soufre, l'hydrogène ou l'azote (de Groot, 2004). La préparation d'échantillons en amont de l'utilisation d'EA peut permettre de raffiner ces analyses. Par exemple, l'analyse d'un échantillon de sédiment préalablement décarbonaté permet de déterminer sa teneur en carbone organique, là où l'utilisation d'EA sur le sédiment non traité permet de déterminer sa teneur en carbone total.

Certaines de ces techniques sont devenues des méthodes standard d'analyse des sédiments. C'est le cas de la technologie Rock-Eval, développée spécifiquement pour aider à la caractérisation des

roches-mères et des sédiments riches en matière organique, et largement répandue dans l'industrie pétrolière (Espitalié & Bordenave, 1993 ; Behar et al., 2001). Cette technologie repose sur le craquage thermique de la MO et des carbonates contenus dans un échantillon au cours d'un cycle de pyrolyse et d'un cycle d'oxydation. Un détecteur à ionisation de flammes (FID) permet d'évaluer la quantité d'hydrocarbures libérés au cours de ces cycles, et donc non seulement sa teneur en MO mais également la forme sous laquelle se trouve cette MO dans un sédiment. Ainsi, les composés de bas poids moléculaires présents dans le bitume sont libérés à des températures basses du fait de leur volatilité alors que la libération des hydrocarbures liés dans les structures macromoléculaires (principalement dans le kérogène) demande des réactions de craquage thermique nécessitant de plus hautes températures. Les kérogènes tendent d'ailleurs à être d'autant plus réfractaires (i.e. moins sensibles au craquage thermique) qu'ils ont subi une évolution thermique sédimentaire, ce qui permet d'évaluer leur maturité. Le FID est également associé à des détecteurs à CO et CO₂ qui permettent d'évaluer le degré d'oxydation de la MO libérée par craquage, mais également de détecter les produits de craquage et d'oxydation des carbonates de l'échantillon, et donc de les quantifier. La calibration de cette technologie sur de nombreuses roches-mères en a donc fait un outil puissant pour l'évaluation combinée et rapide de la teneur et de la nature de la MO et des carbonates au sein d'un échantillon, mais également de sa maturité thermique et de son potentiel pétrolier (Espitalié & Bordenave, 1993 ; Chapitre 2). Plus récemment, l'application de la technologie Rock-Eval à l'étude de sédiments récents s'est également développée et s'est révélée être un outil efficace pour y décrire les caractéristiques géochimiques de la MO sédimentaire et des carbonates (Baudin et al., 2015).

Les analyses géochimiques permettent donc d'obtenir des traceurs utiles à la reconstruction de l'origine et de l'histoire des sédiments. Par exemple, l'utilisation des paramètres Rock-Eval et de pseudo-diagrammes de Van Krevelen permet de caractériser l'environnement de dépôt et l'histoire thermique d'un kérogène (Tissot & Welte, 1984 ; Figure 1.4). De manière similaire, de nombreux autres traceurs reposent sur l'utilisation de rapports élémentaires : c'est le cas notamment des rapports C/N et C/S. Le rapport C/N de la biomasse vivante est directement lié à l'incorporation d'azote dans la matière organique, et donc à la nature des systèmes trophiques. Au premier ordre, des valeurs élevées de ce rapport (typiquement supérieures à 25) sont principalement observées dans la MO produite par les plantes terrestres, tandis que les bactéries, algues et planctons de systèmes eutrophes produisent typiquement une MO avec un C/N plus faible, généralement entre 5 et 15 (Meyers & Teranes, 2005). Bien que la dégradation de la MO et la diagenèse précoce puissent modifier le C/N (les composés azotés tels que les protéines étant dégradés plus rapidement que les autres familles de constituants de la MO), il est en général relativement bien préservé dans la majorité des sédiments d'environnements aquatiques récents (Meyers, 1997). Les variations du rapport C/N dans des sédiments lacustres peuvent donc permettre d'appréhender des changements dans les apports de MO sédimentaire, en distinguant notamment les contributions autochtones des contributions allochtones (Meyers & Ishiwatari, 1993 ; Meyers, 1997 ; Meyers & Teranes, 2005). Toutefois, ces interprétations doivent être faites avec prudence. En effet, des rapports C/N élevés ont été également observés chez certaines microalgues comme *Botryococcus*

dans des conditions normales (Maxwell et al., 1968 ; Huang et al., 1999), et chez diverses espèces de phytoplancton en conditions limitantes d'azote (Pinna et al., 2015 ; Garcia et al., 2018 ; Wagener et al., 2019 ; Liefer et al., 2019). Les variations du rapport C/N dans les sédiments peuvent donc également montrer des changements au sein des communautés contribuant à la production primaire autochtone de l'environnement de dépôt, et non nécessairement des apports allochtones.

Le rapport C/S, quant à lui, peut être lié au degré de sulfuration de la MO mais surtout à la disponibilité de soufre dans le milieu. Des rapports C/S élevés (de l'ordre de 30) sont ainsi typiques des environnements d'eau douce, pauvres en soufre tandis que des valeurs plus faibles (inférieures à 15) sont beaucoup plus communes dans les milieux salés (par exemple marins), riches en sulfates. Le rapport C/S des sédiments est donc parfois utilisé comme un indicateur de paléosalinité des environnements de dépôts. En revanche, il ne peut pas directement être relié à l'origine de la MO, car ce rapport est fortement sensible aux phénomènes diagénétiques (Berner & Raiswell, 1984 ; Rickard, 2012).

La description et les analyses géochimiques globales d'un sédiment permettent donc de définir des traceurs utiles à la reconstruction des sources du matériel sédimentaire, et des variations de son environnement de dépôt. Cependant, ces approches restent limitées dans la détermination des processus à l'origine de la formation, de la préservation et de l'évolution du matériel sédimentaire (incluant la MO), et appellent à l'utilisation d'approches plus spécifiques qui leurs sont complémentaires.

1.3.2. Approches moléculaires et utilisation des lipides

Comme nous l'avons vu précédemment, la MO sédimentaire résulte de la préservation et de la transformation de molécules biosynthétiques, sous une forme libre, soluble dans les solvants organiques (bitumes), ou polymérisée et insoluble (kérogène). Les biomarqueurs lipidiques sont des constituants de la MO sédimentaire qui ont conservé l'intégralité ou une partie de leur structure d'origine (squelette carboné) malgré les transformations diagénétiques, permettant notamment de reconstruire l'origine de la MO sédimentaire et les mécanismes impliqués dans sa préservation. Il existe une grande diversité de biomarqueurs lipidiques, mais nous ne nous intéresserons principalement ici qu'aux composés apolaires tels que les hydrocarbures (dont des exemples sont présentés en [Figure 1.11](#)), qui sont des composés soit natifs ou susceptibles d'être formés dans les sédiments récents immatures, correspondant aux biomarqueurs investigués dans cette thèse. Cette nuance est importante puisque, lors d'un craquage thermique observé en contexte mature, déstructuration du squelette carboné des biomolécules, et les hydrocarbures trouvés dans des roches-mères matures ne peuvent pas être interprétés qu'en contexte immature.

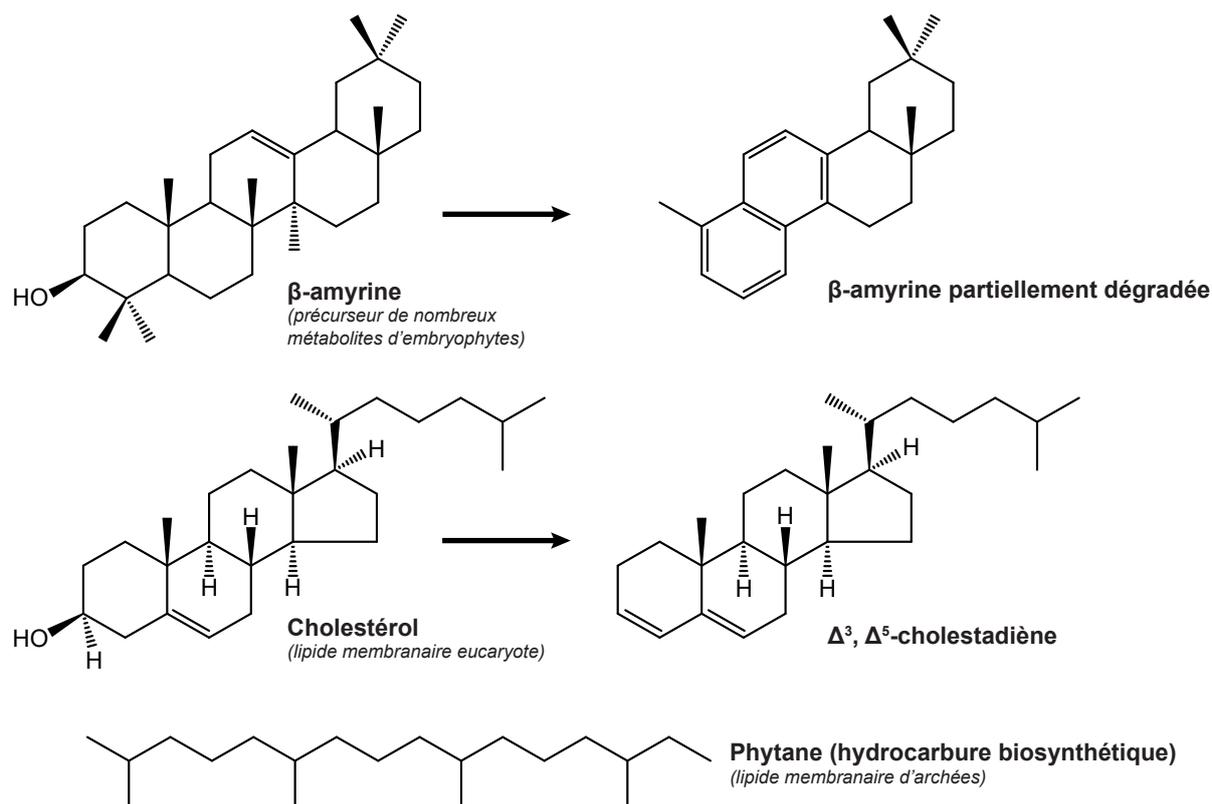


Figure 1.11. Exemples de composés organiques apolaires (hydrocarbures) biosynthétiques ou issus de la dégradation partielle de biomolécules, et susceptibles d'être présents dans des sédiments récents.

La première utilisation de biomarqueurs sédimentaires a été proposée par Treibs (1936), considéré comme le fondateur de la géochimie organique, qui avait mis en relation des résidus de porphyrines identifiés dans des roches-mères avec la structure de la chlorophylle. Depuis, de nombreux biomarqueurs ont été identifiés dans la MO sédimentaire et utilisés pour de nombreuses applications. Des exemples de composés apolaires (hydrocarbures) fréquemment utilisés comme biomarqueurs en géochimie organique dans les sédiments récents sont proposés dans le Tableau 1.1.

Comme illustré dans le Tableau 1.1, la longueur de chaîne des hydrocarbures lipidiques trouvés dans les sédiments récents est souvent un critère essentiel pour déterminer la source biosynthétique de ces composés. Dans les sédiments récents, les stéroïdes en C_{27} à C_{29} sont, par exemple, principalement issus d'une grande diversité de formes de phytoplancton tandis que les stéroïdes en C_{30} (et en particulier ceux présentant une méthylation en C_4) sont associés à des formes plus spécifiques de phytoplancton (comme les dinoflagellés), voire à des bactéries méthylophiles, ce qui nuance l'origine classiquement eucaryote attribuée aux stéroïdes (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003 ; Brocks & Banfield, 2009). Par ailleurs, Eglinton & Hamilton (1967) ont également mis en évidence un lien entre la longueur de chaîne des n -alcanes dans les cires cuticulaires des embryophytes et leur espèce. Ces travaux ont inspiré de nombreuses études (e.g., Barnes & Barnes, 1978 ; Kawamura & Ishiwatari, 1985 ; Ficken et al., 2000 ; He et al., 2020) portant sur la distribution des n -alcanes dans divers organismes qui ont permis de

montrer que les *n*-alcane courts (moins de 21 atomes de carbone) dérivent principalement de cyanobactéries, tandis que les *n*-alcane longs (plus de 27 atomes de carbone) sont principalement attribués aux embryophytes. Les *n*-alcane de longueur de chaîne intermédiaire (*n*-C₂₂ à *n*-C₂₆) peuvent dériver de diverses sources, incluant les cyanobactéries et les embryophytes, mais également les macrophytes aquatiques.

Tableau 1.1. Origines biologiques attribuées à quelques biomarqueurs lipidiques apolaires susceptibles d'être trouvés dans les sédiments récents (d'après Tissot & Welte, 1984 ; Volkman, 1986 ; Volkman, 1993 ; Volkman et al., 1998 ; Köster et al., 1999 ; Brocks & Banfield, 2009). Les structures moléculaires de certains de ces composés sont illustrées dans les **Données Supplémentaires (S.1)**.

Type de biomarqueur	Origines
Alcane <i>n</i> -C ₁₄ à <i>n</i> -C ₂₁	Principalement cyanobactéries
Alcane <i>n</i> -C ₂₂ à <i>n</i> -C ₂₆	Mixtes et/ou certains macrophytes aquatiques
Alcane <i>n</i> -C ₂₇ à <i>n</i> -C ₃₅	Principalement embryophytes
Alcane/alcène ramifiés non isoprénoides < C ₂₁	Cyanobactéries
Alcane/alcène ramifiés non isoprénoides > C ₂₂	Cuticules d'insectes
Phytane/Crocétane	Archées (méthanogènes/méthanotrophes)
Caroténoïdes non aromatiques	Organismes photosynthétiques aérobies
Caroténoïdes aromatiques (okénone/isorénériatène)	Organismes photosynthétiques anaérobies (bactéries pourpres/vertes sulfureuses)
Stéroïdes en C ₂₇ et C ₂₈	Eucaryotes, phytoplancton, embryophytes, animaux
Stéroïdes en C ₂₉	Eucaryotes, principalement embryophytes
Stéroïdes en C ₃₀ (dont les 4-méthyl-stéroïdes)	Eucaryotes ; souvent associés aux algues marines et au phytoplancton. Certains 4-méthyl-stéroïdes sont attribués aux dinoflagellés et aux diatomées (dinostéroïdes), et d'autres plus spécifiquement à des bactéries méthylophiles.
Stéroïdes en C ₃₁ (dont gorgostéroïdes)	Eucaryotes et phytoplancton ; détectés chez certains cnidaires
Hopanoïdes	Bactéries
Triterpénoïdes pentacycliques (oléanoïdes)	Embryophytes

Cette influence des sources de MO sur la distribution des *n*-alcane au sein de la MO sédimentaire a inspiré la construction d'indices, tels que celui basé sur la Longueur de Chaîne Moyenne (Average Chain Length, ACL ; **Expression 1.1** ; Poynter et al., 1989), qui reflète les variations d'apport de MO autochtone et allochtone dans les sédiments et/ou des variations de végétation terrestre dans le bassin versant considéré. L'indice P_{aq} (**Expression 1.2** ; Ficken et al., 2000), peut quant à lui refléter la contribution des macrophytes aquatiques dans les apports d'embryophytes (par opposition aux embryophytes terrestres).

Expression 1.1. $ACL = \sum(i \times n-C_i) / \sum(n-C_i)$; *i* désigne l'ensemble des longueurs de chaînes impaires considérées

Expression 1.2. $P_{aq} = (n-C_{23} + n-C_{25}) / (n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{29} + n-C_{29})$

La nature des biomarqueurs lipidiques préservés sous leur forme intacte (biosynthétique), partiellement modifiée (produits de transformation encore fonctionnalisés très proches des lipides dont ils sont issus) ou fossile (structures hydrocarbonées qui peuvent être liées aux lipides biologiques dont

elles dérivent), reflètent donc les sources de la MO sédimentaire. Cependant, de nombreux auteurs ont mis en évidence dans les sédiments des phénomènes de préservation sélective de certains composés susceptibles d'induire un biais dans les interprétations. Ainsi, les stéroïdes et caroténoïdes dans un sédiment donné peuvent présenter des distributions et prédominances différentes selon que l'on considère leurs formes libres ou leurs formes liées dans des structures macromoléculaires (e.g. [Sinninghe Damsté & de Leeuw, 1987](#) ; [Tribovillard et al., 1994](#) ; [Wakeham et al., 1995](#) ; [Mongenot et al., 1997](#) ; [Adam et al., 2000](#) ; [Sinninghe Damsté & Schouten, 2006](#) ; [Werne et al., 2008](#) ; [Abdulla et al., 2020](#)). Ceci est dû à la sulfuration préférentielle de certaines structures en fonction de leurs caractéristiques structurales. Ainsi, dans certains cas, des structures hydrocarbonées dont les lipides biologiques précurseurs possèdent des structures très propices à la sulfuration n'existent dans un sédiment donné que sous forme liée dans des constituants macromoléculaires.

Les approches moléculaires basées sur l'utilisation des biomarqueurs organiques (en particulier ici, les hydrocarbures) permettent donc une identification des sources de la MO sédimentaire, mais aussi la reconstruction de ses environnements de dépôts et des mécanismes ayant conduit à sa préservation au sein de ces environnements. Elles sont complémentaires des autres approches géochimiques et sont généralement employées en combinaison avec ces-dernières. Ces approches nécessitent cependant des techniques analytiques et une préparation spécifiques.

Étude des composés organiques de bas poids moléculaires

L'analyse des composés organiques de bas poids moléculaires contenus dans la MO sédimentaire nécessite dans un premier temps l'extraction de la MO soluble à l'aide de solvants organiques de polarités variables (typiquement des solvants apolaires, comme le *n*-hexane ou le cyclohexane, des solvants plus polaires, souvent chlorés, comme le dichlorométhane ou le chloroforme, et des solvants polaires comme le méthanol), puis séparés par des techniques de chromatographie sur couche mince ou sur colonne en fractions de polarités croissantes ([Volkman, 1993](#)). Les fractions obtenues sont ensuite soit analysées directement (ce qui est généralement le cas des fractions hydrocarbures), soit traitées chimiquement pour faciliter leur analyse (par exemple par méthylation ou silylation des groupes hydroxyles et carboxyles contenus dans les molécules éluées dans les fractions plus polaires ; [Volkman, 1993](#)).

Les fractions lipidiques obtenues après ces traitements sont ensuite généralement analysées par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur à ionisation de flammes (GC-FID, permettant la séparation et la quantification des composés individuels ; [Volkman, 1993](#)) ou à un spectromètre de masse (GC-MS ; permettant la séparation et l'obtention des spectres de masse des composés individuels, caractéristiques de leurs structures moléculaires ; [Volkman, 1993](#) ; [Figure 1.12](#)). De multiples variantes de ces techniques (qui restent les plus répandues) ont été développées, parmi lesquelles nous pouvons citer la GC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS, permettant d'augmenter les performances de la GC-MS ; [Volkman, 1993](#)) ou la GC couplée à un spectromètre

IRMS (GC-IRMS, permettant de déterminer la signature isotopique d'un composé spécifique présent dans un mélange complexe ; Hayes et al., 1990 ; 1.3.3.3).

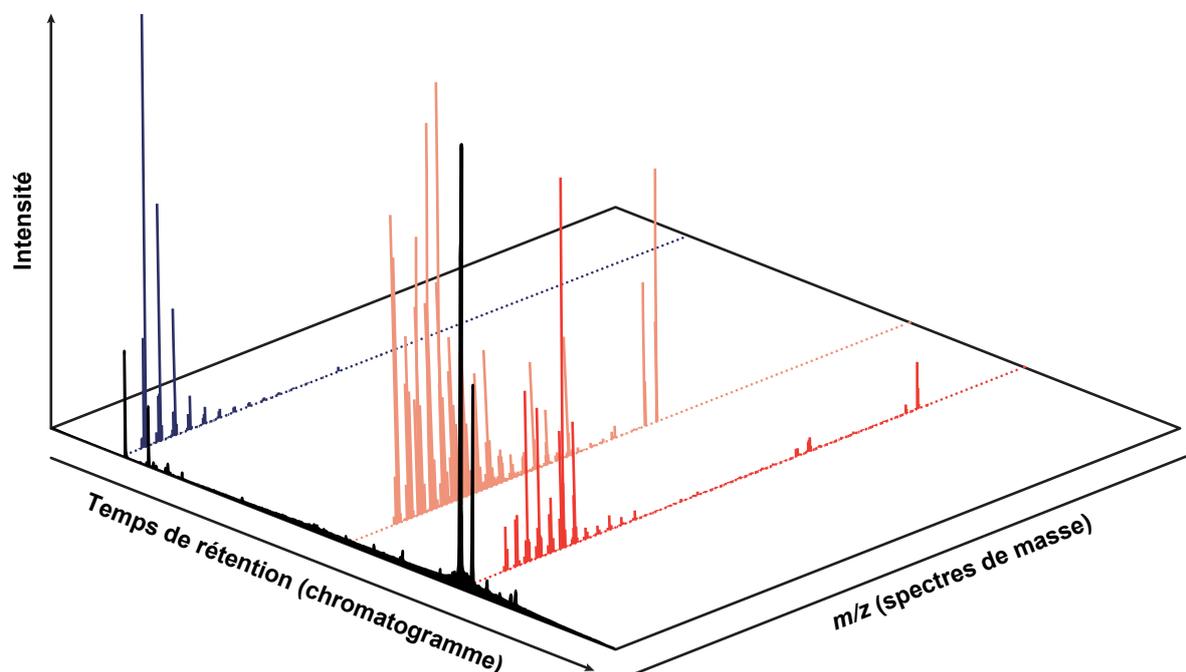


Figure 1.12. Principe d'utilisation de l'analyse par GC-MS. Les composés de l'échantillon sont séparés par GC en fonction de leur masse et de leur affinité avec la colonne. Les composés arrivant en fin de colonne sont fragmentés par MS ; les ions issus de cette fragmentation sont présentés sous la forme d'un spectre de masse caractéristique du composé.

Étude des composés organiques de hauts poids moléculaires

Les composés organiques de hauts poids moléculaires ne peuvent pas être étudiés directement à l'aide des techniques chromatographiques mentionnées ci-dessus, et doivent faire l'objet de traitements spécifiques. Ces composés constituent généralement des structures macromoléculaires complexes, qui peuvent être présentes à la fois dans la MO soluble (TLE) et insoluble (kérogène).

Les constituants lipidiques des kérogènes étant insolubles dans les solvants organiques, leur investigation nécessite des étapes de dégradation préalables, qui sont en général effectuées par traitement thermique (Volkman, 1993). La technique la plus utilisée pour le traitement thermique des kérogènes est la pyrolyse couplée à la GC-MS qui permet le craquage de kérogènes et l'analyse des hydrocarbures libérés en ligne continue (e.g. Gelin et al., 1998 ; Hautevelle et al., 2006). Les modalités de cette pyrolyse (rampe de température, introduction ou non d'un agent oxydant, système ouvert ou fermé) conditionnent la nature des composés libérés (par exemple, davantage d'hydrocarbures sont libérés par pyrolyse en milieu ouvert qu'en milieu confiné ; Michels & Landais, 1994), et doivent donc faire l'objet d'ajustements pour répondre au mieux aux besoins analytiques.

De nombreuses techniques de clivage sélectif peuvent également être employées pour dégrader les structures organiques macromoléculaires contenues dans la MO soluble ou insoluble et ainsi libérer des composés organiques de plus bas poids moléculaires, analysables par des techniques associées à la chromatographie. En particulier, plusieurs techniques de clivage sélectif des structures macromoléculaires soufrées peuvent être employées en géochimie organique, comme l'hydrodésulfuration au Ni_2B (permettant le clivage de liaisons C-S et S-S non cycliques ; Hartgers et al., 1996) ou au Ni(H) (nickel de Raney, permettant le clivage de liaisons C-S ; Pettit & Van Tاملen, 1967 ; Sinninghe Damsté et al., 1990 ; 1991), la réduction des liaisons S-S avec LiAlH_4 (Schaeffer et al., 1995), et la coupure sélective des polysulfures avec $\text{CH}_3\text{Li}/\text{CH}_3\text{I}$ (Sinninghe Damsté et al., 1991 ; Kohnen et al., 1993 ; Schouten et al., 1993 ; Kok et al., 2000) ou avec $\text{EtSH}/\text{MeONa}/\text{MeI}$ (conduisant à la formation de méthylthioéthers ; Adam et al., 2000).

Les techniques analytiques permettant l'investigation moléculaire de la MO sédimentaire soluble ou insoluble, illustrées ici plus particulièrement par l'étude des hydrocarbures, sont donc variées et peuvent être adaptées à de nombreux types de sédiments. Elles permettent aux approches moléculaires d'être complémentaires d'autres analyses, voire d'y être même directement associées, dans le cas par exemple de la GC-IRMS qui permet une investigation isotopique de composés organiques individuels (1.3.3.3).

1.3.3. Utilisation des isotopes stables

1.3.3.1. Fractionnement isotopique

La majorité des éléments chimiques présents sur Terre ont plusieurs isotopes, *i.e.* des variantes atomiques dont le noyau comporte le même nombre de protons (qui définit la nature de l'élément) mais un nombre variable de neutrons. Les isotopes d'un même élément conservent donc des propriétés chimiques très similaires, mais des masses atomiques légèrement différentes, et peuvent être radioactifs ou stables (*i.e.*, non radioactifs à l'échelle de temps du système solaire ; Allègre, 2008). Les isotopes radioactifs se désintègrent naturellement à une vitesse qui leur est propre (50 % du ^{14}C d'un échantillon, par exemple, se désintègre en 5730 ans ; Godwin, 1962), et l'étude de leur abondance constitue un outil de datation absolue utilisé en géochimie (la désintégration rapide du ^{14}C , par exemple, permet de dater des échantillons carbonés récents, de moins de 50000 ans environ). Les isotopes stables, quant à eux, ne diffèrent essentiellement les uns des autres que par leurs abondances dans la nature et leurs masses atomiques (Allègre, 2008 ; Hoefs, 2009). Le soufre, par exemple, est présent dans la nature sous la forme de 4 isotopes stables, de masses respectives 32 (95,02 % du soufre total), 33 (0,76 %), 34 (4,22 %) et 36 (0,01 % ; Kaplan & Hulston, 1966 ; Beaudoin et al., 1994 ; Canfield, 2001).

Bien que des isotopes stables d'un même élément possèdent des propriétés chimiques très proches, cette différence de masse entre les isotopes est cependant suffisante pour induire des différences dans les vitesses des réactions dans lesquelles ils sont impliqués. Ainsi, les cinétiques de réaction

des isotopes les plus légers sont généralement plus rapides que celles des isotopes les plus lourds. Cette différence de masse peut également influencer sur les équilibres thermodynamiques mettant en jeu ces isotopes. Ces différences de comportement entre isotopes sont ainsi à l'origine de ce qu'on appelle un fractionnement isotopique. Dans le cas de processus contrôlés par un équilibre thermodynamique, ce fractionnement suit des lois physiques connues. Mais lors de transformations chimiques biotiques ou abiotiques contrôlées par la cinétique, le fractionnement isotopique est en général plus marqué et les facteurs de fractionnement isotopique sont généralement déterminés sur la base d'études expérimentales (Allègre, 2008 ; Hoefs, 2009).

La composition isotopique d'un élément M dans un échantillon donné est exprimée par le rapport entre l'isotope mineur (de masse atomique A') et l'isotope majeur (de masse atomique A) mesuré pour cet échantillon et rapporté au même rapport déterminé pour un standard choisi comme référence (généralement un standard international). Cette déviation (notée δ) est exprimée en ‰ (Expression 1.3 ; Allègre, 2008).

Expression 1.3.

$$\delta^A M = \left(\left[\frac{(^{A'}M/{}^AM)_{\text{échantillon}}}{(^{A'}M/{}^AM)_{\text{référence}}} \right] - 1 \right) \times 1000$$

e.g.,

$$\delta^{34}S = \left(\left[\frac{(^{34}S/^{32}S)_{\text{échantillon}}}{(^{34}S/^{32}S)_{\text{V-CDT}}} \right] - 1 \right) \times 1000$$

Les choix des standards de référence sont historiques et conventionnés. Pour les éléments largement impliqués dans les processus magmatiques, ces standards sont généralement originellement issus de minéraux de météorites, supposés refléter la composition moyenne du système solaire et du manteau terrestre (à l'instar de la Troilite de Canyon Diablo, CDT, référence internationale de la composition isotopique du soufre et aujourd'hui normalisée par un standard synthétique, Vienna-CDT ; Kaplan & Hulston, 1966 ; Beaudoin et al., 1994). Les standards de référence pour les éléments plus largement impliqués dans les cycles biogéochimiques supracrustaux sont en général construits à partir de la composition des principaux réservoirs de ces éléments à la surface de la Terre (le standard de référence de l'oxygène, par exemple, est la composition moyenne standard des eaux océaniques, SMOW, normalisée aujourd'hui par le standard synthétique Vienna-SMOW ; de Laeter et al., 2003).

Dans certains cas, il est également intéressant de comparer la composition isotopique d'un élément dans un échantillon à un autre ou à une valeur de référence. On introduit alors généralement la notation Δ , également exprimée en ‰ (Expression 1.4 ; Allègre, 2008).

Expression 1.4.

$$\Delta^A M_{1-2} = \delta^A M_{\text{échantillon 1}} - \delta^A M_{\text{échantillon 2}}$$

1.3.3.2. Utilisation des $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ et $\delta^{33, 34, 36}S$

Dans le cas des études biogéochimiques basées sur l'utilisation des isotopes stables, les éléments les plus largement étudiés sont ceux qui constituent majoritairement la MO : l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'azote et le soufre. L'étude de leurs compositions isotopiques a permis de mettre en évidence la diversité et la complexité de leurs cycles biologiques, climatiques et géologiques actuels et passés

(Hoefs, 2009).

Un exemple d'application des isotopes stables en géochimie est celui de l'utilisation des compositions isotopiques de l'oxygène (^{18}O vs ^{16}O) pour l'étude du cycle de l'eau (e.g., Stuiver, 1970 ; Albarède, 2008 ; Hoefs, 2009 ; Awramik et al., 2015 ; Tan et al., 2019 ; Figure 1.13). Dans les océans actuels, l'eau présente un $\delta^{18}\text{O}$ proche de 0 ‰ au niveau de l'équateur (Souchez & Tison, 2002). Sous l'effet de l'évaporation, l'eau des nuages est appauvrie en ^{18}O (et donc enrichie en ^{16}O) par des effets de distillation, dits de Rayleigh (Craig & Gordon, 1965). De même, les précipitations favorisent la condensation des molécules d'eau « lourdes », i.e. riches en ^{18}O , et accentuent donc l'appauvrissement en ^{18}O de la vapeur d'eau atmosphérique résiduelle. Il en résulte un $\delta^{18}\text{O}$ négatif pour les eaux météoriques moyennes à la surface du globe, proche de -4 ‰ (Craig & Gordon, 1965 ; Gonfiantini et al., 2018). Ce mécanisme abiotique est fortement dépendant de la température (Horita & Wesolowski, 1994 ; Beck et al., 2005), et constitue l'un des principaux outils géochimiques utilisés dans la reconstruction des paléoclimats (Hoefs, 2009 ; Gonfiantini et al., 2018).

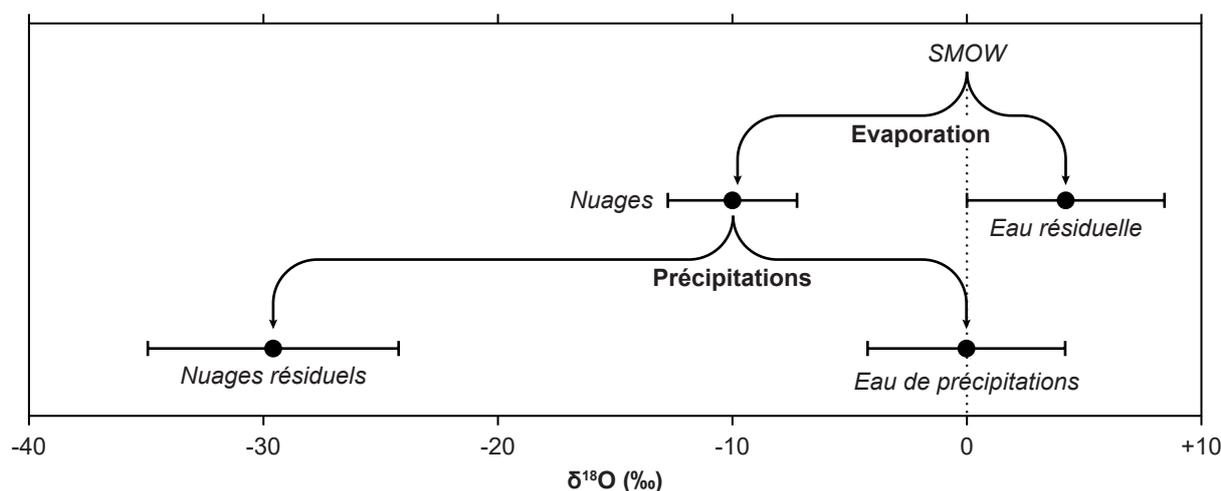


Figure 1.13. Evolution schématique du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en fonction des cycles d'évaporation et de précipitations, par distillation de Rayleigh (Craig & Gordon, 1965 ; Hoefs, 2009 ; Gonfiantini et al., 2018). SMOW : *Standard Mid-Ocean Water*, standard international correspondant à la composition de référence de l'eau de mer (Baertschi, 1976).

Cependant, le fractionnement isotopique de l'oxygène est également fortement contrôlé par des mécanismes biotiques, comme l'équilibre entre respiration et photosynthèse (Kroopnick & Craig, 1972 ; Quay et al., 1995), et il en résulte des fractionnements isotopiques de l'oxygène bien plus importants à la surface de la Terre que dans le manteau, dominés par des équilibres thermodynamiques très stables (Allègre, 2008 ; Hoefs, 2009). Le $\delta^{18}\text{O}$ de roches anciennes a ainsi été utilisé pour identifier l'origine, supracrustale ou magmatique, de roches hautement métamorphisées dans des contextes complexes et anciens (e.g. Nicoli et al., 2018).

La composition isotopique du carbone à la surface de la Terre est contrôlée par deux types de

mécanismes : d'une part, par les échanges entre les réservoirs inorganiques, principalement à travers des équilibres thermodynamiques entre le CO_2 atmosphérique ou mantellique, les carbonates dissous dans l'eau et les roches carbonatées ; d'autre part, par les processus biotiques, cinétiquement contrôlés, impliqués dans la fixation du carbone par les producteurs primaires (photosynthèse, plus particulièrement) et dans les chaînes trophiques qui en dépendent (Allègre, 2008 ; Hoefs, 2009 ; Figure 1.14).

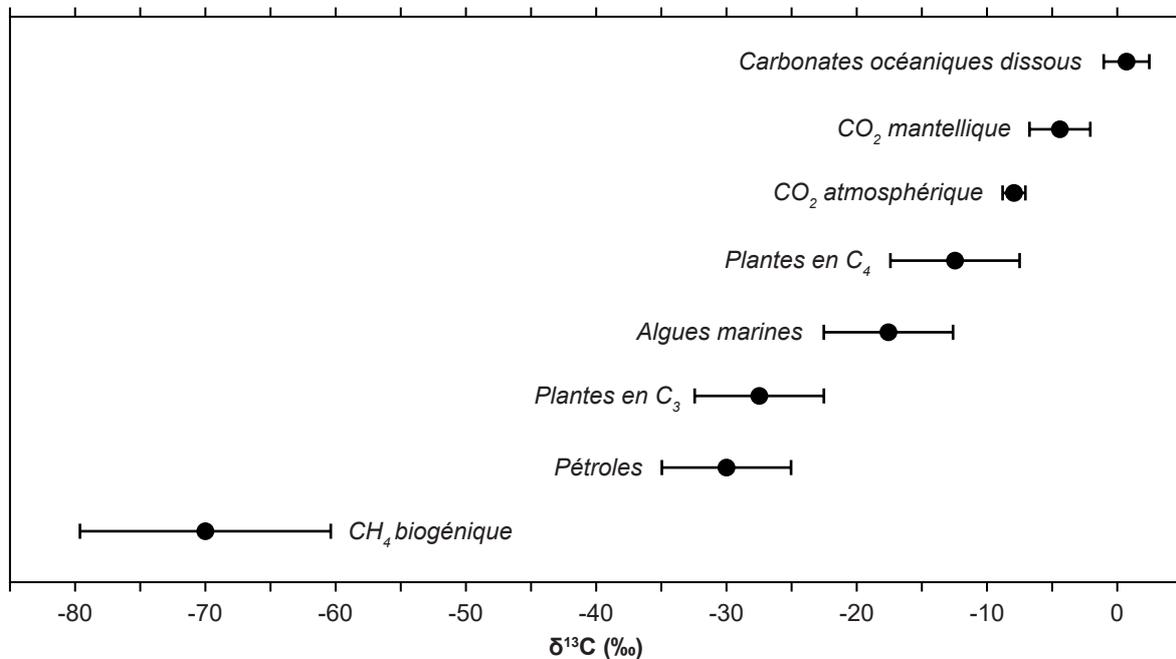


Figure 1.14. Gammes de $\delta^{13}\text{C}$ de quelques substances organiques et inorganiques à la surface de la Terre (d'après Hoefs, 2009).

Ainsi, la photosynthèse est associée à un important fractionnement isotopique du carbone et conduit typiquement à un appauvrissement en ^{13}C de 17 à 40 ‰ de la MO par rapport au CO_2 assimilé (Cerling & Harris, 1999 ; Hoefs, 2009). Les variations de ce fractionnement sont principalement liées à des différences de voies métaboliques, comme celles entre les plantes à métabolisme en C_3 et en C_4 (O'Leary, 1981). Ainsi, par exemple, dans le cas d'une fixation du CO_2 selon le métabolisme en C_3 , majoritaire au sein du phytoplancton et des végétaux de climats tempérés, le fractionnement associé à la photosynthèse est souvent proche de -25 à -28 ‰, alors que dans le cas du métabolisme en C_4 , plus fréquent chez les végétaux adaptés aux climats arides, il est généralement compris entre -15 et -10 ‰ (Cerling & Harris, 1999). Dans les sédiments et la colonne d'eau de certains écosystèmes, le recyclage microbien de la MO peut également être associé à un fractionnement isotopique important du carbone. La première voie de recyclage de la MO est l'hétérotrophie aérobie, qui n'est généralement associée qu'à des fractionnements faibles (quelques ‰ ; DeNiro & Epstein, 1976 ; Cerling & Harris, 1999 ; Eggers & Jones, 2000). En milieu anoxique, plusieurs voies métaboliques sont impliquées dans le recyclage de la MO comprenant, notamment, l'hétérotrophie anaérobie (e.g., réducteurs de sulfates et de nitrates), la fermentation ou la méthanogénèse. Parmi ces voies, la méthanogénèse est susceptible d'induire des effets isotopiques conséquents. Elle peut opérer selon deux voies principales : d'une part,

la méthanogénèse acétoclastique qui résulte en une production de CH₄ appauvri en ¹³C par rapport à la MO consommée (de 20 à 35 ‰ ; Whiticar et al., 1986 ; Gelwicks et al., 1993 ; Whiticar et al., 1999), et d'autre part, la méthanogénèse hydrogénotrophe associée à la fermentation bactérienne (comme source de CO₂ et d'H₂) qui résulte en une production de CH₄ encore plus appauvri en ¹³C par rapport à la MO (de 30 à 80 ‰ ; Whiticar et al., 1986 ; Botz et al., 1996 ; Whiticar et al., 1999). Dans les deux cas, le CO₂ produit ou résiduel dans les milieux où ces métabolismes sont opérants (lors de méthanogénèse à partir d'acétate dans le premier cas, et lors de la fermentation dans le second) est enrichi en ¹³C par rapport à la MO (de 10 à 30 ‰ ; Whiticar et al., 1986 ; Gelwicks et al., 1993 ; Sugimoto & Wada, 1995 ; Botz et al., 1996 ; Whiticar et al., 1999) et susceptible de laisser une empreinte sédimentaire.

La majorité de l'azote terrestre est présente dans l'atmosphère (dont la composition en ¹⁵N est le standard de référence ; de Laeter et al., 2003), où sous la forme de diazote dissous dans les océans (Hoefs, 2009). L'essentiel des fractionnements isotopiques de l'azote est lié à son assimilation par des microorganismes. Sa fixation, *i.e.* la conversion de diazote atmosphérique en espèces métabolisables comme les ions nitrate ou ammonium, et son assimilation aérobie, sont associées à des fractionnements faibles (de -3 à +1 ‰), qui se traduisent par une signature peu enrichie en ¹⁵N de la MO produite dans la majorité des environnements actuels ($\delta^{15}\text{N} < +5$ ‰ ; Fogel & Clifuentes, 1993). Dans les zones pauvres en oxygène, des processus d'oxydation anaérobie de l'ammonium et de dénitrification peuvent cependant intervenir dans certains métabolismes, et sont associés à des enrichissements plus forts de la MO en ¹⁵N (Sigman et al., 2009 ; Lam & Kuypers, 2011 ; Brunner et al., 2013). Le $\delta^{15}\text{N}$ des sédiments est donc souvent considéré comme un traceur redox-sensible et les $\delta^{15}\text{N}$ supérieurs à +5 ‰ comme une signature d'anaérobiose, permettant d'identifier les conditions de dépôt de la MO sédimentaire (*e.g.* Tuttle, 1991 ; Cadeau, 2017 ; Bouton et al., 2020).

Du fait de sa capacité à se combiner avec de nombreux éléments chimiques dans une grande diversité d'états d'oxydation allant de -II (sulfures) à +VI (trioxydes), le soufre est également un élément particulièrement sensible aux conditions redox d'un milieu. Il est présent dans la majorité des environnements et est impliqué dans une grande diversité de processus biogéochimiques, à l'origine d'un cycle complexe et du fractionnement de ses quatre isotopes stables, ³²S, ³³S, ³⁴S et ³⁶S (Canfield, 2001 ; Allègre, 2008 ; Hoefs, 2009). Une très large gamme de compositions isotopiques du soufre est observée à la surface de la Terre, avec des $\delta^{34}\text{S}$ principalement compris entre -30 et +40 ‰ (Thode et al., 1949 ; Canfield, 2001 ; Hoefs, 2009). L'un des moteurs majeurs de ces fractionnements est la réduction microbienne des sulfates (SRM ; *e.g.* Froelich et al., 1979 ; Howes et al., 1984 ; Mackin & Swider, 1989) en H₂S. La SRM intervient dans les sédiments ou environnements anoxiques, et est associée à un fort appauvrissement en ³⁴S (de 30 à 50 ‰ ; Canfield, 2001) du H₂S produit par rapport aux sulfates consommés (qui ont, dans l'eau de mer actuelle, un $\delta^{34}\text{S}$ proche de +22 ‰ ; Ono et al., 2006). Au premier ordre, les enrichissements isotopiques du soufre ($\delta^{33,34,36}\text{S}$) évoluent de façon proportionnelle à leur masse et peuvent être prédits par leurs fonctions de partition (Expressions 1.5 et 1.6 ; Bigeleisen & Mayer, 1947 ; Young et al., 2002).

Expression 1.5. $\delta^{33}\text{S} = [(\delta^{34}\text{S}/1000 + 1)^{\wedge 33\lambda} - 1] \times 1000$

Expression 1.6. $\delta^{36}\text{S} = [(\delta^{34}\text{S}/1000 + 1)^{\wedge 36\lambda} - 1] \times 1000$

Ce fractionnement est connu sous le nom de fractionnement dépendant de la masse et paramétré par les coefficients de substitution isotopique $^{33}\lambda$ et $^{36}\lambda$. Ces facteurs dépendent non seulement de la nature de la réaction considérée et de paramètres physiques dont l'influence peut être calculée (par exemple, une augmentation de la température de réaction augmente la valeur des coefficients ; Farquhar et al., 2003 ; Ono et al., 2006), mais également de paramètres plus complexes, comme le mode de contrôle de la réaction (cinétique ou thermodynamique), dont l'influence est généralement déterminée expérimentalement (Johnston, 2011). Typiquement, la plupart des modèles considèrent des gammes de l'ordre de 0,51 à 0,516 pour $^{33}\lambda$ et de 1,89 à 1,94 pour $^{36}\lambda$ (Farquhar et al., 2003).

L'étude multi-isotopique du soufre a permis de révéler pour certains processus des anomalies dans le comportement de ces fractionnements, dépendantes ou parfois indépendantes de la masse. Ces anomalies, exprimées par la notation Δ (Expressions 1.7 et 1.8), ont permis de mettre en lumière un cycle du soufre très différent pendant l'Archéen et le Paléoprotozoïque en relation avec l'oxydation de l'atmosphère terrestre, ainsi que des processus biogéochimiques jusqu'alors mal décrits dans le fonctionnement des systèmes hydrothermaux ou dans des voies métaboliques impliquant la réduction, l'oxydation ou la dismutation du soufre (Farquhar et al., 2000 ; Farquhar & Wing, 2003 ; Johnston et al., 2005 ; Ono et al., 2006 ; Ono et al., 2007 ; Philippot et al., 2007 ; Luo et al., 2018). L'étude isotopique du soufre, élément au carrefour des cycles biogéochimiques, est donc un traceur complexe et riche, aux multiples applications.

Expression 1.7. $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S}/1000 + 1)^{\wedge 33\lambda} - 1] \times 1000$

Expression 1.8. $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S}/1000 + 1)^{\wedge 36\lambda} - 1] \times 1000$

L'évolution des applications géochimiques des isotopes stables a suivi l'histoire de l'avancement des techniques analytiques. Ces techniques, d'une grande diversité, reposent sur l'utilisation de différents types de spectrométrie de masse, et sur des protocoles de préparation permettant de purifier l'élément d'intérêt sous une forme compatible avec l'analyse. L'analyse élémentaire couplée à la spectrométrie de masse à rapports isotopiques (EA-IRMS) repose sur la combustion d'un échantillon et la séparation puis l'analyse des gaz d'intérêt produits (par exemple le CO_2 pour une détermination du $\delta^{13}\text{C}$ ou le SO_2 pour une détermination du $\delta^{34}\text{S}$; Giesemann et al., 2004 ; de Groot, 2004). Cette technique est facile à mettre en œuvre et permet l'analyse automatisée d'un grand nombre d'échantillons en un temps restreint (de l'ordre de plusieurs dizaines par jour d'analyse). Cependant, la présence d'oxygène dans les gaz de combustion nécessite des corrections isotopiques (pour distinguer, par exemple, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ de $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$; Rees, 1978) qui augmentent les incertitudes associées aux analyses. Ces interférences isotopiques, ainsi que la résolution de masse (*i.e.*, la capacité d'un instrument à distinguer deux ions de masses proches) généralement limitée des EA-IRMS (pour privilégier leur compacité et réduire leur

coût) font que cette technique ne permet généralement pas la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon en isotopes les plus minoritaires (comme le ^{33}S ou le ^{36}S , par exemple, dans l'analyse du soufre ; Rees, 1978). Il existe pour ces investigations des techniques plus spécifiques, qui peuvent néanmoins dans certains cas nécessiter jusqu'à plusieurs jours de préparation pour chaque analyse. C'est le cas de l'analyse multi-isotopique du soufre sous forme SF_6 , qui permet la mesure des quatre isotopes stables du soufre dans un échantillon (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) mais nécessite une purification de ce soufre sous forme d' Ag_2S par un traitement chimique, puis sa fluoration (pour le convertir en SF_6) et enfin son analyse par IRMS (Au Yang et al., 2016). La purification du soufre par traitement chimique est une étape délicate qui s'appuie sur une réduction du soufre par attaque acide et une distillation du H_2S produit (Pepkowitz & Shirley, 1950 ; Thode et al., 1958 ; Forrest & Newman, 1977 ; Canfield et al., 1986). Les acides réducteurs utilisés dans cette méthode sont sensibles à la spéciation du soufre et permettent une purification ciblée des sulfures, des sulfates ou du S^0 (Forrest & Newman, 1977 ; Canfield et al., 1986 ; Gröger et al., 2009). Cependant, ce caractère spécifique, très utile pour certaines études multi-phases, rend difficile l'utilisation de ces méthodes pour l'investigation multi-isotopique de certaines phases soufrées peu réactives avec les acides utilisés, comme le soufre organique (S_{org}). D'autres alternatives existent pour l'investigation multi-isotopique des éléments, comme la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS ; e.g. Thomassot et al., 2009 ; Whitehouse, 2012), qui permet une analyse in situ de la composition isotopique d'un minéral mais nécessite la préparation de standards spécifiques, ou encore la spectrométrie de masse à multi-collecteurs et plasma à couplage inductif (MC-ICPMS), dont l'utilisation peut nécessiter moins de préparation chimique mais ne permet généralement pas d'atteindre la précision de certains IRMS (de Groot, 2004 ; Paris et al., 2013).

La diversité des techniques d'analyse isotopique permet donc de répondre à une diversité de besoins analytiques, et chacune de ces techniques présente ses atouts comme ses faiblesses. L'investigation multi-isotopique du soufre illustre particulièrement bien ces difficultés : seule l'amélioration conjointe des instruments et des méthodes de préparation a permis son essor au début des années 2000 (Farquhar et al., 2000 ; 2003), et des difficultés analytiques limitent encore à ce jour certaines applications, comme l'étude multi-isotopique du S_{org} .

1.3.3.3. Application aux approches moléculaires

La diversité des techniques d'analyse isotopique permet de mettre en place des études multi-scalaires, reposant sur l'investigation de la composition isotopique d'un échantillon à l'échelle du sédiment total, ou de certaines phases minérales ou organiques spécifiques, voire à l'échelle de composés organiques individuels.

Ces dernières approches, dites moléculaires, ont connu un large essor à partir des années 1990 avec la mise au point de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapports isotopiques (GC-IRMS ; Hayes et al., 1990). Cette technique permet d'effectuer en un flux continu la séparation chromatographique, la combustion (transformation en CO_2) et l'analyse de la

composition en isotopes stables des composés individuels contenus dans une fraction organique. Initialement développée pour permettre l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ moléculaire, la GC-IRMS a rapidement évolué pour permettre des analyses de δD moléculaire (Sessions et al., 1999) et, plus récemment, une variante de cette technique, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à multi-collecteurs et plasma à couplage inductif (GC-MC-ICPMS) a permis d'introduire l'analyse du $\delta^{34}\text{S}$ moléculaire (Amrani et al., 2009).

L'analyse du ^{13}C moléculaire constitue un outil puissant pour distinguer les sources des biomarqueurs présents dans une fraction organique. A l'inverse du $\delta^{13}\text{C}$ global de la MO d'un sédiment, qui dépend tout autant du mélange des apports organiques de contributeurs autochtones et allochtones et de la qualité de leur préservation que des métabolismes spécifiques de ces contributeurs, l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ de biomarqueurs individuels permet donc d'apporter des précisions sur l'ensemble des sources et des processus diagénétiques à l'origine de la MO sédimentaire.

1.4. Mise en contexte des objectifs de thèse

Comme cela a été discuté dans ce chapitre, le lac Dziani Dzaha actuel, en tant que milieu salé et alcalin, peut être considéré comme un analogue potentiel de milieux de dépôts favorables à des accumulations importantes de MO, comme ceux qui ont conduit à la formation de roches-mères pétrolières très riches comme, par exemple, celles de la Formation de la Green River. Le lac Dziani Dzaha apparaît donc comme une cible de choix pour des études visant à mieux comprendre les mécanismes de préservation de la MO ainsi que les conditions diagénétiques favorisant cette préservation, et ce dès les premiers stades de la sédimentation. A cet égard, l'étude d'une carotte couvrant presque entièrement l'histoire du lac et échantillonnée au cours d'une mission effectuée en novembre 2017 (Chapitre 2) a été envisagée afin de mieux caractériser les sources de la MO sédimentaire dans le lac Dziani depuis sa mise en place, ainsi que les processus contrôlant la préservation de la MO et pouvant opérer dès les tous premiers stades de la diagenèse précoce dans cet écosystème. Elle repose sur une approche combinant à la fois des aspects sédimentologiques, isotopiques et moléculaires.

Cette étude a tout d'abord été abordée par une approche principalement globale et sédimentologique de ses sédiments présentée dans le Chapitre 3. Elle fait appel, notamment, à l'interprétation d'un log stratigraphique de la carotte, à des analyses élémentaires (C, N, S) et à des analyses Rock-Eval. Dans le Chapitre 4 est introduite une nouvelle méthode permettant l'approche multi-isotopique (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) et multi-phasique du soufre (sulfates, sulfures, S^0 , S_{org} soluble et insoluble). Elle permet, plus particulièrement, l'étude multi-isotopique du S_{org} pour laquelle il n'existait pas de méthode adaptée, tout en permettant également l'analyse multi-isotopique des espèces inorganiques du soufre dans le même sédiment. Or, comme évoqué plus haut, le soufre joue probablement un rôle essentiel dans l'accumulation de MO sédimentaire dans le lac Dziani et dans les roches-mères déposées dans un contexte similaire. L'application de cette méthode, associée à d'autres approches isotopiques (^{13}C , ^{15}N) plus globales, nous permet, dans le Chapitre 5, d'évaluer l'évolution de l'environnement de dépôt et de la colonne

sédimentaire du lac Dziani, et de la mettre en relation avec la mise en place des processus favorables à l'accumulation de MO sédimentaire.

Le **Chapitre 6** est consacré à l'étude moléculaire de la MO dans les sédiments du lac Dziani Dzaha pour étayer et compléter les résultats des chapitres précédents issus des études globales et isotopiques. Cette approche moléculaire permet, grâce aux biomarqueurs lipidiques, de remonter aux sources de la matière organique et d'évaluer la nature et l'intensité des transformations diagénétiques qu'elle a subies. Elle permet ainsi de suivre l'évolution de l'écosystème du lac mais également des conditions de préservation de la MO associés à ces changements environnementaux au cours de l'histoire du lac.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

2.1. Echantillons de sédiment

Pour leur plus grande part, les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude d'échantillons de sédiments du lac Dziani Dzaha, sélectionnés à différents niveaux d'une carotte collectée en ce but en novembre 2017. Certains traitements et analyses ont également été effectués sur des échantillons de roches-mères provenant des Formations de la Green River (Utah, Etats-Unis) et de Monterey (Californie, Etats-Unis), du Bassin de la Limagne (Auvergne, France) ainsi que sur un pétrole de Rozel Point (Utah, Etats-Unis). De plus amples informations sur ces échantillons complémentaires sont fournies en [2.1.2.](#)

2.1.1. Sédiments du lac Dziani Dzaha

2.1.1.1. Mission de carottage

Du 11 au 25 novembre 2017 a eu lieu une mission à Mayotte résultant d'une collaboration entre le Laboratoire de Géologie de Lyon (UMR-CNRS 5276), l'Institut de Physique du Globe de Paris (UMR-CNRS 7154), le Centre de Carottage et Forage National (C2FN) représenté par le laboratoire EDYTEM (UMR-CNRS 5204), le Laboratoire d'Ecologie Microbienne de Lyon (UMR-CNRS 5557), le Muséum d'Histoire Naturelle de Paris (UMR-CNRS 7245) et les laboratoires MARBEC (UMR-CNRS 9190) et LIENSs (UMR-CNRS 7266) de Sète et de La Rochelle.

Cinq carottes de sédiments ont été prélevées et numérotées de C14 à C18 (Tableau 2.1), dans la continuité de la numérotation des carottes prélevées lors de missions antérieures, notamment celles effectuées dans le cadre de l'ANR DZIANI (2014-2017).

Tableau 2.1. Carottes de sédiments prélevées lors de la mission de novembre 2017 au lac Dziani. L'ensemble des métadonnées est disponible sur le site de la Cyber Carothèque Nationale, avec une numérotation qui lui est propre (de DZI-C1 à DZI-C5, dans le même ordre de numérotation).

Carotte	Date d'extraction	Longueur (cm)
C14	16/11/2017	334
C15	18/11/2017	341
C16	19/11/2017	472
C17	19/11/2017	473
C18	20/11/2017	477

Les carottages ont été effectués depuis une barge élaborée sur site, à l'aide d'un carottier à piston gravitaire modifié « Fanget-Malet 90 » (type Nesje) développé par le laboratoire EDYTEM, dans des liners tubulaires en PVC de 90 mm de diamètre assemblés en pièces uniques de 4 ou 6 m de long par des manchons étanches (Figure 2.1).

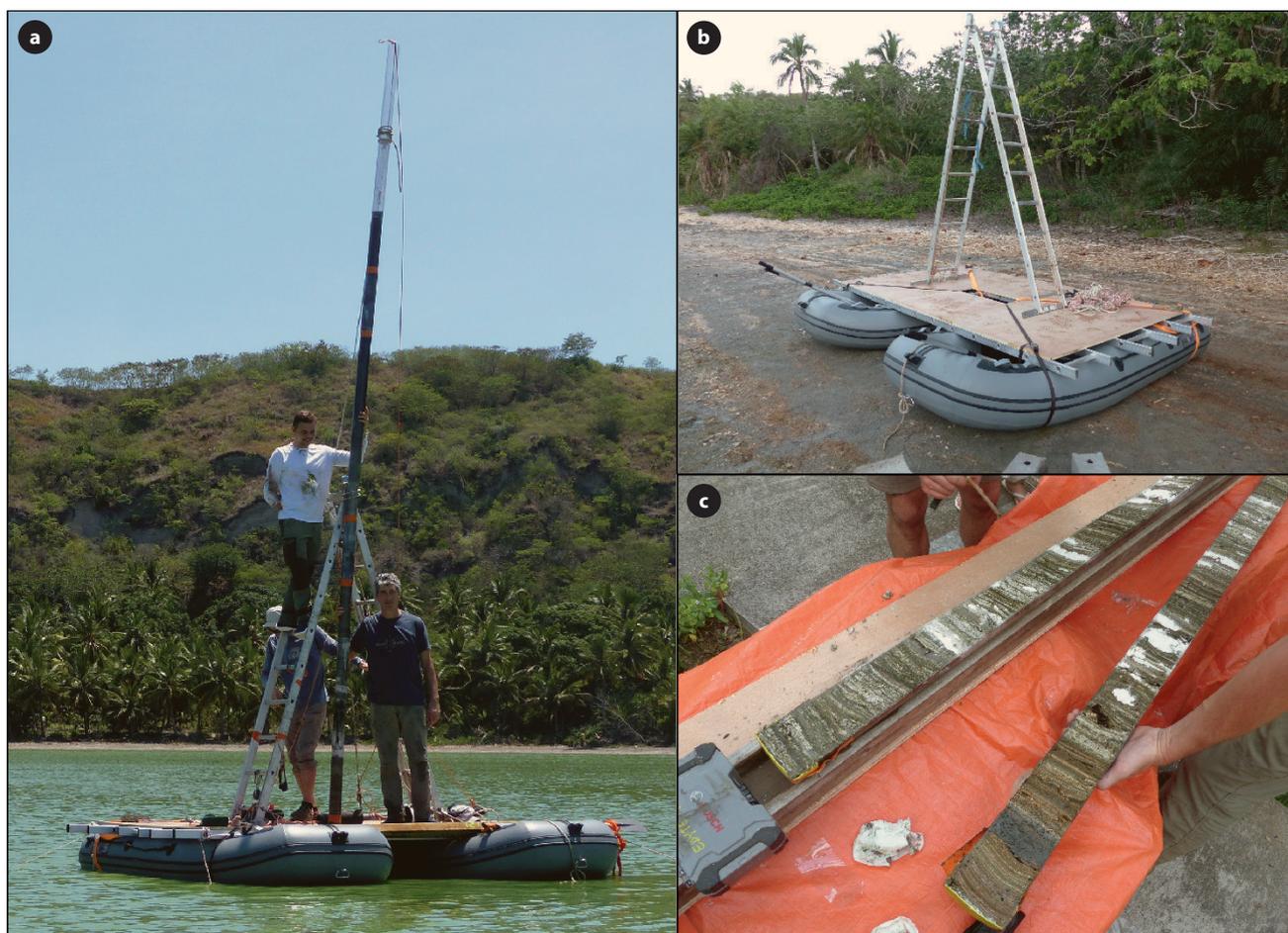


Figure 2.1. Barge de carottage après extraction de la carotte C16 (a). La barge est assemblée à partir de deux zodiacs par une structure en aluminium/contreplaqué (b) et stabilisée par quatre ancres ; le carottier est porté par un bipode en aluminium. La carotte C18 a été ouverte sur place, dans les heures suivant son extraction (c).

Le site de carottage a été sélectionné pour sa représentativité présumée (Figure 2.2). En l'absence de données d'imagerie du sous-sol, et sur la base des carottages de missions précédentes ayant révélé des effondrements gravitaires du sédiment à proximité de la fosse du lac (Milesi et al., 2019), un site central et de bathymétrie intermédiaire (isobathe 5 m) entre les stations CLB et EDT définies lors des missions précédentes a été privilégié (Figure 2.2).

Pour des raisons de transport et de stockage les carottes ont été découpées en segments et scellées sur les bords du lac. La carotte C18 étudiée dans cette thèse a ainsi été découpée en trois segments de longueurs proches, C18a (de 0 à 150 cm de profondeur sous l'interface eau-sédiment), C18b (150-314 cm) et C18c (314-477 cm).

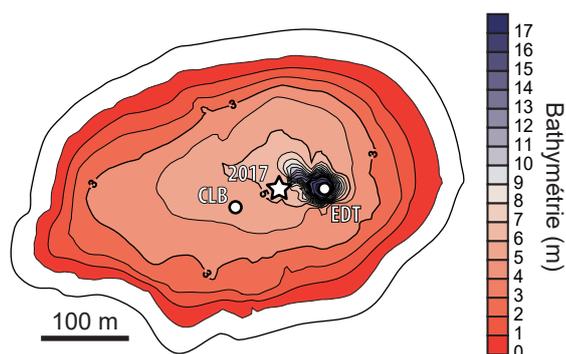


Figure 2.2. Bathymétrie du lac Dziani Dzaha et stations de prélèvements. CLB et EDT (fosse) correspondent aux stations définies lors de missions précédentes. L'étoile indique l'emplacement de la station de sondage choisie pour novembre 2017. Les carottes C14 à C18 ont été prélevées dans un rayon de 10 mètres autour de cet emplacement. Modifié d'après [Cadeau \(2017\)](#).

2.1.1.2. Echantillonnage des sédiments

Pour préserver au mieux la qualité des sédiments, la carotte C18 a été ouverte, décrite et échantillonnée le jour-même de son extraction, dès son retour au gîte. Les échantillons ont été prélevés sur une moitié de carotte, l'autre moitié étant conservée comme archive (à ce jour stockée dans la carothèque EDYTEM à Chambéry). Afin de limiter les contaminations par le PVC du liner, une marge minimale d'un centimètre a été respectée entre les parois du tube et le matériel sédimentaire échantillonné. Les niveaux échantillonnés ont été sélectionnés pour représenter au mieux la variété des faciès identifiés par la description macroscopique de la carotte, dans le respect des capacités de stockage disponible. Chaque échantillon a alors été identifié par le segment et les cotes de l'intervalle échantillonné ; ainsi « C18a 5 - 6 » désigne un échantillonnage du centimètre compris entre les cotes de profondeur 5 et 6 cm du segment supérieur de la carotte C18. En moyenne, chaque échantillon représente 5 à 10 g de sédiment sec. Les intervalles non échantillonnés ont été rassemblés en trois échantillons composites destinés à des tests analytiques ou des analyses nécessitant de grandes quantités de matériel :

- Composite C18a (sur l'intervalle de 0 à 100 cm de profondeur) ;
- Composite C18b (sur l'intervalle de 150 à 314 cm de profondeur) ;
- Composite C18c (sur l'intervalle de 314 à 444 cm de profondeur).

Les échantillons ont été stockés dans des piluliers en verre ambré pyrolysés de 30 ou 50 mL, puis congelés aussitôt après prélèvement, et maintenus dans cet état y-compris lors de leur transport à Lyon. Le nombre d'échantillons prélevés sur la carotte C18, ainsi que la liste des analyses effectuées sur ces échantillons, sont décrits dans le [Tableau 2.2](#). Davantage de détails sur chaque échantillon sont donnés en [Données Supplémentaires \(S.2\)](#).

Tableau 2.2. Niveaux échantillonnés et analyses effectuées sur la carotte C18 du lac Dziani Dzaha. 1, Rock-Eval 6 (2.2.2) ; 2, analyses élémentaires et isotopiques de C et N totaux (2.2.3) ; 3, analyses élémentaires et isotopiques de C organique (2.2.3) ; 4, analyses isotopiques de C et O des carbonates (2.2.3) ; 5, analyses élémentaires et isotopiques de S total (2.2.3) ; 6, analyses multi-phasiques, multi-isotopiques de S (2.2.4) ; 7, analyses moléculaires (2.3).

Segment	Total	Total dessalés	Total décarbonatés	1*	2	3	4*	5*	6	7
C18a	49	49	7	49	49	7	11	28	4	4
C18b	54	54	25	53	54	25	13	13	5	5
C18c	57	57	4	57	56	4	15	15	4	4
Total	161	161	36	159	159	36	40	57	13	13

*Analyses au moins partiellement obtenues dans le cadre de prestations ou collaborations (voir les sections correspondantes pour plus de détails).

Suite à leur transport, tous les échantillons ont été lyophilisés et homogénéisés. Des aliquotes de 1,5 g en ont ensuite été prélevés pour les préparer de façon appropriée pour chacune des analyses prévues. Dans le but de permettre au mieux leur comparaison, toutes les analyses décrites dans cette thèse ont été réalisées à partir de ces aliquotes préparés, à l'exception des analyses multi-phasiques du soufre nécessitant un traitement spécifique (2.1.4).

2.1.1.3. Modèle d'âge ^{14}C des sédiments du lac Dziani Dzaha

La datation ^{14}C de macrorestes échantillonnés à partir des carottes C12 et C18 a permis de construire un modèle d'âge pour les sédiments du lac ; la datation de végétaux en bordure du lac a permis de vérifier la fiabilité de ces âges et l'absence de contamination par du CO_2 volcanique (Figure 2.3 ; Milesi et al., 2020 ; communication personnelle E. Bard & M. Capano, CEREGE). Ce modèle d'âge est très cohérent avec les estimations de Zinke et al. (2003) prévoyant un âge du lac de l'ordre de 4000 à 9000 ans, puisque les sédiments les plus anciens de la carotte C18 ont permis de situer l'âge minimal du lac à environ 6200 ans. Ce modèle d'âge révèle également un taux de sédimentation de l'ordre de $1,1 \text{ mm.an}^{-1}$. Ce taux de sédimentation, associé à une compaction relativement faible des sédiments, est peu élevé en comparaison de certains autres systèmes lacustres (de l'ordre de plusieurs à plusieurs dizaines de mm.an^{-1} pour les cas de remobilisation ; Allen & Allen, 2013) mais est tout à fait cohérent pour un système peu profond et calme, au bassin versant limité.

Enfin, le modèle d'âge ^{14}C montre l'absence de hiatus sédimentaire au sein de ces carottes et la continuité de leurs enregistrements, essentiels à l'interprétation.

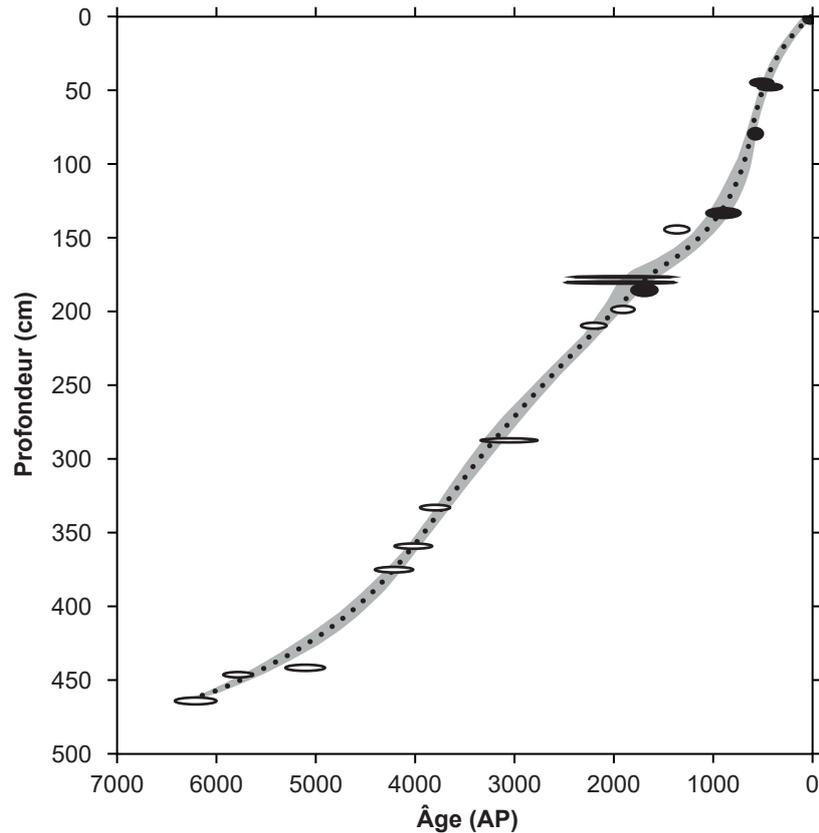


Figure 2.3. Modèle d'âge ^{14}C pour les sédiments du lac Dziani Dzaha. Ellipses noires : datations effectuées sur des macrorestes échantillonnés dans la carotte C12 (Milesi et al., 2020) ; ellipses blanches : datations effectuées sur des macrorestes échantillonnés dans la carotte C18 (communication personnelle E. Bard & M. Capano, CEREGE).

2.1.2. Sédiments de provenance autre que le lac Dziani Dzaha

Certains échantillons autres que ceux du lac Dziani Dzaha ont été utilisés pour les développements de l'étude du Chapitre 3. Ces échantillons ont été sélectionnés pour représenter une certaine diversité de roches sédimentaires (ainsi qu'un pétrole) riches en matière organique et en soufre, et sont répertoriés dans le Tableau 2.3 ; le détail des méthodes d'analyse de ces échantillons est développé en 2.2.4.

Tableau 2.3. Identification des échantillons utilisés autres que ceux du lac Dziani Dzaha.

Provenance	Nature	Collection d'origine	Méthode d'échantillonnage	Références indicatives
Bassin de la Limagne (Auvergne, France)	Roche	Personnelle	Echantillonnage de surface	Searđ et al. (2013) Wattinne et al. (2003)
Formation de la Green River (Utah, États-Unis)	Roche	Total E&P	Carottage de puits	Tuttle (1991) Smith & Carroll (2015)
Formation de Monterey (Californie, États-Unis)	Roche	Univ. de Strasbourg	Echantillonnage de surface	Orr (1986) Zaback & Pratt (1992)
Rozel Point (Utah, États-Unis)	Pétrole	Univ. de Strasbourg	Echantillonnage de surface	Thode et al. (1958) Mauger et al. (1973)

2.2. Analyses globales

2.2.1. Préparation des échantillons

Compte-tenu de la forte teneur en sels de l'eau de porosité du lac (30 à 60 ‰), les aliquotes d'échantillons ont dû être dessalées avant analyse pour préserver les instruments de mesure. Par ailleurs, les analyses élémentaires et isotopiques en carbone organique (2.2.3) ont été précédées d'une étape de décarbonatation par attaque acide. Ces deux étapes ont nécessité la mise au point de protocoles spécifiques aux sédiments du lac Dziani.

En effet, comme les sédiments étudiés sont des sédiments récents très riches en MO, l'impact de rinçages à l'eau distillée et de l'exposition à l'acide sur la MO (potentiellement labile) qu'ils contiennent a été évalué. Des aliquotes de 500 mg de l'échantillon Composite C18a ont été traités pendant différentes durées avec du HCl (1N, 10 mL) puis rincés et centrifugés (10 min à 4000 tours.min⁻¹) trois fois successivement avec 30 mL d'eau déminéralisée, la solution acide étant alors principalement mélangée à l'eau du premier rinçage. La teneur en carbone organique dissous (DOC) dans chaque eau de rinçage a été analysée par spectroscopie infrarouge non dispersive à l'aide d'un spectromètre Multi N/C 3100 (Analytik Jena) en mode combustion à 850 °C. Les résultats sont présentés dans le [Tableau 2.4](#).

Tableau 2.4. Quantité de DOC dans l'eau de rinçage d'un aliquote de l'échantillon Composite C18a traité avec HCl en fonction de la durée d'attaque acide et du nombre de rinçages.

Durée d'attaque acide (min)	Rinçage	DOC (mg.L ⁻¹)
Pas d'attaque (10 mL eau déminéralisée)	1 ^{er}	33,60
Pas d'attaque (10 mL eau déminéralisée)	2 ^{ème}	29,10
Pas d'attaque (10 mL eau déminéralisée)	3 ^{ème}	49,65
15	1 ^{er}	32,27
15	2 ^{ème}	15,59
15	3 ^{ème}	30,47
120	1 ^{er}	41,86
120	2 ^{ème}	30,95
120	3 ^{ème}	27,81
720	1 ^{er}	46,80
720	2 ^{ème}	27,72
720	3 ^{ème}	36,75
Blanc 1		0,56
Blanc 2		0,45
Blanc 3		0,49
Blanc 4		0,36

Dans chaque cas, des pertes importantes en carbone organique de l'échantillon sont révélées par la quantité de DOC des eaux de rinçage comparée à celle de blancs. Ces pertes représentent un impact sur le TOC de l'ordre de 0,25 % pour chaque rinçage et donc non négligeable par rapport au TOC du

Composite C18a, qui est d'environ 8 % (voir [Chapitre 4](#)). Il est également remarquable que l'exposition préalable à l'acide ne semble pas avoir d'impact significatif sur les pertes en carbone organique.

Suite à ces tests, le mode opératoire suivant a été choisi pour préparer les échantillons (pour 1,5 g de sédiment sec) :

- Dessalage : deux rinçages avec 30 mL d'eau distillée ;
- Décarbonatation + dessalage : traitement avec 10 mL de HCl 1N pendant 2 heures (la fin de réaction étant vérifiée par un pH < 2 après ajout de quelques gouttes de HCl 12N et homogénéisation), suivi de deux rinçages avec 30 mL d'eau distillée.

Dans les deux cas, les phases solide et aqueuse ont été séparées entre chaque rinçage par centrifugation (10 min à 4000 tours.min⁻¹).

Sans s'affranchir de pertes en carbone organique, les traitements choisis permettent de limiter ces pertes et donc les biais induits dans les analyses ultérieures. Tous les échantillons ont été préparés en suivant rigoureusement ce protocole pour garantir au maximum la comparabilité des analyses.

2.2.2. Analyse Rock-Eval

Les analyses Rock-Eval ont été réalisées en prestation à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris ([F. Baudin, UMR-CNRS 7193](#)) sur des échantillons dessalés, en appliquant un cycle modifié du protocole standard de Rock-Eval 6 adapté aux sédiments récents ([Baudin et al., 2015](#)).

Le cycle de pyrolyse est amorcé à 180 °C et est suivi d'une rampe de 30 °C.min⁻¹ jusqu'à 650 °C. Le cycle d'oxydation est resté inchangé par rapport au protocole standard (de 300 à 850 °C avec une rampe de 20 °C.min⁻¹). Des détecteurs standard (FID, détecteurs infra-rouge à CO et CO₂) ont permis de mesurer les paramètres Rock-Eval S1, S2, S3, S3', S4, S5 et Tmax ([Figure 2.4](#)). Le détail des calculs des valeurs de PI, PC, RC, TOC, HI, OI et TIC à partir de ces paramètres Rock-Eval est développé par [Baudin et al. \(2015\)](#).

Des duplicatas systématiques ont permis de vérifier l'homogénéité des échantillons ainsi que la réplicabilité des analyses.

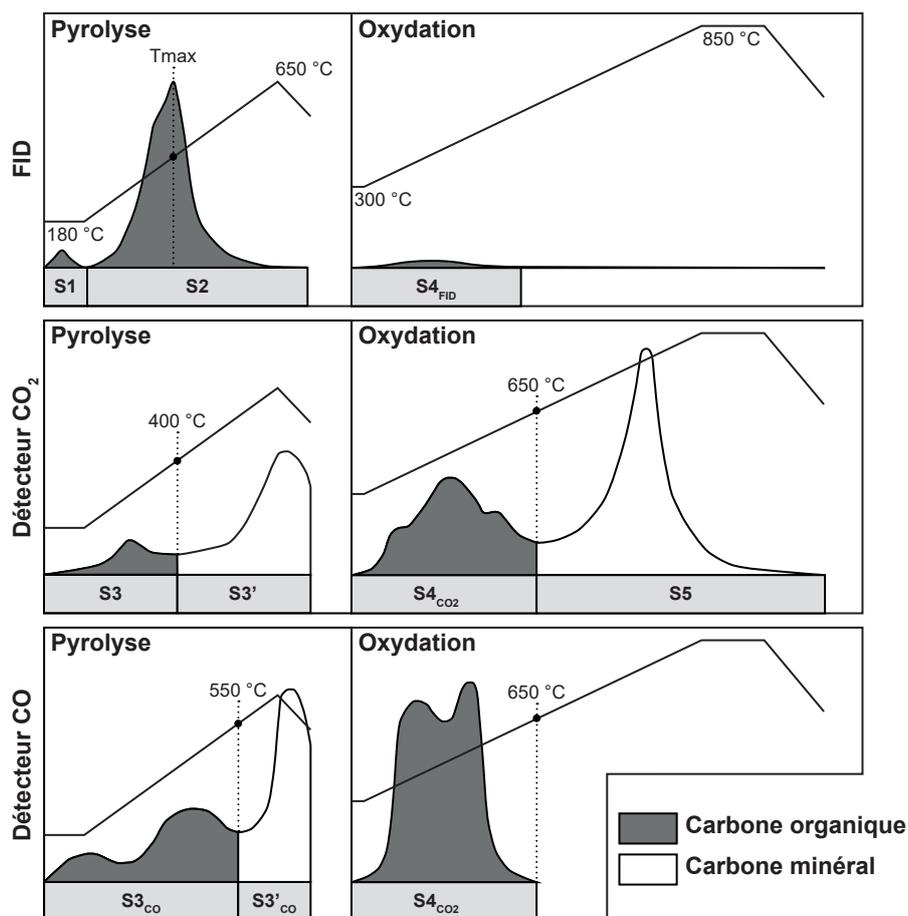


Figure 2.4. Conditions analytiques et paramètres mesurés lors d'un cycle Rock-Eval 6 modifié utilisé pour cette thèse. Les segments de droites représentent la programmation de la température au cours du temps. L'aire des pics est intégrée et permet le calcul des variables d'intérêt. Modifié d'après Baudin et al. (2015).

2.2.3. Analyse élémentaire couplée à la spectrométrie de masse à rapports isotopiques

La mesure des teneurs en carbone total (TC), en carbone organique (TOC), en azote total (TN) et des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ associés dans les échantillons préparés (*i.e.*, dessalés pour les analyses totales et décarbonatés pour les analyses de carbone organique, voir 2.2.1 et Tableau 2.2) a été faite par analyse élémentaire couplée à la spectrométrie de masse à rapports isotopiques (EA-IRMS), en utilisant un analyseur élémentaire Vario ISOTOPE Select (Elementar) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et couplé à un spectromètre de masse à rapports isotopiques (IRMS) Isoprime visION (Elementar). Les mesures ont été calibrées en analysant tous les 5 échantillons des aliquotes de 4 mg de sédiment standard, IVA33802151 (TC = 9,15 %, TN = 0,62 %, $\delta^{13}\text{C}$ = -26,27 ‰ et $\delta^{15}\text{N}$ = +4,42 ‰). Les 159 échantillons analysés en carbone/azote totaux ont été systématiquement analysés en duplicatas et les 36 échantillons analysés en carbone organique en triplicatas, sur des aliquotes de 2 à 4 mg selon leurs teneurs en carbone/azote. Ces répliquas ont permis d'évaluer les erreurs analytiques typiquement associées aux mesures du TC et TOC, du TN et des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ comme inférieures à 0,3 %, 0,05 %, 0,1 ‰ et 0,5 ‰, respectivement (1σ).

La mesure de la teneur en soufre total (TS) et du $\delta^{34}\text{S}$ associé des échantillons dessalés (2.2.1 et [Tableau 2.2](#)) a été faite en collaboration avec le Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés (L. Simon, UMR-CNRS 5023) en utilisant un analyseur élémentaire VarioPYROcube (Elementar) en mode combustion azote/carbone/soufre et couplé en flux continu à un IRMS Isoprime 100 (Elementar ; Fourel et al., 2014). La calibration de ces mesures a été faite en utilisant un standard international d'Ag₂S (IAEA-S1, $\delta^{34}\text{S} = -0,3 \text{ ‰}$) et un standard international de BaSO₄ (NBS-127, $\delta^{34}\text{S} = +20,3 \text{ ‰}$). Cinq aliquotes de 0,25 mg de chaque standard ont été analysés en début comme en fin de chaque session, ainsi qu'un aliquote tous les 5 échantillons. Les analyses sur des échantillons ont été faites sur des aliquotes de 4 mg et n'ont pas été répliquées. Un aliquote de WO₆ de masse 10 fois supérieure à celle de l'échantillon analysé lui a été ajouté lors de la pesée, pour favoriser l'oxydation. Les erreurs analytiques typiquement associées aux mesures du TS et du $\delta^{34}\text{S}$ sont inférieures à 0,05 % et 0,3 ‰, respectivement (1 σ , Fourel et al., 2014).

La mesure du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de certains échantillons dessalés (2.2.1 et [Tableau 2.2](#)), a été effectuée en collaboration avec l'Institut de Physique du Globe de Paris (M. Ader, UMR-CNRS 7154). L'analyse du CO₂ libéré a été faite par IRMS en flux continu d'hélium (AP2003) avec une erreur analytique typique de 0,05 ‰ (1 σ).

2.2.4. Analyse quadri-isotopique, multi-phasique du soufre

Après leur lyophilisation et homogénéisation, des aliquotes (1 g) de certains échantillons de sédiment ont été préparés en vue d'analyses multi-phasiques du soufre ([Tableau 2.2](#), [Chapitre 4](#)). Ces aliquotes ont subi un traitement spécifique dont les étapes sont présentées en [Figure 2.5](#), avec pour objectif la séparation et la purification de différentes phases soufrées (sulfures, sulfates, S⁰, et deux phases de S_{org} issues respectivement de la matière organique soluble ou insoluble dans les solvants) sous une forme solide Ag₂S. Cette forme Ag₂S a ensuite été fluorée en SF₆ et analysée par IRMS.

Seule de la verrerie Pyrex et des réactifs de qualité analytique, ont été utilisés. Les dilutions et rinçages ont été effectués dans des tubes de 100 mL avec de l'eau déminéralisée. La séparation des phases solides et aqueuses a été faite par centrifugation (10 min à 4000 tours.min⁻¹). L'absence de soufre dans les réactifs a été testée régulièrement et considérée comme acceptable lorsque moins de 5 μg de soufre (limite de détection) étaient obtenus lors de réactions à blanc. Toutes les proportions en réactifs mentionnées dans cette partie ont été adaptées au traitement d'un aliquote (1 g) de sédiment, pour des phases soufrées n'excédant pas 125 μmol de soufre chacune, garantissant ainsi un large excès en réactifs. La matière organique soluble a été extraite des sédiments et le S⁰ contenu dans les extraits lipidiques totaux (TLE) a été piégé comme décrit en 2.3.1.1. Après cette étape, les TLE ont été adsorbés sur 0,25 g de célite pour faciliter leur manipulation et les étapes suivantes. Différentes étapes de distillation et d'attaque chimique ont ensuite été effectuées de façon séquentielle, comme illustrées par la [Figure 2.5](#).

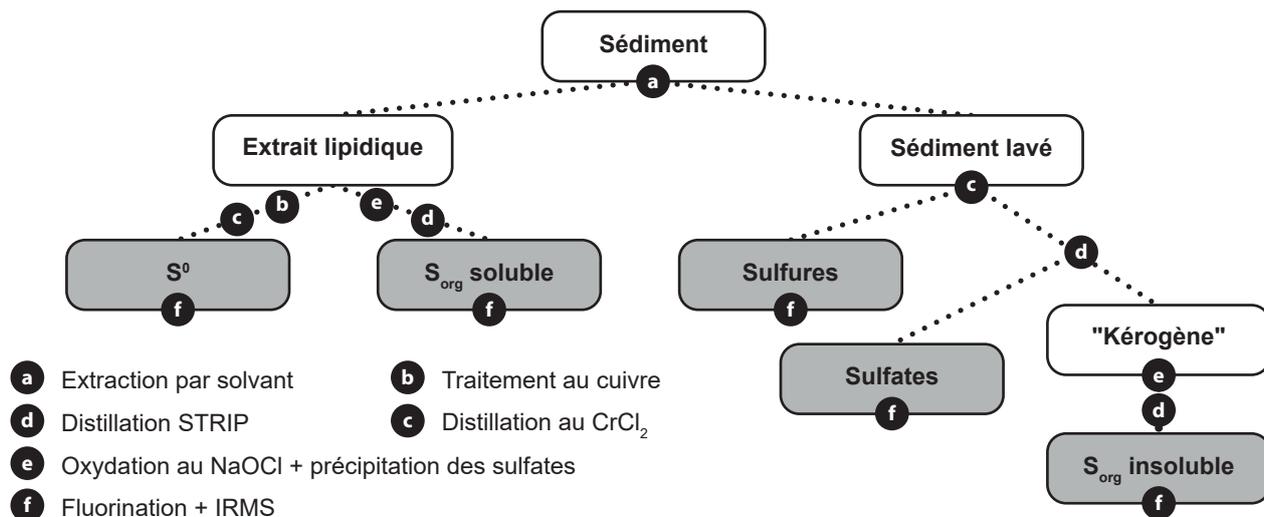


Figure 2.5. Etapes analytiques de l'approche quadri-isotopique, multi-phasique du soufre. Adapté d'après Jovovic et al. (2020 ; Chapitre 3).

Les réactions de distillation réductrice ont permis la purification de phases soufrées sous forme d'Ag₂S. Ces réactions reposent sur l'utilisation de solutions acides permettant la réduction de certaines phases soufrées en H₂S, et la précipitation de ce dernier en Ag₂S dans une solution de nitrate d'argent (20 mL de AgNO₃ à 2,48 %). Ces réactions ont été faites à reflux pendant 3 heures, sous flux d'azote pour garantir une atmosphère inerte et favoriser la migration d'H₂S. Le montage utilisé pour ces distillations est illustré en Figure 2.6.

Deux types de solutions réductrices ont été utilisés selon les besoins :

- La solution de chrome (II) (CrCl₂), popularisée notamment par Canfield et al. (1986) a été utilisée pour la purification spécifique des sulfures minéraux ou de S⁰, dont elle permet la conversion en H₂S avec un rendement typique de 99 ± 1 % (Gröger et al., 2009) sans réagir avec les sulfates ni les composés organiques soufrés (< 0,2 %, Gröger et al., 2009). Cette solution étant particulièrement sensible à l'oxydation, elle a été préparée quotidiennement avec un protocole adapté de Fossing et Jorgensen (1989). Pour cela, un flacon à pénicilline (100 mL) scellé par un bouchon en caoutchouc à revêtement téflon est rempli avec une solution acide de CrCl₃ (80 mL de HCl à 3 % et 21,15 g de CrCl₃ hexahydraté solide), et placé sous flux d'azote et agitation magnétique. Le chrome (III) est ensuite réduit en chrome (II) par l'ajout de 14 g de granules de zinc. Cette réaction est maintenue sous flux d'azote et agitation jusqu'au virage colorimétrique complet de la solution depuis son vert sombre opaque initial jusqu'à un bleu clair transparent. Pour chaque distillation, 25 mL de cette solution sont prélevés et injectés au mélange réactionnel à l'aide d'une seringue, après ajout de 10 mL de HCl à 37 % (Figure 2.6b).

- La solution « Strictement Réductrice d'acide chlorhydrique, Iodhydrique et hypoPhosphoreux » (STRIP ; Pepkowitz & Shirley, 1950 ; Thode et al., 1961 ; Forrest & Newman, 1977) a été utilisée pour la purification des sulfates et/ou sulfures minéraux, dont elle permet la conversion en H₂S avec un ren-

dement proche de 100 % sans réagir avec les composés organiques soufrés (Arnold et al., 2014). Cette solution étant plus stable que la solution de CrCl_2 , elle a été préparée en quantités plus importantes et conservée jusqu'à 6 mois après sa préparation. Pour cela, un Erlenmeyer de 1200 mL est rempli avec 420 mL de HCl à 37 %, 257 mL de HI à 57 % et 125 mL de H_3PO_2 à 50 %. Ce mélange est maintenu sous agitation magnétique à léger reflux pendant 6 heures, permettant une élimination de toute trace de sulfates résiduels et une homogénéisation de la solution. Pour chaque distillation, 25 mL de cette solution sont ensuite prélevés et injectés au mélange réactionnel à l'aide d'une seringue (Figure 2.6b).

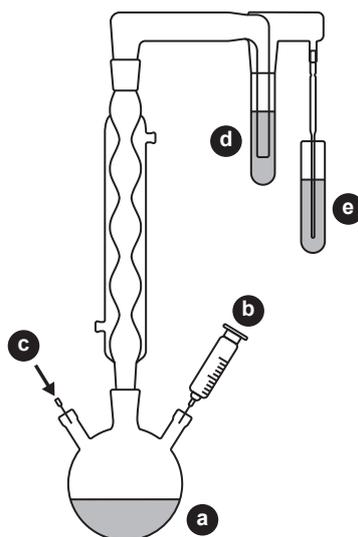


Figure 2.6. Montage utilisé pour les distillations réductives de soufre : a, mélange réactionnel avec reflux ; b, solution réductrice ($\text{CrCl}_2/\text{STRIP}$) ; c, flux d'azote ; d, piège à eau des vapeurs acides ; e, piège d' AgNO_3 . Adapté d'après Jovovic et al. (2020 ; Chapitre 3).

Les poudres d' Ag_2S obtenues avec ces distillations réductives ont ensuite été clarifiées avec quelques gouttes d'ammoniac à 25 % (permettant la solubilisation de précipités indésirables de chlorures, nitrates ou phosphates d'argent) puis rincées et centrifugées trois fois avec 30 mL d'eau déminéralisée et lyophilisées. Elles ont ensuite été stockées dans un milieu sec et protégé du soleil jusqu'à leur analyse.

Les sédiments résiduels dépourvus des sulfures et sulfates minéraux (« kérogènes ») et les TLE ont ensuite subi une étape d'oxydation par NaOCl (Figure 2.5e). Ils ont été chauffés entre 60 et 70 °C en présence d'une solution de NaOCl à 10-15 %, avec une agitation manuelle toutes les 2 à 6 heures. La cinétique de cette réaction a été évaluée en considérant différentes durées de traitement (6, 12, 24 et 48 heures) (Chapitre 3). Afin de garantir un large excès d'ions hypochlorites, les échantillons ont été proportionnés pour faire réagir une teneur maximum de 125 μmol de soufre et 25 mmol de carbone en présence de 25 mL de cette solution. Toutes les analyses multi-phasiques du Chapitre 5 ont été effectuées avec une durée de 24 heures pour cette étape. Au cours de cette oxydation, la matière organique est digérée et le S_{org} libéré sous la forme de sulfates. Après la réaction, le mélange est refroidi à température ambiante puis précautionneusement acidifié à l'aide d'HCl à 37 % jusqu'à atteindre un pH

< 2 pour consommer l'excès d'ions hypochlorites et les carbonates produits par l'oxydation, et faciliter la précipitation des sulfates. Ces-derniers ont précipité sous forme de BaSO_4 en ajoutant 20 mL de solution saturée de BaCl_2 (> 360 g.L⁻¹). Le précipité obtenu est centrifugé pour éliminer le surnageant, rincé deux fois supplémentaires avec la solution saturée de BaCl_2 , puis lyophilisé et homogénéisé avant sa distillation avec la solution STRIP (Figure 2.5d).

Les poudres d'Ag₂S obtenues après ces différentes étapes sont homogénéisées et pesées dans des capsules d'aluminium avant d'être fluorées pendant une nuit dans des réacteurs en nickel à 350 °C. Le SF₆ produit est purifié par piégeage cryogénique et par chromatographie gazeuse avant la détermination de ses valeurs de $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ avec un IRMS dual-inlet Thermo Scientific MAT 253 (Au Yang et al., 2016). Ces mesures ont été calibrées à l'aide d'un standard international d'Ag₂S, IAEA-S1 ($\delta^{34}\text{S} = -0,3 \text{ ‰}$) inclus dans chaque session de 10 échantillons. Les erreurs analytiques typiquement associées à ces mesures ont été évaluées comme inférieures à 0,01 et 0,1 ‰ pour les valeurs de $\delta^{33}\text{S}$ ou $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$, respectivement, et de l'ordre de 0,005 et 0,1 ‰ pour les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$, respectivement (1σ), et sont concordantes avec celles mesurées par Au Yang et al. (2016).

2.3. Analyses moléculaires

2.3.1. Préparation des échantillons

2.3.1.1. Préparation et fractionnement des extraits organiques

La composition moléculaire de la MO a été étudiée dans une sélection d'échantillons à partir des sédiments dessalés (2.2.1 et Tableau 2.2). Les TLE ont été obtenus par des cycles successifs d'extraction à l'aide d'une sonde à ultrasons (10 minutes chacun) avec du méthanol (MeOH, ×2), un mélange 1:1 (v/v) de dichlorométhane (DCM) et de MeOH (×2) puis du DCM (×2) à température ambiante (~20 °C). Pour chaque cycle, 25 mL de solvants ont été utilisés pour une masse de sédiment n'excédant pas 1 g. Les TLE ont été collectés à chaque cycle après centrifugation (10 min à 4000 tours.min⁻¹), puis rassemblés et mis en présence de copeaux de cuivre activé pendant 24 heures pour piéger le S⁰ sous forme de Cu_xS_y (Blumer, 1957).

Les TLE dépourvus de S⁰ ont ensuite été séparés en fractions organiques de différente polarité par chromatographie d'adsorption. Plusieurs procédures ont été employées selon les analyses ciblées :

- Séparation sur colonne de gel de silice (7 g, 4 % d'eau) en trois fractions de polarité croissante ; F1 « hydrocarbures » (hexane, deux volumes morts), F2 « aromatiques » (hexane:DCM, mélange 4:1 v/v, deux volumes morts), F3 « polaires » (MeOH:DCM, mélange 1:1 v/v, deux volumes morts). Les fractions F3 ont été dérivées avec du N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) dans la pyridine (60 °C, 2 h) avant analyse.

- Dérivation du TLE par méthylation en utilisant une solution de diazométhane dans l'éther diéthylique puis, après élimination sous pression réduite du solvant et de l'excès de réactif, par acétylation avec de l'anhydride acétique dans la pyridine (60 °C, 2 h). Après élimination sous pression réduite de la pyridine et de l'excès de réactif, séparation sur colonne de silice sèche (7g, 4 % d'eau) en deux fractions de polarité croissante ; F1' « apolaires » (DCM:acétate d'éthyle, mélange 4:1 v/v, deux volumes morts), F2' « polaires » (MeOH:DCM, mélange 1:1 v/v, quatre volumes morts).

- Dans le cas des TLE obtenus par dégradation chimique avec EtSH/MeONa/MeI (2.3.1.2), séparation sur colonne de silice sèche (7g, 4 % d'eau) en deux fractions de polarité croissante ; F1'' « apolaires » (DCM:acétate d'éthyle, mélange 4:1 v/v, deux volumes morts), F2'' « polaires » (MeOH:DCM, mélange 2:1 v/v, deux volumes morts). Les fractions F2'' ont été acétylées avec de l'anhydride acétique dans la pyridine (60 °C, 2 h) avant analyse.

2.3.1.2. Traitement des constituants macromoléculaires par dégradation chimique

Certains échantillons (TLE, fractions et sédiments) ont subi une dégradation chimique sélective en vue de libérer des composés organiques liés par des liaisons C-S ou S-S dans des structures macromoléculaires. Les composés ainsi libérés peuvent être analysés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS ; 2.3.2.2).

Deux approches différentes ont été appliquées :

- La réaction d'hydrodésulfuration au nickel de Raney (Raney, 1927) permet de couper les liaisons C-S et conduit à la formation d'hydrocarbures. Une suspension aqueuse de nickel de Raney commerciale est tout d'abord rincée avec de l'éthanol absolu et le nickel de Raney mis en suspension dans ce même solvant (25 g de nickel de Raney pour 50 mL d'éthanol). Les échantillons sont dissous ou mis en suspension dans une solution de 5 mL d'éthanol absolu et de quelques gouttes de toluène pour favoriser la dissolution des composés apolaires. 1,5 mL de suspension de nickel de Raney sont ensuite ajoutés, et le mélange laissé à réagir sous agitation avec un léger reflux pendant 90 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite extrait 3 fois avec du DCM dans une ampoule à décanter. L'extrait organique est ensuite séché à l'aide de Na₂SO₄ puis analysé directement par GC-FID et GC-MS (2.3.2).

- La dégradation à l'éthanethiol (EtSH/MeONa/MeI) permet de couper les liaisons S-S et conduit à la formation de méthylthioéthers. Les échantillons sont dissous ou mis en suspension dans 2 mL (TLE ou fractions) ou 25 mL (sédiments) d'un mélange MeOH:toluène (1:1, v/v). 80 mg (TLE ou fractions) ou 450 mg (sédiments) de méthanoate de sodium sont ajoutés, ainsi que 50 µL (TLE ou fractions) ou 300 µL (sédiments) d'EtSH. Le mélange est laissé à réagir sous agitation et atmosphère d'argon, sans chauffer, pendant 90 minutes puis traité avec un excès d'iodure de méthyle (2 mL). Après 45 minutes, l'excès d'iodure de méthyle et les solvants sont éliminés d'abord sous flux d'argon puis sous pression réduite, puis les TLE obtenus séparés en différentes fractions organiques (2.3.1.1).

2.3.2. Techniques analytiques

2.3.2.1. Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) ont été réalisées avec un chromatographe Agilent 6890N équipé d'un passeur automatique, d'un injecteur froid (Cool On Column, COC) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) maintenu entre 280 et 300 °C. La séparation des composés a été réalisée sur une colonne capillaire de silice (dimensions 30 m × 0,25 mm) possédant une phase stationnaire apolaire de type HP5MS (0,25 µm d'épaisseur de film).

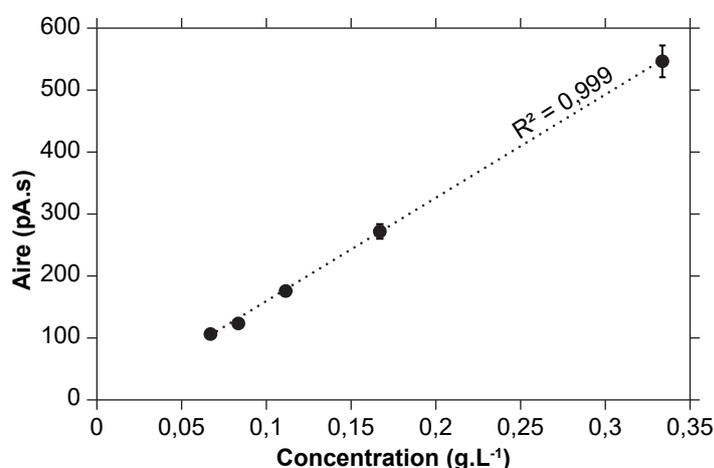
- Programme de température du COC : 40°C isotherme de 0,5 min, 40-300 °C (200 °C.min⁻¹), 300 °C isotherme de 1 min.

- Programme de température du four : 60-130 °C (10 °C.min⁻¹), 130-320 °C (4 °C.min⁻¹), 320 °C isotherme de 45 min.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1 mL.min⁻¹.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC-FID) ont été réalisées pour vérifier la propreté des fractions et ajuster leur concentration à des gammes compatibles avec les autres analyses moléculaires. La linéarité de la réponse du FID a été vérifiée en analysant un mélange standard (constitué de différents composés purs) à différentes concentrations. La solution-mère de ce standard a été préparée en diluant des quantités égales de *n*-heptadécane, *n*-pentacosane, pristane et cholestane (Sigma-Aldrich) dans de l'acétate d'éthyle pour obtenir une concentration de 1 g.L⁻¹ par composé. La réponse FID de l'analyse de ce mélange à différentes concentrations est présentée en Figure 2.7 (moyenne des quatre composés).

Figure 2.7. Test de linéarité de la réponse en GC-FID d'un mélange de *n*-heptadécane, *n*-pentacosane, pristane et cholestane analysé à



différentes concentrations. Chaque point correspond à la moyenne des aires des quatre composés.

2.3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) des fractions F1, F2 et F3 ont été réalisées avec un GC Agilent 6890N équipé d'un passeur automatique (volume d'injection 1 μL), d'un COC et connecté à un spectromètre de masse (MS) Agilent 5975C. La séparation chromatographique des composés a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les analyses par GC-FID (2.4.1). Les températures de la ligne d'interface, de la source et du quadripôle ont été respectivement programmées à 300 °C, 230 °C et 150 °C. Les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique à 70 eV avec un intervalle de masses (rapport m/z) allant de 50 à 700. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les analyses par GC-MS des fractions F1' et F2' ont été réalisées avec un GC Thermo Scientific Trace Ultra équipé d'un injecteur PTV en mode « simili on-column » connecté à un MS Thermo Scientific TSQ Quantum. La séparation des composés a été réalisée sur une colonne capillaire de silice de type HP5-LS (dimensions 30 m \times 0,25 mm \times 0,1 μm d'épaisseur de film).

- Programme de température du four : 70 °C isotherme de 1 min, 70-200 °C (10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$), 200-300 °C (4 °C $\cdot\text{min}^{-1}$), 300 °C isotherme de 40 min.

- Programme de température de l'injecteur : 70 °C (200 °C $\cdot\text{min}^{-1}$), 300 °C isotherme de 79 min.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1.1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La température de la source est fixée à 220 °C. Les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique à 70 eV avec un intervalle de masses (rapport m/z) allant de 50 à 700.

La linéarité de réponse en GC-MS a été vérifiée en analysant le mélange standard de composés purs présenté en 2.4.2 à différentes concentrations, dans les mêmes conditions que les fractions F1, F2 et F3. Les droites résultantes (Figure 2.8) ont servi comme calibration externe pour la quantification des composés d'intérêt identifiés dans les échantillons. La teneur en un composé dans un échantillon a été calculée selon l'Expression 2.1 :

Expression 2.1.

$$\text{Teneur } (\mu\text{g}\cdot\text{gTOC}^{-1}) = [\text{Aire}_{\text{pic}} (\text{coups}\cdot\text{s}) \times V_{\text{reprise}} (\mu\text{L}) \times \text{Calib. } (\mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}\cdot(\text{coups}\cdot\text{s})^{-1})] / [m_{\text{échantillon}} (\text{g}) \times \text{TOC} (\text{gTOC}\cdot\text{g}^{-1}) \times \text{Sensibilité}]$$

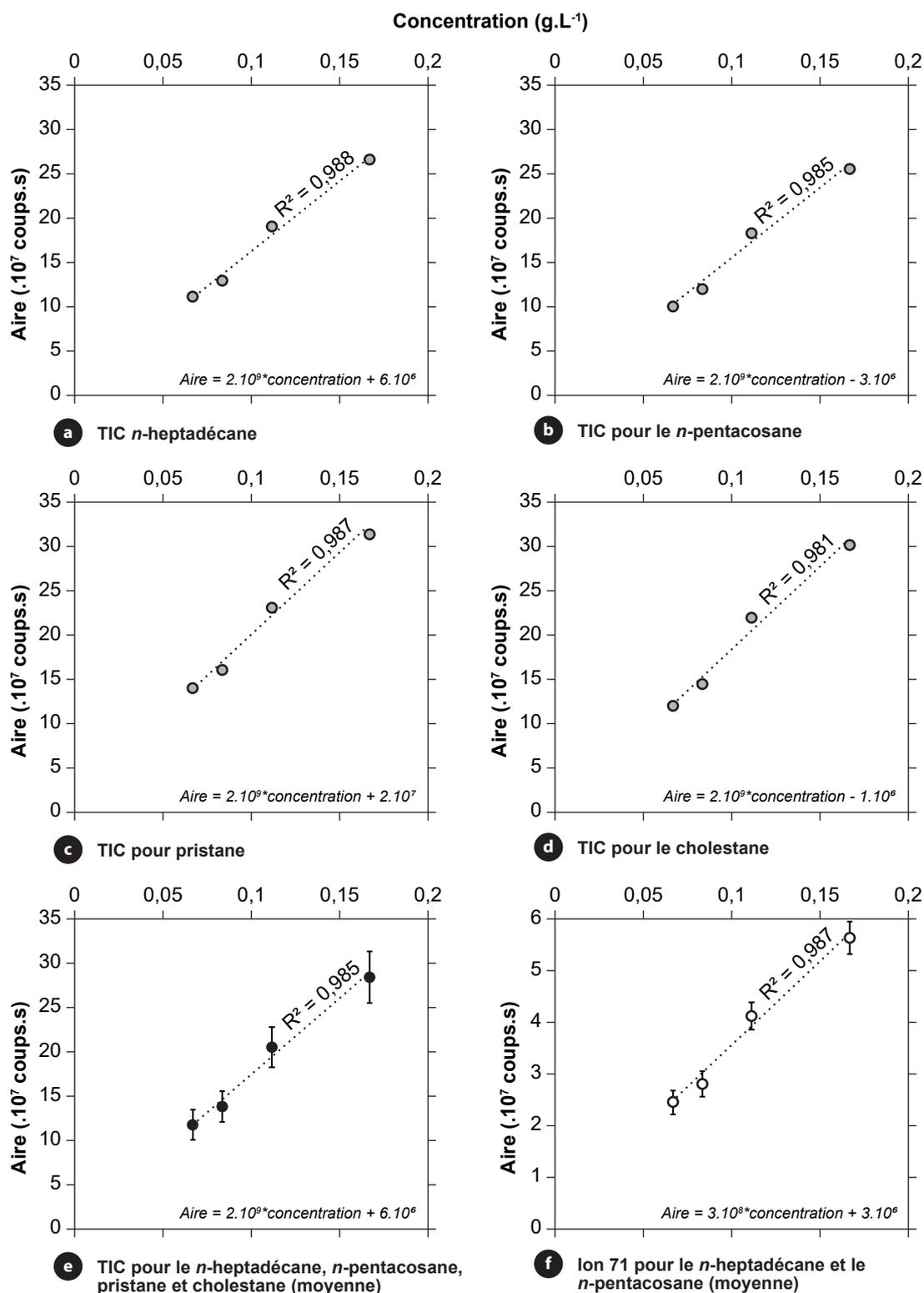


Figure 2.8. Tests de linéarité de la réponse GC-MS pour un mélange de composés injecté à différentes concentrations. La réponse a été évaluée sur l'aire des pics en TIC de composés individuels (a, b, c, d), de la moyenne des quatre composés (e) et sur l'aire moyenne des pics en ion 71 pour deux *n*-alcanes (f).

2.3.2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à l'IRMS

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapports isotopiques (GC-IRMS) ont été réalisées avec un GC Agilent HP7890B équipé d'un COC et couplé à un IRMS Isoprime visION (Elementar) par une interface de combustion GC5 opérant à 870 °C. La séparation des composés a été réalisée sur une colonne capillaire de silice (dimensions 30 m × 0,25 mm) possédant une phase stationnaire apolaire de type BPX5 (0,10 µm d'épaisseur de film).

- Programme de température du COC : 60°C isotherme de 0,5 min, 60-300°C (200 °C.min⁻¹), 300 °C isotherme de 1 min.

- Programme de température du four : 60-130 °C (20 °C.min⁻¹), 130-300 °C (4 °C.min⁻¹), isotherme de 45 min.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Les échantillons sont analysés en duplicata ou triplicata. Les ratios isotopiques sont ramenés au standard international V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) selon la notation du delta. Les valeurs δ¹³C sont corrigées en utilisant le standard d'alcane B4 Indian Mix ([Université de l'Indiana, USA](#)) afin de palier à la dérive instrumentale. Ces standards sont injectés au début et en fin de série ainsi que toutes les 10 injections. L'intégration des pics se fait via le logiciel IonOs ([Elementar](#)), en mode manuel.

Chapitre 3

*Les faciès sédimentaires du lac Dziani Dzaha :
des analogues de roches-mères pétrolières*

3.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le [Chapitre 1](#), le lac Dziani Dzaha présente une combinaison unique de caractéristiques qui le distingue de la plupart des autres environnements aquatiques actuels et qui le place comme un analogue de systèmes anciens tels que les océans du Protérozoïque. Les principales originalités de ce lac sont liées à sa biodiversité très majoritairement microbienne dominée, en termes de biomasse, par des cyanobactéries pour certaines endémiques du lac ([Leboulanger et al., 2017](#) ; [Cellamare et al., 2018](#)), à sa colonne d'eau hypersalée, fortement alcaline, stratifiée et majoritairement anoxique ([Leboulanger et al., 2017](#)), à la présence de stromatolithes liés à l'activité d'assemblages microbiens spécifiques et fortement enrichis en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} \approx +12 \text{ ‰}$, [Gérard et al., 2018](#) ; [Cadeau, 2017](#)), et à son caractère euxinique et la présence de H_2S et de sulfates très enrichis en ^{34}S dans sa colonne d'eau ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{ ‰}$, [Cadeau, 2017](#)). Les caractéristiques du lac Dziani actuel se rapprochent également de certains paléo-environnements, salés et alcalins, à l'origine de roches-mères pétrolières décrites dans le [Chapitre 1](#), telles que la Formation de la Green River (Utah, Etats-Unis) ou les schistes bitumineux d'Orbagnoux (Jura, France) et de la Limagne (Auvergne, France).

Dans ce chapitre, nous avons cherché à reconstruire l'histoire biogéochimique du lac Dziani afin de mieux comprendre comment, et à partir de quoi, son écosystème a pu évoluer vers ses caractéristiques actuelles. Nous avons également cherché à déterminer si la similitude de l'écosystème actuel du lac Dziani avec les paléo-environnements des roches-mères pétrolières sus-mentionnées se traduit par une similitude des faciès sédimentaires et de certains processus diagénétiques, et si la colonne sédimentaire du lac Dziani peut être considérée comme un analogue moderne de ces roches-mères. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'étude de la carotte C18, couvrant la quasi-totalité de l'histoire sédimentaire du lac Dziani ([Chapitre 2](#)). Nous avons confronté des approches macroscopiques reposant sur la description et l'interprétation d'un log stratigraphique de la carotte C18, à des analyses Rock-Eval et élémentaires (C, N, S) sur toute la carotte.

3.2. Matériel et méthodes

Les conditions de prélèvement et d'échantillonnage de la carotte C18 du lac Dziani sont présentées dans le [Chapitre 2](#). Les analyses Rock-Eval ont été effectuées sur 159 échantillons dessalés couvrant l'ensemble de la carotte C18 ; les analyses élémentaires (C, N, S) ont été effectuées sur la totalité (C total, N) ou une sélection partielle de 57 (S total) ou 36 (C organique) de ces niveaux, dessalés et/ou décarbonatés ([Chapitre 2](#)). Les méthodes de préparation et d'analyse de ces échantillons, ainsi que l'évaluation des incertitudes associées à ces méthodes, sont décrites dans le [Chapitre 2](#). Un inventaire des échantillons utilisés et des analyses effectuées pour chacun d'entre eux est également proposé dans les [Données Supplémentaires \(S.2\)](#).

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Des sédiments riches en carbone et une histoire sédimentaire complexe

3.3.1.1. Description macroscopique des faciès sédimentaires

La carotte C18 a été décrite immédiatement après son ouverture, avant l'échantillonnage des macrorestes à dater et des sédiments à analyser. Cette description a été faite sur la base d'observations macroscopiques et de tests simples comme la solubilité à l'eau ou la réactivité à l'acide chlorhydrique de faciès supposés carbonatés, et présente donc certaines limites et incertitudes. Elle a toutefois permis d'identifier et de décrire trois types de faciès majeurs présents sur tout le long de la carotte :

- Des faciès de tapis microbiens, généralement laminés, riches en MO et pigmentés, et présentant divers degrés d'induration.

- Des faciès carbonatés, sous la forme de nodules ou de lits noduleux de carbonates quasi-purs, de taille extrêmement variable (infra-millimétrique à pluri-centimétriques) et très peu indurés. Certains de ces faciès ont été identifiés a posteriori par diffractométrie de rayons X comme fortement magnésiens et riches en huntite (de formule $Mg_3Ca(CO_3)_4$; [communication personnelle S. Mignard, Total S.A.](#)).

- Des faciès à forte composante détritique de granulométrie silteuse, sans granoclassement visible. En l'absence d'éléments d'identification précis, ces faciès ont pu faire l'objet d'erreurs d'identifications et sont donc à considérer avec précaution.

Différents éléments figurés, allochtones, ont également été identifiés :

- Des macrorestes végétaux, plus ou moins complets, allant de fibres végétales à des fragments de bois, présents dans les faciès de tapis microbiens. Les plus intacts de ces macro-restes ont été collectés et ont servi à construire le modèle d'âge ^{14}C de la carotte ([Chapitre 2](#)).

- Des fragments détritiques de roche volcanique du cratère (phonolite), généralement peu anguleux, infra-centimétriques, et retrouvés indistinctement dans tous les faciès.

- Des nodules noirs arrondis, millimétriques, très effritables, interprétés comme des fragments de charbon et retrouvés dans les faciès de tapis microbiens isolés ou concentrés en lits. Leur nature charbonneuse n'a pas été vérifiée et ils ont pu être confondus avec des fragments détritiques altérés, bien que leur couleur noire très marquée soit plus compatible avec la première hypothèse.

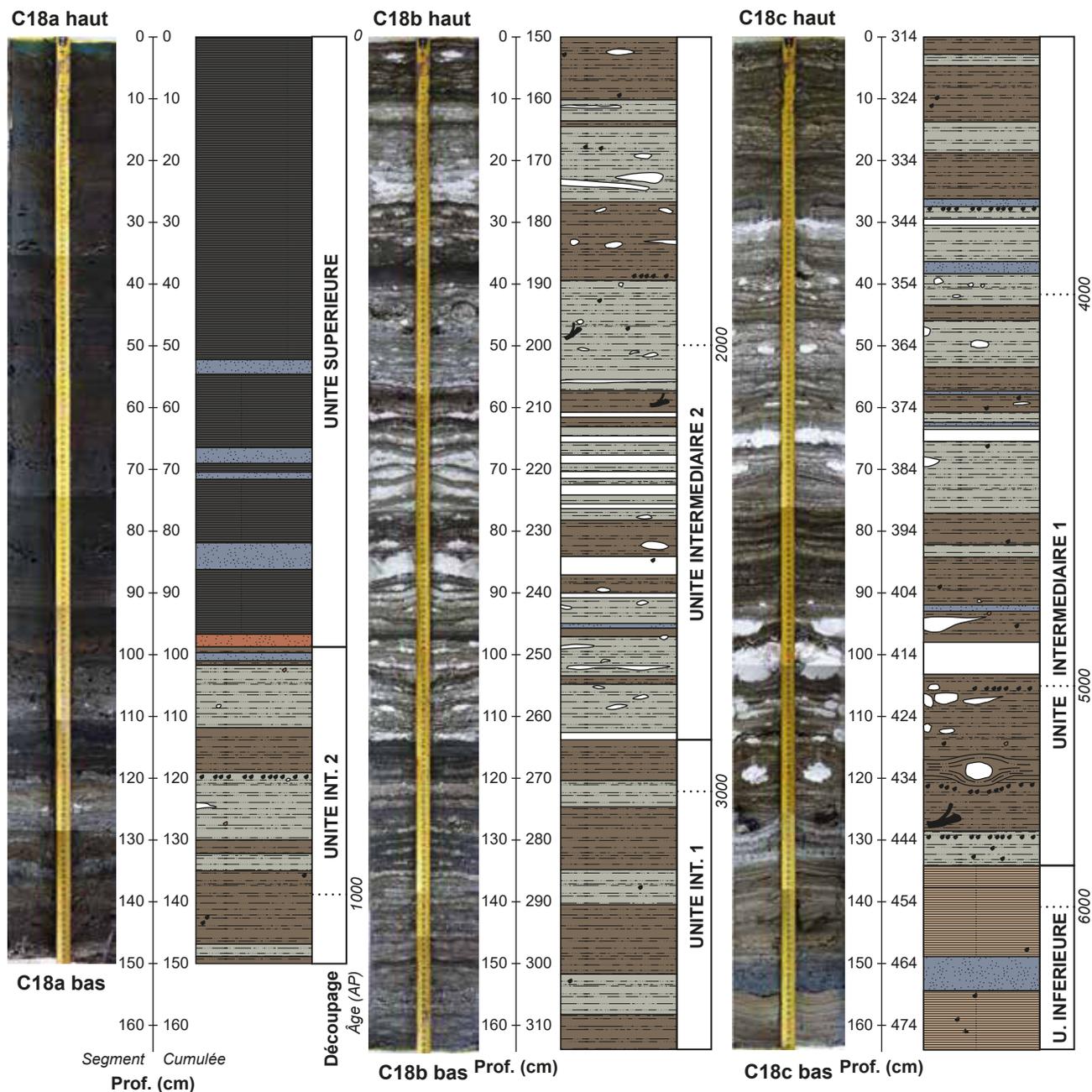
A l'ouverture de la carotte, une forte odeur de H_2S a été détectée sur tous les tronçons, et une

forte odeur d'hydrocarbures a également été observée pour les niveaux de profondeur supérieure à 100 cm. Les variations dans la distribution et l'expression de ces faciès et éléments figurés sont présentés en **Figure 3.1**. Sur la base de ces variations, trois unités ont été décrites dans la carotte C18 :

- Une unité inférieure (477-444 cm, antérieure à \approx 5800 ans AP d'après le modèle d'âge ; **Chapitre 2**) constituée de tapis microbiens finement laminés, intercalés par un niveau détritique (459,5-467 cm) interprété comme un événement unique de type tempestite.
- Une unité intermédiaire (444-100 cm, \approx 5800-800 ans AP) présentant des tapis microbiens hétéroclites (de peu indurés et finement laminés à fortement indurés et déstructurés) intercalés de nodules de huntite, et de possibles niveaux détritiques.
- Une unité supérieure (100-0 cm, de \approx 800 ans AP à l'actuel) homogène, présentant une succession continue de faciès à tapis microbiens très peu indurés, riches en pigments et finement laminés. Cette unité présente également des niveaux a priori détritiques mais pouvant potentiellement correspondre à des tapis microbiens plus indurés et moins pigmentés, voire plus riches en carbonates. Le niveau basal de cette unité (99-100 cm) apparaît comme un faciès de transition unique dans la carotte C18, peu induré et riche en pigments apparemment sensibles à la photo-oxydation (un changement de couleur du rouge sombre à l'orange rouille a été observé dans les premières minutes après l'ouverture).

Par la suite, un découpage de l'unité intermédiaire en une unité intermédiaire 1 (263,5-444 cm) et une unité intermédiaire 2 (100-263,5 cm) a été proposé. Chacune de ces sous-unités est caractérisée par une plus forte présence des faciès détritiques et carbonatés à sa base et leur absence à son apex. Cette nuance a été apportée après ouverture d'une carotte « jumelle » de C18, la carotte C16 (voir **Chapitre 2**), dans laquelle ce contraste est plus particulièrement marqué (**communication personnelle S. Mignard, Total S.A.**), et sur la base de la teneur en fer mesurée par core-scanner XRF (**communication personnelle A.-L. Develle et F. Arnaud, laboratoire Edytem**) sur la carotte C18 ; l'unité intermédiaire 1 étant caractérisée par un excès de fer (*vs* détritique) qui disparaît dans l'unité intermédiaire 2. Ces analyses ont par ailleurs confirmé la nature moins carbonatée de l'unité supérieure de la carotte, et une augmentation du contenu détritique dans cette même unité.

L'absence de niveaux de ponces, cendres ou scories volcaniques dans la carotte C18, au-delà des fragments détritiques issus du bassin versant, est notable. **Zinke et al. (2003)** ont proposé, principalement sur des critères géomorphologiques, que le cratère du lac Dziani correspond au dernier événement phréato-magmatique de l'archipel, et estimé son âge entre 4000 et 9000 ans, conclusions qui sont cohérentes avec nos observations (le modèle d'âge ^{14}C permet d'estimer l'âge minimal du lac à \approx 6800 ans AP ; **Chapitre 2**). Cependant, l'absence de niveaux de ponces, de cendres ou même de fragments du substrat corallien à la base de la carotte C18 suggère que cette-dernière ne nous donne pas accès à l'enregistrement sédimentaire du tout début de l'histoire du lac.



UNITE SUPERIEURE

-  Tapis microbiens finement laminés, riches en carbonates et MO, très frais et riches en eau de porosité, avec une forte odeur de H₂S à l'ouverture. Très sensibles à la photo-oxydation, les teintes sombres virent au verdâtre ou orangé avec l'exposition à l'air.
-  Niveau de transition riche en MO, très sensible à la photo-oxydation et vire à une teinte rouille en quelques instants après l'exposition à l'air.

UNITE INTERMEDIAIRE

-  Tapis microbiens hétéroclites, de granuleux et non laminés à finement laminés, riches en carbonates et MO, avec une forte odeur de H₂S et d'hydrocarbures à l'ouverture.
- a.* intervalle dominé par des tapis finement laminés et de teinte sombre; *b.* intervalle dominé par des tapis plus clairs et moins structurés.

-  Nodule ou lit noduleux de huntite.

UNITE INFERIEURE

-  Tapis microbiens très finement laminés, riches en carbonates et MO, de teinte ocre à pourpre.

MATERIEL ALLOCHTONE

-  Matériel de granulométrie silteuse interprété comme ayant une forte composante détritique, sans granuloclassement. Pour le niveau de l'unité inférieure (vers 464 cm de profondeur cumulée), interprété comme tempestite.
-  Macroreste végétal.
-  Débris végétaux oxydés.
-  Fragment de charbon ?
-  Lit de charbon ?

Figure 3.1. Assemblage photographique et log sédimentaire de terrain de la carotte C18. Modèle d'âge : [communication personnelle E. Bard et M. Capano \(Cerege ; Chapitre 2\)](#).

3.3.1.2. Spéciation et origine du carbone

L'analyse Rock-Eval de tous les échantillons prélevés le long de la carotte C18 montre que l'enregistrement sédimentaire du lac Dziani est caractérisé depuis son origine par de fortes teneurs en carbone organique et en carbonates (avec des teneurs médianes de TOC = 7,3 % et de TIC = 4,4% ; **Figure 3.2**). Les niveaux les plus riches en MO en contiennent environ 60 % (TOC = 27,9 %, la MO contenant typiquement 50 % de carbone ; **Meyers, 2003**), et les plus riches en carbonates (TIC = 10,2 %), qui correspondent majoritairement aux nodules de huntite, correspondent à des niveaux de carbonates pratiquement purs (à titre de comparaison, la huntite pure contient 13,6 % de carbone, et la calcite en contient 12 %). A cet égard, nous pouvons noter que la colonne d'eau du lac actuel se caractérise également par une forte teneur en MO en relation avec une très forte productivité primaire (environ 90 mg.L⁻¹ de carbone particulaire ; **Leboulanger et al., 2017** ; **Cadeau, 2017**), ainsi que par une forte alcalinité (dix fois supérieure à celle de l'eau de mer avec [CO₃²⁻] ≈ 150-200 mM ; **Leboulanger et al., 2017** ; **Cadeau, 2017** ; **Chapitre 1**).

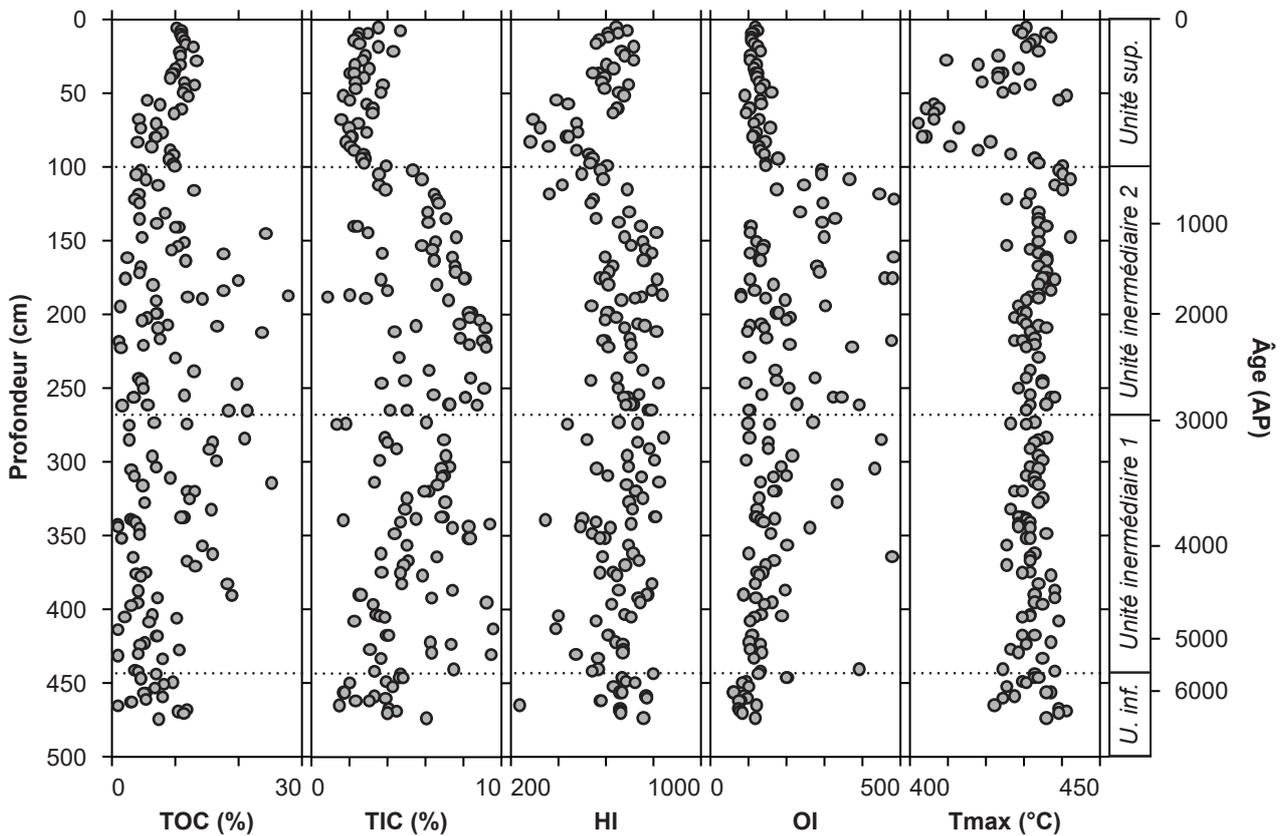


Figure 3.2. Evolution de différents paramètres Rock-Eval mesurés (HI, OI, Tmax) ou calculés (TOC, TIC) le long de la carotte C18. Le détail de l'obtention de ces paramètres est présenté dans le **Chapitre 2**.

Toutefois, comme nous l'avons montré en 3.3.1.1, la distribution des faciès n'est pas homogène le long de la carotte C18 et ces hétérogénéités apparaissent également dans la distribution des teneurs en carbone. Les principales tendances observées concordent avec le découpage en unités proposé pré-

cédemment, et peuvent être décrites comme suit (Figures 3.2 et 3.3) :

- Une unité inférieure composée de niveaux peu contrastés avec des teneurs en MO et en carbonates plutôt homogènes, proches des teneurs médianes de la carotte (TOC \approx 7,5 % et TIC \approx 3 %) ;
- Une unité intermédiaire comprenant des niveaux majoritairement très riches en carbone, dont la spéciation est fortement contrastée, et ne semble pas particulièrement liée au découpage en sous-unités 1 et 2 présenté précédemment. Au premier ordre, la composition en TOC et TIC des niveaux de cette unité s'aligne sur une droite de mélange entre des « pôles purs » de carbonates et de MO, dilués par une fraction détritique relativement constante (environ 20 % ; Figure 3.3). Une certaine dispersion est néanmoins observée hors de cette droite et peut s'expliquer par une plus forte contribution d'apports détritiques dans certains niveaux. Ces forts contrastes entre les TOC et TIC ne sont pas sans rappeler ceux observés par Gérard et al. (2018) sur les berges actuelles du lac, très sensibles à la saisonnalité ; les périodes d'enneigement y sont favorables à la production de MO et la dissolution des carbonates bioconstruits, et les périodes de plus bas niveau plus favorables à la préservation des carbonates et à une production primaire moindre. L'unité intermédiaire pourrait donc être liée à une période de plus bas niveau lacustre et plus marquée par une cyclicité que l'unité inférieure.
- Une unité supérieure qui, à l'instar de l'unité inférieure, montre des niveaux peu contrastés avec des teneurs en MO et en carbonates plutôt homogènes (TOC \approx 9 % et TIC \approx 3 %). Une certaine tendance est cependant observable avec l'augmentation concordante des TOC et TIC pour les niveaux plus récents, pouvant suggérer une contribution terrigène relative notable à sa base et décroissante au cours du temps.

Dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire, le HI et le OI présentent une certaine variabilité (respectivement de 500 à 1000 et de 100 à 500 mg.g⁻¹), qui peut probablement être reliés aux forts contrastes de faciès décrits pour l'unité intermédiaire. Dans l'unité supérieure en revanche, le OI est relativement stable (100-150 mg.g⁻¹) tandis que le HI augmente (de 200 à 750 mg.g⁻¹), ce qui pourrait traduire un changement dans la nature ou la préservation de la MO ; ces observations sont discutées en 3.3.2. Le Tmax est très stable sur l'ensemble de la carotte (430-440 °C) à l'exception de la base de l'unité supérieure (de 100 à 50 cm de profondeur), marquée par des Tmax plus faibles (400-440 °C). Ces observations pourraient également marquer un changement dans la nature ou la préservation de la MO, et sont également discutées en 3.3.2.

Il est intéressant, pour évaluer la contribution des apports terrigènes dans la composition de la MO d'un sédiment, de considérer le rapport entre les fractions de carbone réfractaire (RC) et de carbone pyrolysable déterminées par Rock-Eval (rapport RC/PC). Bien qu'il soit difficile d'interpréter les valeurs de ce rapport de façon absolue, ses variations relatives sont particulièrement intéressantes. Un rapport RC/PC élevé est en effet typiquement interprété comme la signature de MO dégradée, et/ou

issue d'apports terrigènes comme ceux des embryophytes (Henrichs, 1993 ; Meyers, 1997 ; Carrie et al., 2012).

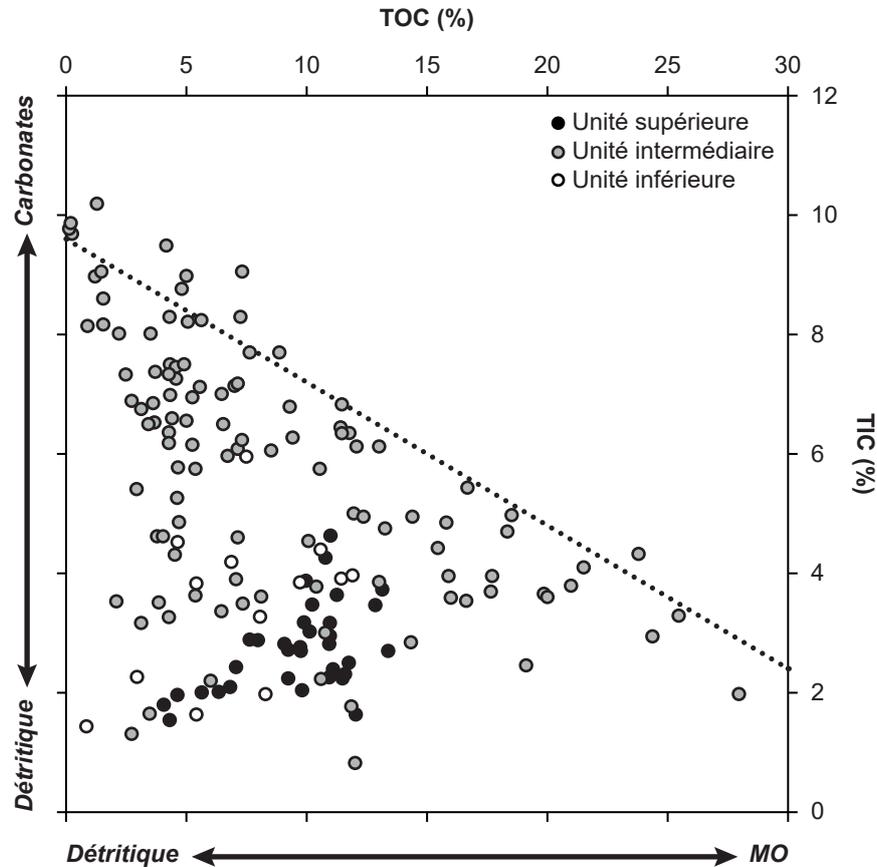


Figure 3.3. TIC des échantillons de la carotte C18 en fonction de leur TOC, déterminés par Rock-Eval. La droite en pointillé correspond à la droite de mélange entre la calcite (TIC = 12 % ; TOC = 0 %) et la MO (TIC = 0 % ; TOC = 50 % ; Meyers, 2003), dans un sédiment contenant une fraction détritiques constante (20 %).

Le long de la carotte C18, plusieurs anomalies positives du RC/PC par rapport à des valeurs généralement proches de 1 (dans le cas de cet enregistrement) peuvent être identifiées (Figure 3.4). Le premier de ces événements, mais également le plus intense, apparaît dans l'unité inférieure vers 470 cm de profondeur (RC/PC \approx 3). Il correspond à l'intervalle proposé sur la base des approches macroscopiques comme étant une tempestite (Figure 3.1), ce qui concorde avec l'hypothèse d'un matériel d'origine fortement allochtone (i.e., issu du bassin versant). Ce niveau facilement identifiable a probablement été enregistré dans l'ensemble du lac et pourra constituer un niveau de référence précieux pour la corrélation de la carotte C18 avec d'autres carottes longues du lac dans le cadre d'études futures.

Quelques anomalies positives de RC/PC, très ponctuelles, sont mises en évidence dans l'unité intermédiaire 1 (e.g. vers 345 cm, RC/PC = 2). Ces anomalies ne correspondent pas à des changements particuliers de faciès ; cependant, si elles sont mesurées par Rock-Eval dans d'autres carottes du lac Dziani, elles pourraient constituer de nouveaux points de corrélation. Il est intéressant de remarquer

qu'aucune anomalie n'est identifiable dans l'unité intermédiaire 2. Le contraste entre ces deux unités intermédiaires pourrait s'expliquer par une diminution des apports allochtones à partir d'il y a environ 3000 ans, et/ou par un changement de fonctionnement biogéochimique du lac à l'origine de la production et de la préservation d'une plus grande quantité de MO autochtone et donc d'un « écrasement » du signal détritique.

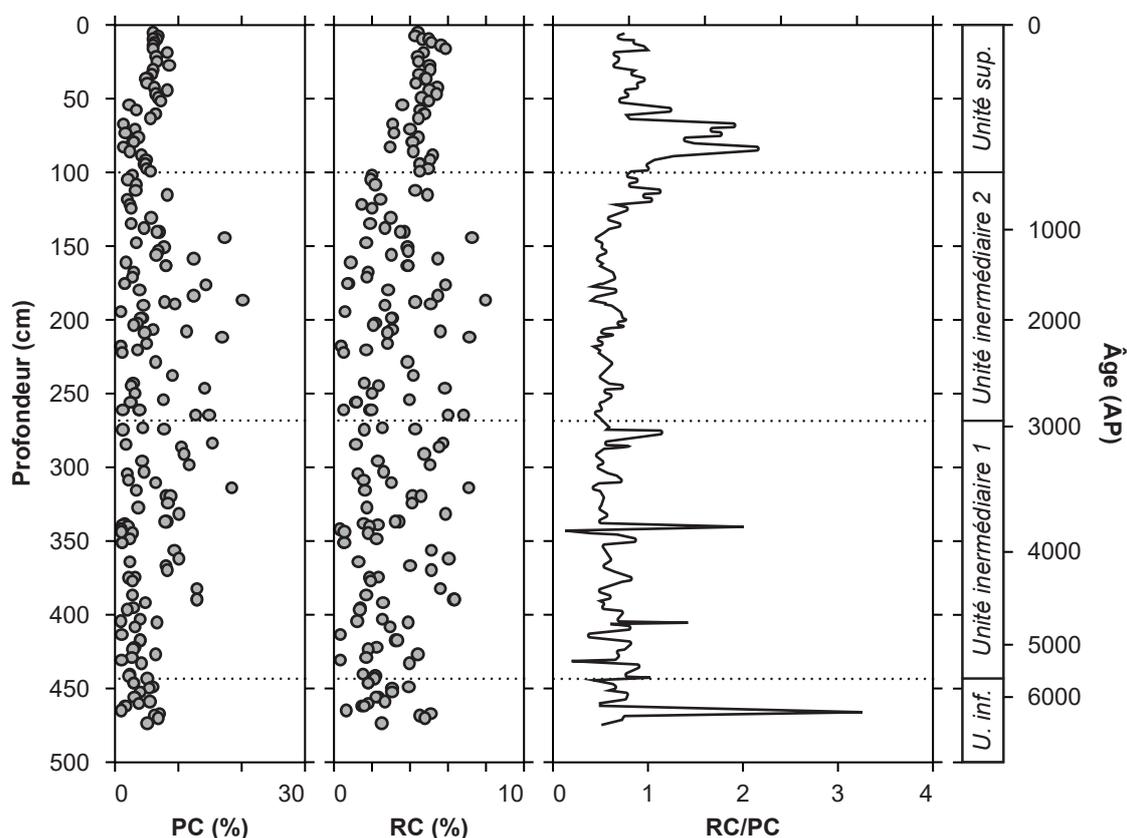


Figure 3.4. Evolution des paramètres Rock-Eval PC (carbone pyrolysable) et RC (carbone réfractaire), ainsi que du rapport RC/PC, le long de la carotte C18.

La base de l'unité supérieure (de 100 à 50 cm sous l'interface eau-sédiment) est marquée par une remarquable anomalie positive en RC/PC. Là encore, cette anomalie est concordante avec l'évolution des TOC et TIC décrite précédemment. Elle est compatible, à production primaire autochtone constante, avec des apports terrigènes relatifs plus intenses qu'à l'heure actuelle il y a environ 800 ans, lors de la mise en place des premiers faciès de l'unité supérieure (et donc vraisemblablement d'un fonctionnement similaire à celui du lac actuel). Le bassin versant du lac étant extrêmement limité et restreint au cratère, ce changement dans la balance des apports terrigènes par rapport à l'unité intermédiaire 2 pourrait être lié à un événement climatique et, par exemple, la mise en place d'un changement dans le bilan hydrique du lac (typiquement une augmentation des précipitations, et du lessivage du cratère). [Tan et al. \(2019\)](#) ont d'ailleurs décrit une intensification des moussons dans l'océan Indo-Pacifique central autour de 700-1000 ans AP, qui pourrait être en lien avec les changements observés ici.

Le bilan hydrique actuel du lac a quant à lui été décrit comme étant à l'équilibre entre précipitations et évaporation au cours de la dernière décennie, avec une faible contribution des apports du bassin versant (Puyraveau, 2016), ce qui semble concorder avec les enregistrements les plus récents de la carotte C18. Ces hypothèses sont discutées sur la base d'autres indices géochimiques dans le Chapitre 5.

Globalement, l'enregistrement sédimentaire du lac Dziani Dzaha est donc marqué par une forte préservation de matériel produit dans le lac (MO et carbonates), ponctuée par quelques contributions allochtones. Son histoire a cependant connu trois principales phases de fonctionnement, identifiables y-compris à l'échelle macroscopique, par trois faciès sédimentaires majeurs.

3.3.2. Similitudes avec des roches-mères pétrolières

3.3.2.1. Une MO fortement réduite

Comme introduit dans le Chapitre 1, les transformations diagénétiques qui conduisent de la MO biosynthétique à la MO présente dans les roches-mères comprennent, notamment, des processus de réduction ainsi que des réactions de réticulation conduisant à la formation de constituants macromoléculaires. L'évolution de la MO de riches-mères mature et son apparence « réduite » est également liée à l'évolution thermique de cette MO qui conduit à une dismutation de la MO. L'évolution du kérogène conduit à la formation d'hydrocarbures qui globalement sont enrichis en hydrogène (pool réduit) alors que le kérogène résiduel est progressivement appauvri en hydrogène (aromatisation donnant un pool oxydé ; Tegelaar et al., 1989 ; Chapitre 1). La MO constituant le kérogène des roches-mères pétrolières présente donc généralement des caractéristiques significativement différentes de celles de la MO que l'on peut trouver dans la majorité des sédiments récents (*i.e.*, le proto-kérogène).

Les analyses Rock-Eval peuvent donner certaines indications sur la nature de la MO sédimentaire du lac Dziani. Ainsi, en relation directe avec la capacité à générer des hydrocarbures lors de la pyrolyse et avec la teneur en oxygène de la MO, les indices hydrogène (HI) et oxygène (OI) sont des paramètres standardisés largement répandus en analyse pétrolière donnant des informations sur le potentiel pétrologène d'une roche-mère, son origine, son état d'altération ou de maturité (Behar et al., 2001 ; Baudin et al., 2015 ; Chen et al., 2016). L'évolution des HI et OI le long de la carotte est présentée en Figure 3.2 pour référence, mais il est plus intéressant pour l'interprétation de projeter ces résultats dans un pseudo-diagramme de Van Krevelen (Figure 3.5). Les valeurs de HI (≈ 450 à 900 mg.g^{-1}) et de OI (≈ 50 à 150 mg.g^{-1}) apparaissent comme étant dans des gammes étonnamment proches de celles observées pour des échantillons de la Formation de la Green River (d'après Tuttle, 1991), une roche-mère pétrolière ayant 50 Ma. Typiquement, les sédiments récents sont plutôt associés à des OI élevés (*e.g.*, de 400 à 800 mg.g^{-1}) et des HI faibles (*e.g.*, de 100 à 300 mg.g^{-1}), en lien avec une courte histoire diagénétique et un faible degré de réduction et/ou de sulfuration (la réduction par saturation en hydrogène augmentant le HI et diminuant le OI, par exemple, et la substitution de l'oxygène par le soufre diminuant le OI ; Vandenbroucke & Largeau, 2007 ; Baudin et al., 2015). Les signatures du lac Dziani montrent donc une

réduction particulièrement précoce de la MO qui, malgré son jeune âge, présente déjà certaines similitudes avec des kérogènes de roches-mères matures. Le paramètre HI, en particulier, dépend également fortement de la nature de la MO d'origine. Avant la diagenèse, la MO sédimentaire d'origine bactérienne a par exemple typiquement un HI élevé (400 à 600 mg.g⁻¹) tandis que la MO issus des embryophytes terrestres a un HI plus faible (100 à 300 mg.g⁻¹; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Ces différences sont d'ailleurs à l'origine de la classification des kérogènes en types I à IV décrite dans le [Chapitre 1](#).

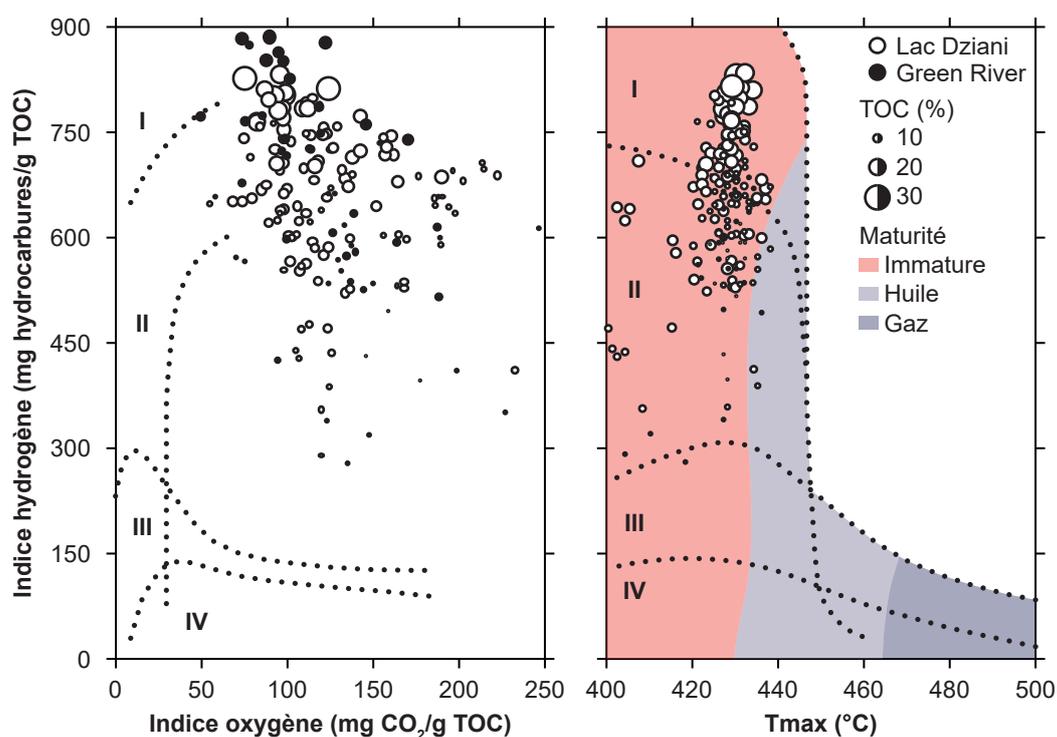


Figure 3.5. Projection des échantillons de la carotte C18 et d'échantillons de la Formation de la Green River (Tuttle, 1991) dans des pseudo-diagrammes de Van Krevelen en fonction de leurs paramètres Rock-Eval. L'essentiel de la dispersion est associé à des niveaux de TOC faibles et pourrait être lié à un craquage précoce de certains carbonates lors de l'analyse (Sebag et al., 2018). Cette hypothèse est discutée plus en détails dans les [Données Supplémentaires \(S.3\)](#).

Il est intéressant de remarquer que les signatures Rock-Eval du proto-kérogène du lac Dziani le caractérisent comme étant de type I (avec notamment un HI élevé, entre 600 et 900 mg.g⁻¹; [Figure 3.5](#); Durand, 1980; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Les kérogènes de type I sont classiquement attribués à une origine algale ou cyanobactérienne de la MO, en environnements typiquement lacustres (Durand, 1980; Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke & Largeau, 2007), et sont illustrés par des roches-mères telles que celles de la Formation de la Green River, du Bassin de la Limagne ou d'Orbagnoux ([Chapitre 1](#)), donc des paléo-environnements similaires au lac Dziani actuel. Cela signifie, une nouvelle fois, que le proto-kérogène du lac Dziani a évolué très rapidement (< 6200 ans) pour acquérir une signature proche de kérogènes de roches anciennes issues d'environnements comparables. Dans certains contextes pétroliers, une maturation rapide de la MO a pu être mise en lien avec une activi-

té volcanique. C'est le cas par exemple de certaines roches-mères lacustres de mer du Nord, dans le Viking Graben, dont la maturation thermique a été favorisée par le flux géothermique associé au rifting (Pedersen et al., 2006 ; Fossen, 2010). Cependant, cette hypothèse peut être écartée dans le cas du lac Dziani : d'une part, les signatures en T_{max} (< 430 °C) ne semblent pas anormales et montrent clairement le caractère immature des sédiments (l'entrée dans la « fenêtre à huile » des kérogènes de type I étant marquée par des $T_{max} > 440$ °C ; Figure 3.5 ; Vandenbroucke & Largeau, 2007) ; d'autre part, les macrorestes et débris végétaux identifiés dans la carotte auraient difficilement pu résister à une telle exposition thermique. La signature des proto-kérogènes implique donc vraisemblablement des voies de préservation particulièrement précoces de la MO, par des mécanismes qui pourraient notamment impliquer le soufre comme la sulfuration intra- ou intermoléculaire de la MO, ou sa sulfuration/désulfuration réductive (e.g. Tribovillard et al., 1994 ; Hebbing et al., 2006 ; Werne et al., 2008 ; Abdulla et al., 2020 ; Chapitre 1), qui sont discutés en 3.3.2.3.

3.3.2.2. Formation et diagenèse précoce de carbonates

Comme nous l'avons montré précédemment, l'unité intermédiaire de la carotte C18 est notamment caractérisée par la présence de niveaux fortement contrastés et de nodules de huntite (Figure 3.1). Une représentation de détail de l'un de ses nodules est proposée dans la Figure 3.6.

Les nodules de huntite de la carotte C18 présentent une géométrie ovoïde et leur présence est associée à la déformation des lamines microbiennes les entourant. Cette déformation, ainsi que la grande diversité de taille des nodules, sont des arguments forts en faveur d'une origine diagénétique de ces derniers. Il est vraisemblable que les nodules naissent préférentiellement dans les lamines les plus riches en MO, dans lesquelles est concentrée la majorité des nodules de petite taille (e.g., Figure 3.6), ce qui peut suggérer que leur formation est liée à certains processus microbiens tels que la fermentation (à l'instar de certains carbonates diagénétiques dans les Formations de la Green River, de Monterey et de Pismo ; Reitsema, 1980) ou la méthanogénèse acétoclastique (e.g., Kenward et al., 2009).

Les nodules de huntite rappellent en effet, de par leur géométrie et leur association à des faciès laminés contrastés riches en carbonates et en MO, les nodules de nahcolite décrits dans certaines roches-mères comme la Formation de la Green River (e.g., Birgenheier et al., 2019) ou les schistes bitumineux d'Orbagnoux (Figure 3.6). La huntite, comme la nahcolite, ne sont pas précipitées par les organismes vivants, mais sont en équilibre métastable avec l'aragonite ou la magnésite biogéniques dans les conditions associées à ces milieux (Müller et al., 1972 ; Reitsema, 1980 ; Milesi et al., 2019). Leur précipitation dans les sédiments est favorisée par une sursaturation en CO_2 qui est interprétée comme un phénomène diagénétique (Müller et al., 1972 ; Reitsema, 1980 ; Milesi et al., 2019).

Par ailleurs, dans les sédiments superficiels du lac Dziani (équivalents à l'unité supérieure de la carotte C18), Milesi et al. (2019 ; 2020) ont démontré l'impact des flux de CO_2 volcanique sur la stabilité des carbonates sédimentaires. Ils ont mis en évidence une déstabilisation diagénétique précoce de

l'hydromagnésite en saponite en lien direct avec ces flux. Ces observations montrent le caractère métastable des carbonates du lac Dziani actuel et bien que la huntite ne soit pas considérée dans ces calculs, indiquent que les conditions chimiques du lac actuel sont proches du domaine de stabilité de ce type de carbonate, qui peut être atteint dans les sédiments par une diminution du rapport Ca/Mg ou une sursaturation en CO₂ (Milesi et al., 2019).

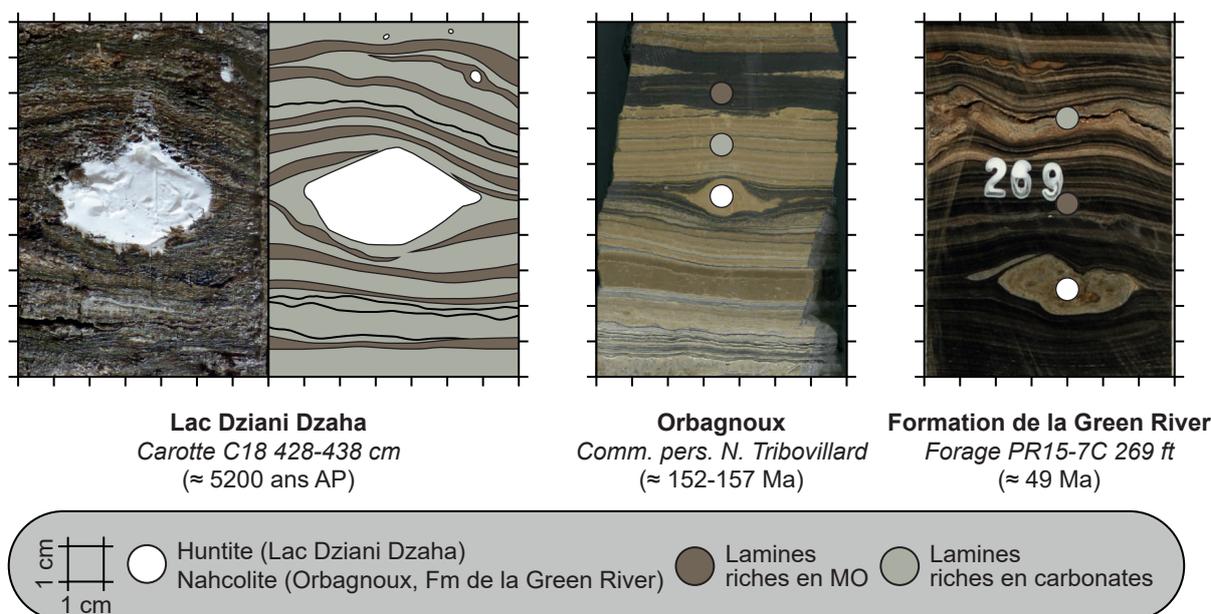


Figure 3.6. Similitudes observées entre certains faciès de la carotte C18 du lac Dziani Dzaha, les schistes bitumineux d'Orbagnoux (communication personnelle N. Tribovillard, LOG) et des sédiments de la zone Mahogany de la Formation de la Green River (forage PR15-7C, Total S.A.), tous caractérisés par la présence de nodules de carbonates d'origine diagénétique.

A l'instar des proto-kérogènes, les carbonates sédimentaires du lac Dziani sont donc également sujets à des phénomènes de diagenèse précoce. Bien qu'il soit difficile sur la base de nos premières observations de déterminer les conditions précises de formation des nodules de huntite et d'expliquer leur distribution au sein de l'unité intermédiaire de la carotte C18, ils constituent néanmoins un fort élément d'analogie supplémentaire entre le lac Dziani et certaines roches-mères. Une étude minéralogique approfondie de l'ensemble des sédiments du lac Dziani, dans la lignée de celles menées sur le premier mètre de sédiments par Milesi et al. (2019 ; 2020) pourrait donc permettre d'améliorer notre connaissance de ces phénomènes.

3.3.2.3. Implication du soufre dans la préservation de la MO

De nombreux travaux (e.g. Tribovillard et al., 1994 ; Hebbing et al., 2006 ; Werne et al., 2008 ; Abdulla et al., 2020) ont souligné l'impact de la présence d'espèces réduites du soufre et de conditions réductrices sur la préservation de la MO sédimentaire, et la diversité des processus de préservation. Ces derniers peuvent notamment impliquer l'incorporation dans des structures macromoléculaires difficilement dégradables de biomolécules a priori labiles par des processus dits de « vulcanisation

naturelle » par des espèces réduites du soufre issues de la réduction microbienne des sulfates (Chapitre 1). Il apparaît donc essentiel de mieux caractériser la MO des sédiments du lac Dziani pour pouvoir appréhender les mécanismes ayant favorisé sa préservation.

Quelques pyrogrammes de pics S2 de proto-kérogènes du lac Dziani sont présentés en Figure 3.7. La géométrie du pic S2 en Rock-Eval est directement liée au caractère plus ou moins réfractaire au craquage thermique de la MO d'un (proto-)kérogène, les composés les plus labiles étant pyrolysés plus facilement ; le pic S3 peut quant à lui refléter le caractère oxydé de ces composés (Behar et al., 2001 ; Vandembroucke & Largeau, 2007 ; Chapitre 1). Dans le cas des sédiments du lac, les pics S2 apparaissent comme asymétriques et présentent des épaulements. Dans la mesure où les échantillons du lac Dziani ont été dessalés (Chapitre 2), ces épaulements ne sont pas des artefacts liés à la présence de sels (susceptibles d'être à l'origine d'ionisations parasites affectant les détecteurs ; Baudin et al., 2015). Ils marquent vraisemblablement une surabondance en MO plus labile dans les proto-kérogènes, typiquement une MO plus riche en liaisons hétéroatomiques comme des composés organiques polaires ou des structures macromoléculaires soufrées (COS ; Baudin et al., 2015). Cette MO pourrait typiquement être de nature lipidique et/ou constituée de polymères d'hydrates de carbone, dont la présence a été décrite dans plusieurs sédiments récents de lacs euxiniques (e.g. Klok et al., 1984 ; Hollander et al., 1993 ; Meyers & Ishiwatari, 1993 ; Sinnighe Damsté et al., 1998 ; Rickard, 2012). La distribution multimodale des pics S3, donc de MO plus oxydée, en particulier marquée par un premier sous-pic de forte intensité associé au premier épaulement du pic S2 (Figure 3.7), semble notamment être un argument favorable à la présence de ces hydrates de carbone (soufrés ou non) et a été notamment décrite dans des sédiments récents par Carrie et al. (2012) ou Baudin et al. (2015). Il est intéressant de remarquer que la distribution multi-modale du pic S3 est beaucoup plus marquée dans les sédiments de l'unité supérieure (illustrés par l'intervalle de profondeur 7,5-8 cm en Figure 3.7). Cela peut suggérer une réduction moins avancée de la MO dans cette section plus récente de la colonne sédimentaire, ou l'implication majoritaire d'autres mécanismes de préservation de la MO durant cette période de l'histoire du lac (< 800 ans AP), qui favoriseraient la préservation de composés oxygénés comme les hydrates de carbones (sous leur forme biosynthétique ou sous la forme de polymères soufrés).

Ces géométries multi-modales des pics S2 et S3 sont observées tout au long de l'enregistrement sédimentaire de la carotte C18, ce qui atteste du caractère thermiquement peu évolué du proto-kérogène des sédiments du lac Dziani. La diversité dans l'amplitude des premiers sous-pics ou épaulements (des pics S2 et S3) le long de la carotte peut être expliquée par des variations dans la nature et l'abondance des composés polymérisés constituant le proto-kérogène et la nature des liaisons intermoléculaires dans celui-ci (e.g., C-O-C vs C-S-S-C vs C-S-C vs C-C). Cette variabilité pourrait également expliquer celle observée pour les valeurs de Tmax estimées (en prenant en compte l'ensemble des sous-pics ou épaulements des pics S2), en particulier pour les sédiments de l'unité supérieure où des valeurs proches de 400 °C sont calculées (contre 440 à 450 °C en moyenne sur l'essentiel de la carotte ; Figure 3.2).

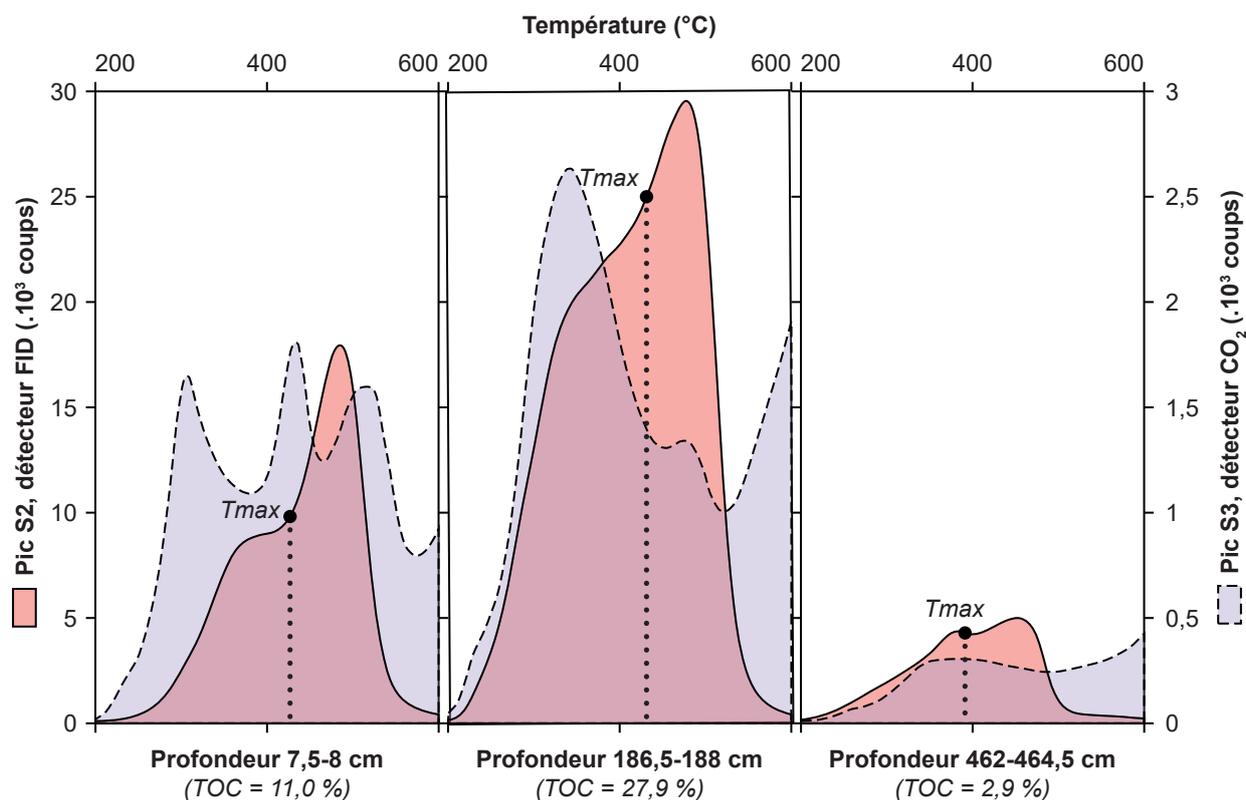


Figure 3.7. Pyrogrammes Rock-Eval des pics S2 (détecteur FID) et S3 (détecteur CO_2) de quelques proto-kérogènes de la carotte C18.

Les techniques d'analyse élémentaire permettent d'avoir un aperçu de la composition atomique d'un sédiment. Les teneurs en azote total (TN) et en soufre total (TS), ainsi qu'une nouvelle évaluation du TOC par ces techniques le long de la carotte C18 sont illustrées en Figure 3.8. A l'instar du TOC dont l'évolution, identique à celle mesurée par Rock Eval, a été discutée en 3.3.1.2, les TN et TS sont relativement élevés (avec pour valeurs médianes TN = 0,59 % et TS = 1,4 %). Les TN et TS sont relativement stables dans les unités inférieure et supérieure, et plus variables au sein de l'unité intermédiaire, vraisemblablement en lien avec les faciès contrastés décrits précédemment. Cependant, ces teneurs sont difficiles à commenter en l'état et il est plus pertinent de considérer les rapports $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ et $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$.

Les rapports $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ (Figure 3.9) et $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$ (Figure 3.10) sont des outils intéressants pour mieux caractériser et interpréter les liens entre soufre, azote et MO (Chapitre 1). Ces rapports ont été calculés pour les sédiments de la carotte C18 à partir de leurs teneurs en TOC, TN et TS. Nous avons choisi d'utiliser les résultats d'analyses Rock-Eval pour les valeurs de TOC, d'une part en raison du plus grand nombre de données disponibles (159 échantillons analysés par Rock-Eval contre 36 par analyse élémentaire), et d'autre part car les échantillons analysés par Rock-Eval ont subi le même traitement préparatif que ceux analysés en TN et TS, *i.e.* un dessalage simple sans décarbonatation, ce qui facilite leur comparaison (Chapitre 2).

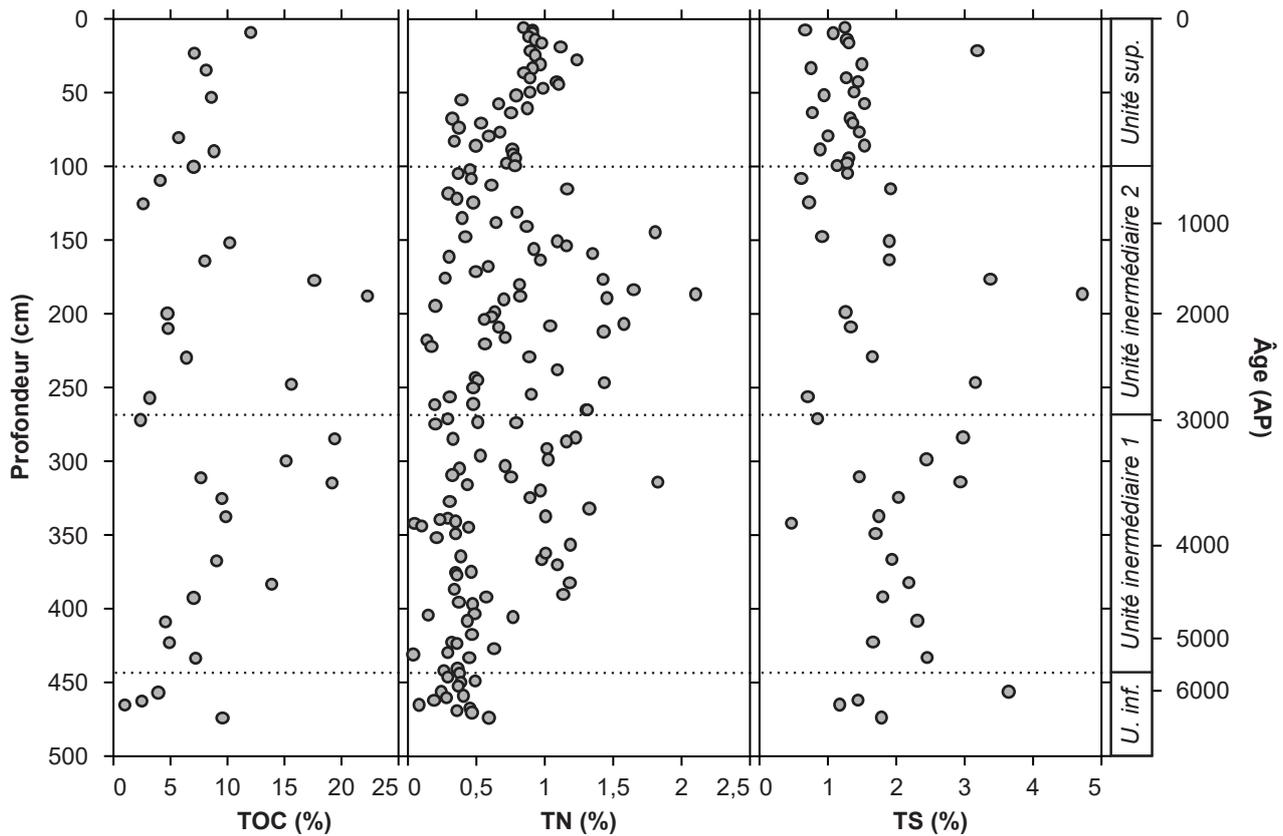


Figure 3.8. Evolution des teneurs en TOC, TN et TS évalués par analyse élémentaire le long de la carotte C18. Une comparaison entre les TOC estimés par analyse élémentaire et par Rock-Eval est proposée en [Données Supplémentaires \(S.3\)](#).

Le rapport C_{org}/N (Figure 3.9) apparaît globalement stable dans les sédiments des unités intermédiaire (≈ 5 à 15) et supérieure (≈ 10 à 15). Ces valeurs correspondent à celles enregistrées dans de nombreux systèmes lacustres, et classiquement interprétées comme associées à des systèmes eutrophes et une MO principalement autochtone bactérienne ou algale (Meyers & Ishiwatari, 1993 ; Meyers, 1997 ; Meyers & Teranes, 2005 ; Chapitre 1). Dans l'unité inférieure, plusieurs niveaux présentent cependant des rapports C_{org}/N élevés (≈ 25 à 30 entre 473 et 468 cm de profondeur, et proches de 20 entre 455 et 444 cm de profondeur). Ces valeurs pourraient être liées à des apports allochtones de MO (embryophytes terrestres ; Chapitre 1), d'autant qu'elles coïncident en partie avec un épisode que nous avons identifié comme détritique (tempestite, entre 468 et 459 cm de profondeur). Il est cependant étonnant, si ces rapports C_{org}/N élevés marquent des apports allochtones, de ne pas les identifier dans les dépôts associés à d'autres épisodes considérés détritiques dans la carotte C18 (e.g., la base de l'unité supérieure). Par ailleurs, des rapports C_{org}/N élevés (de l'ordre de 30 à 35) ont été décrits dans la Formation de la Green River dans des niveaux pourtant dominés par une MO lacustre ($C_{org}/N \approx 5$ à 15 ; Tuttle, 1991) et ne semblant pas coïncider avec des épisodes détritiques. De telles valeurs élevées du rapport C_{org}/N pourraient donc plutôt correspondre à une dégradation préférentielle des composés azotés (polypeptides) par rapport aux autres familles de constituants de la MO (sucres, lipides ; Sollins et al., 1984 ; Meyers, 1997) et/ou à la présence d'organismes photosynthétiques particuliers tels que les

Botryococcus (Maxwell et al., 1968 ; Huang et al., 1999) voire certains dinoflagellés ou certaines diatomées en conditions limitantes d'azote (Pinna et al., 2015 ; Garcia et al., 2018 ; Wagener et al., 2019 ; Liefer et al., 2019). Leur étude est présentée plus en détails dans les chapitres suivants, au regard notamment de traceurs isotopiques (Chapitre 5) et moléculaires (Chapitre 6).

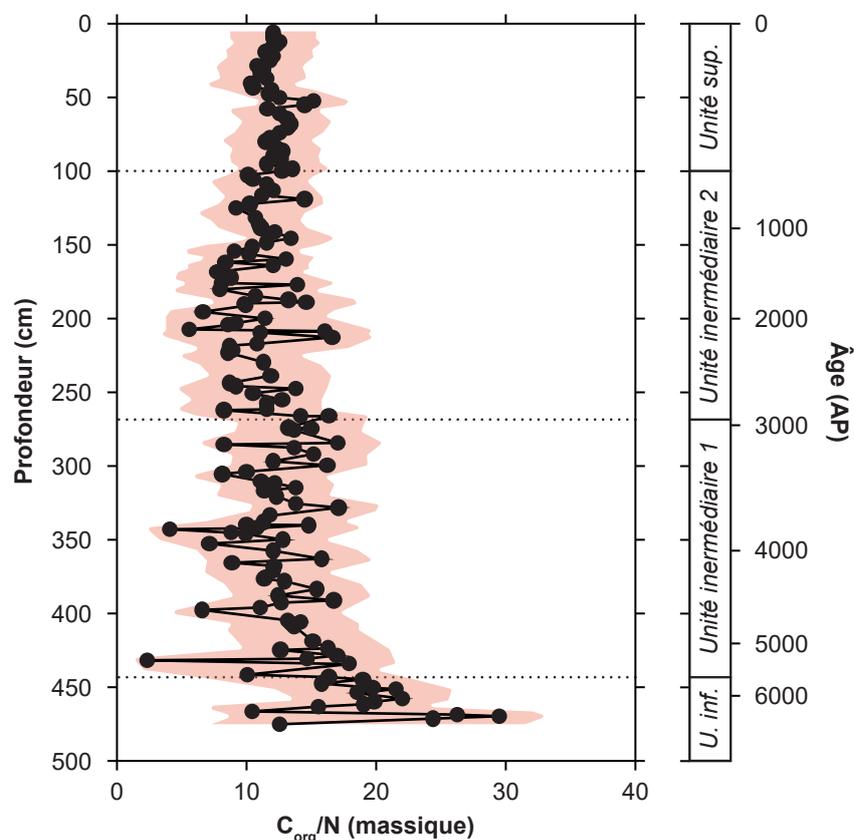


Figure 3.9. Evolution du rapport C_{org}/N le long de la carotte C18. Cet indice résulte du calcul du rapport entre le TOC (déterminé par Rock-Eval) et le TN (déterminé par analyse élémentaire). L'aire surlignée correspond aux incertitudes associées à ces mesures (propagation des erreurs internes et externes ; Chapitre 2)

La comparaison des TS et TOC dans les sédiments de la carotte C18 (Figure 3.10) montre que les sédiments les plus riches en MO sont également les plus riches en soufre. Cependant, il y a une certaine dispersion dans cette corrélation, sans doute en partie liée à la diversité des formes de soufre dans les sédiments. Le rapport C_{org}/S est souvent considéré comme un indicateur de paléosalinité, les valeurs élevées (de l'ordre de 30) étant attribuées à des environnements d'eau douce et les valeurs plus faibles (inférieures à 15) à des environnements typiquement marins ou salés, et donc riches en sulfates (Chapitre 1). Les rapports C_{org}/S des sédiments du lac Dziani, majoritairement compris entre 5 et 10, entrent dans les gammes attendues pour des environnements marins ou salés. Ces valeurs sont d'ailleurs dans la gamme de celles décrites par Tuttle (1991) pour les sédiments de la Formation de la Green River (globalement entre 5 et 15 pour les phases lacustres de l'histoire de la formation), dont la salinité des paléo-lacs est héritée du lessivage d'évaporites marines (Smith & Carroll, 2015).

Les rapports C_{org}/S au sein de la carotte C18 tendent à augmenter avec une certaine continuité depuis la base de l'unité intermédiaire 1 (valeurs proches de 2) jusqu'à son sommet de l'unité intermédiaire (valeurs proches de 6). Le niveau à 345 cm de profondeur, qui semble représenter une rupture ($C_{org}/S \approx 0,4$) dans cette tendance, correspond en fait à un niveau de huntite particulièrement pauvre en MO (Figures 3.1 et 3.2). L'augmentation du rapport C_{org}/S peut être liée à une production et/ou une préservation accrue(s) de MO (donc un TOC plus élevé). Elle peut également être liée à une incorporation moindre de soufre dans la MO par des processus de sulfuration (notamment, de « vulcanisation naturelle »), et/ou à une précipitation moindre de soufre sous des formes minérales (notamment, de sulfures). Le long de l'unité intermédiaire 2, le rapport C_{org}/S est cependant remarquablement stable (≈ 6) malgré les fortes variations de TOC (Figure 3.2). Cette stabilité suggère un fort lien entre MO et soufre sédimentaires qui pourrait effectivement impliquer des mécanismes de sulfuration comme la construction de structures macromoléculaires par « vulcanisation naturelle » ou la substitution de fonctions chimiques polaires par des groupes fonctionnels soufrés.

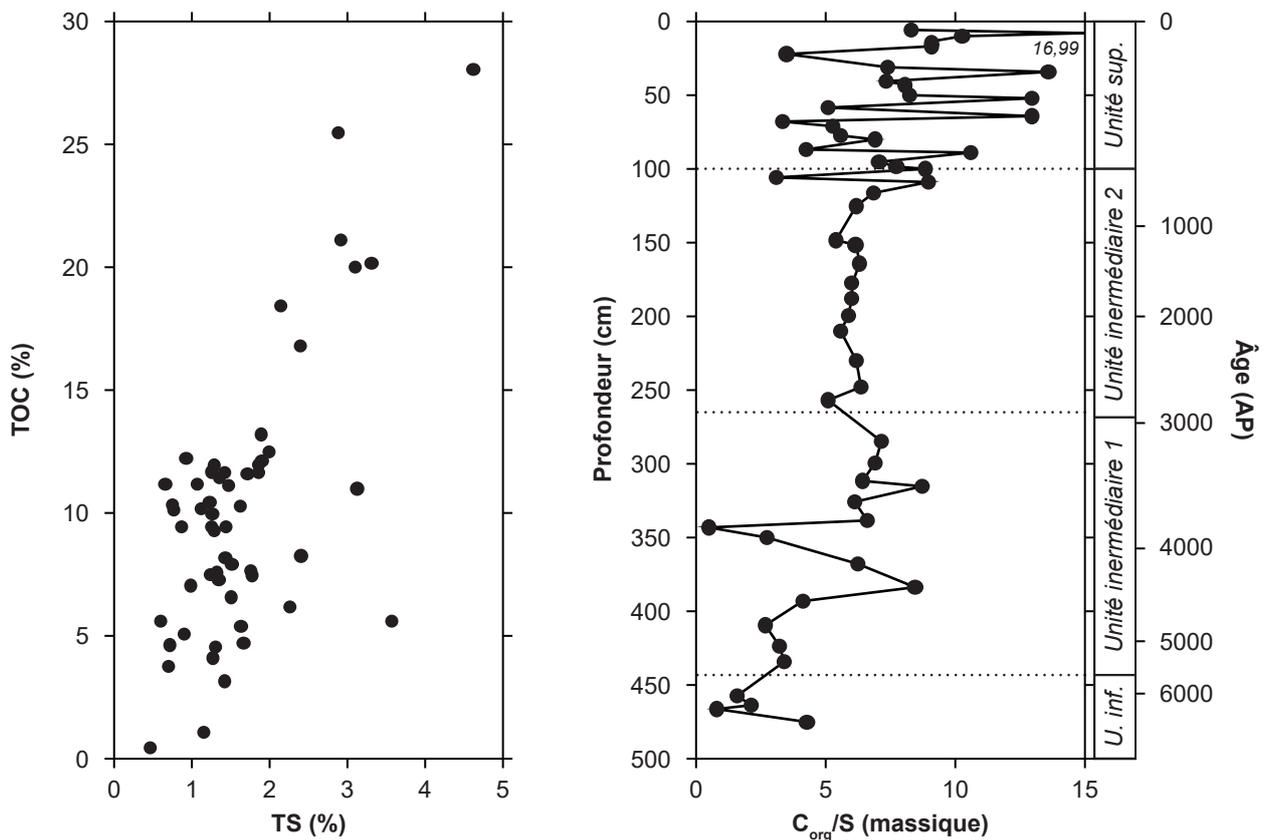


Figure 3.10. Relation entre TOC (déterminé par Rock-Eval) et TS (déterminé par analyse élémentaire), et évolution du rapport C_{org}/S (TOC/TS) le long de la carotte C18.

Au sein de l'unité supérieure, les rapports C_{org}/S présentent une forte dispersion, avec des valeurs comprises entre 3 et 17. Les TOC et TIC étant relativement corrélés et ne présentant pas de telles variations dans l'unité supérieure (Figures 3.2 et 3.3), cette dispersion semble difficile à expliquer. Elle

pourrait par exemple résulter d'une variabilité plus fine et liée à la saisonnalité (sur des cycles annuels ou pluriannuels) dans les processus de sulfuration de la MO et/ou de précipitation de sulfures minéraux, et marque en tout cas un changement dans le fonctionnement du cycle biogéochimique du soufre du lac Dziani vers 800 ans AP.

Il semble en tout cas apparaître un lien étroit en MO sédimentaire et mécanismes de sulfuration dans les sédiments du lac Dziani Dzaha. Ces mécanismes ont pu évoluer au cours du temps, en fonction notamment des changements climatiques, d'écosystème et de producteurs primaires, et ils sont discutés plus en détails, au regard d'autres traceurs, dans les chapitres suivants.

3.4. Conclusions et perspectives

La description des faciès sédimentaires de la carotte C18 nous a permis de proposer l'existence de trois unités :

- Une unité inférieure (477-444 cm, antérieure à \approx 5800 ans AP) caractérisée par la présence de faciès de tapis microbiens, et marquée par un niveau (468-459 cm) probablement lié à un événement détritique de tempestite (sur la base d'indices à la fois macroscopiques et géochimiques) ;

- Une unité intermédiaire (444-100 cm, \approx 5800-800 ans AP) caractérisée par des faciès contrastés alternant des niveaux très riches en MO et des niveaux très riches en carbonates, avec une composante diagénétique et la présence de nodules de huntite. Nous avons également proposé un découpage de cette unité au niveau de la profondeur 263,5 cm (\approx 2900 ans AP), qui semble marquer une diminution des apports terrigènes (sur la base, notamment, du rapport RC/PC) et de la variabilité du rapport C_{org}/S entre l'unité intermédiaire 1 (444-263,5 cm) et l'unité intermédiaire 2 (263,5-100 cm) ;

- Une unité supérieure (100-0 cm, de \approx 800 ans AP à l'actuel) caractérisée par des faciès macroscopiques moins contrastés (malgré une forte variabilité du rapport Corg/S) et dominés par des tapis microbiens, qui pourrait avoir reçu de forts apports de MO allochtone issue du bassin versant (sur la base du rapport RC/PC) pendant les 400 premières années de son dépôt (*i.e.*, entre 800 à environ 400 ans AP).

L'étude de l'unité supérieure, correspondant à la signature sédimentaire du lac actuel, montre que les conditions biogéochimiques que nous connaissons du lac Dziani ne se sont mises en place qu'à partir d'il y a 800 ans au plus, et l'étude des autres unités montre que le lac a pu connaître d'importants changements biogéochimiques (à travers, notamment, une évolution de son niveau de base) potentiellement liées à des modifications du climat. Cependant, l'ensemble de la colonne sédimentaire du lac présente des caractéristiques communes, et en particulier de forts TOC marquant une forte production primaire autochtone (vraisemblablement également associée à des apports du bassin versant) associée à une bonne préservation de la MO. Le proto-kérogène des sédiments du lac Dziani présente des ca-

ractéristiques de kérogènes de type I diagénétiquement évolués, avec un HI élevé et un OI faible, qui le rapprochent des kérogènes de certaines roches-mères pétrolières, comme la Formation de la Green River ou les microbialites du Bassin de la Limagne et d'Orbagnoux. Cette similitude et particulièrement notable et surprenante au vu des différences d'échelles de temps entre l'histoire sédimentaire du proto-kérogène du lac Dziani (moins de 7000 ans) et les kérogènes des roches-mères sus-mentionnées (plusieurs dizaines de millions d'années). Le proto-kérogène du lac Dziani est également vraisemblablement riche en composés labiles qui pourraient être des polymères, notamment soufrés, de lipides et/ou d'hydrates de carbone, dont la formation par des processus de vulcanisation naturelle constituerait une des voies de préservation précoce de la MO.

Nous avons également mis en évidence la formation diagénétique de huntite dans l'unité intermédiaire de la carotte C18. Cette formation pourrait être permise par des apports de CO₂ volcanique et/ou biogénique (*i.e.* issu de métabolismes microbiens tels que la fermentation ou la méthanogénèse acétoclastique). Ces phénomènes constituent un autre élément d'analogie entre les sédiments du lac Dziani et ceux des roches-mères sus-citées, dans lesquels la formation diagénétique de nodules de carbonates (nahcolite) par des processus similaires (en particulier, des apports biogéniques de CO₂) a été décrite.

Le lac Dziani constitue donc un analogue de choix pour l'étude et la compréhension de la formation de roches-mères pétrolières comme celles mentionnées, *i.e.* des roches-mères de type I associées à des paléo-environnements lacustres, alcalo-halins, dominés par une production primaire algale ou bactérienne et propices à la précipitation de structures carbonatées. L'étude de cet analogue peut donc permettre de mieux contraindre les voies de formation de ces systèmes anciens et, plus particulièrement, de mieux comprendre l'impact des processus diagénétiques les plus précoces sur le devenir de la MO des sédiments déposés dans certains environnements lacustres, alcalo-halins et qui contribuent à en faire des roches-mères.

Chapitre 4

*Quantitative and Specific Recovery of Natural Organic
and Mineral Sulfur for (Multi-)Isotope Analysis*

Résumé

Nous avons vu dans le [Chapitre 3](#) que le lac Dziani Dzaha constitue un analogue de choix pour l'étude et la compréhension de certaines roches-mères pétrolières associés à des paléo-environnement lacustres alcalo-halins qui lui sont comparables, comme la Formation de la Green River. En particulier, nous avons proposé que dans ces environnements, les conditions d'anoxie de la colonne d'eau, et en particulier la présence de soufre réduit, peuvent jouer un rôle central dans l'accumulation de MO sédimentaire, en favorisant notamment des processus de vulcanisation et de réduction de la MO à l'origine de sa bonne préservation. Il semble donc intéressant d'investiguer plus en profondeur le fonctionnement du cycle biogéochimique du soufre du lac Dziani et de le comparer à celui de paléo-environnements à l'origine de diverses roches-mères. Nous proposons pour cela de nous appuyer sur des outils isotopiques. En effet, notre compréhension actuelle des rôles du soufre au sein des cycles biogéochimiques est principalement fondée sur l'étude de sa composition en isotopes stables, et dépend donc fortement de notre capacité à extraire de façon quantitative les espèces soufrées à partir d'échantillons géologiques. Au cours des dernières décennies, la plupart des études se sont limitées à la composition en ^{34}S d'échantillons de roches totales, suite à l'avènement d'outils analytiques simples et fiables, reposant principalement sur l'analyse par spectrométrie de masse du SO_2 libéré par la combustion de ces échantillons. Les protocoles de chimie humide nécessaires à l'extraction sélective de d'espèces soufrées étant complexes et mêmes inefficaces pour certaines matrices, elles furent de fait progressivement délaissées. Mais l'avènement, relativement récent, des études multi-isotopiques (investiguant les isotopes stables mineurs du soufre, ^{33}S et ^{36}S) basées sur l'analyse du soufre sous forme de SF_6 a remis ces préparations au cœur de l'intérêt scientifique, avec le souci de les rendre plus efficaces et d'élargir leurs applications.

Dans ce chapitre présenté sous forme d'article publié ([Jovovic et al., 2020](#)), nous proposons un nouveau protocole chimique en plusieurs étapes, notamment basé sur une étape d'oxydation humide par NaOCl , pour une purification quantitative et sélective des espèces soufrées non seulement organiques issues de fractions solubles (bitumes) et insolubles (kérogènes) aux solvants, mais également minérales (soufre élémentaire, sulfates, sulfures) à partir d'un même échantillon. Le soufre est purifié sous la forme de sulfures d'argent, compatible avec des analyses multi-isotopiques. Nous montrons par son application à différents échantillons (de roches-mères pétrolières, d'un bitume et de l'unité supérieure du lac Dziani Dzaha) l'intérêt de cette méthode pour déconvoluer la composition isotopique en soufre de roches complexes, et mieux comprendre le rôle du soufre dans les cycles biogéochimiques des environnements qui leurs sont associés.

4.1. Introduction

Sulfur (S) is a key element of biogeochemical cycles, being both an essential component of living cells and involved in major geological processes. The proportions of its four stable isotopes (^{32}S , ^{34}S , ^{33}S , ^{36}S , in order of natural abundance) vary upon equilibrium and/or kinetic conditions, and can be used as tracers of S biogeochemical cycles and processes (Passier et al., 1999; Canfield, 2001; Johnston, 2011). S-isotope compositions are expressed as per mil (‰) differences relative to the isotopic composition of the Vienna Canyon Diablo Troilite international standard (V-CDT), and presented in standard δ notation: $\delta^A\text{S} = \frac{^A\text{R}_{\text{sample}}}{^A\text{R}_{\text{CDT}}} - 1$ where $^A\text{R} = \text{AS}/^{32}\text{S}$ and $A = 33, 34$ or 36 (note however that there is not yet any international standard for the $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios).

The three isotope ratios ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$) primarily scale on their relative mass differences and their fractionation can be predicted using an approximation of their partition function (Bigeleisen and Mayer, 1947; Young et al., 2002). This is known as mass-dependent fractionation: $\delta^{33}\text{S} \approx 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S} \approx 1.89 \times \delta^{34}\text{S}$ (see thereafter for more formal and rigorous equations). However, most studies solely focus on ^{34}S fractionation, which is the easiest to measure. Such measurements have become common with the development of elemental analysis coupled to isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS), in which S is oxidized to SO_2 , and the $^{34}\text{SO}_2/^{32}\text{SO}_2$ ratio subsequently measured (Giesemann et al., 1994). EA-IRMS analyses of $\delta^{34}\text{S}$ are low cost, easy and fast to operate. Though, the oxygen interferences inherent to the use of SO_2 gas forbid reliable multi-isotope approaches (Rees, 1978).

More recently, multi-isotope studies have enlightened previously poorly constrained atmospheric and (bio)(geo)chemical processes (Farquhar et al., 2000; Farquhar and Wing, 2003; Luo et al., 2018). For instance, the specific ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S signatures of ancient rocks led to a new understanding of Archean and Paleoproterozoic atmospheric chemistry and S cycling (Farquhar et al., 2000; Philippot et al., 2007). The analysis of ^{33}S and ^{36}S isotope compositions was also a key factor in achieving a better understanding of hydrothermal processes (Ono et al., 2007) and microbial metabolic pathways such as sulfate reduction, S oxidation and S disproportionation (e.g. Farquhar et al., 2003; Johnston et al., 2005; Ono et al., 2006). The interpretations rely on both the (small) deviations in the behavior of each S-isotope and mass-conservation effects which are expressed using the conventional Δ notation: $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S} + 1)^{0.515} - 1]$ and $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S} + 1)^{1.89} - 1]$. As for any isotope method, the determination of the multi-isotope composition of specific S species in a given sample (e.g. sulfates, sulfides, elemental sulfur (S^0), organic sulfur; Table 4.1) requires the quantitative recovery and purification of the different S pools. Sulfides (and/or acid volatile S), sulfates and S^0 are typically recovered as Ag_2S using distillation methods and reducing solutions (Thode et al., 1958; Pepkowitz and Shirley, 1950; Forrest and Newman, 1977; Canfield et al., 1986). Each targeted S-pool is first converted into H_2S by an adapted acid treatment, and subsequently recovered as a solid metal sulfide (typically as Ag_2S , sometimes as ZnS or CdS). The obtained metal sulfide is then transformed into either SO_2 or SF_6 (e.g. Thode et al., 1961; Thode and Rees, 1971; respectively) and analyzed by IRMS. Contrary to oxygen, fluorine has only one stable isotope. Because it avoids the need for ^{17}O or ^{18}O corrections (Rees, 1978), IRMS analysis of

SF₆ is more precise and accurate and, accordingly, has been preferentially used to investigate all four S stable isotopes (Hulston and Thode, 1965). This, however, requires a non-automated conversion of Ag₂S into gaseous SF₆ and the purification of the latter. Alternatively, the use of secondary ion mass spectrometry (SIMS) has been proposed for the in-situ analysis of ³²S, ³³S and ³⁴S (e.g. Thomassot et al., 2009; Whitehouse, 2012), and multi-collector inductively coupled mass spectrometry (MC-ICPMS) has been used for the determination of ³²S, ³³S and ³⁴S contents in small purified samples (e.g. Albalat et al., 2016). SIMS is however less available and requires specific standards. Although high precision measurements of ³⁴S can be obtained with MC-ICPMS (e.g. Paris et al., 2013), this technique is hardly as precise as IRMS analysis of SF₆ for ³³S-measurements and cannot provide ³⁶S data.

Organic sulfur (S_{org}) is, after pyrite, the second most abundant reduced S pool in sediments (Anderson and Pratt, 1995), where it usually occurs as a complex mixture of monomeric and polymeric organosulfur compounds (OSC). Sedimentary S_{org} can be further divided into a soluble (solvent-extractable) and an insoluble (non-extractable or residual) OSC-pools. Biosynthetic S_{org} mainly occurs as chemically labile proteins and amino acids that are expected to be quickly degraded during diagenesis (Tissot and Welte, 1984; Kutuzov et al., 2019). Although, in some cases, they could contribute their sulfur atoms to the kerogens (Raven et al., 2018). On the other hand, S_{org} in recent sediments typically increases with depth. For example, Werne et al. (2003) showed an increase from 0.05 to 0.12 of the organic S/C ratio in the Cariaco Basin with sediment depth. This increase reflects a diagenetic S-enrichment of organic matter by sulfurization processes (natural vulcanization) which involve reduced S species produced by microbial sulfate reduction (MSR; Sinninghe Damsté et al., 1989; Adam et al., 1993). The idea of a common source of sedimentary S_{org} and mineral S (usually pyrite) is further supported by their respective δ³⁴S signatures generally depleted relative to sulfates (e.g. Thode et al., 1958; Zaback and Pratt, 1992; Tuttle and Goldhaber, 1993; Canfield et al., 1998; Werne et al., 2003). However, S_{org} is still often ³⁴S-enriched relative to pyrite (e.g. 10-20‰ in marine sediments; Orr, 1986; 5-8‰ in Cariaco Basin; Werne et al., 2003). Tuttle (1991), then Werne et al. (2003) explained this relative enrichment by a delayed sulfurization of organic matter relative to the formation of pyrite, but this simple view likely overlooks the fact that different organic molecules may react with reduced sulfur species at different rates depending on the context (e.g. Amrani, 2014; Raven et al., 2016a; Raven et al., 2016b; Shawar et al., 2020).

Thus, our understanding of the biogeochemical S cycle still remains incomplete and could clearly benefit from S_{org} multi-isotope analyses, but only few dedicated studies have been performed so far (e.g. Oduro et al., 2011; Labidi et al., 2017; Siedenberg et al., 2018). Reasons are linked to the structural diversity and distinct solubilities of biological and geological OSC, and to their difficult clear-cut separation from the inorganic S pools, which make them more arduous to recover specifically and quantitatively. In this respect, an adapted procedure for the specific and quantitative recovery of S_{org} would also be useful for studies dedicated to ³⁴S_{org} signatures. Most existing procedures for the release of S_{org} rely on its oxidation into sulfates by combustion methods such as Eschka fusion (using a 2:1 mixture of

MgO and Na₂CO₃ at ca. 900°C, [Eschka, 1874](#)), or Na₂O₂ Parr bomb and Br₂ oxidations, with yields close to 100 % and a good replicability ([Selvig and Fieldner, 1927](#); [Siedenberg et al., 2018](#)). However, those methods are tedious, dangerous and difficult to apply routinely to large sets of samples.

More recently, some studies have introduced the use of specific methods to improve S_{org} recovery for (multiple) S-isotope measurements ([Table 4.1](#)). For instance, [Oduro et al. \(2011\)](#) used Raney nickel as a catalyst for the desulfurization of volatile OSC and the recovery of S_{org} as nickel sulfide. Although they showed yields close to 100 % for the desulfurization of many volatile OSC, this method did not appear suitable for the recovery of sulfones. Moreover, Raney nickel is a solid which poorly reacts with insoluble OSC from kerogens. To our knowledge, none of the presently available procedures allows simple, selective and quantitative recovery of both mineral S and S_{org} pools.

Here we propose a new stepwise chemical procedure for the selective and quantitative recovery as Ag₂S of solvent-extractable and non-extractable S_{org} from sediments and oils, applicable for a specific and reliable determination of either ³⁴S or the multiple S-isotope composition of distinct S_{org} pools. It relies on oxidation of organic matter with sodium hypochlorite (NaOCl), which was previously shown to release organic-bound S as sulfates (*e.g.* [Li and Cho, 2005](#)). This procedure is further compatible with the analysis of sulfides, sulfates and S⁰ in the same samples. The complete optimized procedure was carefully tested on an oil and sediment samples from lacustrine and marine environments of various ages (from modern to 50 Myr), validating its suitability for the (multi-)isotope analysis of geological organic and mineral S and allowing a new model of the S cycle to be considered for some depositional environments.

Table 4.1. Methods previously used for studying the ^{34}S composition of organic and mineral S. For further details about STRIP and CrCl_2 distillations, see 3.2. * Studies in which ^{33}S and/or ^{36}S were also measured. n/i: not investigated.

Study	Sample type	Total S	Sulfides	Sulfates	S0	Sorg
Thode et al. (1958)	Oil	Calculated	Bubbled out	Centrifuged out	n/i	Br_2 , HNO_3 oxidation to sulfates, STRIP distillation, SO_2 IRMS
	Bulk sediment	n/i	Br_2 , HNO_3 oxidation to sulfates, STRIP distillation, SO_2 IRMS	Dissolution + precipitation, STRIP distillation, SO_2 IRMS	n/i	n/i
Mauger et al. (1973)	Organic extract from tar sand	n/i	n/i	n/i	n/i	Br_2 oxidation + STRIP distillation, SO_2 IRMS
Orr (1986)	Solvent-extracted sediment	Calculated	HNO_3 oxidation to sulfates, EA-IRMS	n/i	n/i	Parr bomb oxidation to sulfates, EA-IRMS
	Oil/organic extract from sediment					Parr bomb oxidation to sulfates, EA-IRMS
Zaback and Pratt (1992)	Solvent-extracted sediment	Calculated	CrCl_2 distillation, SO_2 IRMS	Dissolution + precipitation, SO_2 IRMS		
	Organic extract from sediment	Calculated			Combustion, SO_2 IRMS	Parr bomb oxidation, SO_2 IRMS
Tuttle and Goldhaber (1993)	Bulk sediment	Calculated	CrCl_2 distillation, SO_2 IRMS analysis	SO_2 IRMS analysis	n/i	Eschka oxidation, SO_2 IRMS
Werne et al. (2008; 2003)	Solvent-extracted sediment	EA-IRMS on bulk sediment	CrCl_2 distillation, EA-IRMS	EA-IRMS on pore water precipitates	n/i	EA-IRMS
	Organic extract from sediment		CrCl_2 distillation, EA-IRMS		n/i	EA-IRMS + compound-specific EA-IRMS
Amrani et al. (2012; 2009)	Oil/Organosulfur standard	EA-IRMS	n/i	n/i	n/i	Compound-specific MC-ICPMS
Oduro et al. (2011)	Solvent-extracted sediment	Calculated	CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*	STRIP distillation, SF_6 IRMS* on pore water precipitates		n/i
	Organic extract from sediment	Calculated			CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*	Raney Ni desulfurization + CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*
Raven et al. (2018; 2016a; 2016b; 2015)	Solvent-extracted sediment	Calculated	HNO_3 oxidation to sulfates, ion chromatography, ICPMS/EA-IRMS	Dissolution + precipitation, ion chromatography, ICPMS/EA-IRMS		n/i
	Organic extract from sediment	Calculated			Oxidation, ion chromatography, ICPMS/EA-IRMS	H_2O_2 oxidation, ion chromatography, ICPMS/EA-IRMS + compound-specific MC-ICPMS
Siedenberg et al. (2018)	Solvent-extracted sediment	n/i	CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*	n/i		Eschka powder oxidation + STRIP distillation, SF_6 IRMS*
	Organic extract from sediment	n/i			n/i	Eschka powder oxidation + STRIP distillation, SF_6 IRMS*
This study	Solvent-extracted sediment	EA-IRMS on bulk sediment	CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*	STRIP distillation, SF_6 IRMS*		NaOCl oxidation + STRIP distillation, SF_6 IRMS*
	Oil/Organic extracts from sediment				CrCl_2 distillation, SF_6 IRMS*	NaOCl oxidation + STRIP distillation, SF_6 IRMS*

4.2. Material and methods

4.2.1. Samples

Due to the large diversity of S forms in nature, their distinct reactivity and potential interaction with natural matrices, our method was developed and tested on several natural samples rather than pure minerals and OSC. These samples were selected among organic matter- and S-rich sediment formations from various locations, and complemented with a S-rich oil (Table 4.2).

Table 4.2. Origin, nature and use of samples. O = oxidation tests (Figures 4.3 and 4.4), N = Raney nickel tests (Table 4.3), W = complete workflow procedure (triplicate analyses, Table 4.4), L = comparison with literature data and biogeochemical interpretation.

	Sample source	Sediment type	Age	TOC (%)	Use
Lake Dziani Dzaha (Mayotte, Indian Ocean)	Sub-superficial sediment	Euxinic lake sediment	Modern (0-1 kyr after Milesi et al., 2020)	9.2 ±0.3	O + N + W + L
Green River Fm (UT, USA)	Core sediment	Microbialite	Eocene (ca. 50 Myr)	31.8 ±0.4	O + N + W + L
Monterey Fm (CA, USA)	Outcrop sediment	Shale	Miocene (5-17 Myr)	7.1 ±0.5	O + W + L
Rozel Point oil (UT, USA)	Oil seep	Crude oil	Tertiary	49.3 ±0.5	O + N + W
Limagne Basin (Massif Central, France)	Outcrop sediment	Microbialite	Oligo-Miocene (5-34 Myr)	13.4 ±0.1	N

We selected sediments from the Eocene Green River Fm Mahogany Zone (Utah, USA; Bradley, 1964; Smith and Carroll, 2015; Tuttle, 1991), and sub-superficial sediments from the modern Lake Dziani Dzaha (Mayotte, Indian Ocean; Leboulanger et al., 2017; Milesi et al., 2020). A marine shale sample from the Miocene Monterey Fm (California, USA; Orr, 1986; Zaback and Pratt, 1992) was added to the sample set. Lastly, we used a sample from Rozel Point seeps (Utah, USA; Thode et al., 1958; Eardley, 1963; Mauger et al., 1973) to evaluate the efficiency of the new method on pure organic matter. A non-referenced sample from the Limagne Basin (Massif Central, France; Wattinne et al., 2003; Seard et al., 2013) was added to compare the yields of S_{org} obtained with Raney nickel (Oduro et al., 2011) and the newly developed method (Table 4.3).

Table 4.3. Comparison of S_{org} contents (mg.g⁻¹ of dry sediment) released with the Raney nickel method (Oduro et al., 2011) and the new method from selected samples. TLE = solvent-soluble organic matter.

	New method	Raney nickel
Lake Dziani Dzaha TLE	0.33 ±0.05 (n = 3)	0.047 ±0.01 (n = 3)
Green River Fm TLE	2.32 ±0.02 (n = 2)	0.11 ±0.05 (n = 2)
Limagne Basin kerogen	1.11 ±0.03 (n = 2)	0.32 ±0.02 (n = 2)
Rozel Point oil	91.78 ±1.05 (n = 3)	0.46 ±0.12 (n = 2)

None of these samples were thermally mature except for the Rozel Point oil seep sample for which maturity was hardly defined (Eardley, 1963); thermal maturation effects on S_{org} recovery is therefore not discussed in this study.

4.2.2. Analytical steps

Samples were freeze dried, ground to $<100\ \mu\text{m}$, and homogenized. Subsamples (*ca.* 1 g) were then subjected to a sequence of chemical extractions in order to specifically recover the different organic (soluble and insoluble) and mineral (S^0 , sulfates, sulfides) S pools (Figure 4.1).

Only Pyrex glassware was used and all chemicals were reagent-grade. Dilutions and washes were performed in 100 mL centrifuge tubes using deionized water. S-purity of all reagents was regularly checked and considered as acceptable when less than $5\ \mu\text{g}$ of S was recovered in a whole blank procedure.

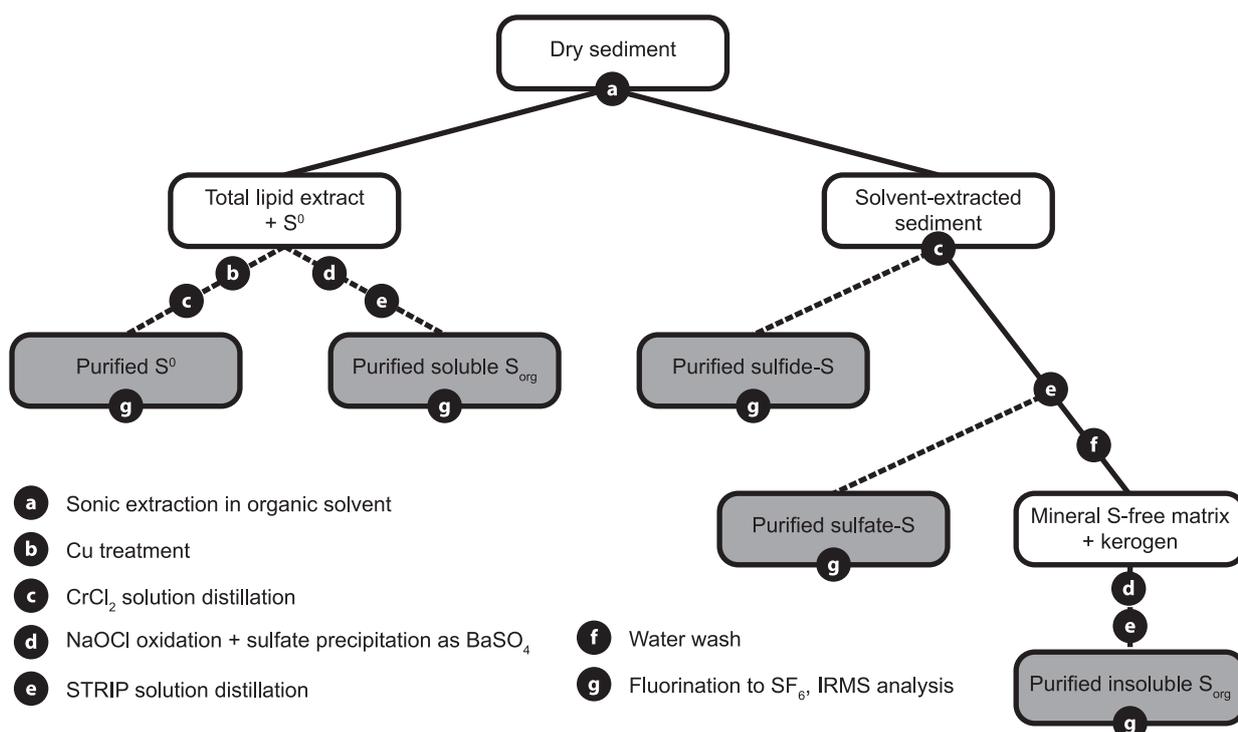


Figure 4.1. Proposed workflow for the sequential recovery of organic and mineral S from sediments/oils as Ag_2S powders, prior to their fluorination and S multi-isotope analysis.

4.2.2.1. Solvent extraction and S^0 precipitation

The soluble organic matter was extracted by multiple sonication cycles (10 minutes each) with methanol (MeOH, twice), dichloromethane (DCM):MeOH (1:1, v/v, twice) and DCM (twice) at room temperature (*ca.* 20°C). The total lipid extract (TLE) was treated with activated copper curls to precipitate S^0 as Cu_xS_y (Blumer, 1957).

4.2.2.2. Reducing distillations

The acidic CrCl_2 (Canfield et al., 1986) and STRIP (Forrest and Newman, 1977; Pepkowitz and Shirley, 1950; Thode et al., 1961) solutions have been extensively used for the extraction of mineral S compounds in samples from a wide range of natural settings and laboratory experiments. Gröger et al. (2009) have shown that the CrCl_2 solution typically converts $99 \pm 1\%$ of both sulfides and S^0 into H_2S , but hardly reacts with individual OSC and sulfates (typical yields $<0.2\%$). However, since the reactivity

of the CrCl_2 solution has never been tested against very fresh natural OM, the eventuality of a reaction with some OSC, *e.g.* organic polysulfides, cannot be totally excluded. Moreover, [Arnold et al. \(2014\)](#) have shown that the STRIP solution typically yields close to 100 % of both sulfides and sulfates, but hardly converts OSC to H_2S . Therefore, the CrCl_2 solution was used to selectively recover sulfide-S and Cu_xS_y -S, whereas the STRIP solution was used to recover sulfate-S from sulfide-free samples.

Due to its sensitivity towards oxidation, the CrCl_2 solution was prepared daily according to [Fossing and Jorgensen \(1989\)](#). A glass bottle closed with a teflon-coated rubber cap was filled with an acidic CrCl_3 solution (80 ml of 3 % HCl and 21.15 g CrCl_3 , 6 H_2O). The Cr(III) solution was then reduced to Cr(II) by the addition of zinc granules (14 g). The solution was stirred under a nitrogen flush until the initial dark green color had completely turned to bright blue.

The STRIP solution is more stable and was used within 6 months after preparation. A glass Erlenmeyer flask was filled with 523 ml of 37 % HCl, 321 ml of 57 % hydriodic acid (HI) and 156 ml of 50 % hypophosphorous acid (H_3PO_2). The solution was heated under a nitrogen flush and gently refluxed for 6 hours.

The apparatus that was used for S distillation is represented in [Figure 4.2](#). We ensured that the treated sample did not contain more than *ca.* 125 μmol S to guarantee a large excess of reagents and allow the reaction to be quantitative. The targeted S pool was converted to H_2S with either 10 mL of 37 % HCl and 25 mL of CrCl_2 solution (sulfides/ S_0) or 25 mL of STRIP solution (sulfates), and refluxed for 3 hours. Produced H_2S was purged and precipitated as Ag_2S in a silver nitrate trap (20 ml of 2.48 % AgNO_3). A few drops of a 25 % ammonia solution were added to the the Ag_2S precipitate, which was then centrifuged, washed three times with 30 ml of deionized water, and lyophilized. The dry Ag_2S powder was stored out of sunlight before fluorination and S multi-isotope analysis.

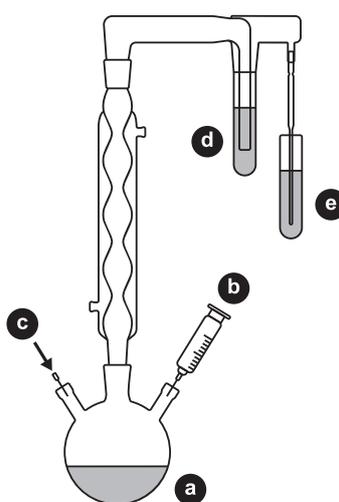


Figure 4.2. Experimental setup used for S distillation; (a) sample with gentle reflux, (b) reducing solution (CrCl_2 /STRIP), (c) nitrogen flush, (d) water acid-trap, (e) silver nitrate sulfur-trap.

4.2.2.3. Oxidation of organic matter

The mineral S-free sediments/oils and S⁰-free TLE were heated at 60 °C under stirring with a 10-15 % NaOCl solution in a 100 mL centrifuge Pyrex tube. It is noteworthy that, even under reflux and stirring, concentrated NaOCl easily tends to evaporate, resulting in a poor reactivity, especially over long reaction times. Therefore, the solution was kept under 70 °C. To guarantee a large excess of hypochlorite ions, we introduced no more than *ca.* 125 µmol S and *ca.* 25 mmol C from each sample for 25 ml of NaOCl solution. Various treatment times (6, 12, 24 and 48 hours) were tested to evaluate the reaction kinetics. This oxidative digestion of organic matter resulted in the liberation of S_{org} from solvent-soluble or insoluble organic matter as sulfates. After reaction, the solution was carefully acidified with 37 % HCl, until pH <2, to allow the consumption of excess hypochlorite ions and carbonate by-products, and to facilitate the precipitation of sulfates. Sulfates were precipitated as BaSO₄ using 20 mL of a saturated BaCl₂ solution (>360 g.L⁻¹). The resulting precipitate was centrifuged and rinsed twice with 20 mL of the saturated BaCl₂ solution, then freeze dried and homogenized before distillation as illustrated in 2.2.2.

4.2.2.4. TOC and GC-MS analyses

The evolution of total organic carbon (TOC) contents in residual sediments during digestion was monitored using an elemental analyzer (Vario ISOTOPE Select, Elementar) equipped with a Thermal Conductivity Detector. The accuracy of the measurements was evaluated using an international sediment standard, namely IVA33802151 (TOC = 9.15 %).

Residual aqueous phases after oxidation with NaOCl were extracted with DCM and ethyl acetate, successively, to investigate the potential soluble organic compounds freed by the process. The extracts were then derivatized with diazomethane and analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), using a Thermo Trace gas chromatograph coupled to a Thermo TSQ Quantum mass spectrometer operating in the electron ionization mode (70 eV) and scanning *m/z* 50 to 700. The temperature of the source was set to 220 °C. Gas chromatographic separations were performed on a HP5-MS column (30 m length with 0.25 mm diameter and 0.1 µm film thickness) with helium as carrier gas (1.1 mL.min⁻¹). The temperature program was: 40°C (10 min), 40-300 °C (6 °C.min⁻¹), isothermal at 300 °C (25 min).

4.2.2.5. Isotope analyses

The Ag₂S powders corresponding to the different organic and mineral S pools were freeze dried, homogenized and weighed in aluminum boats before being fluorinated overnight in Nickel bombs with excess fluorine gas at 350°C. The produced SF₆ was purified cryogenically and by subsequent gas chromatography prior to the determination of its δ³³S, δ³⁴S and δ³⁶S values using a Thermo Scientific MAT 253 dual-inlet IRMS (Au Yang et al., 2016). The accuracy of the measurements was evaluated using an international Ag₂S standard, namely IAEA-S1 (also known as Vienna-CDT), with a δ³⁴S value = -0.3 ‰. Typical analytical deviations were below 0.01 ‰ and 0.1 ‰ for δ³³S or δ³⁴S and δ³⁶S values, respectively,

and ≈ 0.005 ‰ and 0.1 ‰ for $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ values, respectively (1σ).

Total sulfur contents (TS) and associated $\delta^{34}\text{S}$ values were measured with a VarioPYROcube elemental analyzer (Elementar) in NCS combustion mode interfaced in continuous-flow mode with an Isoprime 100 IRMS (Fourel et al., 2014). The accuracy of those measurements was evaluated using the aforementioned international Ag_2S standard and one international BaSO_4 standard (NBS-127, $\delta^{34}\text{S}$ value = $+20.3$ ‰). Typical analytical deviations were below 0.05 % and 0.3 ‰ for the TS and $\delta^{34}\text{S}$ values, respectively (1σ).

4.3. Results and discussion

4.3.1. Procedure validation

Subsamples were first used to test and optimize the oxidation procedure of S_{org} with NaOCl. Then, triplicates of most samples were treated with the full stepwise procedure (Figure 4.1 and Table 4.2). Using a mass balance calculation, the results of the triplicate analyses were compared to those obtained by direct EA-IRMS analysis of the dry sediments as a quantitative validation of the overall analytical workflow.

4.3.1.1. Sorg oxidation to sulfates and recovery

Figure 4.3 shows the evolution of the carbon- and sulfate-contents in TLE and mineral-S free kerogens during 48 hours of NaOCl oxidation at 60 °C. Within 24 hours, less than 7 ± 3 % of the initial carbon remained in the sample, and more than 95 ± 5 % of S_{org} was recovered as sulfates. The GC-MS analysis of residual organic compounds in aqueous phases after 4 and 12 hours of oxidation showed the occurrence of carboxylic diacids (> 4 carbons), chlorinated carboxylic monoacids as well as chlorinated and non-chlorinated benzene carboxylic polyacids (up to hexa-acids). Those products are expectable during the oxidation of organic matter with NaOCl (Wang et al., 2014). More importantly, no OSC (e.g., thiols, thiophenes, sulfoxides, sulfones, sulfonic acids, thioesters, polysulfides) was identified in any aqueous phase, showing an efficient oxidation of S bound to organic matter into recoverable sulfates. It cannot be excluded, however, that some OSC in other matrices may react less efficiently, thus requiring longer reaction time to be entirely oxidized.

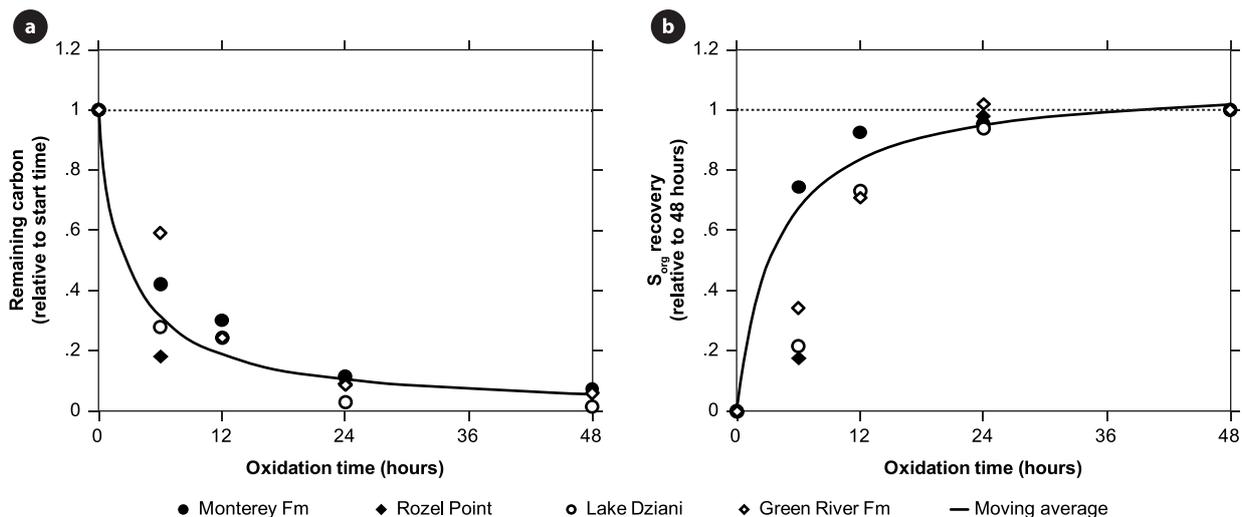


Figure 4.3. Organic carbon content (a) and S_{org} recovery (b) of selected samples along 48 hours of NaOCl oxidation at 60°C.

The remaining S_{org} recovered after 6, 12, 24 and 48 hours revealed no significant isotope evolution associated with the oxidation process (Figure 4.4). This suggests that the progressive organic matter digestion is not associated with significant isotope effects, and that an incomplete oxidation of S_{org} in samples would not impact S isotopes measurement –though quantitative aspects should not be considered in this case.

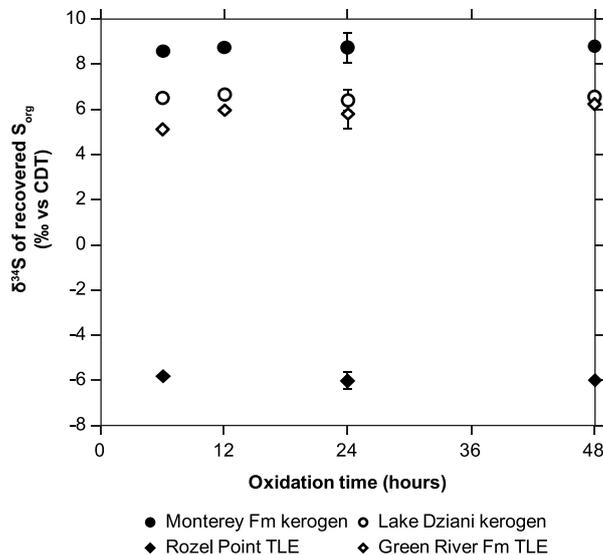


Figure 4.4. $\delta^{34}S$ of recovered S_{org} as a function of NaOCl oxidation time at 60 °C.

For some samples, the yield of S_{org} obtained with our new method was compared with that obtained with the Raney nickel desulfurization method used by Oduro et al. (2011). Much higher yields were obtained with the new method for soluble S_{org} (7 to 200 times, Table 4.3), which can be explained by a possible high steric hindrance of S_{org} in these specific samples. Unsurprisingly, due to the low

kinetics of unfavorable solid-solid reactions, the new method was also significantly more efficient for the insoluble Sorg present in kerogens, compared with the 4-times lower recovery of this S pool using Raney nickel (Table 4.3). None of the quantities of S_{org} recovered with Raney nickel were sufficient for the determination of S isotopic composition with Fluorination-IRMS.

4.3.1.2. Mass balance validation

The TS content and bulk $\delta^{34}\text{S}$ value measured for each bulk sample were compared to those calculated from the S multi-pool analysis of the same sample (triplicate analyses), using the following mass balance equation : $\%S_{\text{total}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{total}} = \sum(\%S_i \times \delta^{34}\text{S}_i)$, where i is in {soluble Sorg; insoluble Sorg; S^0 ; sulfides; sulfates}.

The results are presented in Figure 4.5. The strong consistency between the two approaches ($\text{RMSE}_{\text{TS}} = 0.13\%$ and $\text{RMSE}_{\delta^{34}\text{S}} = 1.07\text{‰}$) and the good replicability of the new method (as shown by the error bars) demonstrate that this new method indeed allows the reliable and quantitative recovery of both soluble and insoluble S_{org} .

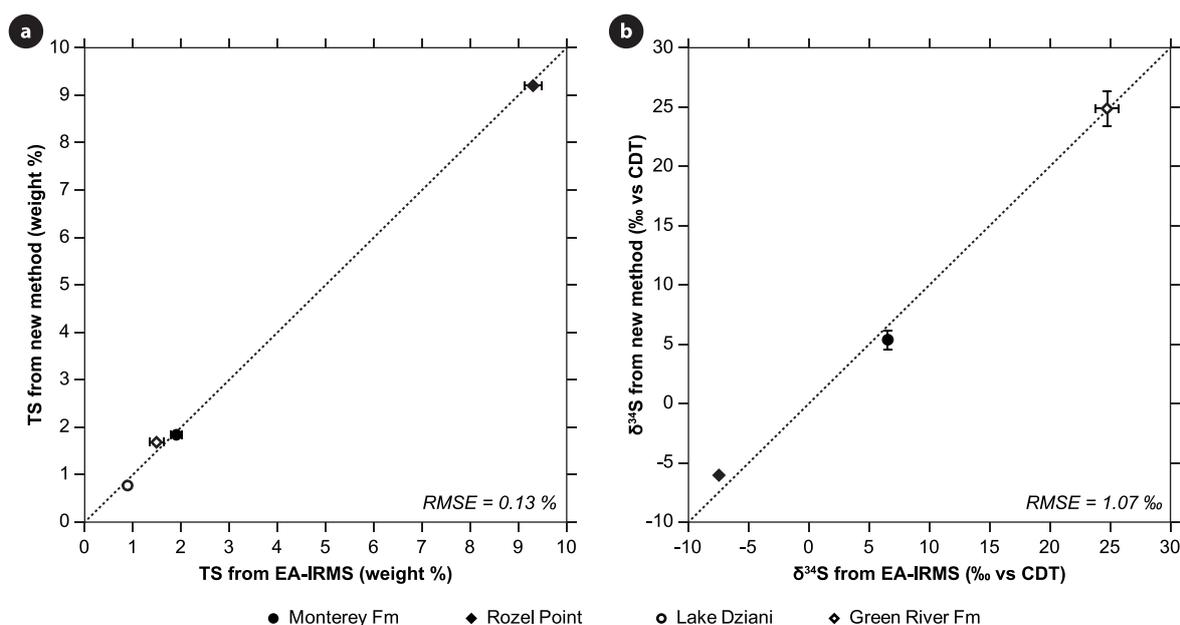


Figure 4.5. Comparison of S mass balances between bulk EA-IRMS and multi-pool SF6-IRMS (new method) analyses; a, TS content calculated from Ag_2S weighing as a function of EA-IRMS bulk evaluation; b, bulk $\delta^{34}\text{S}$ calculated with mass-balance equations from multi-pool SF₆-IRMS analyses, as a function of EA-IRMS bulk evaluation. Error bars show the standard deviation between triplicate analyses.

4.3.1.3. Suitability for multi-isotopes analyses

In addition to the selective and quantitative recovery of different mineral (sulfates, sulfides and S^0) and organic (solvent-extractable and non-extractable) S pools, the newly developed stepwise procedure allows the reliable determination of their S (multi-)isotope composition by IRMS (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) or MC-ICPMS (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S). In the present case, the S multi-isotope composition of the investigated

samples (from IRMS analysis of SF_6 gas) showed mass-dependent fractionation of all S-isotopes with small but significant $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ values, within the range of $\Delta^{33}\text{S} \approx \pm 0.10$ ‰ and $\Delta^{36}\text{S} \approx \pm 1.50$ ‰ (Figure 4.6 and Table 4.4) that are expected for sediments younger than 2 Ga (see review by Johnston, 2011).

4.3.1.4. Suitability for pure organic substrates

The Rozel Point oil was primarily used here to test our oxidation procedure on ‘pure’ S-rich (>90 mg S/g oil) organic matter. The ^{34}S composition of soluble S_{org} as obtained from the new method ($\delta^{34}\text{S} = -6.05 \pm 0.11$ ‰, Table 4.4) differed by ≈ 1.5 ‰ from the EA-IRMS measurement ($\delta^{34}\text{S} = -7.5 \pm 0.3$ ‰). Still, most of S_{org} could be recovered with the new method (with TS estimated to 9.18 ± 0.1 % against 9.29 ± 0.2 % with EA-IRMS), supporting the applicability of our procedure to ‘pure’ petroleum mixtures of OSC (possibly with a longer reaction time). However, the efficiency of the method on fresh biological OSC and on very mature OSC (e.g., Precambrian organic matter) remains to be established but should not be problematic.

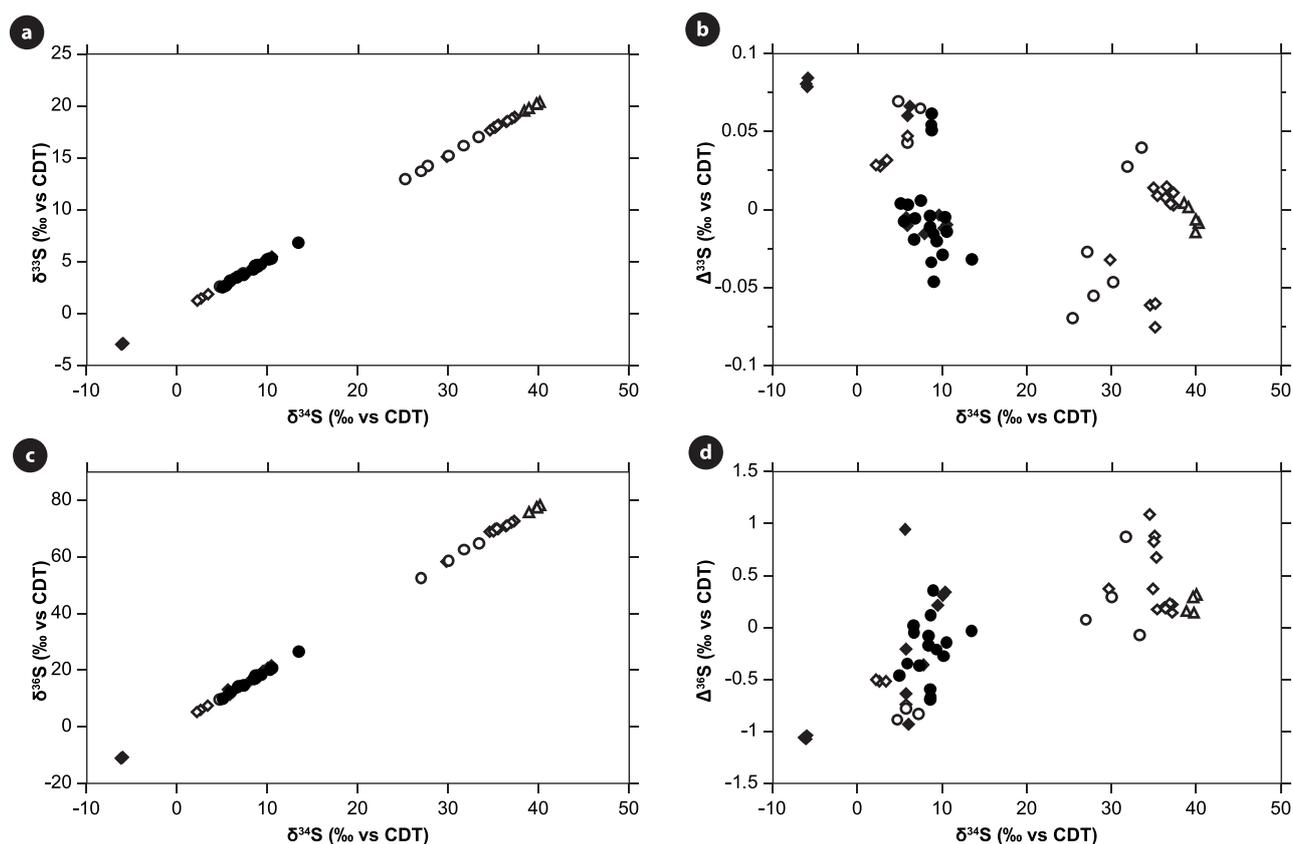


Figure 4.6. Multi-isotope data from the samples of this study; open diamonds, sulfides, open circles, sulfates, open triangles, S^0 , black diamonds, soluble S_{org} , black circles, insoluble S_{org} . a and c show mass-dependent fractionation of all S-isotopes. b and d show the interest of the Δ notation to enhance the variability between samples.

4.3.2. Comparison with literature data and further interpretation of the geological record

Though the source rocks considered in this study have already been largely studied, the S stable (multi-)isotope composition of their different S pools remains poorly documented. A comparison between our ^{34}S data and those reported in previous studies of the Monterey and the Green River Formations is illustrated in Figure 4.7. This is complemented by data obtained for the present-day Lake Dziani Dzaha. Our multi-pool and multiple S-isotope data (Table 4.4), although still limited, were further used to bring new insights on our present understanding of the S isotope signatures observed in these settings (Figure 4.8).

Table 4.4. S content ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of dry sediment) and multiple-isotope composition (‰ vs CDT) of the different S pools from the investigated samples. n/d: non determined or excluded value, due to either a lack of material (under limit of detection) or mass spectrometry issues/contaminations. *The 4th replicate of Lake Dziani Dzaha was sampled in a different part of the core than the three others. It was therefore not used in the mass balance calculations.

Sample	Pool	Replicate	S quantity	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{36}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$
Monterey Fm <i>Bulk (EA-IRMS):</i> $\delta^{34}\text{S} = +6.5 \text{ ‰}$ TS = 1.9 %	Sulfides	1	4.759	2.666	1.465	5.67	0.028	-0.53
		2	5.015	2.251	1.252	4.89	0.029	-0.51
		3	4.416	3.454	1.874	7.16	0.032	-0.53
	Sulfates	1	0.560	4.739	2.573	9.22	0.070	-0.89
		2	0.534	5.868	3.126	11.47	0.043	-0.790
		3	0.642	7.370	3.920	14.29	0.065	-0.84
	S ⁰	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	Kerogen S _{org}	1	3.428	8.768	4.623	17.20	0.051	-0.60
		2	3.462	8.691	4.586	16.97	0.055	-0.68
		3	3.829	8.732	4.615	17.02	0.062	-0.71
	TLE S _{org}	1	0.339	5.871	3.145	11.62	0.061	-0.65
		2	0.269	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	0.285	6.151	3.295	11.86	0.067	-0.94
Rozel Point <i>Bulk (EA-IRMS):</i> $\delta^{34}\text{S} = -7.5 \text{ ‰}$ TS = 9.3 %	Sulfides	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	Sulfates	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	S ⁰	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	Kerogen S _{org}	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	TLE S _{org}	1	92.836	-6.165	-3.034	-11.58	0.081	-1.07
		2	90.728	-6.025	-2.963	-11.33	0.079	-1.08
		3	91.765	-5.960	-2.924	-11.18	0.085	-1.06

Table 4.4 (continued). S content (mg.g⁻¹ of dry sediment) and multiple-isotope composition (‰ vs CDT) of the different S pools from the investigated samples. n/d: non determined or excluded value, due to either a lack of material (under limit of detection) or mass spectrometry issues/contaminations. *The 4th replicate of Lake Dziani Dzaha was sampled in a different part of the core than the three others. It was therefore not used in the mass balance calculations.

Sample	Pool	Replicate	S quantity	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{36}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$	
Lake Dziani <i>Bulk (EA-IRMS):</i> $\delta^{34}\text{S} = +29.3 \text{ ‰}$ TS = 0.9 %	Sulfides	1	2.363	35.143	18.027	69.07	0.014	0.37	
		2	2.485	35.651	18.278	69.86	0.008	0.17	
		3	2.382	35.528	18.216	70.14	0.009	0.67	
		4*	2.522	37.126	19.027	72.71	0.011	0.14	
	Sulfates	1	0.353	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	0.409	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	0.484	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		4*	0.387	33.216	17.077	64.86	0.040	-0.08	
	S ⁰	1	0.647	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		2	0.632	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		3	0.709	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
		4*	0.556	39.583	20.245	77.67	-0.014	0.29	
	Kerogen S _{org}	1	3.768	6.701	3.491	13.82	-0.019	-0.06	
		2	3.478	5.933	3.119	12.05	0.003	-0.35	
		3	3.812	6.781	3.546	14.05	-0.006	0.02	
		4*	3.603	8.228	4.290	16.69	-0.004	-0.09	
	TLE S _{org}	1	0.300	9.613	5.001	19.64	-0.003	0.21	
		2	0.385	10.169	5.277	20.80	-0.012	0.30	
		3	0.319	10.548	5.474	21.56	-0.010	0.	
		4*	0.256	9.070	4.705	18.17	-0.020	-0.21	
Green Riv. Fm <i>Bulk (EA-IRMS):</i> $\delta^{34}\text{S} = +24.7 \text{ ‰}$ TS = 1.5 %	Sulfides	1	10.002	34.714	17.733	68.98	-0.062	1.08	
		2	9.960	35.337	18.050	69.98	-0.061	0.88	
		3	9.303	35.266	17.999	69.78	-0.076	0.82	
	Sulfates	1	0.905	27.832	14.248	n/d	-0.055	n/d	
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		3	0.924	25.349	12.971	n/d	-0.070	n/d	
	S ⁰	1	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		3	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
	Kerogen S _{org}	1	3.821	9.002	4.644	n/d	-0.047	n/d	
		2	4.013	8.690	4.497	17.78	-0.034	0.11	
		3	3.527	10.069	5.209	n/d	-0.029	n/d	
	TLE S _{org}	1	2.302	5.848	3.062	12.03	-0.010	-0.22	
		2	< 0.005	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		3	2.331	5.718	3.001	12.98	-0.005	0.94	

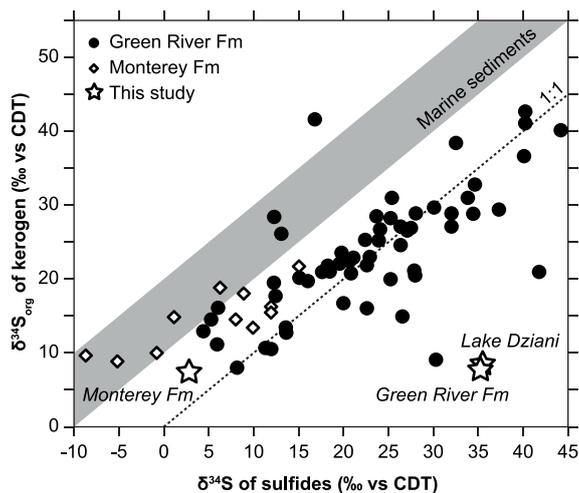


Figure 4.7. Comparison between $\delta^{34}\text{S}$ in sedimentary sulfides and kerogens. Data for the Green River Fm is from Tuttle & Goldhaber (1993), data for the Monterey Fm is from Zaback and Pratt (1992). The expected range for marine sediments is extrapolated after Orr (1986).

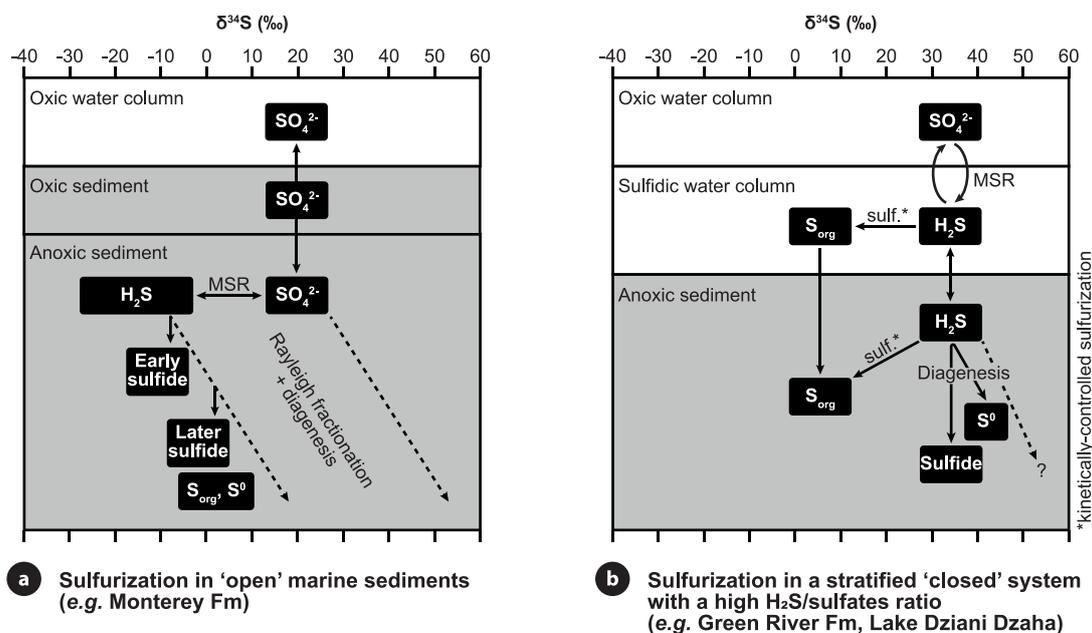


Figure 4.8. Two possible models for S geochemistry and organic matter sulfurization during sediment deposition and diagenesis. (a) S fractionation associated with organic matter sulfurization in the anoxic part of the sediments in 'open' marine environments such as the Monterey Fm. The inflow S derives from marine sulfates. (b) fractionation associated with organic matter sulfurization in a partially sulfidic stratified water column with a high H_2S /sulfates ratio from a 'closed' system such as some Green River Fm members and Lake Dziani Dzaha. The inflow S derives from enriched sulfates resulting from the Rayleigh fractionation of marine sulfates in a closed system (as suggested by Tuttle, 1991). MSR = Microbial Sulfate Reduction.

4.3.2.1. Monterey Formation

The investigated sample of the Monterey Fm mainly contained sulfides and insoluble S_{org} (4.73 ± 0.30 and $3.57 \pm 0.22 \text{ mg.g}^{-1}$ of dry sediment, respectively; [Table 4.4](#)). Sulfates and soluble S_{org} were also present but their concentrations were ca. ten times lower than those of sulfides and insoluble S_{org} , respectively ([Table 4.4](#)). S^0 was not detected, in accordance with the literature ([Zaback and Pratt, 1992](#)). The presence of sulfates (which are only 2-4 ‰ ^{34}S -enriched relative to sulfides; [Table 4.4](#)) was not described as primary in previous literature and could either correspond to artifactual oxidation products formed after sampling (likely during transport and storage) from sulfide minerals and potential organic polysulfides, or to secondary gypsum possibly derived from oxidation of S associated to migrating hydrocarbons ([personal communication A.L. Sessions](#)). Sulfides appeared 3-5 ‰ depleted in ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} = +2.79 \pm 0.61 \text{ ‰}$) relative to soluble ($\delta^{34}\text{S} = +6.01 \pm 0.20 \text{ ‰}$) and insoluble ($\delta^{34}\text{S} = +8.73 \pm 0.04 \text{ ‰}$) S_{org} . This is consistent with literature data ([Zaback & Pratt, 1992](#), [Figure 4.5](#)) and with classical biogeochemical models of the S cycle in ‘open’ sedimentary systems ([Figure 4.8a](#)).

Indeed, despite a large heterogeneity of sedimentary facies in the Monterey Fm, most of them are described as marine-influenced deposits ([Orr, 1986](#); [Zaback and Pratt, 1992](#)). In these environments, S mainly derives from marine sulfates ($\delta^{34}\text{S} \approx +20 \text{ ‰}$) which, in anoxic porewaters, can be reduced to H_2S by MSR ([Canfield and Des Marais, 1993](#)). This major microbial process is associated with a large depletion in ^{34}S , typically with $\delta^{34}\text{S}_{\text{porewater sulfate}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = 30$ to 50 ‰ ([Habicht and Canfield, 1997](#); [Canfield, 2001](#)). ^{34}S -depleted H_2S can then react with sedimentary iron or organic matter to produce iron sulfides or OSC, respectively. While the formation of iron sulfides only induces small S isotope fractionations, the sulfurization of organic matter seems to induce a slight ^{34}S -enrichment (generally $< 5 \text{ ‰}$) of S_{org} relative to sulfides ([Orr, 1986](#); [Werne et al., 2003](#); [Amrani, 2014](#)). This is classically explained by a different timing of sulfurization, with the formation of iron sulfides (classically pyrite) occurring faster than the sulfurization of organic matter ([Tuttle, 1991](#); [Tuttle and Goldhaber, 1993](#); [Werne et al., 2003](#)). As schematized in [Figure 4.8a](#), the delayed sulfurization of organic matter likely involves sulfates/reduced sulfur species enriched in ^{34}S by Rayleigh fractionation of the residual inorganic S pool. With time, this may result in a continuous enrichment of the $\delta^{34}\text{S}$ signatures of sulfides and S_{org} until the source of mineral S is totally depleted ([Thode et al., 1961](#); [Zaback and Pratt, 1992](#); [Tuttle and Goldhaber, 1993](#); [Figure 8a](#)), as supported by the large range of $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides (between $\approx -9 \text{ ‰}$ and $\approx +20 \text{ ‰}$) reported for the Monterey Fm ([Figure 4.7](#); [Zaback and Pratt, 1992](#)). However, upon Rayleigh fractionation, one would predict positive $\Delta^{33}\text{S}$ ($> 0.1 \text{ ‰}$) and strongly negative $\Delta^{36}\text{S}$ ($< 1.0 \text{ ‰}$) (see [Ono et al., 2006b](#); [Sansjofre et al., 2016](#)) which would result from mass-conservation effects (e.g. [Farquhar et al., 2007](#)). These values are however not observed in the present study, which deserves further investigation with a larger set of samples.

4.3.2.2. Green River Fm and Lake Dziani Dzaha

As for the Monterey Fm, the main S pools in the selected samples from the Mahogany Zone of the Green River Fm and from the sub-surface sediments of Lake Dziani Dzaha were sulfides and S_{org} (Table 4.4). The latter, however, essentially occurred as solvent insoluble S_{org} in Lake Dziani Dzaha (0.34 ± 0.05 and 3.69 ± 0.18 mg.g⁻¹ of dry sediment for soluble and insoluble S_{org} , respectively), whereas the amount of soluble S_{org} in the sample from the Green River Fm was of the same order of magnitude as insoluble S_{org} (2.32 ± 0.02 and 3.79 ± 0.25 mg.g⁻¹ of dry sediment, respectively). Sulfides (essentially iron sulfides) were also present in a *ca.* four times higher concentration in the Green River Fm than in Lake Dziani. Variable relative abundances of the main S pools between both samples might reflect varying organic matter source or nature, sulfurization mechanisms, iron availability and depositional and diagenetic (*e.g.*, ageing) histories (Table 4.2). A significant amount of S^0 (0.66 ± 0.04 mg.g⁻¹ of dry sediment) was also detected in Lake Dziani Dzaha sediments while only traces (< 0.005 mg.g⁻¹ of dry sediment) were detected in the Green River sample. Low amounts of sulfates (< 5.5 % of total S) were recovered in both samples, which likely are artifactual oxidation products of mineral sulfides and eventual organic polysulfides. A strong argument for the absence of native sulfates in sediments from Lake Dziani Dzaha is the very low content of sulfates (< 3 μ M) in the present-day partially anoxic water column (Leboulanger et al., 2017) which is far from their supersaturation threshold. Despite differences in S content and speciation, the selected samples from the Green River Fm and from Lake Dziani showed striking similarities in their S multi-isotope compositions (Table 4.4 and Figure 4.7), with sulfides exceptionally enriched in heaviest S-isotopes (*i.e.*, $\delta^{34}S \approx +35$ ‰), while solvent soluble and insoluble S_{org} being strongly depleted (by -25 to -30 ‰ for ^{34}S) relative to sulfides (Table 4.4). Highly- ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S -enriched S^0 was also observed in Lake Dziani Dzaha with values of $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ and $\Delta^{36}S$ slightly above those of sulfides ($\approx +4$, $+2$ and $+7$ ‰, respectively, *i.e.* $\approx +5.5$ % of their values). Such uncommon S isotope features suggest strong similarities between these two ecosystems and a biogeochemical functioning clearly distinct from that of marine systems such as the Monterey Fm (Figures 4.7 and 4.8).

^{34}S highly-enriched sulfides have already been reported in samples from the late stages of the Green River Fm (Thode et al., 1958; Mauger et al., 1973; Tuttle and Goldhaber, 1993). The authors suggested that this enrichment was the result of a long-term Rayleigh fractionation process in past Green River lakes, driven by MSR and the diagenetic precipitation of depleted sulfides. According to Tuttle and Goldhaber (1993), a main difference with ‘open’ marine systems is that Green River lakes behaved as ‘closed’ systems, *i.e.* with no renewing of sulfate from the water column. Lake Dziani Dzaha can actually be considered similarly. This hypersaline tropical and insular stratified phreatomagmatic crater lake has no present-day connection to seawater, but its high S content most likely originates from initial marine sulfates (Leboulanger et al., 2017). In such ‘closed’ and stratified systems, the presence of a large anoxic water layer favors the production of sulfides by MSR and their subsequent precipitation as iron sulfides or their reaction with organic matter, inducing a progressive enrichment in heavy isotopes of the residual S pool (Figure 4.8b). It is noteworthy, however, that the geological record of the Green River Fm is the result of multiple long-scale sedimentary evolutions over 100,000 years (Tuttle and

Goldhaber, 1993), whereas the sedimentary story of Lake Dziani Dzaha is less than 9000 years (Zinke et al., 2003). Different mechanisms could have been involved in the temporal evolution of isotopic signature recorded in both systems. Remarkably, as mentioned above, “closed”-system (Rayleigh-type) model predicts positive $\Delta^{33}\text{S}$ and negative $\Delta^{36}\text{S}$ signatures which, again, were not observed here, possibly pointing towards yet unknown specific S fractionation mechanisms.

The second remarkable feature observed for the Green River Fm and Lake Dziani Dzaha was the strong depletion in heavy S isotopes of S_{org} relative to sulfides (by -25 to -30 ‰ for ^{34}S). Such an isotopic shift has been previously reported in some studies of the Green River Fm, but the values were not discussed further than the fact that they were out of range compared to usual marine and euxinic environments (Mauger et al., 1973; Tuttle and Goldhaber, 1993). Interestingly, a recent compound-specific $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analysis of organic matter from the Cariaco Basin showed a *ca.* 10 ‰ depletion of several OSC (*e.g.*, triterpenoid thianes, and acyclic isoprenoid thiophenes and thiolanes) relative to pyrite and to total extractable and residual S_{org} (Raven et al., 2015). The authors suggested that total S_{org} likely contains a mixture of OSC with distinct S-isotopic compositions formed by different sulfurization pathways (reversible vs irreversible sulfurization processes). Shavar et al. (2018) further suggested that ^{34}S -depletion of OSC relative to pyrite could be the result of competitive reactions between iron, sulfur and organic matter, in particular in iron-limited environments. Under these specific conditions, contrary to the ‘open’ marine systems described above, organic compounds might react with reduced sulfur species at the earliest stage of burial more efficiently than iron, thus recording the $\delta^{34}\text{S}$ signature of reactive sulfides whereas the formation of iron sulfides might be delayed due to complexation or sorption of iron by the organic matter (Figure 4.8b). S-isotopic shifts between S_{org} and mineral sulfides might thus result from a predominant kinetic isotope effects occurring during the fast sulfurization of organic matter by different pathways that remain to be characterized.

4.4. Conclusions

We validated a new stepwise chemical procedure for the quantitative recovery and multi-isotope (^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) analysis of S_{org} present in both solvent-extractable (bitumen) and residual (kerogens) organic matter. This method is further compatible with the analysis of different inorganic S species (S^0 , sulfates and sulfides) in the same samples. The most distinguishing feature of this procedure is the use of NaOCl as an oxidative agent for the degradation of organic matter and release of S_{org} as recoverable sulfates. The efficiency of this analytical oxidation step was demonstrated with geological samples of various age and S-content (contemporary anoxic sediment, source rocks and oil), noticeably showing that it does not introduce any artificial fractionation of S_{org} multi-isotopes. This method can be used either for the determination by EA-IRMS of the S-content and $\delta^{34}\text{S}$ of different S-pools recovered as Ag_2S powders, or for the high-precision multi-isotope analysis of these Ag_2S powders by IRMS ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ from SF_6) or MC-ICPMS ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$).

The application of this S multi-pool approach to samples from the Mahogany zone of the Green

River Fm and the contemporaneous Lake Dziani Dzaha revealed striking and similar features of their S isotope composition, including highly-enriched mineral sulfides (with values of $\delta^{34}\text{S}$ around +35‰), and pools of S_{org} depleted in ^{34}S by *ca.* -27 ‰ relative to sulfides. This depletion contrasts with the typical (+5/+10 ‰) enrichment in ^{34}S of S_{org} relative to sulfides observed in marine sediments and confirmed in the present study with a sample from the Monterey Fm (for which we report a +4.9 ‰ enrichment in ^{34}S of S_{org} relative to sulfides). Such uncommon S isotopic characteristics probably point to fast sulfurization of organic matter (with a kinetically controlled S fractionation) from ^{34}S -enriched sulfides/sulfates, leading to a strong $^{34}\text{S}_{\text{org}}$ depletion.

Chapitre 5

*Un regard multi-isotopique
sur l'évolution biogéochimique du lac Dziani Dzaha*

5.1. Introduction

Comme cela a été illustré dans les chapitres précédents, le lac Dziani Dzaha se place comme un analogue de choix pour mieux comprendre les environnements de dépôt salés et alcalins, souvent anoxiques, associés à la mise en place de certaines roches-mères pétrolières comme la Formation de la Green River, ou les microbialites bitumineuses d'Orbagnoux et de la Limagne (Tribovillard et al., 2000 ; Wattinne et al., 2003 ; Smith & Carroll, 2015). Son système actuel réunit des caractéristiques particulières telles qu'une hypersalinité saisonnière et une alcalinité 100 fois supérieure à celle de l'eau de mer, propices au développement d'une biomasse abondante et dominée par des cyanobactéries du genre *Arthrospira* (Leboulanger et al., 2017 ; Bernard et al., 2019), et des signatures isotopiques insolites avec notamment un fort enrichissement en ^{13}C des carbonates ($\delta^{13}\text{C} \approx +12 \text{‰}$) et en ^{34}S des sulfates et du H_2S ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{‰}$) dans la colonne d'eau (Cadeau, 2017, Tableau 5.1). Les sédiments du lac ne sont pas moins singuliers puisque des mécanismes de diagenèse inhabituellement précoces y ont été démontrés, caractérisés notamment par la réduction de la matière organique (MO) (Chapitre 3), la déstabilisation d'hydromagnésite primaire en saponite dans les sédiments superficiels (Milesi et al., 2019 ; Milesi et al., 2020) ou encore la formation de huntite plus en profondeur (Chapitre 3). D'autres exemples d'environnements actuels présentant des caractéristiques similaires ont été décrits : les lacs salés alcalins présentent par exemple une colonne d'eau généralement stratifiée et souvent plus alcaline encore que celle du lac Dziani (comme le lac Mono, Californie, ou le lac Solar, Egypte, avec des pH proches de 12 ; Klok et al., 1984 ; Grant, 2006). Des microbialites, parfois magnésiennes, associées à l'activité de certaines cyanobactéries comme *Arthrospira* y ont souvent été observées, comme par exemple au lac Petukhovskoe (Russie ; Samylina & Saytseva, 2019), au lac Magadi (Kenya ; Grant, 2006) ou encore à la Pečena slatina (Serbie ; Williams, 1981 ; Fužinato et al., 2010). Un enrichissement en ^{13}C de ces carbonates a également pu y être mesuré (e.g. à Kirimati, Océan Pacifique ; Shen et al., 2019) et attribué à une méthanogénèse intense, tout comme un ensemble de processus diagenétiques précoces en lien avec la déstabilisation de ces carbonates et la formation de composés organiques soufrés (COS ; au lac Mono, Bischoff et al., 1991 ; au lac Mangrove, Bermudes ; Canfield et al., 1998). Cependant, la combinaison de toutes ces caractéristiques est relativement unique au lac Dziani Dzaha parmi les environnements actuels, et le rend, sur bien des aspects, plus proche de certaines roches-mères pétrolières que nous avons évoquées que d'autres lacs salés alcalins actuels.

Leboulanger et al. (2017), Cadeau (2017) et Milesi et al. (2020) ont mis en évidence une contribution importante de flux de CO_2 magmatiques (observés sur différents sites de bullage du lac) à la forte disponibilité en carbone du système, ainsi qu'un recyclage intense de la MO, notamment par la méthanogénèse, attestée par la présence d'archées méthanogènes (Leboulanger et al., 2017 ; Hugoni et al., 2018) et l'identification de méthane biogénique dans les gaz issus de certains sites de bullage (Milesi et al., 2019).

Tableau 5.1. Comparaison de certaines caractéristiques biogéochimiques de la colonne d'eau actuelle du lac Dziani Dzaha (Cadeau, 2017) et de l'Océan Indien (Hoefs, 2009).

	Lac Dziani Dzaha actuel	Océan Indien actuel
Stratification/euxinie	Stratifiée, majoritairement anoxique, partiellement euxinique	Peu/non stratifié, oxygène
Productivité primaire	Photosynthèse cyanobactérienne	Photosynthèse phytoplanctonique
Salinité	35 à 70 g.L ⁻¹	≈ 35 g.L ⁻¹
Alcalinité, pH	Forte, pH ≈ 9	Modérée, pH ≈ 8
Teneur en carbonates	≈ 150 mM	≈ 2 mM
Teneur en sulfates	0 à 3 mM	≈ 28 mM
Teneur en H₂S	0 à 6 mM	0 mM
δ¹³C des carbonates	≈ +12 ‰	0 ‰
δ³⁴S des sulfates/H₂S	≈ +35 ‰	+22 ‰

Bien que le lac Dziani soit actuellement surélevé d'environ 6 m par rapport au niveau de la mer dans le lagon qui entoure Mayotte, il a vraisemblablement été initialement alimenté par une incursion marine lors de l'épisode phréatomagmatique à l'origine du cratère (Nehlig et al., 2013). Dans ce chapitre, nous avons cherché à apporter des éléments de réponse à certaines interrogations soulevées par cette hypothèse :

- L'enregistrement sédimentaire de la carotte C18 permet-il d'identifier une signature marine au niveau des sédiments les plus anciens pour confirmer le mode de remplissage initial du lac ?
- La sursaturation du lac Dziani en éléments comme le sodium, le brome ou le potassium par rapport à l'eau de mer suggère une évaporation d'une partie du volume initial du lac au cours de son histoire (Puyraveau, 2016). Est-il possible de retracer en partie l'histoire de cette évaporation ?
- Comment et quand la stratification (au moins en termes d'oxycline) et l'euxinie du lac actuel se sont-elles mises en place ?
- Quels ont été les moteurs de l'évolution du lac Dziani depuis sa mise en place, à l'origine de son ensemble unique de caractéristiques géochimiques actuelles ?
- Comment caractériser et interpréter l'évolution des cycles biogéochimiques du carbone, du soufre, de l'azote et de l'oxygène au cours de l'histoire du lac ?

Ce chapitre présente l'étude de l'ensemble des sédiments de la carotte C18 sur la base de l'utilisation de nombreux outils isotopiques (δ¹³C des carbonates et de la MO, δ¹⁵N total, δ¹⁸O des carbonates, et approches multi-phasiques pour l'étude quadri-isotopique du soufre ; Chapitre 4). L'intérêt d'approches multi-isotopiques pour mieux décrire et comprendre la complexité des cycles biogéochimiques prévalant dans des environnements de dépôt a déjà été illustrée par de nombreux travaux (e.g. Hoefs,

2009 ; Poser et al., 2016 ; Cadeau, 2017 ; Muller et al., 2017 ; Rosenberg et al., 2018), et a ici pour but d'étendre les réflexions des chapitres précédents concernant l'évolution des cycles biogéochimiques du lac Dziani Dzaha.

5.2. Matériel et méthodes

Les conditions de prélèvement des 161 échantillons de la carotte C18 utilisés pour cette étude, les méthodes de préparation et d'analyse sont décrites dans le [Chapitre 2](#). Une description plus détaillée de la méthode employée pour l'investigation multi-phasique (sulfures, sulfates, soufre organique du kérogène, S⁰), quadri-isotopique du cycle du soufre est proposée dans le [Chapitre 4](#). L'évaluation des incertitudes associées à ces méthodes est présentée dans les [Chapitres 2 et 4](#).

Du fait de leur complexité, *i.e.* de leurs exigences en termes de temps de préparation et/ou de moyens analytiques, certaines investigations n'ont été menées que sur une sélection d'échantillons (voir [Tableau 2.2](#) du [Chapitre 2](#) et les [Données Supplémentaires, S.2](#)). Ces échantillons ont été choisis sur la base de critères visant à assurer une bonne représentativité des faciès et unités identifiés dans la carotte C18, et une disponibilité de ces échantillons en quantités suffisantes pour permettre des analyses approfondies.

5.3. Résultats

5.3.1. Evolution des compositions en ¹⁵N, ¹⁸O et ¹³C

5.3.1.1. Evolution de la composition en ¹⁵N total

L'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ (total) des sédiments du lac Dziani, le long de la carotte C18, est illustrée en [Figure 5.1](#). Bien que ces mesures aient été effectués sur des sédiments totaux (dessalés), elles reflètent avant tout la composition de la MO sédimentaire, qui concentre la majorité de l'azote dans les sédiments ([Hoefs, 2009](#)).

L'unité inférieure semble être essentiellement marquée par un enrichissement progressif de 3 à 5 ‰ en ¹⁵N de la MO sédimentaire, à partir de compositions proches de celle des nitrates des océans actuels ($\delta^{15}\text{N} \approx +5$ ‰). En effet, les nitrates représentent une source importante d'azote pour la biomasse microbienne dans les océans et leur assimilation est généralement associée à des fractionnements faibles ([Sigman et al., 2009](#) ; [Lam & Kuypers, 2011](#)). Toutefois, la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ mesurée pour l'échantillon le plus basal ($\approx +9$ ‰) ne s'intègre apparemment pas dans cette tendance globale et est significativement différente de celle attendue pour de la MO déposée en milieu marin. Elle pourrait indiquer que cet échantillon ne correspond pas aux premiers niveaux déposés après la formation du lac par remplissage par de l'eau marine. L'histoire du lac pourrait donc avoir débuté avant le dépôt de l'échantillon le plus basal et ne serait pas enregistrée dans la carotte C18.

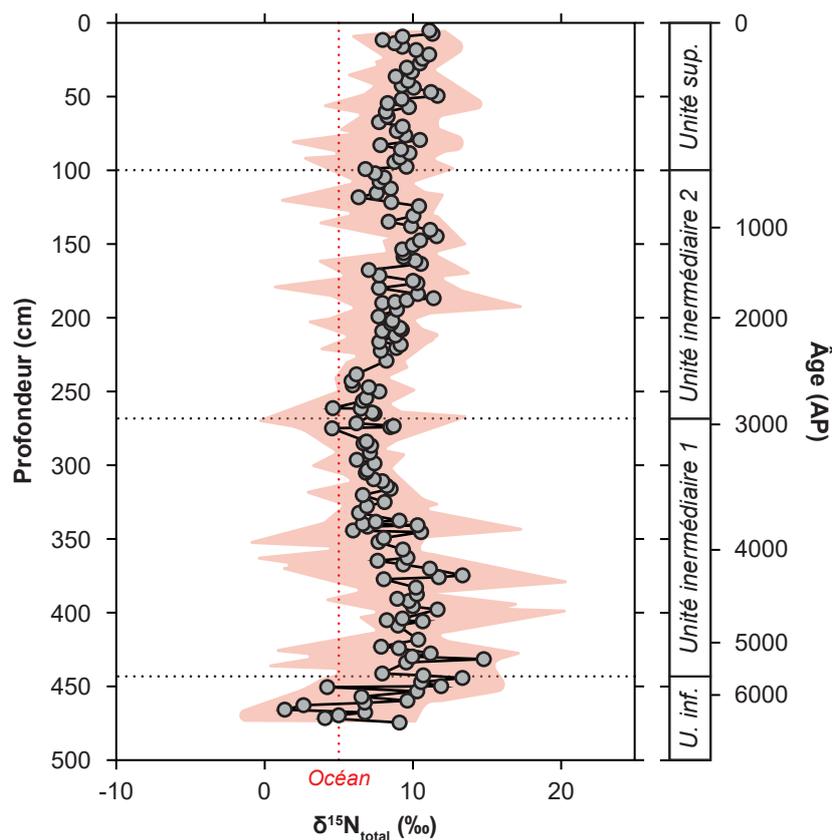


Figure 5.1. Evolution du $\delta^{15}\text{N}$ (total) des sédiments le long de la carotte C18. L'aire surlignée correspond aux incertitudes associées à ces mesures (propagation des erreurs internes et externes, Chapitre 2).

Suite à l'enrichissement en ^{15}N de la MO décrit dans l'unité inférieure, depuis environ 5800 ans (unités intermédiaire et supérieure), la composition isotopique de l'azote sédimentaire du lac semble être restée relativement stable ($\delta^{15}\text{N} \approx +10$ ‰). La période de transition entre l'unité intermédiaire 1 et l'unité intermédiaire 2 (il y a environ 3000 ans) pourrait être une exception, marquée par des signatures un peu moins enrichies en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} \approx +7$ ‰).

Malgré des incertitudes analytiques fortes, l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ dans la carotte C18 apparaît donc principalement caractérisée par une période de transition au cours du dépôt de l'unité inférieure, et une certaine stabilité depuis.

5.3.1.2. Evolution de la composition en ^{18}O des carbonates

L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates sédimentaires le long de la carotte C18, est proposée en Figure 5.2.

L'unité inférieure est principalement marquée par un enrichissement en ^{18}O des carbonates depuis des compositions négatives ($\delta^{18}\text{O} \approx -5$ ‰) vers des compositions positives ($\delta^{18}\text{O} \approx +4$ ‰). A l'instar de ce qui a été mis en évidence pour la composition en ^{15}N des sédiments du lac (5.3.1.1), l'échantil-

lon le plus basal de la carotte semble faire exception à cette évolution et présente un $\delta^{18}\text{O}$ proche de +3 ‰ qui pourrait attester d'une histoire du lac Dziani antérieure à celle enregistrée par la carotte C18.

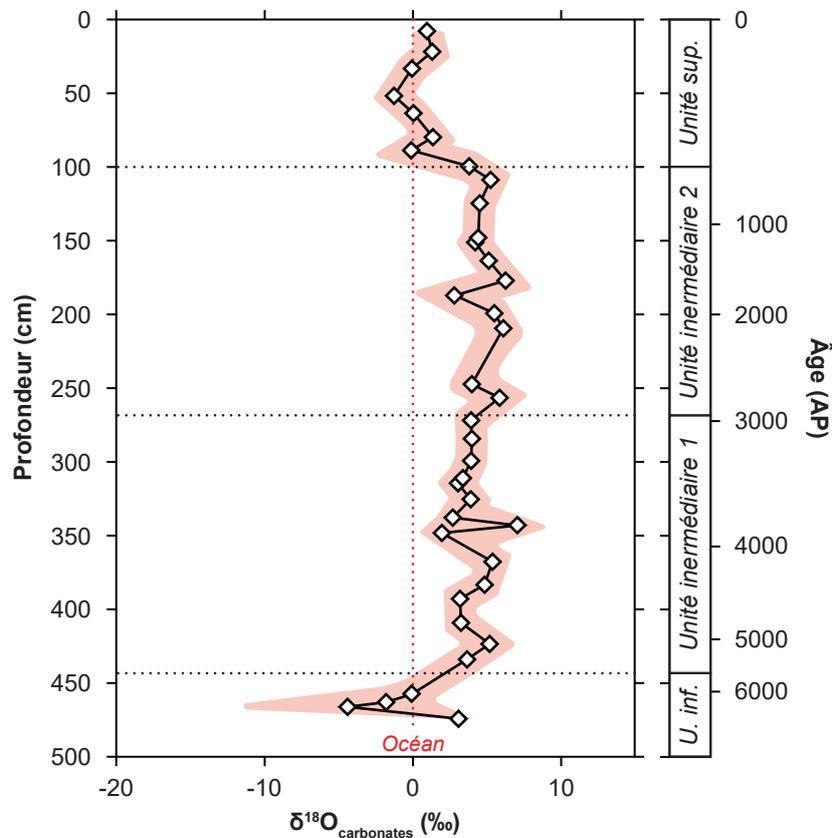


Figure 5.2. Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates sédimentaires le long de la carotte C18. L'aire surlignée correspond aux incertitudes associées à ces mesures (propagation des erreurs internes et externes, Chapitre 2).

La composition en ^{18}O des carbonates le long de l'unité intermédiaire semble relativement stable avec un $\delta^{18}\text{O}$ autour de +4 ‰. Cependant, la mise en place de l'unité inférieure (il y a environ 800 ans) est marquée par un appauvrissement rapide en ^{18}O de l'ordre de 4 ‰. La composition des carbonates semble stable depuis cet événement, avec un $\delta^{18}\text{O}$ autour de 0 ‰.

5.3.1.3. Evolution de la composition en ^{13}C des carbonates et de la matière organique

Nous avons vu dans le Chapitre 3 que les sédiments du lac sont extrêmement riches en carbone organique (avec une teneur en carbone organique, TOC, médiane de 7,3 %) et en carbonates (avec une teneur en carbone inorganique, TIC, médiane de 4,4 %). Ces carbonates sont de nature variable et certains (aragonite, calcite, hydromagnésite) sont associés à une précipitation biochimique sous la forme, typiquement, de stromatolithes (Gérard et al., 2018), tandis que d'autres auraient une origine diagénétique (produits de déstabilisation de l'hydromagnésite et huntite) qui pourrait être favorisée par les influx de CO_2 volcanique (Milesi et al., 2019 ; 2020) ou issus de la méthanogénèse. La production primaire de MO est elle-même étroitement liée au cycle des carbonates dans le lac actuel, les efflores-

cences cyanobactériennes étant souvent associées aux sites de bullage de CO_2 (Leboulanger et al., 2017 ; Milesi et al., 2019). L'étude non pas indépendante, mais comparée, de l'évolution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la MO et des carbonates, fréquemment utilisée dans les études paléo-environnementales (e.g., Kump & Arthur, 1998 ; Xu et al., 2006 ; Oehlert & Swart, 2014) semble donc une nécessité pour comprendre l'évolution du cycle biogéochimique du carbone au cours de l'histoire du lac Dziani.

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$) et de la MO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) sédimentaires le long de la carotte C18 est présentée en Figure 5.3. Il n'est pas à exclure que les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ soient en partie impactées par une variabilité, difficile à évaluer, liée à la diversité des faciès échantillonnés et aux grandes hétérogénéités de TOC (de 0,1 à 27,9 %) et TIC (de 0,8 à 10,2 %) le long de la carotte (Chapitre 3), qui peuvent influencer sur l'efficacité des traitements préparatifs (dessalages et décarbonatations), conduisant d'ailleurs à certaines difficultés lors de la mise en place de ces protocoles (Chapitre 2). Toutefois, certaines tendances apparaissent clairement dans la Figure 5.3.

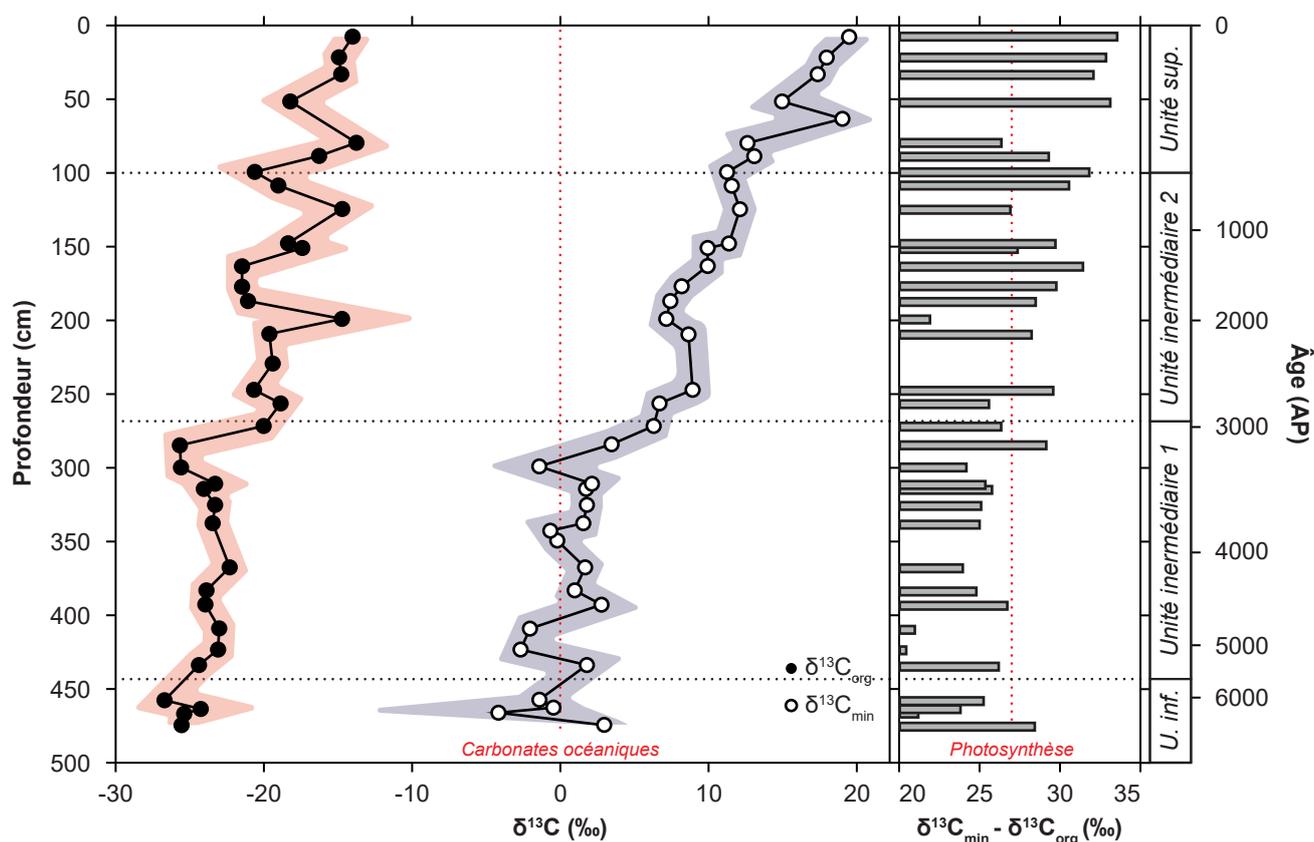


Figure 5.3. Evolution absolue et relative du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et de la MO sédimentaires le long de la carotte C18. Laire surlignée correspond aux incertitudes associées à ces mesures (propagation des erreurs internes et externes, Chapitre 2).

Le long de l'unité inférieure et de l'unité intermédiaire 1, les compositions isotopiques en carbone de la MO et des carbonates sont relativement stables compte-tenu des incertitudes ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx -25$ ‰ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} \approx 0$ ‰). A partir de la fin du dépôt de l'unité intermédiaire 1 (vers 300 cm de profondeur,

environ 3200 ans AP) et jusqu'à l'actuel, un enrichissement en ^{13}C est enregistré dans la carotte à la fois pour la MO (+11 ‰) et pour les carbonates (+19 ‰). Cet enrichissement est toutefois plus important pour les carbonates que pour la MO, résultant en une accentuation de l'écart isotopique entre ces deux phases au cours des derniers 3000 ans ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx 25$ ‰ jusqu'il y a 3000 ans et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx 30$ ‰ dans les sédiments les plus récents).

5.3.2. Evolution de la distribution multi-phasique et de la composition quadri-isotopique du soufre

De même que pour le carbone, de nombreuses phases porteuses de soufre coexistent dans les sédiments du lac : des formes réduites organiques (S_{org} de la MO soluble et insoluble) et inorganiques (sulfures), des formes oxydées (sulfates) et des formes élémentaires (S^0). La carotte n'ayant pas pu être échantillonnée spécifiquement pour une préservation optimale des sulfures (et notamment, des formes dissoutes dans l'eau de porosité, typiquement H_2S), des artefacts d'oxydation sont attendus. Ce type d'artefacts a d'ailleurs été discuté dans le [Chapitre 4](#). Aussi, lorsque les analyses des « sulfates » sont présentées et discutées dans cette thèse, ils incluent en fait des sulfates primaires, mais également des sulfates issus de produits d'oxydation de sulfures (et éventuellement de sulfites et de thiosulfates). De manière générale, les résultats d'analyse isotopiques de ces « sulfates » sont donc à considérer avec prudence.

Par ailleurs, il semble important de rappeler que le protocole de préparation des échantillons pour l'analyse multi-phasique du soufre a été appliqué à des sédiments secs, mais non dessalés ([Chapitre 2](#)). En conséquence, les phases purifiées et analysées sont issues du matériel sédimentaire, mais également d'éventuelles formes libres initialement dissoutes dans l'eau de porosité.

Le S_{org} de la MO soluble (TLE) n'a pas été quantifié ni analysé dans cette étude par manque de temps est n'est donc pas discuté ici ; il a toutefois été séparé des autres phases soufrées. Néanmoins, nous avons montré dans le [Chapitre 4](#) une forte similitude entre les compositions isotopiques en soufre de la MO soluble (TLE) et insoluble (kérogène ou proto-kérogène) des différents échantillons sédimentaires qui ont servi à mettre au point le protocole d'analyse multi-isotopique du S_{org} . La composition isotopique du S_{org} du (proto-)kérogène reflète donc vraisemblablement assez bien celle attendue pour le S_{org} du TLE.

5.3.2.1. Evolution de la distribution multi-phasique du soufre

L'évolution de la teneur et de la distribution en sulfures, « sulfates », S^0 et S_{org} du kérogène dans les sédiments du lac est illustrée dans la [Figure 5.4](#). La teneur totale en soufre est très variable et oscille entre $\approx 0,45$ et 4,5 %.

Les plus fortes variations de teneurs en soufre sont observées dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire (écart-type de 0,92 % sur la teneur en soufre total), les teneurs en soufre présentant une plus faible variabilité dans l'unité supérieure (écart-type de 0,48 % sur la teneur en soufre total). Il est également intéressant de noter l'absence de S^0 sous 100 cm de profondeur et sa présence au-dessus. En-

fin, il est notable que les plus fortes teneurs en « sulfates » sont observées entre 477 et 100 cm, ces-derniers étant détectés en très faibles quantités dans l'unité supérieure de la carotte. Sur l'ensemble de la carotte, les formes réduites de soufre sont prédominantes.

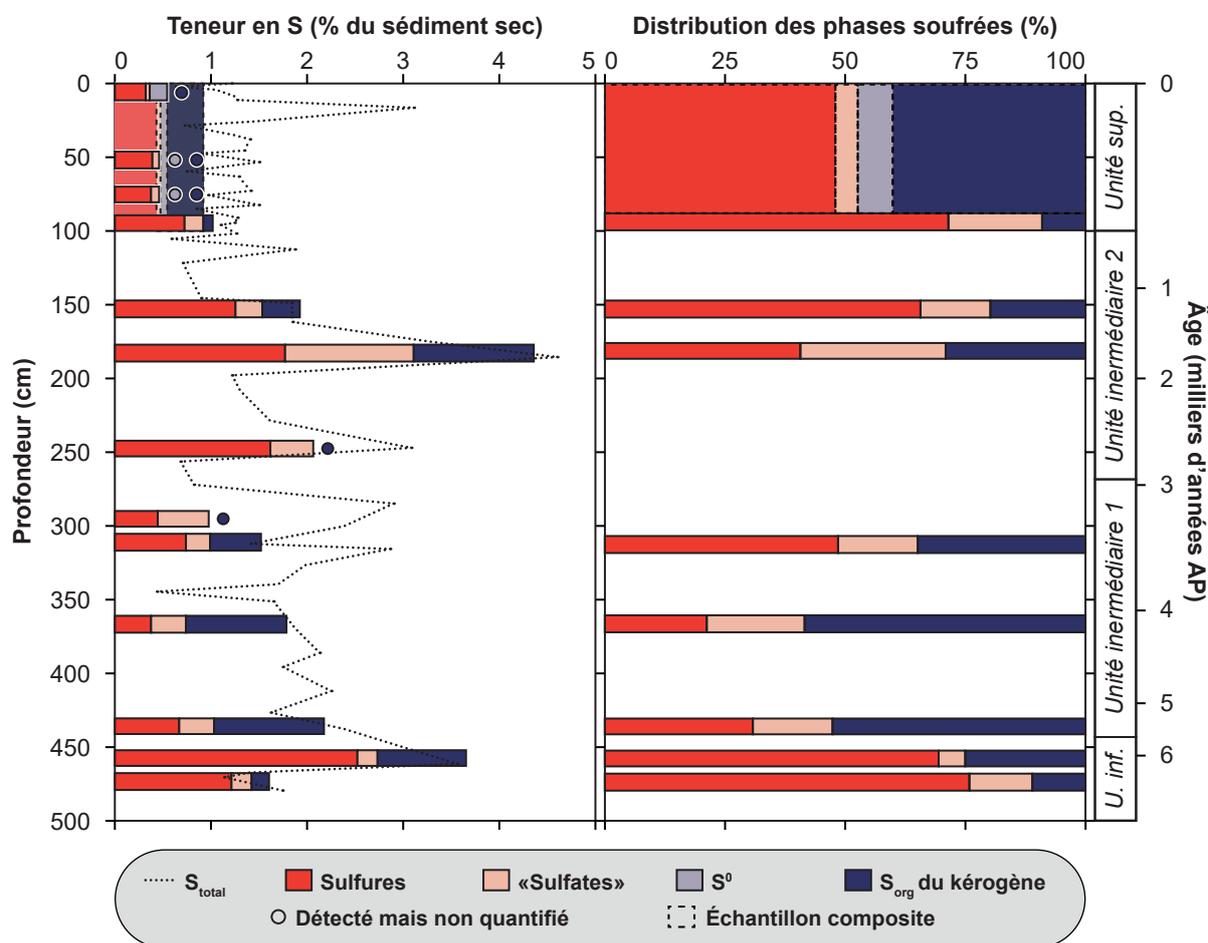


Figure 5.4. Evolution des teneurs et des distributions en sulfures, « sulfates », S^0 et S_{org} du proto-kérogène déterminées par l'analyse multi-phasique d'échantillons de sédiments le long de la carotte C18. La teneur en soufre total des sédiments (Chapitre 3) est également présentée à titre comparatif. Les phases à partir desquelles des poudres d' Ag_2S ont été obtenues, mais non analysées, sont indiquées comme « détectées mais non quantifiées ». Un échantillon composite (Composite C18a), représentatif de l'unité supérieure, est également présenté parmi ces résultats.

5.3.2.2. Evolution de la composition en ^{34}S multi-phasique

L'évolution du $\delta^{34}S$ des sulfures, du S_{org} du proto-kérogène et du S^0 dans les sédiments du lac est illustrée en Figure 5.5. La gamme de variation, toutes formes confondues, est très large et comprise entre -18 et +40 ‰.

L'unité inférieure et l'unité intermédiaire sont principalement marquées par un enrichissement progressif et simultané en ^{34}S des sulfures (+18 ‰) et du S_{org} soluble (+7 ‰). Ce-dernier est fortement enrichi en ^{34}S par rapport aux sulfures en base de carotte (+9 à +16 ‰) mais cet écart isotopique s'ame-

nuise progressivement et est relativement réduit au sommet de l'unité intermédiaire ($\approx +1$ à $+4$ ‰).

L'unité supérieure marque un fort contraste dans l'évolution des compositions isotopiques en soufre. Les sulfures y sont particulièrement enrichis en ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \approx +35$ ‰) et associés à la présence de S^0 , également fortement enrichi en ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \approx +40$ ‰). Contrairement à ce qui a été décrit dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire, le S_{org} insoluble est fortement appauvri en ^{34}S par rapport aux sulfures (≈ -30 ‰) dans l'unité supérieure.

L'horizon 99-100 cm (≈ 800 ans AP) apparaît ici comme un intervalle de transition brutale entre l'unité intermédiaire (elle-même dans la continuité de l'unité inférieure) et l'unité supérieure, comme en témoignent notamment les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ total (Figure 5.5).

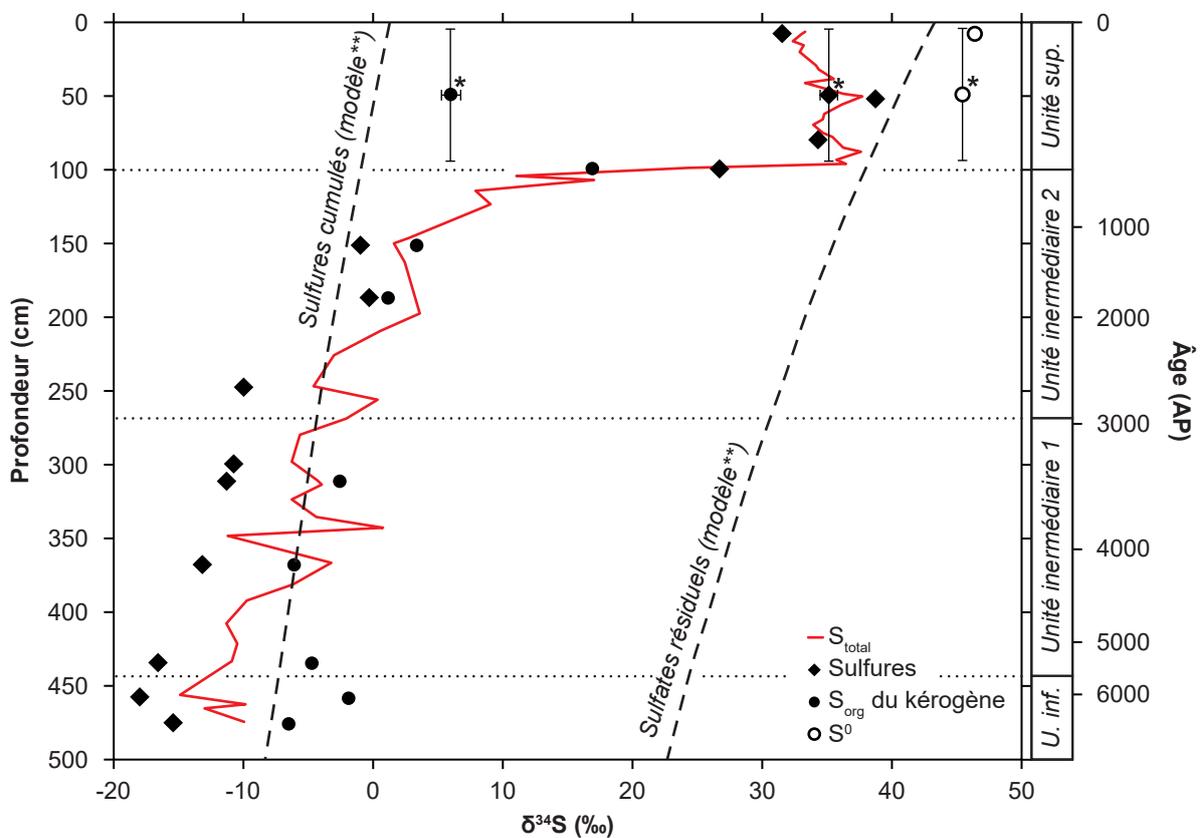


Figure 5.5. Evolution du $\delta^{34}\text{S}$ total, des sulfures, du S_{org} du kérogène et du S^0 dans les sédiments de la carotte C18. *Valeurs issues de l'analyse du Composite C18a, représentatif de l'unité supérieure. Cet échantillon a été préparé et analysé en triplicatas et a permis d'estimer l'erreur expérimentale ($\approx \pm 0,5$ ‰), l'erreur analytique étant inférieure à la dimension des symboles. ** Les courbes en pointillés indiquent l'évolution de la composition isotopique des sulfures produits par la SRM de sulfates marins, et des sulfates résiduels, au cours d'un processus de distillation de Rayleigh. La construction de ces modèles est décrite et discutée en 5.4.4.

Comme précisé en en-tête du paragraphe 5.3.2, la composition isotopique des « sulfates » doit être interprétée avec précaution car des artefacts d'oxydation sont source de contamination de cette

phase. La **Figure 5.6** présente toutefois l'évolution de l'écart isotopique en ^{34}S mesuré entre ces « sulfates » et les sulfures dans les sédiments de la carotte C18. En base de carotte les « sulfates » pourraient avoir des signatures proches de sulfates primaires à l'origine des sulfures, produits par SRM ($\delta^{34}\text{S}_{\text{«sulfates»}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \approx +25$ à $+30$ ‰ ; [Habicht & Canfield, 1997](#)) ; cependant le long de l'unité intermédiaire leurs signatures sont de plus en plus proches de celles de produits d'oxydation abiotique des sulfures ($\delta^{34}\text{S}_{\text{«sulfates»}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \approx -5$ à 0 ‰ ; [Canfield, 2001](#)). Dans l'unité supérieure, les « sulfates » ont d'ailleurs une signature typique d'une oxydation abiotique des sulfures ($\delta^{34}\text{S}_{\text{«sulfates»}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \approx -2,5$ ‰). Cette évolution pourrait suggérer que des sulfates primaires sont effectivement présents en base de carotte mais de moins en moins prédominants dans la distribution des phases soufrées précipitées au fur et à mesure de l'évolution biogéochimique du lac, et complètement absents depuis environ 800 ans.

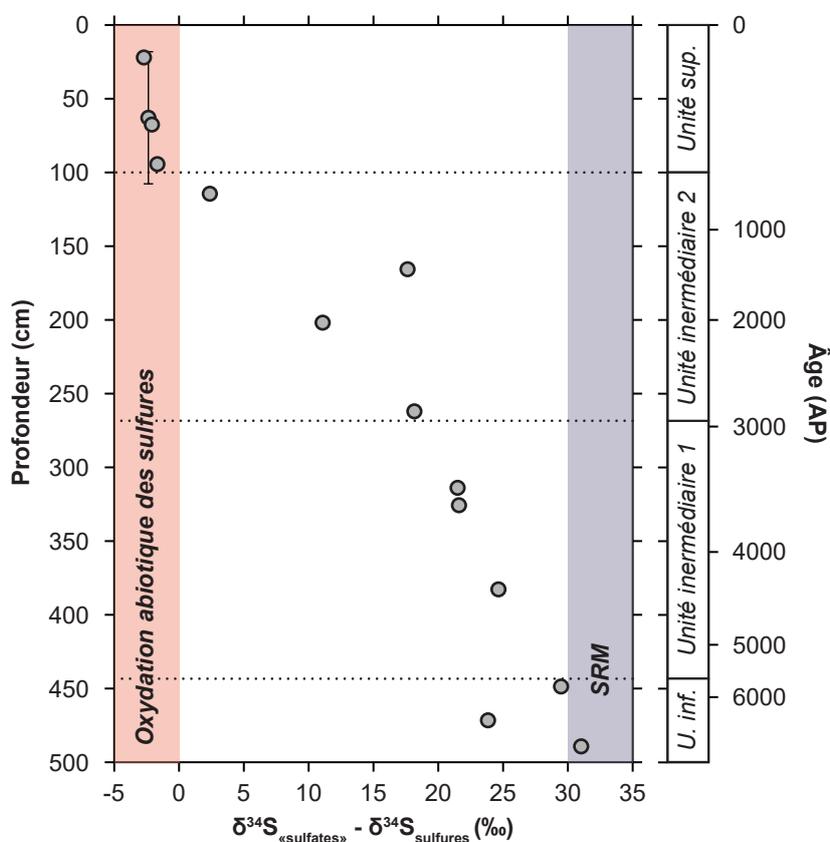


Figure 5.6. Evolution de l'écart entre les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des « sulfates » et des sulfures dans les sédiments de la carotte C18. Les aires surlignées correspondent aux fractionnements isotopiques typiquement associés à l'oxydation abiotique de sulfures en sulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{«sulfates»}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \approx -5$ à 0 ‰ ; [Canfield, 2001](#)) et à la SRM ($\delta^{34}\text{S}_{\text{«sulfates»}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \approx +30$ à $+50$ ‰ ; [Habicht & Canfield, 1997](#)).

5.3.2.3. Evolution de la composition quadri-isotopique, multi-phasique du soufre

L'approche multi-phasique de l'étude du soufre nous a permis d'effectuer des analyses quadri-isotopiques (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S et ^{36}S) des sédiments du lac Dziani Dzaha (**Chapitre 4**). La relation entre le $\delta^{34}\text{S}$ et le $\Delta^{33}\text{S}$ des phases analysées est proposée en **Figure 5.7**. Comme il a été montré en **Figure 5.5**, les phases les plus enrichies en ^{34}S sont retrouvées dans l'unité supérieure de la carotte, avec des $\delta^{34}\text{S}$

proches et majoritairement compris entre +30 et +40 ‰ pour les « sulfates », les sulfures et le S^0 (le S_{org} ayant cependant des valeurs de $\delta^{34}S$ beaucoup plus faibles, comprises entre +6 et +10 ‰). Toutes ces phases sont caractérisées, dans l'unité supérieure par un $\Delta^{33}S$ faible et compris entre -0,05 et +0,05 ‰. Les sédiments de l'unité inférieure et de l'unité intermédiaire (100-477 cm) contrastent avec ces signatures. Les phases analysées dans ces unités ont des $\delta^{34}S$ extrêmement variables et compris entre -20 et +20 ‰, et des $\Delta^{33}S$ plus élevés que dans l'unité supérieure, majoritairement compris entre +0,05 et +0,15 ‰ (Figure 5.7).

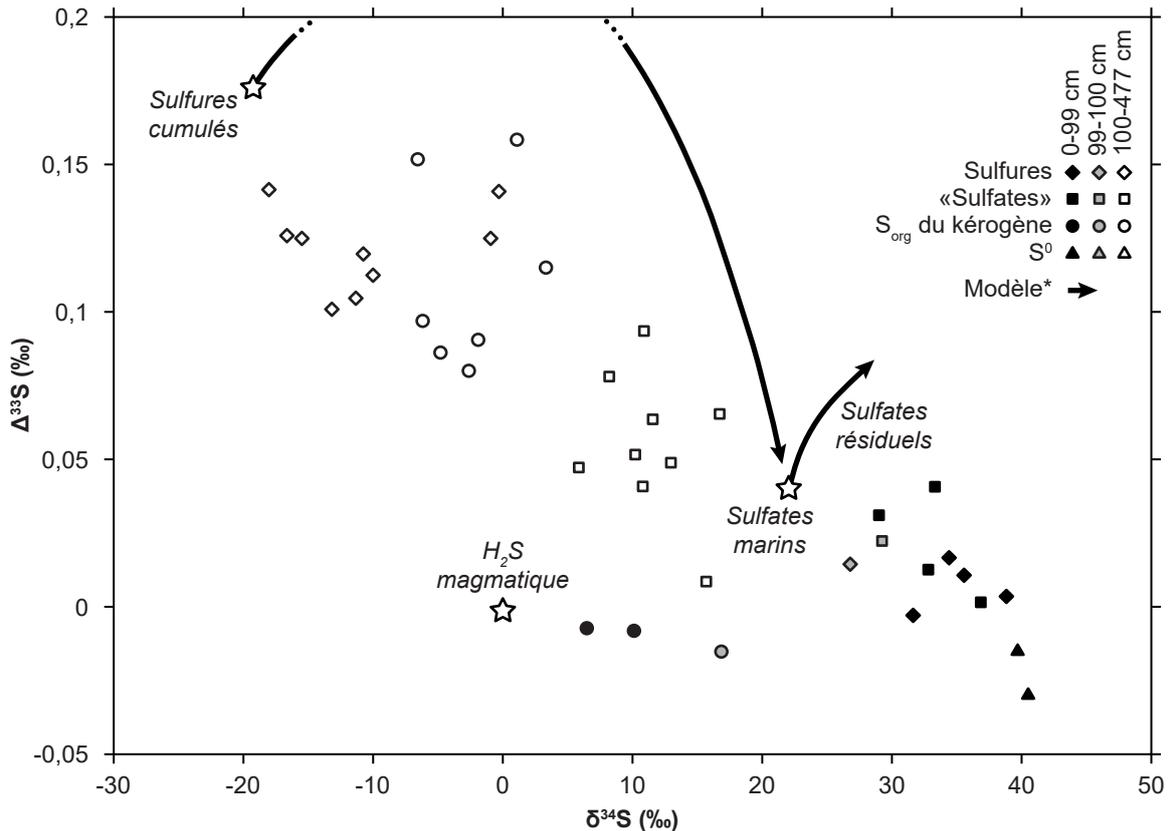


Figure 5.7. $\Delta^{33}S$ des phases soufrées analysées en fonction de leur $\delta^{34}S$ le long de la carotte C18. *Les flèches désignent l'évolution de la composition isotopique des sulfates résiduels et des sulfures cumulés lors de la SRM de sulfates marins, au cours d'un processus de distillation de Rayleigh. La construction de ce modèle est décrite et discutée en 5.4.4.

La relation entre le $\Delta^{33}S$ et le $\Delta^{36}S$ des phases analysées le long de la carotte C18 est proposée en Figure 5.8. Une relation négative est observée et, une fois encore, un certain contraste apparaît entre les signatures des parties inférieure et supérieure de la carotte. L'essentiel de la variabilité est observé dans les échantillons de l'unité inférieure et de l'unité intermédiaire (100-477 cm), avec des valeurs de $\Delta^{33}S$ et de $\Delta^{36}S$ variant respectivement entre +0,05 et +0,15 ‰, et entre -0,5 et 1,5 ‰. Les phases issues de l'unité supérieure de la carotte ont une composition beaucoup plus homogène, avec des valeurs de $\Delta^{33}S$ et de $\Delta^{36}S$ variant respectivement entre -0,05 et +0,05 ‰, et entre -0,5 et +0,5 ‰.

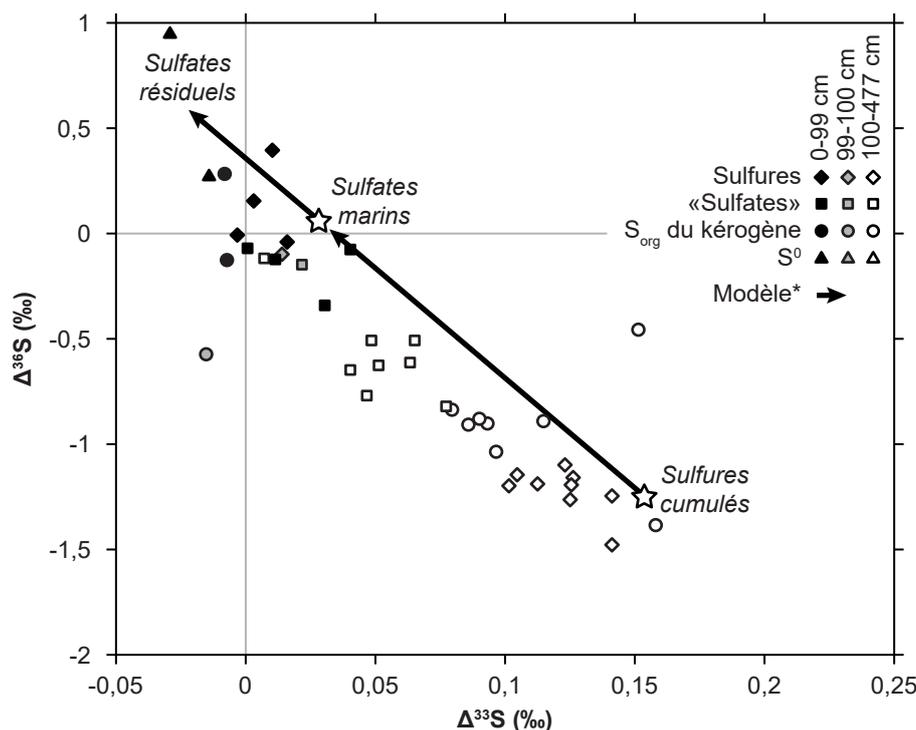


Figure 5.8. Relation entre les valeurs de $\Delta^{36}\text{S}$ et de $\Delta^{33}\text{S}$ des phases soufrées analysées le long de la carotte C18. A titre de rappel, les erreurs analytiques associées à ces mesures sont de l'ordre de 0,005 et 0,1 ‰ pour les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$, respectivement (1σ). *Les flèches désignent l'évolution de la composition isotopique des sulfates résiduels et des sulfures cumulés par SRM de sulfates marins, au cours d'un processus de distillation de Rayleigh. La construction de ce modèle est décrite et discutée en 5.4.4.

5.4. Discussion

5.4.1. Origine marine de l'eau du lac

Le contraste entre les signatures géochimiques actuelles de l'eau du lac et celles de l'océan Indien qui l'entoure a été rappelé en introduction (Tableau 5.1). Leboulanger et al. (2017) ont proposé que cette singularité soit due à une évolution de la composition chimique de l'eau de mer ayant initialement rempli le maar, suite à son isolement. Cette hypothèse a été largement appuyée par les travaux de thèse de Cadeau (2017), à l'aide de modèles des cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du soufre principalement fondés sur des outils isotopiques. La carotte C18 représente une opportunité de vérifier ces projections.

Globalement, en base de carotte, les signatures en ^{15}N total (Figure 5.1), en ^{18}O des carbonates (Figure 5.2) et en ^{13}C des carbonates (Figure 5.3) sont tout à fait compatibles avec des signatures marines (respectivement $\delta^{15}\text{N} \approx 5$ ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonates}} \approx 0$ ‰ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}} \approx 0$ ‰, Tableau 5.1). Par ailleurs, l'appauvrissement en ^{13}C de la MO par rapport aux carbonates dans l'unité inférieure ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx -25$ ‰) est tout à fait comparable celui de la MO planctonique photosynthétique des océans actuels (Hoefs, 2009). L'échantillon le plus basal (profondeur 475-477 cm) constitue cependant une exception à

ces observations, et présente des signatures plus enrichies en isotopes lourds ($\delta^{15}\text{N} \approx +9 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonates}} \approx +3 \text{ ‰}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}} \approx +3 \text{ ‰}$). Ces signatures pourraient témoigner d'une histoire particulière du lac antérieure à celle enregistrée par la carotte C18 (donc entre sa mise en place et environ 6200 ans AP), dont la fin pourrait par exemple être associée à l'événement associé au dépôt de tempestite identifiées dans l'unité inférieure (de profondeur 459,5-467 cm ; [Chapitre 3](#)). Il semble intéressant pour caractériser davantage le paléo-environnement à l'origine de ces dépôts basaux « anormaux » d'identifier les communautés biologiques qui occupaient le lac à cette époque. Cette approche est en partie abordée par l'utilisation de biomarqueurs lipidiques dans le [Chapitre 6](#).

Les sulfures analysés au sein de l'unité inférieure sont quant à eux très appauvris en ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \approx -18 \text{ ‰}$). Ces signatures sont compatibles avec celles de sulfures précipités à partir de H_2S formé par réduction microbienne des sulfates (SRM), décrite comme l'un des moteurs majeurs de fractionnement isotopique du soufre dans de nombreux écosystèmes aquatiques (e.g. [Canfield, 2001](#) ; [Rickard, 2012](#) ; [Masterson et al., 2018](#) ; [Shawar et al., 2018](#) ; [Kutuzov et al., 2019](#)). La SRM est généralement associée à un appauvrissement en ^{34}S de 30 à 50 ‰ des sulfures produits à partir de sulfates ([Habicht & Canfield, 1997](#)). Des sulfures issus de la SRM de sulfates marins ($\delta^{34}\text{S} \approx +22 \text{ ‰}$; [Ono et al., 2006a](#)) ont donc typiquement un $\delta^{34}\text{S}$ compris entre -28 et -8 ‰, gamme dans laquelle entrent les sulfures analysés en base de la carotte C18. Par ailleurs, un léger enrichissement en ^{34}S (généralement inférieur à 5 ‰) de la MO par rapport à ces sulfures est fréquemment observé dans les sédiments ([Orr, 1986](#) ; [Werne et al., 2003](#) ; [Amrani, 2014](#)). Il est généralement attribué à des effets cinétiques ; le fer, par exemple, pouvant réagir plus vite avec H_2S que la MO, alors que la sulfuration de cette-dernière peut se poursuivre sur un plus long terme en faisant intervenir des espèces réduites du soufre produites dans l'eau de porosité et enrichies en ^{34}S par rapport à celles présentes dans la colonne d'eau au moment du dépôt. Cet enrichissement en ^{34}S de la MO par rapport aux sulfures métalliques peut aussi être dû à des échanges isotopiques inter- et intramoléculaires pouvant continuer à avoir lieu même après la formation des premiers COS, au cours de la diagenèse ([Tuttle & Goldhaber, 1993](#) ; [Werne et al., 2003](#)). Dans la carotte C18, le S_{org} de la MO insoluble présente effectivement des signatures enrichies d'environ 10 ‰ par rapport aux sulfures, qui pourraient s'expliquer par les raisons susmentionnées.

5.4.2. Bilan hydrique et anoxie de la colonne d'eau

Si les arguments isotopiques semblent établir l'origine marine de l'eau du lac Dziani Dzaha, il demeure intéressant de s'interroger sur l'histoire du niveau lacustre (à travers, notamment, son bilan hydrique) et de la mise en place de l'anoxie dans la colonne d'eau.

5.4.2.1. Histoire du bilan hydrique du lac Dziani Dzaha

Dans des conditions normales de pression et de température (en particulier, non hydrothermales), les compositions isotopiques en oxygène de l'eau d'un milieu et du CO_2 dissous dans l'eau sont extrêmement proches ([DeNiro & Epstein, 1979](#) ; [Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001](#) ; [Karolyte et al., 2017](#)). De cette observation a émergé l'utilisation commune du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates biogéniques dans les sé-

diments comme proxy du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau au moment de la précipitation de ces carbonates. L'intérêt majeur de ce proxy est le lien fort qui existe entre le $\delta^{18}\text{O}$ d'un réservoir aqueux et le bilan hydrique de ce réservoir, largement décrit dans la littérature comme un cas d'application des modèles de distillation/condensation de Rayleigh. L'évaporation favorise en effet un appauvrissement de l'eau résiduelle en isotopes légers de l'oxygène, et l'eau des précipitations est enrichie en isotopes lourds par rapport aux nuages (Craig & Gordon, 1963 ; Gonfiantini et al., 2018 ; voir Chapitre 1).

Nous avons observé une évolution rapide de la composition isotopique de l'oxygène dans les carbonates du lac Dziani (Figure 5.2), caractérisée par un enrichissement en ^{18}O d'environ +4 ‰ dans les premiers 50 cm de la carotte. Cet enrichissement, d'après les modèles susmentionnés, est la marque d'un bilan hydrique négatif dominé par une évaporation accrue et/ou une baisse des précipitations. Ce déséquilibre du bilan hydrique atteste en tout cas d'une déconnexion au moins partielle, sinon totale, de l'aquifère du lac avec l'Océan Indien dès le début de son histoire telle qu'enregistrée par la carotte C18 (il y a environ 6200 ans). La signature enrichie des carbonates de l'échantillon le plus basal ($\delta^{18}\text{O} \approx +3$ ‰) pourrait même attester d'une déconnexion antérieure à 6000 ans.

Cette phase de sécheresse et d'évaporation, donc de baisse du niveau du lac, a été suivie d'une longue période (de 5000 à 800 ans AP, correspondant globalement au dépôt de l'unité intermédiaire) de stabilité du $\delta^{18}\text{O}$ et donc d'un retour à l'équilibre du bilan hydrique. Ce nouvel équilibre a pu être atteint par une baisse de l'évaporation et/ou une hausse des précipitations. Cependant, dans la carotte C18, cette période (unité intermédiaire) est caractérisée par les faciès sédimentaires les plus contrastés (Chapitre 3), avec une alternance parfois infra-millimétrique de niveaux riches en carbonates (voire de carbonates purs) et de niveaux très riches en MO (voire de MO pure), et une faible contribution de termes détritiques. Ces forts contrastes rappellent ceux observés par Gérard et al. (2018) sur les berges actuelles du lac, très sensibles à la saisonnalité, et peuvent être interprétés comme un caractère proximal : les périodes d'enneigement étant favorables à la production de MO et la dissolution des carbonates bioconstruits, et les périodes de plus bas niveau favorisant la préservation des carbonates et une production primaire moindre. Gérard et al. (2018) ont suggéré le caractère saisonnier, biannuel, de ces alternances sur les berges actuelles du lac, qui rappellent les varves décrites dans l'unité intermédiaire de la carotte C18. Si la période de 5000 à 800 ans AP peut alors être décrite comme correspondant à un bas niveau lacustre, l'équilibre du bilan hydrique qui la caractérise a pu simplement être atteint lorsque l'hypersalinité engendrée par l'évaporation a rendu plus difficile et donc limité cette dernière. Ce phénomène, n'impliquant pas de changement climatique majeur, a été largement décrit dans la littérature à la fois par les modèles thermodynamiques et les observations de terrain (synthèse de Hoefs, 2009 ; Gonfiantini et al., 2018).

Dans son histoire la plus récente (unité supérieure), le lac a connu un changement d'équilibre du bilan hydrique, attesté par un retour brutal du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates à une valeur proche de 0 ‰ il y a 800 ans, équilibre dont le système actuel semble être la continuité. Ce rééquilibrage isotopique n'a

vraisemblablement pas été provoqué par une incursion marine, et ce pour deux raisons. Premièrement, à l'heure actuelle le lac a un bilan hydrique nul entre évaporation et précipitations, et aucune connexion de son aquifère avec l'Océan Indien n'a pu être avérée (Puyraveau, 2016). Deuxièmement, une telle incursion n'aurait pu que difficilement impacter uniquement le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates et devrait apparaître clairement à travers, notamment, les faciès sédimentaires (qui ne présentent pourtant aucun hiatus, voir Chapitre 2). Ainsi, l'hypothèse la plus vraisemblable est que la région de Mayotte a connu un changement climatique significatif il y a environ 800 ans, changement marqué par un accroissement des précipitations et/ou une diminution de l'évaporation vers un bilan hydrique certainement proche du bilan actuel. Une étude de synthèse récente de Tan et al. (2019) à plus large échelle a montré une intensification des précipitations de mousson dans l'Océan Indien occidental à partir d'il y a 800 à 1000 ans environ, qui pourrait correspondre à cette transition.

Ainsi, à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de la carotte C18 et de certains faciès sédimentaires, nous pouvons proposer trois phases dans l'histoire du bilan hydrique du lac Dziani :

- Une phase précoce d'évaporation (d'environ 6000 à 5000 ans AP), vraisemblablement permise par sa déconnexion de l'Océan Indien (potentiellement antérieure), due à une baisse des précipitations et/ou une hausse de l'évaporation ;
- Une phase de « bas niveau lacustre » à l'équilibre hydrique (de 5000 à 800 ans AP), caractérisée notamment par des faciès sédimentaires contrastés typiques de l'unité intermédiaire et vraisemblablement sensibles à une certaine saisonnalité ;
- Une phase correspondant à son niveau actuel, plus élevé, suite à une augmentation du terme des précipitations dans le bilan hydrique il y a 800 ans, enregistrée par les sédiments de l'unité supérieure.

5.4.2.2. Histoire de l'anoxie de la colonne d'eau

Nous avons identifié dans le Chapitre 1 le $\delta^{15}\text{N}$ de la MO sédimentaire comme un traceur des conditions paléo-redox de la colonne d'eau. En effet, les processus de fixation et d'assimilation d'azote par les micro-organismes aérobies sont généralement associés à des fractionnements faibles (de -3 à +1 ‰ ; Sigman et al., 2009) résultant en une MO peu enrichie en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} < +5$ ‰ ; Fogel & Cifuentes, 1993), en conditions suboxiques ou anoxiques, des métabolismes anaérobies (e.g., oxydation de l'ammonium ou dénitrification) induisant un enrichissement plus fort de la MO en ^{15}N peuvent intervenir (Sigman et al., 2009 ; Lam & Kuypers, 2001). Nous avons caractérisé les principales variations du $\delta^{15}\text{N}$ dans les sédiments du lac Dziani comme étant concentrées dans l'unité inférieure de la carotte C18. Avant 6000 ans AP, les sédiments présentent des $\delta^{15}\text{N}$ compris entre 0 et +7 ‰ (à l'exception de l'échantillon le plus profond) tandis que depuis 6000 ans, ils enregistrent des $\delta^{15}\text{N}$ compris entre +5 et +15 ‰, et globalement proches de +10 ‰. Cet enrichissement en ^{15}N semble indiquer une mise en place

de l'anoxie dans la colonne d'eau au cours du dépôt de l'unité inférieure, et sa présence plus ou moins marquée depuis environ 6000 ans. Ces enrichissements « anoxiques » sont d'ailleurs comparables à ceux décrits dans des sédiments de lacs anoxiques anciens, comme ceux de la Formation de la Green River ($\delta^{15}\text{N} \approx +11$ à $+21$ ‰ ; Collister & Hayes, 1991), ou de lacs actuels, comme ceux du lac Bowumtsi au Ghana ($\delta^{15}\text{N} \approx +5$ à $+15$ ‰ ; Talbot & Johanessen, 1992) ou du lac Lonar en Inde ($\delta^{15}\text{N} \approx +10$ à $+20$ ‰ ; Menzel et al., 2013). Il est également intéressant de remarquer que l'enregistrement par le $\delta^{15}\text{N}$ de la mise en place de l'anoxie dans le lac Dziani coïncide avec l'eutrophisation et/ou la diminution relative des apports de MO allochtone par rapport à la productivité primaire autochtone dans le milieu il y a environ 6000 ans, que nous avons mises en évidence dans le Chapitre 3 (Figure 3.9) par des rapports C_{org}/N typiques d'une MO autochtone lacustre ($C_{\text{org}}/N \approx 5$ à 15 ; Meyers & Ishiwatari, 1993) venant contraster avec les signatures plus caractéristiques d'embryophytes, ou d'organismes originaux comme des *Botryococcus* ou certains dinoflagellés ($C_{\text{org}}/N \approx 25$ à 30 ; Meyers & Ishiwatari, 1993) observées dans certains niveaux de l'unité inférieure. La diminution ponctuelle du $\delta^{15}\text{N}$ il y a 3000 ans ($\delta^{15}\text{N} \approx +6$ ‰) semble indiquer une modification dans les métabolismes d'assimilation de l'azote. Cette modification pourrait être liée à une baisse de l'anoxie défavorisant les métabolismes d'assimilation anaérobie, mais également à l'émergence d'une plus forte assimilation anaérobie d'azote par des archées méthanogènes (Leigh, 2000). Les fractionnements isotopiques associés aux métabolismes d'assimilation anaérobie d'azote par les archées méthanogènes sont encore mal connus, mais des auteurs ont suggéré qu'ils pouvaient être associés à des enrichissements en ^{15}N plus faibles (voire des appauvrissements en ^{15}N) que les métabolismes bactériens (Chen et al., 2019).

Outre ces mécanismes, des pertes d'azote du milieu (notamment, dans l'atmosphère) ont pu impacter le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote dans les sédiments au cours de l'histoire du lac. L'oxydation anaérobie de l'ammonium peut en effet conduire à la formation de diazote appauvri en ^{15}N (-23 à -29 ‰, Sigman et al., 2009 ; Brunner et al., 2013) dont la fuite dans l'atmosphère tendrait à enrichir en ^{15}N le réservoir résiduel d'ammonium. Par ailleurs, dans les conditions alcalines du lac ($\text{pH} \approx 9$ à 10), l'ammonium tend à se dissocier pour former de l'ammoniaque, avec un fort fractionnement isotopique (de l'ordre de 45 ‰ ; Li et al., 2012). Dans les conditions du lac actuel, Cadeau (2017) a ainsi calculé des signatures isotopiques respectivement proches de $29,5$ et $-15,5$ ‰ pour l'ammonium et l'ammoniaque, respectivement, résultant de cet équilibre. La fuite d'ammoniac (gazeux) appauvri en ^{15}N pourrait alors là encore contribuer à enrichir le réservoir résiduel en ammonium du lac. Cadeau (2017) a montré par l'analyse des profils de $\delta^{15}\text{N}$ dans la colonne d'eau que ces processus ne semblent pas dominer le cycle de l'azote dans le lac Dziani actuel ; cependant, les pertes atmosphériques d'azote appauvri en ^{15}N ne sont probablement pas à négliger au cours de l'histoire du lac. Bien qu'ils soient difficiles à quantifier, à l'instar des processus biotiques décrits précédemment, ces processus ont pu favoriser, dans une colonne d'eau anoxique et alcaline, l'enrichissement en ^{15}N de la MO sédimentaire.

Pour apporter davantage d'éléments à notre compréhension de l'histoire de l'anoxie du lac Dziani, nous avons étudié la spéciation et la composition isotopique du soufre. Cet élément étant natu-

rellement présent dans de nombreuses phases sédimentaires avec différents degrés d'oxydation, il a largement été utilisé, à l'instar de l'azote, comme un traceur des conditions redox de nombreux environnements (e.g. Jørgensen et al., 1986 ; Tuttle & Goldhaber, 1993 ; Anderson & Pratt, 1995 ; Canfield, 2001 ; Ono et al., 2007 ; Johnston et al., 2009 ; Zerkle et al., 2010). Dans les sédiments du lac, un fort contraste a été montré entre l'unité supérieure de la carotte C18 et les sédiments antérieurs, en termes de spéciation (avec notamment une présence de S^0 limitée aux sédiments de l'unité supérieure, Figure 5.4) mais également de composition isotopique du soufre de différentes phases soufrées (Figure 5.5). Ce fort contraste intervient autour d'un seul horizon (échantillonné de 99 à 100 cm), suggérant un changement brutal dans la structure et le fonctionnement de la colonne d'eau du lac vers 800 ans AP.

L'ensemble de ces variations est présenté et discuté en détails en 5.4.4, mais certains éléments peuvent être introduits dès présent pour reconstruire l'histoire de l'anoxie du lac Dziani. La forte teneur en soufre de l'ensemble des sédiments du lac (en moyenne, de 1 à 3 % ; Figure 5.4) et la présence de sulfures et de S_{org} appauvris en ^{34}S par rapport à des sulfates marins dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire (Figure 5.5) suggèrent une forte SRM, décrite dans la littérature comme principale source de H_2S fortement appauvri en ^{34}S (de 30 à 50 ‰ ; Habicht & Canfield, 1997). La SRM est un processus anaérobie et son enregistrement intense dans les sédiments du lac suggère que la colonne d'eau, peut-être en raison de la faible profondeur du lac, a probablement été au moins partiellement anoxique, et peut-être partiellement euxinique pendant la majorité de son histoire. Ces mécanismes ont d'ailleurs été décrits dans plusieurs environnements anciens comme ceux à l'origine des sédiments de la Formation de la Green River (Tuttle, 1991 ; Smith & Carroll, 2015), du bassin de Cariaco (Werne et al., 2003) ou de certaines parties de la Formation de Monterey (Zaback & Pratt, 1992) mais également des environnements actuels comme le Green Lake (Zerkle et al., 2010) ou le bassin d'Alfonso (Masterson et al., 2018). La formation de sulfures minéraux et de S_{org} à partir de H_2S fortement appauvri en ^{34}S produit par SRM a pu avoir pour conséquence l'enrichissement progressif des sulfates résiduels par distillation de Rayleigh (cette hypothèse est discutée en 5.4.4). Le fait que, dans l'unité supérieure, les sulfures et le S^0 dans les sédiments aient une signature très enrichie en ^{34}S ($\delta^{34}S \approx +35$ et $+40$ ‰, respectivement ; Figure 5.5) marque une rupture dans le fonctionnement du cycle du soufre du lac Dziani. Ceci pourrait signifier qu'ils ont été formés à partir de H_2S ayant alors une signature proche de celle des sulfates résiduels et héritée de la distillation de Rayleigh, ce qui impliquerait, à un certain moment, la réduction quasi-totale des sulfates résiduels, dans la colonne d'eau. Ce type de signatures, qui serait donc associé à la mise en place d'une euxinie quasi-permanente, a été observé dans des sédiments de la Formation de la Green River ($\delta^{34}S_{pyrite} \approx +35$ ‰ ; Tuttle, 1991 ; Tuttle et al., 1993) et semble d'ailleurs correspondre à celles du lac Dziani actuel (la composition des sulfates de la zone oxic étant proche de celle des sulfures de la zone euxinique, avec un $\delta^{34}S \approx +35$ ‰ ; Cadeau, 2017). Par ailleurs, le fort appauvrissement en ^{34}S du S_{org} par rapport aux sulfures (≈ 30 ‰ ; Figure 5.5), contraire à ce qui est généralement observé, est caractéristique des sédiments de l'unité supérieure, et suggère un changement dans les mécanismes de sulfuration de la MO et/ou de précipitation des sulfures, qui pourrait être en lien avec cette euxinie (voir 5.4.4). Enfin, bien que comme nous l'avons précisé précédemment, nos analyses des

« sulfates » dans les sédiments de la carotte C18 sont à considérer avec prudence, la relation isotopique entre sulfures et « sulfates » semble montrer l'absence de sulfates primaires dans l'unité supérieure, et leur présence possible dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire de la carotte C18 (Figure 5.6), ce qui est en faveur de l'hypothèse de la mise en place d'une euxinie plus pérenne il y a 800 ans environ. Dans tous les cas, ce changement du cycle du soufre a été particulièrement brutal puisqu'il s'est déroulé sur la durée du dépôt d'un seul horizon de la carotte C18 (de profondeur 99-100 cm). Ce changement a pu être provoqué par l'intensification des précipitations en lien avec un changement climatique à cette époque, favorisant la stratification du lac et le maintien d'une euxinie pratiquement permanente similaire à celle de l'écosystème actuel (voir 5.4.2.1 ; Cadeau, 2017).

Les indices géochimiques observés le long de la carotte C18 permettent donc de résumer l'histoire de l'anoxie de la colonne d'eau du lac Dziani Dzaha ainsi :

- Au cours du dépôt des sédiments de l'unité inférieure (jusqu'il y a environ 6000 à 5800 ans), en lien avec la baisse du niveau lacustre, se sont mis en place des métabolismes d'assimilation anaérobie de l'azote dans le système, vraisemblablement liés à une anoxie au moins partielle de la colonne d'eau.

- Depuis 5800 ans et jusqu'il y a environ 800 ans, le système est resté stable, avec un bas niveau lacustre et des périodes d'anoxie, voire d'euxinie plus ou moins marquées de la colonne d'eau. Une certaine similitude entre cette période de l'histoire du lac et son fonctionnement actuel lors des saisons sèches n'est pas à exclure.

- Depuis 800 ans, avec l'augmentation des précipitations et la hausse du niveau lacustre s'est mis en place le système actuel, caractérisé par une anoxie plus marquée, et une euxinie pratiquement permanente bien que probablement variable selon la saisonnalité.

5.4.3. Cycle biogéochimique du carbone : un système ouvert en équilibre dynamique

Nous avons mis en évidence en 5.4.1 un appauvrissement en ^{13}C de la MO relativement aux carbonates (de l'ordre de 25 à 30 ‰, Figure 5.3) tout au long de la carotte C18. Cet appauvrissement est parfaitement compatible avec une origine majoritairement photosynthétique de cette MO (par des métabolismes majoritairement en C_3 ; O'Leary, 1981 ; Cerling & Harris, 1999).

A partir d'il y a environ 3200 ans (vers 300 cm de profondeur), un enrichissement conjoint en ^{13}C de la MO sédimentaire et des carbonates (+11 et +19 ‰, respectivement) s'est mis en place et poursuivi de façon relativement constante jusqu'au système actuel (Figure 5.3). Le moteur le plus vraisemblable de cette enrichissement est la production de CO_2 fortement enrichi en ^{13}C associé à la méthanogénèse et contribuant au CO_2 assimilé par les phototrophes. La méthanogénèse est, en effet, à l'origine de fractionnements isotopiques importants, caractérisés par un appauvrissement de l'ordre de -110 à -50 ‰ du méthane biogénique produit et un enrichissement du carbone résiduel, converti

dans certains métabolismes en CO_2 ; Hoefs, 2009). La présence d'importantes populations d'archées méthanogènes a d'ailleurs été mise en évidence dans le lac Dziani actuel (Hugoni et al., 2018). D'autre part, l'émission dans l'atmosphère de CH_4 biogénique parmi les gaz de bullage (Leboulanger et al., 2017 ; Cadeau, 2017 ; Milesi et al., 2019) montre que la méthanogénèse contribue de manière significative à un recyclage de la MO primaire. Cette émission de CH_4 biogénique appauvri en ^{13}C dans l'atmosphère conduit à un enrichissement progressif en ^{13}C du carbone résiduel dans le lac. Par ailleurs, des signatures enrichies en ^{13}C de la MO sédimentaire et des carbonates ont été décrites et attribuées à l'impact de la méthanogénèse dans plusieurs systèmes comparables au lac Dziani, anciens (comme la Formation de la Green River, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx -20$ à -10 ‰ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} \approx +10$ à $+20$ ‰ ; Tuttle, 1991) ou actuels, comme le lac Lonar (Inde, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \approx -20$ à -12 ‰ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} \approx +10$ à $+18$ ‰ ; Anoop et al., 2013).

Ce changement depuis un peu plus de 3000 ans dans l'enregistrement sédimentaire lac Dziani ne signifie pas pour autant une absence de méthanogénèse lors du dépôt des sédiments antérieurs, mais pourrait correspondre à une intensification de ce processus ou à un meilleur enregistrement des signatures qui lui sont associées. Il est en effet intéressant de remarquer que sur cette période, l'enrichissement en ^{13}C des carbonates semble avoir été plus rapide que celui de la MO (Figure 5.3). Milesi et al. (2019 ; 2020) ont montré une forte instabilité de certains carbonates primaires dans les sédiments les plus récents et des phénomènes de diagénèse précoce caractérisés principalement par la déstabilisation d'hydromagnésite en saponite. Ils ont démontré le rôle du CO_2 mantellique dans ces processus, mais également mis en évidence la présence de méthane biogénique dans l'eau de porosité de ces sédiments. Les carbonates ont donc pu subir un rééquilibrage isotopique lors de leur diagénèse au contact de CO_2 enrichi en ^{13}C issu de la méthanogénèse. Des phénomènes similaires ont d'ailleurs été décrits dans des sédiments de roches-mères comme les formations de la Green River et de Monterey, où la mise en place de carbonates diagénétiques (nahcolite et dolomite, respectivement) enrichis en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de $+20$ et $+14$ ‰, respectivement) a été associée à des métabolismes microbiens anaérobies comme la fermentation et la méthanogénèse (Reitsema, 1980). D'ailleurs, il n'est pas à exclure que si une part importante de la méthanogénèse est produite dans les sédiments, le CO_2 enrichi en ^{13}C produit puisse être consommé en premier lieu par la formation in situ de carbonates diagénétiques et par conséquent être moins disponible pour la photosynthèse dans la colonne d'eau, ce qui pourrait contribuer au moins en partie à l'enrichissement en ^{13}C plus rapide des carbonates que de la MO.

Dans le lac Dziani Dzaha actuel, le cycle du carbone est marqué par une forte production primaire cyanobactérienne, limitée uniquement par la disponibilité photique (Leboulanger et al., 2017). Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de sites de bullage de gaz biogéniques (Cadeau, 2017 ; Milesi et al., 2019) suggère également un recyclage intense de cette MO dans la colonne d'eau et les sédiments du lac, notamment par méthanogénèse. L'analyse ^{14}C des carbonates et de la MO particulaire de la colonne d'eau par Milesi et al. (2020) a permis d'évaluer de 55 à 60 % leur part de carbone mort (*i.e.*, non-atmosphérique), attestant du fort effet réservoir du lac et de la forte contribution des flux de CO_2 volcaniques à son cycle du carbone.

Tout au long de son histoire, le cycle biogéochimique du carbone a donc manifestement été ouvert et marqué par de forts flux entrants (dégazage mantellique) et sortants (bullages mantelliques et biogénique). Les flux entrants ont alimenté une activité photosynthétique intense permettant l'accumulation de MO sédimentaire. Des processus de recyclage anaérobie de cette MO (comme la fermentation, la méthanogénèse et la SRM) se sont probablement mis en place de façon précoce. La méthanogénèse, en particulier, semble avoir connu une intensification, à partir d'il y a un peu plus de 3000 ans, visualisée par un enrichissement en ^{13}C simultané des carbonates et de la MO. Des processus de diagenèse précoce des carbonates, mis en évidence notamment dans l'unité intermédiaire (formation huntite) et dans l'unité supérieure (transition hydromagnésite-saponite ; Milesi et al., 2019) semblent également avoir été favorisés par les apports de CO_2 mantelliques et, éventuellement, biogéniques. Il en résulte un cycle biogéochimique du carbone ouvert, en équilibre dynamique.

5.4.4. Cycle biogéochimique du soufre : un fort héritage de la distillation de Rayleigh

5.4.4.1. Unité inférieure et unité intermédiaire

Nous avons montré en 5.4.1 (Figure 5.5) qu'à la base de la carotte C18 la composition isotopique des sulfures ($\delta^{34}\text{S} \approx -18 \text{ ‰}$) et du S_{org} insoluble ($\delta^{34}\text{S} \approx -5 \text{ ‰}$) semblent indiquer qu'ils ont été formés à partir de H_2S issus de la réduction microbienne de sulfates marins ($\delta^{34}\text{S} \approx +22 \text{ ‰}$; Ono et al., 2006a). Lorsque les sulfates de la colonne d'eau d'un écosystème aquatique ne sont pas ou peu renouvelés, la précipitation d'espèces soufrées appauvries en ^{34}S a pour effet l'enrichissement progressif en ^{34}S des sulfates résiduels (et en conséquence du H_2S issu de leur SRM), par distillation de Rayleigh. Un tel mécanisme pourrait être à l'origine de l'enrichissement en ^{34}S observé dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire pour les sulfures (+18 ‰) et le S_{org} insoluble (+7 ‰). Pour le vérifier, nous avons confronté les données de la carotte C18 aux prédictions d'un modèle de distillation de Rayleigh. Ce modèle (Figure 5.5) illustre l'évolution du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures produits à partir du réservoir résiduel de sulfates (supposé non renouvelé) consommé progressivement par la SRM. Il prédit un enrichissement progressif au cours du temps des sulfates résiduels, et conséquemment des sulfures produits par SRM, avec lequel nos analyses des sulfures dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire de la carotte sont effectivement compatibles. Par ailleurs, l'enrichissement en ^{34}S du S_{org} insoluble par rapport à ces sulfures, de l'ordre de 5 à 10 ‰ sur cette section de la colonne sédimentaire, ressemble à celui qui est fréquemment observé dans les systèmes sédimentaires dominés par la SRM et déjà décrit en 5.4.1 (Orr, 1986 ; Werne et al., 2003 ; Amrani, 2014). Comme discuté dans le Chapitre 4 et en 5.4.1, il pourrait être lié à une précipitation plus rapide des sulfures métalliques par rapport à la sulfuration de la MO, et à d'éventuelles remobilisations intra- et ou intermoléculaires de S_{org} au cours de la diagenèse (Tuttle & Goldhaber, 1993 ; Werne et al., 2003).

Afin de confirmer la prédominance de la SRM et de la distillation de Rayleigh parmi les processus susceptibles de rendre compte de l'évolution de la composition isotopique des différentes phases

soufrées dans l'unité inférieure et l'unité intermédiaire, il semble intéressant de vérifier l'absence de contribution magmatique au cycle biogéochimique du soufre du lac. En effet, bien qu'à ce jour aucune source d'émission de soufre magmatique n'ait été identifiée autour du lac Dziani, celui-ci se situe dans une zone de forte activité volcanique régionale (Nehlig et al., 2013 ; Cesca et al., 2020). Au premier ordre, les compositions en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfures et du S_{org} des sédiments de 477 à 100 cm de profondeur (Figures 5.5, 5.7 et 5.8) semblent compatibles avec celles de sulfures cumulés produits par réduction microbienne de sulfates marins, prédites par nos modèles. Néanmoins, une certaine discordance des valeurs mesurées par rapport aux modèles apparaît. En particulier, les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ mesurées pour les sulfures et le S_{org} sont systématiquement inférieures aux gammes de valeurs prédites par nos modèles (Figure 5.7). Cette dispersion pourrait tout simplement refléter une mauvaise calibration du modèle, par exemple dans le choix de la valeur des fractionnements isotopiques associés à la SRM. Cependant, elle pourrait également indiquer l'implication mineure d'autres processus que la SRM dans le cycle biogéochimique du soufre dans le lac Dziani, comme la contribution d'un flux entrant mantellique (qui tendrait à diminuer les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$; Figure 5.7). Cette seconde hypothèse ne peut donc pas être complètement exclue.

Dans un premier temps de l'histoire du lac Dziani, le cycle biogéochimique du soufre a néanmoins vraisemblablement été dominé par des mécanismes liés à la SRM. La consommation progressive, et préférentielle des isotopes légers du soufre des sulfates a entraîné leur enrichissement progressif par distillation de Rayleigh, mécanisme déjà suggéré par Cadeau (2017) pour le lac Dziani et impliqué dans de nombreux environnements comme par exemple ceux à l'origine des sédiments de la Formation de la Green River (Tuttle, 1991), de la Formation de Monterey (Zaback & Pratt, 1992) ou encore le Green Lake (Zerkle et al., 2010). Ce mécanisme a d'ailleurs été illustré dans le Chapitre 4 (Figure 4.8a).

5.4.4.2. Unité supérieure

Dans l'unité supérieure de la carotte C18, la diversité et les compositions isotopiques des phases soufrées sont très différentes de celles des sédiments antérieurs. Les sulfures minéraux et le S^0 , qui absent dans l'unité inférieure et dans l'unité intermédiaire, présentent des signatures fortement enrichies en ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{ ‰}$ et $+40 \text{ ‰}$, respectivement ; Figure 5.5). Les données quadri-isotopiques montrent que les compositions de ces deux phases soufrées sont proches de celles des sulfates résiduels (éventuellement mélangés à un terme mantellique), prédites par le modèle de distillation de Rayleigh (Figures 5.5, 5.7 et 5.8). Ceci implique une rupture dans le fonctionnement biogéochimique du lac Dziani par rapport à son histoire antérieure. Comme proposé ci-dessus (5.4.2.1) et dans le Chapitre 4, un changement dans la structure de sa colonne d'eau pourrait avoir joué un rôle crucial dans cette rupture. En effet, dans le système actuel et en période humide (stratifiée), il existe dans la colonne d'eau une strate caractérisée par un très fort rapport de concentrations H_2S /sulfates (Leboulanger et al., 2017 ; Cadeau, 2017 ; Chapitre 1). Ce fort rapport H_2S /sulfates implique une réduction microbienne non plus partielle mais totale ou quasi-totale des sulfates résiduels en H_2S , et donc une composition isotopique du H_2S proche de celle des sulfates résiduels. L'absence de sulfates primaires dans les sédiments de l'unité supé-

rieure (les « sulfates » analysés ayant la signature de produits d'oxydation des sulfures, [Figure 5.6](#)) pourrait d'ailleurs être une conséquence de cette strate fortement sulfidique de la colonne d'eau. L'héritage de la distillation de Rayleigh des sulfates résiduels au cours de l'histoire du lac les ayant enrichis en ^{34}S et en ^{36}S , mais appauvris en ^{33}S , leur réduction totale depuis 800 ans explique non seulement la composition du H_2S de la colonne d'eau actuelle ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{ ‰}$, [Cadeau, 2017](#)), mais également la signature des sulfures minéraux et du S^0 analysés dans les sédiments ($\delta^{34}\text{S} \approx +30$ à 40 ‰ , $\Delta^{33}\text{S} \approx 0 \text{ ‰}$, $\Delta^{36}\text{S} \approx 0 \text{ ‰}$, [Figures 5.5, 5.7 et 5.8](#)). Le léger enrichissement en ^{34}S du S^0 par rapport au sulfures minéraux ($\approx 5 \text{ ‰}$) pourrait être le résultat de l'équilibre thermodynamique entre des polysulfures et H_2S en milieu aqueux ([Amrani & Aizenshtat, 2004](#)) ; le S^0 serait alors un produit d'oxydation de ces polysulfures formé lors de la manipulations des échantillons. Il semble en effet étonnant que du S^0 puisse être stable sous forme solide (S_8) dans les conditions alcalines et réduites de la colonne d'eau et de l'eau de porosité actuelles du lac Dziani, bien plus favorables à sa dissolution/réduction sous forme de polysulfures ([Bent et al., 1977](#)).

Cependant ce changement de structure de la colonne d'eau et la réduction totale des sulfates ne suffisent pas à expliquer les signatures du S_{org} insoluble présent dans les sédiments les plus superficiels du lac Dziani, beaucoup moins enrichis en ^{34}S que les sulfures minéraux (avec un écart de $\delta^{34}\text{S}$ de l'ordre de 30 ‰ ; [Figure 5.5](#)). Nous avons proposé dans le [Chapitre 4](#) l'implication de processus précoces de sulfuration contrôlés d'une part, par des effets cinétiques résultant de la forte disponibilité de MO réactive et de H_2S dans la colonne d'eau et, d'autre part, par une compétition avec la formation de pyrite. Bien que de tels processus soient encore peu décrits, des études récentes ont suggéré leur existence dans des systèmes sulfidiques. [Raven et al. \(2015\)](#) ont identifié dans les sédiments du Bassin de Cariaco (Venezuela) des signatures isotopiques appauvries en ^{34}S (jusqu'à environ 20 ‰) de certains COS par rapport à la pyrite. Ils ont expliqué ces signatures par la coexistence de plusieurs voies de sulfuration de la MO, dont certaines cinétiquement contrôlées et peu réversibles. Ces mêmes auteurs ont plus récemment identifié dans différents sédiments associés à l'Événement d'Anoxie Océanique 2 (datant de 94 Ma), un découplage isotopique dans les signatures du S_{org} et de la pyrite qu'ils ont associés à une précipitation plus lente de la pyrite, et une sulfuration plus rapide de la MO, favorisées par l'anoxie de la colonne d'eau ([Raven et al., 2019](#)). Cette-dernière hypothèse rejoint les observations de [Shawar et al. \(2018 ; 2020\)](#) qui ont associé la réduction de l'enrichissement du S_{org} par rapport à la pyrite dans des sédiments riches en MO et en carbonates, à une dynamique de compétition entre fer et MO dans les réactions avec H_2S . Ces deux mécanismes ont pu intervenir au lac Dziani depuis 800 ans. Le fort rapport H_2S /sulfates en lien avec l'euxinie de la colonne d'eau, l'alcalinité élevée favorisant la réactivité du H_2S ([Shawar et al., 2018](#)), une disponibilité en fer limitée (les apports détritiques, phonolitiques, étant principalement magnésiens ; [Cadeau, 2017](#)) et une forte disponibilité en MO fraîche réactive issue de la production primaire ont pu favoriser des voies de sulfuration originales de la MO comprenant, plus particulièrement, des réactions cinétiquement contrôlées et précoces avec H_2S . Ce fonctionnement du cycle biogéochimique du soufre dans l'histoire tardive du lac (unité supérieure) qui correspond vraisemblablement au système actuel a été représenté sous une forme synthétique dans le [Chapitre 4 \(Figure 4.8b\)](#).

L'horizon 99-100 cm est particulièrement intéressant car il présente des compositions isotopiques intermédiaires et correspond vraisemblablement à un intervalle de transition entre les deux grands modes de fonctionnement du lac. Cet horizon pourrait correspondre à une période d'intensification des précipitations et de hausse du niveau lacustre mise en évidence en 5.4.2.1. Les précipitations plus intenses et la colonne d'eau plus profonde ont pu, comme dans le lac Dziani actuel lors des saisons humides, favoriser la stratification de la colonne d'eau et permettre la mise en place (au moins saisonnière) d'une couche à fort rapport H₂S/sulfates. Dans tous les cas, la rapidité de cette transition dans le fonctionnement du cycle biogéochimique du soufre dans le lac Dziani est particulièrement remarquable, et illustre le fait que de fortes variations biogéochimiques peuvent être observées sur de très courtes échelles de temps, de l'ordre de la décennie, et qu'elles ne doivent pas être négligées dans l'interprétation d'enregistrements géologiques. Ces études montrent également tout l'intérêt d'une étude multi-phasique de la composition isotopique du soufre.

5.4.4.3. Construction de modèles

Dans un système comportant plusieurs phases, lorsqu'un processus continu consomme progressivement une phase pour en produire une autre, le fractionnement isotopique entre ces phases, induit par ce processus, peut être décrit par l'équation de Rayleigh (Rayleigh, 1896 ; Hoefs, 2009). Dans le cas de la réduction microbienne progressive de sulfates en sulfures, cette équation peut s'écrire sous la forme de l'Expression 5.1, où ^AR désigne le rapport isotopique ^AS/³²S (avec A = 33, 34 ou 36), F la fraction résiduelle de sulfates et ^Aα_{sulfates-sulfures} le coefficient de fractionnement isotopique lié à la SRM.

Expression 5.1.
$${}^A R_{\text{sulfates résiduels}} = {}^A R_{\text{sulfates initiaux}} \times F^{({}^A \alpha_{\text{sulfates-sulfures}} - 1)}$$

Les rapports isotopiques sont reliés au δ^AS (exprimé en ‰) par l'Expression 5.2, qui dérive de la définition de la notation δ introduite dans le Chapitre 1 (Expression 1.1) :

Expression 5.2.
$$\delta^A S_{\text{échantillon}} = ({}^A R_{\text{échantillon}} / {}^A R_{\text{référence}} - 1) \times 1000$$

Il est donc possible de calculer, en fonction de la fraction résiduelle de sulfates, l'évolution de la composition isotopique en soufre de cette fraction au cours de la SRM, à condition de connaître le coefficient de fractionnement associé ^Aα_{sulfates-sulfures}. Ce coefficient est défini par l'Expression 5.3 (Mook, 2000). Farquhar et al. (2003) ont par ailleurs montré qu'il existe une relation entre les coefficients de fractionnement des différents isotopes du soufre (Expression 5.4).

Expression 5.3.
$${}^A \alpha_{\text{sulfates-sulfures}} = {}^A R_{\text{sulfures}} / {}^A R_{\text{sulfates}}$$

Expression 5.4.
$${}^{33} \alpha_{\text{sulfates-sulfures}} \approx ({}^{34} \alpha_{\text{sulfates-sulfures}})^{0,515} \text{ et } {}^{36} \alpha_{\text{sulfates-sulfures}} \approx ({}^{34} \alpha_{\text{sulfates-sulfures}})^{1,89}$$

En fixant la composition de départ du réservoir de sulfates comme étant celle du standard in-

ternational correspondants aux sulfates marins actuels, NBS-127 ($\delta^{34}\text{S} = +22,23 \text{ ‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = +0,040 \text{ ‰}$, $\Delta^{36}\text{S} = +0,06 \text{ ‰}$; [Ono et al., 2006a](#)), nous avons ainsi pu calculer les coefficients de fractionnement isotopique associés à la réduction microbienne de ces sulfates. Ces coefficients sont présentés dans le [Tableau 5.2](#) et ont été calculés pour un facteur d'enrichissement isotopique en ^{34}S par la SRM de 30 à 50 ‰ (gamme de fractionnement observée dans la nature ; [Habicht & Canfield, 1997](#)).

Tableau 5.2. Facteurs de fractionnements isotopiques calculés pour la SRM de sulfates marins (NBS-127 ; [Ono et al., 2006a](#)) et utilisés dans cette étude.

$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfates}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures}} \text{ (‰)}$	$^{33}\alpha_{\text{sulfates-sulfures}}$	$^{34}\alpha_{\text{sulfates-sulfures}}$	$^{36}\alpha_{\text{sulfates-sulfures}}$
30	0,9847	0,9707	0,9453
40	0,9796	0,9609	0,9273
50	0,9745	0,9511	0,9096

Le calcul de l'évolution de la composition des sulfates résiduels par cette méthode nous a également permis de calculer l'évolution de la composition des sulfures cumulés au cours de la SRM par bilan de masse ([Expression 5.5](#)). L'évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ et le $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates résiduels et des sulfures cumulés a été calculée à partir des $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ associés en utilisant les [Expressions 1.7](#) et [1.8](#) ([Chapitre 1](#)).

Expression 5.5.
$$\delta^{\text{AS}}_{\text{sulfates initiaux}} = F \times \delta^{\text{AS}}_{\text{sulfates résiduels}} + (1 - F) \times \delta^{\text{AS}}_{\text{sulfures cumulés}}$$

Les projections de notre modèle sont présentées en [Figure 5.9](#). La variabilité de ces projections pour des fractionnements en ^{34}S liés à la SRM compris entre 30 et 50 ‰ y est illustrée. Cependant, par souci de clarté, seules les projections pour un fractionnement de 40 ‰ sont présentées dans les [Figures 5.5, 5.7 et 5.8](#).

D'après ces modèles, la composition des sulfates de la colonne d'eau actuelle du lac Dziani ($\delta^{34}\text{S} = +35$ à $+40 \text{ ‰}$; [Cadeau, 2017](#)) pourrait être expliquée par la consommation, en distillation de Rayleigh, de 30 à 60 % du réservoir initial de sulfates marins par SRM, selon l'amplitude du fractionnement isotopique associé à ce processus. Ces estimations sont inférieures à celles de [Cadeau \(2017\)](#), qui avait estimé la consommation du réservoir initial de sulfates à près de 95 %, mais en construisant son modèle à partir d'un fractionnement isotopique bien plus faible (6,5 ‰) que ceux classiquement attribué à la SRM.

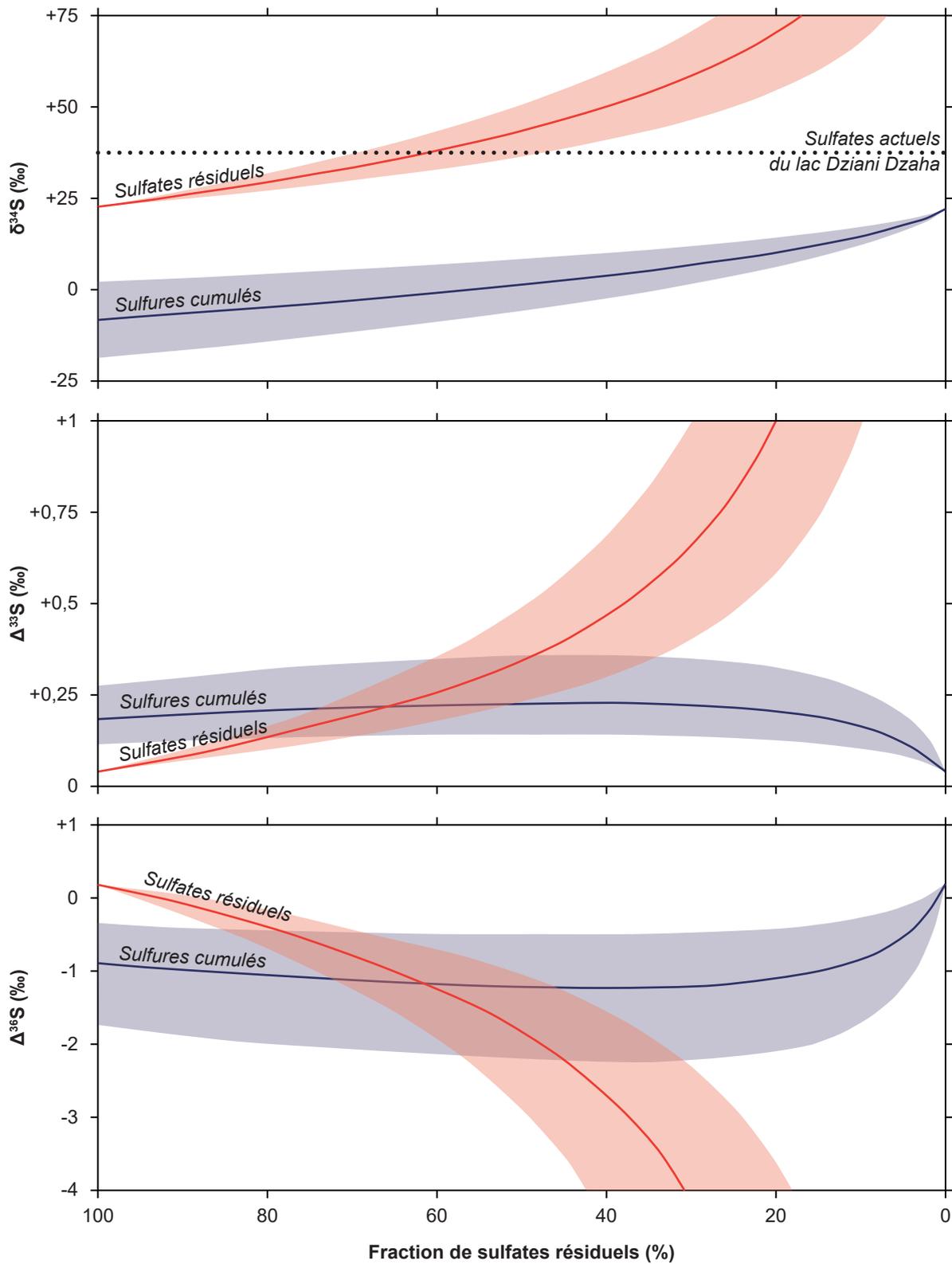
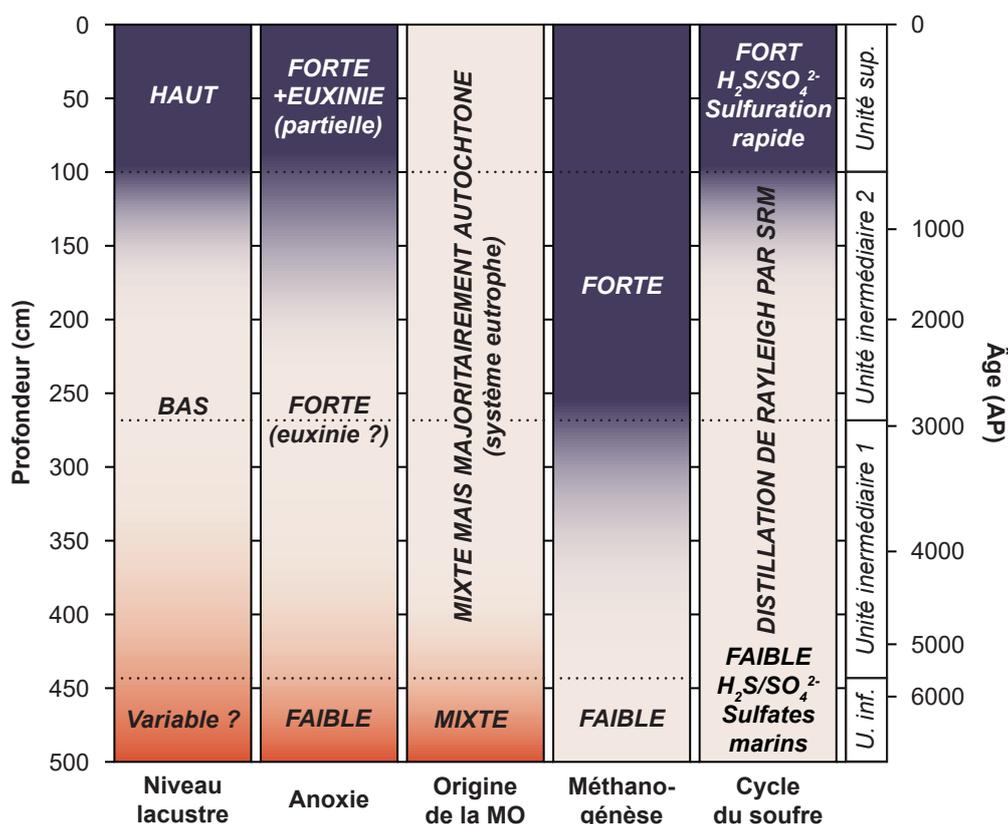


Figure 5.9. Modèle de l'évolution du $\delta^{34}\text{S}$, du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates résiduels et des sulfures cumulés au cours d'un processus de distillation de Rayleigh par SRM de sulfates marins. Les courbes en traits pleins indiquent l'évolution des compositions isotopiques pour un fractionnement en ^{34}S de 40 ‰ par la SRM. Les aires surlignées illustrent la variabilité de ces projections pour des fractionnements en ^{34}S de 30 à 50 ‰.

5.5. Conclusions et perspectives

Le fonctionnement biogéochimique du lac Dziani Dzaha a connu une évolution riche et complexe au cours de son histoire (Figure 5.10). Nous avons montré dans ce chapitre que les signatures isotopiques identifiées à la base de la carotte C18 sont globalement très proches des signatures observées dans les océans actuels. Cela confirme que le cratère a vraisemblablement été rempli initialement par de l'eau de mer suite à l'éruption phréato-magmatique. Néanmoins, les signatures isotopiques originales de l'échantillon le plus profond de la carotte C18 suggèrent que l'histoire du lac pourrait avoir été complexe entre sa mise en place (jusqu'à 9000 ans AP d'après les estimations de Zinke et al., 2003) et le dépôt des premiers sédiments l'unité inférieure il y a environ 6800 ans. L'épisode de tempestite enregistré il y a environ 6200 ans, qui pourrait même avoir été marqué par une nouvelle incursion marine à l'origine des signatures thalassohalines que nous avons identifié dans les sédiments postérieurs à cet événement, semble en tout cas avoir marqué une rupture entre cette première phase de l'histoire du lac et l'évolution que nous pouvons décrire à partir des sédiments de la carotte C18.

Figure 5.10. Evolution qualitative de quelques caractéristiques de la colonne d'eau et des sédiments du lac Dziani au cours des \approx 6800



dernières années (carotte C18).

Depuis environ 6200 ans, l'évolution du bilan hydrique du lac Dziani a certainement été un moteur majeur des modifications biogéochimiques observées dans le lac. Après avoir connu un déficit en précipitations marqué par une phase d'évaporation intense jusqu'il y a 5800 ans environ, le lac a

connu une longue période d'équilibre hydrologique de bas niveau lacustre, caractérisée par des faciès sédimentaires contrastés et une anoxie plus marquée. Cette baisse du niveau lacustre s'est traduite par une concentration des nutriments dans la colonne d'eau qui a conduit à l'eutrophisation du lac. Une accentuation brutale des précipitations, il y a 800 ans environ, a finalement conduit le lac à son niveau actuel. L'augmentation de la profondeur de la colonne d'eau et ces précipitations saisonnières plus intenses ont alors pu permettre, à l'image de ce qui est observé dans le lac Dziani actuel, l'extension de la zone anoxique de la colonne d'eau et la mise en place, au moins saisonnière (*i.e.*, en saison humide et plus stratifiée), d'une strate marquée par un fort rapport H₂S/sulfates.

Le fonctionnement du cycle biogéochimique du carbone a été caractérisé par de forts flux entrants de CO₂ volcanique, qui a pu stimuler une forte productivité primaire photosynthétique. Un recyclage intense de la MO sédimentaire, impliquant notamment la méthanogénèse, a pu être mis en évidence et semble avoir été particulièrement favorisé par la baisse du niveau lacustre et l'accentuation de l'anoxie, il y a environ 3200 ans. Cette évolution aurait engendré des pertes de méthane fortement appauvri en ¹³C, et induit l'accumulation dans le système de CO₂ fortement enrichi en ¹³C, à l'origine de l'enrichissement en ¹³C observé dans les carbonates et la MO préservés dans les sédiments. De plus, les phénomènes de diagénèse précoce identifiés au niveau des carbonates dans l'unité intermédiaire ([Chapitre 3](#)) et dans l'unité supérieure de la carotte ([Milesi et al., 2019](#)) ont pu être accompagnés de leur rééquilibrage isotopique au contact du CO₂ dissous dans l'eau de porosité et de la formation *in situ* de carbonates diagénétiques (notamment de huntite), se manifestant là-encore par un enrichissement en ¹³C.

Nous avons pu démontrer que le cycle biogéochimique du soufre a suivi deux modes de fonctionnement majeurs au cours de l'histoire du lac. Dans un premier temps (unité inférieure et unité intermédiaire), les sulfates issus du remplissage marin initial du lac semblent avoir été progressivement consommés par SRM. La précipitation de sulfures et de S_{org} à partir de H₂S fortement appauvri en ³⁴S issu de cette SRM, en association avec un renouvellement très limité du réservoir de sulfates, ont entraîné l'enrichissement progressif en ³⁴S des sulfates résiduels et, par conséquent, des phases soufrées précipitées par un processus de distillation de Rayleigh. Depuis environ 800 ans (unité supérieure), probablement du fait de l'intensification des précipitations, une zone sulfidique plus pérenne, caractérisée par un fort rapport H₂S/sulfates, a pu se mettre en place dans la colonne d'eau. La SRM quasi-totale dans cette zone sulfidique a rendu disponible du H₂S ayant la signature isotopique des sulfates résiduels (alors fortement enrichis en ³⁴S par l'héritage de la distillation de Rayleigh) et ayant entraîné la formation de sulfures et de S⁰ sédimentaires fortement enrichis en ³⁴S. Cette réaction, cependant, a pu être concurrencée par une forte réactivité de la MO avec H₂S. Des processus de sulfuration rapides et/ou originaux seraient ainsi à l'origine de signatures très appauvries en ³⁴S du S_{org} (d'environ 30 ‰) par rapport aux sulfures sédimentaires observées dans les sédiments de l'unité supérieure.

L'évolution des cycles biogéochimiques du lac Dziani a donc été contrainte par des facteurs

multiples et entremêlés comme notamment les conditions climatiques (déterminant l'intensité des précipitations et de l'évaporation du lac), le niveau de la colonne d'eau, la structure de la colonne d'eau, les flux entrants et sortants (notamment, de carbone), ou l'adaptation des communautés à ces conditions.. Cette étude montre l'importance de l'utilisation combinée d'outils géochimiques variés pour contraindre l'évolution biogéochimique de systèmes complexes. Par ailleurs, dans un système où les cycles du carbone et du soufre, notamment, semblent étroitement liés, elle soulève la question des modes de préservation de la MO et de leurs liens avec les facteurs biologiques et environnementaux, et appelle à l'utilisation d'outils plus spécifiques comme les approches moléculaires.

Chapitre 6

*Origine et voies de préservation de la matière organique :
un regard moléculaire sur l'évolution du lac Dziani Dzaha*

6.1. Introduction

Avec une teneur en carbone organique (TOC) médiane de 7,3 %, les sédiments du lac Dziani Dzaha sont particulièrement riches en matière organique (MO) sédimentaire. Nous avons vu dans le Chapitre 3 que cette MO est particulièrement réduite et riche en hydrogène, à l'instar de sédiments plus anciens comme ceux de roches-mères (*e.g.*, la Formation de la Green River ; Tuttle, 1991 ; les schistes bitumineux d'Orbagnoux ; Tribovillard et al., 1994), et contrairement à beaucoup d'autres sédiments récents. Dans ces derniers, la MO présente généralement des teneurs en oxygène plus élevées, liées probablement aux conditions de dépôt moins réductrices que celles prévalant dans le lac Dziani, mais également aux différences de sources de la MO (Baudin et al., 2015).

En effet, dans le système Dziani actuel, l'origine de la MO sédimentaire semble principalement autochtone et résulter de l'équilibre entre une très forte production primaire cyanobactérienne et une méthanogenèse intense (Leboulanger et al., 2017). Cependant, nous avons montré dans les chapitres précédents que l'environnement du lac, notamment la hauteur et la structure (compartimentation) de sa colonne d'eau, ainsi que les conditions physico-chimiques la caractérisent, ont pu changer au cours de son histoire. Ces évolutions sont directement en lien avec la structure des communautés (et leurs métabolismes) à l'origine de la MO sédimentaire du lac, mais également avec la préservation de cette-dernière.

Sur la base d'une étude des composés lipidiques apolaires et des sous-unités lipidiques liées dans les constituants macromoléculaires de la MO (proto-kérogène, notamment) dans une sélection d'échantillons de sédiment de la carotte C18, nous avons cherché à :

- Caractériser l'origine et les producteurs primaires de la MO sédimentaire au cours de l'évolution du lac ;
- Caractériser les modes de préservation de cette MO sédimentaire, en lien avec le caractère salé et alcalin du lac, et leur évolution au cours des derniers millénaires ;
- Déterminer si la composition moléculaire de la MO est en accord avec l'interprétation des autres signatures géochimiques observées dans le lac et dans quelle mesure elle permet de les compléter.

En effet, bien que ne représentant qu'une fraction de la MO sédimentaire, les composés lipidiques comprennent des structures moléculaires caractéristiques qui peuvent souvent être reliées à des sources biologiques spécifiques (*e.g.* Brocks & Banfield, 2009 ; Chapitre 1). Ces composés lipidiques peuvent également être présents dans des structures macromoléculaires formées par des processus de « vulcanisation naturelle » qui contribuent grandement à la préservation de la MO (*e.g.* Tegelaar et al., 1989 ; Tribovillard et al., 1994 ; Werne et al., 2008 ; Abdulla et al., 2020 ; Chapitre 1), et auxquels la signature réduite de la MO sédimentaire de milieux salés alcalins est souvent attribuée (*e.g.* Tribovillard

et al., 1994 ; Chapitre 1). Ces composés, libres ou liés dans des structures macromoléculaires constituent donc des traceurs intéressants pour l'étude de l'évolution de l'origine et des voies de préservation de la MO au lac Dziani.

6.2. Matériel et méthodes

Les conditions de prélèvement des échantillons, les méthodes de préparation et d'analyse sont décrites dans le Chapitre 2. La quantification de certains composés (Figures 6.3 et 6.4) a été effectuée en utilisant une calibration par des standards externes, décrite dans le Chapitre 2.

En raison de contraintes de temps, ces investigations n'ont été menées que sur une sélection partielle de 13 échantillons (Chapitre 2, Tableau 2.2). Ces échantillons ont été choisis sur la base de critères visant à assurer une bonne représentation des faciès identifiés dans la carotte C18, une bonne représentation temporelle, et d'une disponibilité de ces échantillons suffisante pour permettre des analyses moléculaires approfondies.

Un échantillon issu de la carotte C12 (Milesi et al., 2019 ; Chapitre 2) a également été utilisé pour des expériences de désulfuration au nickel de Raney (Figure 6.6). Sur la base de descriptions de faciès et du modèle d'âge ^{14}C , cet échantillon est issu d'un niveau sédimentaire comparable aux 20 centimètres supérieurs de la carotte C18 (Chapitre 2).

6.3. Résultats et discussions

6.3.1. Etude de l'évolution de l'écosystème Dziani Dzaha : les apports des biomarqueurs lipidiques

6.3.1.1. Unité inférieure : embryophytes allochtones et phytoplancton autochtone

Les fractions lipidiques apolaires (F1) des sédiments de l'unité inférieure, illustrées par la Figure 6.1, sont principalement marquées par la présence de *n*-alcane, de *des-A*-triterpènes aromatiques, d'alcènes stéroïdes (notamment de dérivés de dinostéroïdes), d'hopanoïdes (hopènes et hopanes) et de caroténoïdes partiellement réduits.

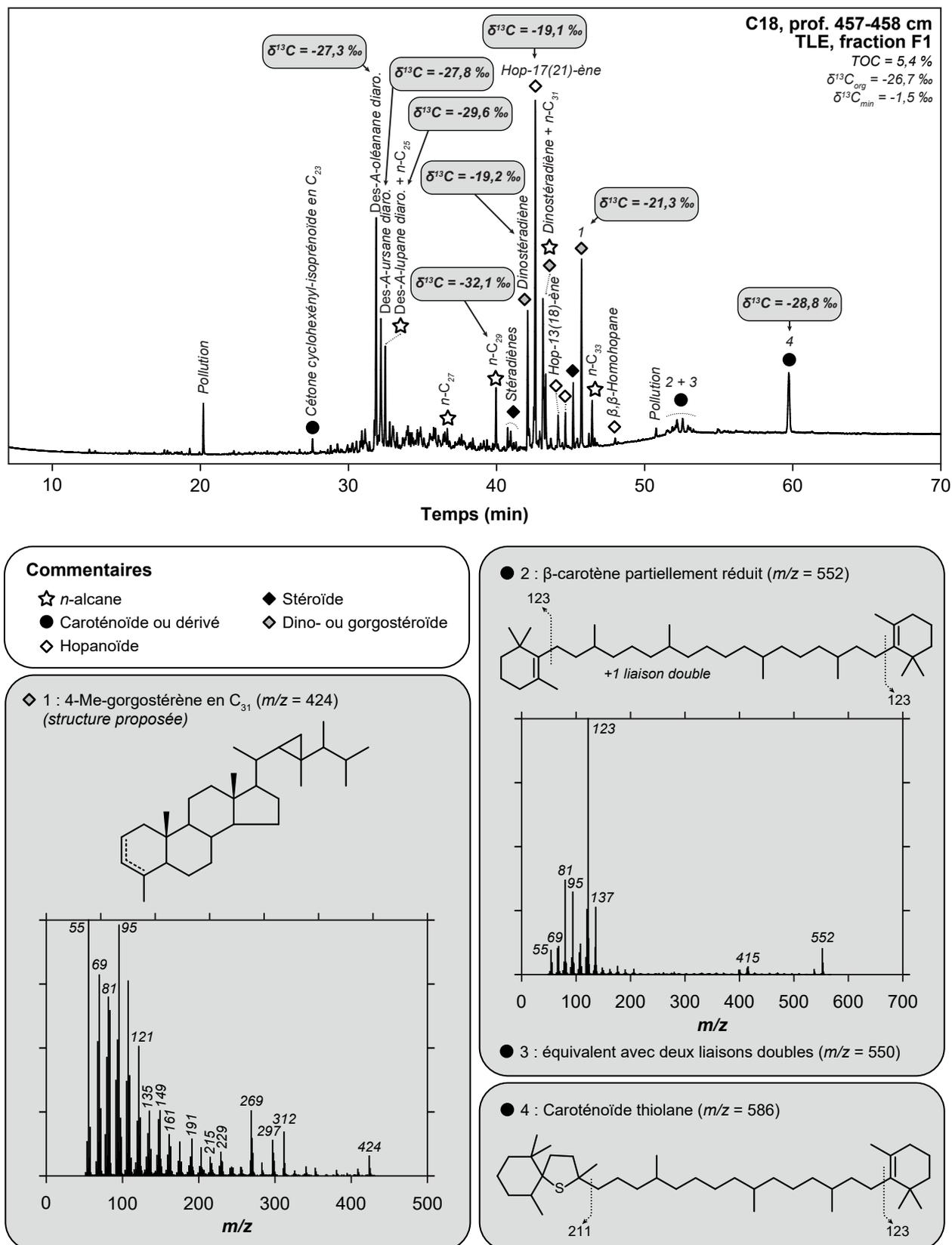


Figure 6.1. Chromatogramme en phase gazeuse annoté et données de $\delta^{13}C$ moléculaire de la fraction lipidique apolaire (F1) d'un échantillon représentatif des sédiments de l'unité inférieure de la carotte C18. D'autres échantillons sont décrits dans les **Données Supplémentaires (S.4)**. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Summons et al., 1987 ; Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte).

Les distributions des *n*-alcanes dans les sédiments de l'unité inférieure, présentées dans la **Figure 6.2**, sont dominées par les homologues de chaînes intermédiaires (de *n*-C₂₂ à *n*-C₂₆, $\approx 29 \pm 15$ % du total des *n*-alcanes) et longues (supérieures à *n*-C₂₆, $\approx 63 \pm 15$ % du total des *n*-alcanes). Ces composés, et en particulier les homologues en C₂₉ et C₃₁, bien représentés dans ces fractions, sont généralement associés aux végétaux « supérieurs » (embryophytes) et donc à des apports allochtones en MO (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Volkman, 1993 ; Bush & McInerney, 2013).

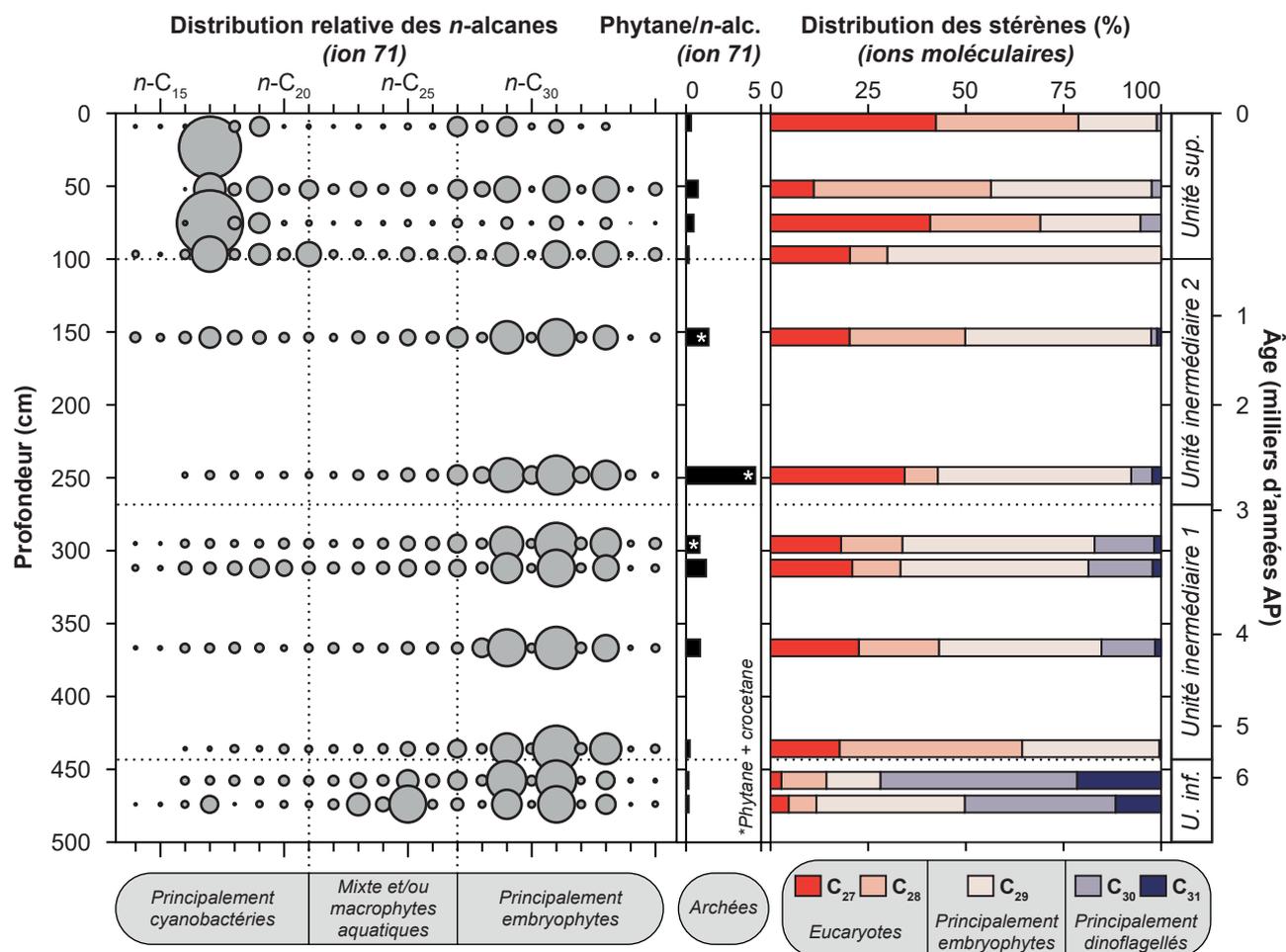


Figure 6.2. Distribution des *n*-alcanes, abondance du phytane et du crocétane, (relative à la somme des *n*-alcanes), et distribution des alcènes stéroïdes (mono- et diènes, % relatif au total) dans les fractions lipidiques apolaires (F1) le long de la carotte C18. Le diamètre des bulles est proportionnel à l'abondance relative de chaque *n*-alcane au sein d'un échantillon.

La présence notable dans les fractions hydrocarbures des sédiments de l'unité inférieure de la carotte C18, de composés aromatiques issus de triterpénoïdes pentacycliques des séries de l'oléane, de l'ursane et du lupane (*des-A*-triterpènes aromatiques ; **Figure 6.1**), biomarqueurs largement associés aux angiospermes (*e.g.* Trendel et al., 1989 ; Stout, 1992), est un autre indicateur de cette contribution allochtone. Ces observations concordent avec les apports terrigènes mis en évidence précédemment dans les sédiments de l'unité inférieure (**Chapitre 3**). De plus, la composition en isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des *des-A*-triterpènes aromatiques (≈ -28 ‰ ; **Figure 6.1** et **Tableau 6.1**) et du *n*-C₂₉-alcane

(-32,1 ‰ ; **Tableau 6.1**) sont en accord avec des métabolismes en C₃ d'embryophytes en milieu tropical (van der Merwe & Medina, 1989 ; Cerling & Harris, 1999 ; Tipple & Pagani, 2007). C'est également le cas de caroténoïdes (ou de leurs dérivés soufrés) préservés dans ces fractions, dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de -28,8 à -27,8 ‰ (**Figure 6.1** et **Tableau 6.1**) suggèrent une origine d'embryophytes terrestres (Schwarzbauer & Jovančević, 2016).

Tableau 6.1. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) du TOC, du TIC et de quelques composés spécifiques issus des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de l'unité inférieure de la carotte C18. L'erreur associée à ces mesures est de l'ordre de 0,2 ‰ (**Chapitre 2**). De plus amples informations concernant les composés analysés sont présentées dans la **Figure 6.1** et dans les **Données Supplémentaires (S.4)**.

Profondeur (cm)	<i>n</i> -alcane	Des-A-triterpènes aromatiques	Alcènes dinostéroïdes	Alcènes caroténoïdes	TOC	TIC
457-458	-32,1 (<i>n</i> -C ₂₉)	-27,3 -27,8 -29,6	-19,2	-28,8	-26,7	-1,5
475-477	-21,0 (<i>n</i> -C ₂₅)	-28	-25,1	-27,8 -28,5	-25,6	+2,9

La distribution des alcènes (mono- et diènes) stéroïdes dans les sédiments de l'unité inférieure (**Figure 6.2**) montre une prédominance de stéroïdes en C₃₀ et C₃₁ (plus de 50 %) sur des homologues en C₂₇, C₂₈ et C₂₉. La biosynthèse des stéroïdes est principalement attribuée aux eucaryotes (Volkman, 2003 ; Brocks & Banfield, 2009). Plus particulièrement, les stéroïdes en C₂₇ sont généralement associés à des origines majoritairement algaires, animales et éventuellement bactériennes (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003), leurs homologues en C₂₈ à des origines principalement algaires (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003), et les stéroïdes en C₂₉ à des origines algaires mais également à une contribution provenant d'embryophytes, typiquement allochtones (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003). Les stéroïdes en C₃₀ et C₃₁, souvent caractérisés par une méthylation en 4 α (comme par exemple les dinostéroïdes) sont quant à eux beaucoup moins communs et principalement issus de certaines formes de phytoplancton (notamment des dinoflagellés ou des diatomées) ou d'organismes méthylotrophes (Robinson et al., 1984 ; Volkman, 1986 ; Summons et al., 1987 ; Volkman, 2003). Les stérènes en C₃₁ ont plus spécifiquement été identifiés comme pouvant correspondre à des alcènes dérivés de 4-Me-gorgostéroïdes (**Figure 6.1, Composé 1**), des biomarqueurs attribués aux dinoflagellés ou à certains invertébrés symbiotiques de zooxanthelles (comme certains coraux ou gorgones ; Rampen et al., 2009 ; Altwood et al., 2014). La forte représentation d'alcènes stéroïdes en C₃₀ et C₃₁ (et notamment de dinostéroïdes) dans les fractions apolaires des sédiments de l'unité inférieure atteste donc, dès cette époque, d'une production primaire autochtone originale et différente des environnements marins (plus dominés par la production de stéroïdes en C₂₇ ou C₂₈ ; Volkman, 1986). Ces observations permettent donc de nuancer les signatures isotopiques « marines » identifiées précédemment dans l'unité inférieure (notamment, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}} \approx 0$ ‰, $\delta^{15}\text{N} \approx +5$ ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonates}} \approx 0$ ‰ ; **Chapitre 5**) et appuient l'hypothèse que le lac Dziani présentait déjà des caractéristiques originales il y a environ 6200 ans (hypothèse déjà suggérée par les signatures « anormales », non marines, de l'échantillon le plus profond ; **Chapitres 3** et **5**). De nombreux auteurs ont mis en

évidence la présence de dinoflagellés ou de dinostéroïdes autochtones dans des environnements salés alcalins, et les ont souvent associés à une production primaire concentrée dans des tapis microbiens (e.g. Meyers & Ishiwatari, 1993 ; Tribovillard et al., 2000 ; Shen et al., 2019). Leur identification dans les sédiments de la carotte C18 pourrait donc effectivement montrer que le lac Dziani présentait déjà il y a 6200 ans une colonne d'eau aux caractéristiques halo-alcalines marquées. La signature en $\delta^{13}\text{C}$ de certains des dinostéroïdes analysés montre d'ailleurs un enrichissement significatif en ^{13}C par rapport aux embryophytes ($\delta^{13}\text{C} = -25,1$ à $-19,2$ ‰ ; **Tableau 6.1**), qui pourrait être lié à l'utilisation de CO_2 enrichi en ^{13}C issu de la fermentation ou de la méthanogénèse acétoclastique (Whiticar et al., 1986 ; Gelwicks et al., 1993 ; Sugimoto & Wada, 1995 ; Botz et al., 1996 ; Whiticar et al., 1999 ; **Chapitre 1**) dans la photosynthèse de ces organismes, qui impliquerait donc une méthanogénèse présente dès cette époque. Cette hypothèse peut d'ailleurs être appuyée par la présence de phytane (en traces ; **Figure 6.3**) dans les fractions apolaires des sédiments de l'unité inférieure, biomarqueur attribué dans les sédiments récents aux archées méthanogènes (e.g. Rowland, 1990). Cependant, ce fractionnement isotopique pourrait également être dû, plus simplement, à des effets d'efflorescences phytoplanctoniques et à une disponibilité limitée en CO_2 au sein des tapis microbiens foyers de la production primaire (e.g. Grice et al., 1998 ; Garren & Azam, 2012 ; Shen et al., 2019).

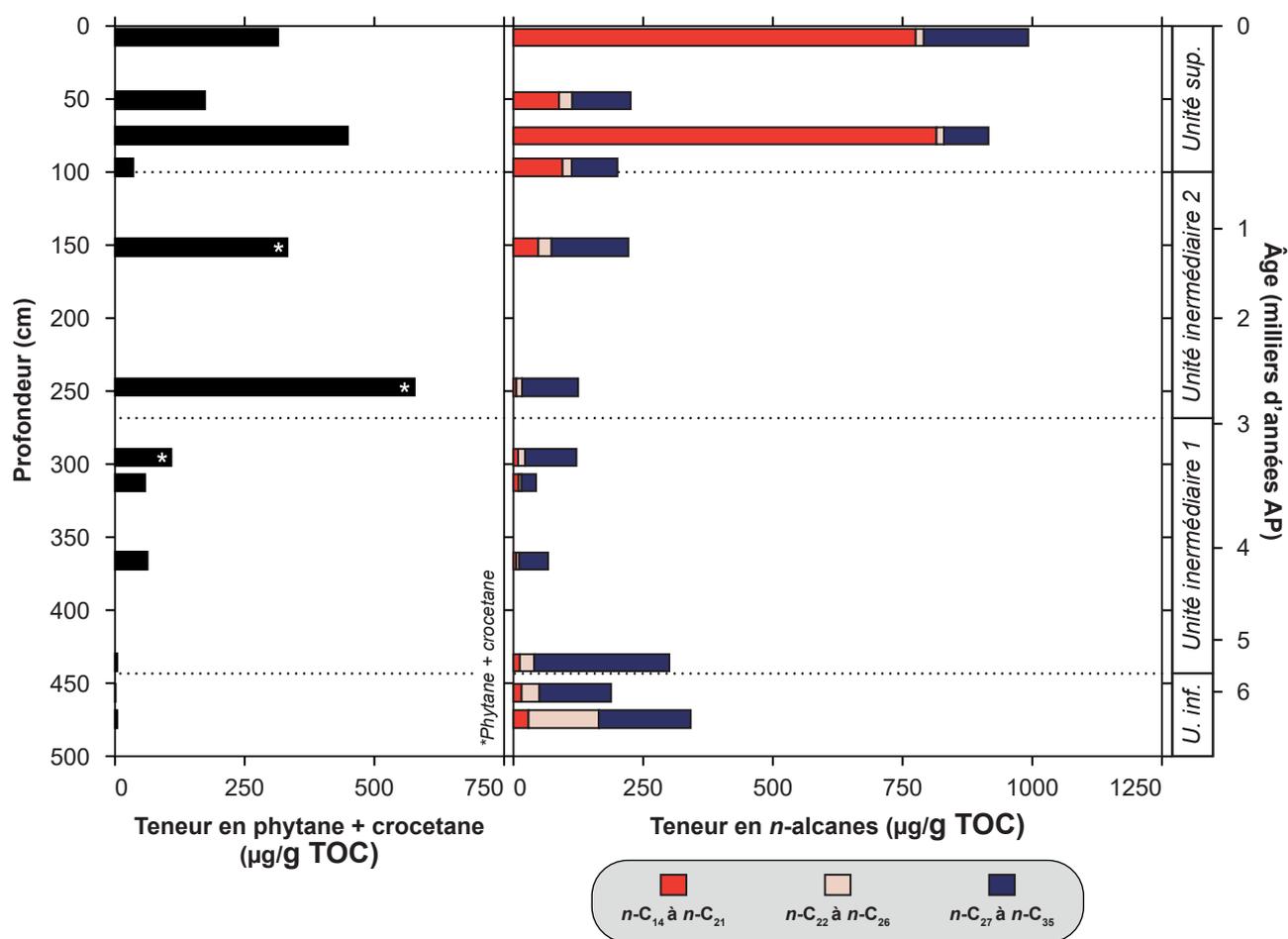


Figure 6.3. Evolution des teneurs en phytane et crocétane, et en *n*-alcanes des sédiments le long de la carotte C18, et présents dans les fractions lipidiques apolaires.

La présence d'une certaine activité bactérienne au sein du lac à l'époque du dépôt des sédiments de l'unité inférieure est par ailleurs attestée par la présence de *n*-alcane à chaînes courtes (*n*-C₁₄ à *n*-C₂₁) dans les fractions lipidiques apolaires, bien qu'ils ne représentent que moins de 10 % de la totalité des *n*-alcane quantifiés dans ces fractions (dont ≈ 3 % correspondant au *n*-C₁₇-alcane ; **Figure 6.2**). Ces *n*-alcane « courts » sont en effet généralement attribués à une production bactérienne, et notamment cyanobactérienne (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003). Par ailleurs, la présence d'une certaine diversité de hopanoïdes (*e.g.* le hop-17(21)-ène, le hop-13(18)-ène ou le β,β-homohopane ; **Figure 6.1**) pourrait également être attribuée à en partie à cette production cyanobactérienne (Rohmer et al., 1984 ; Talbot et al., 2008 ; Brocks & Banfield, 2009).

Le *n*-C₂₅-alcane, fortement présent dans l'échantillon le plus profond (475-477 cm), à l'instar d'autres *n*-alcane de longueurs intermédiaires (**Figure 6.2**), présente également une signature enrichie en ¹³C (δ¹³C = -21 ‰ ; **Tableau 6.1**) qui contraste avec celles des embryophytes et qui suggère une autre origine pour ce *n*-alcane. Ce composé pourrait éventuellement être issu de macrophytes aquatiques (comme des joncs), associés à l'accumulation de *n*-alcane de longueurs de chaînes intermédiaires (en particulier en C₂₃ et en C₂₅) dans les sédiments (Ficken et al., 2000), et en général moins appauvris en ¹³C que les *n*-alcane de végétaux terrestres (Chikaraishi et al., 2003).

6.3.1.2. Unité intermédiaire : une intensification de la méthanogénèse

Les fractions lipidiques apolaires (F1) des sédiments de l'unité intermédiaire 1, illustrées par la **Figure 6.4**, sont principalement marquées par la présence de *n*-alcane, de phytane, de composés organiques soufrés (COS), de *des*-A-triterpènes aromatiques, d'alcène stéroïdes (et notamment de dérivés de dinostéroïdes), de hopanoïdes (hopènes et hopanes) et de caroténoïdes partiellement réduits.

Le premier élément de contraste entre l'unité inférieure et l'unité intermédiaire, dès ses premiers faciès (unité intermédiaire 1), est une forte diminution de la teneur en alcène (dino)stéroïdes en C₃₀ et C₃₁ (< 20 % du total des alcène stéroïdes ; **Figures 6.2** et **6.5**), au profit des alcène stéroïdes en C₂₇ à C₂₉ (**Figure 6.2**), dont la teneur relative augmente par ailleurs fortement par rapport à l'unité inférieure (**Figure 6.5**). Ces fortes variations de concentrations semblent indiquer une contribution bien moindre des dinoflagellés (ou autres producteurs de dinostéroïdes et gorgostéroïdes méthylés) et une contribution accrue d'autres organismes photosynthétiques (autres formes de phytoplancton et/ou embryophytes) à la MO sédimentaire. Un biais de préservation entre les deux familles de stéroïdes (C₂₇-C₂₉ vs C₃₀-C₃₁) est peu vraisemblable au regard des différences franches de distribution observées entre l'unité inférieure et l'unité intermédiaire 1.

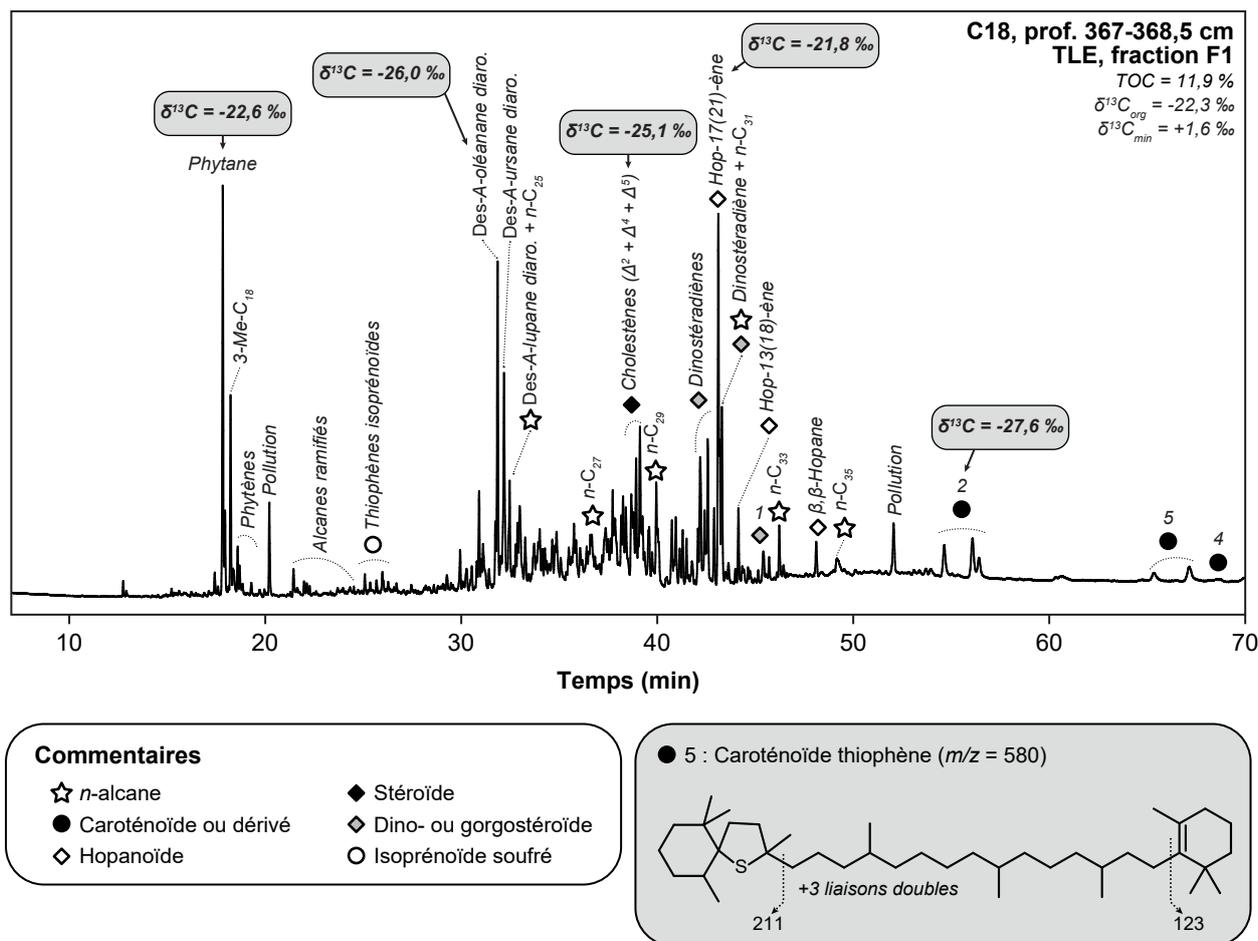


Figure 6.4. Chromatogramme annoté et données de $\delta^{13}C$ moléculaire de la fraction lipidique apolaire (F1) d'un échantillon représentatif des sédiments de l'unité intermédiaire 1 de la carotte C18. Les composés 2 et 4 font référence à la Figure 6.1. D'autres échantillons sont décrits dans les **Données Supplémentaires (S.4)**. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Summons et al., 1987 ; Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte).

Les teneurs en *n*-alcanes de $n-C_{26}$ à $n-C_{35}$ ($\approx 79 \%$ des *n*-alcanes, Figures 6.2 et 6.3) tout comme la présence de dérivés de triterpénoïdes pentacycliques d'angiospermes (*des-A*-triterpènes aromatiques) dans toute l'unité intermédiaire 1 (Figure 6.4) montrent une persistance des apports allochtones de MO dans ces sédiments. Comme pour l'unité inférieure, ces triterpènes présentent des signatures isotopiques proches de celles des caroténoïdes identifiées dans les mêmes niveaux, et également représentés dans l'unité intermédiaire ($\delta^{13}C \approx -31$ à -28 ‰ dans l'unité intermédiaire 1 pour un $\delta^{13}C_{carbonates} \approx +1 \text{ ‰}$; Tableau 6.2) qui suggère là encore leur origine commune dans ces niveaux.

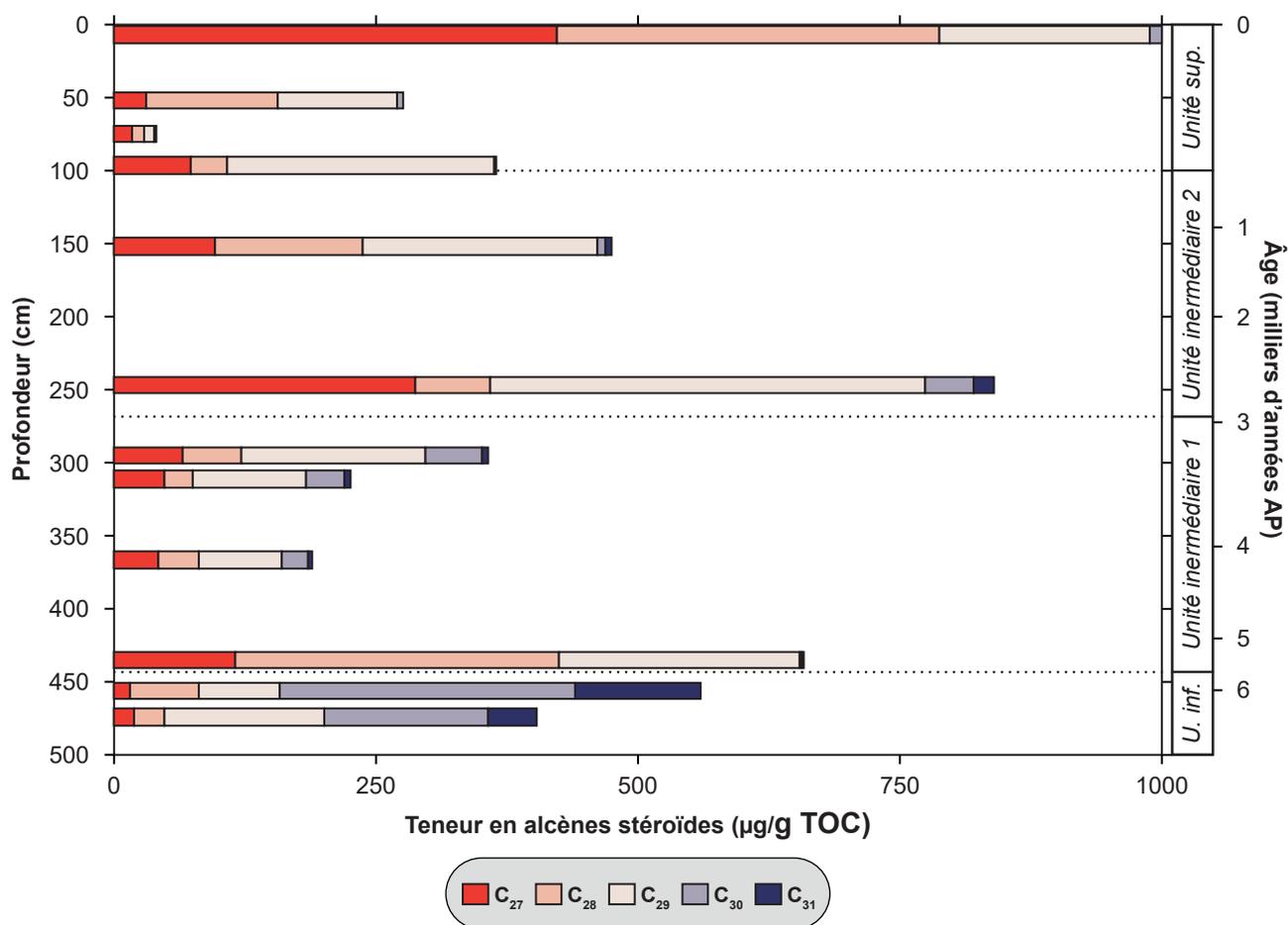


Figure 6.5. Evolution des teneurs en alcènes (mono- et diènes) stéroïdes des sédiments le long de la carotte C18, et présents dans les fractions lipidiques apolaires.

L'unité intermédiaire 1 est également caractérisée par une présence de *n*-alcane à chaînes courtes (*n*-C₁₄ à *n*-C₂₁, ≈ 10 % des *n*-alcane ; Figure 6.2) et une grande diversité de hopanoïdes (e.g. le hop-17(21)-ène, le hop-13(18)-ène ou le β,β-homohopane ; Figure 6.4). pouvant, à l'instar de l'unité inférieure, être attribuées à une production cyanobactérienne (Rohmer et al., 1984 ; Volkman, 2003 ; Talbot et al., 2008 ; Brocks & Banfield, 2009). Cependant, la présence notable d'alcane ramifiés (et notamment du 3-Me-C₁₈-alcane ; Figure 6.4), absents des sédiments de l'unité inférieure, pourrait indiquer un changement au niveau des communautés cyanobactériennes (e.g. Köster et al., 1999).

Tableau 6.2. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) du TOC, du TIC et de quelques composés spécifiques issus des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de l'unité intermédiaire de la carotte C18. L'erreur associée à ces mesures est de l'ordre de 0,2 ‰ (Chapitre 2). De plus amples informations concernant les composés analysés sont présentées dans les Figures 6.4 et 6.6, et dans les Données Supplémentaires (S.4).

Profondeur (cm)	Phytane	Des-A-triterpènes aromatiques	Alcènes dinostéroïdes	Alcènes caroténoïdes	TOC	TIC
150,5-152 (unité int. 2)	-14,7			-18,4 -20,4	-17,4	+9,9
247-248 (unité int. 2)	-13				-20,7	+8,9
299-300 (unité int. 2)	-20,6	-25,7 -26,2 -27,9		-26,6	-25,6	-1,4
310-312,5 (unité int. 1)	-22,8		-21,7		-23,3	+2,1
367-368,5 (unité int. 1)	-22,6	-26,0	-21,8	-27,6	-22,3	+1,6
433-435,5 (unité int. 1)		-29,2 -29,6 -30,9		-27,7 -28,5	-24,4	+1,8

Une caractéristique majeure de l'unité intermédiaire est la forte augmentation de la teneur en phytane préservé dans les fractions lipidiques apolaires de la MO sédimentaire (Figures 6.2 et 6.3). Le phytane, pratiquement indétectable dans l'unité inférieure, devient de plus en plus prépondérant dans l'unité intermédiaire et même un constituant majeur des fractions F1 de l'unité intermédiaire 2, où il est par ailleurs associé au crocétane (Figures 6.3, 6.4 et 6.6). Le phytane est fréquemment interprété comme un dérivé de la chaîne phytol des chlorophylles dans les roches-mères (Volkman, 1993). Dans les sédiments récents, et en particulier ceux liés à des milieux hypersalés et anoxiques, une telle origine semble exclue, puisqu'aucune expérience de dégradation de phytol en conditions anoxiques n'a mené à la formation de phytane (Grossi et al., 1998 ; Schulze et al., 2001). Dans les sédiments récents, le phytane est plutôt associé à des lipides d'archées, typiquement méthanogènes (Risatti et al., 1984 ; Jahnke et al., 2008 ; Schinteie & Brocks, 2017). Le crocétane est également spécifique d'archées impliquées dans le cycle du méthane, dont les archées méthanogènes (Orphan et al., 2008 ; Schinteie & Brocks, 2017), et sa détection apparemment restreinte à l'unité intermédiaire 2 pourrait marquer la présence de communautés d'archées spécifiques à cette période de fonctionnement du lac Dziani. Cependant, cette hypothèse doit être à nuancer. Le crocétane est, en effet, détecté en faibles proportions en comparaison du phytane et il est peut-être trop peu abondant dans certains niveaux pour pouvoir être détecté. Nous avons montré dans le Chapitre 5 un changement dans le cycle du carbone marqué par une intensification de la méthanogenèse dans le lac au cours du dépôt de l'unité intermédiaire, à partir d'il y a un peu plus de 3000 ans (vers 300 cm de profondeur, soit la transition entre les sous-unités intermédiaires 1 et 2). Ceci est donc ici conforté par une contribution largement accrue de phytane (et de crocétane) à la MO des sédiments de l'unité intermédiaire.

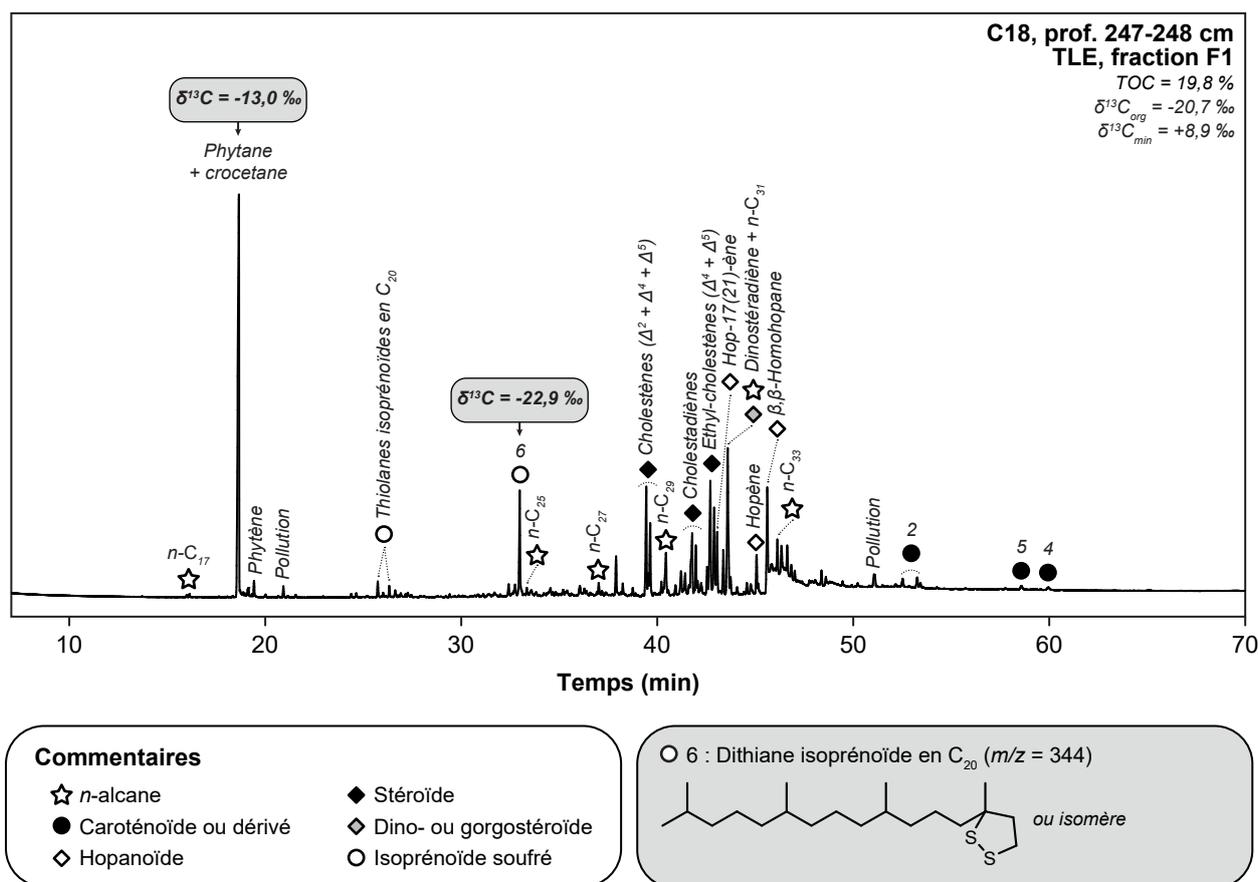


Figure 6.6. Chromatogramme annoté et données de $\delta^{13}\text{C}$ moléculaire de la fraction lipidique apolaire (F1) d'un échantillon représentatif des sédiments de l'unité intermédiaire 2 de la carotte C18. Les composés 1 à 6 font référence aux Figures 6.1 et 6.4. D'autres échantillons sont décrits dans les Données Supplémentaires (S.4). Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Summons et al., 1987 ; Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte).

Malgré une contribution significative des 4-*des*-méthylstéroïdes en C₂₉ (Figures 6.2, 6.5 et 6.6) et une prédominance toujours marquée des *n*-alcane à chaînes carbonées en C₂₆ à C₃₅ (Figures 6.2 et 6.3), les *des-A*-triterpènes aromatiques associés aux embryophytes sont pratiquement absents des fractions de l'unité intermédiaire 2, e.g. à la profondeur 247-248 cm (Figure 6.6). Par ailleurs, l'enrichissement en ^{13}C des caroténoïdes à partir de l'unité intermédiaire 2 (d'environ 6 à 8 ‰ ; Tableau 6.2) semble suivre celui des carbonates (d'environ 6 à 10 ‰ ; Tableau 6.2) et donc indiquer une origine majoritairement autochtone (vraisemblablement algale) et non plus allochtone de ces caroténoïdes. Nous avons décrit l'unité intermédiaire 2 dans le Chapitre 3, sur la base d'analyses Rock-Eval, comme étant moins marquée par les apports détritiques. Ces observations n'impliquent donc pas nécessairement un changement dans la végétation du bassin versant du lac Dziani, mais peuvent marquer des apports moindres en MO allochtone relativement à la MO d'origine phytoplanctonique.

Par ailleurs, certains biomarqueurs semblent avoir été préférentiellement affectés par des pro-

cessus de sulfuration (e.g. Kok et al., 2000 ; Werne et al., 2000 ; Adam et al., 2000). En effet, un certain nombre de COS ont été identifiés dans les fractions lipidiques apolaires des sédiments de l'unité intermédiaire (en particulier de l'unité intermédiaire 2), qui contraste, à cet égard, avec d'autres niveaux de la carotte C18 (Figures 6.4 et 6.6). Ces COS incluent notamment des dérivés soufrés du phytol (e.g. composé 6, Figure 6.6) et de caroténoïdes (e.g. composés 4 et 5 ; Figures 6.4 et 6.6). Des phénomènes similaires de sulfuration, menant à la formation de COS isoprénoïdes (e.g. Wakeham et al., 1995) et/ou stéroïdes (e.g. Kok et al., 2000), ainsi que de structures macromoléculaires soufrées contenant des sous-unités de stéroïdes, caroténoïdes et autres isoprénoïdes (e.g. Wakeham et al., 1995 ; Kok et al., 2000 ; Werne et al., 2000 ; Adam et al., 2000 ; Chapitre 1, Figure 1.2) ont été identifiés dans des sédiments récents ou subrécents. Les distributions, mais également tout particulièrement les teneurs en lipides apolaires décrites dans les fractions de l'unité intermédiaire sont donc à comparer avec prudence avec celles des sédiments des autres unités, car elles peuvent également être liées à des variations dans les mécanismes de préservation de la MO sédimentaire (et non pas seulement dans les origines de la MO). Ces aspects sont abordés plus en détails en 6.3.2.

La période correspondant au dépôt des sédiments de l'unité intermédiaire semble en tout cas avoir été marquée par des changements importants dans l'écosystème du lac Dziani, à l'origine de changement dans les communautés algaires et microbiennes mais également des voies de préservation de la MO. Cette période avait été décrite comme correspondant à un bas niveau lacustre dans les chapitres précédents, qui pourraient s'être associé à une anoxie plus marquée des sédiments et de la colonne d'eau. Les conditions prévalant dans le lac à cette époque pourraient avoir été moins favorables au développement de certains organismes comme les dinoflagellés et avoir, au contraire, favorisé d'autres communautés phytoplanctoniques ou cyanobactériennes, ainsi que des organismes à métabolismes anaérobies comme les archées méthanogènes, expliquant les signatures observées dans les sédiments. Enfin, la modification de la colonne d'eau, avec l'augmentation de sa salinité et de sa concentration en sulfates en lien avec son évaporation, ainsi que l'anoxie plus marquée, a également pu impacter les modes de préservation de la MO sédimentaire. Notamment, il semblerait que des processus de sulfuration à l'origine de l'accumulation de COS mis en évidence dans les fractions lipidiques apolaires des sédiments de l'unité intermédiaire aient joué un rôle accru dans l'unité intermédiaire.

6.3.1.3. Unité supérieure : une forte prédominance des cyanobactéries

L'unité supérieure marque une rupture majeure avec l'unité inférieure et l'unité intermédiaire de la carotte C18. Toutes les fractions lipidiques apolaires (F1) des sédiments de l'unité supérieure sont très similaires et largement dominées par un caroténoïde partiellement réduit (triène dérivé du β -carotène ; Figure 6.7) qui constitue près de 90 % de la quantité de lipides apolaires élués en chromatographie gazeuse. Ce composé étant présent dans les mêmes proportions à l'interface eau-sédiment, il est sans doute dérivé du β -carotène produit par l'énorme biomasse cyanobactérienne caractéristique de l'écosystème actuel. Seule une faible diversité de biomarqueurs est observée aux côtés de ce composé. Les n -alcanes les plus représentés sont ceux à chaînes courtes (n -C₁₄ à n -C₂₁, $\approx 70 \pm 25$ % du total des

n-alcanes ; **Figure 6.2**) qui confortent l'idée d'une forte contribution cyanobactérienne à la production primaire de MO (Volkman, 1986 ; Volkman, 2003). Au contraire, les *n*-alcanes de longueurs de chaînes intermédiaires (*n*-C₂₂ à *n*-C₂₆, ≈ 5 ± 5 % du total des *n*-alcanes) sont beaucoup moins prédominants que dans le reste de la carotte C18 (**Figure 6.2**). Ce fort contraste semble indiquer un changement profond dans la structure des communautés dominant la production primaire dans le lac Dziani, marqué par un déclin du phytoplancton au profit de cyanobactéries il y a environ 800 ans. L'absence de 3-Me-C₁₈-alcanes dans les fractions lipidiques apolaires de l'unité supérieure indique que les cyanobactéries qui ont contribué à la production primaire au cours du dépôt des sédiments de l'unité intermédiaire où ce composé avait été identifié (**Figure 6.4**) sont probablement différentes de celles qui prédominent dans le lac Dziani actuel (*i.e.* notamment *Arthrospira fusiformis* ; Cellamare et al., 2018 ; **Chapitre 1**).

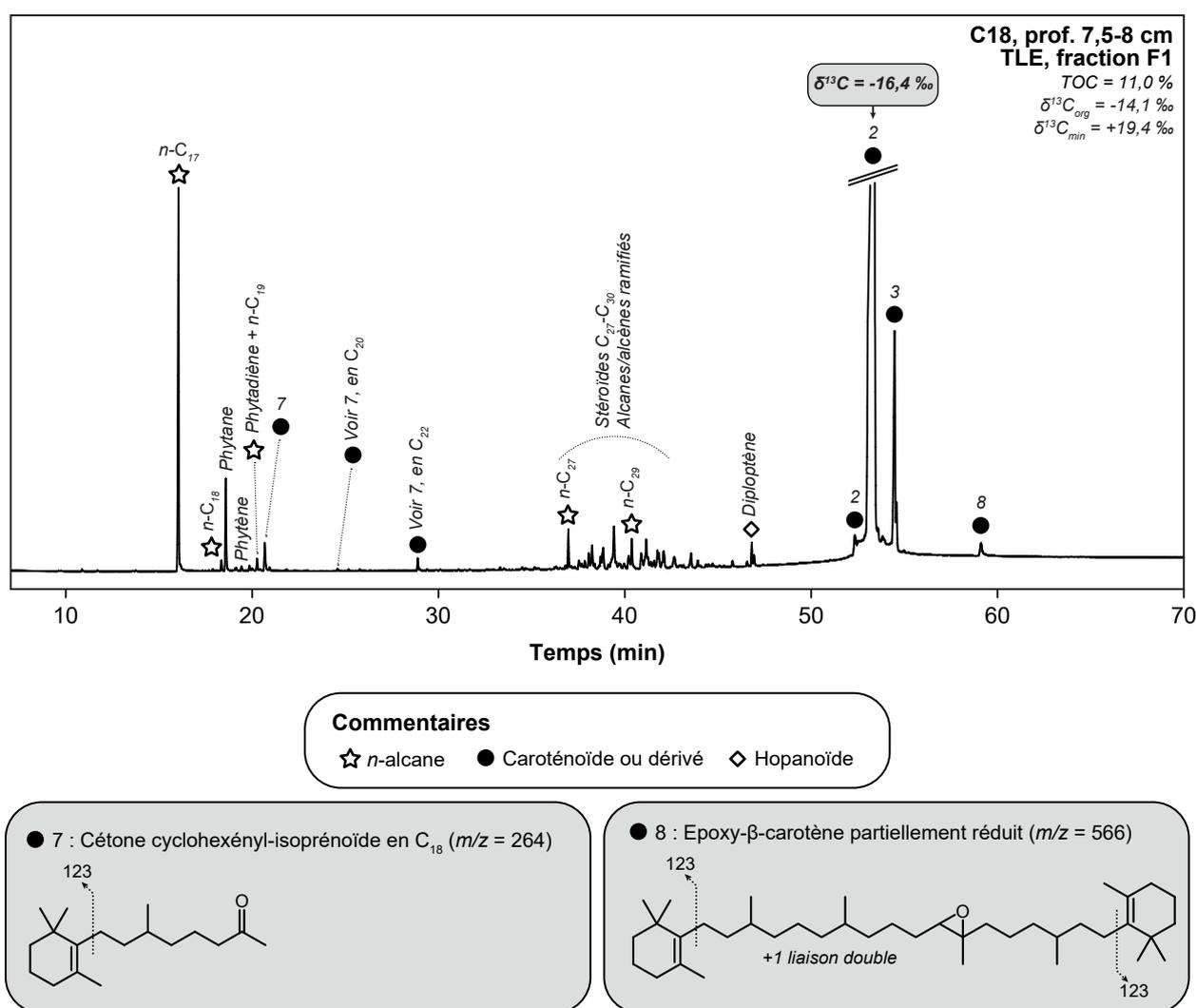


Figure 6.7. Chromatogramme en phase gazeuse annoté et données de $\delta^{13}C$ moléculaire de la fraction lipidique apolaire (F1) d'un échantillon représentatif des sédiments de l'unité intermédiaire 2 de la carotte C18. Les composés 2, 3 et 4 font référence à la **Figure 6.1**. D'autres échantillons sont décrits dans les **Données Supplémentaires (S.4)**. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte).

Le caroténoïde prédominant (composé 2, **Figures 6.1 et 6.7**) présente un appauvrissement relativement constant en ^{13}C par rapport aux carbonates (d'environ 28 à 36 ‰ ; **Tableau 6.3**). Cet appauvrissement est proche de celui attendu pour une MO photosynthétique en C_3 (de l'ordre de 25 à 30 ‰ ; **van der Merwe & Medina, 1989 ; Cerling & Harris, 1999 ; Tipple & Pagani, 2007**) qui serait ici essentiellement associée à la fixation de CO_2 enrichi en ^{13}C du lac par les cyanobactéries, confirmant ainsi l'origine de ce composé. La présence de quantités significatives de phytane dans l'unité supérieure (**Figures 6.3 et 6.7**) semble d'ailleurs indiquer un maintien d'une forte communauté d'archées (qui pourraient néanmoins avoir changé, comme pourrait l'indiquer l'absence de crocétane), potentiellement méthanogènes (pouvant donc continuer à contribuer à l'enrichissement en ^{13}C du CO_2 du lac), au cours de cette époque récente de l'histoire du lac Dziani. Les appauvrissements en ^{13}C plus marqués de certains caroténoïdes en ^{13}C par rapport aux carbonates associés (jusqu'à 36 ‰ ; **Tableau 6.3**) pourraient néanmoins indiquer, dans ces niveaux, leur origine mixte, *i.e.* partiellement allochtone, et/ou une production primaire cyanobactérienne plus concentrée à proximité des sources de dégazage mantellique de CO_2 ($\delta^{13}\text{C} \approx -2$ ‰ ; **Milesi et al., 2020**) du lac. Dans tous les cas, la forte prédominance d'un tel alcène caroténoïde dans les fractions lipidiques apolaires des sédiments de l'unité supérieure, alors que les caroténoïdes sont en principe des structures sensibles aux processus d'altération en raison de leur structure polyénique, questionne. Si ce composé (et ceux apparentés) est bien un produit de transformation du β -carotène, cela indique que ce-dernier a subi des processus de réduction très efficaces favorisant sa préservation comme, par exemple, les mécanismes de sulfuration/désulfuration réductive mis en évidence par **Hebting et al. (2006)**. De tels mécanismes ont d'ailleurs sans doute contribué à l'accumulation de caroténoïdes réduits (et ultimement, de carotane) dans les fractions lipidiques de la MO sédimentaire d'environnements anciens comparables au lac Dziani, comme la Formation de la Green River (**Koopmans et al., 1997**), à Kelaiyami (Chine ; **Jiang et al., 1986**) ou à Rozel Point (**Sinninghe Damsté et al., 1987**). Cette préservation sélective observée dans l'unité supérieure de la carotte C18 du lac Dziani, alors qu'aucun COS n'a pu être détecté dans les mêmes fractions, pourrait indiquer un changement dans les mécanismes de préservation de la MO sédimentaire du lac Dziani en lien avec le dépôt de l'unité supérieure. Cette question est abordée plus précisément en **6.3.2**.

Tableau 6.2. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) du TOC, du TIC et des alcènes caroténoïdes issus des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de l'unité supérieure de la carotte C18. L'erreur associée à ces mesures est de l'ordre de 0,2 ‰ (**Chapitre 2**). De plus amples informations concernant les composés analysés sont présentées dans la **Figure 6.7** et dans les **Données Supplémentaires (S.4)**.

Profondeur (cm)	Alcènes caroténoïdes	TOC	TIC
7,5-8	16,4	-14,1	+19,4
51,5-52,5	-18,3	-18,2	+14,9
79-80,5	-16,7	-13,8	+12,6
99-100	-22,8	-20,6	+11,2

En plus de la forte production primaire cyanobactérienne, la présence non négligeable de *n*-alcane à chaînes longues (supérieures à $n\text{-C}_{27}$, $\approx 25 \pm 20$ % du total des *n*-alcane), associés à une produc-

tion primaire par des embryophytes (Eglinton & Hamilton, 1967 ; Volkman, 1993 ; Bush & McInerney, 2013) semble indiquer une contribution non négligeable des apports allochtones à la MO sédimentaire, bien qu'elle puisse difficilement être évaluée sur la seule base de ces composées. Par ailleurs, l'identification d'une certaine diversité d'alcane et alcènes ramifiés (typiquement, des mono- et diméthylalcane en C_{27} à C_{31} ; Figure 6.7) dans les fractions F1 de l'unité supérieure peut également être notée. Des lipides similaires ont été retrouvés dans des cuticules d'insectes (Blomquist et al., 1987 ; Nelson, 1993) et ces hydrocarbures pourraient avoir pour origine les mouches *Ephydra stuckenbergi* qui se développent en abondance autour et sur le lac actuel.

En-dehors du diploptène, peu d'hopanoïdes sont détectés dans les fractions lipidiques apolaires des sédiments de l'unité supérieure (Figure 6.7), paradoxalement à la forte production primaire cyanobactérienne souvent associée à la présence de tels biomarqueurs (Rohmer et al., 1984 ; Talbot et al., 2008). Cette faible représentation des hopanoïdes pourrait être liée à des biais de préservation, mais également à une caractéristique des communautés cyanobactériennes du lac Dziani actuel et/ou de leur adaptation à son environnement (Talbot et al., 2008). En revanche, une certaine diversité d'alcènes stéroïdes peut être identifiée dans les fractions lipidiques apolaires des sédiments de l'unité supérieure, principalement représentés par des homologues en C_{27} ($\approx 30\%$), en C_{28} ($\approx 30\%$) et en C_{29} ($\approx 40\%$; Figures 6.2 et 6.7). Ces composés pourraient être liés à la présence d'algues vertes comme *Picocystis salinarum*, décrites comme étant les principales représentantes d'organismes eucaryotes dans la colonne d'eau du lac Dziani actuel (Hugoni et al., 2018), les algues vertes étant susceptibles de produire de tels stéroïdes (Brocks & Banfield, 2009).

Les biomarqueurs de l'unité supérieure montrent donc une origine de la MO sédimentaire liée à l'essor d'une forte communauté cyanobactérienne dominant la production primaire, associée à une production primaire par des algues vertes comme *P. salinarum*, à des apports du bassin versant (embryophytes terrestres), et à un maintien d'une méthanogénèse intense (par des communautés d'archées qui pourraient néanmoins avoir changé par rapport à l'unité intermédiaire). Ces caractéristiques, qui sont celles du lac Dziani actuel (Chapitre 1), semblent donc s'être mises en place depuis environ 800 ans. Par ailleurs, la préservation sélective d'un triène caroténoïde tout comme l'absence de COS dans les fractions lipidiques apolaires depuis cette époque nous interroge sur l'évolution des mécanismes de préservation de la MO, et nous invite à les mettre en lien avec les changements d'écosystèmes du lac, et notamment avec l'évolution des caractéristiques de sa colonne d'eau, il y a 800 ans, décrite dans les précédents chapitres.

6.3.2. Evolution des mécanismes de préservation et sulfuration de la MO

Dans les chapitres précédents, nous avons largement évoqué l'importance du soufre et de l'euxinie du lac Dziani Dzaha dans la préservation de sa MO sédimentaire. La forte teneur en soufre de la MO, mise en évidence par l'analyse élémentaire et multi-phasique des sédiments de la carotte C18, et la présence de structures particulièrement sensibles au craquage thermique par Rock-Eval au niveau

du proto-kérogène, semblent attester d'une forte présence de COS. D'ailleurs, certains de ces COS ont été identifiés (6.3.1.2) parmi les lipides apolaires présents dans certains échantillons de l'unité intermédiaire, tandis que dans l'unité supérieure, l'accumulation de caroténoïdes partiellement hydrogénés semble résulter d'un processus de préservation sélective par sulfuration/désulfuration réductive (tel que décrit par [Hebting et al., 2006](#)). Des informations concernant la nature et la diversité des processus intervenant dans la préservation de la MO sédimentaire du lac Dziani et liés à l'interaction de la MO avec le soufre peuvent également être obtenues par l'étude des structure macromoléculaires de la MO à l'aide de réactions de dégradations chimiques sélectives.

Ainsi, des expériences de dégradations chimiques des macromolécules soufrées ont été menées sur des extraits organiques et des sédiments pré-extraits du lac Dziani pour avoir un aperçu qualitatif des lipides liés dans les structures macromoléculaires (fractions solubles et proto-kérogène) présentes dans ces échantillons. De nombreuses techniques de clivage sélectif des fonctions soufrées peuvent être employées en géochimie organique, comme l'hydrodésulfuration au Ni_2B (permettant le clivage de liaisons C-S et S-S non cycliques ; [Hartgers et al., 1996](#)) ou au Ni(H) (ou nickel de Raney, permettant le clivage de liaisons C-S ; [Pettit & Van Tamelen, 1967](#) ; [Sinninghe Damsté et al., 1990 ; 1991](#)), la réduction des liaisons S-S avec LiAlH_4 ([Schaeffer et al., 1995](#)), et la coupure sélective des polysulfures avec MeLi/MeI ([Sinninghe Damsté et al., 1991](#) ; [Kohnen et al., 1993](#) ; [Schouten et al., 1993](#) ; [Kok et al., 2000](#)) ou avec l'éthanethiol (EtSH/MeONa/MeI ; [Adam et al., 2000](#)) conduisant à la formation de méthylthioéthers. Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse, notamment pour des raisons de temps, de restreindre les expériences de dégradation à un nombre limité d'échantillons et à l'utilisation de l'hydrodésulfuration au nickel de Raney et à la dégradation à l'éthanethiol ([Chapitre 2](#)). L'hydrodésulfuration au nickel de Raney permet, comme nous l'avons dit, de couper les liaisons C-S mais, dans les sédiments récents, elle peut également conduire à la réduction non désirée (artificielle) de certains composés par réduction (hydrogénation) de composés non soufrés. Ainsi, dans le cas de sédiments (sub)récents, les hydrocarbures obtenus après traitement par le nickel de Raney ne sont donc pas nécessairement issus de constituants macromoléculaires soufrés. Cette méthode n'a été utilisée que sur un échantillon de l'unité supérieure. La dégradation à l'éthanethiol permet, quant à elle, une coupure des liaisons di- ou polysoufrées mais pas de monosulfures (C-S). Les méthylthioéthers obtenus suite à ce traitement sont nécessairement issus des structures oligo- ou polymériques liées par le soufre ([Adam et al., 2000](#)). C'est cette approche qui a été favorisée.

Il est à noter que les approches de dégradation mentionnées, et notamment celles utilisées ici, sont peu efficaces pour mettre en évidence la sulfuration de composés non lipidiques, tels que les sucres. La présence de tels composés dans la MO extractible ou insoluble des sédiments du lac Dziani ne peut donc pas être investiguée ici par ces méthodes.

6.3.2.1. Unité inférieure

La **Figure 6.8** présente les chromatogrammes en phase gazeuse des fractions lipidiques apolaires (F1') obtenues après dégradation à l'éthanthiol (**Chapitre 2**) du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon de l'unité inférieure (profondeur 475-477 cm) de la carotte C18. De nombreux composés lipidiques apolaires déjà identifiés précédemment dans les fractions F1 des échantillons de l'unité inférieure (**Figure 6.1**) sont également présents dans ces fractions F1'. Il s'agit, notamment, des *n*-alcanes, des hopènes et alcènes stéroïdes (notamment des dinostérènes), des *des*-A-triterpénoïdes aromatiques et des alcènes caroténoïdes. Ces hydrocarbures non soufrés ne peuvent correspondre donc pas à des produits de la dégradation par l'éthanthiol, qui ne produit que des COS (**Adam et al., 2000**). Il en est de même des composés soufrés tels que les thiophènes et les thiolanes puisque la dégradation à l'éthanthiol conduit à la libération de COS sous la forme de méthylthioéthers. Les hydrocarbures et les composés soufrés ne portant pas de méthylthioéthers correspondent donc simplement à des composés initialement présents dans le TLE de l'échantillon auxquels se sont ajoutés les produits soufrés (méthylthioéthers) issus de la dégradation des constituants macromoléculaires du TLE. Dans le cas des composés obtenus après dégradation par l'éthanthiol du sédiment pré-extrait, les constituants non soufrés peuvent correspondre à des composés qui n'avaient pas pu être extraits lors de l'extraction du TLE (comme par exemple des composés adsorbés ou physiquement encapsulés dans le proto-kérogène du sédiment) mais qui sont devenus accessibles à l'extraction suite à la dégradation par l'éthanthiol.

Néanmoins, une certaine diversité de COS a effectivement pu être libérée par les traitements à l'éthanthiol (**Figure 6.8**). Ils correspondent majoritairement à des analogues soufrés de composés identifiés sous forme réduite et non soufrée dans les fractions lipidiques apolaires non dégradées, et sont représentés par des isoprénoïdes courts (sous forme de thiophènes, thiolanes, dithianes, méthylthioéthers), des méthylthioéthers stéroïdes (en particulier en C₃₀ et C₃₁) et des hopanoïdes, ainsi que par des caroténoïdes soufrés. La présence de COS dans cette unité, notamment de COS dérivés de stéroïdes et de composés isoprénoïdes, atteste d'une sulfuration de la MO sédimentaire et les expériences de dégradation montrent que ces composés sont en partie liés au sein du proto-kérogène par des ponts (poly)soufrés, que nous avons pu couper par l'utilisation d'éthanthiol. Il est intéressant de noter que la présence de telles structures macromoléculaires soufrées au sein du proto-kérogène des sédiments de l'unité inférieure est tout à fait compatible avec la distribution multi-modale des pics S2 observée en Rock-Eval (**Chapitre 3**), qui peut s'expliquer la présence de liaisons « labiles » (comme des liaisons C-S et/ou S-S) plus sensibles au craquage thermique (**Baudin et al., 2015**). Par ailleurs, les conditions anoxiques qui pourraient avoir caractérisé la colonne d'eau du lac Dziani dès le dépôt des sédiments de l'unité inférieure (**Chapitres 3 et 5, 6.3.1.1**) ont également pu favoriser la réduction partielle et la préservation des composés non soufrés identifiés dans ces sédiments (**6.3.1.1**) et leur préservation, tout comme contribuer à la signature « réduite » du proto-kérogène de l'unité inférieure (**Chapitre 3**).

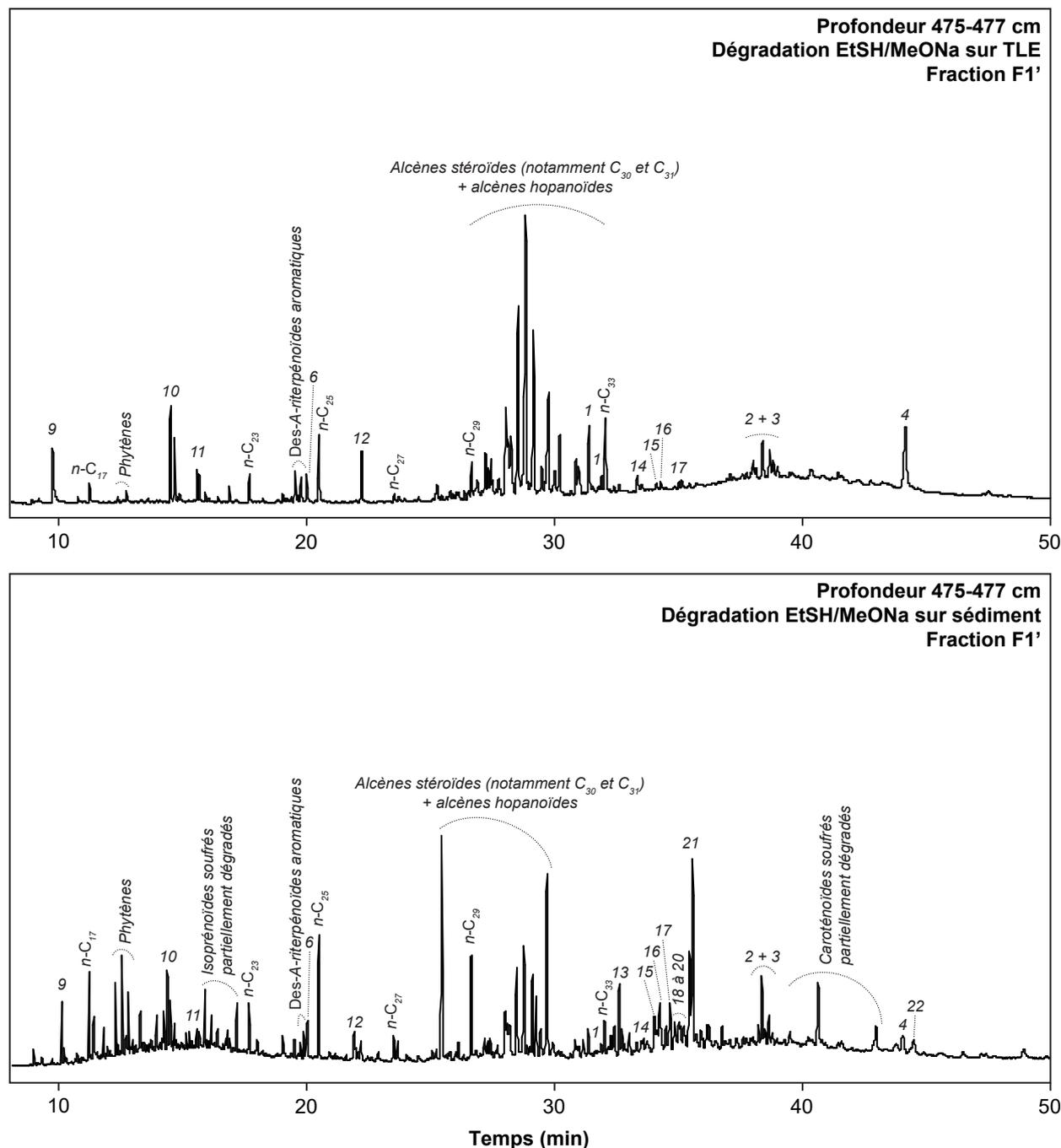


Figure 6.8. Chromatogrammes en phase gazeuse annotés des fractions lipidiques apolaires (F1') obtenues après dégradation à l'éthanthiol du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon de l'unité inférieure (profondeur 475-477 cm) de la carotte C18. Les composés numérotés renvoient aux commentaires des Figures 6.1, 6.4, et 6.6 et 6.7. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison avec des spectres de masse publiés (Kohnen et al., 1993, Poinso et al., 1998, Adam et al., 2000 ; 2009 ; et autres travaux cités dans le texte).

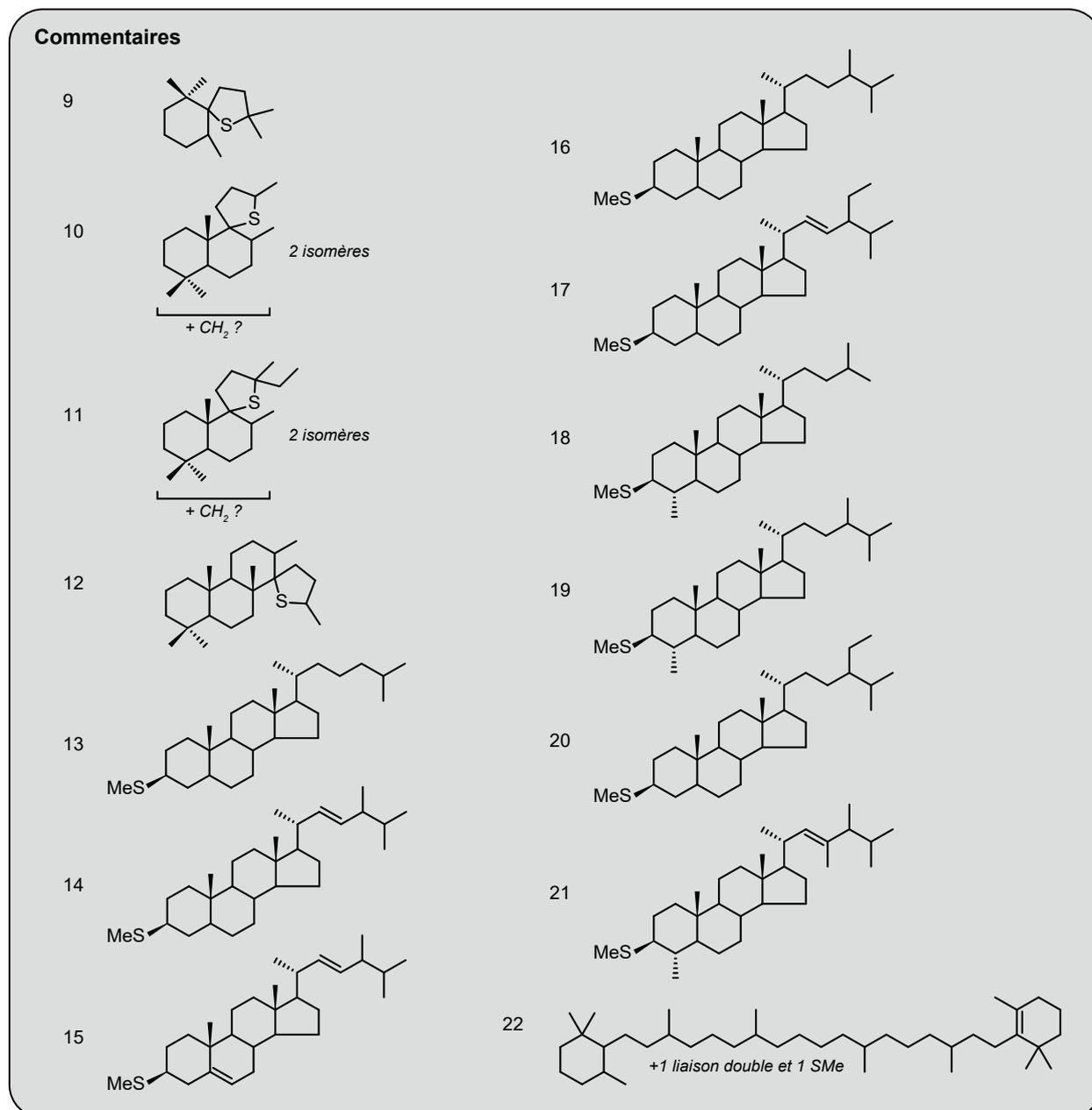


Figure 6.8 (suite). Structures moléculaires proposées pour quelques composés identifiés dans les fractions lipidiques apolaires (F1') obtenues après dégradation à l'éthanthiol du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon de l'unité inférieure (profondeur 475-477 cm) de la carotte C18.

6.3.2.2. Unité intermédiaire

La Figure 6.9 présente les fractions lipidiques apolaires obtenues après dégradation à l'éthanthiol (F1' ; Chapitre 2) du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon de l'unité intermédiaire 2 (profondeur 186,5-188 cm) de la carotte C18. A l'instar de ce qui a pu être décrit pour l'unité inférieure, une certaine diversité de COS a pu être libérée par ces dégradations. Ils correspondent là encore majoritairement à des homologues soufrés de composés identifiés sous forme réduite et non soufrée dans les fractions lipidiques apolaires non dégradées (Figure 6.6), et sont représentés principalement par

des méthylthioéthers isoprénoïdes dérivés du phytol ou de caroténoïdes et par des méthylthioéthers stéroïdes.

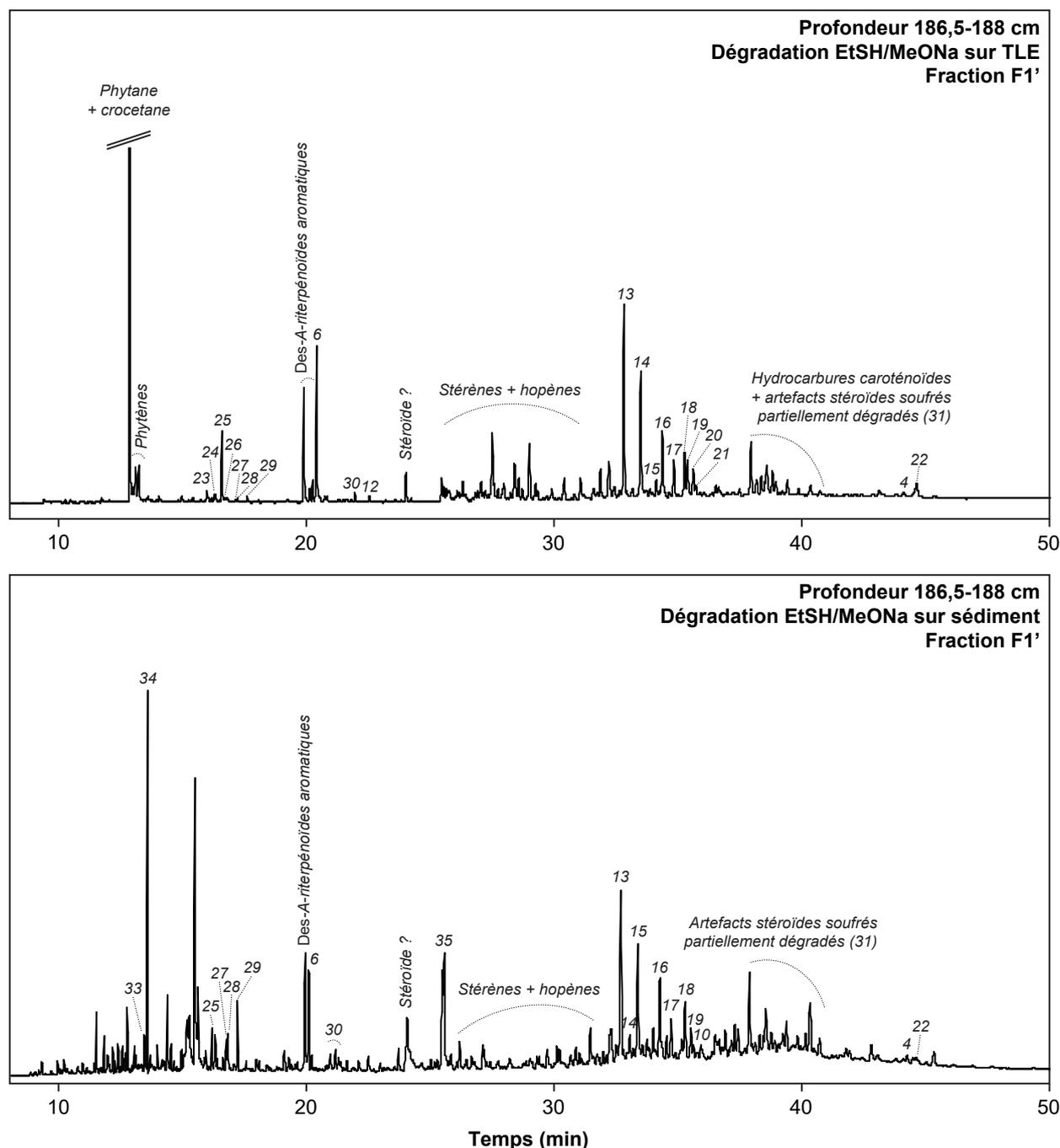


Figure 6.9. Chromatogrammes en phase gazeuse annotés des fractions lipidiques apolaires (F1') obtenues après dégradation à l'éthanol du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon de l'unité intermédiaire 2 (profondeur 186,5-188 cm) de la carotte C18. Les composés numérotés renvoient aux commentaires des Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7 et 6.8. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison avec des spectres de masse publiés (Kohnen et al., 1993, Poinsot et al., 1998, Adam et al., 2000 ; 2009 ; et autres travaux cités dans le texte).

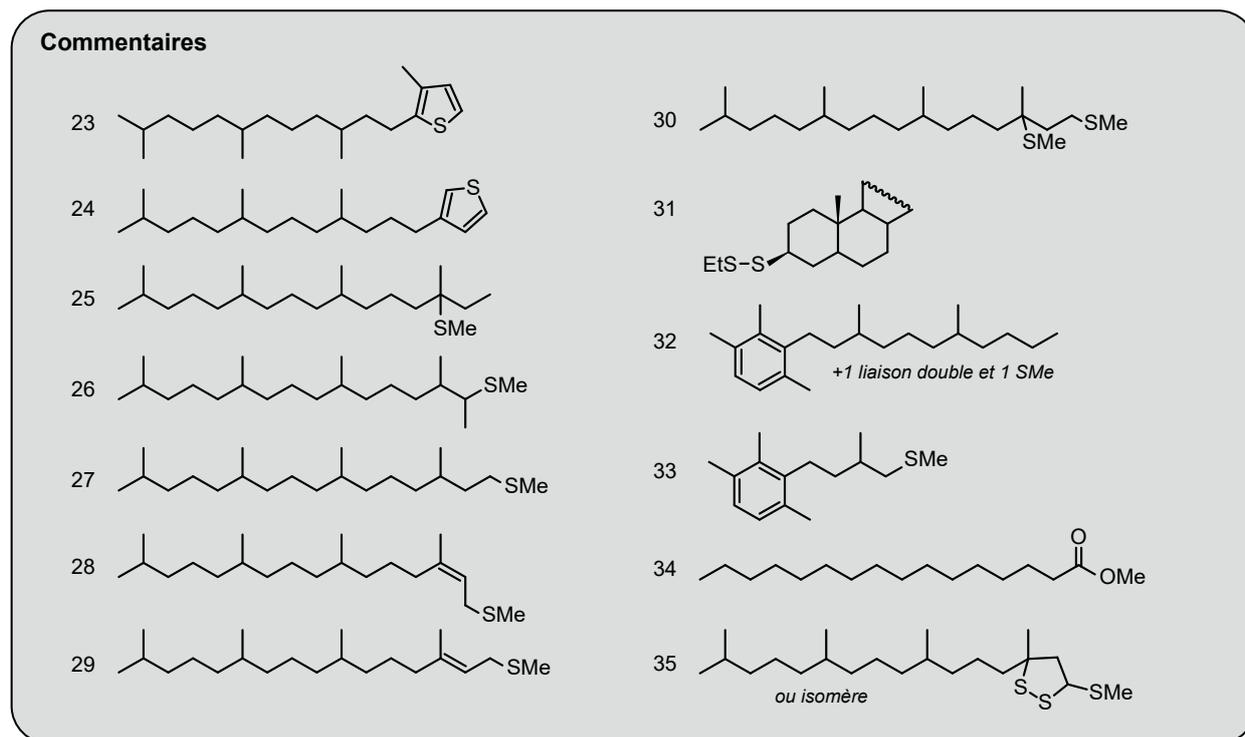


Figure 6.9 (suite). Structures moléculaires proposées pour quelques composés identifiés dans les fractions lipidiques apolaires d'extraits obtenus après dégradation à l'éthanedithiol (F1⁺) du TLE et du sédiment extrait d'un échantillon de l'unité intermédiaire 2 (profondeur 186,5-188 cm) de la carotte C18.

La présence de ces COS traduit vraisemblablement que des processus de réduction, de sulfuration et de « vulcanisation naturelle » (Tegelaar et al., 1989 ; Tribouvillard et al., 1994 ; Grant, 2006 ; Hebling et al., 2006 ; Schwarzbauer & Jovančićević, 2016) ont également pu être largement impliqués dans la préservation de MO sédimentaire au cours du dépôt des sédiments de l'unité intermédiaire. La diversité comme la quantité (de l'ordre des teneurs en composés lipidiques apolaires non soufrés présents avant dégradation ; Figure 6.9) de COS libérés par les dégradations, bien que comparables à celles décrites dans d'autres sédiments récents comme ceux du lac Cadagno (Adam et al., 2000), semblent toutefois limitées, notamment en regard de la forte teneur en soufre ($\approx 4,5\%$; Chapitre 3) de cet échantillon (profondeur 186,5-188 cm). Ceci peut être dû en partie aux limites de la technique de dégradation à l'éthanedithiol, qui coupe spécifiquement les liaisons di- ou polysoufrées, et peut être sensible à l'encombrement stérique et à des effets de matrice (Adam et al., 2000). Cela peut également être dû aux limites de notre fenêtre analytique, qui exclut les COS non-lipidiques, pourtant susceptibles de représenter une part non négligeable de la MO sédimentaire soufrée. En particulier, la présence de d'oligomères ou de polymères glucidiques soufrés, fréquemment décrite dans la littérature (Sinninghe Damsté et al., 1998 ; van Dongen et al., 2003 ; 2006), ou de COS d'origine biosynthétique (e.g., des polypeptides ; Amrani, 2014), peut ici être proposée mais ne peut pas être vérifiée sur la base de nos analyses.

Nous avons précédemment (6.3.1.2) souligné l'augmentation de la prédominance du phytane et

du crocétane au sein des fractions lipidiques apolaires comme caractéristique majeure des sédiments de l'unité intermédiaire 2, les différenciant de ceux de l'unité intermédiaire 1. L'intensification des métabolismes anaérobies au cours du dépôt de l'unité intermédiaire 2 mise en évidence, notamment, par l'abondance du phytane et du crocétane, des marqueurs d'archées méthanogènes, pourrait être en lien avec une anoxie, au moins saisonnière, particulièrement marquée dans la colonne d'eau du lac Dziani. Ces conditions ont pu être particulièrement favorables au dépôt des niveaux les plus riches en MO de la carotte présentant des TOC allant jusqu'à près de 30 %. Les mécanismes de sulfuration mis en évidence par nos expériences de dégradations ont vraisemblablement pu jouer un rôle dans ces fortes accumulations de MO sédimentaire, aux côtés d'une forte production primaire. Il est possible également que les apports détritiques terrigènes aient pu diminuer au cours du dépôt de l'unité intermédiaire 2 (caractérisée notamment par une absence de « pics terrigènes » à forts rapports Rock-Eval RC/PC ; Chapitre 3), pouvant résulter en une disponibilité moindre en fer dans la colonne d'eau et favorisant la réaction du soufre avec la MO. Une telle diminution pourrait d'ailleurs être liée à l'évolution du bilan hydrique du lac et notamment, à la baisse des précipitations caractérisée sur la période du dépôt des sédiments de l'unité intermédiaire (Chapitres 3 et 5). L'existence, au moins saisonnière, d'une strate euxinique dans la colonne d'eau aurait également pu favoriser les réactions entre sulfures et MO.

6.3.2.3. Unité supérieure

La Figure 6.10 présente la fraction lipidique apolaire obtenue après hydrodésulfuration au nickel de Raney (F1'' ; Chapitre 2) de la fraction F1 d'un échantillon composite de la partie la plus proche de l'interface eau-sédiment de la carotte C12, prélevée en 2016.

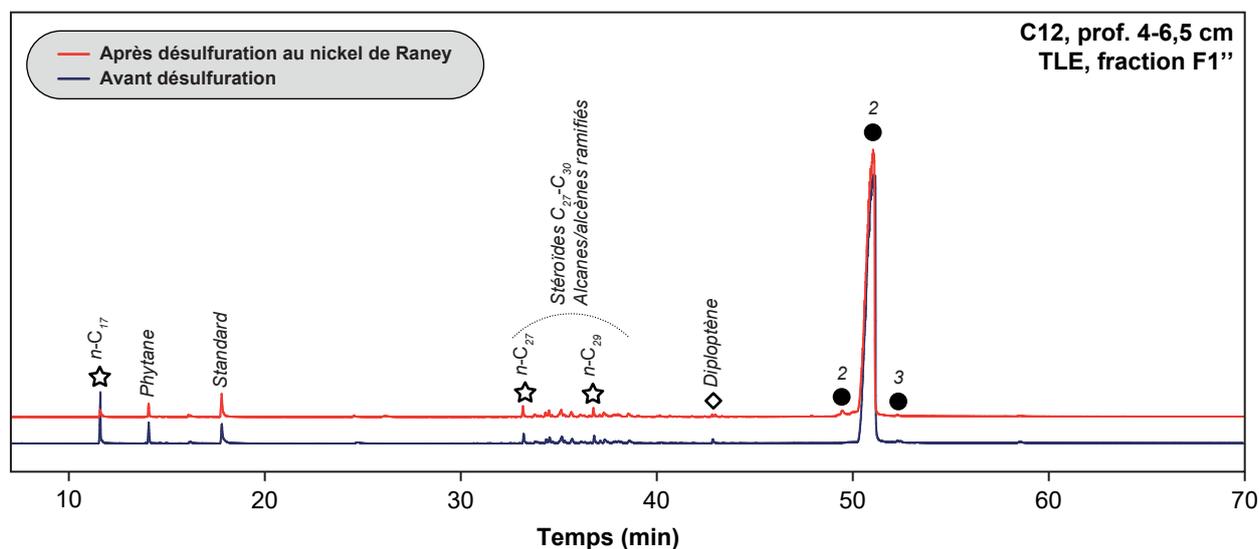


Figure 6.10. Chromatogrammes en phase gazeuse annotés des fractions lipidiques apolaires avant (F1) et après (F1'') hydrodésulfuration au nickel de Raney du TLE d'un échantillon de la carotte C12, comparable à l'unité supérieure de la carotte C18. Les composés numérotés renvoient aux commentaires de la Figure 6.1. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte du Chapitre 6).

Cet horizon, sur la base de la description de faciès et de la datation ^{14}C , est comparable aux niveaux compris dans les 20 cm supérieurs de la carotte C18 (voir [Chapitre 2](#) et [Milesi et al., 2019](#)). Aucun composé lipidique apolaire n'a pu être libéré par cette hydrodésulfuration, indiquant l'absence (ou une faible présence) de COS caractérisés par des liaisons C-S dans la MO soluble de l'unité supérieure.

En revanche, les dégradations à l'éthanethiol du proto-kérogène (pré-extrait) et du TLE de l'échantillon composite de l'unité supérieure de la carotte C18 (profondeur 0-99 cm) ont permis la libération de quelques COS ([Figure 6.11](#)). Ces COS incluent principalement des stéroïdes et des isoprénoïdes soufrés semblables à ceux identifiés parmi les produits de dégradation de l'échantillon de l'unité intermédiaire. Leurs abondances relatives observées par rapport aux composés lipidiques non soufrés de la MO soluble sont cependant faibles, notamment en comparaison de celles décrites dans les unités inférieure ([6.3.2.1](#)) et intermédiaire ([6.3.2.2](#)).

La faible diversité, et la faible abondance relative de COS observées après hydrodésulfuration au nickel de Raney et dégradation à l'éthanethiol d'échantillons de l'unité supérieure ne signifient cependant pas nécessairement l'absence totale de COS dans ces sédiments. Il a en effet été montré par l'analyse multi-phasique du soufre dans le [Chapitre 4](#) que des TLE de l'unité supérieure, issus du même échantillon composite que celui utilisé pour la dégradation à l'éthanethiol, contiennent $\approx 0,33$ mg de S_{org} par gramme de sédiment, dont $0,05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ont d'ailleurs également pu être libérés par hydrodésulfuration au nickel de Raney ([Chapitre 4](#)). Dans les sédiments pré-extraits correspondants, $\approx 3,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de S_{org} ont pu être purifiés au cours de ces mêmes analyses multi-phasiques ([Chapitre 4](#)), indiquant donc une forte teneur en COS de ces COS. La non-détection de COS suite aux expériences de dégradation chimique pourrait en partie résulter d'une mauvaise réactivité du proto-kérogène avec l'éthanethiol ou le nickel de Raney par des effets de matrice et/ou d'encombrement stérique. Par ailleurs, les COS de la MO sédimentaire de l'unité supérieure pourraient être présents sous des formes autres que des constituants de bas poids moléculaire issus de la sulfuration de composés lipidiques ou des structures macromoléculaires de sous-unités lipidiques liées par le soufre. En effet, les COS non détectés mais suspectés d'être présents dans l'unité supérieure pourraient correspondre à des oligomères ou polymères soufrés de glucides, décrits dans plusieurs environnements favorables à la sulfuration de la MO ([Sinninghe Damsté et al., 1998](#) ; [van Dongen et al., 2003](#) ; [2006](#)), ou à des formes biosynthétiques (e.g., des polypeptides ; [Amrani, 2014](#)), qui seraient hors de notre fenêtre analytique. Bien que la présence de tels COS non lipidiques ne puisse pas être mise en évidence sur la base de nos analyses, elle semble néanmoins vraisemblable et serait cohérente avec les distributions multi-modales très marquées du pic S2 caractérisées lors de l'analyse Rock-Eval des sédiments de l'unité supérieure ([Chapitre 3](#)), qui suggèrent la présence de composés particulièrement sensibles au craquage thermique dans le proto-kérogène de ces sédiments.

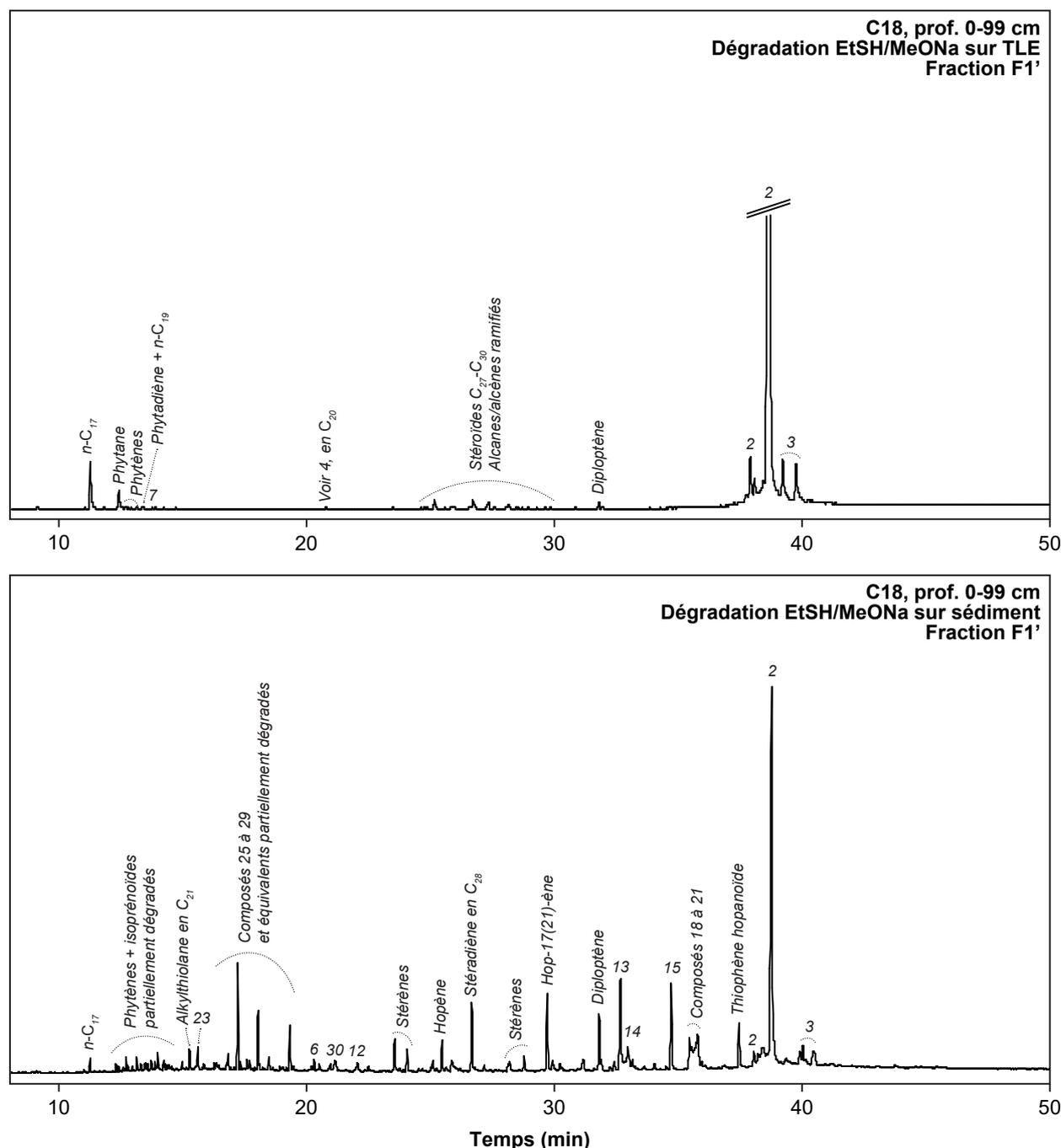


Figure 6.11. Chromatogrammes en phase gazeuse annotés des fractions lipidiques apolaires (F1') obtenues après dégradation à l'éthanol du TLE et du sédiment pré-extrait d'un échantillon composite de l'unité supérieure (profondeur 0-99 cm) de la carotte C18. Les composés numérotés renvoient aux commentaires des Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison avec des spectres de masse publiés (Kohnen et al., 1993, Poinot et al., 1998, Adam et al., 2000 ; 2009 ; et autres travaux cités dans le texte).

Par ailleurs, les fractions lipidiques apolaires de l'unité supérieure sont également caractérisées par une large prédominance d'un caroténoïde partiellement réduit dérivé du β -carotène, vraisemblablement d'origine cyanobactérienne (Figure 6.7). Cette signature est inhabituelle et suggère qu'il existe des

processus réductifs très efficaces opérant dans le lac Dziani, capables de conduire à « l'hydrogénation partielle » des caroténoïdes d'origine biosynthétique. Ces processus auraient permis la préservation sélective de ce composé au détriment d'autres biomarqueurs. [Hebting et al. \(2006\)](#) ont identifié des voies de sulfuration/désulfuration réductive dans des sédiments du Lac Cadagno (Suisse), à l'origine d'une hydrogénation partielle de pigments caroténoïdes similaires, favorisant leur préservation. La mise en place d'une couche sulfidique dans la colonne d'eau du lac Dziani il y a environ 800 ans a pu y favoriser des processus similaires. La signature lipidique très caractéristique de l'unité supérieure peut en effet être identifiée même dans ses niveaux les plus superficiels, datés de moins d'un siècle, et atteste du caractère extrêmement précoce de ces mécanismes de préservation dans le lac Dziani actuel, appuyant l'idée de l'existence de processus réductifs affectant la MO dès la colonne d'eau. Des études préliminaires de MO sur des filtres de la colonne d'eau du lac actuel ont d'ailleurs permis d'identifier le même type de caroténoïdes partiellement réduits dans les eaux euxiniques du lac, qui soutiennent cette hypothèse.

Enfin, nous avons vu dans le [Chapitre 5](#) que le S_{org} des sédiments de l'unité supérieure de la carotte C18 est fortement appauvri en ^{34}S (d'environ 30 ‰) par rapport aux sulfures minéraux associés. Nous avons proposé que ces signatures pourraient être dues à l'implication de mécanismes de sulfuration de la MO contrôlés par la cinétique la colonne d'eau du lac Dziani ([Raven et al., 2019](#) ; [Shawar et al., 2018](#) ; [2020](#)). A cet égard, la sulfuration de carbohydrates qui, comme évoqué plus haut, pourrait au moins en partie être à l'origine des fortes teneurs en S_{org} des sédiments de l'unité supérieure, pourrait être responsable de la signature isotopique particulière de ce S_{org} .

Un contraste apparaît donc entre l'unité supérieure de la carotte C18 et l'unité intermédiaire, qui montrait la présence d'une certaine diversité de COS lipidiques apolaires, libres ou polymérisés, alors que ceux-ci semblent quasi-absents dans les sédiments de l'unité supérieure. Ce contraste traduit un changement dans les voies de préservation de la MO sédimentaire du lac Dziani, vraisemblablement en lien avec un changement dans la structure de sa colonne d'eau.

6.4. Conclusions

L'étude des constituants moléculaires de la MO sédimentaire du lac Dziani Dzaha semble donc indiquer l'existence de trois périodes majeures au cours de l'histoire du lac, en concordance avec les observations des chapitres précédents :

- Au cours du dépôt de l'unité inférieure (du début de l'enregistrement de la carotte C18 jusqu'il y a environ 5800 ans), l'écosystème était marqué par une production primaire autochtone relativement insolite et faiblement diversifiée, dominée par le phytoplancton (probablement des dinoflagellés), et par des apports du bassin versant (embryophytes). Malgré une méthanogenèse manifestement déjà active dans les sédiments du lac, la préservation de la MO sédimentaire a été notamment permise par la sulfuration de certains composés, favorisée par les conditions alcalines et l'anoxie du milieu (voire de la colonne d'eau), au moins saisonnière. Cette description de l'environnement de dépôt de l'unité inférieure

du lac Dziani ne correspond donc pas à un environnement marin, comme nous avons pu le proposer précédemment ([Chapitres 3 et 5](#)), et semble attester d'une évolution de l'écosystème Dziani antérieure au dépôt des premiers sédiments de la carotte C18.

- L'unité intermédiaire (de 5800 à 800 ans AP) a été marquée par une forte diminution du niveau lacustre, vraisemblablement à l'origine d'une saisonnalité plus marquée. Il semble que ces conditions aient été à l'origine d'une diversification des populations de phytoplancton dans un premier temps (unité intermédiaire 1), et d'une intensification de la méthanogenèse dans un second temps (à partir d'environ 3200 ans AP). Ces conditions ont également favorisé la préservation de la MO sédimentaire par sulfuration, constituant certains des niveaux les plus riches en MO de la carotte C18. Ces mécanismes de sulfuration semblent avoir été particulièrement intenses au cours du dépôt de l'unité intermédiaire 2, et pourraient être en lien avec un caractère plus extrême de la colonne d'eau en termes d'anoxie et d'euxinie, selon les saisons (également marqué par l'essor de microorganismes anaérobies sur cette période). La diminution possible d'apports détritiques terrigènes au cours du dépôt de l'unité intermédiaire 2 (caractérisée notamment par l'évolution du rapport Rock-Eval RC/PC ; [Chapitre 3](#)) pourrait également avoir conduit à une disponibilité moindre en fer dans la colonne d'eau, favorisant la réaction du soufre avec la MO.

- Le changement d'écosystème du lac il y a environ 800 ans, enregistré par les sédiments de l'unité supérieure, a favorisé le développement d'une forte communauté cyanobactérienne. Nous pouvons proposer que ce changement ait été lié à une forte stratification du lac entraînée par la mise en place d'un régime accru de précipitations qui aurait conduit à la mise en place d'une euxinie caractérisée par un fort rapport H_2S /sulfates. Cette disponibilité en sulfures aurait permis la préservation précoce et sélective de certains lipides, notamment de caroténoïdes cyanobactériens, par des processus de sulfuration/désulfuration réductive. La quasi-absence de COS lipidiques apolaires dans les fractions analysées, même après dégradation à l'éthanthiol ou hydrodésulfuration au nickel de Raney, contraste avec les fortes teneurs en S_{org} purifiées à partir des sédiments de l'unité supérieure ([Chapitres 4 et 5](#)). Cela suggère que des processus de sulfuration ont pu conduire à la préservation de COS non lipidiques (ou particulièrement polaires), comme par exemple des glucides, au sein de réseaux oligo- ou polymériques soufrés.

L'évolution des communautés de producteurs primaires et des mécanismes de préservation de la MO sédimentaire au cours des changements du lac, sur des échelles de temps très courtes, montre la complexité de l'interprétation de l'enregistrement sédimentaire dans des milieux salés alcalins du registre fossile, et illustre l'intérêt d'approches multi-disciplinaires pour ce type d'études. Sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre du siècle au millénaire), de fortes modifications d'écosystèmes peuvent marquer ces milieux et être à l'origine de changements dans la production primaire mais également dans les mécanismes de préservation de la MO. Tous ces processus ont résulté en l'accumulation dans les sédiments du lac Dziani d'une MO dont les propriétés s'apparentent à celles d'une MO sédimentaire

plus évoluée thermiquement (rapport H/C élevé, notamment) malgré son caractère très récent. Ces modifications rapides, mais extrêmes, de l'écosystème de certains milieux salés alcalins, peuvent en partie expliquer la singularité des signatures moléculaires d'hydrocarbures issus de roches-mères déposées dans des contextes comparables au lac Dziani, comme les accumulations de caroténoïdes décrites dans les sédiments de la Formation de la Green River (Koopmans et al., 1997) ou du champ de Kelaiyamy (Jiang et al., 1986). Le lac Dziani illustre le fait qu'à travers ces conditions si particulières, les milieux salés alcalins sont particulièrement favorables à l'accumulation de MO sédimentaire réduite.

Conclusions générales

et perspectives

Synthèse thématique

Ce travail de thèse avait pour objectifs d'investiguer les phénomènes de diagenèse précoce et de préservation de la matière organique (MO) sédimentaire dans les milieux salés alcalins, par l'étude du cas du Lac Dziani Dzaha. Nos différentes approches analytiques, globales, isotopiques et moléculaires à partir d'échantillons de sédiments de la carotte C18 du lac nous ont permis de mieux appréhender l'évolution de l'écosystème Dziani Dzaha au cours de son histoire, mais également celle des cycles biogéochimiques du lac et des mécanismes de préservation de sa MO sédimentaire. La description de l'évolution des caractéristiques géochimiques du lac et de son écosystème, ainsi que des processus complexes mis en jeu dans cette évolution, dont une synthèse est présentée dans la [Figure C.1](#), nous a ainsi menés à mieux comprendre certains des facteurs contrôlant la mise en place de conditions favorables à l'accumulation de MO sédimentaire, analogues à celles caractérisant certains systèmes anciens à l'origine de certaines roches-mères pétrolières.

Evolution de l'écosystème, et des cycles biogéochimiques du lac Dziani Dzaha

Le lac Dziani Dzaha est situé dans un maar associé à une éruption d'âge estimé entre 4000 et 9000 ans par [Zinke et al. \(2003\)](#), et antérieure à environ 6800 ans AP d'après les datations effectuées sur les sédiments de la carotte C18 ([Chapitre 2](#)). Nous avons pu démontrer le caractère marin de l'incursion à l'origine du lac, par les signatures « marines » du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates (proche de 0 ‰), du $\delta^{15}\text{N}$ (proche de +5 ‰), du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates (proche de 0 ‰) et du $\delta^{34}\text{S}$ de sulfures (entre -20 et -15 ‰) associés à la réduction microbienne des sulfates (SRM) dans les sédiments les plus anciens de la carotte C18 (antérieurs à 5800 ans AP), constituant l'unité inférieure de la carotte. Cependant, à l'époque du dépôt de ces sédiments, l'écosystème du lac avait vraisemblablement déjà subi certaines transformations. En effet, si la MO préservée dans ces sédiments semble en partie issue d'apports du bassin versant (embryophytes terrestres), elle provient également d'une production primaire autochtone dominée par des formes spécifiques de phytoplancton, qui pourraient être des dinoflagellés (possiblement également associés à la présence de cnidaires), que nous avons identifiée par des biomarqueurs lipidiques spécifiques (dinos-téroïdes et gorgostéroïdes en C_{30} et C_{31}). Par ailleurs, la présence de signatures non « marines » dans le niveau le plus profond de la carotte C18 (e.g., $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}} \approx +3$ ‰, $\delta^{15}\text{N} \approx +9$ ‰, $\text{C}_{\text{org}}/\text{N} \approx 30$) pourrait également marquer l'héritage d'une phase de fonctionnement « lacustre » (fermée) au cours de l'histoire du lac Dziani, antérieure au dépôt des sédiments de la carotte C18 et qui pourrait avoir été interrompue par une nouvelle incursion marine, enregistrée par les signatures géochimiques susmentionnées vers 6200 ans AP. Il semble en tout cas que la véritable fermeture du lac (au sens de sa déconnexion définitive avec l'océan Indien) et ses premières grandes évolutions correspondent au dépôt des sédiments de la deuxième partie de l'unité inférieure (i.e., entre 6200 et 5800 ans AP). La diminution du rapport $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ (de 30 à 12), l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ (de $\approx +5$ à $+10$ ‰) associé à des métabolismes anaérobies de l'azote, et l'amorce d'un enrichissement progressif en isotopes lourds du soufre par distillation de Rayleigh au cours de la SRM semblent indiquer la mise en place du fonctionnement biogéochimique d'un milieu partiellement fermé, eutrophe et probablement partiellement anoxique dès cette époque.

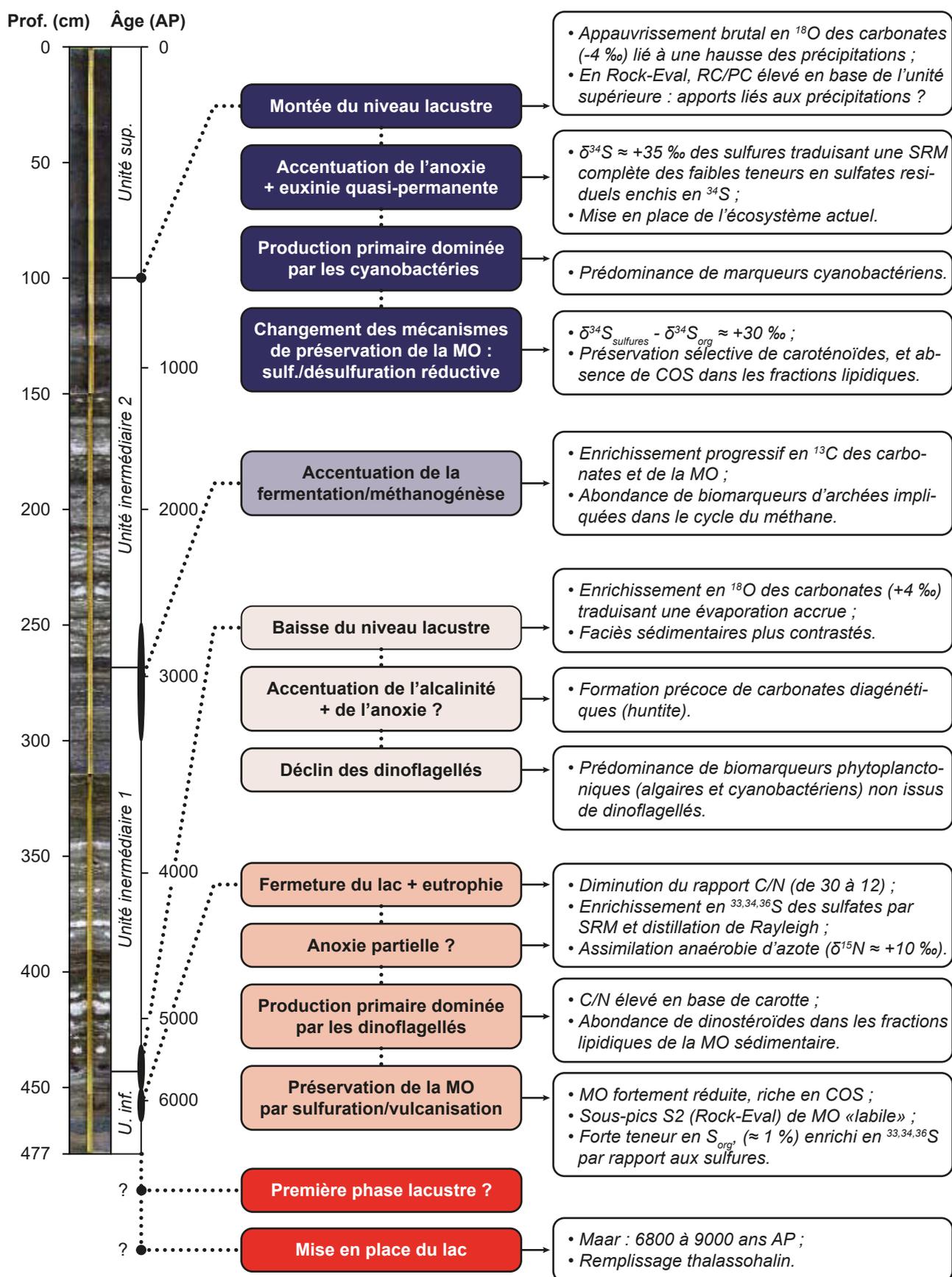


Figure C.1. Synthèse des principales caractéristiques du lac Dziani Dzaha et de leurs évolutions au cours de son histoire, le long de la carotte C18.

Aux environs de 5800 ans AP (444 cm de profondeur), le lac Dziani Dzaha semble avoir connu une baisse du niveau de sa colonne d'eau, mise en évidence par une hausse du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates d'environ 4 ‰ associée à l'évaporation (qui pourrait être en lien avec des changements climatiques, comme un amoindrissement des précipitations). Cette période de bas niveau lacustre, qui s'est étendue jusqu'à 800 ans AP environ, a pu être caractérisée par des faciès sédimentaires très contrastés et décrits comme constituant l'unité intermédiaire de la carotte C18. Cette unité intermédiaire est marquée par des alternances fines de niveaux très riches en MO (jusqu'à environ 60 %) et de niveaux très riches en carbonates (jusqu'à environ 80 %), qui pourraient en partie traduire la saisonnalité (sur des échelles de temps allant de l'année à la décennie). La formation de certains carbonates (en particulier la huntite, présente sous forme noduleuse) a pu être attribuée dans l'unité intermédiaire de la carotte C18 à des phénomènes diagénétiques précoces. Ces phénomènes seraient notamment en lien avec sursaturation en CO_2 de l'eau de porosité, résultant probablement de dégazages mantelliques et/ou du recyclage de MO par des métabolismes anaérobies comme la fermentation et la méthanogénèse. La formation diagénétique précoce de huntite au lac Dziani a d'ailleurs pu être rapprochée de phénomènes similaires (formation diagénétique de nahcolite) identifiés dans des roches-mères pétrolières formées au sein de paléo-environnements salés et alcalins, comme la Formation de la Green River ou les schistes bitumineux d'Orbagnoux et de la Limagne.

La baisse du niveau lacustre, l'augmentation de l'alcalinité, une hausse éventuelle de l'anoxie de la colonne d'eau (avec une saisonnalité marquée) et en tout cas de la salinité (par évaporation), se sont accompagnées d'un déclin de la contribution des dinoflagellés à la production primaire dans le lac (marqué par une moindre présence des biomarqueurs lipidiques leur étant associés) en faveur d'autres producteurs phytoplanctoniques, sans doute plus adaptés à ces nouvelles conditions environnementales. A partir d'environ 3000 ans AP, ces conditions ont été favorables à l'accentuation de métabolismes de recyclage microbien de la MO, notamment par fermentation et méthanogénèse, traduits par un enrichissement progressif en ^{13}C de la MO et des carbonates du lac, et par la forte présence de phytane et parfois de crocétane (deux biomarqueurs attribués aux archées classiquement impliquées dans le cycle du méthane). L'accentuation de ces métabolismes a donc marqué un changement dans l'équilibre complexe et dynamique du cycle biogéochimique du carbone du lac Dziani Dzaha, caractérisé par ailleurs par de forts flux entrants (dégazage mantellique) et sortants (bullage) de CO_2 . La rupture au sein de l'unité intermédiaire de la carotte C18 entre les sédiments antérieurs et postérieurs à environ 3000 ans AP a également été mise en évidence par d'autres traceurs, notamment le rapport RC/PC (Rock-Eval) et le rapport $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$, suggérant notamment des apports terrigènes plus importants dans les sédiments antérieurs à 3000 ans AP et nous permettant de proposer un découpage de cette unité en deux sous-unités 1 (263,5-444 cm) et 2 (100-263,5 cm) autour de cette date.

Vers 800 ans AP (\approx 100 cm de profondeur), le niveau du lac Dziani Dzaha semble être remonté brutalement, puis s'être stabilisé proche de son niveau actuel, suite à un changement climatique et une hausse temporaire des précipitations (marquée par une diminution brutale du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates d'en-

viron 4 ‰, et potentiellement à l'origine d'apports détritiques accrus au cours du dépôt des sédiments de 100 à 50 cm de profondeur). L'écosystème du lac a alors connu de profonds changements, à l'origine de son fonctionnement actuel. La production primaire autochtone phytoplanctonique a été substituée par une très large prédominance cyanobactérienne. Le cycle biogéochimique du soufre, jusqu'alors caractérisé par une SRM partielle et un enrichissement progressif en isotopes lourds du soufre des sulfates de la colonne d'eau par distillation de Rayleigh, a évolué vers un fonctionnement caractérisé par une conversion presque complète des sulfates en sulfures (marquant probablement une euxinie quasi-permanente de la colonne d'eau) à l'origine de la précipitation de sulfures très enrichis en ^{34}S dans les sédiments ($\delta^{34}\text{S} \approx +35 \text{ ‰}$). Le fonctionnement biogéochimique du lac actuel semble être dans la continuité de celui ayant été mis en place vers 800 ans AP et qui aurait perduré depuis, définissant l'unité supérieure de la carotte C18.

Evolution et diversité des mécanismes de préservation de la MO dans le lac Dziani Dzaha

Nous avons pu caractériser les sédiments de la carotte C18 du lac Dziani par une teneur en carbone organique (TOC) élevée (avec une médiane de 7,3 % et des valeurs atteignant 27,9 %), traduisant une forte accumulation de MO sédimentaire. Si cette accumulation résulte notamment d'une forte production primaire, principalement microalgale (jusqu'à environ 800 ans AP) puis cyanobactérienne (de 800 ans AP à nos jours), elle est également due à l'implication de mécanismes précoces de préservation de la MO sédimentaire.

L'analyse Rock-Eval du proto-kérogène des sédiments du lac Dziani nous a permis de mettre en évidence son caractère particulièrement réduit pour un matériel « récent », avec des indices d'hydrogène (HI) élevés (de 550 à 800 mg.g^{-1}) et des indices d'oxygène (OI) faibles (entre 50 et 200 mg.g^{-1}), proches des gammes mesurées dans des roches-mères pétrolières de type I comme la Formation de la Green River. Si les HI élevés ont pu être attribués majoritairement à l'origine phytoplanctonique de la MO, nous avons proposé de mettre en lien les OI faibles avec des processus précoces de réduction de la MO permis par une certaine anoxie de la colonne d'eau du lac, et la présence d'espèces réduites en soufre (H_2S , HS^-) issues de la SRM. Les pics S2 associés à l'analyse Rock-Eval du proto-kérogène des sédiments de la carotte C18, en particulier, ont été décrits par un caractère multi-modal, attribué à la présence de composés polymérisés par des liaisons « labiles » (de type C-S ou S-S, par exemple, au lieu de C-C) qui pourraient être des intermédiaires précoces dans la formation d'un (proto-)kérogène. La forte teneur en soufre organique des sédiments (moyenne de 1 %) nous a permis de renforcer l'idée de l'importance des mécanismes de sulfuration dans toute l'histoire sédimentaire du lac Dziani.

Dans les fractions lipidiques apolaires issues de la MO soluble des sédiments des unités inférieure et intermédiaire, nous avons pu caractériser la présence de composés organiques soufrés (COS), notamment des dérivés de stéroïdes, de composés isoprénoïdes acycliques, de caroténoïdes et de dérivés soufrés de polyprénoïdes di- et tricycliques, permettant d'illustrer ces processus de sulfuration de la MO. Des expériences de dégradation chimique des liaisons C-S et S-S menées sur ces sédiments

nous ont par ailleurs permis de confirmer l'incorporation de ces composés lipidiques apolaires au sein du proto-kérogène sous la forme de macromolécules réticulées par des liaisons (poly)sulfures. L'occurrence de MO préservée par des processus de sulfuration et de vulcanisation naturelle dans les sédiments récents (postérieurs à 6800 ans AP) du lac Dziani suggère leur implication précoce dans la formation de kérogènes de roches-mères pétrolières issues d'environnements salés alcalins, comme la Formation de la Green River ou les schistes bitumineux d'Orbagnoux.

Contrairement aux unités inférieure et intermédiaire, aucun COS n'a pu être identifié dans les fractions lipidiques apolaires issues de la MO soluble des sédiments de l'unité supérieure de la carotte C18, malgré leur richesse en soufre ($\approx 0,03$ % de S_{org} associé à la MO soluble et 0,4 % associé au proto-kérogène dans ces sédiments, pour un TOC ≈ 10 %). Seules des expériences de dégradations chimiques ont permis de libérer quelques COS (principalement des dérivés de stéroïdes et de composés isoprénoïdes acycliques), à partir de la MO insoluble (proto-kérogène). En revanche, des processus de sulfuration/désulfuration réductive ont pu être mis en évidence par la préservation sélective de certains composés, et tout particulièrement d'un caroténoïde issu de la réduction partielle du β -carotène et dominant fortement les fractions lipidiques apolaires de la MO soluble. Ce contraste avec les sédiments antérieurs du lac Dziani a pu être mis en relation avec un changement des conditions environnementales, et notamment de la colonne d'eau. L'utilisation d'une approche isotopique multi-phasique du soufre nous a notamment permis d'identifier un appauvrissement de près de 30 % en ^{34}S des COS par rapport aux sulfures minéraux, inédit dans la littérature et en fort contraste avec les unités inférieure et intermédiaire, que nous avons attribué à une modification des mécanismes de sulfuration de la MO, dès la colonne d'eau du lac depuis environ 800 ans. Ces mécanismes pourraient avoir tout particulièrement impliqué des formes polaires de MO (*e.g.*, glucides, polypeptides), expliquant la quasi-absence de COS dans notre fenêtre analytique. La description de l'unité supérieure de la carotte C18 du lac Dziani illustre donc là encore l'implication précoce des mécanismes de préservation de la MO, en particulier ceux impliquant le soufre, dans l'accumulation de MO sédimentaire dans les milieux salés alcalins.

Synthèse générale

Avec des sédiments présentant un TOC médian de 7,3 % et pouvant atteindre près de 30 %, le lac Dziani Dzaha est un environnement extrêmement favorable à l'accumulation de MO sédimentaire. Ses nombreuses similitudes, au sein de son écosystème actuel ou de ses sédiments, avec certaines roches-mères pétrolières associées à des environnements de dépôt salés et alcalins (entre autres une forte teneur en MO et en carbonates, une production primaire algale et/ou cyanobactérienne, des phénomènes de diagenèse précoce des carbonates et des mécanismes tout aussi précoces de préservation de la MO) le placent comme un analogue idéal pour comprendre l'accumulation de MO sédimentaire dans ces milieux.

En particulier, nous avons montré que les conditions salées et alcalines ont pu être favorables à une forte production primaire tout au long de l'histoire du lac Dziani et que son anoxie, même par-

tielle, a permis une sulfuration et une réduction précoces (et pour son histoire la plus récente, des mécanismes de sulfuration et de sulfuration/désulfuration réductrice contrôlés de façon cinétique) de la MO à l'origine de sa préservation, malgré des évidences d'un fort recyclage microbien (par fermentation, méthanogénèse et SRM) de la biomasse produite. Certaines de ces conditions ont également été à l'origine de phénomènes diagénétiques précoces ayant entraîné, dans certains niveaux, la formation de carbonates similaires à ceux trouvés dans certaines roches-mères.

La mise en place et l'évolution de ce fonctionnement biogéochimique du lac Dziani se sont déroulées sur une période très brève, inférieure à 7000 ans, qui illustre le caractère potentiellement précoce des processus qui permettent à un sédiment d'acquérir les caractéristiques d'une roche-mère pétrolière, et l'intérêt de caractériser au mieux l'environnement de dépôt d'une roche sédimentaire pour y décrire l'accumulation de MO. Nous avons d'ailleurs également illustré l'intérêt de combiner des approches géochimiques multiples pour décrire et déconvoluer l'évolution des cycles biogéochimiques dans ces systèmes complexes et particulièrement dynamiques. Seule une démarche la plus holistique possible, et appuyée par l'étude d'analogues contemporains, peut permettre de préciser les mécanismes à l'origine des signatures biogéochimiques et des caractéristiques sédimentaires des environnements fossiles parfois encore mal appréhendées.

Perspectives

Ce travail de thèse, s'il nous a permis de mieux caractériser les évolutions géochimiques du lac Dziani Dzaha et d'apporter un nouveau regard sur le rôle et la diversité des mécanismes de diagenèse précoce impliqués dans la MO sédimentaire en milieu salé alcalin, nous ouvre également de nombreuses perspectives d'études parmi lesquelles nous pouvons mentionner :

- Une caractérisation géochimique plus complète de la colonne d'eau actuelle du lac Dziani permettrait de mieux comprendre le lien entre biomasse, apports sédimentaires, conditions physico-chimiques de l'environnement et sédiments. En effet, si la colonne d'eau a déjà été décrite par certaines approches notamment biochimiques (bilan de la photosynthèse ; Leboulanger et al., 2017), chimiques (description de la stratification et des flux gazeux entrant et sortant de la colonne d'eau ; Leboulanger et al., 2017 ; Cadeau, 2017 ; Milesi et al., 2019 ; 2020), isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ de la MO et des carbonates, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures et sulfates dissous ; Cadeau, 2017), moléculaires (Sala et al., soumis) et biologiques (identification des communautés microbiennes et de leurs rôles dans l'écosystème ; Cellamare et al., 2018 ; Gérard et al., 2018 ; Hugoni et al., 2018 ; Sala et al., soumis), il serait intéressant d'enrichir ces observations par des approches telles que celles que nous avons employées pour l'étude des sédiments. La caractérisation Rock-Eval de la MO et de la biomasse et une approche isotopique multi-phasique du soufre présent dans la colonne d'eau, par exemple, permettraient de mieux contraindre la nature des processus de préservation de la MO opérant au sein de la colonne d'eau du lac.

- Nous avons montré la forte implication des mécanismes de sulfuration dans la préservation de composés lipidiques apolaires dans les sédiments du lac Dziani. Cependant, ces mécanismes ont également pu mener à la préservation d'autres formes de MO (*e.g.*, glucides, polypeptides), en particulier dans les sédiments de l'unité supérieure où seuls quelques COS ont été détectés, malgré des teneurs en soufre organique assez élevés. Il serait donc intéressant de caractériser la MO polaire des sédiments du lac Dziani, afin de mieux décrire l'ensemble des mécanismes de préservation pouvant entraîner l'accumulation de MO et de soufre organique sédimentaires en milieu salé alcalin.

- Au-delà des producteurs primaires, nous avons souligné l'implication de micro-organismes dans de nombreux processus à l'origine des signatures géochimiques des sédiments du lac Dziani (*e.g.*, la SRM, la fermentation, la méthanogénèse), et l'étude de la structure des communautés microbiennes, en particulier dans les sédiments du lac, pourrait permettre de mieux comprendre l'adaptation de ces communautés aux conditions environnementales des milieux salés alcalins, et par là-même leur rôle dans la transformation des sédiments au cours de la diagenèse.

- Les variations très fines de faciès des sédiments du lac Dziani, fortement varvés, incitent à analyser la carotte C18 à une résolution plus fine, à la fois par une densification des analyses par les méthodes déjà employées dans cette thèse mais également en les confrontant à des méthodes à haute résolution spatiale comme des techniques spectrales (*e.g.* CT-scan, imagerie hyperspectrale, XRF), voire la spectrométrie de masse à haute résolution spatiale (Wörmer *et al.*, 2019). Pour mieux décrire les voies de préservation de la MO sédimentaire, il serait par ailleurs intéressant d'effectuer des analyses plus spécifiques (comme des mesures de ^{34}S moléculaire ; Amrani *et al.*, 2009).

- Nous avons montré par nos descriptions que les sédiments les plus anciens de la carotte C18 (\approx 6800 ans AP) ne correspondent probablement pas aux premiers sédiments déposés dans le lac, même s'ils semblent en être proches. Il serait donc pertinent, pour reconstruire les tout premiers stades de l'histoire du lac Dziani Dzaha, d'effectuer un carottage « plus profond » de la colonne sédimentaire. Cependant, en premier lieu, il apparaîtrait également nécessaire d'effectuer une description la plus complète possible des carottes « jumelles » de C18 (C16 et C17) pour mieux contextualiser nos résultats. Il serait également intéressant d'effectuer des carottages des sédiments d'autres sites aquatiques mahorais, tels que les cratères de Moya (également sur Petite-Terre, mais ouverts sur la mer) ou le Dziani Karihani (seul plan d'eau douce naturel de Mayotte, sur Grande-Terre), afin d'avoir un meilleur aperçu des changements notamment climatiques ayant impacté Mayotte et de les caractériser précisément au sein des carottages du lac Dziani Dzaha afin de les discerner des évolutions propres à l'écosystème lui-même.

Données Supplémentaires

S.1. Structures moléculaires de quelques biomarqueurs lipidiques apolaires

Les structures moléculaires de quelques biomarqueurs lipidiques apolaires susceptibles d'être trouvées dans les sédiments récents sont illustrées en Figure S.1.1, en complément du Tableau 1.1 du Chapitre 1.

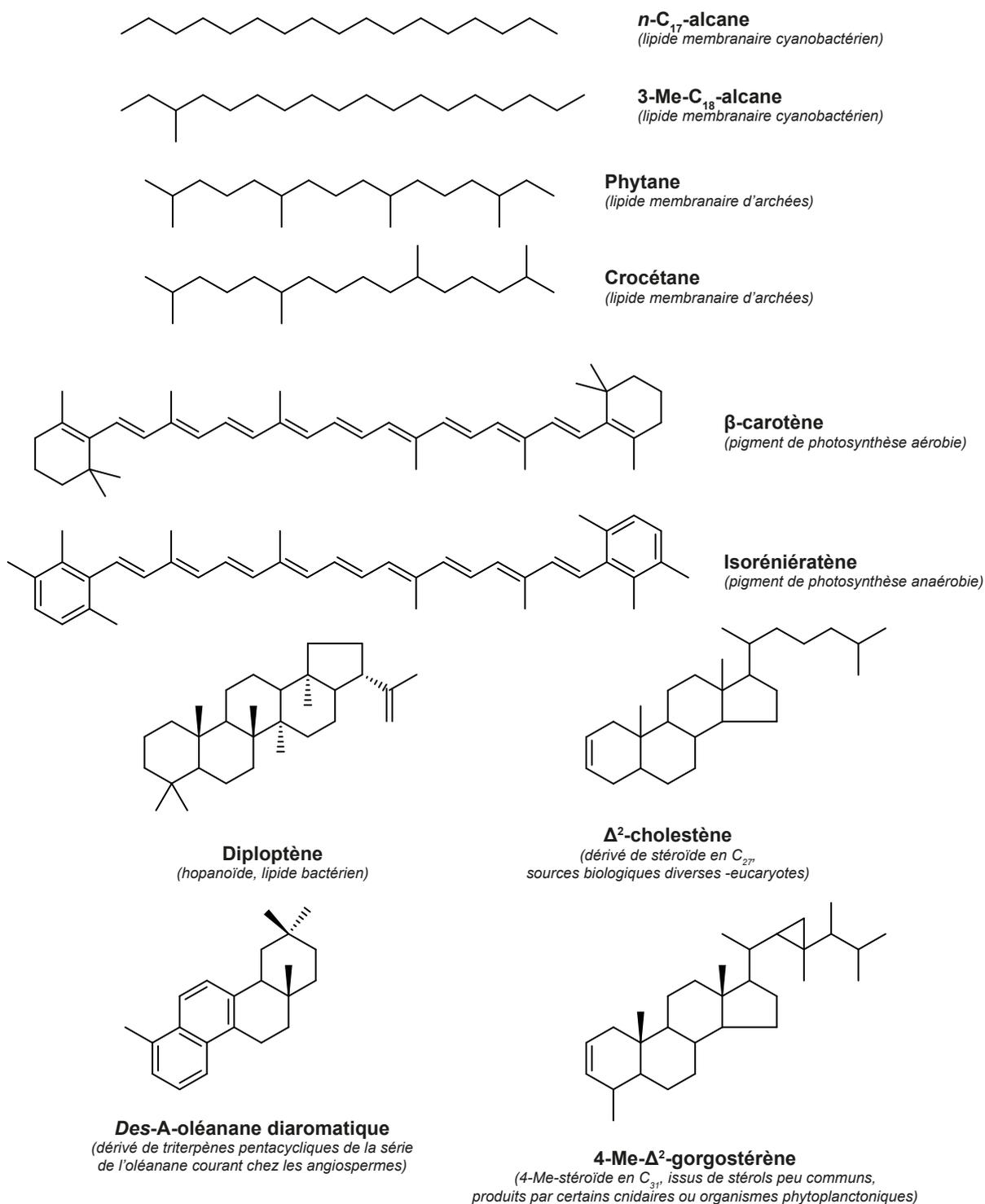


Figure S.1.1. Structures moléculaires de quelques biomarqueurs lipidiques apolaires susceptibles d'être trouvés dans les sédiments récents (d'après Tissot & Welte, 1984 ; Volkman, 1986 ; Volkman, 1993 ; Volkman et al., 1998 ; Köster et al., 1999 ; Brocks & Banfield, 2009).

S.2. Index des échantillons de la carotte C18 analysés

Le **Tableau S.2.1** présente le détail des analyses effectuées pour chaque échantillon de la carotte C18 du lac Dziani Dzaha. Ce tableau est présenté en complément du **Tableau 2.2** du **Chapitre 2**.

Tableau S.2.1. Index des niveaux échantillonnés et des analyses effectuées sur la carotte C18 du lac Dziani Dzaha. 1, Rock-Eval 6 (2.2.2) ; 2, analyses élémentaires et isotopiques de C et N totaux (2.2.3) ; 3, analyses élémentaires et isotopiques de C organique (2.2.3) ; 4, analyses isotopiques de C et O des carbonates (2.2.3) ; 5, analyses élémentaires et isotopiques de S total (2.2.3) ; 6, analyses multi-phasiques, multi-isotopiques de S (2.2.4) ; 7, analyses moléculaires (2.3). Le nombre indiqué pour chaque analyse correspond au nombre de réplicats effectués pour cette analyse et l'échantillon considéré.

Segment	Intervalle du segment (cm)	Prof. moyenne cumulée (cm)	1*	2	3	4*	5*	6	7
C18a	5 - 6	5,50	1	2			1	1	1
C18a	7,5 - 8	7,75	1	2	4	2	1		
C18a	9 - 10,5	9,75	2	2			1		
C18a	11,5 - 12,5	12,00	1	2					
C18a	13,5 - 15	14,25	1	2			1		
C18a	16 - 17	16,50	1	2			1		
C18a	18 - 19,5	18,75	1	2					
C18a	21 - 22,5	21,75	1	2	4	2	1		
C18a	24 - 25,5	24,75	1	2					
C18a	27 - 28,5	27,75	1	2					
C18a	30 - 31,5	30,75	1	2			1		
C18a	33 - 34	33,50	1	2	4	2	1		
C18a	36 - 37,5	36,75	2	2					
C18a	39 - 40,5	39,75	1	2			1		
C18a	42 - 43,5	42,75	1	2			1		
C18a	44 - 45	44,50	1	2					
C18a	46,5 - 48	47,25	1	2					
C18a	49 - 50,5	49,75	1	2			1		
C18a	51,5 - 52,5	52,00	1	2	4	2	1	1	1
C18a	54 - 55,5	54,75	1	2					
C18a	57 - 58,5	57,75	1	2			1		
C18a	60 - 61,5	60,75	2	2					
C18a	63 - 64,5	63,75	1	2		2	1		
C18a	67 - 68,5	67,75	1	2			1		
C18a	70 - 71,5	70,75	1	2			1		
C18a	73 - 74,5	73,75	1	2					
C18a	76 - 77,5	76,75	1	2			1		
C18a	79 - 80,5	79,75	2	2	4	2	1	1	1
C18a	82,5 - 84	83,25	1	2					
C18a	85,5 - 87	86,25	1	2			1		
C18a	88 - 89,5	88,75	1	2	4	2	1		
C18a	91 - 92,5	91,75	1	2					
C18a	94 - 95,5	94,75	2	2			1		
C18a	97 - 99	98,00	1	2			1		

*Analyses au moins partiellement obtenues dans le cadre de prestations ou collaborations (**Chapitre 2**).

Tableau S.2.1. (suite) Index des niveaux échantillonnés et des analyses effectuées sur la carotte C18 du lac Dziani Dzaha.

Segment	Intervalle du segment (cm)	Prof. moyenne cumulée (cm)	1*	2	3	4*	5*	6	7
C18a	99 - 100	99,50	1	2	4	2	1	1	1
C18a	102 - 103	102,50	1	2					
C18a	104,5 - 106	105,25	1	2			1		
C18a	108 - 109,5	108,75	1	2	4	2	1		
C18a	112 - 113,5	112,75	1	2					
C18a	115 - 116,5	115,75	1	2			1		
C18a	118 - 119,5	118,75	1	2					
C18a	121,5 - 123,5	122,00	1	2					
C18a	124 - 125,5	124,75	1	2	4	2	1		
C18a	130,5 - 132	131,25	1	2					
C18a	134,5 - 136	135,25	1	2					
C18a	137,5 - 139	138,25	1	2					
C18a	140 - 141,5	140,75	2	2					
C18a	144 - 146	145,00	1	2					
C18a	147 - 149	148,00	1	2	4	2	1		
C18b	0,5 - 2	151,25	1	2	4	2	1	1	1
C18b	3,5 - 4,5	154,00	1	2					
C18b	6 - 7	156,50	1	2					
C18b	8,5 - 10	159,25	1	2					
C18b	11 - 12,5	161,75	1	2					
C18b	13 - 14,5	163,75	2	2	4	2	1		
C18b	17 - 19	168,00	1	2					
C18b	21 - 22,5	171,75	2	2					
C18b	25,5 - 26,5	176,00	1	2					
C18b	26,5 - 27,5	177,00	1	2	4	2	1		
C18b	29,5 - 31	180,25	1	2					
C18b	33,5 - 35	184,25	1	2					
C18b	36,5 - 38	187,25	1	2	4	2	1	1	1
C18b	38 - 39	188,50	1	2					
C18b	39,5 - 40	189,75	1	2					
C18b	40 - 41,5	190,75	1	2					
C18b	44 - 46	195,00	1	2					
C18b	49 - 50	199,50	2	2	4	2	1		
C18b	52 - 53,5	202,75	1	2					
C18b	53,5 - 55	204,25	1	2					
C18b	57 - 57,5	207,25	1	2					
C18b	58 - 59	208,50	1	2					
C18b	59 - 60	209,50	1	2	4	2	1		
C18b	62 - 63	212,50	1	2					
C18b	66 - 67,5	216,75	1	2					
C18b	68 - 69	218,50	2	2					
C18b	70,5 - 71,5	221,00	1	2					
C18b	72 - 73,5	222,75	1	2					
C18b	79 - 80	229,50	1	2	4	2	1		
C18b	88 - 89,5	238,75	1	2					

Tableau S.2.1. (suite) Index des niveaux échantillonnés et des analyses effectuées sur la carotte C18 du lac Dziani Dzaha. 1, Rock-Eval 6 (2.2.2) ; 2, analyses élémentaires et isotopiques de C et N totaux (2.2.3) ; 3, analyses élémentaires et isotopiques de C organique (2.2.3) ; 4, analyses isotopiques de C et O des carbonates (2.2.3) ; 5, analyses élémentaires et isotopiques de S total (2.2.3) ; 6, analyses multi-phases, multi-isotopiques de S (2.2.4) ; 7, analyses moléculaires (2.3). Le nombre indiqué pour chaque analyse correspond au nombre de répliquats effectués pour cette analyse et l'échantillon considéré.

Segment	Intervalle du segment (cm)	Prof. moyenne cumulée (cm)	1*	2	3	4*	5*	6	7
C18b	93 - 94	243,50	1	2					
C18b	95,5 - 96	245,75	1	2					
C18b	97 - 98	247,50	1	2	4	2	1	1	1
C18b	100 - 101,5	250,75	1	2					
C18b	104,5 - 106	255,25	1	2					
C18b	106,5 - 107	256,75	2	2	4	2	1		
C18b	110,5 - 113	261,75	2	2					
C18b	113 - 114	262,00	1	2					
C18b	114 - 117a	265,50	1	2					
C18b	114 - 117b	265,50	1	2					
C18b	121 - 123	272,00		2	4	2	1		
C18b	123,5 - 124,5	274,00	1	2					
C18b	124,5 - 125	274,75	1	2					
C18b	125 - 126	275,50	1	2					
C18b	134 - 135	284,50	1	2	4	2	1		
C18b	135 - 136	285,50	1	2					
C18b	136,5 - 138	287,25	1	2					
C18b	141 - 143	292,00	1	2					
C18b	146 - 147,5	296,75	1	2					
C18b	149 - 150	299,50	1	2	4	2	1	1	1
C18b	153,5 - 154,5	304,00	1	2					
C18b	154,5 - 156,5	305,50	1	2					
C18b	159,5 - 160,5	310,00	1	2					
C18b	160 - 162,5	311,25	1	2	4	2	1	1	1
C18c	1,3 - 2,3	314,80	1	2	4	2	1		
C18c	3 - 4	316,50	1	2					
C18c	7 - 8,2	320,60	2	2					
C18c	12 - 13	325,50	1	2	4	2	1		
C18c	14,5 - 16	328,25	1	2					
C18c	19 - 20,5	332,75	1	2					
C18c	24,5 - 25,5	338,00	2	2	4	2	1		
C18c	26 - 27	339,50	1	2					
C18c	27 - 27,5	340,25	1	2					
C18c	28 - 29	341,50	1	2					
C18c	29,5 - 30,5	343,00	1	2		2	1		
C18c	31 - 32,5	344,75	1	2					
C18c	32 - 33,5	345,75	1	2					
C18c	36 - 37,5	349,75	1	2		2	1		
C18c	38,5 - 40,5	352,50	2	2					

*Analyses au moins partiellement obtenues dans le cadre de prestations ou collaborations (Chapitre 2).

Tableau S.2.1. (suite) Index des niveaux échantillonnés et des analyses effectuées sur la carotte C18 du lac Dziani Dzaha.

Segment	Intervalle du segment (cm)	Prof. moyenne cumulée (cm)	1*	2	3	4*	5*	6	7
C18c	44 - 45	357,50	1	2					
C18c	51,5 - 53	365,25	1	2					
C18c	54 - 55,5	367,75	1	2	4	2	1	1	1
C18c	57,5 - 58,5	371,00	1	2					
C18c	62,5 - 63	375,75	1	2					
C18c	63 - 63,5	376,25	1	2					
C18c	65,5 - 66,5	378,00	1	2					
C18c	70 - 71	383,50	1	2	4	2	1		
C18c	75,5 - 76,5	388,00	1	2					
C18c	78,5 - 79,5	391,00	2	2					
C18c	79,5 - 80,5	393,00	1	2	4	2	1		
C18c	80,5 - 81,5	363,00	1	2					
C18c	82,5 - 84	396,25	1	2					
C18c	84 - 85,5	397,75	1	2					
C18c	91 - 92	404,50	1	2					
C18c	92 - 93	405,50	1	2					
C18c	93 - 94	406,50	1	2					
C18c	95 - 97,5	409,25	1	2	4	2	1		
C18c	100 - 103	414,50	1	2					
C18c	105 - 106,5	418,75	2	2					
C18c	110 - 111	423,50	1	2	4	2	1		
C18c	111 - 112,5	424,85	1	2					
C18c	114,5 - 116	428,25	1	2					
C18c	116 - 119	430,50	1	3					
C18c	119 huntite	432,00	1	2					
C18c	120 - 122,5	434,25	1	2	4	2	1	1	1
C18c	128 - 129,5	441,75	1	2					
C18c	129 - 131	443,00	1	2					
C18c	131 - 132,5	444,75	1	2					
C18c	134 - 135	447,50	2	2					
C18c	137 - 137,5	450,25	1	2					
C18c	137,5 - 139	451,25	1	2					
C18c	140 - 141,5	453,75	1	2					
C18c	144 - 145	457,50	2	2	4	2	1	1	1
C18c	146,5 - 148	460,25	1	2					
C18c	148,5 - 149	461,75	1	2					
C18c	149 - 151,5	463,25	2	2	4	2	1		
C18c	152,5 - 154	466,25	1	2	4	2	1		
C18c	155 - 156,5	468,75	1	2					
C18c	156,5 - 157,5	470,00	1	2					
C18c	157,5 - 159,5	471,50	1	2					
C18c	159,5 - 161	473,25		2					
C18c	161 - 163	475,00	1	2	4	2		1	1
Total échantillons			159	159	36	40	57	13	15

S.3. Contrôle qualité des analyses élémentaires et Rock-Eval

S.3.1. Evaluation de la teneur en carbone total

Nous avons mentionné dans le [Chapitre 1](#) l'intérêt de confronter différentes approches analytiques pour mieux appréhender leurs limites respectives. Il semble intéressant, en particulier, de comparer les teneurs en carbone déterminées par analyse élémentaire et par Rock-Eval pour les échantillons de la carotte C18 du lac Dziani Dzaha ([Chapitre 2](#)).

Les teneurs en carbone total (TC) de ces échantillons, déterminées par analyse élémentaire et par Rock-Eval, sont présentées dans la [Figure S.3.1](#). Ces analyses ont été effectués à partir d'aliquotes prélevés sur 159 échantillons après leur traitement (par dessalage, [Chapitre 2](#)), et ne diffèrent donc que par la technique analytique employée (et non pas par la préparation des échantillons). Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont fortement corrélés ($R^2 = 0,97$) et varient proportionnellement selon une pente proche de 1. Cependant, un écart systématique proche de 1,4 % apparaît entre les valeurs obtenues par analyse élémentaire (plus élevées) et par Rock-Eval. Cet écart n'est pas dépendant des TC, ce qui suggère qu'il n'est pas dû à une différence de sensibilité des techniques mais plutôt à une différence de calibration des mesures. Il est difficile de déterminer quelles corrections sont les plus justes, *i.e.* permettent d'approcher au plus près de la teneur réelle des échantillons. En effet, les analyses élémentaires en carbone sont spécifiquement optimisées pour la détermination de directe la teneur en cet élément avec justesse ([de Groot, 2004](#)). La calibration de ces mesures par l'utilisation d'un ou plusieurs standards reconnus internationalement et de composition connue ([Chapitre 2](#)) permet d'optimiser leur justesse pour les échantillons très comparables aux standards choisis, mais peut être faussée si les échantillons réagissent différemment à l'analyse (par des effets matrices, par exemple) que les standards. La Rock-Eval a pour objectifs de déterminer la spéciation du carbone et la maturité de la matière organique (MO), et d'en déduire indirectement la teneur en carbone organique (TOC) et en carbonates (TIC), donc en TC ([Behar et al., 2001](#)). Le calcul de ces paramètres est calibré à partir de l'analyse de multiples roches-mères de compositions connues ([Behar et al., 2001](#) ; [Baudin et al., 2015](#)) ; le choix d'une telle calibration sacrifie une partie de la justesse de la mesure mais la rend plus polyvalente, et applicable à de nombreux types d'échantillons.

Cette différence observée ici illustre les limites de justesse des techniques analytiques. Cependant, il est intéressant de voir que leur fidélité (*i.e.* leur capacité à déterminer avec exactitude les variations du paramètre mesuré) est excellente dans la détermination du TC et appuyé par la proportionnalité de pente proche de 1 entre les mesures obtenues par analyse élémentaire et par Rock-Eval ([Figure S.3.1](#)). Il est donc beaucoup plus pertinent, dans l'interprétation de ces données, de s'attacher à décrire les variations du TC (ou d'autres paramètres), dans l'exactitude desquelles nous pouvons avoir confiance, qu'aux valeurs absolues dont la justesse est en partie limitée par l'erreur de calibration (ici de l'ordre d'au moins 1,4 % pour les TC).

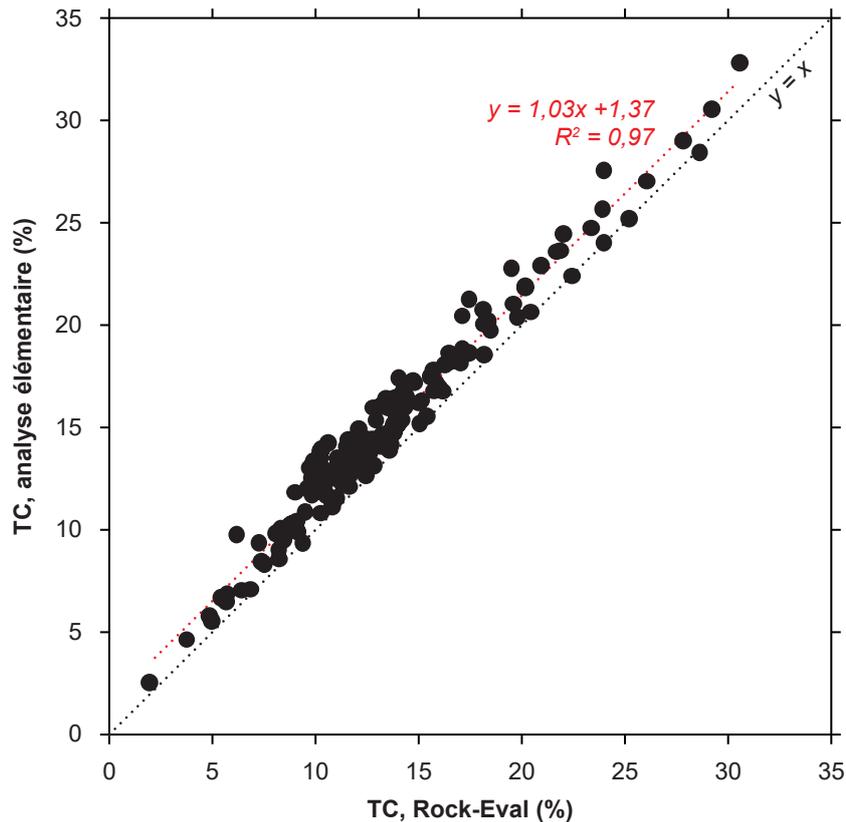


Figure S.3.1. TC des échantillons de la carotte C18, déterminés par analyse élémentaire ([Chapitre 2](#)), en fonction de leurs TC, déterminés par Rock-Eval ([Chapitre 2](#)).

S.3.2. Evaluation de la teneur en carbone organique

Dans certains cas, des erreurs dans la fidélité des mesures peuvent également apparaître, en plus des erreurs de justesse liée à la calibration. Nous pouvons ainsi voir en [Figure S.3.2](#) que l'amplitude des variations de TOC dans les échantillons de la carotte C18 est évaluée comme plus forte par Rock-Eval que par analyse élémentaire (e.g. pour l'échantillon le plus riche en MO, TOC = 21,9 % d'après l'analyse élémentaire et 27,9 % d'après la Rock-Eval). Ces différences peuvent être dues à :

- Un biais de calibration, comme expliqué pour le TC ;
- Un biais lié au mode de préparation des échantillons. Comme développé dans le Chapitre 2, les analyses élémentaires du TOC ont été effectuées sur des échantillons décarbonatés ; cette préparation a pu introduire des biais analytiques différents de ceux apportés par le dessalage simple des échantillons analysés par Rock-Eval (notamment par la suppression d'un potentiel effet matrice des carbonates) ;
- Un effet matrice des carbonates sur les analyses Rock-Eval. De tels effets ont été montrés sur des échantillons de sédiments récents ([Baudin et al., 2015](#)) ou riches en carbonates autres que la calcite (en particulier la sidérite ; [Baudin et al., 2015](#) ; [Sebag et al., 2018](#) ; [Ordoñez et al., 2019](#)). Ces effets matrices peuvent perturber la forme des pyrogrammes intégrés pour déterminer les paramètres Rock-

Eval, par une libération simultanée et difficile à déconvoluer de carbone organique et inorganique. Bien que dans ces études, ces effets matrices aient été décrits comme conduisant principalement à une surestimation du TIC (et non du TOC, comme observé dans les sédiments du lac Dziani Dzaha), leur contribution n'est pas à négliger dans les sédiments de la carotte C18, riches en carbonates métastables comme l'hydromagnésite ou la huntite (Chapitre 3).

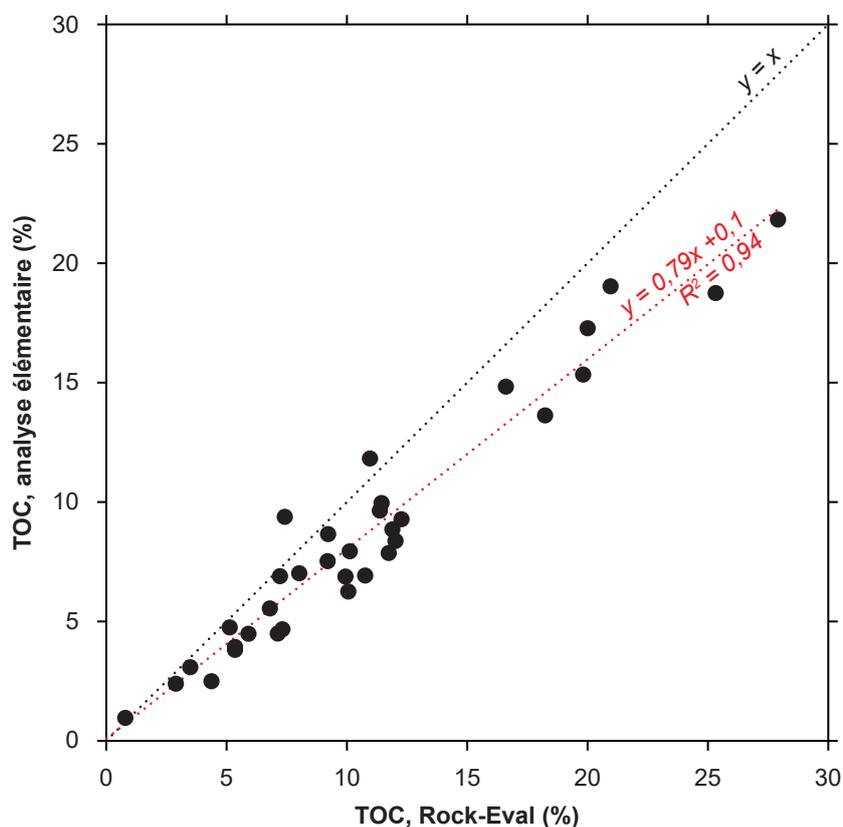


Figure S.3.2. TOC des échantillons de la carotte C18, déterminés par analyse élémentaire (Chapitre 2), en fonction de leurs TOC, déterminés par Rock-Eval (Chapitre 2).

Malgré ces biais, nous avons choisi pour cette thèse de retenir les valeurs de TOC déterminées par Rock-Eval. En effet, ces analyses ont été effectuées sur un plus grand nombre d'échantillons (159 échantillons analysés par Rock-Eval contre 36 par analyse élémentaire), et le fait que les échantillons analysés par Rock-Eval ont subi le même traitement préparatif que ceux analysés par d'autres méthodes (notamment les analyses élémentaires du carbone et de l'oxygène des carbonates, du soufre et de l'azote), *i.e.* un dessalage simple sans décarbonatation (Chapitre 2), facilite leur comparaison.

S.3.3. Evaluation de l'indice oxygène

Nous avons mentionné dans le Chapitre 3 la présence d'indices oxygène (OI) particulièrement élevés (deux à trois fois plus que les valeurs médianes) dans certains échantillons de sédiments de la carotte C18. L'OI est un paramètre Rock-Eval qui reflète la teneur en oxygène de la MO, calculé notamment à partir de l'aire du pic S3 apparaissant sur le pyrogramme du détecteur à monoxyde de carbone

lors du cycle de pyrolyse (Behar et al., 2001 ; Chapitre 2). L'inconvénient de cette méthode de calcul est que la déstabilisation thermique de certains carbonates peut dans certains cas libérer du CO sur la fenêtre de température du pic S3, et interférer avec la détermination de l'OI (Baudin et al, 2015 ; Sebag et al., 2018 ; Ordoñez et al., 2019). Pour tester cette éventualité nous avons comparé les TIC et OI obtenus par Rock-Eval sur les échantillons de la carotte C18 (Figure S.3.3).

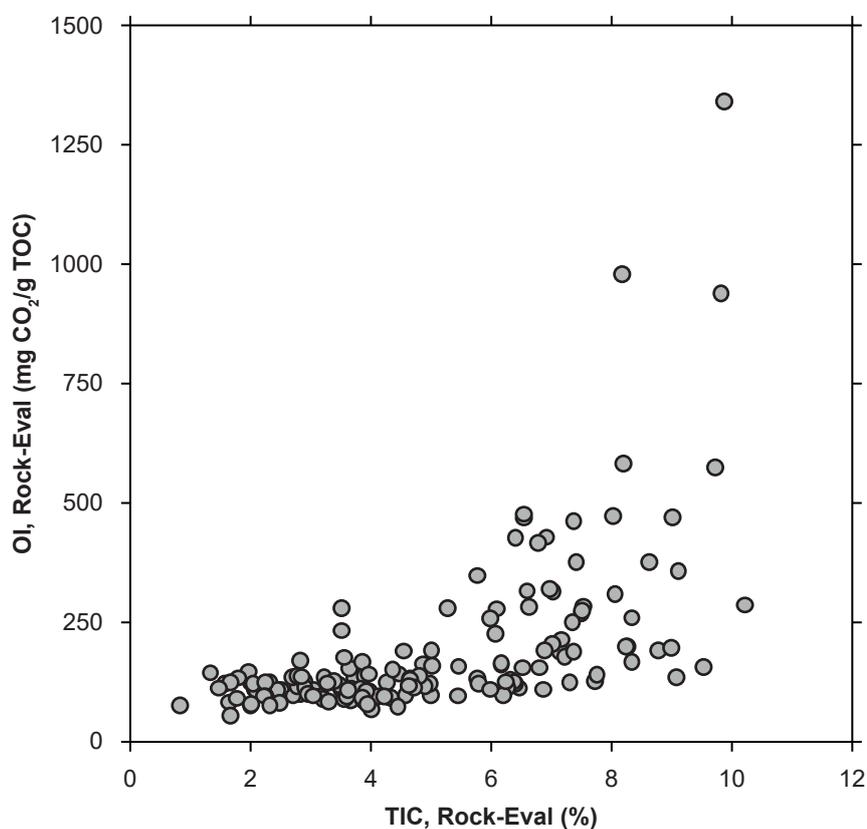


Figure S.3.3. OI des échantillons de la carotte C18 en fonction de leurs TIC, déterminés par Rock-Eval (Chapitre 2).

Les valeurs d'OI les plus élevées ($> 250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont systématiquement liées à des TIC élevés ($> 5 \%$). Ces observations vont dans le sens de celles des études sus-mentionnées, et suggèrent que les OI élevés mesurés pour certains échantillons ne caractérisent vraisemblablement pas une MO particulièrement oxydée, mais plutôt le craquage thermique de certains carbonates peu stables et abondants dans ces échantillons. Des carbonates métastables comme l'hydromagnésite ou la huntite, identifiés dans la carotte C18 (Chapitre 3), semblent des candidats idéaux pour expliquer ce phénomène. Cependant, leur fenêtre de craquage en Rock-Eval n'a pas été décrite, à notre connaissance, dans la littérature. Pour caractériser au mieux la signature du proto-kérogène des sédiments du lac Dziani Dzaha, il pourrait être intéressant d'analyser par Rock-Eval des échantillons décarbonatés, ou d'appliquer une correction de l'effet des carbonates (à l'image de celle proposée pour la sidérite par Sebag et al., 2018 ; Ordoñez et al., 2019), qui nécessiterait une calibration propre aux carbonates des sédiments du lac (typiquement, l'hydromagnésite et la huntite). A défaut d'avoir pu effectuer ces tests, nous avons choisi, dans cette thèse, de considérer avec prudence les valeurs les plus élevées d'OI ($> 250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) des sédiments du lac .

S.4. Chromatogrammes annotés

Des chromatogrammes annotés présentant les composés identifiés dans les fractions lipidiques apolaires (F1) de la matière organique soluble de quelques échantillons de sédiments de la carotte C18 sont présentés en [Figure S.4.1](#), en complément de ceux présentés dans le [Chapitre 6](#).

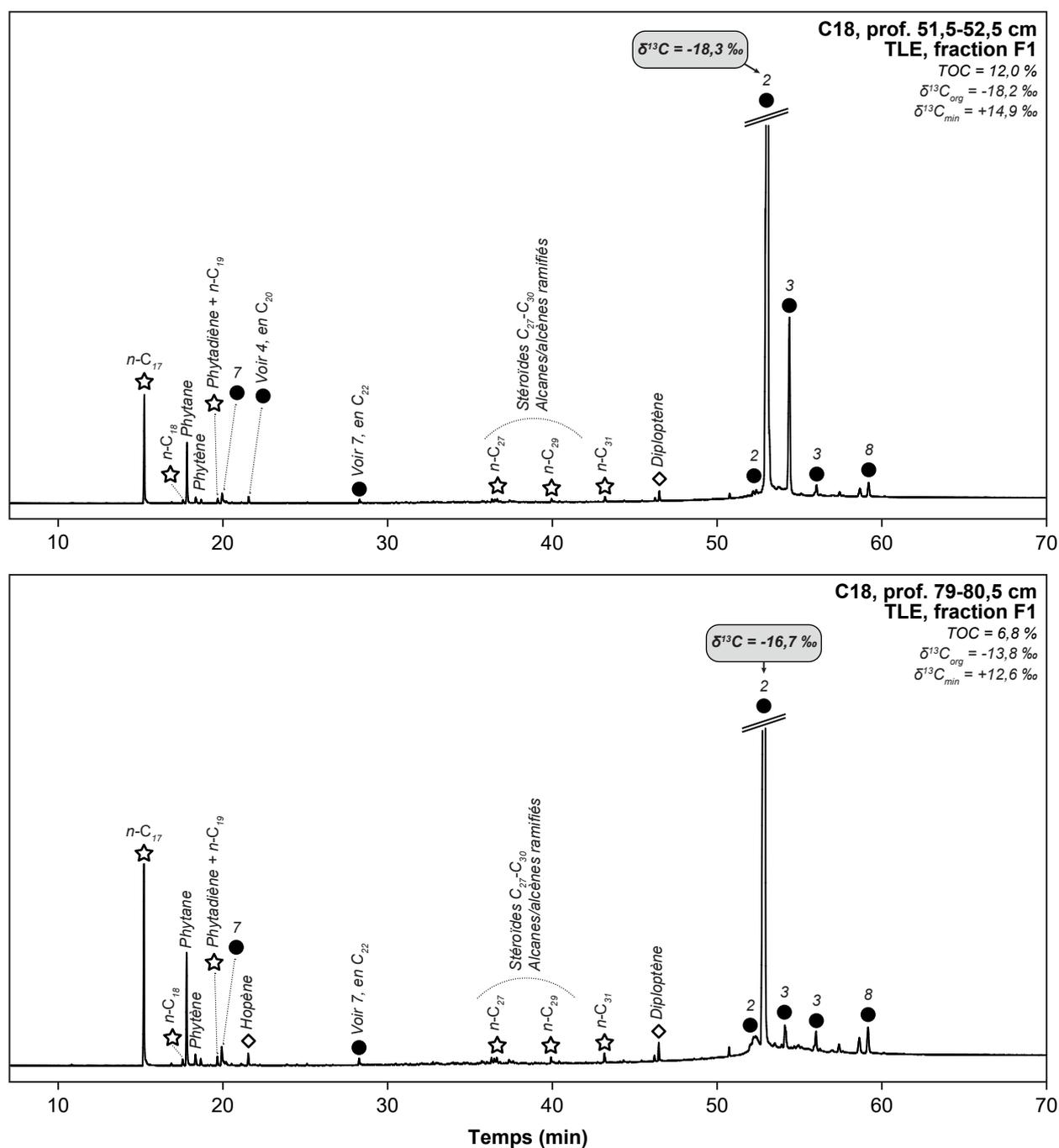


Figure S.4.1. Chromatogrammes en phase gazeuse annotés et données de $\delta^{13}C$ moléculaire des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de la carotte C18. Les numérotations font référence aux [Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 et 6.11](#) du [Chapitre 6](#). Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés ([Rivera et al., 2013](#) ; et autres travaux cités dans le texte du [Chapitre 6](#)).

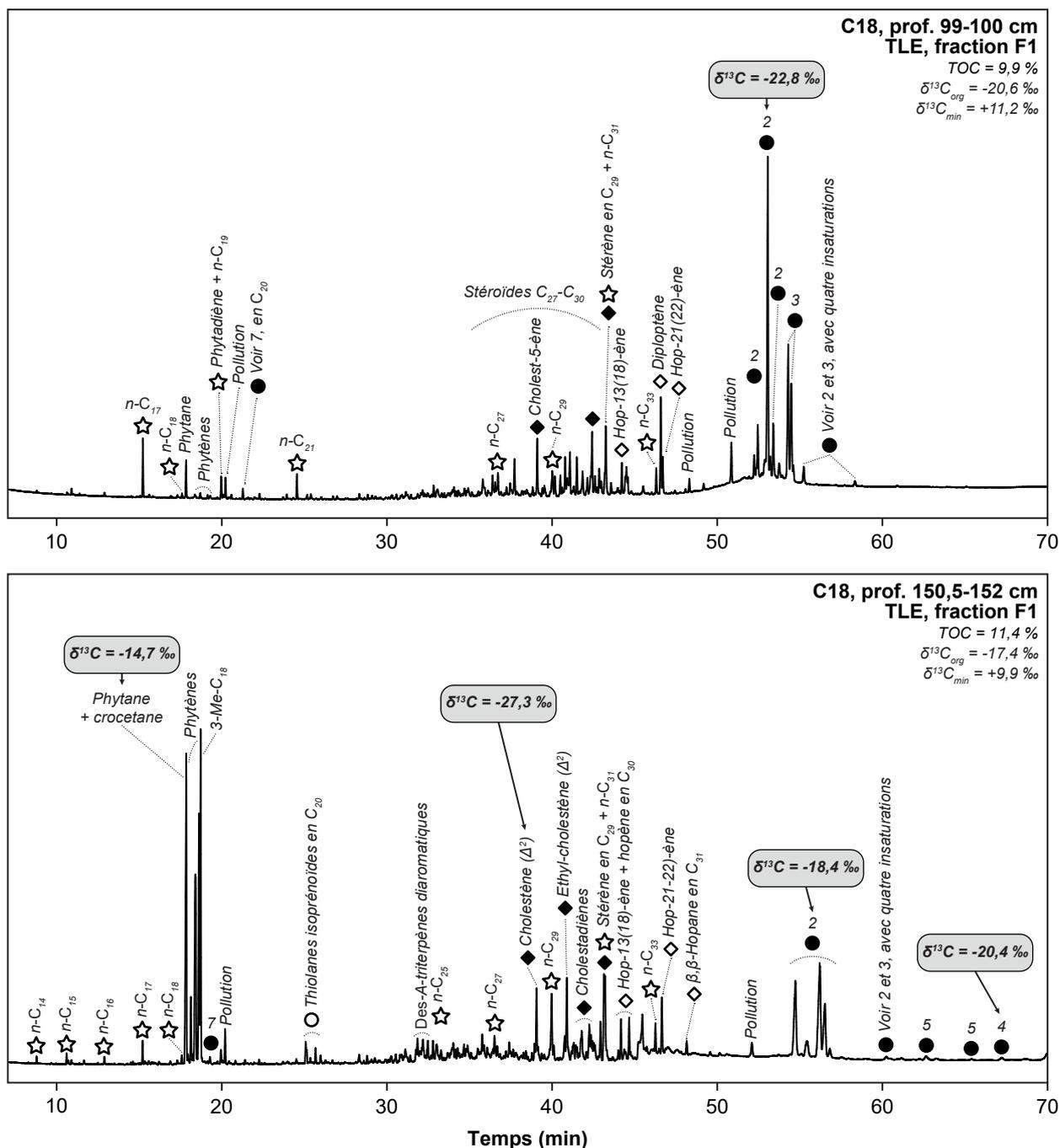


Figure S.4.1 (suite). Chromatogrammes en phase gazeuse annotés et données de $\delta^{13}\text{C}$ moléculaire des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de la carotte C18. Les numérotations font référence aux Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 et 6.11 du Chapitre 6. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte du Chapitre 6).

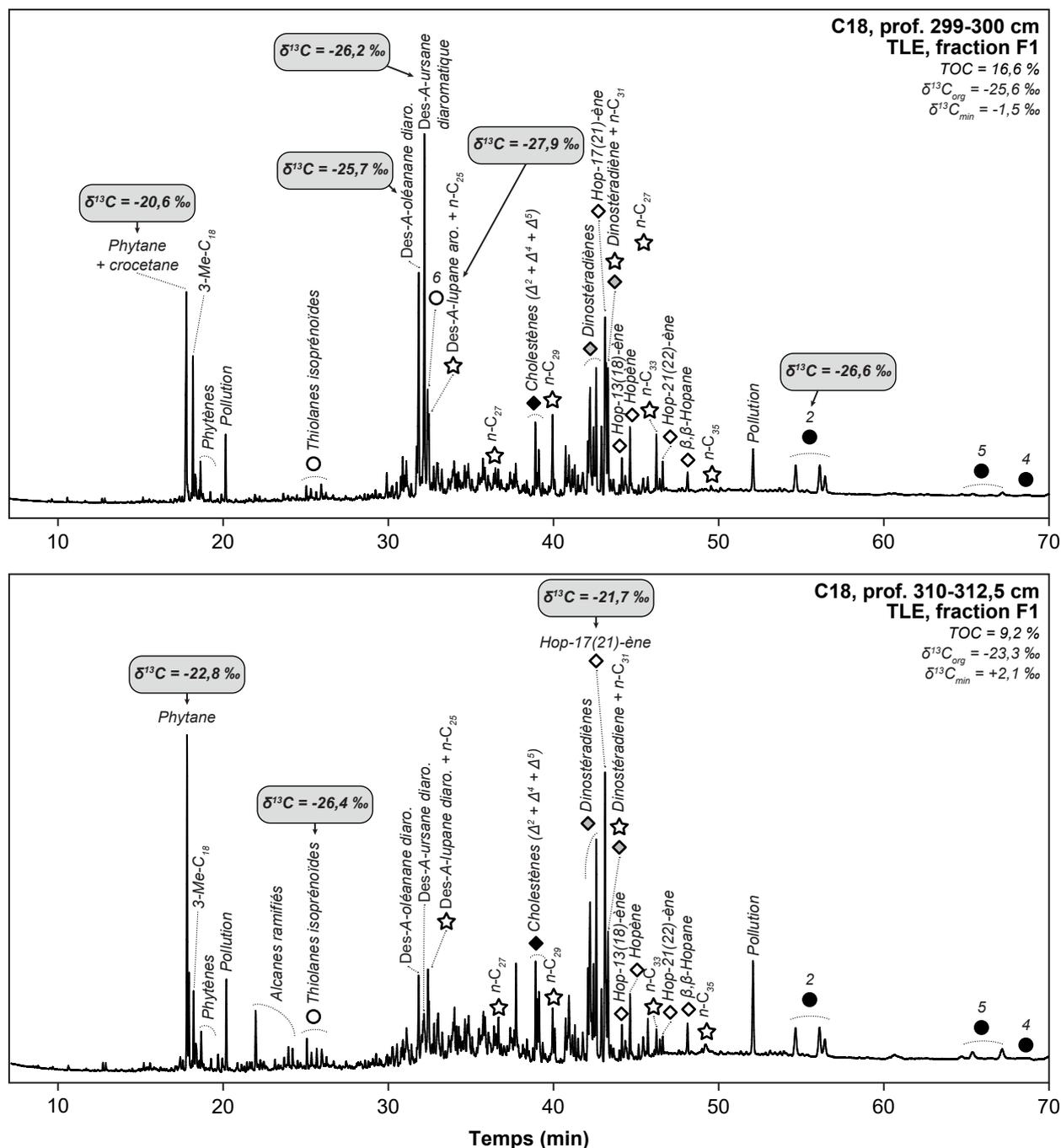


Figure S.4.1 (suite). Chromatogrammes annotés en phase gazeuse et données de $\delta^{13}C$ moléculaire des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de la carotte C18. Les numérotations font référence aux Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 et 6.11 du Chapitre 6. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Summons et al., 1987 ; Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte du Chapitre 6).

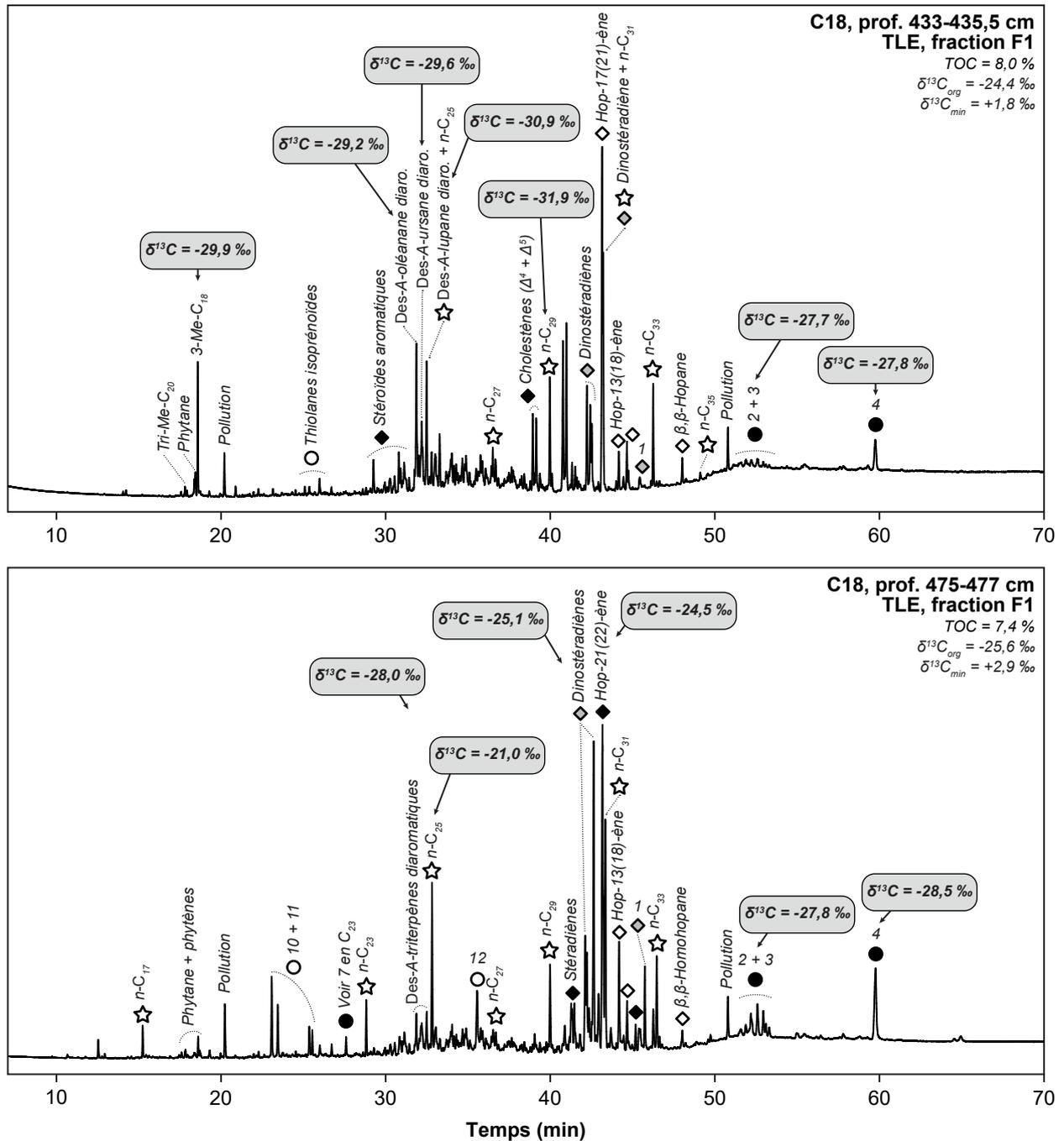


Figure S.4.1 (suite). Chromatogrammes en phase gazeuse annotés et données de $\delta^{13}\text{C}$ moléculaire des fractions lipidiques apolaires (F1) d'échantillons de sédiments de la carotte C18. Les numérotations font référence aux Figures 6.1, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 et 6.11 du Chapitre 6. Les attributions structurales sont basées sur la comparaison de leurs caractéristiques spectrales avec des bases de spectres et des spectres de masse publiés (Summons et al., 1987 ; Rivera et al., 2013 ; et autres travaux cités dans le texte du Chapitre 6).

Index des abréviations

-
- (V-)CDT** : (Vienna-)Canyon Diablo Troilite (standard international).
- COS** : composé organique soufré.
- DIC** : teneur en carbone inorganique dissous (exprimée en g.L^{-1}).
- DOC** : teneur en carbone organique dissous (exprimée en g.L^{-1}).
- FID** : détecteur à ionisation de flamme.
- GC** : chromatographie en phase gazeuse.
- HI** : potentiel hydrogène (paramètre Rock-Eval, exprimé en $\text{mg}_{\text{hydrocarbures}} \cdot \text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$).
- IRMS** : spectromètre de masse à rapports isotopiques.
- MC-ICPMS** : spectrométrie de masse à multi-collection et plasma à couplage inductif.
- MO** : matière organique.
- MS** : spectromètre de masse.
- OI** : potentiel oxygène (paramètre Rock-Eval, exprimé en $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$).
- PC** : carbone pyrolysable (paramètre Rock-Eval, exprimé en %).
- (V-)PDB** : (Vienna-)Pee Dee Belemnite (standard international).
- RC** : carbone réfractaire (paramètre Rock-Eval, exprimé en %).
- (V-)SMOW** : (Vienna-)Standard Mid Ocean Water (standard international).
- SRM** : réduction microbienne des sulfates.
- TCD** : détecteur à conductivité thermique.
- TIC** : teneur en carbone inorganique (exprimée en %).
- TLE** : extrait lipidique total.
- TN** : teneur en azote (exprimée en %).
- TOC** : teneur en carbone organique (exprimée en %).
- TS** : teneur en soufre (exprimée en %).

Références bibliographiques

- Abdulla, H.A., Burdige, D.J., Komada, T., 2020. Abiotic formation of dissolved organic sulfur in anoxic sediments of Santa Barbara Basin. *Org. Geochem.* 139, 103879. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.05.009.
- Adam, P., Schmid, J.C., Mycke, B., Strazielle, C., Connan, J., Huc, A., Riva, A., Albrecht, P., 1993. Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3395–3419.
- Adam, P., Schneckeburger, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., 2000. Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3485–3503. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00443-9.
- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Miossec, P., Zoulim, F., Puisieux, A., 2016. Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1002–1011. DOI: 10.1039/c5ja00489f.
- Allègre, C.J., 2008. *Isotope geology*. Cambridge University Press.
- Allen, P.A., Allen, J.R., 2013. *Basin Analysis: Principles and Application to Petroleum Play Assessment*, 3rd ed, Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Allibert, C., 2009. Peut-il y avoir une occupation pré-dembénienne à Mayotte ? Taarifa, *Archives Départementales de Mayotte*, 1, 17-30.
- Amrani, A., 2014. Organosulfur Compounds: Molecular and Isotopic Evolution from Biota to Oil and Gas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 733–768. DOI: 10.1146/annurev-earth-050212-124126.
- Amrani, A., Aizenshtat, Z., 2004. Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled: $\delta^{34}\text{S}$ imprint. *Org. Geochem.* 35, 1319–1336. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.019.
- Amrani, A., Sessions, A.L., Adkins, J.F., 2009. Compound-Specific $\delta^{34}\text{S}$ Analysis of Volatile Organics by Coupled GC/Multicollector-ICPMS. *Anal. Chem.* 81, 9027–9034.
- Anderson, T.F., Pratt, L.M., 1995. Isotopic Evidence for the Origin of Organic Sulfur and Elemental Sulfur in Marine Sediments, in: Vairavamurthy, M., Schoonen, M.A.A. (Eds.), *Geochem. Transform. Sedim. Sulf.* pp. 378–396. DOI: 10.1021/bk-1995-0612.ch021.
- Anoop, A., Prasad, S., Plessen, B., Basavaiah, N., Gaye, B., Naumann, R., Menzel, P., Weise, S., Brauer, A., 2013. Palaeoenvironmental implications of evaporative gaylussite crystals from Lonar Lake, central India. *J. Quat. Sci.* 28, 349–359. DOI: 10.1002/jqs.2625.
- Arnarson, T.S., Keil, R.G., 2000. Adsorption of marine pore water organic matter to montmorillonite. *Mar. Chem.* 71, 309–320.
- Arndt, S., Jørgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D., Regnier, P., 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth Sci. Rev.* 123, 53–86. DOI: 10.1016/j.earscirev.2013.02.008.
- Arnold, G.L., Brunner, B., Müller, I.A., Røy, H., 2014. Modern applications for a totalsulfur reduction distillation method - what's old is new again. *Geochem. Trans.* 15, 1–12. DOI: 10.1186/1467-4866-15-4.
- Atwood, A.R., Volkman, J.K., Sachs, J.P., 2014. Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, keto-ols and n-alkenols in El Junco Lake, Galápagos. *Org. Geochem.* 66, 80–89. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.11.004.
- Au Yang, D., Landais, G., Assayag, N., Widory, D., Cartigny, P., 2016. Improved analysis of micro- and nanomole-scale sulfur multi-isotope compositions by gas source isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30, 897–907. DOI: 10.1002/rcm.7513.
- Awramik, S.M., Paul Buchheim, H., 2015. Giant stromatolites of the Eocene green river formation (Colorado, USA). *Geology* 43, 691–694. DOI: 10.1130/G36793.1.
- Baertschi, P., 1976. Absolute ^{18}O Content of Standard Mean Ocean Water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 341–344.
- Barber, J., Tran, P.D., 2013. From natural to artificial photosynthesis. *J. R. Soc. Interface* 10, 20120984. DOI: 10.1098/rsif.2012.0984.
- Barnes, M.A., Barnes, W.C., 1978. Organic Compounds in Lake Sediments, in: Lerman, A. (Ed.), *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 127–152. DOI: 10.1007/978-1-4757-1152-3_5.
- Baudin, F., Disnar, J.R., Aboussou, A., Savignac, F., 2015. Guidelines for Rock-Eval analysis of recent marine sediments. *Org. Geochem.* 86, 71–80. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.009.
- Beaudoin, G., Taylor, B.E., Rumble, D., Thiemens, M., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cañon Diablo iron meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4253–4255. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90277-1.

- Beck, W.C., Grossman, E.L., Morse, J.W., 2005. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25° and 40°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3493–3503. DOI: 10.1016/j.gca.2005.02.003.
- Behar, F., Beaumont, V., De B. Penteado, H.L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil Gas Sci. Technol.* 56, 111–134. DOI: 10.2516/ogst:2001013.
- Bent, H.A., Brand, W.W., Field, L., Kaiser, E.T., Klingler, T.C., Kunieda, N., Mayer, R., Oae, S., Ohno, A., Porter, M., Stirling, C.J.M., Tagaki, W., Truce, W.E., 1977. *Organic chemistry of sulfur*. Plenum Press, New York.
- Bereskin, S.R., City, S.L., Morgan, C.D., McClure, K.P., Survey, U.G., 2004. Descriptions, petrology, photographs, and photomicrographs of core from the Green River Formation, south-central Uinta Basin, Utah.
- Bernard, C., Escalas, A., Villeriot, N., Agogué, H., Hugoni, M., Duval, C., Carré, C., Got, P., Sarazin, G., Jézéquel, D., Leboulanger, C., Grossi, V., Ader, M., Troussellier, M., 2019. Very Low Phytoplankton Diversity in a Tropical Saline-Alkaline Lake, with Co-dominance of *Arthrospira fusiformis* (Cyanobacteria) and *Picocystis salinarum* (Chlorophyta). *Microb. Ecol.* 78, 603–617. DOI: 10.1007/s00248-019-01332-8.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12, 365–368. DOI: 10.1130/0091-7613(1984)12<365.
- Bernhard, J.M., Buck, K.R., Farmer, M.A., Bowser, S.S., 2000. The Santa Barbara Basin is a symbiosis oasis. *Nature* 403, 77–80. DOI: 10.1038/47476.
- Bernier, P., 1984. Les formations carbonatées du Kimméridgien et du Portlandien dans le Jura méridional. *Stratigraphie, micropaléontologie et sédimentologie. Docum. Labo. Géol. Lyon* 92, 803.
- Bigeleisen, J., Mayer, M.G., 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261–267
- Birgenheier, L.P., Berg, M.D.V., Plink-Björklund, P., Gall, R.D., Rosencrans, E., Rosenberg, M.J., Toms, L.C., Morris, J., 2019. Climate impact on fluvial-lake system evolution, Eocene Green River Formation, Uinta Basin, Utah, USA. *Bull. Geol. Soc. Am.* 132, DOI: 10.1130/B31808.1.
- Bischoff, J.L., Herbst, D.B., Rosenbauer, R.J., 1991. Gaylussite formation at Mono Lake, California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1743–1747.
- Biteau, J.J., Baudin, F., 2017. *Géologie du pétrole : Historique, genèse, exploration, ressources*. Dunod.
- Blumer, M., 1957. Removal of elemental sulfur from hydrocarbon fractions. *Anal. Chem.* 29, 1039–1041.
- Botz, R., Pokojski, H.D., Schmitt, M., Thomm, M., 1996. Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by CO₂ reduction. *Org. Geochem.* 25, 255–262. DOI: 10.1016/S0146-6380(96)00129-5.
- Bourhane, A., 2017. *Les rites pré-islamiques à Anjouan. Contribution à une étude culturelle des Comores. Histoire*. Université Sorbonne Paris Cité.
- Bouton, A., Vennin, E., Thomazo, C., Mathieu, O., Garcia, F., Jaubert, M., Visscher, P.T., 2020. Microbial Origin of the Organic Matter Preserved in the Cayo Coco Lagoonal Network, Cuba. *Minerals* 10, 143.
- Boyle, J.F., 2002. Inorganic Geochemical Methods in Palaeolimnology, in: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Developments in Paleoenvironmental Research*, Springer, Dordrecht.
- Bradley, W.H., 1964. Geology of Green River Formation and associated Eocene rocks in south- western Wyoming and adjacent parts of Colorado and Utah. *Geol. Surv. Prof. Pap.* 496-A, 81–84.
- Brocks, J.J., Banfield, J., 2009. Unravelling ancient microbial history with community proteogenomics and lipid geochemistry. *Nat. Rev. Microbiol.* 7, 601–609. DOI: 10.1038/nrmicro2167.
- Brunner, B., Contreras, S., Lehmann, M.F., Matantseva, O., Rollog, M., Kalvelage, T., Klockgelter, G., Lavik, G., Jetten, M.S.M., Kartal, B., Kuypers, M.M.M., 2013. Nitrogen isotope effects induced by anammox bacteria. *PNAS* 110, 18994–18999. DOI: 10.1073/pnas.1310488110.
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 161–179. DOI: 10.1016/j.gca.2013.04.016.
- Cadeau, P., 2017. *Cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du soufre dans un analogue des océans précambriens : le lac Dziani (Mayotte)*. Thèse de l'Université Sorbonne-Paris Cité.

- Canfield, D.E., 2001. Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. *Rev. Mineral. Geochemistry* 43, 607–636. DOI: 10.2138/gsrmg.43.1.607.
- Canfield, D.E., Boudreau, B.P., Mucci, A., Gundersen, J.K., 1998. The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 767–781. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00032-5.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 249–254. DOI: 10.1016/0009-2541(86)90078-1.
- Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Org. Geochem.* 46, 38–53. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.01.011.
- Cellamare, M., Duval, C., Drelin, Y., Djediat, C., Touibi, N., Agogué, H., Leboulanger, C., Ader, M., Bernard, C., 2018. Characterization of phototrophic microorganisms and description of new cyanobacteria isolated from the saline-alkaline crater-lake Dziani Dzaha (Mayotte, Indian Ocean). *FEMS Microbiol. Ecol.* 94, 1–25. DOI: 10.1093/femsec/fiy108.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia* 120, 347–363. DOI: 10.1007/s004420050868.
- Cesca, S., Letort, J., Razafindrakoto, H.N.T., Heimann, S., Rivalta, E., Isken, M.P., Nikkhoo, M., Passarelli, L., Petersen, G.M., Cotton, F., Dahm, T., 2020. Drainage of a deep magma reservoir near Mayotte inferred from seismicity and deformation. *Nat. Geosci.* 13, 87–93. DOI: 10.1038/s41561-019-0505-5.
- Charles E. Savrda, David J. Bottjer, 1984. Development of a Comprehensive Oxygen-Deficient Marine Biofacies Model: Evidence from Santa Monica, San Pedro, and Santa Barbara Basins, California Continental Borderland. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 68, 1179–1192. DOI: 10.1306/ad4616f1-16f7-11d7-8645000102c1865d.
- Chen, M., Conroy, J.L., Sanford, R.A., Chee-Sanford, J.J., Connor, L.M., 2019. Interpreting lacustrine bulk sediment $\delta^{15}\text{N}$ values using metagenomics: A case study from a hypersaline lake system. American Geophysical Union, Fall Meeting 2019, abstract #B52B-010.
- Chen, Z., Jiang, C., Lavoie, D., Reyes, J., 2016. Model-assisted Rock-Eval data interpretation for source rock evaluation: Examples from producing and potential shale gas resource plays. *Int. J. Coal Geol.* 165, 290–302. DOI: 10.1016/j.coal.2016.08.026.
- Collister, J.W., Hayes, J., 1992. An Isotopic Biogeochemical Study of the Green River Oil Shale (Piceance Creek Basin, Colorado). *Dep. Geol. Sci. PhD*, 192.
- Connan, J., Restle, A., Albrecht, P., 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin. *Phys. Chem. Earth* 12, 1–17. DOI: 10.1016/0079-1946(79)90084-3.
- Craig, H., Gordon, L.I., Horibe, Y., 1963. Isotopic Exchange Effects in the Evaporation of Water. *J. Geophys. Res.* 68, 5079–5087.
- de Beer, D., Weber, M., Chennu, A., Hamilton, T., Lott, C., Macalady, J., M. Klatt, J., 2017. Oxygenic and anoxygenic photosynthesis in a microbial mat from an anoxic and sulfidic spring. *Environ. Microbiol.* 19, 1251–1265. DOI: 10.1111/1462-2920.13654.
- de Groot, P.A., 2004. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Elsevier.
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic Weights of the Elements: Review 2000. *Pure Appl. Chem.* 75, 683–800.
- DeNiro M.J., Epstein S., 1976. You are what you eat (plus a few per mil): the carbon isotope cycle in food chains. *Geological Society of America, Abstracts, Progress* 8:834–835.
- DeNiro, M.J., Epstein, S., 1979. Relationship Between the Oxygen Isotope Ratios of Terrestrial Plant Cellulose, Carbon Dioxide, and Water. *Science* 204, 51–53.
- Dubiel, R., 2003. Geology, Depositional Models, and Oil and Gas Assessment of the Green River Total Petroleum System, Uinta-Piceance Province, Eastern Utah and Western Colorado. In U.U.A. Team (Ed.) : *Petroleum Systems and Geologic Assessment of Oil and Gas in the Uinta-Piceance Province, Utah and Colorado*, Chapter 5. USGS.
- Dunn, J.R., 1953. The origin of the deposits of tufa in Mono Lake (California). *J. Sediment. Res.* 23, 18–23. DOI: 10.1306/d4269530-2b26-11d7-8648000102c1865d.
- Durand, B., 1980. *Kerogen : Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip.
- Eggers, T., Jones, T.H., 2000. You are what you eat...or are you? *Trends Ecol. Evol.* 15, 265–266. DOI: 10.1016/S0169-5347(00)01877-2.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322–1335. DOI: 10.1126/science.156.3780.1322.

- Eardley, A.J., 1963. Oil seeps at Rozel Point. *Utah Geol. Mineral. Surv. Spec. Stud.* 5.
- Eschka, A., 1874. Estimation of sulphur in coal and coke. *J. Chem. Soc.* 27, 1007.
- Espitalié, J., Bordenave, M.L., 1993. Rock-Eval Pyrolysis. In Bordenave, M.L. (Ed.) : *Applied Geochemistry*, 237-261. Technip.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* 289, 756-758.
- Farquhar, J., Johnston, D.T., Wing, B.A., Habicht, K.S., Canfield, D.E., Airieau, S., Thiemens, M.H., 2003. Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways: implications for biological signatures in the sulphur isotope record. *Geobiology* 1, 27-36. DOI: 10.1046/j.1472-4669.2003.00007.x.
- Farquhar, J., Wing, B.A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 213, 1-13. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00296-6.
- Farquhar, J., Johnston, D.T., Wing, B.A., 2007. Implications of conservation of mass effects on mass-dependent isotope fractionations: Influence of network structure on sulfur isotope phase space of dissimilatory sulfate reduction. *Geoch. Cosmochim. Acta* 71, 5862-5875.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* 31, 745-749. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.
- Fogel, M.L., Cifuentes, L.A., 1993. Isotope fractionation during primary production. *Org. geochemistry Princ. Appl.* 73-98. DOI: 10.1007/978-1-4615-2890-6_3.
- Forrest, J., Newman, L., 1977. Silver-110 Microgram Sulfate Analysis for the Short Time Resolution of Ambient Levels of Sulfur Aerosol. *Anal. Chem.* 49, 1579-1584.
- Fossen, H., 2010. *Structural Geology*. Cambridge University Press.
- Fossing, H., Jorgensen, B.B., 1989. Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* 8, 205-222.
- Fourel, F., Martineau, F., Seris, M., Lécuyer, C., 2014. Simultaneous N, C, S stable isotope analyses using new purge and trap technology. *Rap. Comm. Mass Spec.* 28, 2587-2594. DOI: 10.1002/rcm.7048.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.-M., Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature* 343, 254-256.
- French, K.L., Rocher, D., Zumberge, J.E., Summons, R.E., 2015. Assessing the distribution of sedimentary C₄₀ carotenoids through time. *Geobiology* 13, 139-151. DOI: 10.1111/gbi.12126.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075-1090. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90095-4.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M., 1988. ³⁴S/³²S Fractionation in Sulfur Cycles Catalyzed by Anaerobic Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 250-256.
- Fužinato, S., Fodora, A., Subakov-Simic, G., 2010. *Arthrospira fusiformis* (Voronichin) Komárek et Lund (Cyanoprokaryota) – A new species for Europe. *Arch. Hydrobiol. Suppl. Algol. Stud.* 134, 17-24. DOI: 10.1127/1864-1318/2010/0134-0017.
- Garcia, N.S., Sexton, J., Riggins, T., Brown, J., Lomas, M.W., Martiny, A.C., 2018. High Variability in Cellular Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Within Classes of Marine Eukaryotic Phytoplankton Under Sufficient Nutrient Conditions. *Front. Microbiol.* 9, 543. DOI: 10.3389/fmicb.2018.00543.
- Gelin, F., Kok, M.D., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Org. Geochem.* 29, 1837-1848. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00171-5.
- Gelwicks, J.T., Risatti, J.B., Hayes, J.M., 1994. Carbon isotope effects associated with acetoclastic methanogenesis. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 467-472. DOI: 10.1128/aem.60.2.467-472.1994.
- Gérard, E., De Goeyse, S.D., Hugoni, M., Agogué, H., Richard, L., Milesi, V., Guyot, F., Lecourt, L., Borensztajn, S., Joseph, M.B., Leclerc, T., Sarazin, G., Jézéquel, D., Leboulanger, C., Ader, M., 2018. Key role of Alphaproteobacteria and Cyanobacteria in the formation of stromatolites of Lake Dziani Dzaha (Mayotte, Western Indian Ocean). *Front. Microbiol.* 9, 1-20. DOI: 10.3389/fmicb.2018.00796.

- Giesemann, A., Jager, H., Norman, A.L., Krouse, H.R., Brand, W.A., 1994. On-Line Sulfur-Isotope Determination Using an Elemental Analyzer Coupled to a Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 66, 2816–2819.
- Godwin, H., 1962. Half-life of Radiocarbon. *Nature* 195, 984.
- Gonfiantini, R., Wassenaar, L.I., Araguas-araguas, L., Aggarwal, P.K., 2018. A unified Craig-Gordon isotope model of stable hydrogen and oxygen isotope fractionation during fresh or saltwater evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 235. DOI: 10.1016/j.gca.2018.05.020.
- Grant, W.D., 2006. Alkaline Environments and Biodiversity, in: Gerday, C., Glansdorff, N. (Eds.), *Extremophiles*. Eolss Publishers, Oxford, UK.
- Grice, K., Schouten, S., Peters, K.E., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Org. Geochem.* 29, 1745–1764. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00075-8.
- Gröger, J., Franke, J., Hamer, K., Schulz, H.D., 2009. Quantitative recovery of elemental sulfur and improved selectivity in a chromium-reducible sulfur distillation. *Geostand. Geoanalytical Res.* 33, 17–27. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2009.00922.x
- Grossi, V., Caradec, S., Gilbert, F., 2003. Burial and reactivity of sedimentary microalgal lipids in bioturbated Mediterranean coastal sediments. *Mar. Chem.* 81, 57–69. DOI: 10.1016/S0304-4203(02)00139-1.
- Grossi, V., Hirschler, A., Raphel, D., Rontani, J.-F., de Leeuw, J.W., Bertrand, J.C., 1998. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Org. Geochem.* 29, 845–861. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00118-1.
- Habicht, K.S., Canfield, D.E., 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5351–5361. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00311-6.
- Hartgers, W.A., Lopez, J.F., De Las Heras, F.X.C., Grimalt, J.O., 1996. Sulphur-binding in recent environments. I. Lipid by-products from Ni2B desulphurization. *Org. Geochem.* 25, 353–365.
- Hatcher, H.J., Meuzelaar, H.L.C., Urban, D.T., 1992. A comparison of biomarkers in gilsonite, oil shale, tar sand and petroleum from Three-mile Canyon and adjacent areas in the Uinta Basin, Utah. *Hydrocarb. Miner. Resour. Uinta Basin, Utah Color.* 20, 271–287.
- Hauteville, Y., Michels, R., Lannuzel, F., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Confined pyrolysis of extant land plants: A contribution to palaeochemotaxonomy. *Org. Geochem.* 37, 1546–1561. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.06.016.
- Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H., 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.* 16, 1115–1128.
- He, D., Nemiah Ladd, S., Saunders, C.J., Mead, R.N., Jaffé, R., 2020. Distribution of n-alkanes and their $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values in typical plants along a terrestrial-coastal-oceanic gradient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, In Press, DOI: 10.1016/j.gca.2020.05.003.
- Hebting, Y., Schaeffer, P., Behrens, A., Adam, P., Schmitt, G., Schneckenburger, P., Bernasconi, S.M., Albrecht, P., 2006. Biomarker evidence for a major preservation pathway of sedimentary organic carbon. *Science* 312, 1627–1631. DOI: 10.1126/science.1126372.
- Hillaire-Marcel, C., Casanova, J., 1987. Isotopic hydrology and paleohydrology of the Magadi (Kenya)-Natron (Tanzania) Basin during the Late Quaternary. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 58, 155–181.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, 6th ed.
- Hollander, D.J., McKenzie, J.A., Hsu, K.J., Huc, A.Y., 1993. Application of an eutrophic lake model to the origin of ancient organic-carbon-rich sediments. *Global Biogeochem. Cycles* 7, 157–179.
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3425–3437.
- Howes, B.L., Dacey, J.W.H., King, G.M., 1984. Carbon flow through oxygen and sulfate reduction pathways in salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.* 29, 1037–1051. DOI: 10.4319/lo.1984.29.5.1037.
- Huang, Y., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Metzger, P., Eglinton, G., 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1383–1404. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00074-5.

- Hugoni, M., Escalas, A., Bernard, C., Nicolas, S., Jézéquel, D., Vazzoler, F., Sarazin, G., Leboulanger, C., Bouvy, M., Got, P., Ader, M., Troussellier, M., Agogue, H., 2018. Spatiotemporal variations in microbial diversity across the three domains of life in a tropical thalassohaline lake (Dziani Dzaha, Mayotte Island). *Mol. Ecol.* 27, 4775–4786. DOI: 10.1111/mec.14901.
- Hulston, J.R., Thode, H.G., 1965. Cosmic ray produced ^{36}S and ^{33}S in metallic phase of iron meteorites. *J. Geophys. Res.* 70, 4435–4442.
- Hulthe, G., Hulth, S., Hall, P.O.J., 1998. Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1319–1328. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00044-1.
- Jahnke, L.L., Orphan, V.J., Embaye, T., Turk, K.A., Kubo, M.D., Summons, R.E., Des Marais, D.J., 2008. Lipid biomarker and phylogenetic analyses to reveal archaeal biodiversity and distribution in hypersaline microbial mat and. *Geobiology* 6, 394–410. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2008.00165.x.
- Jiang, Z.S., Fowler, M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Org. Geochem.* 10, 831–839. DOI: 10.1016/S0146-6380(86)80020-1.
- Johns, R.B., Volkman, J.K., Gillan, F.T., 1978. Kerogen Precursors: Chemical and Biological Alteration of Lipids in the Sedimentary Surface Layer. *APPEA J.* 18, 157. DOI: 10.1071/aj77019.
- Johnston, D.T., 2011. Earth-Science Reviews Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth Sci. Rev.* 106, 161–183. DOI: 10.1016/j.earscirev.2011.02.003.
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Wing, B.A., Kaufman, A.J., Canfield, D.E., Habicht, K.S., 2005. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: A case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators. *Am. J. Sci.* 305, 645–660. DOI: 10.2475/ajs.305.6-8.645.
- Johnston, D.T., Wolfe-Simon, F., Pearson, A., Knoll, A.H., 2009. Anoxygenic photosynthesis modulated Proterozoic oxygen and sustained Earth's middle age. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 16925–16929. DOI: 10.1073/pnas.0909248106.
- Jones, B.E., Grant, W.D., Duckworth, A.W., Owenson, G.G., 1998. Microbial diversity of soda lakes. *Extremophiles* 2, 191–200. DOI: 10.1007/s007920050060.
- Jørgensen, B.B., Cohen, Y., Revsbech, N.P., 1986. Transition from Anoxygenic to Oxygenic Photosynthesis in a Microcoleus chthonoplastes Cyanobacterial Mat. *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 408–417. DOI: 10.1287/isre.1090.0265.
- Jovovic, I., Grossi, V., Adam, P., Simon, L., Antheaume, I., Gelin, F., Ader, M., Cartigny, P., 2020. Quantitative and Specific Recovery of Natural Organic and Mineral Sulfur for (Multi-)Isotope analysis. *Org. Geochem.* 104055. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2020.104055.
- Kaplan, I.R., Hulston, J.R., 1966. The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 479–496. DOI: 10.1016/0016-7037(66)90059-7.
- Karlsson, E., Gelting, J., Tesi, T., van Dongen, B., Andersson, A., Semiletov, I., Charkin, A., Dudarev, O., Gustafsson, Ö., 2016. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin. *Global Biogeochem. Cycles* 30, 898–919. DOI: 10.1002/2015GB005307.
- Karolytė, R., Serno, S., Johnson, G., Gilfillan, S.M.V., 2017. The influence of oxygen isotope exchange between CO₂ and H₂O in natural CO₂-rich spring waters: Implications for geothermometry. *Appl. Geochemistry* 84, 173–186. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.06.012.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1985. Distribution of lipid-class compounds in bottom sediments of freshwater lakes with different trophic status, in Japan. *Chem. Geol.* 51, 123–133. DOI: 10.1016/0009-2541(85)90092-0.
- Kenward, P.A., Goldstein, R.H., González, L.A., Roberts, J.A., 2009. Precipitation of low-temperature dolomite from an anaerobic microbial consortium: The role of methanogenic Archaea. *Geobiology* 7, 556–565. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2009.00210.x.
- Klok, J., Cox, H.C., Baas, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1984a. Carbohydrates in recent marine sediments-II. Occurrence and fate of carbohydrates in a recent stromatolitic deposit: Solar Lake, Sinai. *Org. Geochem.* 7, 101–109. DOI: 10.1016/0146-6380(84)90123-2.
- Kohnen, M.E. I., Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A. c., Jan, W.D.L., 1991. Di- or polysulphide-bound biomarkers in sulphur-rich geomacromolecules as revealed by selective chemolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1375–1394. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90315-V.
- Kok, M.D., Rijpstra, W.I.C., Robertson, L., Volkman, J.K., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. Early steroid sulfurisation in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica). *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1425–1436. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00430-5.
- Koopmans, M.P., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1997. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale. *Org. Geochem.* 26, 451–466. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00025-9.

- Köster, J., Volkman, J.K., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Rethmeier, J., Fischer, U., 1999. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. *Org. Geochem.* 30, 1367–1379. DOI: 10.1016/S0146-6380(99)00110-2.
- Kroopnick, P., Craig, H., 1972. Atmospheric Oxygen: Isotopic Composition and Solubility Fractionation. *Science* (80-). 175, 54–55.
- Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chem. Geol.* 161, 181–198.
- Kutuzov, I., Rosenberg, Y.O., Bishop, A., Amrani, A., 2019. The Origin of Organic Sulphur Compounds and Their Impact on the Paleoenvironmental Record. In Wilkes, H. (Ed.) *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*, Springer Nature, Switzerland. DOI: 10.1007/978-3-319-54529-5_1-1.
- Labidi, J., Farquhar, J., Alexander, C.M.O.D., Eldridge, D.L., Oduro, H., 2017. Mass independent sulfur isotope signatures in CMs: implications for sulfur chemistry in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 196, 326–350. DOI: 10.1016/j.gca.2016.09.036
- Lam, P., Kuypers, M.M.M., 2011. Microbial Nitrogen Cycling Processes in Oxygen Minimum Zones. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 317–345. DOI: 10.1146/annurev-marine-120709-142814.
- Le Milbeau, 2005. Etude de milieux naturels et simulations à l'aide de terpénoides marqués au ^{13}C . Thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg).
- Leboulanger, C., Agogué, H., Bernard, C., Bouvy, M., Carré, C., Cellamare, M., Duval, C., Fouilland, E., Got, P., Intertaglia, L., Lavergne, C., Floc'H, E. Le, Roques, C., Sarazin, G., 2017. Microbial Diversity and Cyanobacterial Production in Dziani Dzaha Crater Lake, a Unique Tropical Thalassohaline Environment. *PLoS One* 12, 1–28. DOI: 10.1371/journal.pone.0168879.
- Leigh, J.A., 2000. Nitrogen Fixation In Methanogens: The Archaeal Perspective. *Curr. Issues Mol. Biol.* 2, 125–131.
- Lena, A.M., 2018. Le fossile, précepteur de l'épistémologie de la paléontologie : pour une historiographie du vivant. Thèse de l'Université de Lyon.
- Li, W., Cho, E.H., 2005. Coal desulfurization with sodium hypochlorite. *Energy Fuel* 19, 499–507.
- Li, L., Sherwood Lollar, B., Li, H., Wortmann, U.G., Lacrampe-Couloume, G., 2012. Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for NH_4^+ - $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ - $\text{NH}_{3(\text{gas})}$ systems at 20-70 °C and pH of 2-13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 280–296. DOI: 10.1016/j.gca.2012.01.040.
- Liefer, J.D., Garg, A., Fyfe, M.H., Irwin, A.J., Benner, I., Brown, C.M., Follows, M.J., Omta, A.W., Finkel, Z. V., 2019. The Macromolecular Basis of Phytoplankton C:N:P Under Nitrogen Starvation. *Front. Microbiol.* 10, 763. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00763.
- Lockwood, J.P., Rubin, M., 1989. Origin and age of the Lake Nyos maar, Cameroon. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 39, 117–124.
- Luo, G., Richoz, S., van de Schootbrugge, B., Algeo, T.J., Xie, S., Ono, S., Summons, R.E., 2018. Multiple sulfur-isotopic evidence for a shallowly stratified ocean following the Triassic-Jurassic boundary mass extinction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 231, 73–87. DOI: 10.1016/j.gca.2018.04.015.
- Mackin, J.E., Swider, K.T., 1989. Organic matter decomposition pathways and oxygen consumption in coastal marine sediments. *J. Mar. Res.* 47, 681–716. DOI: 10.1357/002224089785076154.
- Masterson, A., Alperin, M.J., Berelson, W.M., Johnston, D.T., 2018. Interpreting multiple sulfur isotope signals in modern anoxic sediments using a full diagenetic model (California-Mexico Margin: Alfonso Basin). *Am. J. Sci.* 318, 459–490. DOI: 10.2475/05.2018.02.
- Mauger, R.L., Kayser, R.B., Gwynn, W., 1973. A sulfur isotopic study of Uinta Basin hydrocarbons. *Utah Geological and Mineralogical Survey Special Series* 41, 19.
- Maxwell, J.R., Douglas, A.G., Eglinton, G., McCormick, A., 1968. The Botryococenes-hydrocarbons of novel structure from the alga *Botryococcus braunii*, Kützing. *Phytochemistry* 7, 2157–2171. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)85672-1.
- Menzel, P., Gaye, B., Wiesner, M.G., Prasad, S., Stebich, M., Das, B.K., Anoop, A., Riedel, N., Basavaiah, N., 2013. Influence of bottom water anoxia on nitrogen isotopic ratios and amino acid contributions of recent sediments from small eutrophic Lonar Lake , central India. *Limnol. Oceanogr.* 58, 1061–1074. DOI: 10.4319/lo.2013.58.3.1061.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions : a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34, 261–289.

Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213–250.

Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20, 867–900. DOI: 10.1016/0146-6380(93)90100-P.

Meyers, P.A., Teranes, J.L., 2005. Sediment Organic Matter. *Track. Environ. Chang. Using Lake Sediments* 2, 239–269. DOI: 10.1007/0-306-47670-3_9.

Michels, R., Landais, P., 1994. Artificial coalification: Comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. *Fuel* 73, 1691–1696. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90154-6.

Milesi, V.P., Debure, M., Marty, N.C.M., Capano, M., Jézéquel, D., Steefel, C., Rouchon, V., Albéric, P., Bard, E., Sarazin, G., Guyot, F., Virgone, A., Gaucher, E.C., Ader, M., 2020. Early Diagenesis of Lacustrine Carbonates in Volcanic Settings: The Role of Magmatic CO₂ (Lake Dziani Dzaha, Mayotte, Indian Ocean). *ACS Earth Sp. Chem.* 2. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00279.

Milesi, V.P., Jézéquel, D., Debure, M., Cadeau, P., Guyot, F., Sarazin, G., Claret, F., Vennin, E., Chaduteau, C., Virgone, A., Gaucher, E.C., Ader, M., 2019. Formation of magnesium-smectite during lacustrine carbonates early diagenesis: Study case of the volcanic crater lake Dziani Dzaha (Mayotte – Indian Ocean). *Sedimentology*. DOI: 10.1111/sed.12531.

Mongenot, T., Boussafir, M., Derenne, S., Lallier-Verges, E., Largeau, C., Tribovillard, N.-P., 1997. Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The role of early vulcanization. *Bull. la Société Géologique Fr.* 168, 331–341.

Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Dessort, D., Tribovillard, P., Lallier-verge, E., Connan, J., 1999. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Org. Geochem.* 30, 39–56.

Mook, W.G., 2000. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*, V, I: Introduction-Theory, Methods, Review. UNESCO/IAEA, Geneva.

Muller, É., Ader, M., Chaduteau, C., Cartigny, P., Baton, F., Philippot, P., 2017. The use of chromium reduction in the analysis of organic carbon and inorganic sulfur isotope compositions in Archean rocks. *Chem. Geol.* 457, 68–74. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.03.014.

Müller, G., Irion, G., Förstner, U., 1972. Formation and Diagenesis of Inorganic Ca-Mg Carbonates in the Lacustrine Environment. *Naturwissenschaften* 59, 158–164.

Nehlig, P., Lacquement, F., Bernard, J., Caroff, M., Deparis, J., Jaouen, T., Aziliz Pelleter, A., Perrin, J., Prognon, C., Vittecoq, B., 2013. Notice de la carte géologique de Mayotte. BRGM RP-61803-F.

Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter, in: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. SSSA, p. 53711.

Nicoli, G., Thomassot, E., Schannor, M., Vezinet, A., Jovovic, I., 2018. Constraining a Precambrian Wilson Cycle lifespan: An example from the ca. 1.8 Ga Nagssugtoqidian Orogen, Southeastern Greenland. *Lithos* 296–299. DOI: 10.1016/j.lithos.2017.10.017.

O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567. DOI: 10.1016/0031-9422(81)85134-5.

Oduro, H., Kamyshny, A., Guo, W., Farquhar, J., 2011. Multiple sulfur isotope analysis of volatile organic sulfur compounds and their sulfonium precursors in coastal marine environments. *Marine Chemistry* 124, 78–89. DOI: 10.1016/j.marchem.2010.12.004.

Oehlert, A.M., Swart, P.K., 2014. Interpreting carbonate and organic carbon covariance in the sedimentary record. *Nat. Commun.* 5, 4672. DOI: 10.1038/ncomms5672.

Ono, S., Shanks, W.C., Rouxel, O.J., Rumble, D., 2007. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides 71, 1170–1182. DOI: 10.1016/j.gca.2006.11.017.

Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J., Rumble, D., 2006a. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2238–2252. DOI: 10.1016/j.gca.2006.01.022.

Ono, S., Wing, B., Rumble, D., Farquhar, J., 2006b. High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) at nano-mole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography–mass spectrometry. *Chem. Geol.* 225, 30–39. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.08.005.

- Orphan, V.J., Jahnke, L.L., Embaye, T., Turk, K.A., Pernthaler, A., Summons, R.E., Des Marais, D.J., 2008. Characterization and spatial distribution of methanogens and methanogenic biosignatures in hypersaline microbial mats of Baja California. *Geobiology* 6, 376–393. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2008.00166.x.
- Orr, W.L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Adv. Org. Geochemistry* 10, 499–516. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90049-5.
- Paris, G., Sessions, A.L., Subhas, A. V., Adkins, J.F., 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chem. Geol.* 345, 50–61. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.022.
- Passier, H.F., Middelburg, J.J., de Lange, G.J., Böttcher, M.E., 1999. Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties. *Marine Geology* 153, 199–219.
- Pedersen, J.H., Karlsen, D.A., Lie, J.E., Brunstad, H., di Primio, R., 2006. Maturity and source-rock potential of Palaeozoic sediments in the NW European Northern Permian Basin. *Pet. Geosci.* 12, 13–28. DOI: 10.1144/1354-079305-666.
- Pepkowitz, L.P., Shirley, E.L., 1950. Microdetection of Sulfur. *Anal. Chem.* 23, 1709–1710. DOI: 10.1021/ac60059a060.
- Perrodon, A., 1980. Géodynamique pétrolière. Masson-Elf Aquitaine.
- Peters, K.E., Kacewicz, M., Curry, D.J., 2012. An Overview of Basin and Petroleum System Modeling: Definitions and Concepts. *Basin Model. New Horizons Res. Appl.* 1–16. DOI: 10.1306/13311426H4139.
- Pettit, G.R., van Tamelen, E.E., 1967. Desulfurization with Raney Nickel, in: *Organic Reactions*. pp. 356–529. DOI: 10.1002/0471264180.or012.05.
- Philippot, P., Van Zuilen, M., Lepot, K., Thomazo, C., Farquhar, J., Van Kranendonk, M.J., 2007. Early Archaean Microorganisms Preferred Elemental Sulfur, Not Sulfate. *Science* (80-.). 317, 1534–1537. DOI: 10.1126/science.1145861.
- Pinna, A., Pezzolesi, L., Pistocchi, R., Vanucci, S., Ciavatta, S., Polimene, L., 2015. Modelling the Stoichiometric Regulation of C-Rich Toxins in Marine Dinoflagellates. *PLoS One* 10, e0139046. DOI: 10.1371/journal.pone.0139046.
- Playter, T., Konhauser, K., Owttrim, G., Hodgson, C., Warchola, T., Mloszewska, A.M., Sutherland, B., Bekker, A., Zonneveld, J.P., Pemberton, S.G., Gingras, M., 2017. Microbe-clay interactions as a mechanism for the preservation of organic matter and trace metal biosignatures in black shales. *Chem. Geol.* 459, 75–90. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.04.007.
- Poser, A., Vogt, C., Knöllner, K., Sorokin, D.Y., Finster, K.W., Richnow, H.-H., 2016. Sulfur and oxygen isotope fractionation during bacterial sulfur disproportionation under anaerobic haloalkaline conditions. *Geomicrobiol. J.* 33, 934–941. DOI: 10.1080/01490451.2015.1128993.
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-Derived Higher Plant Lipids in the Marine Sedimentary Record: Links with Palaeoclimate, In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, NATO ASI Series, Series C, Springer, Dordrecht, 282, DOI:10.1007/978-94-009-0995-3.
- Puyraveau, R.-A., 2016. Altération de l'île volcanique de Mayotte (Comores) : approches par géochimie des eaux et isotopie du silicium sur les roches de profils d'altération. Aix-Marseille Université.
- Quay, P.D., Wilbur, D., Richey, J.E., Devol, A.H., Benner, R., Forsberg, B.R., 1995. The $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$ of dissolved oxygen in rivers and lakes in the Amazon Basin: Determining the ratio of respiration to photosynthesis rates in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 40, 718–729.
- Rampen, S.W., Volkman, J.K., Bum Hur, S., Abbas, B.A., Schouten, S., Jameson, I.D., Holdsworth, D.G., Hee Bae, J., Sinninghe Damsté, J.S., 2009. Occurrence of gorgosterol in diatoms of the genus *Delphineis*. *Org. Geochem.* 40, 144–147. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.09.002.
- Raven, M.R., Adkins, J.F., Werne, J.P., Lyons, T.W., Sessions, A.L., 2015. Sulfur isotopic composition of individual organic compounds from Cariaco Basin sediments. *Org. Geochem.* 80, 53–59. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.01.002.
- Raven, M.R., Fike, D.A., Bradley, A.S., Gomes, M.L., Owens, J.D., Webb, S.A., 2019. Paired organic matter and pyrite $\delta^{34}\text{S}$ records reveal mechanisms of carbon, sulfur, and iron cycle disruption during Ocean Anoxic Event 2. *Earth Planet. Sci. Lett.* 512, 27–38. DOI: 10.1016/j.epsl.2019.01.048.
- Raven, M.R., Fike, D.A., Gomes, M.L., Webb, S.M., Bradley, A.S., 2018. Organic carbon burial during OAE2 driven by changes in the locus of organic matter sulfurization. *Nat. Commun.* 1–9. DOI: 10.1038/s41467-018-05943-6.
- Raven, M.R., Sessions, A.L., Adkins, J.F., Thunell, R.C., 2016. Rapid organic matter sulfurization in sinking particles from the Cariaco Basin water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 190, 175–190. DOI: 10.1016/j.gca.2016.06.030.

- Raven, M.R., Sessions, A.L., Fischer, W.W., Adkins, J.F., 2016. Sedimentary pyrite $\delta^{34}\text{S}$ differs from porewater sulfide in Santa Barbara Basin: proposed role of organic sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 186, 120–134. DOI: 10.1016/j.gca.2016.04.037.
- Rayleigh, J.W.S., 1896. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philos. Mag.* 42:493.
- Rees, C.E., 1978. Sulphur isotope measurements using SO_2 and SF_6 . *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 383–389.
- Reitner, J., Paul, J., Arp, G., Hause-Reitner, D., 1996. Lake Thetis Domal Microbialites - a Complex Framework of Calcified Biofilms and Organomicrites (Cervantes, Western Australia), in: Reitner, J., Neuweiler, F., G. (Eds.), *Global and Regional Controls on Biogenic Sedimentation. I. Reef Evolution. Research Reports. Göttinger Arb. Geol. Paläont., Göttingen*, pp. 85–89.
- Reitsema, R.H., 1980. Dolomite and nahcolite formation in organic rich sediments: isotopically heavy carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 2045–2049. DOI: 10.1016/0016-7037(80)90202-1.
- Rickard, D., 2012. *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks. Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam. DOI: 10.1016/B978-0-444-52989-3.00013-1.
- Rivera, S., Christou, P., Canela-Garaoya, R., 2013. Identification of carotenoids using mass spectrometry. *Mass Spec. Rev.* 9999, 1–20. DOI: 10.1002/mas.21390.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of Hopanoid Triterpenes in Prokaryotes. *J. Gen. Microbiol.* 130, 1137–1150. DOI: 10.1099/00221287-130-5-1137.
- Rosenberg, Y.O., Kutuzov, I., Amrani, A., 2018. Sulfurization as a preservation mechanism for the $\delta^{13}\text{C}$ of biomarkers. *Org. Geochem.* 125, 66–69. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.08.010.
- Rowland, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Org. Geochem.* 15, 9–16.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P., Spyckerelle, C., Crawford, R.J., Westlake, D.W.S., 1977. The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1341–1353. DOI: 10.1016/0016-7037(77)90077-1.
- Ruble, T.E., Bakel, A.J., Paul Philp, R., 1994. Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: paleoenvironmental implications. *Org. Geochem.* 21, 661–671. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90011-6.
- Rullkötter, J., Michaelis, W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Org. Geochem.* 16, 829–852. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90121-F.
- Sala, D., Grossi, V., Agogué, H., Leboulanger, C., Jézéquel, D., Sarazin, G., Antheaume, I., Bernard, C., Ader, M., Hugoni, M., Influence of aphotic chemoclines and euxinia on microbial diversity and organic biomarkers in a hypereutrophic thalassohaline crater lake. *Soumis à Geobiology*.
- Samylina, O.S., Zaytseva, L. V., 2019. Characterization of modern dolomite stromatolites from hypersaline Petukhovskoe Soda Lake, Russia. *Lethaia* 52, 1–13. DOI: 10.1111/let.12286.
- Sansjofre, P., Cartigny, P., Trindade, R.I.F., Nogueira, A.C.R., Agrinier, P., Ader, M., 2016. Multiple sulfur isotope evidence for massive oceanic sulfate depletion in the aftermath of Snowball Earth. *Nat. Commun.* 7, 12192. DOI: 10.1038/ncomms12192.
- Schinteie, R., Brocks, J.J., 2017. Paleocology of Neoproterozoic hypersaline environments: Biomarker evidence for haloarchaea, methanogens, and cyanobacteria. *Geobiology* 15, 641–663. DOI: 10.1111/gbi.12245.
- Schouten, S., Pavlovi, D., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1993. Selective cleavage of acyclic sulphide moieties of sulphur-rich geomacromolecules by superheated methyl iodide. *Org. Geochem.* 20, 911–916.
- Schulze, M., Schaeffer, P., Bernasconi, S., Albrecht, P., 2001. Investigation of the fate of ^{13}C -labelled phytol in sulfur-rich anaerobic lacustrine sediments. Extended abstract. 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, Abstracts, Vol. 1, pp. 136–137.
- Schwarzbauer, J., Jovančićević, B., 2016. *From Biomolecules to Chemofossils. Fundamentals in Organic Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin. DOI: 10.1007/978-3-319-25075-5.
- Seard, C., Camoin, G., Rouchy, J.M., Virgone, A., 2013. Composition, structure and evolution of a lacustrine carbonate margin dominated by microbialites: Case study from the Green River formation (Eocene; Wyoming, USA). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 381–382, 128–144. DOI: 10.1016/j.palaeo.2013.04.023.

- Sebag, D., Garcin, Y., Adatte, T., Deschamps, P., Ménot, G., Verrecchia, E.P., 2018. Correction for the siderite effect on Rock-Eval parameters: Application to the sediments of Lake Barombi (southwest Cameroon). *Org. Geochem.* 123, 126–135. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.05.010.
- Selvig, W.A., Fieldner, A.C., 1927. Sulfur in coal and coke: Check determinations by the Eschka, bomb-washing and sodium peroxide fusion methods. *Industrial and Engineering Chemistry* 19, 729–733.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Schimmelmann, A., Hayes, J.M., 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Org. Geochem.* 30, 1193–1200. DOI: 10.1016/S0146-6380(99)00094-7
- Shawar, L., Halevy, I., Said-Ahmad, W., Feinstein, S., Boyko, V., Kamyshny, A., Amrani, A., 2018. Dynamics of pyrite formation and organic matter sulfurization in organic-rich carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 241, 219–239. DOI: 10.1016/j.gca.2018.08.048.
- Shawar, L., Said-Ahmad, W., Ellis, G., Amrani, A., 2020. Sulfur isotope composition of individual compounds in immature source rocks and their possible geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 274, 20–44. DOI: 10.3997/2214-4609.201902843.
- Shen, Y., Thiel, V., Suarez-Gonzalez, P., Rampen, S.W., Reitner, J., 2019. Sterol preservation in hypersaline microbial mats. *Biogeosciences Discuss.* pre-print.
- Shirokova, L.S., Mavromatis, V., Bundeleva, I.A., Pearce, C.R., Oelkers, E.H., 2013. Using Mg Isotopes to Trace Cyanobacterially Mediated Magnesium Carbonate Precipitation in Alkaline Lakes. *Aquat. Geochemistry* 19, 1–24. DOI: 10.1007/s10498-012-9174-3.
- Siedenberg, K., Strauss, H., Podlaha, O., van den Boorn, S., 2018. Multiple sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$) of organic sulfur and pyrite from Late Cretaceous to Early Eocene oil shales in Jordan. *Org. Geochem.* 125, 29–40. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.08.002.
- Sigman, D.M., Karsh, K.L., Casciotti, K.L., 2009. Ocean Process Tracers: Nitrogen Isotopes in the Ocean, in: *Encyclopedia of Ocean Science*. pp. 4138–4153.
- Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Adv. Org. Geochemistry* 16, 1077–1101.
- Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., Kock-Van Dalen, A.C., De Zeeuw, M.A., De Lange, F., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1987. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I. A study of Rozel Point Oil (U.S.A.). *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2369–2391. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90291-2.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kok, M.D., Köster, J., Schouten, S., 1998. Sulfurized carbohydrates: An important sedimentary sink for organic carbon? *Earth Planet. Sci. Lett.* 164, 7–13. DOI: 10.1016/S0012-821X(98)00234-9.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Kock-Van Dalen, A.C., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1343–1355.
- Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, 2006. Biological Markers for Anoxia in the Photic Zone of the Water Column. *Hdb Env. Chem.* 2, 127–163. DOI: 10.1007/698_2_005.
- Sinninghe Damsté, J.S., Wakeham, S.G., Kohlen, M.E.L., Hayes, J.M., De Leeuw, J.W., 1993. A 6,000-year sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. *Nature* 362, 827–829.
- Smith, M.B., March, J., 2006. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Smith, M.E., Carroll, A.R., 2015. Stratigraphy and Paleolimnology of the Green River Formation, Western USA. DOI: 10.1007/978-94-017-9906-5.
- Sollins, P., Spycher, G., Glassman, C.A., 1984. Net nitrogen mineralization from light- and heavy-fraction forest soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 16, 31–37.
- Souchez, R., Tison, J.-L., 2002. Stable water isotopes and the physical environment. *Belgeo* 2, 133–144. DOI: 10.4000/belgeo.16199.
- Sparkes, R.B., Selver, A.D., Gustafsson, Ö., Semiletov, I.P., Haghypour, N., Wacker, L., Eglinton, T.I., Talbot, H.M., Van Dongen, B.E., 2016. Macromolecular composition of terrestrial and marine organic matter in sediments across the East Siberian Arctic Shelf. *Cryosphere* 10, 2485–2500. DOI: 10.5194/tc-10-2485-2016.
- Stout, S.A., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Org. Geochem.* 18, 51–66. DOI: 10.1016/0146-6380(92)90143-L.

- Stuiver, M., 1970. Oxygen and Carbon Isotope Ratios of Fresh-Water Carbonates as Climatic Indicators. *J. Geophys. Res.* 75, 5247–5257.
- Sugimoto, A., Wada, E., 1995. Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO₂/H₂ reduction and acetate fermentation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1329–1337. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00047-4.
- Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3075–3082.
- Talbot, H.M., Summons, R.E., Jahnke, L.L., Cockell, C.S., Rohmer, M., Farrimond, P., 2008. Cyanobacterial bacteriohopanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings. *Org. Geochem.* 39, 232–263. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.08.006.
- Talbot, M.R., Johannessen, T., 1992. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 23–37.
- Tan, L., Shen, C.-C., Chawchai, S., Edwards, R.L., Cai, Y., Breitenbach, S.F.M., Cheng, H., Chou, Y., Duerrast, H., Partin, J.W., Cai, W., Chabangborn, A., Gao, Y., Kwiecien, O., Wu, C., Shi, Z., Hsu, H., Wohlfarth, B., 2019. Rainfall variations in central Indo-Pacific over the past 2,700 y. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 17201–17206. DOI: 10.1073/pnas.1903167116.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 3103–3106. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90191-9.
- Thiel, V., Peckmann, J., Seifert, R., Wehrung, P., Reitner, J., Michaelis, W., 1999. Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3959–3966.
- Thode, H.G., Macnamara, J., Collins, C.B., 1949. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Res.* 27b, 361–373.
- Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B., 1961. Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 159–174.
- Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B., 1958. Sulphur Isotope Abundances in Petroleum and Associated Materials. *Bulletin Am. Assoc. Pet. Geol.* 42, 2619–2641.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (¹³C, ¹⁵N, ³³S, ³⁴S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth Planet. Sci. Lett.* 282, 79–90. DOI: 10.1016/j.epsl.2009.03.001.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, Second Edi. ed. Springer-Verlag.
- Treibs, A.E., 1936. Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angew. Chem.* 49, 682–686.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457–4470. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)89081-5.
- Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Verges, E., Bertrand, P., 1994. Vulcanization of lipidic organic matter in reactive-iron deficient environments: a possible enhancement for the storage of hydrogen-rich organic matter. *Comptes-Rendus l'Académie des Sci. Paris* 319, 1199–1206.
- Tribovillard, N., Trentesaux, A., Trichet, J., Défarge, C., 2000. A Jurassic counterpart for modern kopara of the Pacific atolls: lagoonal, organic matter-rich, laminated carbonate of Orbagnoux (Jura Mountains, France). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 156, 277–288.
- Tribovillard, N., Trichet, J., Défarge, C., Trentesaux, A., 1999. Jurassic lagoonal environments and quasi-abiotic platy limestone accumulation: microbial interventions. *Sedimentology* 46, 1183–1197.
- Tuttle, M.L., 1991. *Geochemical, biogeochemical, and sedimentological studies of the Green River Formation, Wyoming, Utah, and Colorado*. USGS Numbered Ser. 1973-A-G, 200. DOI: 10.3133/b1973AG.
- Tuttle, M.L., Goldhaber, M.B., 1993. Sedimentary sulfur geochemistry of the Paleogene Green River Formation, western USA: Implications for interpreting depositional and diagenetic processes in saline alkaline lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3023–3039. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90291-4.
- Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter*. Springer Science.
- Van Breugel, F., Dickinson, M.H., Meinwald, J., 2017. Superhydrophobic diving flies (*Ephydra hians*) and the hypersaline waters of Mono Lake. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 114, 13483–13488. DOI: 10.1073/pnas.1714874114.

- van Dongen, B.E., Schouten, S., Baas, M., Geenevasen, J.A.J., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates. *Org. Geochem.* 34, 1129–1144. DOI: 10.1016/S0146-6380(03)00060-3.
- van Dongen, B.E., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2006. Preservation of carbohydrates through sulfurization in a Jurassic euxinic shelf sea: Examination of the Blackstone Band TOC cycle in the Kimmeridge Clay Formation, UK. *Org. Geochem.* 37, 1052–1073. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.05.007.
- Van Krevelen, D.W., 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269–284.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Org. Geochem.* 38, 719–833. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.01.001.
- Verrecchia, E.P., 2007. Lacustrine and Palustrine Geochemical Sediments. In Nash, D.J., McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell Publishing.
- Vinçon-Laugier, A., Cravo-Laureau, C., Mitteau, I., Grossi, V., 2017. Temperature-dependent alkyl glycerol ether lipid composition of mesophilic and thermophilic sulfate-reducing Bacteria. *Front. Microbiol.* 8, 1–13. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01532.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 60, 495–506. DOI: 10.1007/s00253-002-1172-8.
- Volkman, J.K., 1993. Organic geochemistry: Principles and Applications, *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. DOI: 10.1126/science.144.3619.702.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83–99. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90089-6.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org. Geochem.* 29, 1163–1179.
- Voorhies, A.A., Biddanda, B.A., Kendall, S.T., Jain, S., Marcus, D.N., Nold, S.C., Sheldon, N.D., Dick, G.J., 2012. Cyanobacterial life at low O₂: Community genomics and function reveal metabolic versatility and extremely low diversity in a Great Lakes sinkhole mat. *Geobiology* 10, 250–267. DOI: 10.1111/j.1472-4669.2012.00322.x.
- Wagner, H., Jebsen, C., Wilhelm, C., 2019. Monitoring cellular C:N ratio in phytoplankton by means of FTIR-spectroscopy. *J. Phycol.* 55, 543–551. DOI: 10.1111/jpy.12858.
- Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., De Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 521–533. DOI: 10.1016/0016-7037(94)00361-O.
- Wang, Y.G., Wei, X.Y., Yan, H.L., Liu, F.J., Li, P., Zong, Z.M., 2014. Sequential oxidation of Jincheng No. 15 anthracite with aqueous sodium hypochlorite. *Fuel Process. Tech.* 125, 182–189. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.04.007.
- Warren, J.E., Root, P.J., 1963. The Behavior of Naturally Fractured Reservoirs. *Soc. Pet. Eng. J.* 3, 245–255. DOI: 10.2118/426-PA.
- Wattinne, A., Vennin, E., De Wever, P., 2003. Evolution d'un environnement carbonaté lacustre à stromatolithes, par l'approche paléo-écologique (carrière de Montaigu-le-Blin, bassin des Limagnes, Allier, France). *Bull. la Société Géologique Fr.* 174, 243–260.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chem. Geol.* 195, 159–179. DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00393-5.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Schouten, S., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3489–3502. DOI: 10.1016/j.gca.2008.04.033.
- Whitehouse, M.J., 2012. Multiple Sulfur Isotope Determination by SIMS: Evaluation of Reference Sulfides for $\Delta 33S$ with Observations and a Case Study on the Determination of $\Delta^{36}S$. *Geostand. Geoanalytical Res.* 37, 19–33. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2012.00188.x.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161, 291–314. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00092-3.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 693–709. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90346-7.
- Williams, W.D., 1981. *Salt Lakes. Developments in Hydrobiol* 5, Dr W. Junk Publishers.

Wörmer, L., Wendt, J., Alfken, S., Wang, J.X., Elvert, M., Heuer, V.B., Hinrichs, K.U., 2019. Towards multiproxy, ultra-high resolution molecular stratigraphy: Enabling laser-induced mass spectrometry imaging of diverse molecular biomarkers in sediments. *Org. Geochem.* 127, 136–145. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.11.009.

Wright, V.P., 2012. Lacustrine carbonates in rift settings: the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. *Spec. Publ. London Geol. Soc.* 370, 39–47.

Xu, H., Ai, L., Tan, L., An, Z., 2006. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chem. Geol.* 235, 262–275. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.07.005.

Young, E.D., Galy, A., Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geoch. Cosmochim. Acta* 66, 1095–1104.

Zaback, D.A., Pratt, L.M., 1992. Isotopic composition and speciation of sulfur in the Miocene Monterey Formation : Reevaluation of sulfur reactions during early diagenesis in marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 763–774.

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotope*. Elsevier Oceanography Series.

Zerkle, A.L., Kamyshny, A., Kump, L.R., Farquhar, J., Oduro, H., Arthur, M.A., 2010. Sulfur cycling in a stratified euxinic lake with moderately high sulfate: Constraints from quadruple S isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4953–4970. DOI: 10.1016/j.gca.2010.06.015.

Zinke, J., Reijmer, J.J.G., Thomassin, B.A., Dullo, W.-C., Grootes, P.M., Erlenkeuser, H., 2003. Postglacial flooding history of Mayotte Lagoon (Comoro Archipelago, southwest Indian Ocean). *Mar. Geol.* 194, 181–196. DOI: 10.1016/S0025-3227(02)00705-3.

