

Géochimie

Données nouvelles sur le contenu organique des dépôts phosphatés du gisement de Ras-Draâ (Tunisie)

Aida Ben Hassen^{a,*}, Jean Trichet^a, Jean-Robert Disnar^a, Habib Belayouni^b

^a *Institut des sciences de la terre d'Orléans, CNRS, université d'Orléans – université François-Rabelais, Tours (UMR 6113), campus géosciences, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France*

^b *Département de géologie, faculté des sciences de Tunis, université de Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie*

Reçu le 6 avril 2008 ; accepté après révision le 16 février 2009

Présenté par Zdenek Johan

Résumé

L'étude de la matière organique (MO) associée aux sédiments phosphatés a été conduite sur des fractions séparées – grains phosphatés (*pellets*) et leurs matrices – de strates riches en phosphate du gisement de Ras-Draâ. Cette étude a réuni des analyses géochimiques élémentaires C, N, S, des analyses par pyrolyse Rock-Eval (RE) et des extractions des substances humiques (SH). Les données géochimiques fournies par l'analyse CNS et par la pyrolyse RE indiquent : (i) des teneurs en carbone organique total (COT) plus élevées dans les matrices (atteignant 4,00 %) que dans les *pellets* ($\leq 1,62$ %) ; (ii) la présence, dans les deux fractions, d'une MO se rattachant à la lignée II, planctonique marine, plus ou moins oxydée ; (iii) une faible évolution diagenétique subie par la MO dans chacune des fractions (Tmax, globalement < 430 °C). Les données quantitatives de l'extraction et du fractionnement des SH en acides fulviques, humiques et humine, indiquent une forte abondance de composés humiques extractibles (CH) dans les *pellets* ($C_{CH} \sim 70$ % de la somme du COT des fractions séparées COTfr) et une présence occasionnelle, en faibles quantités, de CH extractibles dans les matrices. Cette situation exclut que ces *pellets* se soient constitués de façon authigénique au sein de leur matrice, ce qui est pleinement conforme à la possibilité, récemment formulée, qu'il s'agisse de fèces de poissons. **Pour citer cet article : A. Ben Hassen et al., C. R. Geoscience 341 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

New data on the organic matter associated to phosphatic ores of the Ras-Draâ deposit (Tunisia). The study of the organic matter (OM) content of phosphatic sediments from the Ras-Draâ deposit, Tunisia, was carried on the two separated lithological fractions constituting the bulk sediments, namely phosphatic grains (*pellets*) and their associated matrices. The geochemical characterization of the OM present in pellets and in their matrices by CNS elemental analysis and RE pyrolysis indicates that: (i) the TOC content is higher in matrices (where it reaches 4.00%), than in pellets in the same strata where it does not exceed 1.62%; (ii) the presence of more or less oxidized marine planktonic OM in both fractions; (iii) a low degree of diagenetic evolution of the OM in both fractions (RE Tmax globally < than 430 °C). The chemical extraction of the humic substances (HS) from both fractions followed by the separation of fractions according to the IHSS procedure, systematically indicates a higher abundance of extractable humic compounds (HC) in the pellets ($C_{HC} \sim 70\%$ of the sum of TOC in the separated fractions, TOCfr) and a variable but lower extraction yield in matrices ($C_{HC} \sim 18\%$ TOCfr). This significant difference between both fractions excludes the possibility that

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : aidabenhassen@yahoo.fr (A. Ben Hassen).

pellets formed authigenically from, and within, their matrix. This is consistent with recent findings suggesting that these pellets could be fish feces. **To cite this article: A. Ben Hassen et al., C. R. Geoscience 341 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots clés : Phosphorites ; Pellets ; Exogangue ; Matière organique ; Substances humiques ; Fèces

Keywords: Phosphorites; Pellets; Exogangue; Organic matter; Humic substances; Feces

Abridged English version

Introduction

The organic components within sedimentary phosphorites (more than 50% of carbonate-apatite) have been studied for ca. 30 years [3,4,15,16]. Early works provided information about the nature and the origin (essentially phytoplanktonic) and the low degree of diagenetic evolution of this organic matter (OM). Moreover, all these studies highlighted the quantitative importance of extractable humic compounds (HC) in the OM associated to phosphorites. The abundance of such extractable HC was also correlated positively with the high content of phosphorus (P) in the deposits. However, these works were performed on bulk phosphorites (pellets plus matrices). Thus, it was mandatory, from the petrological and geochemical points of view, to carry out a comparative study of the specific composition and properties of the OM of isolated pellets and matrices.

Material and methods

The studied samples were collected from the Ras-Draâ mine (Gafsa-Métlaoui basin, Tunisia). The phosphatic grains (“pellets”) were separated from their matrix by granulometric fractionation after hand-processing the bulk samples under water. For the analysis, we selected pellets whose size lie between 100 and 500 μm and matrix samples defined by a grain size < 50 μm . The study of both fractions was performed by elemental analysis (CNS, Leco apparatus), Rock-Eval (RE) pyrolysis, humic substances (HS) extraction and fractionation in their constitutive components (Fig. 3).

Results and discussion

The results of the geochemical analyses were (see Fig. 3, Table 1):

(1) The Total Carbon (C_T) content in the phosphatic pellets is $\sim 2.31\%$ compared to $\sim 3.52\%$ in the embedding matrices (8 samples analysed). Total

N and S contents (N_T and S_T) are also significant and fairly homogeneous in the two respective fractions (N_T pellets $\sim 0.03\%$, N matrices $\sim 0.07\%$, S_T pellets $\sim 0.11\%$, S_T matrices $\sim 0.16\%$). The Total Organic Carbon (TOC) content varies between 0.30% and 1.62% in phosphatic pellets and between 1.22% and 4.05% in their matrices.

- (2) The characterization of the OM contained in the two fractions by RE pyrolysis concludes, on one hand, to the planktonic origin of the OM (Type II), in both fractions, and, on the other hand, to a low degree of maturity of the pelletal and matricial OM (RE $T_{\text{max}} < 430^\circ\text{C}$).
- (3) The extraction of the HC indicates that the bulk OM within the pellets is essentially humic whereas the OM within the matrix of these pellets is not humic but a low mature kerogen.
- (4) The reduced sulphur content in pelletal extractable HC and in matricial kerogens is remarkably high (S_{HC} , pellets $\sim 13\%$, S_{kerogen} matrices $\sim 16\%$).

Conclusion

Such a dramatic difference between the OM content of the pellets and their matrices excludes that pellets formed authigenetically within and from their matrices. Instead, as recently hypothesized [6], these pellets must have an allochthonous source, namely a biological origin in fish feces. Conversely, the high amounts of the reduced organic sulphur in the pellets and matrices OM suggest a diagenetic evolution of both these OM fractions in sulfate-reducing conditions.

1. Introduction

À partir des années 1980, des informations ont été apportées sur la composition de la matière organique (MO) associée aux phosphates [3,4,15,16]. Au-delà de la présence systématique de MO au sein de ces phosphates, ces travaux ont signalé l'importance quantitative de composés de type humique (CH) dans la MO des phosphorites, quel que soit l'âge de celles-ci (CO des CH > 50 % du COT) : e.g. Cambrien (C hum > 45 % COT, [16]) ou Éocène inférieur (C hum > 60 % COT, [3,4]).

Les premières études menées sur des roches totales de phosphates sédimentaires ont ainsi conclu à l'existence, dans les phosphates, d'une association organo (humo)-apatitique, le constituant majeur de ces roches phosphatées étant la carbonate-fluorapatite ou francolite. La MO au sein de cette association semble bénéficier d'une protection contre l'oxydation physicochimique et microbienne. Les buts de cette contribution ont été de préciser la localisation de cette association dans les *pellets*, les matrices ou ces deux fractions de roches totales. Cet objectif nécessitait une séparation préalable soignée de ces deux fractions.

2. Matériel et méthodes

Le gisement phosphaté choisi a été celui de Ras-Draâ situé entre Tozeur et Nefta, en Tunisie méridionale et faisant partie du grand bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui (Fig. 1). Les *pellets* phosphatés ont été séparés par trigranulométrie, après débouillage, à la main et sous l'eau, des matériaux meubles constituant les minerais. Les huit échantillons étudiés ont été prélevés dans huit couches riches en phosphates, numérotées de CI à CVIII, dans la série phosphatée principale du gisement (Fig. 3 ; Tableau 1). La démarche analytique a enchaîné : (1) la séparation granulométrique des grains (*pellets*) phosphatés et de leurs matrices, par tamisage

et sédimentation ; (2) le dosage des teneurs en carbone, azote et soufre totaux ; (3) la caractérisation de l'origine et du degré d'évolution de la MO, par pyrolyse Rock-Eval (RE) ; (4) l'extraction des substances humiques (SH) dans les deux fractions séparées, puis leur fractionnement.

Les particules riches en P ont une taille comprise entre 100 et 500 μm . C'est cette fraction, constituant plus de 90 %, en poids, des grains du matériau initial, que nous avons retenue pour notre étude.

Les dosages du carbone (C_T), de l'azote (N_T) et du soufre (S_T) totaux ont été conduits à l'aide d'un analyseur de type Leco® CNS-2000. La pyrolyse RE a été réalisée avec un RE VI « Turbo » de Vinci Technologies, dans des conditions standard [9–11,13].

L'extraction des SH à partir de la MO contenue dans les *pellets* et les matrices a été réalisée selon le protocole préconisé par l'International Humic Substances Society (IHSS ; [18]). Ce protocole consiste, à partir d'échantillons bruts broyés, à détruire la matrice carbonato-apatitique par une attaque acide (HCl 2N). Une première fraction organique, dite « acido-soluble » ou « hydrophile » (HY), est recueillie dans la solution acide obtenue. Puis les substances humiques (SH) sont extraites dans le résidu de la première attaque acide par des attaques à la soude (NaOH 0,1 N). Le résidu insoluble à l'acide et à la soude est l'humine (HU). Dans le mélange des SH extraites par la soude, les acides humiques (AH)

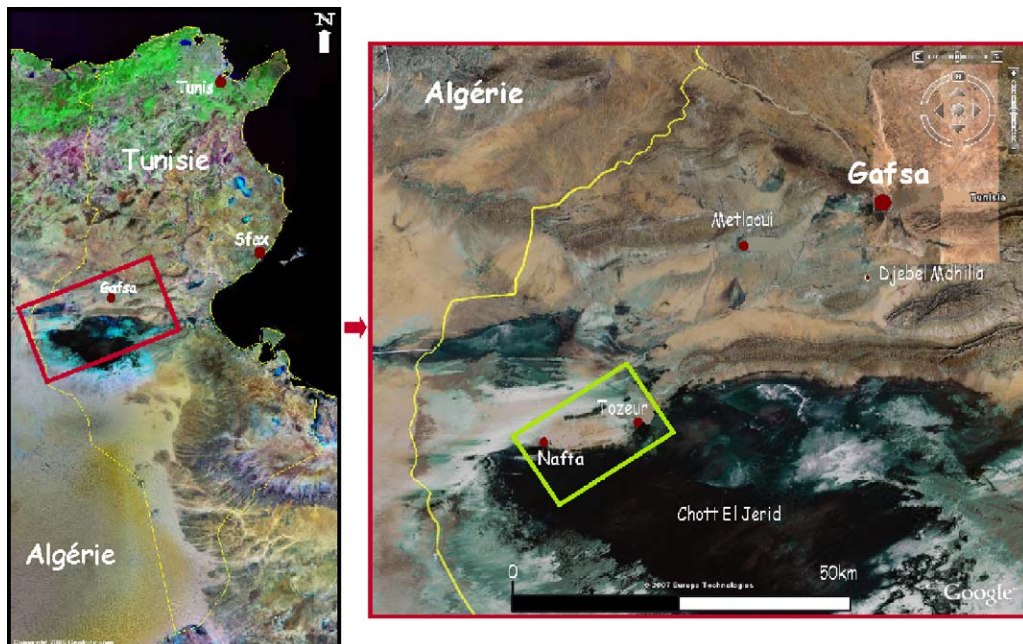


Fig. 1. Carte de localisation du gisement phosphaté de Ras-Draâ dans le bassin de Gafsa-Métlaoui (Tunisie) (source : www.googleearth.com).

Fig. 1. Location map of the Ras-Draâ phosphate ore deposit in the Gafsa-Métlaoui basin, Tunisia.

Tableau 1

Données de l'analyse élémentaire et de la pyrolyse Rock-Eval des *pellets* phosphatés et des matrices des couches (C) CI à CVIII du gisement de Ras-Draâ.

Table 1

Elemental analysis and Rock-Eval pyrolysis data on pellets and matrices from the CI to CVIII layers of the Ras-Draâ deposit.

	C _T (%)	S _T (%)	N _T (%)	COT (%)	Tmax (°C)	IH mg d'HC/g de COT	IO mg de CO ₂ /g de COT
CI Pellets	1,70	0,12	0,05	1,26	ns	9	159
CII Pellets	2,05	0,10	0,03	1,48	ns	12	128
CIII Pellets	2,52	0,09	0,04	0,40	421	240	650
CIV Pellets	2,54	0,10	0,03	0,30	427	123	900
CV Pellets	2,46	0,13	0,04	0,49	427	282	490
CVI Pellets	2,53	0,16	0,04	0,68	422	212	353
CVII Pellets	2,52	0,13	0,04	0,57	421	326	351
CVIII Pellets	2,19	0,07	0,02	1,62	ns	4	111
CI Matrice	2,43	0,10	0,00	2,41	ns	5	25
CII Matrice	2,38	0,10	0,01	2,14	ns	6	56
CIII Matrice	2,71	0,19	0,05	1,22	410	215	139
CIV Matrice	7,23	0,10	0,04	3,24	419	13	31
CV Matrice	3,97	0,60	0,10	3,10	413	430	45
CVI Matrice	3,95	1,08	0,16	3,82	419	354	42
CVII Matrice	5,02	1,04	0,16	4,00	417	549	42
CVIII Matrice	4,20	0,09	0,07	2,57	ns	5	39

C_T, S_T et N_T : C, S, et N totaux déterminés par combustion Leco ; ns : valeurs non significatives du fait d'un très faible signal d'émission de composés hydrocarbonés durant la pyrolyse.

sont précipités à pH 1 par ajout d'HCl 6N, puis séparés des acides fulviques (AF) et récupérés par centrifugation. Ces derniers sont regroupés avec les composés « acido-solubles », obtenus lors de la première attaque acide. Passés sur des colonnes de résines XAD-8 [8], ces composés sont séparés en une fraction hydrophile (HY), non adsorbée sur la résine XAD-8 et récupérée en bas de la colonne d'adsorption et en une fraction adsorbée contenant les AF *sensu stricto*. Ces AF sont élués à l'aide d'une solution d'acétonitrile-eau (75 %, 25 %/vol., vol.). Toutes les fractions obtenues ont été lyophilisées après purification.

3. Résultats et interprétations

3.1. Composition élémentaire CNS

Les teneurs en carbone total (C_T) sont en moyenne (8 échantillons) de 2,31 % dans les *pellets* et de 3,52 % dans les matrices qui les entourent (Tableau 1). Dans les dépôts phosphatés sédimentaires, le C_T se distribue entre des fractions organiques (COT) et minérales (CMIN). Les teneurs en CMIN, obtenues par déduction des quantités de COT (données par la pyrolyse RE) de celles en C_T (données de l'analyse Leco[®]), proviennent, tant des substitutions des groupements PO₄³⁻ par CO₃²⁻ dans le réseau de la carbonate-fluorapatite [6], que des carbonates de Ca et Mg présents dans le sédiment.

Les teneurs en soufre S_T des *pellets* et des matrices sont respectivement de 0,11 % et 0,19 %, en moyenne. Le soufre, constituant commun des dépôts phosphatés sédimentaires, s'y trouve essentiellement sous forme de soufre organique réduit, S²⁻ et, en quantité moindre, sous forme oxydée, sulfones C-SO₂ et sulfoxydes C-O-S [3]. Il peut aussi provenir de substitutions de PO₄³⁻ par SO₄²⁻.

Les teneurs en azote N_T sont globalement homogènes dans les *pellets* (0,03 % en moyenne), mais plus variables dans les matrices (0,04 à 0,15 %).

3.2. Caractérisation géochimique : origine et degré d'évolution de la MO

Les analyses RE sur fractions séparées, *pellets* et matrices, ont été menées dans le but : (i) de compléter les données de la pyrolyse RE sur roches totales obtenues dans des travaux antérieurs [3,7] ; (ii) de reconnaître l'origine de la MO contenue dans chacune de ces deux fractions ; (iii) de préciser l'état d'évolution de cette MO depuis son dépôt.

L'examen des résultats obtenus (Tableau 1, Fig. 2) conduit aux constatations suivantes : (1) les teneurs en COT sont plus élevées dans les matrices (2,81 % en moyenne) que dans les *pellets* où elles ne dépassent pas 1,62 % ; (2) au sein d'une même couche phosphatée et à l'exclusion de valeurs pratiquement nulles dans certains échantillons, l'Index d'Hydrogène (IH) les matrices

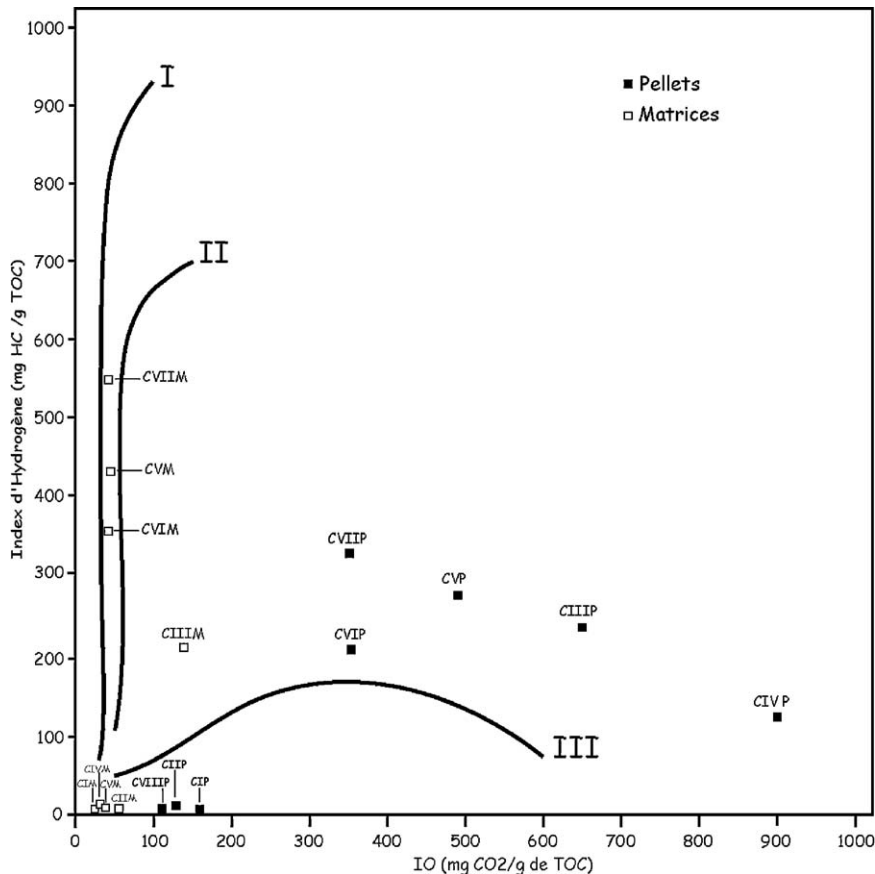


Fig. 2. Diagramme IH-IO montrant la position des points représentatifs de la MO des *pellets* et des matrices des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ.

Fig. 2. IH-IO diagram showing types of OM in pellets and matrices in CI to CVIII layers of the Ras-Draâ deposit.

reste supérieur à ce qu'il est dans les *pellets* (Fig. 2) ; (3) les valeurs de l'Index d'Oxygène (IO) varient de façon significative entre les divers échantillons analysés : les valeurs les plus élevées ($111 < IO < 900$ mg CO₂/g de COT) sont observées dans les *pellets*, alors que les valeurs les plus faibles ($19 < IO < 139$ mg CO₂/g de COT) le sont dans matrices ; (4) les températures atteintes au sommet du pic S2 (T_{max}) (Tableau 1) sont peu différentes dans les *pellets* et les matrices (valeurs voisines de 420 °C), indiquant un stade d'immaturation thermique pour les MO de toutes les strates phosphatées de la série.

3.3. Données quantitatives du fractionnement des composés humiques (CH) extraits des sédiments de la série de Ras-Draâ

L'examen des données relatives à l'extraction des CH et des humines dans les *pellets* et les matrices (Fig. 3), conduit aux résultats suivants : (i) les composés

hydrophiles HY représentent, en moyenne, 7,8 % et 3,1 % du CO de la somme des fractions HY + AF + AH + HU (COT_{fr}) (Fig. 3) ; (ii) les AF montrent des teneurs peu variables entre *pellets* (~ 3,5 % du COT_{fr}) et matrices (~1,3 % COT_{fr}) ; (iii) les AH sont très inégalement répartis entre *pellets* et matrices, les plus fortes quantités étant observées dans les *pellets* (~ 69,3 % COT_{fr}), les matrices n'en contenant, en moyenne, que 12,9 % COT_{fr} ; (iv) la fraction humine HU représente une part également très différente dans les deux fractions étudiées, sa quantité variant de façon inverse de celle des CH extractibles. Elle représente, en moyenne, respectivement 19,33 % du COT_{fr} dans les *pellets* et 82,6 % du COT_{fr} dans les matrices.

4. Discussion

Le report des valeurs des index IH et IO dans un diagramme IH-IO (Fig. 2) permet de situer les points représentatifs des *pellets* et des matrices par rapport aux

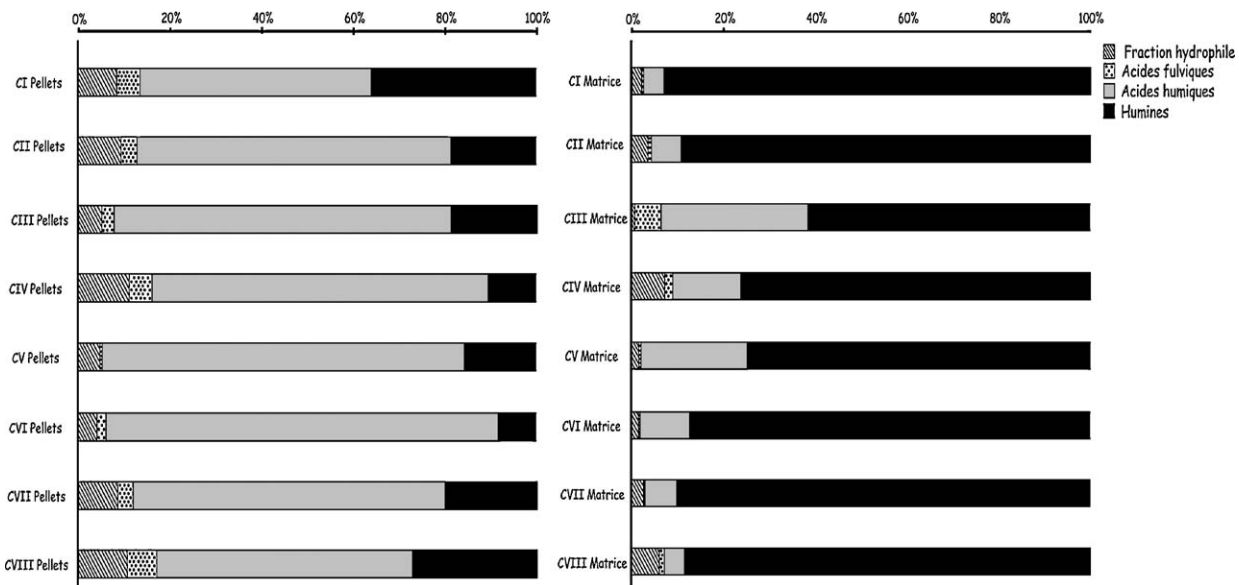


Fig. 3. Teneur en CO, en % du COT dans la somme des quatre fractions séparées HY + AF + AH + HU (COTfr).

Fig. 3. Humic substances (HS) yields after extraction and purification of OM in pellets and matrices from CI to CVIII layers of the Ras-Draâ deposit (expressed in % of the TOC in the four separated fractions, TOCfr).

courbes représentatifs des *pellets* d'évolution des trois lignées fondamentales des MO naturelles [9,19]. Les lignées I et II correspondent respectivement à des matériaux organiques d'origine microbienne ou planctonique et algale ; la lignée III correspond à la MO des végétaux supérieurs continentaux. L'explication la plus immédiate, s'appuyant sur le fait que la position des points représentatifs de la MO des *pellets* est intermédiaire entre les lignées II et III, est qu'il s'agit de formes oxydées de MO initialement planctoniques marines. Trois échantillons de *pellets*, dont l'index IH est quasiment nul, sont supposés : (i) soit avoir subi une forte oxydation que ne traduisent cependant pas les valeurs de leur IO ; (ii) soit être constitués de composés carbonés très évolués thermiquement (« *carbon black* »), allochtones dans le bassin. Une observation attentive de la position respective des points représentatifs des *pellets* et des matrices montre cependant un net contraste entre les MO des deux fractions : les *pellets* affichent des valeurs de IO plus élevées que les matrices, pour lesquelles les valeurs de ce paramètre sont conformes à une origine algale et microbienne de la MO. La position des points représentatifs de la MO des *pellets* témoigne donc, par rapport à ceux des matrices, de l'existence, en leur sein, de composés fortement oxygénés, comme le sont les CH. Ceci a amené à rechercher ces composés organiques riches en groupements fonctionnels oxygénés à l'aide de protocoles analytiques adaptés [6].

Le résultat essentiel du fractionnement quantitatif des CH est que l'essentiel de la MO des *pellets* est formée de CH extractibles (~ 80 % COTfr et COT des AH ~ 70 % COTfr) (Fig. 3). Ceux-ci ont, à l'évidence été maintenus dans cet état, à l'intérieur des grains phosphatés, c'est-à-dire protégés contre une oxydation ultérieure postérieure à leur emprisonnement, ainsi que contre une évolution vers un état de kérogène, plus mature que l'état humique. L'essentiel de la MO présente dans les matrices est, par contre, symptomatiquement sous des formes d'humines HU « non ou peu extractibles » (COT des humines ~ 82 % COTfr et COT des AH ~ 13 % COTfr), c'est-à-dire sous la forme habituelle des kérogènes sédimentaires non évolués. La présence possible, en quantités notables, de CH extractibles dans des matrices, réputées non humiques, reçoit une explication simple sous le microscope. On observe, en effet, assez fréquemment, dans les matrices, des *pellets* écrasés ou en cours de dispersion, dont la substance s'incorpore à celle des matrices qui héritent, ainsi, de quantités de CH pouvant devenir significatives.

Ces résultats sont tout à fait convergents avec ceux obtenus sur les sédiments d'autres gisements phosphatés d'âges variés, aussi anciens que le Cambrien (teneurs en CH > 45 % COT ; [16]) ou plus récents comme les phosphorites téthysiennes de la Tunisie, d'âge Eocène inférieur (teneurs en CH > 60 % COT, [3,5,20]), du Maroc, d'âge Crétacé-Eocène (teneurs en CH > 35 % COT, [7]) ou d'Israël, d'âge Crétacé

supérieur (teneurs en CH > 50 % COT, [1,2,15]. Par ailleurs, certains de ces travaux [3,4,7] ont souligné la richesse en CH des strates phosphatées par rapport à celles peu ou non phosphatées, telles que les schistes bitumineux qui sont plus riches en composés non humiques (kérogène). Ces différences ont été rattachées aux conditions redox, ayant régné au moment du dépôt de chacune des strates phosphatées et non phosphatées [3,4,7].

5. Conclusions

La comparaison du contenu organique de *pellets* et de leur matrice respective au sein de strates phosphatées du gisement de Ras-Draâ montre une grande différence dans la composition géochimique de la MO de chacune de ces deux fractions. Le fait le plus marquant est la richesse remarquable en CH extractibles (HY + AF + AH, Fig. 3) des *pellets* (COT_{CH} ~ 80 % du COT_{fr}). Ce fait illustre un cas remarquable de fossilisation du Corg. Il témoigne de l'efficacité de l'emprisonnement et de la protection de ces CH tant contre une oxydation plus poussée que contre une maturation (« polymérisation ») diagénétique. Quels ont été les mécanismes et les conditions, favorables à la conservation de la MO humique au sein des *pellets* ?

La réponse à cette question est, à tout le moins, triple. La première est de nature biologique et morphologique. Ces *pellets* viennent, en effet, d'être identifiés [6] comme des fèces de poissons dont la non-dispersion – au cours de l'excrétion, puis du transfert dans les eaux marines et des remaniements sédimentaires – résulte d'une stabilité mécanique acquise dès le stade intestinal, dans le poisson. La deuxième réside dans leur fermeture vis-à-vis des fluides du milieu extérieur [6]. Cette fermeture fait de ces *pellets* des pièges (des « écrans géochimiques », [20]) au sein desquels l'évolution de la MO est limitée au stade humique. La troisième tient à l'abondance du soufre S²⁻ réduit, consécutive à la sulfato-réduction microbienne ayant opéré dans les *pellets* au début de la diagenèse et dont l'effet sur la stabilisation des MO sédimentaires a été reconnu [12,14,17].

Les différences franches existant dans la composition et le statut (humique vs kérogène) des MO respectives des *pellets* et de leurs matrices permettent d'exclure que les *pellets* se soient formés de façon authigénique, aux dépens des matrices, dans le gisement de Ras-Draâ. Les caractéristiques singulières des *pellets* conduisent à admettre qu'ils n'ont pas une origine strictement sédimentaire, mais plutôt qu'ils sont l'objet

d'un héritage biologique (fèces de poissons ; [6]). Il convient de vérifier dans quelle mesure cette conclusion pourrait être étendue à d'autres gisements phosphatés sédimentaires.

Références

- [1] O. Amit, A. Bein, Organic matter in Senonian phosphorites from Israël: origin and diagenesis, *Chem. Geol.* 37 (1982) 277–287.
- [2] A. Bein, O. Amit, Depositional environments of the Senonian chert phosphorites and oil shales sequence in Israël as deduced from their organic matter composition, *Sedimentology* 29 (1982) 81–90.
- [3] H. Belayouni, Étude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui (Tunisie). Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse, Thèse de doctorat d'État, université d'Orléans, 1983.
- [4] H. Belayouni, J. Trichet, Preliminary data on the origin and diagenesis of the organic matter in the phosphate basin of Gafsa (Tunisia), in: Bjoury et al. (Eds.), *John Wiley and Sons, Advances in Organic Geochemistry* 1983, pp.328–335.
- [5] H. Belayouni, J. Trichet, Hydrocarbons in phosphatized and non phosphatized sediments from the phosphate basin of Gafsa, *Org. Geochem.* 6 (1984) 741–754.
- [6] A. Ben Hassen, Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin phosphaté du Sud-tunisien (Gisement de Ras-Draâ) et sur la phosphatogenèse, Thèse, université d'Orléans, 2007.
- [7] S. Benaliouhadj, Géochimie organique comparée des séries du bassin phosphaté des Oulad-Abdoun et du bassin de schistes bitumineux de Timahdit (Maroc). Implications dans la phosphatogenèse, Thèse d'État, université d'Orléans, 1989.
- [8] J.-P. Croué, B. Martin, P. Simon, B. Legube, Les matières hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue: extraction, caractérisation et quantification, *Water Supply* 11 (1993) 51–62.
- [9] J. Espitalié, J.L. Laporte, M. Madec, F. Marquis, P. Leplat, J. Paulet, A. Boutefeu, Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution, *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 32 (1977) 23–42.
- [10] J. Espitalié, G. Deroo, F. Marquis, La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 40 (1985) 563–579.
- [11] J. Espitalié, G. Deroo, F. Marquis, La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 40 (1985) 755–783.
- [12] F. Gelin, M.D. Kok, J.W. de Leeuw, J.S. Sinninghe Damsté, Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*, *Org. Geochem.* 29 (1998) 1837–1848.
- [13] E. Lafargue, F. Marquis, D. Pillot, Rock Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies, *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 53 (1998) 421–437.
- [14] E. Lallier-Vergès, P. Bertrand, A. Desprairies, Organic matter composition and sulfate reduction intensity in Oman margin sediments, *Mar. Geol.* 112 (1993) 57–69.
- [15] Y. Nathan, Humic substances in phosphorites: occurrence, characterization and significance, in: A.J.G. Notholt, I. Jarvis, (Eds.), *Phosphorite Research and Development*, *Geol.Soc. Spec. Publ.* 52 (1990) pp. 49–58.
- [16] M.W. Sandstrom, Organic Geochemistry of Phosphorites and Associated Sediments, PhD Thesis, Australian National University, Canberra, 1982.

- [17] J.S. Sinninghe Damsté, T.I. Eglinton, J.W. de Leeuw, P.A. Schenck, Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 873–889.
- [18] R.S. Swift, Organic matter characterization, in: Sparks, D.L. et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods*, Soil Sci. Soc. Amer., Book Series 5, Madison (1996) 1018–1020.
- [19] B.P. Tissot, D.H. Welte, *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin, 1984, 699.
- [20] J. Trichet, M. Rachidi, H. Belayouni, Organic geochemistry of phosphorites: relative behaviors of phosphorus and nitrogen during the formation of humic compounds in phosphate-bearing sequences, in: W.C. Burnett, S.R. Riggs (Eds.), *Phosphate deposits of the world*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990, pp. 87–97.