

Origine et processus de préservation de la matière organique amorphe dans la Série de Maykop (Oligocène-Miocène inférieur) du Précaucase et de l'Azerbaïdjan

MARIA SAINT-GERMÈS¹, FRANÇOIS BAUDIN¹, OLGA BAZHENOVA², SYLVIE DERENNE³,
NATALIA FADEEVA² et CLAUDE LARGEAU³

Mots clés. – Paratéthis, Roches mères, Palynofaciès, Kérogènes, Matrice minérale, Sulfuration naturelle, MET.

Résumé. – Des études géochimiques et pétrographiques intégrées ont été effectuées afin d'établir l'origine de la matière organique amorphe (MOA) dans la Série de Maykop (Oligocène– Miocène inférieur), principale roche mère du Précaucase et de l'Azerbaïdjan.

Ces études mettent en évidence que les faibles valeurs de l'indice d'hydrogène (IH) des roches brutes résultent souvent de l'important effet de la matrice minérale, dont l'influence se fait sentir jusqu'à des teneurs en COT d'environ 7 %. Les valeurs d'IH des kérogènes présentent une corrélation positive avec l'abondance relative de MOA dans les palynofaciès. Les rapports H/C élevés (1,14-1,4) dans les kérogènes suggèrent une origine principalement marine de cette MOA. Dans la plupart des kérogènes maykopiens, on observe une tendance positive entre les teneurs en soufre organique et les valeurs d'IH. Cependant, les observations au MET des particules amorphes au microscope photonique indiquent la présence d'ultralaminæ dont l'abondance peut être corrélée avec les valeurs d'IH. Par conséquent, ces études suggèrent que, dans les sédiments dysoxiques-anoxiques de la Série de Maykop, la formation des kérogènes marins ayant un fort potentiel pétrolier résulte de l'action commune d'au moins deux mécanismes : sulfuration naturelle et meilleure préservation de macromolécules aliphatiques d'origine algale.

Origin and preservation processes of amorphous organic matter in the Maykop Series (Oligocene-Lower Miocene) of Precaucasus and Azerbaijan

Key words. – Paratethys, Source rocks, Palynofacies, Kerogens, Mineral matrix, Natural sulfuration, TEM.

Abstract. – **Introduction.** – The clay sediments of the Maykop Series accumulated during the Oligocene-Lower Miocene in eastern Paratethys are considered as one of the major source rocks of Precaucasus and Azerbaijan. As numerous marine source rocks, petrographical observations showed that amorphous organic matter (AOM) is widely predominant in these sediments [Fadeeva, 1973; Saint-Germès, 1998]. However, the geochemical characteristics (TOC, HI) of the Maykop Series vary widely [Polster *et al.* 1960; Sidorenko, 1964; Larskaya, 1966; Saint-Germès *et al.*, 2000a, b]. The integrated geochemical and petrographical investigations were carried out in order to establish the origin of AOM in the Maykopian sediments.

Moreover, the organic matter preservation in these sediments deposited in the dysoxic-anoxic paleoenvironments may result from several processes as revealed recently [Sinninghe-Damsté *et al.*, 1989; Largeau *et al.*, 1990; Derenne *et al.*, 1991; Lee, 1992; Keil *et al.*, 1994]. Analysis of the sulphur content in the kerogens and ultrastructural observations by transmission electron microscope (TEM) of AOM particles were performed to determine the involved preservation processes.

Materials and methods. – The studied sediments come from western and eastern Precaucasus and Azerbaijan where the Maykop Series is mainly composed of grey-brown clay with sandstone and silts (fig. 1).

In Azerbaijan, over several dozens metres of interbedded of grey-greenish carbonated clay (10-30 cm) and black shales (< 1 cm) were observed in the basal part of the series (fig. 2).

In all regions, only the samples containing immature or low mature organic matter were selected by Rock-Eval pyrolysis (259 samples) and are examined in this paper. In addition, analyses of the palynofacies (85 samples), Rock-Eval pyrolysis (50 samples) and elemental analyses (15 samples) of kerogens were performed. Finally, TEM observations and GC-MS analyses of the extracted hydrocarbons were carried out on samples with contrasted morphological and geochemical features.

Results. – The palynofacies analysis shows that in the Precaucasus the AOM widely predominates (60-100 %) in the Oligocene sediments. On the other hand, the morphologically recognizable fraction of continental origin is more abundant (> 50 %) in the Lower Miocene sediments. In Azerbaijan, AOM predominates (> 80 %) in all the sediments. The palynofacies of the black shales of the basal part of the Maykop Series only comprises AOM (fig. 3A). In grey clays the morphologically recognizable fraction occurs in very limited amount (< 5 %; fig. 3B).

¹Laboratoire de Stratigraphie, Université P. et M. Curie et CNRS-FRE 2400, boîte 117, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France; Adresse actuelle : Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison cedex, France.

²Department of the Geology and Geochemistry of Fossil Fuel, Moscow Lomonosov State University, Vorobievsky Gori, 117234 Moscow, Russia.

³Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, CNRS UMR 7573, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris cedex 05, France.

Manuscrit déposé le 12 juin 2001 ; accepté après révision le 26 février 2002.

Rock-Eval pyrolysis shows variable TOC contents (0.7-7.2 %) and HI values (30-580 mg HC/g TOC) in Oligocene sediments of Precaucasus, whereas in the Lower Miocene sediments, the TOC contents (0.4-2.3 %) and HI values (30-200 mg HC/g TOC) are lower. In Azerbaijan samples, TOC contents range from 0.4 to 5.7 % and HI values from 40 to 530 mg HC/g TOC. The black shales always exhibit high TOC contents (9.3-17.8 %) and important HI values (580-670 mg HC/g TOC; fig. 2), whereas in the carbonated grey clays the TOC (< 1 %) and HI (< 150 mg HC/g TOC) values are low.

Indeed, these studies show important variations of the geochemical parameters in the samples although the latter are always highly dominated by the AOM. However, a large effect of the mineral matrix in the Maykopian sediments is revealed by the Rock-Eval pyrolysis of the isolated kerogens (fig. 6). This effect decreases with increasing TOC concentrations; however, it remains significant up to about 7 %. The HI values of the isolated kerogens of the grey clays of the lowermost sediments of Maykop Series in Azerbaijan are much more important than the ones observed in the bulk rocks, whereas in the black shales, the mineral matrix has no influence (fig. 7). Comparison of the HI values in the kerogens with the percentage of AOM in the palynofacies shows a positive correlation between these two parameters (fig. 5).

According to the elemental analyses of the kerogens, the H/C atomic ratios range from 1.1 to 1.3 in the Precaucasus and from 1.2 to 1.4 in Azerbaijan (table I) and show a predominant marine origin for the OM. The comparison between the Sorg/C atomic ratios which vary from 0.01 to 0.07 in the studied kerogens and the HI values of kerogens shows that a positive trend can be detected between these two parameters (fig. 8). Nevertheless, some samples with high HI values (e. g. A and A1) show highly variable contents in organic sulphur.

Moreover, 3 samples of the lowermost sediments of the Maykop Series in Azerbaijan (A-C, fig. 2) with palynofacies comprising more than 95 % of AOM, but with sharply different geochemical characteristics, were observed by TEM. This study showed that the AOMs are set apart by their ultrastructural characteristics (fig. 9) and that a relationship appears between the geochemical characteristics and the nanoscopic aspect of the studied organic matter. The increase in the HI values goes together with the abundance of the ultralaminar structures.

Finally, GC-MS analysis of the saturated hydrocarbons of the black shales (A) and grey clay (C) showed similarities in their molecular composition (fig. 10 and 11). Thus, the contrasted morphological features revealed by TEM cannot be explained by differences in organic matter sources.

Discussion. –

Origin and type of organic matter. – The maykopian sediments are characterized by very different, but generally middle and low TOC contents and HI values. However, the apparent contradiction between the low HI values of the bulk rocks and the AOM abundance in the palynofacies is mainly explained in these sediments by the absorption onto the argillaceous matrix of the hydrocarbon compounds constituting the S₂ peak. After destruction of the mineral matrix, the isolated kerogens generally show considerably higher HI values, which points to the presence of organic matter of mainly marine origin in the maykopian sediments. The existing correlation between the HI values of the kerogens and the AOM percentages in the palynofacies (fig. 5B) shows that petroleum quality of the maykopian sediments is directly due to the AOM preserved in these sediments. The high H/C atomic ratios confirm that the AOM prevalent in the Oligocene sediments of the deep zones of the maykopian basin is primarily of marine origin.

In the lowermost sediments of the Maykop series in Azerbaïdjan, the prevalence of the marine organic matter in the samples having different TOC contents and HI values is also highlighted by the GC-MS analysis of the saturated fraction.

Preservation pathways of organic matter. – There is, in the Maykop Series, an overall positive trend between HI values and organic sulphur contents (fig. 8) which suggests that the incorporation of sulphur in the lipidic compounds, enabling them to acquire a greater resistance to microbial degradation [Sinninghe Damsté *et al.*, 1989], would have favoured the formation of some kerogens with high oil potential, in the dysoxic-anoxic sediments of the Maykop Series. On the other hand, the low organic sulphur content observed in sample A of black shale from Azerbaïdjan with high HI value shows that the natural sulfuration of the kerogens is not the only mechanism having led to the preservation of the organic matter in the maykopian sediments. TEM observations show that the increase of the HI values in these sediments is related to an increase in the abundance of laminar ultrastructures in the kerogens. Consequently, the high HI values observed in these sediments must also reflect the better preservation of the biomacromolecules of algal origin. Indeed, these macromolecules are highly aliphatic and thus lead to kerogens characterised by high HI values [e.g. Derenne *et al.*, 1991].

In addition to these two mechanisms, our studies highlighted that the argillaceous minerals of the maykopian sediments have a strong ability of absorption of organic compounds. This makes possible to suppose that absorption on the argillaceous matrix should have also played a significant role in the preservation of organic matter in the maykopian sediments.

Conclusion. – The present studies show that the AOM which prevails in the Oligocene sediments of Precaucasus and in the maykopian sediments of various ages of Azerbaïdjan is mainly of marine origin. The low values of HI observed in most of these sediments result from a significant mineral matrix effect. This explains the apparent discordance between the data of the Rock-Eval pyrolysis of the bulk rocks and the AOM abundance in the palynofacies. Several mechanisms alternated, even coexisted, leading to the preservation of the marine organic matter in the maykopian sediments: the natural sulfuration, the more limited degradation of aliphatic macromolecules, as well as protection by the argillaceous matrix.

INTRODUCTION

La Série de Maykop a été accumulée au cours de l'Oligocène et du Miocène inférieur dans la partie orientale de la Paratéthis dans un bassin isolé du reste de l'océan global [Popov *et al.*, 1993]. Cette épaisse formation (2-3 km) composée essentiellement d'argiles, est considérée comme une des roches mères principales du Précaucase et de l'Azerbaïdjan [Ulmishek et Klemme, 1992]. En effet, l'approfondissement important et la différenciation morphologique du bassin maykopien au début de l'Oligocène inférieur ont conduit à la restriction de la circulation des eaux et, par conséquent, au difficile renouvellement de l'oxygène dans les zones profondes [Stolyarov, 1991 ; Popov et Stolyarov, 1996]. Ainsi, des conditions déficitaires en oxygène, de dysoxiques à anoxiques, se développaient au cours de l'Oligocène et, probablement, au début du Miocène inférieur dans les parties centrales du bassin maykopien. La diminution des teneurs en pyrite au profit de la sidérite dans les sédiments miocènes [Grossgueym, 1972 ; Stolyarov, 1991] indique l'affaiblissement progressif des conditions redox durant cette période.

Des études antérieures ont montré que, comme dans la plupart des roches mères marines [Raynaud *et al.*, 1988, 1989], la matière organique amorphe au microscope photonique (MOA) prédomine largement dans les sédiments maykopiens [Fadeeva, 1973 ; Saint-Germès, 1998]. Malgré cela et en dépit de l'homogénéité lithologique apparente, les caractéristiques géochimiques des sédiments maykopiens sont très variables [Polster *et al.* 1960 ; Sidorenko, 1964 ; Larskaya, 1966 ; Saint-Germès *et al.*, 2000a, b]. Toutefois, le plus souvent, les teneurs en carbone organique y restent peu élevées (< 2 %). L'origine de la MOA préservée dans les sédiments maykopiens reste ainsi incertaine. S'agit-il réellement d'une matière organique dérivant d'une biomasse phytoplanctonique ou bien le caractère amorphe de la matière organique est-il le résultat de la dégradation d'une biomasse de végétaux terrestres, ce qui serait en accord avec les faibles IH (< 200 mg HC/g COT) ? Dans ce travail, les études pétrographiques et géochimiques de la matière organique des sédiments maykopiens ont été combinées afin de préciser l'origine de cette MOA.

En outre, nous nous sommes intéressés au mode de préservation de la matière organique dans les roches mères de la Série de Maykop. En effet, plusieurs mécanismes de préservation de la matière organique mis en évidence au cours de ces dernières années [Sinninghe-Damsté *et al.*, 1989 ; Largeau *et al.*, 1990 ; Derenne *et al.*, 1991 ; Lee, 1992 ; Keil *et al.*, 1994] peuvent être *a priori* responsables de l'accumulation de la matière organique dans les sédiments argileux de la Série de Maykop déposés dans les paléoenvironnements dysoxiques-anoxiques. Par ailleurs, une sulfato-réduction particulièrement intense est attestée par l'abondance de la pyrite dans ces sédiments. Ainsi, des études du soufre dans les kérogènes et des observations au microscope électronique à transmission (MET) des particules amorphes en lumière transmise ont été effectuées pour mettre en évidence les mécanismes qui auraient favorisé la préservation de la matière organique dans les sédiments maykopiens.

FACIÈS DES SÉDIMENTS MAYKOPIENS

Les sédiments étudiés proviennent de trois régions : Précaucase occidental et oriental et Azerbaïdjan (fig. 1). Les échantillons du Précaucase occidental proviennent d'affleurements et de forages ; ceux du Précaucase oriental uniquement de forages ; ceux d'Azerbaïdjan uniquement d'affleurements.

Dans ces régions la Série de Maykop est formée principalement d'argiles gris brun contenant de rares silts et des grès. Les argiles se caractérisent par l'abondance de la jarosite et renferment en outre de nombreuses écailles de poissons. Le cortège argileux des sédiments maykopiens est essentiellement formé (> 80 %) d'illites et d'interstratifiés illite/montmorillonite [Nosov et Vladarskaya, 1968 ; Fadeeva, 1973 ; Kloubova, 1988 ; Nedoumov, 1993].

Les carbonates sont mis en évidence dans les sédiments oligocènes inférieurs. Leurs teneurs peuvent atteindre 30 %, mais en général sont plus faibles (5-15 %). En revanche, les argiles de l'Oligocène supérieur et du Miocène inférieur sont systématiquement dépourvus de carbonates. Par ailleurs, plusieurs dizaines de mètres d'alternance régulière d'argiles carbonatées gris verdâtre (10-30 cm) et de « black shales » (< 1 cm) ont été observées dans la partie basale de la Série de Maykop de l'Azerbaïdjan (fig. 2).

De rares foraminifères benthiques sont localement rencontrés dans les sédiments maykopiens du Précaucase [Popov *et al.*, 1993], tandis que dans la région étudiée de l'Azerbaïdjan, les sédiments sont totalement dépourvus de faune benthique [Alizadé *et al.*, 1980]. L'âge des sédiments maykopiens étudiés a été précisé grâce aux études des kystes de dinoflagellés, des associations sporopolliniques [Zaporozhets, 1998a, b] et du nannoplancton calcaire [Krhovský *et al.*, 1995].

Les observations au microscope photonique des lames minces de roches montrent que la majorité des échantillons correspond à une argilite à lamination plus ou moins nette, soulignée par de longues bandes flexueuses ou par des agglomérats de matière organique (10-30 × 5-20 µm). Les framboïdes de pyrite de petite taille (6 ± 2 µm) sont généralement très abondants. Ils peuvent être soit disséminés soit plus particulièrement localisés sur la matière organique.

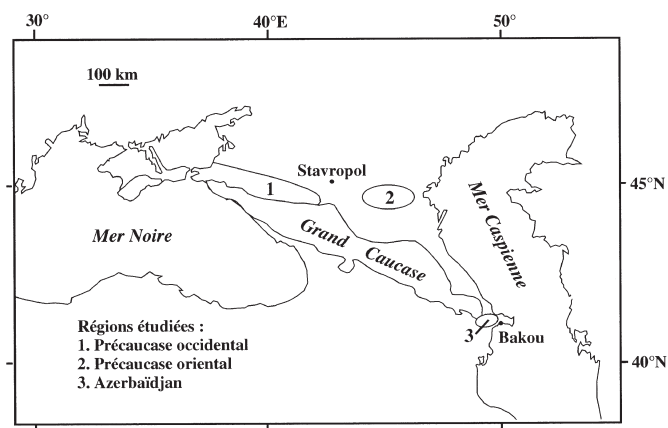


FIG. 1. – Localisation des régions étudiées.
FIG. 1. – Location of the studied areas.

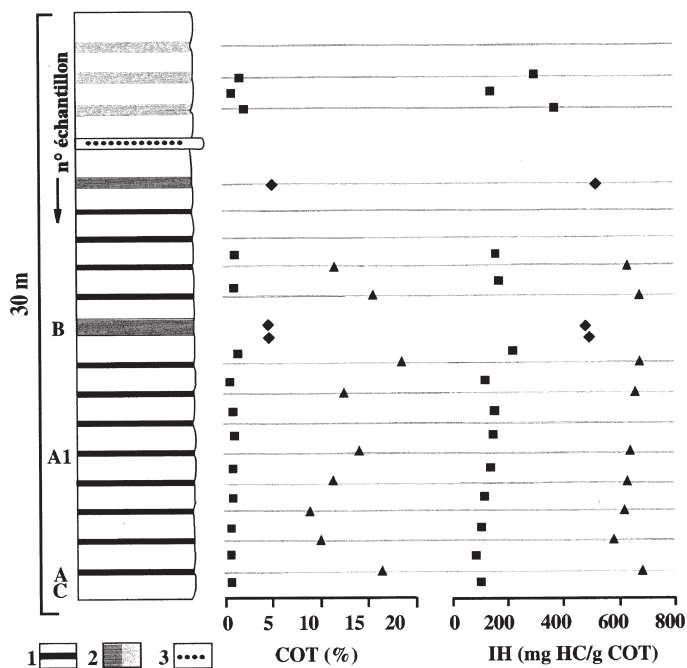


FIG. 2. – Caractéristiques géochimiques (COT, IH des roches brutes) des sédiments de la base de la série de Maykop de l'Azerbaïdjan. 1 : alternance régulière d'argiles carbonatées gris verdâtre et de black shales ; 2 : argiles grises et gris foncé ; 3 : grès. Les lettres indiquent les échantillons observés au MET et pour lesquels l'analyse élémentaire de kérogènes a été effectuée. A et A1 : échantillons des black-shales.

FIG. 2. – Geochemical characteristics (TOC, HI of the bulk rocks) of the lowermost sediments of the Maykop Series of Azerbaijan. 1 : interbedding of grey greenish carbonated clays and black shales ; 2 : grey and dark grey clays ; 3 : sandstone. The letters indicate the samples for which the TEM observations and elemental analysis of kerogens were carried out. A and A1 : black-shales samples.

MÉTHODES

Pyrolyse Rock-Eval des roches brutes

L'appareil utilisé est un *Oil Show Analyser* (OSA). La pyrolyse est effectuée dans les conditions standards [Espitalié *et al.*, 1985-1986]. Elle permet de mesurer la quantité de la MO (COT – pourcentage massique de carbone organique dans la roche) et son degré d'évolution thermique (Tmax). En outre, l'index d'hydrogène (IH) est calculé à partir des résultats obtenus, permettant d'approcher l'origine de la MO.

Au total plus d'une centaine d'échantillons de roches brutes du Précaucase et d'Azerbaïdjan ont été analysés. Compte tenu de la transformation de la MO lors de la maturation thermique, seuls des échantillons qui contiennent de la matière organique immature ou peu mature (Tmax < 435°) ont été retenus (85 échantillons) et font l'objet de la présente note.

Analyse des palynofaciès

Les palynofaciès de ces 85 échantillons ont été observés. La préparation a été effectuée d'après la méthode standard Combaz [1964]. La matrice minérale a été détruite par l'attaque successive à HCl et HF. Le résidu a été tamisé sur une toile de nylon de 20 µm et séparé ensuite par centrifugation dans une solution de ZnCl₂. Au cours de l'analyse, de 300 à

500 particules ont été comptées (selon la diversité des constituants de l'échantillon). Dans le cas où la taille des particules de MOA se différencie considérablement de la taille des particules figurées, la quantité de la MOA a été estimée visuellement.

Pour une cinquantaine de ces échantillons, et essentiellement pour ceux dominés par la MOA, le kérogène total (sans tamisage) a été séché puis analysé par pyrolyse Rock-Eval.

Analyse élémentaire du kérogène

Les dosages de C, H, N, S, Fe et des cendres ont été effectués au Service Central de Microanalyse du CNRS sur 15 échantillons.

MET. – Les particules de MOA ont été prélevées sous microscope photonique à l'aide d'une aiguille et fixées dans le glutaraldéhyde à 1 % dans un tampon de cacodylate ((CH₃)₂AsO₂Na) à pH 7,4 puis fixées par OsO₄ à 1 % dans un tampon phosphate. Des coupes ultramincines ont été effectuées après inclusion dans de l'aralditec. Elles ont ensuite été colorées à l'acétate d'uranyle et au citrate de plomb. Les observations ont été faites sur un microscope Philips EMU 300.

CG/SM. – L'analyse CG/SM de la fraction saturée des extraits a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard 6890 équipé d'une colonne capillaire HP 19091B-015 (longueur 50 m, diamètre intérieur 320 µm) et couplé à un spectromètre de masse 5973 Hewlett-Packard. Le programme de température utilisé était 80 °C pendant 20 minutes, puis montée à 300 °C à 4°C/min⁻¹.

RÉSULTATS

Palynofaciès

Les palynofaciès montrent que la MOA prédomine (> 50 %) dans les sédiments de l'Oligocène du Précaucase. Dans quelques échantillons, elle constitue même la totalité du palynofaciès. En général, la fraction figurée de la matière organique (dinokystes, sporomorphes, débris végétaux) représente entre 10 et 40 %. Les palynomorphes ainsi que la MOA sont souvent très pyritisés. En revanche, dans les sédiments du Miocène inférieur la fraction figurée d'origine continentale (débris de végétaux supérieurs, spores et pollens) devient beaucoup plus abondante (> 50 %).

En Azerbaïdjan, mis à part quelques niveaux particuliers dominés par les algues prasinophytes dans l'Oligocène supérieur et par les sporomorphes dans le Miocène inférieur, la MOA prédomine dans l'ensemble des sédiments étudiés. En effet, dans la majorité des échantillons étudiés, elle représente plus de 80 % de la matière organique totale.

Les palynofaciès des black shales de la partie basale de la Série de Maykop de l'Azerbaïdjan ne comprennent que de la MOA (fig. 3A) et quelques algues Tasmanacées isolées. Dans les argiles gris verdâtre, on rencontre plusieurs grandes *Leiosphaeridia*, des dinokystes et des basales de foraminifères. Toutefois, la fraction figurée reste très minoritaire dans ces sédiments et ne représente pas plus de 5 % (fig. 3B).

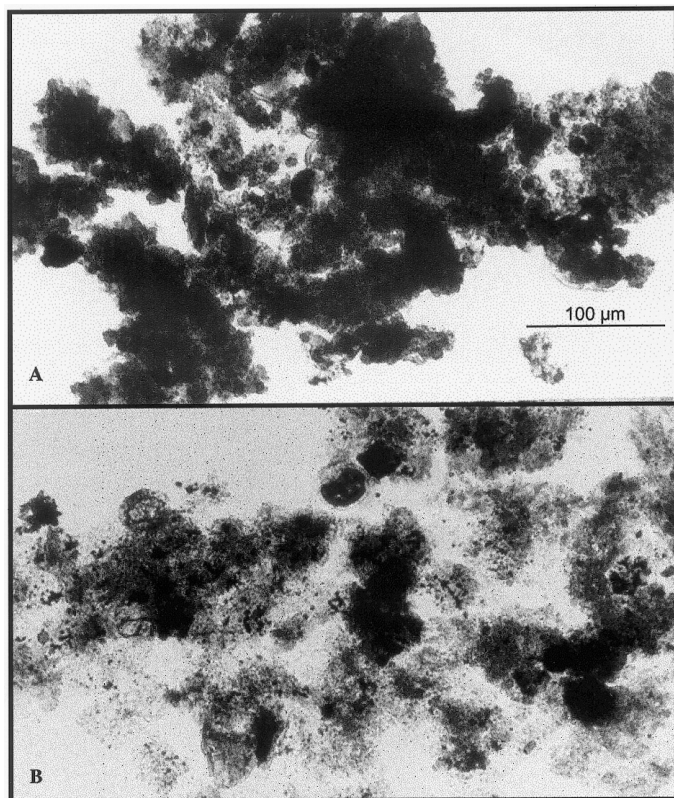


FIG. 3. – Palynofaciès des sédiments de la base de la série de Maykop de l'Azerbaïdjan. A : palynofaciès des black shales ; B : palynofaciès des argiles grises.

FIG. 3. – Palynofacies of the lowermost sediments of the Maykop Series of Azerbaijan. A : palynofacies of the black shales ; B : palynofacies of the grey clays.

Pyrolyse Rock-Eval des roches brutes

Elle met en évidence des teneurs en COT très variables (0,7-7,2 %) dans les sédiments oligocènes du Précaucase, tous dominés par la MOA. Les IH varient aussi dans une large gamme de valeurs situées entre 30 et 580 mg HC/g COT. Cependant, pour la majorité de ces échantillons, ils restent peu importants (≤ 250 mg HC/g COT). Dans les sédiments du Miocène inférieur les teneurs en COT sont plus faibles (0,4-2,3 %). Dans ces sédiments, selon toute vraisemblance, les valeurs d'IH peu élevées (30-130 mg HC/g COT) résultent de la prédominance de la matière organique continentale.

En Azerbaïdjan, dans les sédiments composés essentiellement de MOA, les teneurs en COT varient entre 0,4 et 5,7 %. Les valeurs d'IH, également hétérogènes, varient entre 40 et 530 mg HC/g COT.

En outre, on note que les black shales de la base de la série, quasi exclusivement composés de MOA, se caractérisent constamment par de fortes teneurs en COT (9,3-17,8 %) et des valeurs d'IH importantes (580-670 mg HC/g COT ; fig. 2). Ces valeurs qui traduisent la présence de composés fortement aliphatiques suggèrent la prédominance dans ces sédiments de matière organique d'origine marine. A l'opposé, dans les argiles carbonatées gris verdâtre, où la MOA représente encore plus de 95 %, les teneurs en COT sont faibles (< 1 %) et les valeurs d'IH ne dépassent pas 150 mg HC/g COT.

En somme, ces résultats montrent que dans les sédiments maykopiens étudiés les valeurs d'IH varient, en général, parallèlement aux teneurs en COT (fig. 4). En revanche, elles révèlent d'importantes variations des paramètres géochimiques au sein d'échantillons toujours fortement dominés par de la MOA.

Les valeurs d'IH ont été comparées avec le pourcentage de MOA dans les palynofaciès. Cette comparaison montre, pour l'ensemble des échantillons du Précaucase, une absence de corrélation ($r^2 = 0,26$) entre ces deux paramètres (fig. 5A). En revanche, en Azerbaïdjan on observe une certaine corrélation ($r^2 = 0,65$) entre les valeurs d'IH et l'abondance de la MOA. En effet, les échantillons se caractérisant par les plus fortes valeurs d'IH et de COT ne contiennent que de la MOA. Dans les échantillons possédant des valeurs d'IH et de COT moins importantes, la fraction figurée est généralement d'autant plus abondante que ces valeurs sont plus faibles.

Pyrolyse Rock-Eval des kéroènes

Il est connu que les paramètres fournis par la pyrolyse Rock-Eval effectuée sur les roches brutes peuvent être sensiblement affectés par un effet de matrice minérale [Espitalié *et al.*, 1980, 1985, 1986 ; Peters, 1986 ; Littke, 1993]. Étant donné que les argiles sont des constituants majeurs des sédiments maykopiens et que ces derniers ne sont généralement pas très riches en matière organique, il était important d'évaluer cet effet de rétention par la matrice minérale des composés hydrocarbonés libérés lors de la pyrolyse. Dans ce but, les kéroènes isolés ont été analysés au Rock-Eval.

Les valeurs d'IH obtenues sur les kéroènes ont été comparées à celles des roches totales. L'écart (Δ IH) est parfois grand pour les sédiments maykopiens et on observe une diminution de la proportion d'effluents retenus avec une augmentation des teneurs en COT dans les roches (fig. 6). Toutefois, jusqu'à environ 7 % de COT, l'effet de

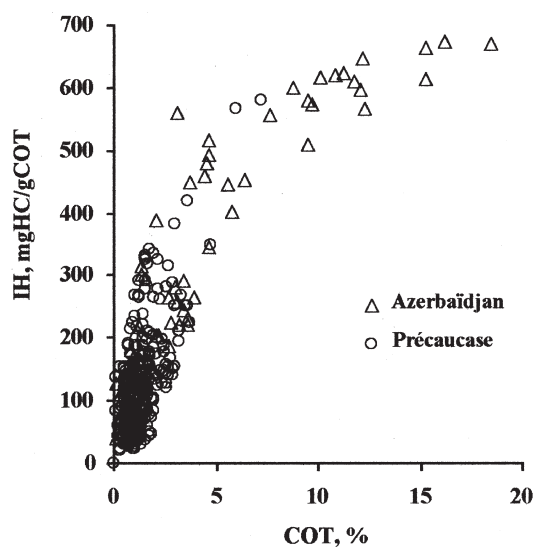


FIG. 4. – Diagramme IH vs. COT des sédiments maykopiens du Précaucase et de l'Azerbaïdjan. Les ronds représentent les échantillons du Précaucase, les triangles – les échantillons de l'Azerbaïdjan.
FIG. 4. – Diagram IH vs. COT of Maykop Series of Azerbaijan and of Precaucasus. Circles represent samples from Precaucasus and triangles from Azerbaijan.

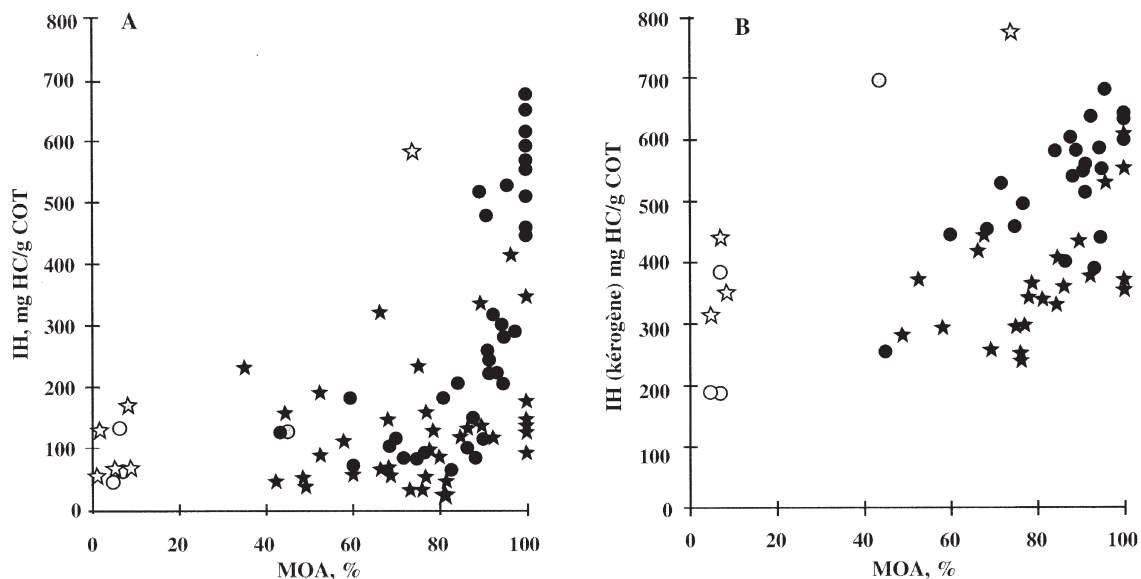


FIG. 5. – Comparaison des valeurs d'IH des roches brutes (A) et des kérogènes (B) avec les pourcentages de MOA. Les étoiles représentent les échantillons du Précaucase, les ronds ceux de l'Azerbaïdjan. Les couleurs noires correspondent aux sédiments oligocènes ; grises aux sédiments de la seconde moitié de l'Oligocène inférieur ; blanches aux sédiments miocènes inférieurs.

FIG. 5. – Comparison of the IH values of the bulk rocks (A) and of the kerogens (B) with the AOM percentages in palynofacies. Stars represent samples from Precaucasus, circles from Azerbaijan. The black figures correspond to the Oligocene sediments ; grey – to sediments of the second half of the Lower Oligocene ; white – to Miocene sediments.

la matrice minérale sur la diminution des valeurs d'IH des roches brutes peut être considérable (Δ IH entre 100 et 450 mg HC/g COT dans la plupart des cas).

Dans le Précaucase, tous les échantillons sont sensiblement affectés par l'effet de matrice minérale et la différence entre les valeurs d'IH de roches brutes et de kérogènes peut atteindre 400 mg HC/g COT dans les échantillons dominés par de la MOA (fig. 6). En revanche, cette différence est moins importante (250 à 300 mg HC/g COT) dans les échantillons où prédomine la fraction continentale de la matière organique. Dans cette région les valeurs d'IH des kérogènes isolés atteignent 780 mg HC/g COT (fig. 5B).

En Azerbaïdjan où la MOA est largement dominante les kérogènes isolés des sédiments maykopiens présentent des valeurs d'IH atteignant 700 mg HC/g COT (fig. 5B). La différence entre les valeurs d'IH de roches brutes et de kérogènes peut atteindre 570 mg HC/g COT (fig. 6).

Cependant, on constate que dans les black shales, qui se caractérisent par des valeurs de TOC importantes (9-16 %) la matrice minérale n'exerce pas d'influence notable sur les valeurs d'IH des roches (figs. 5, 6). Par contre, les kérogènes isolés des argiles gris verdâtre se caractérisent par des valeurs significativement plus importantes d'IH que celles observées pour les roches.

La comparaison de l'IH des kérogènes avec les pourcentages de la MOA dans les palynofaciés, montre, entre ces deux paramètres, une corrélation nettement meilleure que celle existant entre la MOA et l'IH des roches brutes (fig. 5B) En effet, les coefficients de corrélation entre des IH des kérogènes et la MOA sont 0,88 pour l'Azerbaïdjan et 0,65 pour le Précaucase.

Bull. Soc. géol. Fr., 2002, n° 5

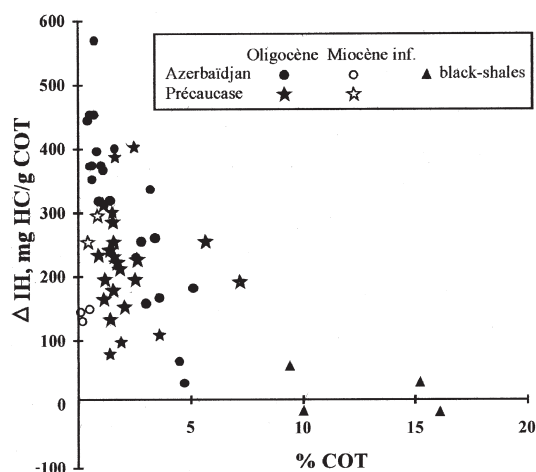


FIG. 6. – Effet de la matrice minérale dans les sédiments maykopiens en fonction de teneurs en COT. Les étoiles représentent les échantillons du Précaucase ; les triangles – les black-shales de la base de la série de Maykop de l'Azerbaïdjan et les ronds – les autres échantillons de l'Azerbaïdjan. Les figures blanches correspondent aux échantillons contenant moins de 40 % de MOA.

FIG. 6. – Effect of the mineral matrix vs. TOC content in the Maykopian sediments. Stars represent samples from Precaucasus, triangles – black shales from the lowermost sediments of the Maykop series and circles – the other samples from Azerbaijan. The white figures correspond to samples containing less than 40 % AOM.

Analyse élémentaire des kérogènes

Afin de contrôler les valeurs d'IH et d'obtenir une réelle détermination du type de matière organique dans les échantillons dominés par la MOA, une analyse élémentaire a été effectuée sur quinze kérogènes isolés. Ils ont été choisis de manière à englober les sédiments maykopiens de différents âges présentant des caractéristiques géochimiques varia-

bles. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau I. Les teneurs en pyrite sont souvent importantes dans ces kérogènes. Pour cette raison, nous nous sommes abstenus d'utiliser les teneurs en oxygène qui seraient calculées par différence. De plus, deux échantillons se caractérisent par de faibles teneurs en carbone et par une importante quantité de résidu non-pyritique. Pour ces échantillons, les rapports H/C et Sorg/C ne sont pas considérés comme fiables.

TABLE I. – Résultats d'analyse élémentaire de kérogènes dominés par la MOA. %RS : pourcentage massique des cendres. %Spor est calculé à partir de teneurs en fer. %Sorg par différence entre S et Spor. IH : index d'hydrogène des kérogènes isolés.

TABLE I. – *Elemental analysis of kerogens. %RS: mass percentage of ashes. %Spor is calculated from Fe contents and %Sorg by difference between S and Spor.*

	C%	H%	N%	S%	Fe%	RS%	Spor%	Sorg%	H/C	Sorg/C	IH	
Précaucase	37,17	3,60	1,56	18,09	14,10	31,59	15,99	2,10	1,16	0,01	295	
	46,55	5,09	1,74	18,64	11,35	22,15	12,87	5,77	1,31	0,05	530	
	30,34	2,96	1,19	19,97	14,60	34,50	16,69	3,28	1,17	0,03	366	
	9,01	1,94	0,40	17,80	5,05	52,16	5,77	12,03	-	-	345	
	40,12	3,80	1,50	19,97	14,50	27,96	16,45	3,52	1,17	0,03	363	
	42,21	3,90	1,52	11,16	8,95	30,30	10,15	1,01	1,11	0,01	358	
	61,28	5,61	2,21	6,69	2,65	11,64	3,01	3,68	1,10	0,02	419	
Azerbaïdjan	29,02	3,39	1,00	25,73	21,05	41,15	24,00	1,73	1,40	0,02	581	
	53,30	5,85	1,76	11,40	1,70	12,12	1,93	9,51	1,32	0,07	559	
	A1	51,74	6,07	1,86	9,19	3,80	16,21	4,34	4,88	1,36	0,04	634
	A	71,88	7,90	2,85	4,48	1,17	3,03	1,33	3,15	1,32	0,02	637
	B	53,85	5,58	2,45	17,44	11,50	18,19	13,04	4,40	1,25	0,03	547
	C	22,49	2,31	0,85	31,63	25,95	48,14	30,00	1,63	1,24	0,02	458
		54,75	5,82	1,93	9,53	5,17	12,60	5,86	3,67	1,28	0,03	515
		18,00	2,98	0,53	17,94	7,70	49,76	8,80	9,14	-	-	663

L'analyse effectuée montre que dans le Précaucase, l'échantillon se caractérisant par la forte valeur d'IH de kérogène (530 mg HC/g COT) présente un rapport atomique H/C élevé (1,3). En revanche, les autres échantillons se caractérisent par des rapports atomiques H/C moins importants (1,1-1,2). Toutefois, ces rapports plaident en faveur de l'origine principalement marine [Tissot *et al.*, 1974] de la matière organique dans les sédiments étudiés.

Les kérogènes de l'Azerbaïdjan, quant à eux montrent systématiquement des rapports atomiques H/C élevés (1,2-1,4) quelles que soient les teneurs en COT et les valeurs d'IH des roches brutes. Ces valeurs indiquent qu'il s'agit de kérogènes de Type II.

En outre, cette analyse démontre que les teneurs en soufre organique dans les kérogènes étudiés sont très différentes. En effet, les rapports atomiques Sorg/C varient de 0,01 à 0,07. La plupart des kérogènes maykopiens sont moyennement enrichis en soufre organique (Sorg/C = 0,02-0,04). En revanche, d'après la classification des kérogènes basée sur leurs rapports atomiques Sorg/C [Orr, 1986], les rapports les plus élevés permettent même de rapporter certains kérogènes au Type II-S. Cependant, il convient de remarquer que les sédiments qui se caractérisent par des rapports atomiques Sorg/C variables présentent les mêmes faciès.

La comparaison entre les rapports atomiques Sorg/C et les valeurs d'IH des kérogènes montre qu'une tendance globalement positive peut être discernée entre ces deux paramètres pour les sédiments à la base de la Série de Maykop en Azerbaïdjan (fig. 8). La corrélation entre les rapports atomiques Sorg/C et les valeurs d'IH a été, par ailleurs, déjà observée dans d'autres formations sédimentaires [Lalier-Vergès *et al.*, 1993].

Néanmoins, on constate que des échantillons avec des valeurs identiques d'IH, peuvent présenter des teneurs très

variables en soufre organique. Par exemple, les black shales A et A1 de la base de la Série de Maykop en Azerbaïdjan sont caractérisés par des IH de 660 et 640 mg HC/g COT et des Sorg/C de 0,02 et 0,04 respectivement.

Ultrastructure des kérogènes

Des observations au MET ont été entreprises afin de voir, d'une part, s'il y a une différence morphologique à l'échelle nanoscopique entre les matières organiques considérées comme amorphes en microscopie photonique et, d'autre part si des relations existent entre cette ultrastructure et les caractéristiques géochimiques des sédiments. Dans ce but, trois échantillons de la partie basale de la Série de Maykop d'Azerbaïdjan, dont les palynofaciès contiennent plus de 95 % de MOA, mais dont les caractéristiques géochimiques sont très différentes (fig. 2 et 7) ont été étudiés. Nous avons ainsi analysé :

- un échantillon de black shales (A) qui se distingue par une forte teneur en COT (16,2 %), une forte valeur d'IH du kérogène (660 mg HC/g COT) et un relativement faible rapport atomique Sorg/C de 0,02 ;

- un échantillon d'argiles foncées (B) présentant des caractéristiques géochimiques moyennes (4,6 % COT ; IH du kérogène = 550 mg HC/g COT ; Sorg/C = 0,03).

- un échantillon d'argiles gris verdâtre (C) ayant une faible teneur en COT (0,5 %), une valeur d'IH du kérogène relativement importante (460 mg HC/g COT) et un Sorg/C voisin de 0,02.

Ces observations ont mis en évidence que les matières organiques amorphes des trois échantillons se distinguent entre elles par leurs caractéristiques ultrastructurales. En

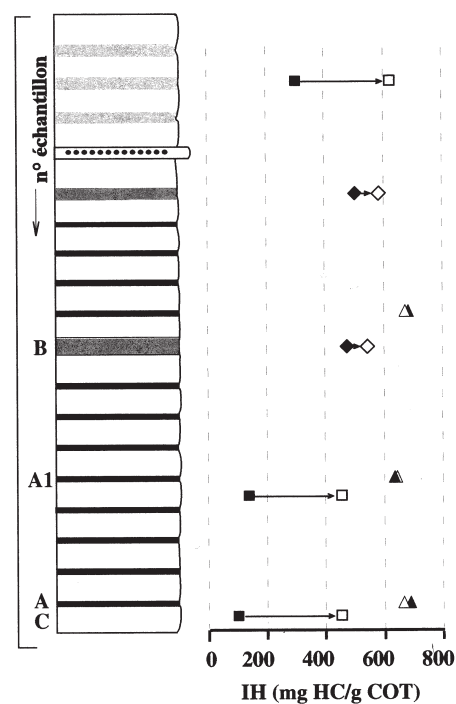


FIG. 7. – Différence entre les valeurs d'IH des roches brutes et des kérogènes dans les sédiments de la base de la série de Maykop d'Azerbaïdjan. Les triangles représentent les black-shales, les carrés – les argiles gris clair et les rhomboïdes – argiles gris foncé.

FIG. 7. – *Difference between HI values of the bulk rocks and kerogens in the lowermost sediments of the Maykop Series of Azerbaijan.*

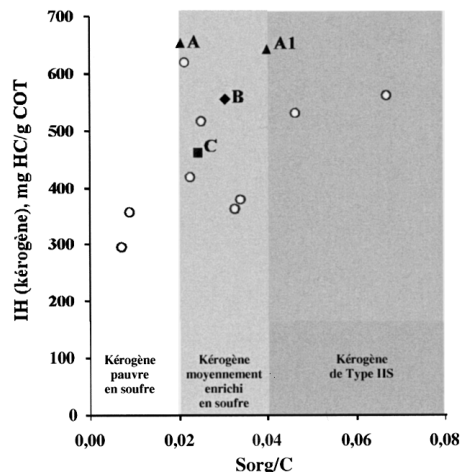


FIG. 8. – Diagramme IH vs. Sorg/C des kérogènes. Les figures noires présentent les échantillons de la base de la série de Maykop de l'Azerbaïdjan (pour les symboles et les lettres majuscules voir fig. 2) ; les ronds – les autres échantillons de l'Azerbaïdjan et du Précaucase.

FIG. 8. – Diagram HI vs. Sorg/C of kerogens (for the capital letters, see fig. 2).

effet, dans l'échantillon A, à côté de la matière nanoscopiquement amorphe, on rencontre très souvent des lames d'une épaisseur variable, apparemment réparties de façon désordonnée. La plupart de ces lames paraissent homogènes, avec une texture et un contraste uniformes, différents de ceux de la matière nanoscopiquement amorphe environnante (fig. 9A). Dans l'échantillon B, on observe principalement une matière organique amorphe avec un aspect très hétérogène. Toutefois, on peut parfois y déceler des lames irrégulièrement disposées dans la matrice amorphe (fig. 9B). En revanche, aucune structure n'a été observée dans l'échantillon dont la teneur en COT est faible. Il renferme une matière organique réellement amorphe et relativement homogène (fig. 9C).

Ainsi, une cohérence apparaît dans les échantillons étudiés entre les caractéristiques géochimiques et l'aspect de la matière organique à l'échelle nanoscopique. En effet, l'augmentation des valeurs d'IH va ici vraisemblablement de pair avec l'abondance des ultrastructures lamellaires.

Analyse des hydrocarbures extraits

Pour déterminer si les différences observées au MET résultent de variations de source de la matière organique, les hydrocarbures saturés des deux échantillons extrêmes (black shale A et argiles gris verdâtre C) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les deux chromatogrammes sont similaires (fig. 10). Les *n*-alcane de *n*-C₁₂ à *n*-C₃₂ présentent une distribution bimodale avec un maximum en *n*-C₁₆ et un sous-maximum en *n*-C₂₉. Une origine algale est classiquement attribuée aux alcanes courts [Clark et Blumer, 1967 ; Tissot *et al.*, 1971 ; Philp, 1985] tandis que les *n*-alcane longs avec une forte prédominance des composés à nombre impair de C reflètent la contribution de la matière organique continentale. En effet, ces composés sont supposés dériver de cires cuticulaires de plantes supérieures [Tissot *et al.*, 1971 ; Philp, 1985].

Outre les *n*-alcane, les chromatogrammes sont dominés par des composés isopréniques : le pristane, le phytane

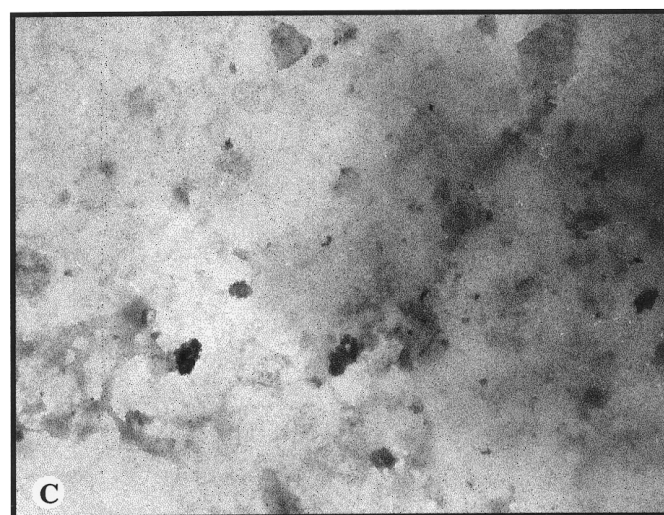
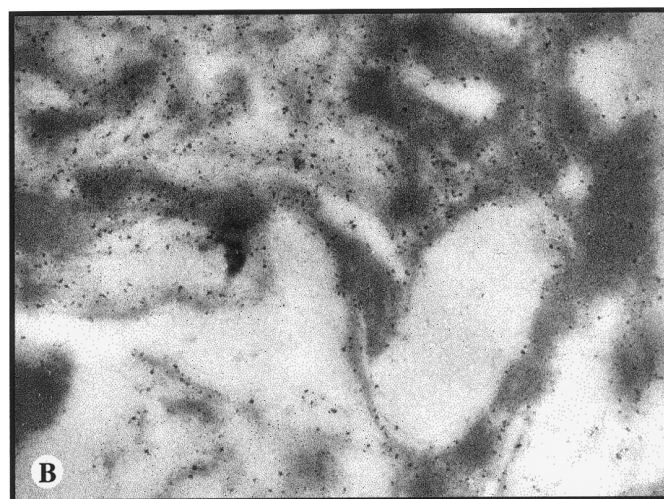
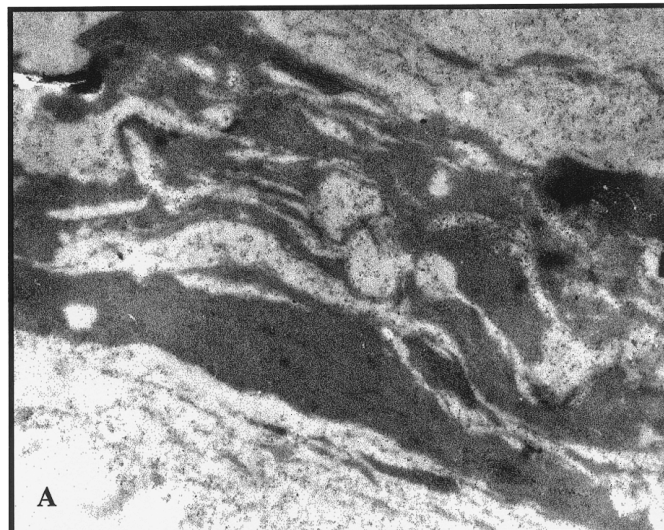


FIG. 9. – Ultrastructure de la MOA des échantillons de la base de la série de Maykop de l'Azerbaïdjan observées au MET (A $\times 10\ 000$; B et C $\times 20\ 000$). Pour les lettres majuscules voir figure 2.

FIG. 9. – Transmission electron microscopy observations of AOM in the lowermost sediments of the Maykop Series of Azerbaijan (A $\times 10\ 000$; B and C $\times 20\ 000$). For the capital letters see figure 2.

et un composé hautement ramifié en *n*-C₂₅ 2,6,10,14-tetraméthyl-7-(3-méthylpentyl)pentadécane. Le pristane et le phytane sont couramment observés dans les extraits de ro-

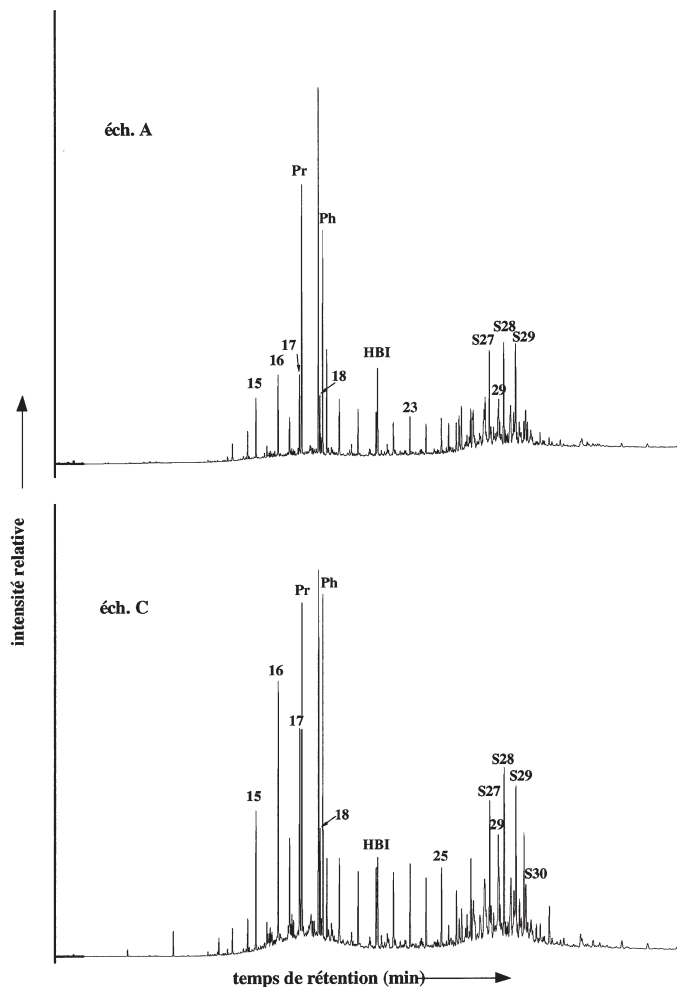


FIG. 10. – Chromatogrammes de la fraction des hydrocarbures saturés des échantillons A et C (voir fig. 2) de la base de série de Maykop d'Azerbaïdjan. Pr : pristane, Ph : phytane, HBI : *n*-C₂₅ (2,6,10,14-tetraméthyl-7-(3-méthylpentyl)pentadecane), S₂₇₋₂₉ : stéranes.

FIG. 10. – Chromatograms of the saturated hydrocarbon fraction of the A and C samples (see fig. 2) from the lowermost Maykop Series of Azerbaijan. Pr : pristane, Ph : phytane, HBI : *n*-C₂₅ (2,6,10,14-tetramethyl-7-(3-methylpentyl)pentadecane), S₂₇₋₂₉ : steranes.

ches sédimentaires. L'origine la plus classiquement admise pour ces composés est la chaîne phytyle de la chlorophylle bien que d'autres sources doivent également être considérées : tocophérol et lipides d'archaebactéries [de Leeuw *et al.*, 1995]. Des hydrocarbures isopréniques hautement ramifiés ont été observés dans un grand nombre d'extraits de sédiments récents et anciens et sont généralement considérés comme issus des diatomées [Rowland et Robson, 1990]. Il faut toutefois noter que les observations pétrographiques des sédiments de la Série de Maykop d'Azerbaïdjan n'ont pas révélé de diatomées.

Les chromatogrammes montrent également une forte contribution de biomarqueurs polycycliques. Les stéranes (caractérisés par l'ion *m/z* 217) sont beaucoup plus abondants que les hydrocarbures hopanoïques dans ces échantillons. Des stéranes de C₂₇ à C₃₀ sont observés dans les deux échantillons avec une nette prédominance de l'isomère $\alpha\alpha 20R$ ce qui traduit le caractère immature des ces échantillons (fig. 11). Les hydrocarbures hopanoïques (ion *m/z* 191) se caractérisent par la présence des $\beta\beta$ hopanes, du hop-17(21)-ène et du néohop-13(18)-ène, qui sont caracté-

ristiques des sédiments récents ou immatures [Kimble *et al.*, 1974 ; Philp, 1985 ; Baranger *et al.*, 1989 ; Waples et Machihara, 1991], en accord avec l'immaturité de la matière organique des sédiments étudiés.

En conclusion, la similitude de composition des extraits de ces deux échantillons montre que leurs caractéristiques morphologiques contrastées en MET ne peuvent être expliquées par des différences de sources.

DISCUSSION

Origine et type de la matière organique

Des conditions anaérobies régnaient quasi constamment au fond du bassin maykopien pendant l'accumulation des sédiments dans les régions étudiées. La lamination et les petites dimensions des framboïdes de pyrite [e.g. Wilkin *et al.*, 1996] observés dans la plupart des sédiments étudiés confirment qu'il s'agit de sédiments déposés en conditions anoxiques-dysoxiques. Plusieurs études ont montré que la MOA ayant une origine algale ou bactérienne serait abondante dans de tels environnements stagnants de faible énergie, déficitaires en oxygène [Tyson, 1995].

Les sédiments maykopiens se caractérisent par des teneurs en COT et des valeurs d'IH très variables, mais généralement faibles et moyennes (100-300 mg HC/g COT), comme précédemment observé [Korchagina *et al.*, 1988 ; Sokolov *et al.*, 1990].

Cependant, la contradiction apparente entre les faibles valeurs d'IH des roches brutes et l'abondance de la MOA dans les palynofaciès de la Série de Maykop s'explique en grande partie par l'important effet de rétention par la matrice argileuse de composés hydrocarbonés constituant le pic S₂ libérés au cours de la pyrolyse. De la sorte, les valeurs d'IH observées dans les sédiments maykopiens faiblement à moyennement riches en COT n'expriment pas le type de matière organique qu'ils renferment.

L'influence de la matrice minérale sur la quantité des composés hydrocarbonés retenus et, par conséquent, sur l'intensité du pic S₂ et les valeurs d'IH, dépendent [Espitalié *et al.*, 1986 ; Peters, 1986 ; Littke, 1993] :

- 1) du type de minéral ;
- 2) de la concentration en matière organique dans les roches ;
- 3) du type de la matière organique et de son degré de maturation.

Elle est d'autant plus intense et plus marquée que les roches sont argileuses et peu matures [Espitalié *et al.*, 1985]. Parmi les minéraux argileux, les illites et les interstratifiés illite/montmorillonite présentent la plus forte capacité d'adsorption [Kloubova, 1967 ; Espitalié *et al.*, 1985]. La prédominance de ces minéraux dans les cortèges argileux des sédiments maykopiens a été montrée auparavant dans toutes les régions du Précaucase [Fadeeva, 1973 ; Kloubova, 1988 ; Nedoumov, 1993] et d'Azerbaïdjan [Nosov et Vladarskaya, 1968].

Espitalié *et al.* [1986] montrent que dans les sédiments argileux pauvres en COT (< 1 %), les valeurs d'IH peuvent être très sous-estimées (jusqu'à 4-5 fois). En effet, dans les sédiments maykopiens qui contiennent moins de 1 % de COT, les valeurs d'IH des kérogènes sont jusqu'à cinq fois supérieures à celles des roches brutes. De plus, nos études

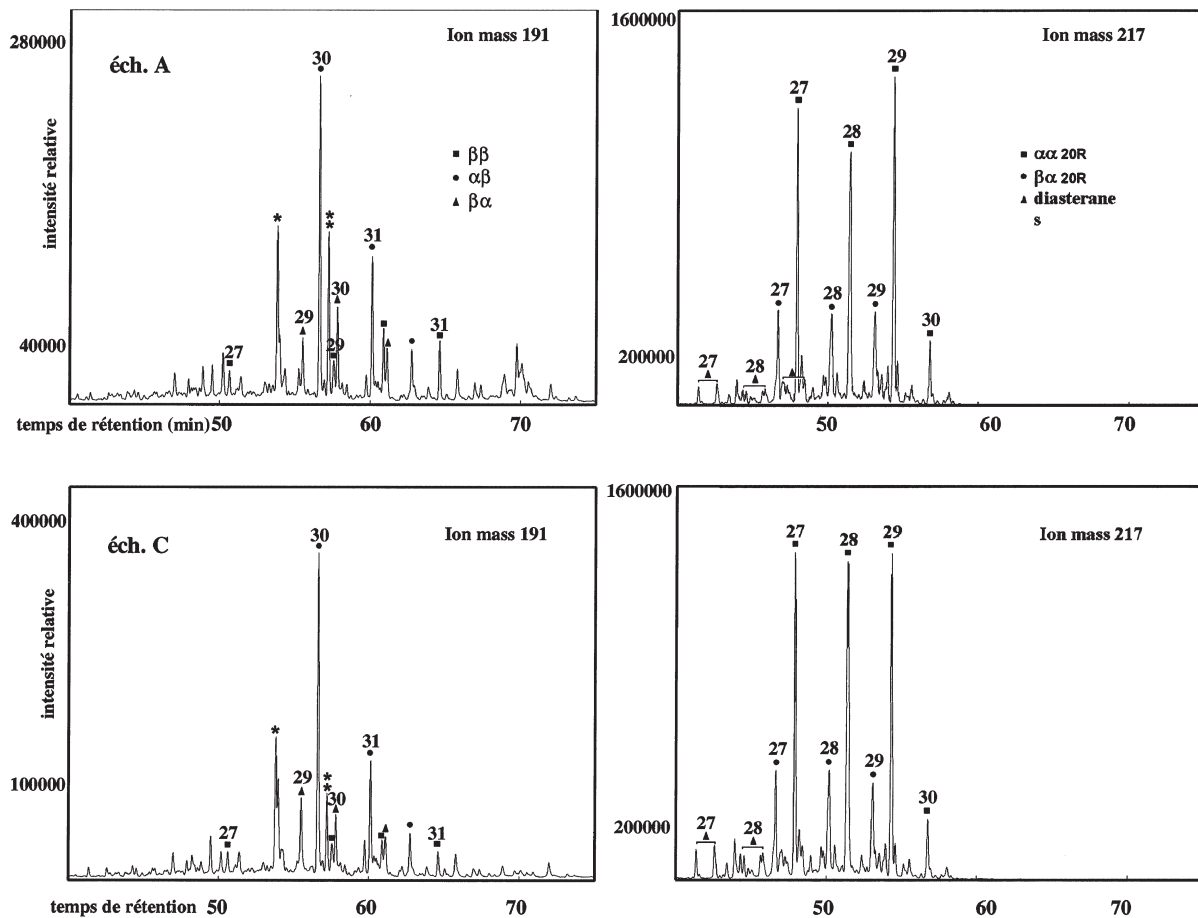


FIG. 11. – Fragmentogrammes à m/z 191 et 217 de la fraction des hydrocarbures saturés des échantillons A et C (voir fig. 2) de la base de série de Maykop de l'Azerbaïdjan.

FIG. 11. – Ion chromatograms at m/z 191 (hopanes) and 217 (steranes) of the saturated hydrocarbon fraction of the A and C samples (see fig. 2) from the lowermost Maykop Series of Azerbaijan.

mettent en évidence que dans les sédiments maykopiens la rétention des composés hydrocarbonés sur la matrice minérale peut causer la diminution des pics S2 et des valeurs d'IH jusqu'à presque 7 % de COT, c'est-à-dire dans la grande majorité de ces sédiments.

Peters [1986] suggère que la matière organique de type III est moins sensible à l'effet de la matrice minérale que celle de type II. La différence la plus significative entre les valeurs d'IH des roches brutes et des kérogènes, a été observée dans les sédiments qui contiennent essentiellement de la MOA. En revanche, dans les sédiments maykopiens où prédomine la fraction continentale cette différence diminue bien que les teneurs en COT y soient plus faibles. Etant donné qu'il s'agit toujours de sédiments immatures, on peut admettre que ceci résulte de la différence du type de MO.

Ainsi, il s'ensuit qu'après la destruction de la matrice minérale, les kérogènes isolés des sédiments maykopiens montrent généralement des valeurs d'IH considérablement plus importantes, ce qui laisse supposer la présence, dans ces sédiments, de matière organique d'origine principalement marine. Toutefois, il n'en reste pas moins que cette matière organique est plus ou moins bien préservée.

La corrélation existant entre les valeurs d'IH des kérogènes et les pourcentages de la MOA dans les palynofaciès, observée auparavant dans d'autres sédiments marins [Sum-

merhayes, 1981 ; Tribovillard et Gorin, 1991] apporte sur ce point un autre témoignage. Elle démontre que la qualité pétrologène des sédiments maykopiens est directement imputable à la MOA préservée dans ces sédiments. A ce propos, il faut préciser que les échantillons qui se caractérisent par les valeurs d'IH les plus élevées pour les deux régions et qui se trouvent à part sur la figure 5B se sont accumulés durant la seconde moitié de l'Oligocène inférieur, période qui serait marquée par l'augmentation exceptionnelle de la productivité primaire dans le bassin maykopien [Saint-Germès *et al.*, 2000b]. Outre la MOA, ces échantillons contiennent des dinokystes bien préservés et très peu diversifiés [Zaporozhets, 1998b].

Enfin, les rapports atomiques H/C relativement élevés qui caractérisent les sédiments maykopiens étudiés apportent un argument décisif dans la détermination du type de matière organique que ces derniers renferment. Ces résultats font apparaître clairement que la MOA prédominante dans les sédiments oligocènes des zones centrales profondes du bassin maykopien est essentiellement d'origine marine.

Dans les sédiments de la base de la Série de Maykop en Azerbaïdjan, la prédominance de la matière organique marine dans les échantillons présentant des teneurs en COT et des valeurs d'IH très différentes est également mise en évidence par l'analyse de la fraction saturée des hydrocarbu-

res. En effet, les pics des *n*-alcanes d'origine algale y sont les plus importants. En revanche, les pics dans le domaine *n*-C₂₇ – *n*-C₃₁ révèlent une contribution de la matière organique continentale. L'importance des stéranes C₂₇ et C₂₈ témoignerait de même de la présence de matière organique phytoplanktonique [Huang et Meinshein, 1979 ; Philp, 1985]. A l'opposé, des stéranes C₂₉ indiquent, d'après Huang et Meinshein [1979] l'apport de végétaux supérieurs. Toutefois, Volkman [1986, 1988] a montré que les sédiments marins, déposés dans les environnements pélagiques éloignés de l'influence terrigène se caractérisent également par la prédominance de stéranes C₂₉. Ainsi, cet auteur conclut qu'il pourrait exister une source marine de stéranes C₂₉. Leur présence dans les roches précambriennes [Fowler et Douglas, 1987 ; Bazhenova et Arefiev, 1997] ne laisse aucun doute sur ce point. Selon Fowler et Douglas [1987] ces stéranes pourraient provenir de cyanobactéries. En revanche, la présence de stéranes C₃₀ met définitivement en évidence la matière organique d'origine marine [Moldowan *et al.*, 1985].

Mécanismes de préservation de la matière organique

Outre le processus de dépolymérisation-recondensation de biomacromolécules classiquement connu [Tissot et Welte, 1984], plusieurs mécanismes responsables de la préservation de la matière organique sédimentaire ont été récemment mis en évidence. Ainsi, il a été montré que des macromolécules résistantes pouvaient être sélectivement préservées au cours de la fossilisation [Largeau *et al.*, 1986] les autres constituants cellulaires étant dégradés. De telles macromolécules ont été notamment mises en évidence dans les parois externes de nombreuses microalgues [Atkinson *et al.*, 1972 ; Largeau *et al.*, 1986, 1990 ; Goth *et al.*, 1988 ; Derenne *et al.*, 1989, 1991, 1992]. Au cours de la fossilisation, ces parois résistantes conservent certaines caractéristiques morphologiques. Ainsi les parois les plus fines (~15nm) conduisent à la formation de structures uniquement visibles au MET [Raynaud *et al.*, 1989] appelées ultralaminae [Largeau *et al.*, 1990]. Ces macromolécules étant hautement aliphatiques, les kérogènes dérivés sont caractérisés par de forts IH [e.g. Derenne *et al.*, 1991].

Il a été également montré que certains composés lipidiques labiles de la matière organique peuvent acquérir un caractère résistant par sulfuration naturelle, i.e. incorporation de soufre dans des lipides fonctionnalisés et dans des sucres [Sinninghe Damsté *et al.*, 1989, 1990]. Ce mécanisme se produit en présence d'un excès de H₂S dans les environnements euxiniques où l'apport de la matière organique facilement métabolisable favorise la prolifération des bactéries sulfato-réductrices. Enfin, depuis peu, un rôle protecteur de la matrice minérale a été mis en évidence. En effet, la matière organique peut être adsorbée ou piégée dans des grains minéraux ou au sein d'une alternance de nanocouches minérales et ainsi être protégée de l'influence des dégradations diagénétiques. Ce type de mécanisme est surtout considéré dans les sédiments argileux [Lee, 1992 ; Keil *et al.*, 1994, Collins *et al.*, 1995 ; Salmon *et al.*, 1997, 2000].

Ce travail montre que dans la Série de Maykop, une tendance globalement positive existe entre les valeurs d'IH et les teneurs en soufre organique (fig. 7). Ceci suggère que la sulfuration des composés lipidiques, permettant à ces

derniers d'acquérir une plus grande résistance à la dégradation bactérienne [Sinninghe Damsté *et al.*, 1989], aurait favorisé la formation de certains kérogènes à fort potentiel pétrologène dans les sédiments dysoxygènes-anoxiques de la Série de Maykop. L'incorporation du soufre dans la matière organique durant la diagenèse précoce est possible seulement lorsque plusieurs conditions sont réunies, notamment : (1) une intense réduction des sulfates, résultant de conditions strictement réductrices et d'une abondance de matière organique métabolisable et (2) des proportions de fer réactif insuffisantes pour piéger tout le sulfure d'hydrogène produit au cours de la sulfato-réduction [Berner, 1984].

L'intensité de la sulfato-réduction dans les sédiments maykopiens et probablement dans la colonne d'eau est attestée par un ensemble d'indices lithologiques et géochimiques : la lamination de la plupart des sédiments, l'abondance de la pyrite et de la jarosite, les rapports élevés de Mo/Mn (coefficient de stagnation ; Nedoumov [1993]), l'enrichissement des sédiments en uranium [Stolyarov et Ivleva, 1991, 1995 ; Popov *et al.*, 1993]. Les observations des lames minces mettent également en évidence l'abondance des petits framboïdes de pyrite dans ces sédiments. Toutefois, d'après les données de Sidorenko [1964] dans les sédiments maykopiens des régions précaucasiennes, il resterait toujours du fer disponible pour réagir avec le sulfure d'hydrogène. Par conséquent, le H₂S qui aurait été produit pendant la réduction des sulfates devrait *a priori* avoir été piégé dans les sédiments maykopiens sous forme de pyrite [e.g. Goulayeva, 1953 ; Ouspensky, 1970].

Cependant, les études des différentes formes de fer dans les sédiments actuels de la mer Noire, le plus grand bassin anoxique connu aujourd'hui, ont montré que même les sédiments déposés sous la colonne d'eau euxinique contiennent non pas seulement du fer sulfuré, mais aussi des formes oxydées du fer [Strakhov, 1959, Canfield *et al.*, 1996 ; Lyons, 1997 ; Raiswell *et al.*, 2001]. De plus, les sulfures de fer dans les sédiments déposés sous une tranche d'eau anoxique représentent au maximum la moitié de la quantité du fer réactif, mais généralement beaucoup moins [Strakhov, 1959]. Or, il semblerait que, dans les bassins relativement isolés se caractérisant par la restriction de la circulation des eaux, ces dernières puissent être euxiniques, c'est-à-dire contenir du H₂S libre, même si tout le fer réactif dans les sédiments n'est pas utilisé pour former de la pyrite.

Néanmoins, l'abondance du fer réactif dans les sédiments du Précaucase peut, en partie, expliquer le fait que les kérogènes analysés présentent, en moyenne, des rapports atomiques Sorg/C plus faibles que ceux observés dans les kérogènes d'Azerbaïdjan. En revanche, la faible teneur en soufre organique observée dans l'échantillon A de black shale d'Azerbaïdjan à très forte valeur d'IH montre que l'incorporation de soufre dans les kérogènes n'est pas le seul mécanisme ayant conduit à la préservation de la matière organique dans les sédiments maykopiens.

D'ailleurs, les observations au MET effectuées sur les échantillons d'Azerbaïdjan permettent de préciser cet autre mécanisme. En effet, elles montrent, que l'augmentation des valeurs d'IH dans ces sédiments s'accompagne de l'augmentation de l'abondance de structures laminaires en coupes ultraminces. Par conséquent, les fortes valeurs d'IH observées dans ces sédiments doivent également refléter la

meilleure préservation des structures héritées de bio-macromolécules d'origine algale. En effet, comme mentionné ci-dessus, ces macromolécules sont hautement aliphatiques et conduisent donc à des kérogènes caractérisés par de fortes valeurs d'IH.

Cependant, dans le cas présent on ne peut pas parler de « préservation sélective » au sens strict, car ce concept suppose la fossilisation des bio-molécules résistantes indépendamment des conditions environnementales. Or dans les sédiments étudiés d'Azerbaïdjan, les observations des coupes ultraminces révèlent une apparition progressive des nanostructures laminaires au fur et à mesure de l'augmentation des valeurs d'IH. En même temps, comme en témoignent les études de biomarqueurs, la source de la matière organique ne change pas fondamentalement lors de l'accumulation des sédiments se caractérisant par des teneurs en COT et des valeurs d'IH très différentes. Ceci incite à conclure qu'il s'agit plutôt d'une dégradation différentielle des composés aliphatiques, qui serait contrôlée non seulement par leur résistance intrinsèque, mais probablement aussi par les variations des paramètres externes tels que les conditions oxydo-réductrices [Khavari Khorasani et Michelsen, 1991] et la productivité primaire [Wakeham *et al.*, 1984]. Il est connu, par exemple, que l'augmentation de la productivité primaire conduit à l'augmentation du flux des pelotes fécales au fond du bassin [Pilskaln et Honjo, 1987], ce qui conduit à la meilleure protection de dégradation de la matière organique phytoplanctonique.

Outre les deux mécanismes discutés ci-dessus, nos études ont mis en évidence que les minéraux argileux constituant les sédiments maykopiens présentent une forte capacité de rétention de composés organiques. Ainsi, la matrice argileuse pourrait aussi jouer un rôle protecteur dans la préservation de la matière organique dans les sédiments maykopiens.

En somme, ces études confirment que la préservation de la matière organique peut résulter de l'action commune de divers processus dans les mêmes sédiments. En particulier, les différents mécanismes alternaient, voire coexistaient, conduisant à la préservation de la matière organique marine dans les sédiments maykopiens. Ainsi, plus généra-

lement, il semble qu'il faille être réservé sur une extension à l'ensemble de la série sédimentaire de l'un des mécanismes de préservation de la matière organique mis en évidence seulement sur quelques échantillons.

CONCLUSIONS

Les études effectuées montrent que la MOA qui prédomine dans les sédiments de l'Oligocène du Précaucase et dans les sédiments maykopiens de différents âges de l'Azerbaïdjan est principalement d'origine marine.

Les faibles valeurs d'IH observées dans la plupart de ces sédiments résultent d'un important effet de la matrice minérale comme en témoigne la pyrolyse Rock-Eval des kérogènes. Cet effet diminue avec l'augmentation des teneurs en COT, il reste toutefois important jusqu'à environ 7 % de COT. Ainsi, les valeurs d'IH mesurées dans les roches faiblement à moyennement riches en COT n'expriment pas le type de matière organique qu'elles renferment. Ceci explique la discordance apparente entre les données de la pyrolyse Rock-Eval des roches brutes et l'abondance de la MOA dans les palynofaciès. Les valeurs élevées d'IH et des rapports atomiques H/C des kérogènes démontrent l'origine principalement marine de la matière organique dans les sédiments maykopiens.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la préservation de la matière organique marine dans les sédiments maykopiens. Ainsi, la sulfuration naturelle a joué un rôle dans la préservation de la MO mais certains échantillons ont bénéficié de conditions favorables à une dégradation plus limitée de macromolécules aliphatiques se traduisant par de forts IH en dépit de teneurs relativement faibles en Sorg. De plus, un rôle protecteur de la matrice argileuse ne peut être exclu.

Remerciements. – Ce travail a bénéficié du soutien financier du programme « Péri-Téthys » (projet 95-96/75). Nous remercions M. Akhmetiev (GIN, Moscou), S. Popov (PIN, Moscou) et I. Guliev (GIA, Bakou) de leur aide pour l'échantillonnage ainsi que B. Rousseau (ENS, Paris) pour les coupes ultraminces. Cet article a bénéficié des remarques de J.-R. Disnar et N. Tribouvillard qui en ont assuré une relecture critique.

Références

- ALIZADÉ K.A., AZIZBEKOVA A.I. *et al.* (1980). – Dépôts de l'Oligocène et du Miocène de Talish et du flanc sud-est du Petit Caucase. Stratigraphie et faune. – Bakou, Geol. Inst. Goubkin AN Az SSR, 200 p. (en russe).
- ATKINSON A.W., GUNNING B.E.S. & JOHN P.C.L. (1972). – Sporopollenin in the cell wall of *Chlorella* and other algae : Ultrastructure, chemistry and incorporation of ¹⁴C-acetate, studied in synchronous culture. – *Planta* (Berlin), **107**, 1-32.
- BARANGER P., DISNAR J.-R., FARJANEL G. & FOURMONT D. (1989). – Données géochimiques et optiques de la MO (Bresse). – *Bull. Soc. géol. Fr.*, (8), **5**, 967-978.
- BAZHENOVA O.K. & AREFIEV O.A. (1997). – Geochemical peculiarities of Pre-Cambrian source rocks in the East European Platform. – *Org. Geochem.*, **25**, 5-7, 341-351.
- BERNER R.A. (1984). – Sedimentary pyrite formation : an update. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 605-615.
- BOUSSAFIR M. & LALLIER-VERGÈS E. (1997). – Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay Formation (KCF) : an update *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2002, n° 5
- fossilisation model for marine petroleum source-rocks. – *Mar. Petrol. Geol.*, **14**, 1, 75-83.
- CANFIELD D.E., LYONS T.W. & RAISWELL R. (1996) – A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments. – *Am. J. Sci.*, **296**, 818-834.
- CLARK R.C. & BLUMER M. (1967). – Distribution of paraffins in marine organisms and sediments. – *Limnol. Oceanog.*, **12**, 79-85.
- COLLINS M.J., BISHOP A.N. & FARRIMOND P. (1995). – Sorption by mineral surfaces : rebirth of the classical condensation pathway for ke rogen formation ? – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2387-2393.
- COMBAZ A. (1964). – Les palynofaciès. – *Rev. Micropaléont.*, **7**, 205-218.
- DE LEEUW J.W., FREWIN N.L., VAN BERGEN P.F., SINNINGHE DAMSTÉ J.S. & COLLINSON M.E. (1995). – Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm. In : D.W.J. BOSENCE and P.A. ALLISON (Eds.), *Marine palaeoenvironmental analysis from fossils.* – *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **83**, 43-71.

- DERENNE S., LARGEAU C., CASADEVALL E. & BERKALOFF C. (1989). – Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus braunii*. – *Phytochemistry*, **28**, 1137-1142.
- DERENNE S., LARGEAU C., CASADEVALL E., BERKALOFF C. & ROUSSEAU B. (1991). – Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae : Origin of ultralaminae. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1041-1050.
- DERENNE S., METZGER P., LARGEAU C., VAN BERGEN P.F., GATELLIER J.P., SINNINGHE DAMSTE J.S., DE LEEUW J.W. & BERKALOFF C. (1992). – Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. – *Org. Geochem.*, **19**, 299-313.
- ESPITALIÉ J., DEROO G. & MARQUIS F. (1985-1986). – La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. – *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **40/5**, 563-579, **40/6**, 755-784, **41/1**, 73-89.
- ESPITALIÉ J., MADEC M. & TISSOT B. (1980). – Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis ; Influence on petroleum generation and migration. – *AAPG Bull.*, **64**, 59-66.
- FADEEVA N.P. (1973). – Matière organique dispersée des sédiments cénozoïques de la dépression de l'Ouest de Kuban – Thèse Univ. d'Etat de Moscou, 170 p. (en russe).
- FOWLER M.G. & DOUGLAS A.G. (1987). – Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of late Precambrian ages from eastern Siberia. – *Org. Geochem.*, **11**, 201-213.
- GOTH K., DE LEEUW J.W., PUTTAMN W. & TEGELAAAR E.W. (1988). – Origin of Messel oil shale kerogen. – *Nature*, **336**, 759-761.
- GOULAEVA L.A. (1953). – Sédiments des bassins euxiniques de l'histoire géologique. – *Dokladi AN SSSR*, **XCII**, 5, 1019-1022 (en russe).
- GROSSGUEYM V.A. (1972). – Sédimentation terrigène au cours du Mésozoïque-Cénozoïque sur partie européenne de l'URSS. – *Troudi VNIGRI*, Leningrad, 314, p. 248 (en russe).
- HUANG W.-Y. & MEINSHEIN W.G. (1979). – Sterol as ecological indicators. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 739-745.
- KEIL R.G., MONTLUÇON D.B., PRAHL F.G. & HERGES J.I. (1994). – Sorptive protection of labile organic matter in marine sediments. – *Nature*, **370**, 549-551.
- KHAVARI KHORASANI G. & MICHELSEN J. (1991). – Primary alteration-oxidation of marine algal organic matter from oil source rocks of the North Sea and Norwegian Arctic : new findings. – *Org. Geochem.*, **19**, 4-6, 327-343.
- KIMBLE B.J., MAXWELL J.R., PHILP R.P., EGLINTON G., ALBRECHT P., ENSMINGER A., ARPINO P. & OURISSON G. (1974). – Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1165-1181.
- KLOUBOVA T.T. (1967). – Réactions catalytiques des minéraux argileux et leur rôle dans la genèse du pétrole. In : Genèse du pétrole et du gaz. – Nedra, Moscou, pp. 228-234 (en russe).
- KLOUBOVA T.T. (1988). – Série de Maykop du Précaucase d'Ouest. In : Réservoirs argileux du pétrole et du gaz. – Nedra, Moscou, pp. 74-84 (en russe).
- KORCHAGINA Yu. I., GULIEV I.S. & ZEINALOVA K.S. (1988). – Potentiel pétrolier des dépôts mésozoïques-cénozoïques profonds de bassin du Sud de la mer Caspienne. In : Problèmes de richesse en pétrole et en gaz du Caucase. – Nauka, Moscou, 235-247 (en russe).
- KRHOVSKÝ Y., ZAPOROZHETS N.I., RADIONOVA E.P. & AKHMETIEV M.A. (1995). – Microphytoplankton, pollen, spores and plant's megafossils from maykopian deposits of Belaya valley, north west Pre-Caucasus : preliminary results of studying. In : Materials of symposium « Paleontology and stratigraphy of the Eocene-Miocene sections of the western Pre-Caucasia ». – Moscou-Krasnodar-Maykop, 1-9 august, 3 p.
- LALLIER-VERGES E., BERTRAND P., HUC A.-Y., BÜCKEL D & TREMBLAY P. (1993). – Control of the preservation of organic matter by productivity and sulphate reduction in Kimmeridgian shales from Dorset (UK). – *Mar. Geol.*, **10**, 600-605.
- LARGEAU C., DERENNE S., CASADEVALL E., BERKALOFF C., COROLLEUR M., LUGARDON B., RAYNAUD J.-F. & CONNAN J. (1990). – Occurrence and origin of « ultralaminae » structures in « amorphous » kerogens of various source rocks and oil shales. – *Org. Geochem.*, **16**, 889-895.
- LARGEAU C., DERENNE S., CASADEVALL E., KADOURI A. & SELIER N. (1986). – Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of torbanite. – *Org. Geochem.*, **10**, 1023-1032.
- LARSKAYA E.S. (1966). – Rôle des facteurs géologiques et géochimiques dans l'accumulation de la matière organique dispersée dans les dépôts mésozoïques et cénozoïques du Précaucase occidental. – *Litologia i poleznye iskopaemye*, **6**, 65-77 (en russe).
- LEE C. (1992). – Controls on organic carbon preservation : the use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3323-3335.
- LEIN A.Yu., IVANOV M.V. & VAINSTEIN V.F. (1990). – Bilan d'hydrogène sulfureux dans la zone profonde de la mer Noire. – *Microbiologia*, **59**, 4, 656-664 (en russe).
- LITTKER R. (1993). – Deposition, diagenesis and weathering of organic matter-rich sediments. – *Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag, 47, 216.
- LYONS T.W. (1997). – Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3367-3382.
- MOLDOWAN J.M., SEIFERT W.K. & GALLEGOS (1985). – Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. – *AAPG Bull.*, **69**, 8, 1255-1268.
- NEDOUMOV R.I. (1993). – Problèmes de la lithologie, de la géochimie et de la paléogéographie des dépôts cénozoïques du Précaucase (1ère partie). – *Litologia i poleznye iskopaemye*, **6**, 36-54 (en russe).
- NOVOS G.I. & VLADARSKAYA V.R. (1968). – Liaisons génétiques entre la possibilité pétrolière des dépôts du Précaucase et de Transcaucasie et la minéralogie des argiles. – *Litologia i poleznye iskopaemye*, **3**, 104-119 (en russe).
- ORR W.L. (1986). – Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oil. – Advances in Organic Geochemistry, 1985. – *Org. Geochem.*, **10**, 499-516.
- OUSPENSKY V.A. (1970). – Introduction à la géochimie du pétrole. – Nedra, Leningrad, 308p.(en russe).
- PETERS K.E. (1986). – Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. – *AAPG Bull.*, **70**, 3, 318-329.
- PHILP R.P. (1985). – Biological markers in fossil fuel production. – *Mass Spectrometry Reviews*, **4**, 1-54.
- PILSKALN C.H. & HONJO S. (1987). – The fecal pellet fraction of biogeochemical particle fluxes to the deep sea. – *Global Biogeochem. Cycles*, **1**, 31-48.
- POLSTER L.A., ZKHOUS I.D. & GOUSEVA A.N. (1960). – Matière organique et minéraux argileux du Précaucase oriental. – AN SSSR, Moscou, 206 p. (en russe).
- POPOV S.V. & STOLYAROV A.S. (1996). – Paleogeography and anoxic environments of the Oligocene-Early Miocene eastern Paratethys. – *Isr.J.Earth.Sci.*, **45**, 161-167.
- POPOV S.V., AKHMETIEV M.A., ZAPOROZHETS N.I., VORONINA A.A. & STOLYAROV A.S. (1993). – Evolution of the Paratethys in the late Eocene-early Miocene. – *Strat. Geol. Correlation*, **1**, 6, 572-600.
- RAISWELL R., NEWTON R. & WIGNALL P.B. (2001). – An indicator of water-column anoxia : resolution of biofacies variations in the Kimmeridge clay (Upper Jurassic, U.K.). – *J. Sedim. Res.*, **71**, 2, 286-294.
- RAYNAUD J.-F., LUGARDON B. & LACRAMPE-COULOUME G. (1988). – Observation de membranes fossiles dans la matière organique « amorphe » de roches mères de pétrole. – *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **307**, 2, 1703-1709.
- RAYNAUD J.-F., LUGARDON B. & LACRAMPE-COULOUME G. (1989). – Structure lamellaire et bactéries, composants essentiels de la matière organique amorphe des roches mères. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, **13**, 1, 1-21.
- ROWLAND S. & ROBSON (1990). – The widespread occurrence of highly branched acyclic C20, C25 and C30 hydrocarbons in recent sediments and biota-a review. – *Mar. Environ. Res.*, **30**, 191-216.
- SAINT-GERMÈS M. (1998). – Etude sédimentologique et géochimique de la matière organique du bassin maykopien (Oligocène – Miocène inférieur) de la Crimée à l'Azerbaïdjan. – Thèse Univ. Paris VI, *Mém. Sc. Terre Univ. P. et M. Curie*, Paris, n° **98-24**, 295 p.
- SAINT-GERMÈS M., BAZHENOVA O., BAUDIN F., ZAPOROZHETS N. & FADEEVA N. (2000b). – Organic matter of the Oligocene sediments of the

- northern Caucasus. – *Lithologia i poleznye iskopaemye*, **1**, 56-73.
- SAINT-GERMÈS M., BOCHERENS H., BAUDIN F. & BAZHENOVA O. (2000a). – Evolution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des matières organiques de la Série de Maykop au cours de l'Oligocène-Miocène inférieur. – *Bull. Soc. géol. Fr.*, **171**, **1**, 13-23.
- SALMON V., DERENNE S., LALLIER-VERGES E., LARGEAU C. & BEAUDOIN B. (2000). – Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. – *Org. Geochem.*, **31**, 463-474.
- SALMON V., DERENNE S., LARGEAU C., BEAUDOIN B., BARDOUX G. & MARIOTTI A. (1997). – Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (central Italy) : indications for an important role of the 'sorpitive protection' pathway. – *Org. Geochem.*, **27**, 423-438.
- SIDORENKO S.A. (1964). – Caractéristique géochimique des dépôts maykopiens du Précaucase oriental et occidental. – *Geologia nefi i gaza*, **10**, 47-51 (en russe).
- SINNINGHE DAMSTÉ J.S., EGLINTON T.I., RIJSTRA W.I.C. & DE LEEUW J.W. (1990). – Characterization of organically bound sulfur in high-molecular-weight sedimentary organic matter using flash pyrolysis and Raney Ni desulfurization. In : W.L. ORR and O.M. WHITE Eds., *Geochemistry of sulfurs in fossil fuels*. – *Amer. Chem. Soc. symp. series*, **429**, 486-528.
- SINNINGHE DAMSTÉ J.S., RIJSTRA W.I., 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*, **55**, 1343-1355.
- SOKOLOV B.A., KORCHAGINA Yu.I. & MIRZOEVA D.A. (1990) – Production et accumulation du pétrole et du gaz dans le Précaucase oriental. – Moscou, Nauka, 204 p (en russe).
- STOLYAROV A.S. & IVLEVA E.I. (1991). – Gisements métallifères d'os des poissons dans les dépôts maykopiens de la région métallifère d'Ergheni. – *Litologia i poleznye iskopaemye*, **6**, 70-83 (en russe).
- STOLYAROV A.S. & IVLEVA E.I. (1995). – Gisements d'uranium et de terres rares liés avec les concentrations d'os des poissons. In : Formation de minerais d'uranium et de terres rares dans les roches sédimentaires. – Nauka, Moscou, 201-222 (en russe).
- STOLYAROV A.S. (1991). – Paléogéographie du Précaucase, de Volga-Don et du Mangouchlak à l'Eocène supérieur-Oligocène inférieur. – *Bull. MOIP, Geol*, **66**, **4**, 64-80 (en russe).
- STRAKHOV N.M. (1959). – Formes de fer dans les sédiments de la mer Noire et leur rôle pour la théorie de la diagenèse. In : Pour la compréhension de la diagenèse des sédiments. – Nauka, Moscou, 92-119 (en russe).
- SUMMERHAYES C.P. (1981). – Organic facies of Middle Cretaceous black shales in deep North Atlantic. – *AAPG Bulletin*, **65**, 2364-2380.
- TEN HAVEN H.L., LAFARGUE E. & KOTARBA M. (1993). – Oil/oil and oil/source rock correlations in the Carpathian foredeep and overthrust, south-east Poland. – *Org. Geochem.*, **20**, **7**, 935-959.
- TISSOT B., OUDIN J.L. & PELET R. (1971). – Critères d'origine et d'évolution des pétroles. Application à l'étude géochimique des bassins sédimentaires. – *Advances Org. geoch.*, Oxford, Pergamon Press, 113-134.
- TISSOT B., DURAND B., ESPITALIE J. & COMBAZ A. (1974). – Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. – *AAPG Bull.*, **58**, 499-506.
- TISSOT B.P. & WELTE D.H. (1984). – Petroleum formation and occurrence. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 699 p.
- TRIBOVILLARD N.-P. & GORIN G.E. (1991). – Organic facies of the early Albian Niveau Paquier, a key black shale horizon of the Marnes Bleues Formation in the Vocontian Trough (Subalpine Ranges, SE France). – *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeocol.*, **85**, 227-237.
- TYSON R.V. (1995). – Sedimentary organic matter. Organic facies and palynofacies. – Chapman & Hall, London, 615p.
- ULMISHEK G.F. & KLEMME H.D. (1992). – Areal and spatial distribution effectiveness of the world's petroleum source rocks. In : *Proceedings of the Thirteenth World Petroleum Congress, Volume 2. Exploration and Production*, 121-136.
- VOLKMAN J.K. (1986). – A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. – *Org. Geochem.*, **9**, 83-99.
- VOLKMAN J.K. (1988). – Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In : A.J. FLEET, K. KELTS, M.R. TALBOT Eds., *Lacustrine petroleum source rocks*. – *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **40**, 103-122.
- WAKEHAM S.G., FARRINGTON J.W. & GAGOSIAN R.B. (1984). – Variability in lipid flux and composition of particulate organic matter in the Peru upwelling region. – *Org. Geochem.*, **6**, 204-215.
- WAPLES D.W. & MACHIHARA T. (1991). – Biomarkers for geologists – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. – *AAPG Methods in Exploration series*, **9**, 91p.
- WILKIN R.T., BARNES H.L. & BRANTLEY S.L. (1996). – The size of framboidal pyrite in modern sediments : An indicator of redox conditions. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, **20**, 3897-3912.
- ZAPOROZHETS N.I. (1998a). – Nouvelles données sur la phytostratigraphie d'Eocène et d'Oligocène d'Ergheni du Nord (Sud de la plate-forme russe). – *Stratigraphia Geologiticheskaya corelat-sia*, **6**, **3**, 56-73 (en russe).
- ZAPOROZHETS N.I. (1998b). – Palynostratigraphie et la division en zone de dinokystes des dépôts de l'Eocène moyen – Miocène inférieur de la rivière Belaya (Précaucase du Nord-Ouest). – *Stratigraphia Geologiticheskaya corelat-sia*, **7**, **2**, 61-78 (en russe).