

ORSAY, le 4 juillet 2014

JOURNÉE THÉMATIQUE ASF

DIAGENÈSE :

AVANCÉES RÉCENTES
ET PERSPECTIVES

LIVRE DES RÉSUMÉS

DES



ASSOCIATION
SEDIMENTOLOGISTES
FRANÇAIS



Journée thématique de l'Association des Sédimentologistes Français

Diagenèse: avancées récentes et perspectives

Bât. 338, Orsay

4 juillet 2014



Réunion parrainé par la Société Géologique de France

Préambule

Ce Volume rassemble les résumés des communications effectuées lors de la réunion thématique de l'Association des Sédimentologistes Français le 4 juillet 2014 sur le thème de la « Diagenèse : avancées récentes et perspectives ». Cette réunion sur la diagenèse est organisée à Orsay en l'honneur de Maurice Pagel (Professeur émérite à l'Université Paris-Sud) qui s'est attaché une grande partie de sa carrière à comprendre les processus diagénétiques dans les bassins sédimentaires. L'objectif de la réunion est de rassembler des spécialistes couvrant un domaine allant des approches académiques aux applications industrielles afin de faire le point sur notre compréhension des processus diagénétiques dans les séries carbonatées, silicoclastiques, argileuses ou de la matière organique et leurs intégrations dans la prédiction des qualités réservoirs, de stockage ou d'accumulation d'hydrocarbures/métaux. Les avancées nouvelles notamment sur des méthodes de reconstruction de l'histoire thermique des bassins ou de datation des minéraux authigènes pourront permettre de discuter les perspectives nouvelles et les défis à relever dans le domaine de la diagenèse.

Benjamin Brigaud (Organisateur)

Réunion soutenue par:



Programme de la Réunion thématique de l'Association des Sédimentologues Français – Orsay, 4 juillet 2014

8h-8h45 – Accueil des participants

8h45-9h – Introduction

Benjamin Brigaud (organisation), Jean-François Deconinck (Président de l'ASF), Eric Chassefière (Directeur Géosciences Paris Sud - GEOPS)

9h-9h15 - Le brome et le vanadium, deux marqueurs potentiels de la diagenèse précoce de la matière organique sédimentaire

Anne Murat, François Baudin, Daniel Beaufort, Emmanuelle Ducassou, Stefano Bernasconi

9h15-9h30 - Comprendre les mécanismes de diagenèse thermique des hydrocarbures: une clef pour l'évaluation de la stabilité thermique des pétroles dans les réservoirs profonds

Raymond Michels, Frédéric Lannuzel, Roda Bounaceur, Valérie Burklé-Vitzthum, Paul-Marie Marquaire

9h30-9h45 - Impact of fluid overpressure on reservoir quality of the Tarbert sandstones (Middle Jurassic) in the Greater Alwyn Area, Q3 area, Northern North Sea, UK

Anthony Ong, Jacques Pironon, Cédric Carpentier, Jean-Pierre Girard

9h45-10h - Recent advances in coupling petroleum and aqueous fluid inclusions for diagenesis P-T reconstructions in hydrocarbon reservoirs

Jean-Pierre Girard, Anthony Ong, Marie-Camille Caumon, Emmanuel Laverret, Jacques Pironon

10h-10h15 - Persistent paleosurfaces in the basement of French Massif Central: geodynamic implications

Médard Thiry, Hervé Theveniaut, Régine Simon-Coinçon, Caroline Ricordel-Prognon, Fabien Lenoir, France Lagroix

10h15-10h30 - Evolution méso-cénozoïque des domaines varisques de l'Europe de l'ouest : conséquences géodynamiques et paléogéographiques

Jocelyn Barbarand

10h30-10h50 - Pause café

10h50-11h05 - Origine et âge des mineralisations de fluorine de la bordure sud-est du Bassin de Paris (Morvan, France)

Morgane Gigoux, Benjamin Brigaud, Guillaume Delpech, Maurice Pagel, Catherine Guerrot, Thierry Augé, Philippe Négrel

11h05-11h20 - Diagenèse de la craie du bassin parisien : hypothèse d'un biseau salé d'âge éocène - Couplage des données industrielles et géologiques

Franck Hanot, Joséphine Vicelli, Florian Miquelis, Gwennole Oliviero

11h20-11h35 - Lessons from experimental simulations of diagenesis

Jacques Pironon, Lucille Neveux, Dragan Grgic, Jérôme Sterpenich, Cédric Carpentier, Jean-Pierre Girard, Stéphane Teinturier, Stéphane Renard, Julien Bourdet, Nicolas Jacquemet

11h35-12h30 – Session Poster

12h30-13h30 – Repas

13h30-14h10 – Conférence invitée

Hydrothermal dolomites, from pore scale to reservoir dimensions

Rudy Swennen

KU Leuven

14h10-14h25 - Facies-texture-porosity interdependence in a partially dolomitized platform (Basque-Cantabrian basin, Spain): a multidisciplinary modeling workflow.

Marta Gasparrini, Silvia Blázquez-Fernández, Ignacio López-Cilla, Idoia Rosales, Olivier Lerat, Brigitte Doligez, Elisabeth Rosenberg, Javier Martín-Chivelet

14h25-14h40 - Burial diagenesis of the Eocene Sobrarbe delta (Ainsa Basin, Spain) inferred from dolomitic concretions

Guilhem Hoareau, Francis Odonne, Daniel Garcia, Elie-Jean Debroas, Christophe Monnin, Michel Dubois, Jean-Luc Potdevin

14h40-14h55 – Multi-scale quantification of the impact of diagenesis on quality of carbonate reservoirs

Fadi Henri Nader, Marta Gasparrini, Daniel Morad , Eva De Boever, Andrea Ceriani, Sadoon Morad, Olivier Lerat, Brigitte Doligez

14h55-15h10 – Réservoirs carbonatés microporeux : impacts des diagenèses précoces et tardives

Christophe Durlot, Matthieu Deville de Periere, Benjamin Brigaud, Laurent Lambert, Julie Champagne, Bruno Caline

15h10-15h25 – Développement de la méthode U-Pb à la datation de carbonates secondaires : Application à l'évolution diagénétique des réservoirs carbonatés

Nicolas Godeau, Pierre Deschamps, Abel Guihou, Jean-Pierre Girard

15h25-15h40 - Une détermination originale de la température et de l'âge des cristaux de calcite dans des brèches et des filons en bordure du fossé de Gondrecourt par thermométrie $\Delta 47$ et datation U-Pb sur des cristaux de calcite

Magali Bonifacie, Damien Calmels, Céline Pisapia, Pierre Deschamps, Bruno Hamelin, Benjamin Brigaud, Maurice Pagel, Amandine Katz, Cécile Gautheron, Bertrand Saint Bezar, Philippe Landrein

15h40-16h – Pause café

16h30-16h40 – Conférence invitée

Microcrystalline quartz in sandstones and how it preserves porosity deep in sedimentary basins: lessons from the Fontainebleau Formation

R.H. Worden and M.W. French

University of Liverpool

16h40-16h55 - Diagenesis of the Upper Slochteren sandstone (Rotliegend Formation) and its impact on the reservoir properties (K & I blocks, offshore Netherlands)

Jen Waters, Benoit Vincent, Gautier Daniau, Francis Witkowski, Norman Oxtoby

16h55-17h10 - Cathodoluminescence of quartz cement in supergene sandstones and silcretes from southern Belgium and northern France

Jean-Marc Baele, Christian Dupuis, Florence Quesnel

17h10-17h25 - Diagenèse des séries continentales des mini bassins de Sivas (Turquie) en contexte de tectonique salifère

Alexandre Pichat, Guilhem Hoareau, Jean-Marie Rouchy, Charlotte Ribes, Charlie Kergaravat, Cédric Bonnel, Jean Paul Callot, Jean claude Ringenbach

17h25-17h40 - La chloritisation des réservoirs gréseux: processus et mécanismes

Daniel Beaufort

17h40 – 17h55 - Diagenesis in reduced clay formations

Catherine Lerouge, Sylvain Grangeon, Guillaume Badinier

18h – Clôture de la journée

Session Poster dédiée (11h35-12h30)

Le Massif armoricain : un relief deux fois enfoui puis exhumé en réponse aux mouvements relatifs Ibérie-Eurasie (Crétacé inférieur – Paléogène)

Paul Bessin, François Guillocheau, Cécile Robin, Jean-Michel Schroëtter, Hugues Bauer

Paléocirculations de fluides et thermicité du bassin d'avant-pays sud pyrénéen : une approche multi-analytique

Crognier Nemo, Hoareau Guilhem, Lacroix Brice, Aubourg Charles, Dubois Michel, Lahfid Abdeltif, Pierre Labaume, Suarez-Ruiz Isabel

Palaeothermicity of the Sichuan basin, (central China) from the study of illite/smectite mixed-layers in upper Permian K-bentonites

Jean-François Deconinck, Sylvie Crasquin, Ludovic Bruneau, Pierre Pellenard, François Baudin

Gisements supergènes d'oxy-hydroxydes de manganèse du district d'Imini (Maroc): minéralogie, géochimie et chronologie

Augustin Dekoninck, Rémi Leprêtre, Yves Missenard, Alain Bernard, Jocelyn Barbarand, Bertrand Saint-Bézar, Omar Saddiqi, Gilles Ruffet, Johan Yans

Impact of Diagenesis on Reservoir Quality Evolution of Middle East Upper Cretaceous Complex Carbonate Reservoir

Magdy A. Hozayen

Gradient diagénétique et paléothermicité exprimés par les minéraux argileux dans le Crétacé supérieur des massifs subalpins savoyards

Xavier Mangenot, Jean-François Deoninck, Pierre-Yves Collin, Didier Quesne, Jean-Pierre Sizun

Cristaux authigènes de zircon hydraté dans les grès carbonifères du bassin de Tim Mersoï (Niger)

Tony Pons, Maurice Pagel, Etienne Deloule, Marc Brouand, Jean Reyx, Régis Roy

Origine et timing des processus diagénétiques des carbonates du Cénomanién moyen (Nord du Bassin aquitain): Impact sur les propriétés pétrographiques et de porosité

Thomas Rabourg, Benjamin Brigaud, Simon Andrieu

Sedimentological control of diagenetic processes of the tidal sandstones of the Upper Cape Hay Formation (Permian, Bonaparte Basin, Australia): Impact on reservoir properties

Jessica Saiag, Benjamin Brigaud, Eric Portier, Maurice Pagel, Guy Desaubliaux, Agathe Bucherie

Sources of reduced sulfur in economic Laisvall-type sandstone-hosted Pb-Zn deposits at the eastern erosional front of the Scandinavian Caledonides, Sweden

Nicolas J. Saintilan, Jorge E. Spangenberg, Michael B. Stephens, Elias Samankassou, Lluís Fontboté

Fracturation, interactions fluide/roche et chimie des fluides dans les séries mésozoïques de la zone Nord Pyrénéenne (exemple des chaînons Béarnais)

Roland Salardon, Cédric Carpentier, Nicolas Bellahsen, Jacques Pironon

Cathodoluminescence of quartz cement in supergene sandstones and silcretes from southern Belgium and northern France

Jean-Marc Baele¹, Christian Dupuis¹, Florence Quesnel^{2,3}

¹ *Geology and Applied Geology, University of Mons, Place du Parc 20, 7000 Mons, Belgium*

² *BRGM, DGR/GAT, 1, Av. Cl. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France*

³ *UMR 7327 of the CNRS/Orléans University/BRGM, BP36009, 45071 Orléans, France*

Contact: jean-marc.baele@umons.ac.be

Abstract. Supergene sandstones and silcretes from southern Belgium and northern France are being investigated using cathodoluminescence (CL) microscopy. Electron probe micro-analysis (EPMA) of Al, K, Fe and Ti is also carried out in order to evaluate the influence of these trace-elements on the CL signal. The results obtained so far show that dark-CL in the quartzitic cement is due to high concentration in trace-element in the quartz, particularly Al. They allow a better understanding of the formation processes of these rocks as an earlier acidic cementation phase was commonly identified and vadose processes are suggested by the CL sequence in the cement. In addition, perspectives for provenance studies are opened as many samples may be distinguished based on their CL characteristics.

Keywords. Cathodoluminescence, quartz cement, trace-elements, supergene sandstone, silcretes

1 Introduction

Supergene sandstones and silcretes are important potential paleoenvironmental indicators. Yet their formation processes are still unclear as many rocks of this type are mostly, if not exclusively composed of quartz and their quartzitic texture is ubiquitous in sandstones derived from many different environments. This study therefore focuses mainly on the quartzitic cement overgrowing detrital grains using cathodoluminescence (CL) and electron probe micro-analysis (EPMA) because these techniques have a great sensitivity to trace-elements (Pagel *et al.*, 2000) and high spatial resolution, respectively.

2 Materials and methods

Samples of Upper Paleocene sandstones and silcretes were collected mostly from the Mons Basin and north of the Paris basin (more than 15 localities). Rock types range from homogeneous to heterogeneous sandstones and quartzites with or without flint pebbles (puddingstones). Geopetal features such as caps and illuviations may be observed and bleaching is not a rule, some sandstones being ferruginous and/or glauconiferous. The samples were thin-sectioned, polished and observed using a CITL cold-cathode CL unit (Mk5 Cambridge Image Technology Ltd)

operated at 15 kV and 500 μ A. EPMA analyses were conducted by wavelength dispersive spectrometry (WDS) using a Cameca SX51 at UMons. The EPMA is equipped with a CL detector mounted on the optical block, which allows seamless transition with the cold-cathode CL by controlling the location of the analytical spots with respect to CL characteristics of the target area. The EPMA was set at 15 kV acceleration voltage and 20 to 60 nA beam current depending on the analysis type (quantitative, X-ray mapping or CL work).

2 Results

CL imaging allowed the distinction of different generations in the quartzitic cement (fig. 1). In Grandglise sandstone (Mons Basin), the cement exhibits homogeneous dark-blue CL. In Roucourt, which is stratigraphically-related, this cement is overlain by a yellow-brown cement. In other occurrences, the cement is zoned with alternating bands of dark and yellow-brown CL (many examples in Normandy but in other sites as well).

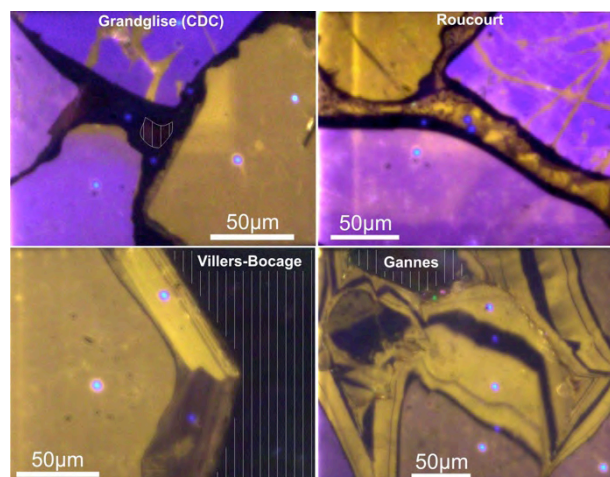


Figure 1. CL micrographs of sandstones showing growth zoning (banding) in their optically-continuous (quartzitic) cement except Grandglise, which is homogeneous dark (hot-cathode CL at 15 kV and 20 nA, beam rastering). In Villers-Bocage sandstone, the cement exhibits superimposed sector zoning. Vertically-striped areas are former pores (now epoxy). EPMA analytical spots are discernible by their blue-CL induced by beam irradiation (sometimes it is surrounded by a yellow corona).

However, the banding may be different in terms of type (growth or sector zoning) or contrast. In a single locality (Colline-Beaumont), a distinct green-CL zone was recognized. As a result, many samples can be distinguished based on their CL characteristics, which may be of importance for sourcing erratics or (pre)historical materials processed by man.

Fine-grained, titanium-rich cements, which are widespread in pedogenic silcrete (e.g. Thiry, 1999), can be quickly recognized by their milky-white CL due to minute anatase inclusions. This is useful when diagnostic features (caps, illuviations) are not well-developed as it is the case in a quartzitic silcrete from Avesnois.

When they are present together, the quartzitic cement always postdates the Ti-rich microgranular cement and both cements seem to result from two distinct silicification phases, not from a continuous sequence.

Sample ID	Phase	CL color	Al	Ti	Fe	K
CDC1345	Qz cement	Dark	3650	0	130	n.a.
CDC1345	Qz cement	Dark	3270	0	230	n.a.
CDC1345	Qz cement	Dark	3760	0	310	n.a.
CDC1345	Qz cement	Dark	2800	40	650	n.a.
CDC1280	Qz cement	Dark	3850	0	740	n.a.
CDC1280	Qz cement	Dark	4360	20	1130	n.a.
CDC1280	Qz cement	Dark	4110	0	170	n.a.
CDC1280	Qz cement	Dark	3870	0	470	n.a.
CDC1280	Qz cement	Dark	320	n.a.	1640	570
CDC1280	Qz cement	Dark	290	n.a.	400	20
CDC1280	Qz cement	Dark	1040	n.a.	730	50
CDC1280	Qz cement	Dark	4390	n.a.	470	1200
CDC1280	Qz cement	Dark	3600	n.a.	220	710
CDC1280	Qz cement	Dark	4170	n.a.	120	1100
CDC1280	Qz cement	Dark	2930	n.a.	40	750
Rouc1	Qz cement	Dark	3790	0	80	n.a.
Rouc1	Qz cement	Dark	4070	0	10	n.a.
Rouc1	Qz cement	Dark	4460	10	100	n.a.
Rouc1	Qz cement	Dark	4090	20	100	n.a.
Rouc1	Qz cement	Dark	4280	0	300	n.a.
Rouc1	Qz cement	Yellow-brown	150	20	200	n.a.
Rouc1	Qz cement	Yellow-brown	120	0	230	n.a.
Rouc1	Qz cement	Yellow-brown	180	0	170	n.a.
Rouc1	Qz cement	Yellow-brown	50	0	160	n.a.
Rouc1	Qz cement	Yellow-brown	200	0	130	n.a.
Gann2	Qz cement*	Dark	2600	20	100	720
Gann2	Qz cement	Dark	1800	0	50	410
Gann2	Qz cement*	Dark	1560	20	10	80
Gann2	Qz cement	Dark	1610	20	20	280
Gann2	Qz cement	Dark	1620	0	30	60
Gann2	Qz cement	Yellow-brown	10	0	170	50
Gann2	Qz cement	Yellow-brown	30	10	200	40
Gann2	Qz cement	Yellow-brown	90	0	110	40

Table 1. EPMA analyses (in weight ppm) of quartzitic cement in Grandglise (CDC 13,45 and CDC 12,80), Roucourt (Rouc1) and Gannes (Gann2) sandstones. The analyses for the detrital quartz grains are not shown but they all show <200 ppm for Al and Fe, <100 ppm for Ti and <50 ppm for K. Values in red are below detection limit. n.a.: not analyzed. Analyses with asterisks refer to the early dark-CL band in Gannes.

Dark-CL zones in quartz overgrowth show elevated

aluminium content (table 1), with up to 0.44% Al in the earliest cement band. Such a concentration, which is readily mappable with X-ray spectroscopy (fig. 2), is not very common. Potassium is correlated to Al most probably because it is balancing charges when aluminium substitutes for silicon. Then the weak luminescence, which is frequent in low-T quartz overgrowth, is not due to its purity but, on the contrary, to its high concentration in trace-elements. It is proposed that aluminium acts as a CL quencher in quartz. Aluminium concentration falls importantly in yellow-brown luminescing bands, which is similar in intensity to that in quartz grains. At Roucourt and Gannes, iron concentration is higher in yellow-brown luminescing quartz band, supporting the evidence of Fe³⁺ activation in the red region of the spectrum (Pagel *et al.*, 2000). However, it was not possible to collect reliable spectroscopic data due to the low CL intensity in quartz and the poor spatial resolution of the spectrometer relative to the thickness of the cement band. In addition, elevated amounts of Fe were recorded in the dark-CL band at Grandglise.

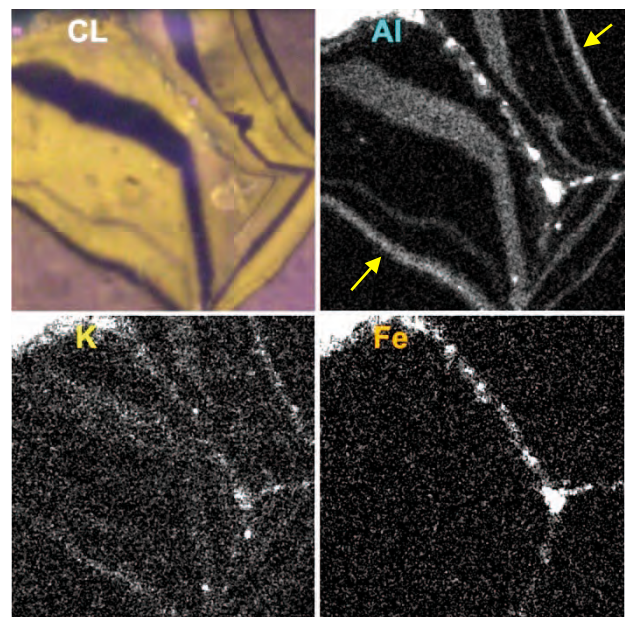


Figure 2. WDS X-ray maps of Al, K and Fe in Gannes sandstone and corresponding CL image (see fig. 1 for scale). Note the matching between CL bands and Al and K concentration. The arrows show earliest cement band, which is more enriched in Al than the other dark-CL bands. High Al, K and Fe in intergranular space is due to the presence of late clay minerals and iron oxides.

In cement exhibiting zoning such as Gannes, the earliest dark-CL cement shows the highest concentration in Al. However, quantitative analyses of individual bands may be difficult because they may be as thin as the diameter of the EPMA probe.

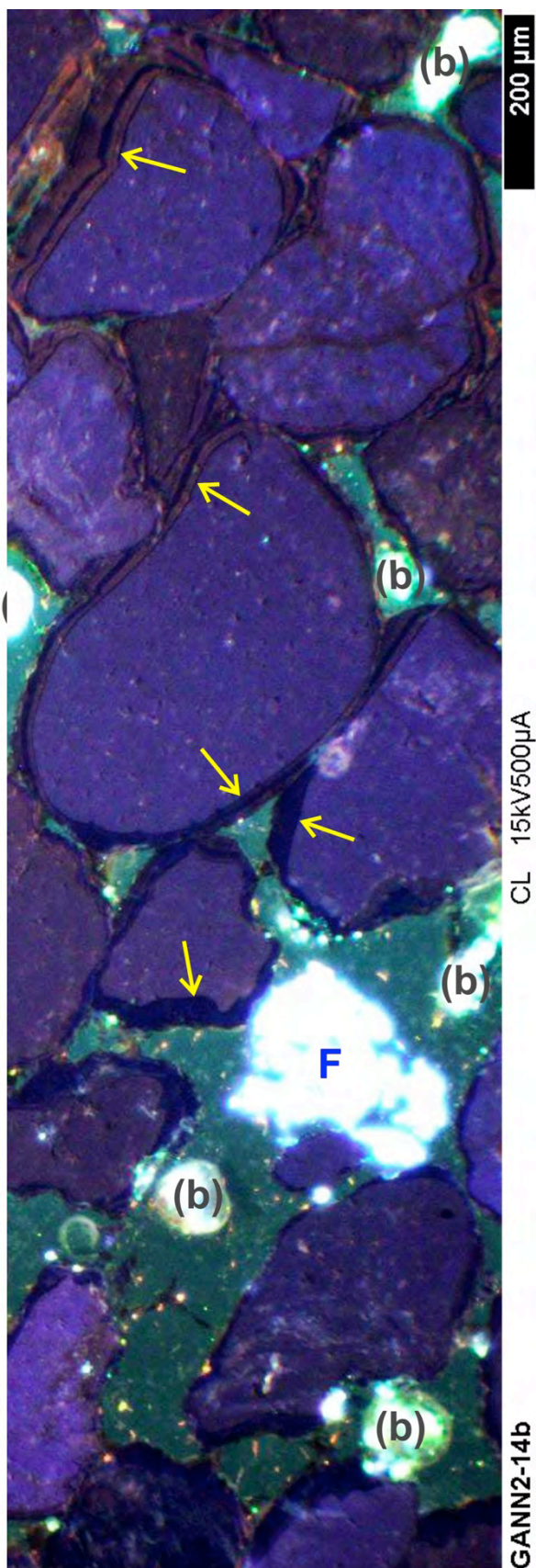


Figure 3. Cold-cathode CL image of Gannes sandstone showing lateral changes in the quartzitic cement, which is grading from homogeneous dark-blue in areas surrounding a corroded K-feldspar grain (F, over-exposed) to a cement with growth zoning. Epoxy is luminescing in greyish-green and show brightly-luminescent bubbles (b).

Changes in cement sequence were observed at thin-section scale. At Gannes, this change is drastic as the cement overgrowing quartz grains adjacent to (corroded) K-feldspar is homogeneous dark (i.e. Al-rich) while it is banded elsewhere, starting at a distance of a few hundredths of μm (fig. 3). This suggests very limited mobility of trace-elements (here liberated from the weathering of feldspars) in pore space during silicification, which is interpreted as the result of processes in non-saturated (vadose) zone. The early, Al-rich quartz overgrowth is interpreted as the result of silicification under acidic conditions, which is required for releasing dissolved aluminium.

Evidences that acidic conditions prevailed during at least the earliest part of the sequence is also related to the presence of jarosite (Grandglise) and oxidized pyrite (Terramesnil).

Low-pH conditions induced the breakdown of silicates and concomitant release of Si, Al, K etc., which could explain the concentration of these elements in quartz overgrowths. However, there is at the moment no conclusive evidence that all the cementing-silica derives from weathering of silicates.

The evolution recorded at Grandglise suggests that the early stage of silicification in acidic conditions is controlled by the availability of acid-liberating matter (organic matter, pyrite) in the freshly-exposed shallow marine sediment. Once this stock is exhausted, weathering processes weakened and silicification ceased as indicated by the deposition of meniscus-like, iron-rich clay coatings, which clearly derive from the decay of glauconite.

The origin of banded quartz cements is obscure. They could reflect water-table oscillation or temporal changes in chemistry of the percolating water. At Gannes, the banding may be explained by the control of water saturation in pore space alone. A high water saturation would favor trace element mobility and the generalization of dark, Al-rich cement in the rock, while it is restricted to areas adjacent to the source (e.g. feldspar grains) in low-saturation conditions.

The origin of Ti-rich, micro-granular cements observed in a number of sandstones (thereby more prone to fall into the category of pedogenic silcrete) is still obscure and needs further investigation.

References

- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., 2000. Cathodoluminescence in Geosciences, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg.
- Thiry, M., 1999. Diversity of continental silicification features: examples from the Cenozoic deposits in the Paris Basin and neighbouring basement. Spec. Publs int. Ass. Sediment. 27, 87-127.

Evolution méso-cénozoïque des domaines varisques de l'Europe de l'ouest : conséquences géodynamiques et paléogéographiques

Jocelyn Barbarand

Université Paris-Sud, UMR CNRS-UPS 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), Bâtiment 504, Orsay cedex, F-91405

Résumé. Des données traces de fission sur apatite ont été réalisées sur la partie Sud du Massif Central (Rouergue, Margeride, Cévennes) et montrent que l'histoire méso-cénozoïque de cette région ne correspond pas la stabilité supposée. Les températures élevées (>80°C) enregistrées sont interprétées comme les témoins de l'existence d'une couverture sédimentaire qui a été ensuite érodée au cours d'un épisode géodynamique majeur au Crétacé inférieur.

Mots-clefs. Traces de fission, thermochronologie, Massif central

Les domaines intracontinentaux et leur couverture sédimentaire sont considérés comme des zones stables de par leur éloignement aux zones de déformation active. Leur histoire est donc traditionnellement reconstituée à partir des enregistrements sédimentaires actuellement disponibles et des mouvements verticaux de l'ordre du kilomètre sont rarement envisagés malgré des surfaces d'érosion parfois observées à l'échelle d'un bassin sédimentaire. Les travaux réalisés dans les bassins sédimentaires d'Europe du Nord ont montré cependant que des épisodes d'érosion associés à des déformations tectoniques importantes existaient : depuis la synthèse de Ziegler (1990) jusqu'à des travaux plus récents sur les îles britanniques (Anell et al., 2009, Holford, 2009) et les marges de l'Atlantique Nord (par exemple Japsen et al., 2006), il est démontré que le Nord de l'Europe a enregistré les secousses de l'ouverture de l'Atlantique Nord et/ou la formation de la chaîne alpine. Les moteurs de la propagation de la déformation demeurent encore mal connus et nécessitent sans doute des synthèses de données sur l'érosion à l'échelle continentale. Les outils capables de renseigner sur la caractérisation de l'érosion sont multiples mais souvent limités aux bassins sédimentaires : profil sismique, compaction des argiles, évolution thermique de la matière organique, ou thermochronologie basse température (Anell et al., 2009). L'histoire des domaines de socle formant les bordures des bassins sédimentaires est souvent le parent pauvre de ces reconstitutions car la plupart des méthodes d'estimation de l'érosion de n'est pas applicable pour des raisons industrielles (pas de forage ni profil sismique) ou en raisons d'échantillons inadéquats.

L'Europe de l'Ouest est caractérisée par la présence de nombreux domaines de socle structurés principalement pendant l'orogénèse varisque (massif de Bohême, massif schisteux-ardennais, massif Central, ...) entourés par des grands bassins à remplissage méso-cénozoïque (bassin polonais, bassin Nord Germanique, bassins hollandais, bassin de Paris, bassin d'Aquitaine, ...). Ces massifs constituent aujourd'hui des domaines situés en hauteur par rapport à leurs bassins bordiers et leur interface représente une zone d'érosion. Le fait que ces massifs étaient pour la plupart également à proximité de la surface au Permien ou au Trias laisse augurer une certaine stabilité.

L'objectif de cette présentation est de proposer un schéma d'évolution du Sud du Massif Central depuis la bordure du bassin d'Aquitaine jusqu'à la bordure du bassin du Sud-Est en passant à travers le socle du Massif Central en combinant des résultats de thermochronologie traces de fission sur apatite et des contraintes géologiques régionales. Les traces de fission représentent les défauts cristallins générés par la fission spontanée d'isotopes lourds, principalement l'²³⁸U. Leur accumulation dans les minéraux se produit avec le temps mais leur enregistrement est fortement dépendant de la température à laquelle les minéraux sont portés : pour le minéral fluoro-apatite (Ca₅(PO₄)₃F), les traces de fission se résorbent totalement pour des températures supérieures à 110±10°C et partiellement entre 60±10° et 110°C (Gallagher et al., 1998 ; Barbarand, 2014). Cette sensibilité thermique permet de retracer l'histoire des premiers kilomètres de la croûte. Les âges traces de fission obtenus couplés à la mesure de la longueur totale des traces peuvent par inversion et comparaison avec des modèles de cicatrisation permettre de reconstituer l'histoire thermique des roches.

De nouvelles données traces de fission sur apatite ont été acquises dans le Rouergue et la Margeride et associées aux données déjà existantes (Barbarand et al., 2001 ; Peyaud et al., 2005) sur des échantillons de roches magmatiques et détritiques. Ces échantillons sont situés sur la

surface topographique d'altitude décroissante depuis les sommets des Causses jusqu'à la bordure du bassin aquitain. Les résultats sont relativement homogènes et sont centrés à 123 ± 29 Ma (figure 1) Ces valeurs traduisent que cette région a connu une érosion significative postérieure à l'érosion tardi-varisque ; elles traduisent également que peu d'érosion a existé au cours du Cénozoïque. Aucune relation avec l'altitude n'est observée et des âges similaires sont reportés quelle que soit l'altitude.

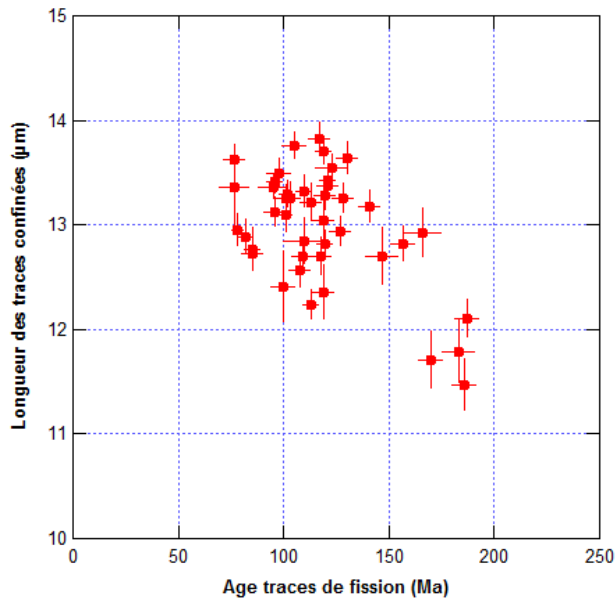


Figure 1. âges traces de fission et longueurs des traces obtenus pour les échantillons étudiés.

L'histoire thermique définie par ces échantillons peut être reconstituée grâce à l'inversion des données (figure 2). Deux hypothèses ont été testées : la présence des échantillons à proximité de la surface 1) au Permien et ou au Trias, ceci étant attesté par l'existence de dépôts détritiques permien ou triasiques proches de certains échantillons ; 2) à la fin du Jurassique ou au début du Crétacé, attestée par l'existence de profils d'altération dit sidérolithitiques datés par paléomagnétisme à cette époque (Ricordel et al., 2010).

Plusieurs histoires sont compatibles avec les données (A, B, C et D). Une érosion continue depuis la fin de l'orogénèse varisque (A et B) apparaît néanmoins peu compatible avec la sédimentation carbonatée dans les bassins voisins.

Le scénario C implique une augmentation de la température au cours du Jurassique. Le scénario D implique une température élevée au Crétacé. La conversion de l'histoire thermique en histoire géologique, notamment le passage de température en épaisseur nécessite de prendre en compte des données géologiques indépendantes.

L'absence de témoins d'une activité volcanique significative au cours du Jurassique ou du Crétacé et la restriction de zones minéralisées à des domaines très limités (gisements de Pb/Zn des Cévennes, fluorines de l'Albigeois), témoins d'une circulation de fluides chauds importante, plaide pour l'existence d'une couverture sédimentaire sur le Massif Central, en particulier au cours du Jurassique mais également au Crétacé en fonction des hypothèses de modélisation choisies.

L'homogénéité de l'épaisseur de la couverture jurassique depuis le bassin d'Aquitaine, y compris à proximité de sa bordure sur le socle du Massif Central, jusqu'au bassin des Causses est compatible avec l'existence d'une série sédimentaire épaisse (>1km) déposée sur le socle. L'érosion de cette série se serait déroulée au cours d'événements de grande ampleur qui ont affecté l'ensemble de la région. L'absence de Crétacé inférieur sur la marge du bassin Aquitain pourrait être la trace de cette épisode d'érosion et implique la mise en jeu de processus géodynamiques de grande ampleur.

Remerciements

Cette présentation constitue un point d'étape dans des travaux entrepris depuis bien longtemps sur l'histoire de l'Europe de l'Ouest vue par la thermochronologie traces de fission sur apatite. Ils ont été initiés dans le cadre de ma thèse dirigée par Maurice Pagel et ont été poursuivis dans différents domaines de socle de l'Europe de l'Ouest en collaboration avec de nombreux collègues dans plusieurs projets différents. Les réflexions proposées ici n'engagent que son auteur mais sont le fruit de nombreux échanges avec ces collègues et je les en remercie.

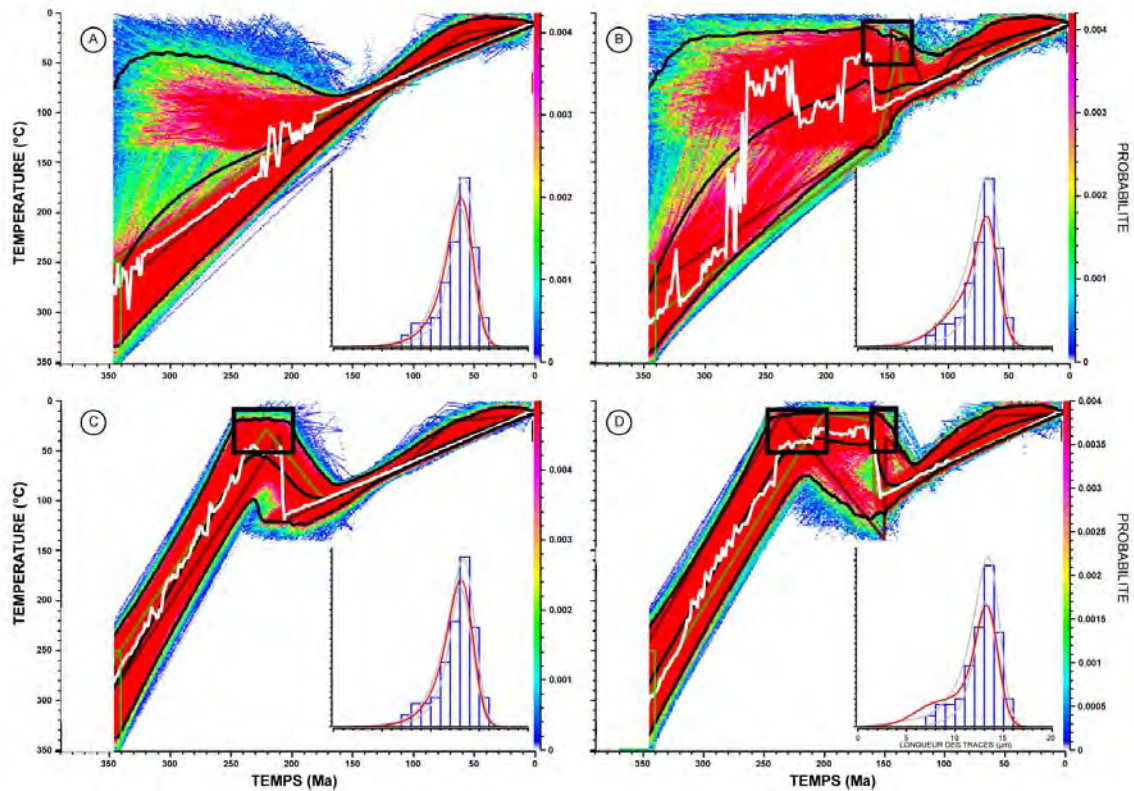


Figure 2. Modélisation d'un échantillon de la tonalite de Capdenac en utilisant le modèle de Ketcham et al. (2007) et le logiciel QTQt (Gallagher, 2012). Quatre résultats de l'inversion sont présentés utilisant différentes hypothèses : A) sans hypothèse, B) échantillon à la surface entre 160 et 140 Ma, C) échantillon à la surface au Trias, D) échantillon à la surface au Trias et entre 160 et 140 Ma.

Références

- Anell et al. (2009) *Tectonophysics* 474, 78–105.
- Barbarand J. (2014) in *Bassins sédimentaires : les marqueurs de leur histoire thermique*, EDP Sciences.
- Barbarand et al. (2001) *Tectonophysics* 335, 275-290.
- Gallagher (2012) *Journal of Geophysical Research* 117, B02408.
- Gallagher et al. (1998) *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 26, 519–572.
- Holford et al. (2009) *GSA Bulletin* 121, 11/12, 1611-1628.
- Japsen et al. (2006) *Earth and Planetary Science Letters* 248, 330–339.
- Ketcham et al. (2007) *American Mineralogist* 802, 799-810.
- Ricordel et al. (2010) *Journal of Geophysical Research* 115, B10104.
- Ziegler P.A. (1990) *Geological Atlas of Western and Central Europe*, 2nd Ed. Shell Internationale Petroleum Mij, B.V. and Geol. Soc. London, 239 pp.

La chloritisation des réservoirs gréseux: processus et mécanismes

Daniel Beaufort

IC2MP, UMR 7285 CNRS-Université de Poitiers, Bât. B35, 6 rue Michel Brunet TSA 51106 86073 POITIERS CEDEX 9

Résumé : L'utilisation des chlorites authigènes à des fins géothermométriques s'avère délicate en diagenèse du fait de la complexité des processus de chloritisation. Deux processus prédominent dans les grès : (1) la formation de chlorite-Mg (clinocllore) par transformation de smectite magnésienne (saponite) via la corrensite ; (2) la formation de chlorite-Fe (chamosite) par transformation de berthiérine. La transformation saponite-clinocllore procède par un mécanisme de dissolution-cristallisation qui opère dans toute la gamme de température de la diagenèse. La corrensite apparaît entre 60°C et 90°C et le clinocllore entre 100°C et 120°C. La transformation berthiérine-chamosite est une réaction qui opère très tôt, dans une gamme de température comprise entre 40 et moins de 100°C. Cette transformation précoce est isochimique et isovolumique. Elle procède suivant un mécanisme de réaction « à l'état solide » et les chlorites formées peuvent persister durant toute la diagenèse profonde. Contrairement aux chlorites-Mg, les chlorites-Fe ne peuvent donc pas être considérées comme des indicateurs fiables de l'histoire thermique des réservoirs gréseux.

Mots-clés : diagenèse, grès, histoire thermique, chlorite.

1 Introduction

Les chlorites authigènes présentent un intérêt pour la reconstitution de l'histoire thermique des bassins sédimentaires car leur formation est étroitement liée aux processus diagénétiques générés par l'enfouissement des sédiments silicoclastiques. Tout comme l'illite ou la dickite, les chlorites diagénétiques (très majoritairement représentées par des variétés trioctaédriques) se forment par transformation de précurseurs d'origine détritique ou éogénétique, en réponse à l'intensification de la température et de la pression (Worden et Morad, 2003). La singularité des chlorites trioctaédriques par rapport aux autres minéraux argileux est de pouvoir intégrer dans leur réseau cristallin des quantités significatives de fer sous deux états d'oxydation (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et de présenter de multiples substitutions chimiques au sein de leur structure. Ceci a donné lieu à l'utilisation de la composition chimique ou la structure des chlorites à des fins géothermométriques dans des domaines géologiques qui s'étendent bien au-delà du cadre strict de la diagenèse (pas moins de 13 géothermomètres basés sur la

chimie des chlorites sont proposés dans la littérature).

Cependant, l'application de ces géothermomètres au contexte diagénétique fait débat en raison d'une part, de la métastabilité des minéraux argileux formés à des températures inférieures à 200°C (Morse and Casey, 1988), et d'autre part de leur inhomogénéité cristalochimique (De Caritat et al., 1993 ; Essene and Peacor, 1995). La grande variabilité des chlorites diagénétiques est à mettre en relation avec la diversité des mécanismes mis en jeu au cours des processus de la chloritisation. Une synthèse des divers travaux réalisés sur les chlorites authigènes des grès, qui sont les roches sédimentaires qui se prêtent le mieux à l'étude pétrographique et minéralogique des argiles, montre que la formation de ces minéraux résulte de plusieurs réactions minérales (avec une cinétique propre à chacune) impliquant non seulement des minéraux argileux mais également d'autres silicates. Parmi ces réactions minérales, deux semblent particulièrement fréquentes :

(1) la formation de chlorite-Mg par transformation de smectite-Mg (saponite) en clinocllore (i.e., la voie magnésienne).

(2) la formation de chlorite-Fe par transformation de minéraux du groupe de la serpentine riches en fer et aluminium (berthiérine) en chamosite (i.e., la voie ferreuse).

Les chlorites formées au cours de ces deux séquences réactionnelles diffèrent par leurs propriétés structurales, cristalochimiques ou texturales et par leur température de formation.

2 La transition saponite-clinocllore

La transition saponite-clinocllore opère principalement dans la diagenèse des formations gréseuses soumises à des conditions oxydantes, qui limitent considérablement la disponibilité du fer ferreux, et un pH proche de la neutralité comme c'est le cas pour les sédiments déposés sous climat aride ou semi aride. La conversion de la saponite en clinocllore se fait par étapes minéralogiques successives et s'accompagne de la formation de minéraux

interstratifiés combinant des feuillets de saponite et de chlorite parmi lesquels il convient de citer la corrensite (Hillier, 1994; Humphreys et al., 1994).

Avec l'augmentation de température liée à l'enfouissement, la saponite formée pendant l'éogénèse est remplacée par la corrensite, un minéral présentant une structure d'interstratifié chlorite-saponite 1/1 régulier ordonné. Ce minéral est lui-même remplacé par la suite par le clinochlore via une série de minéraux interstratifiés combinant des feuillets de chlorite et de corrensite plutôt que de chlorite et de saponite. Les températures minimales proposées pour l'apparition de la corrensite et du clinochlore dans les grès sont de l'ordre de 60 à 90°C et de 100 à 120°C respectivement. Les données de diffraction RX et les observations en microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) des différents minéraux formés pendant la conversion de la saponite en clinochlore (fig.1) suggèrent que la

corrensite ne se comporte pas comme un minéral interstratifié métastable mais constitue plutôt une espèce minérale qui possède des relations de phase avec la saponite et la chlorite (Beaufort et al., 1997).

Dans les grès, la transformation saponite-clinochlore opère par mécanisme de dissolution-recristallisation. Ceci implique la dissolution complète de la saponite suivi de la nucléation et de la croissance des minéraux descendants (i.e. corrensite, interstratifiés chlorite-corrensite puis chlorite) sous la forme de cristaux authigènes ou de croissance épitaxiale. Dans tous les cas, la mémoire structurale et chimique de la saponite est perdue et l'avancement de la réaction de chloritisation est marqué par des changements de chimie, de structure cristalline et de morphologie des cristaux néoformés qui constituent autant de jalons de l'histoire thermique.

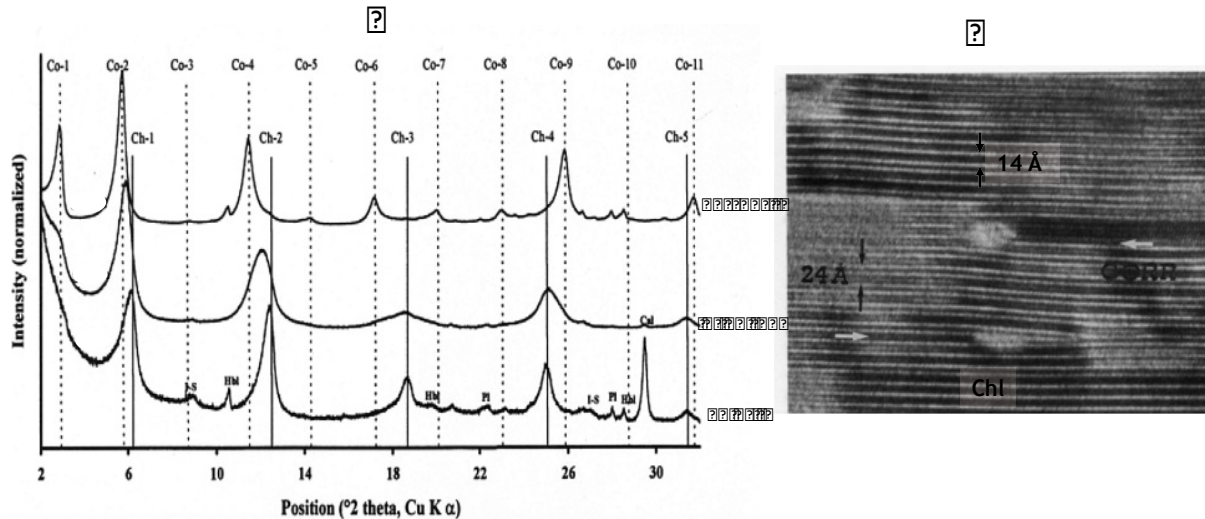


Figure 1 : (A) Diffractogrammes RX et (B) microstructure (HRTEM) de corrensite, d'interstratifié chlorite-corrensite (Int Chl-Cor) et de chlorite formés au cours des processus de chloritisation magnésienne (d'après Beaufort et al., 1997).

3 La transition berthierine-chamosite

La transition berthierine-chamosite est commune dans les grès déposés à la transition entre les environnements continentaux et marins tels que les systèmes deltaïques dans lesquels l'activité bactérienne et la méthanogénèse ont entretenu des conditions réductrices (Worden et Morad, 2003). La berthierine cristallise principalement en recouvrement de la surface des grains détritiques (quartz, feldspaths) et sous forme de pelotes (peloids) qui occupent l'espace poral des sables et grès dans les environnements fluvio-deltaïques (Ehrenberg, 1993; Ryan et Reynolds, 1996). La transition

berthierine-chamosite s'apparente à une réaction polymorphique car ces deux minéraux ont la même composition chimique mais diffèrent par leur structure cristalline. Cette transition s'accompagne de la formation de minéraux argileux interstratifiés (fig. 2A) combinant des feuillets non expansibles de type serpentine (7Å) et chlorite (14Å). Les travaux publiés s'accordent tous sur les faibles proportions de feuillets de berthierine (<15%) qui sont interstratifiés avec la chlorite riche en fer dans tout le domaine thermique de la mésogénèse (40°C < T°C < 190°C). Ces chlorites possèdent un polytype de type *1b* qui est spécifique aux chlorites riches en fer des environnements diagénétiques et qui a été

considéré comme un indicateur de basse température de cristallisation (Walker 1993). Les conditions thermiques pour lesquelles la chamosite remplace la berthiérine ne sont pas très contraintes. Cependant la chamosite apparaît tôt au cours de la diagenèse, probablement vers la transition éogène-mésogène, dans une gamme de température comprise entre 40 et moins de 100°C. La conversion de la berthiérine en chlorite selon un mécanisme de réaction minérale dit

« à l'état solide » (Banfield et Bailey, 1996; Xu et Veblen 1996) permet d'expliquer les particularités microstructurales et texturales des chlorites diagénétiques riches en fer. C'est par la modification de l'agencement de la structure à 7Å dans un système chimiquement clos que l'on obtient la structure d'un feuillet à 14Å. La transformation de deux feuillets de berthiérine en un feuillet de chlorite procède par l'inversion des tétraèdres d'un feuillet de berthiérine sur deux pour constituer le feuillet 2 : 1 de chlorite (fig. 2B).

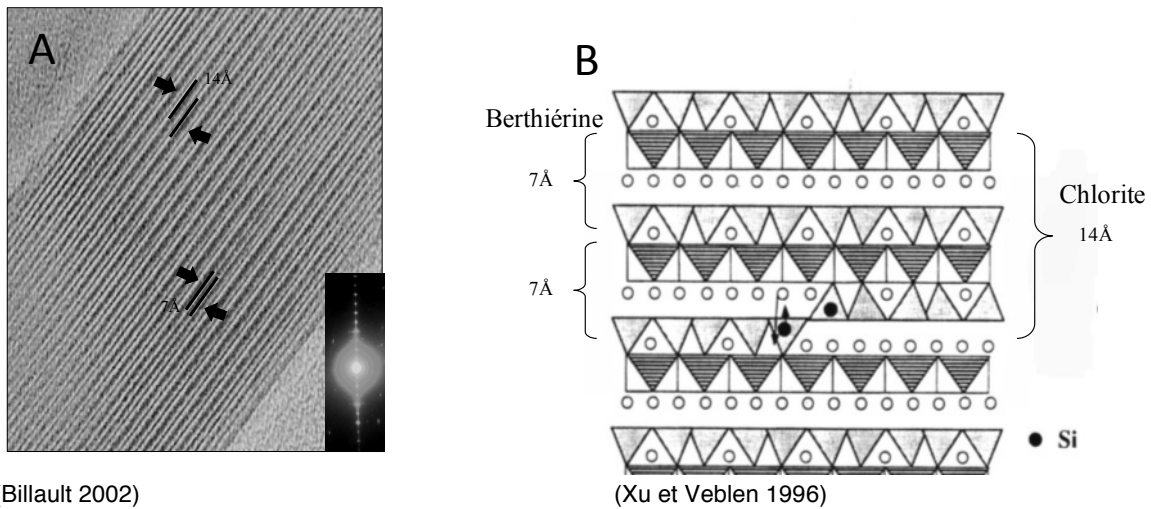


Figure 2 : (A) Microstructure (HRTEM) des chlorites-Fe diagénétiques et (B) modèle structural de la conversion berthiérine-chamosite par réaction à l'état solide.

Il s'agit d'une réaction minérale qui conserve strictement le volume et la morphologie du cristal initial. En d'autres termes, la texture et la chimie des chlorites sont directement héritées de celles des berthiérines parentales. Un tel mécanisme de transformation peut expliquer les différences d'habitats cristallin que présentent les chlorites des réservoirs gréseux en fonction de leur composition chimique ferreuse ou magnésienne (fig. 3). Les chlorites-Fe d'origine diagénétique présentent des habitats cristallins en plaquettes individuelles alors que les chlorites-Mg s'organisent en association de plaquettes qui cloisonnent des espaces microporeux. Enfin, le fait que ce mécanisme de transformation « à l'état solide » ne modifie pas les positions relatives des couches octaédriques de la berthiérine permet d'expliquer l'acquisition du polytype *1b*

($\beta=90^\circ$) de la chamosite diagénétique par héritage des couches octaédriques du polytype *1T* de la berthiérine.

Le fait que les propriétés microstructurales des chlorites riches en fer (faible pourcentage de feuillets de berthiérine interstratifiés à la chlorite, domaines d'antiphase...) soient identiques dans les réservoirs gréseux de différentes régions du monde, malgré des histoires thermiques ou des âges très différents, est un argument fort pour la précocité de la réaction berthiérine-chlorite dans le processus diagénétique (Billault, 2002 ; Billault et al., 2003). C'est une preuve de la conservation d'un état microstructural hérité du mécanisme de cristallisation de ces chlorites jusque dans les conditions extrêmes de la diagenèse profonde.

Chlorite-Mg

Chlorite-Fe

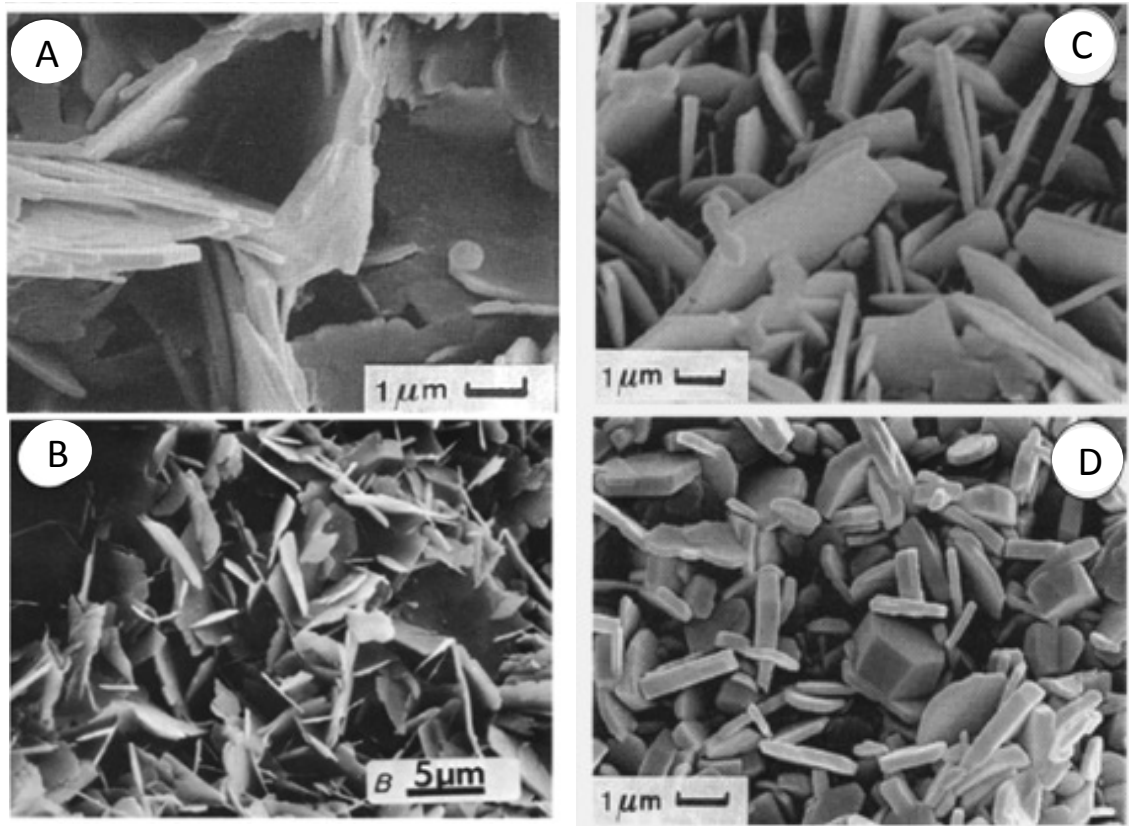


Figure 3 : Habitus cristallin différents des chlorites authigènes magnésienne (A et B) et ferreuses (C et D) dans les réservoirs gréseux (d'après Hillier, 1994).

4-Conclusion

La chloritisation des grès repose sur des mécanismes fondamentalement différents selon que celle-ci opère selon la voie magnésienne ou ferreuse. Contrairement à la chloritisation selon la voie magnésienne qui procède par un mécanisme de dissolution-recristallisation, la chloritisation selon la voie ferreuse procède par transformation à l'état solide d'un précurseur berthierine et voit la structure, la texture et la chimie des chlorites ainsi formées rester figées dans état acquis à un stade précoce de la diagenèse. Le fait que les chlorites ferreuses persistent sans transformation apparente dans une gamme de température comprise entre 60 et 180°C témoigne de leur forte inertie au rééquilibrage et par conséquent de leur inaptitude à l'enregistrement de l'histoire thermique post-cristallisation. Contrairement aux chlorites magnésiennes, les chlorites riches en fer ne peuvent donc pas être considérées comme des indicateurs fiables de l'histoire thermique des réservoirs gréseux.

Remerciements

Une partie des données présentées dans cette synthèse est issue de travaux de recherche ayant bénéficié du soutien logistique et financier de TOTAL (ELF Aquitaine).

Références bibliographiques

- Banfield J. F. and Bailey S. W. (1996) - Formation of regularly interstratified serpentine-chlorite minerals by tetrahedral inversion in long-period serpentine polytypes. *Am. Mineral.*, 81, 79-91.
- Beaufort D., Baronnet A., Lanson B. and Meunier A. (1997). - Corrensite: A single phase or a mixed-layer phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). - *Am. Mineral.*, 82, 109-124.
- Billault V. (2002) - Texture, structure et propriétés cristallographiques des chlorites ferreuses dans les réservoirs gréseux. Thèse, Université de Poitiers, France 188p.
- Billault V., Beaufort D., Baronnet A. and Lachapagne J. C. (2003). - A nanopetrographic and textural study of grain-coating chlorites in sandstone reservoirs. *Clay Min.*, 38, 315-328.
- De Caritat P., Hutcheon I. and Walshe J. L. (1993). - Chlorite geothermometry: a review. - *Clays and Clay Min.*, 41, 219-239.
- Ehrenberg S. N. (1993). - Preservation of

- anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: examples from the Norwegian continental shelf. - *American Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 77, 1260-1286.
- Essene E.J. and Peacor D.R. (1995). - Clay mineral thermometry - A critical perspective. - *Clays Clay Min.*, 43, 540-553.
- Hillier S. (1994). Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones: electron microprobe, SEM and XRD data, and implications for their origin. - *Clay Min.*, 29, 665-679.
- Humphreys B., Kemp S. J., Lott G. K., Bermanto, Dharmayanti D. A. and Samsori I. (1994). - Origin of grain-coating chlorite by smectite transformation: an example from Miocene sandstones, North Sumatra back-arc basin, Indonesia. - *Clay Min.*, 29, 681-692.
- Morse J.W. and Casey W.H. (1988). - Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. - *Am. J. Science*, 288, 537-560.
- Ryan P. C. and Reynolds Jr R. C. (1996). - The origin and diagenesis of grain-coating serpentine chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone, U.S. Gulf Coast. *Am. Mineral.*, 81, 213-225.
- Walker J. R. (1993). - Chlorite polytype geothermometry. - *Clays Clay Min.*, 41, 260-267.
- Worden R.H. and Morad S. (2003). - Clay minerals in sandstones: controls on formation distribution and evolution. - *Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ.*, 34, 3-41.
- Xu H. and Veblen D. R. (1996). - Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite berthierine series -. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124, 291-301.

Le Massif armoricain : un relief deux fois enfoui puis exhumé en réponse aux mouvements relatifs Ibérie-Eurasie (Crétacé inférieur – Paléogène)

Paul Bessin¹, François Guillocheau¹, Cécile Robin¹, Jean-Michel Schroëtter², Hugues Bauer³

¹ Géosciences Rennes, UMR 6118 Université de Rennes 1-CNRS, 263 av. du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex

² BRGM, D.R. Bretagne, 2 rue de Jouanet, 35700 Rennes

³ BRGM, 3 av. Claude Guillemin, BP 36009, 45060, Orléans cedex 2

Contact: paul.bessin@univ-rennes1.fr / paul.bessin@gmail.com

Résumé/Abstract. Le Massif armoricain, domaine de socle principalement varisque, ne présente que trop peu d'archives sédimentaires pour permettre de reconstituer son évolution géologique depuis le Mésozoïque. Nous avons donc réalisé une étude géomorphologique des formes du relief – des surfaces d'aplanissement – portées par ce massif, basée sur une cartographie détaillée de ces surfaces, l'établissement de leur chronologie relative et la détermination de leur relation géométrique avec les sédiments et profils d'altérations datés. Nos résultats permettent de proposer un modèle d'évolution du Massif armoricain et de son relief au cours du Mésozoïque et du Cénozoïque et mettent en évidence les points suivants : (1) le relief armoricain préserve de vieilles surfaces d'aplanissement, d'âge Trias (?) à Crétacé inférieur successivement enfouies sous les plates-formes carbonatées du Jurassique et du Crétacé supérieur, (2) ces surfaces ont été exhumées au Crétacé inférieur (ouverture du Golfe de Gascogne) puis au Paléocène (convergence Ibérie-Eurasie), (3) la surface d'aplanissement majeure résultant de l'érosion chimique (latérites) et physique contemporaine de l'exhumation du Crétacé inférieur est déformée (flambage ?) et reprise au Paléocène (polygénique), (4) une dernière génération de pédiments paléogènes est envoyée durant la transgression du Miocène moyen. Ces formes sont ensuite incisées par les rivières (Miocène supérieur-Pliocène, depuis le Pléistocène moyen).

Mots-clefs. Massif armoricain ; Exhumation ; Surface d'aplanissement ; Mésozoïque ; Cénozoïque

1 Introduction

Le Massif armoricain est un domaine de socle varisque bordé par trois bassins sédimentaires initiés au Mésozoïque (Figure 1) : les Approches de L'Ouest (au Nord), la Marge sud-armoricaine/celtique (à l'Ouest et au Sud) et le Bassin de Paris (à l'Est) dont les limites correspondent à des limites d'érosion (Enay et al., 1980). Ce massif est constitué de roches métamorphiques (micaschistes et gneiss), de sédiments paléozoïques (schistes, grès, quartzites) et de roches magmatiques (granites) parfois très fortement altérées (Estéoule-Choux, 1983).

Le relief actuel de ce massif est formé de 3 domaines hauts (Plateau Ouest-Breton, Collines vendéennes, Plateau Bas-normand ; altitude moy. : 150-220 m) connectés par des zones de basses altitudes (altitude moy. 30-100 m).

A l'image de nombreux domaines de socle en Europe, l'âge de l'exhumation de ce massif et son histoire post-orogénique sont débattus. Est-ce que ce relief résulte (1) d'un aplanissement de la chaîne varisque depuis le Permo-Trias ou (2) de l'enfouissement puis de l'exhumation de ce domaine du fait des mouvements Ibérie –Eurasie (ouverture du Golfe de Gascogne au Crétacé inférieur ; convergence Afrique-Eurasie au Paléogène) ?

Une étude géomorphologique des formes du relief (surfaces d'aplanissement) a été réalisée afin d'être combinée aux données géologiques dans le but de proposer un scénario des principales étapes de l'évolution du relief armoricain.

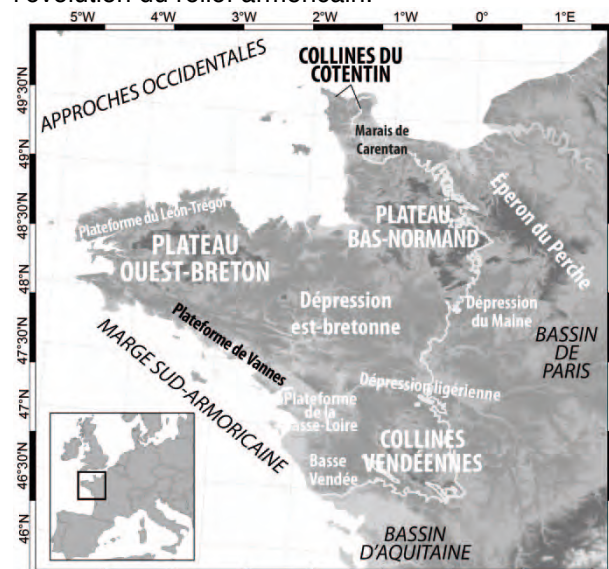


Figure 1. Carte des principaux reliefs du Massif armoricain et bassins environnants. Ligne blanche : limite Massif armoricain/Bassin de Paris (MNT : SRTM 3arc', proj. : RGF Lambert 93).

2 Des surfaces d'aplanissement armoricaines

L'étude géomorphologique du Massif armoricain a été entreprise depuis plus d'un siècle (de Martonne, 1906) et trois surfaces d'aplanissement étagées ont été identifiées (Musset, 1928). Un âge anté-Eocène a été proposé pour la plus basse (la plus jeune) de ces surfaces, du fait de la présence de dépôts éocènes silicifiés (silcrètes; Meynier, 1940; Gautier,

1947; Guilcher, 1948; Klein, 1973) tandis que de Martonne (1906) suppose un âge mésozoïque pour les deux surfaces les plus hautes. De plus, le relief armoricain est incisé par le réseau hydrographique (Bonnet et al., 2000) et le Cisaillement Sud-Armoricain (CSA) constitue une structure géomorphologique majeure délimitant une zone sud de basse altitude d'une zone nord de plus haute altitude.

3 Matériel et méthodes

Cette étude est basée sur la cartographie et l'identification des différentes surfaces d'aplanissement du Massif armoricain et a été réalisée en combinant l'analyse d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT) sous logiciel SIG avec des contrôles terrain. La cartographie des formes du relief a été exécutée à l'aide de coupes topographiques, de cartes de paramètres morphométriques calculés à partir du MNT (pente, courbure, ...), de visualiseurs 3D, des travaux issus de la bibliographie et des cartes géologiques. La chronologie relative et la datation de ces surfaces d'aplanissement est basée sur leurs relations géométriques entre elles et avec les dépôts sédimentaires (ou profils d'altération) datés.

4 Surfaces d'aplanissement, altérations et sédiments

4.1 Fossilisation des surfaces d'aplanissement par les dépôts mésozoïques et cénozoïques

Des dépôts sédimentaires résiduels datés sont localement préservés sur le socle armoricain aplani et altéré. Des dépôts marins du Jurassique inférieur (Pliensbachien-Toarcien) et moyen (Bajocien-Bathonien) sont préservés sur le Plateau bas-normand (Dugué, 2007) tandis que les dépôts marins résiduels du Crétacé supérieur sont plus largement distribués (voir Bessin et al., en révision, pour une compilation). La présence de ces dépôts suggère que : (i) certaines des surfaces d'aplanissement, scellées par ces dépôts sont au minimum d'âge anté-Crétacé supérieur, (ii) certaines de ces formes ont été enfouies au cours du Jurassique et/ou du Crétacé supérieur avant d'être exhumées.

Enfin, six transgressions affectent le Massif armoricain au cours du Cénozoïque. (Yprésien, Bartonien, Rupélien, Miocène moyen, Miocène terminal et Gelasien; Guillocheau et al., 2003). Une sédimentation lacustre est aussi préservée dans des grabens orientés N 150° du Bartonien au Rupélien. Le domaine armoricain est d'autre part incisé durant le Miocène terminal (Brault et al., 2004) et depuis la Pléistocène moyen-inférieur (Bonnet et al., 2000).

4.2 Surfaces d'aplanissement et altérations

La plupart des roches constituant le socle armoricain sont altérées comme le montrent les cartes géologiques au 1:50000^{ème} récentes. Trois types d'altérations ont été caractérisés : (i) latérites – bien préservées dans les domaines de basse altitude (30-100m) et largement distribuées (Estéoule-Choux, 1983) ; (ii) gruss – principalement localisés sur les granites pauvres en feldspath ; (iii) silcrètes – identifiés sur la quasi-totalité du massif et dont certains affleurements contiennent certains fossiles de feuilles éocènes (Yprésien-Bartonien; voir Klein, 1973 pour une revue). Ces profils d'altération sont clairement surimposés sur les surfaces d'aplanissement. Cependant, beaucoup de ces profils sont tronqués, suggérant un décapage postérieur et donc une origine polygénique de certaines surfaces d'aplanissement.

5 Chronologie relative, cartographie et datation des surfaces d'aplanissement

Six surfaces d'aplanissement, limitées par de fortes pentes ou des escarpements, ont été identifiées sur chaque plateau puis à l'échelle du Massif armoricain. Ces surfaces sont étagées et nommées PS1 à PS6 de la plus haute (ancienne) à la plus basse (jeune). Les placages sédimentaires datés (voir §.4.1) localement préservés sur ces surfaces d'aplanissement permettent de proposer un modèle d'âge pour l'initiation de ces surfaces d'aplanissement, récapitulé en Figure 2.

Surf.	scellée par	AGE (initiation)
PS1	Calcaires marins Aalenien à Bathonien	ANTE-PLIENSBACHIEN
PS2		
PS3		
PS4	Carbonates marins peu profonds Bajocien	ANTE-BAJOCIEN
PS5	Sédiments transgressifs et marins Crétacé sup.	ANTE-CRETACE SUPERIEUR
PS6	Sédiments marins Bartonien, Rupélien Miocène sup.	ANTE-BARTONIEN A ANTE-MIOCENE SUP.

Figure 2. Tableau récapitulatif des arguments de datation pour les surfaces d'aplanissement armoricaines.

Les surfaces d'aplanissement les plus anciennes (PS1 à PS4) sont localisées sur les domaines hauts du Massif armoricain (Plateau Ouest-breton et Plateau bas-normand) et séparées par PS5, de plus bas niveau, qui occupe une grande partie de la surface du Massif armoricain (Figure 3). PS5, qui par endroit est dégradée (polygénique), est

abaissée par le CSA au sud de ce dernier. La dernière génération de surface d'aplanissement paléogènes, PS6, présente une plus faible extension géographique.

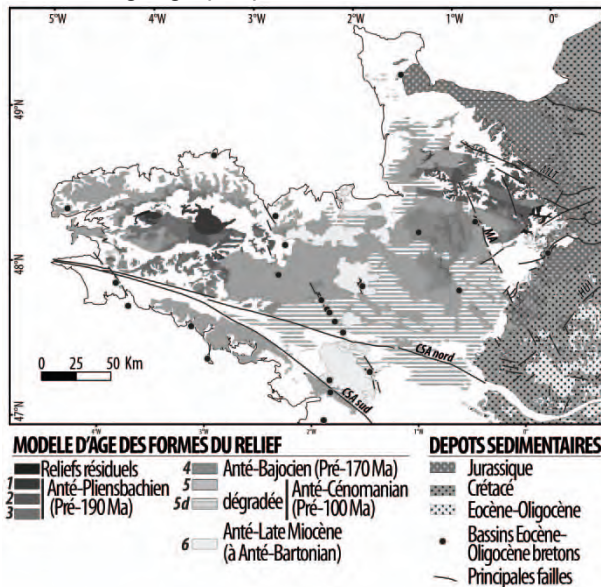


Figure 3. Carte synthétique et simplifiée des surfaces d'aplanissement du Massif armoricain et modèle d'âge associé.

6 Les principales étapes de la construction du relief armoricain

Bien que différents points soient à préciser par des études supplémentaires, l'évolution du relief Armoricain peut être résumée de la manière suivante grâce aux données disponibles :

1 – Anté-Pliensbachien (Trias ?) : croissance des surfaces d'aplanissement PS1 à PS3 dont les produits d'érosion pourraient alimenter les dépôts silicoclastiques triasiques des bassins du Wessex et de Paris.

2 – Anté-Bajocien (Toarciens-Aalénien) : croissance de la surface PS4, peut-être liée à une chute du niveau de base due aux déformations mi-cimmériennes enregistrées dans le Bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000).

3 – Base Crétacé inférieur à anté-Bartonien (?) : croissance de la surface PS5 qui enregistre deux étapes de déformations d'échelle européenne au Crétacé inférieur (éo-cimmériennes, autrichiennes) et au Paléogène (pyrénéennes) ainsi que deux périodes d'altération latéritique, au Jurassique supérieur/Crétacé inférieur et au Paléogène reconnues en Europe (Migoñ and Lidmar-Bergström, 2002; Thiry et al., 2006). Les produits d'érosion issus des déformations du Crétacé inférieur alimentent les dépôts silicoclastiques « wealdiens » du Bassin de Paris (et peut-être des Approches de l'Ouest et du Golfe de Gascogne).

4 – Anté-Bartonien à Messinien : formation de PS6. Cette période reste mal contrainte, du fait d'un manque de connaissance du canevas tectonique des grabens à remplissage éocène-oligocène

bretons.

5 – Messinien à actuel : incision de deux réseaux de vallées (Bonnet et al., 2000; Brault et al., 2004). Ces incisions résultent d'une surrection du Massif Armoricain en réponse à la convergence Afrique-Apulie-Eurasie.

7 Conclusions

Le paysage du Massif armoricain résulte de la formation de six surfaces d'aplanissement étagées (PS1-PS6), ensuite incisées par deux réseaux de rivières successifs. Ces surfaces d'aplanissement sont pour la plupart initiées avant le Crétacé inférieur, comme l'indiquent les sédiments datés scellant PS1 à PS5, bien que ces surfaces puissent être polygéniques (PS5). Ces surfaces d'aplanissement ont été ennoyées (enfouies) puis exhumées au cours de leur histoire. Deux phases sont caractérisées, (i) un enfouissement au Jurassique suivi d'une dénudation au Crétacé inférieur et (ii) un enfouissement au Crétacé supérieur (plate-forme de la Craie) suivi d'une exhumation au Crétacé Terminal-Paléocène. Ces deux périodes d'exhumation correspondent à des périodes critiques quant aux mouvements des plaques Afrique, Ibérie et Eurasie. La première exhumation est probablement liée à l'initiation puis à l'ouverture du rift de Gascogne tandis que la seconde est certainement liée à la convergence entre ces plaques. En perspective, de nouvelles contraintes pourraient être apportées concernant l'évolution méso-cénozoïque en datant certains profils d'altération armoricains, en précisant la cartographie des altérites du territoire et en collectant des données thermochronologiques afin de modéliser l'histoire thermique du domaine armoricain.

Remerciements

Nous remercions la Région Bretagne qui a financé ces travaux de thèse (Paul Bessin) au travers d'une Allocation Recherche et Développement. Nous remercions également le BRGM qui a financé les travaux de terrain et mis à disposition les données numériques issues des cartes géologiques ainsi que les données non publiées issues du projet CINERGY (forage CDB1). Nous remercions également l'IGN pour la mise à disposition des données MNT.

Références bibliographiques

Bessin, P., Guillocheau, F., Robin, C., Schroëtter, J.-M., Bauer, H., en révision. The Armorican Massif (Western France): a two times exhumed relief shaped by planation surfaces in response to Iberia-Eurasia relative movements. *Geomorphology*.

- Bonnet, S., Guillocheau, F., Brun, J.-P., Van Den Driessche, J., 2000. Large-scale relief development related to Quaternary tectonic uplift of a Proterozoic-Paleozoic basement; the Armorican Massif, NW France. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B8), 19273-19288.
- Brault, N., Bourquin, S., Guillocheau, F., Dabard, M.P., Bonnet, S., Courville, P., Estéoule-Choux, J., Stepanoff, F., 2004. Mio-Pliocene to Pleistocene paleotopographic evolution of Brittany (France) from a sequence stratigraphic analysis; relative influence of tectonics and climate. *Sedimentary Geology*, 163(3-4), 175-210.
- de Martonne, E., 1906. La péninsule et les côtes bretonnes. *Annales de Géographie*, 15(81-82), 213-236, 299-328.
- Dugué, O., 2007. Le Massif armoricain dans l'évolution mésozoïque et cénozoïque du nord-ouest de l'Europe - Contrôles tectonique, eustatique et climatique d'un bassin intracratonique (Normandie, mer de la Manche, France). Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches (HDR) de l'Université de Caen Basse-Normandie. and Mémoires de Géosciences Rennes (2007), Hors série n°6, pp. 346.
- Enay, R., Mangold, C., Cariou, E., Contini, D., Debrand-Passard, S., Donze, P., Gabilly, J., Lefavrais-Raymond, A., Mouterde, R., Thierry, J., 1980. Synthèse paléogéographique du Jurassique Français. Documents du Laboratoire de géologie, Lyon, Hors-Série n° 5, pp. 210.
- Estéoule-Choux, J., 1983. Kaolinitic weathering profiles in Brittany: genesis and economic importance. *Geological Society, London, Special Publications*, 11(1), 33-38.
- Gautier, M., 1947. La Bretagne centrale. Etude géomorphologique. Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes, H. Potier, La Roche-sur-Yon, pp. 453.
- Guilcher, A., 1948. Le relief de la Bretagne méridionale, de la baie de Douarnenez à la Vilaine. Thèse de Doctorat de l'Université de Paris., H. Potier, La Roche-sur-Yon.
- Guillocheau, F., Brault, N., Thomas, E., Barbarand, J., Bonnet, S., Bourquin, S., Estéoule-Choux, J., Guennoc, P., Menier, D., Neraudeau, D., Proust, J.-N., Wyns, R., 2003. Histoire géologique du Massif armoricain depuis 140 Ma (Crétacé-Actuel). *Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris*, 40(1), 13-28.
- Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin; 3D stratigraphic constraints. *Geodynamica Acta*, 13(4), 189-245.
- Klein, C., 1973. Massif Armoricain et Bassin Parisien. Contribution à l'étude géologique et géomorphologique d'un massif ancien et de ses enveloppes sédimentaires (Normandie, Maine, Anjou, Tourain, Poitou septentrional et contrées adjacentes). Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université de Bretagne Occidentale (Brest). Association des publications près les universités de Strasbourg Fondation Baulig (Tome XII), France, pp. 882.
- Meynier, A., 1940. La Formation du réseau hydrographique de la Vilaine, étude géographique. *Annales de Bretagne*, 47 (1), 153-184.
- Migoñ, P., Lidmar-Bergström, K., 2002. Deep weathering through time in central and northwestern Europe: problems of dating and interpretation of geological record. *CATENA*, 49(1-2), 25-40.
- Musset, R., 1928. Le relief de la Bretagne occidentale. *Annales de Géographie*, 37(207), 209-223.
- Thiry, M., Quesnel, F., Yans, J., Wyns, R., Vergari, A., Theveniaut, H., Simon-Coincon, R., Ricordel, C., Moreau, M.-G., Giot, D., Dupuis, C., Bruxelles, L., Barbarand, J., Baele, J.-M., 2006. Continental France and Belgium during the Early Cretaceous; paleoweatherings and paleolandforms. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 177(3), 155-175.

Une détermination originale de la température et de l'âge des cristaux de calcite dans des brèches et des filons en bordure du fossé de Gondrecourt par thermométrie Δ_{47} et datation U-Pb sur des cristaux de calcite

Magali Bonifacie¹, Damien Calmels¹, Céline Pisapia¹, Pierre Deschamps², Bruno Hamelin², Benjamin Brigaud³, Maurice Page³, Amandine Katz¹, Cécile Gautheron³, Bertrand Saint Bezar³, Philippe Landrein⁴

¹ IPGP, Institut de Physique du Globe de Paris, Equipe de Géochimie des Isotopes Stables, Sorbonne Paris cité, 1 rue Jussieu, 75005 Paris 05

² CEREGE

³ Université Paris-Sud, UMR-CNRS 8148 Géosciences Paris-Sud (GEOPS), Bât. 504, 91405 Orsay, France

⁴ Andra, Route Départementale 960, 55290 Bure, France

1 Introduction

Dans les études de diagenèse concernant les formations silico-clastiques et carbonatées, il est souvent difficile de déterminer les températures avec précision des différents épisodes diagénétiques rencontrés dans un échantillon. Les inclusions fluides sont très utiles dans certains cas mais dans les carbonates, elles se rééquilibrent. Si la température est basse, il se forme des inclusions monophasées qui ne permettent pas de déterminer une température. Il est donc fondamental d'avoir une méthode qui permet de déterminer la température de formation des différentes générations de carbonates. Depuis peu, les conditions de température et l'origine des fluides alors mis en jeu (marins, fortement évaporés, météoriques, profonds) peuvent être abordées grâce à l'utilisation du géothermomètre des carbonates dit "clumped isotope" ou " Δ_{47} " qui permet de contraindre de manière absolue la température du fluide à partir duquel les minéraux carbonatés se sont formés. En effet, ce thermomètre Δ_{47} repose sur un équilibre interne au carbonate et de l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dans la structure des carbonates qui dépend théoriquement uniquement de la température de précipitation (e.g., Eiler 2007, Bonifacie et al., 2013, Huntington et al., 2009). La composition Δ_{47} d'un carbonate est donc totalement indépendante de la composition du fluide à partir duquel le minéral a précipité (une des limites importante de la thermométrie $\delta^{18}\text{O}$, pourtant la plus quantitative jusqu'alors). Le Δ_{47} permet ainsi de recalculer aisément la composition $\delta^{18}\text{O}$ du fluide (en connaissant la température et le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate) et donc de mieux contraindre l'origine de ce fluide (e.g., Bristow et al., 2011).

Le géothermomètre Δ_{47} est donc un outil particulièrement prometteur pour reconstruire non seulement les environnements de dépôts ou de carbonatation des carbonates mais également

l'histoire des processus diagénétiques précoces à tardifs. Ce thermomètre Δ_{47} avait été jusqu'à présent majoritairement utilisé pour des reconstructions paléoclimatiques après que la préservation du caractère primaire des carbonates utilisés ait été établi au travers d'études pétrographiques et géochimiques ; mais les investigations récentes sur la systématique du thermomètre Δ_{47} menées (Bonifacie et al., 2013, Calmels et al., 2014) nous permettent aujourd'hui d'élargir son champ d'application dans le contexte des reconstructions de l'histoire diagénétique des carbonates. Il est en effet aujourd'hui possible de reconstruire avec des précisions inégalées la température de croissance d'un carbonate (e.g., précisions de l'ordre de $\sim 3^\circ$ en dessous de 50°C , 8° à 100°C) mais également le $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à partir duquel il a précipité (précision de l'ordre de 1‰).

Ces dix dernières années, la connaissance de l'histoire thermique et des périodes de paléo-circulations à l'origine des cimentations, et de la forte réduction des perméabilités dans les calcaires du Jurassique ont été considérablement améliorées. Le croisement de géothermomètres variés (traces de fission sur apatite, microthermométrie des inclusions fluides dans la halite, évolution de la matière organique, réflectance de la vitrinite, T_{max} , MagEval) a permis de contraindre précisément l'histoire thermique des couches géologiques du mésozoïque (Blaise et al., 2014). Le maximum thermique atteint à la base des calcaires du Jurassique moyen est de $60 \pm 5^\circ\text{C}$, soit environ 25°C de plus que la température actuelle. Différentes études diagénétiques, couplant observations pétrographiques et analyses des compositions isotopiques en oxygène des carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) ont permis de caractériser 3 principaux épisodes de cimentations calcitiques, obturant dans certains cas l'intégralité de l'espace poreux (Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2007;

Brigaud et al., 2009; André et al., 2010). En revanche, les interprétations des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sont rendues délicates, puisqu'ils dépendent simultanément de la température et de la composition isotopique en oxygène du fluide ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$) au moment de la précipitation. En conséquence, les interprétations des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des mêmes objets (ciments calcitiques obturant la porosité matricielle ou fissurale) peuvent être diamétralement opposées (Buschaert, 2001 versus Vincent, 2007) en fonction des hypothèses faites sur un des deux paramètres inconnus (T et $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$). Ceci démontre que la dépendance de la température et de la composition du fluide de précipitation constitue des verrous dans les études diagénétiques.

L'âge de cristallisation peut être un deuxième verrou qui limite grandement la compréhension de la diagenèse dans l'Est du Bassin de Paris, et plus généralement dans tous les bassins sédimentaires du monde. Or des travaux récents de datation U-Pb des cristaux de calcite dans les formations calcaires jurassiques indiquent deux grands stades de dépôt des ciments, l'un à environ 148 Ma et l'autre à environ 33 Ma (Pisapia et al., 2011). Ces datations sont très importantes afin d'avoir des contraintes chronologiques absolues sur les phases de circulations fluides et la précipitation des ciments associés.

En parallèle, pour une reconstruction détaillée de l'histoire thermique du bassin de Paris, il est nécessaire de bien comprendre le fonctionnement des structures faillées dans la zone d'étude. Parmi celles-ci, le fossé de Gondrecourt a été le mieux étudié jusqu'à maintenant.

Cette étude s'attachera à mieux reconstruire l'histoire diagénétique de l'Est du Bassin de Paris avec des déterminations précises de l'âge et des températures de cristallisation des calcites secondaires. Des échantillons de calcites colmatant la porosité intergranulaire ou remplissant des microfractures ou remplaçant l'aragonite des coraux/bivalves dans les calcaires du Jurassique moyen, ayant potentiellement cristallisées au Crétacé inférieur, sont étudiés par thermométrie Δ_{47} . Les calcites de brèche et filons encaissés dans les carbonates du Kimméridgien du fossé de Gondrecourt sont également étudiés par thermométrie Δ_{47} et datés par la méthode U-Pb.

La combinaison de ces approches de thermométrie Δ_{47} et de datation devrait permettre d'atteindre un stade de connaissance inégalée jusqu'à présent en fournissant sur un même cristal de calcite, sa température et âge de cristallisation, ainsi que la source des fluides, ce qui représente une première à l'échelle internationale.

2 Résultats

Les températures obtenues par la méthode Δ_{47} sur les cristaux de calcite des brèches et des filons varient de 33°C à 41°C. Pour ces températures, les $\delta^{18}\text{O}$ des fluides minéralisateurs associés sont compris entre -3,3 et -5,1‰ ($\pm 1\%$); compatibles avec les $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques typiques du Bassin Parisien. Les âges déterminés par la méthode U-Pb sont de 40 Ma.

Echantillon		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	T Δ_{47}	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$
		(‰)	(‰)	(°C)	(‰, SMOW)
C3b1	Calcite				
	filon	2.12	-8.84	41	-3.3
B1a	Calcite				
	filon	2.07	-9.00	33	-5.1
A7	Ciment				
	brèche	2.77	-8.31	37	-3.6
A6A	Ciment				
	brèche	2.02	-9.01	41	-3.7
B7B	Ciment				
	brèche	2.75	-8.51	35	-4.2

Tableau 1: Données de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et températures Δ_{47} de cristallisation des cristaux de calcite bréchiennes et filoniennes en bordure du fossé de Gondrecourt et calcul du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide minéralisateur associé.

Conclusions

(1) Les températures obtenues par la méthode Δ_{47} sur les cristaux de calcite des brèches et des filons varient de 33°C à 41 °C. En prenant en compte un gradient géothermique de 25°C/km (Landrein et al., 2013), une érosion de l'ordre de 300 m, la température de surface à l'Eocène est comprise entre 26 et 34°C, sans qu'il y ait de variation significative entre les brèches et les filons.

(2) Pour les températures de cristallisation, les $\delta^{18}\text{O}$ des fluides minéralisateurs sont compris entre -3,3 et -5,1‰, compatibles avec les variations de $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques aux latitudes du Bassin de Paris. Ceci implique une source météorique des eaux.

(3) L'âge isochrone ^{238}U - ^{206}Pb obtenu sur les cristaux de calcite est de 40 ± 4 Ma impliquant qu'au moins les premiers stades de fonctionnement du fossé sont éocènes.

Références bibliographiques

- Andre, G., Hibsich, C., Fourcade, S., Cathelineau, M., Buschaert, S., 2010. Chronology of fracture sealing a meteoric fluid environment: Microtectonic and isotopic evidence of major Cainozoic events in the eastern Paris Basin (France). *Tectonophysics*, 490: 214-228.
- Blaise, T., Barbarand, J., Kars M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, J.-P., Boiron, M.-C., Landrein P. 2014. Reconstruction of low burial (< 100 °C) in

- sedimentary basins: A comparison of geothermometer sensitivity in the intracontinental Paris Basin. *Marine and Petroleum Geology*. 53: 71-87
- Bonifacie, M., Calmels D., J. Ferry, J. Horita, C. Vasconcelos, B. Passey, J. Eiler. in prep for *Geochemica Cosmochimica Acta* Calibration of the « clumped » isotope thermometer to dolomites and high temperatures..
- Bonifacie, M. Eiler. J. 2013 Clumped isotope thermometry of marbles as an indicator of the closure temperatures of calcite and dolomite with respect to solid-state reordering of C-O bonds, *Mineralogical Magazine*, 77, 735.
- Bonifacie, M. D. Calmels, A. Katz. 2013 Calibration du géothermomètre $\Delta 47$ pour la calcite et la dolomite: vers une meilleure quantification de l'histoire thermique et des paléocirculations des bassins. ASF Conférence 2013
- Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J.-F., Vincent, B., Thierry, J., Trouiller, A., 2009. The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology* 222, 161-180.
- Bristow, T.F., Bonifacie, M., Derkowski, A. Eiler, J. M. Grotzinger, J.P. 2011 A hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from south China, *Nature*, 474, 68-71.
- Buschaert, S., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A., 2004. Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris basin: O and C isotopic study of carbonate cements. *Applied Geochemistry* 19, 1201-1215.
- Calmels, D., Bonifacie M., Katz, A., Siebert J. Carbonate clumped isotope fractionation during phosphoric acid digestion of calcite, dolomite and aragonite minerals, *Goldschmidt Conference 2014*
- Eiler. J.M., 2007 "Clumped-isotope" geochemistry-The study of naturally-occurring, multiplysubstituted isotopologues, *EPSL*, 262, 309-327
- Huntington, K., Eiler J., Affek H., Bonifacie, M, Guo, W., Yeung L., et al., 2009. Methods and limitations of analyses of « clumped » CO₂ isotopes ($\Delta 47$) by gas source isotope ratio mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 44, 1318-1329.
- Landrein P., Vigneron G., Delay J., Lebon P., Pagel M. 2013 - Lithologie, hydrodynamisme et thermicité dans le système sédimentaire multicouche recoupé par les forages Andra de Montiers-sur-Saulx (Meuse). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 184, 6, 519-543.
- Pisapia, C., Deschamps, P., Hamelin, B., Battani, A., Buschaert, S., David, J., 2011. U/Pb dating of geodic calcites: A tool for paleohydrological reconstructions. *Mineralogical Magazine, Goldschmidt Conference Abstracts*, 75(3): 1647.
- Vincent, B., Emmanuel, L., Houel, P., Loreau, J.-P., 2007. Geodynamic control on carbonate diagenesis: Petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). *Sedimentary Geology* 197, 267-289

Paléocirculations de fluides et thermicité du bassin d'avant-pays sud pyrénéen : une approche multi-analytique

Crognier Nemo¹, Hoareau Guilhem¹, Lacroix Brice², Aubourg Charles¹, Dubois Michel³, Lahfid Abdeltif⁴, Pierre Labaume⁵, Suarez-Ruiz Isabel⁶

¹UMR CNRS TOTAL 5150 Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR), Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155 - 64013 Pau Cedex – France

²Institut des Sciences de la Terre (ISTE), Université de Lausanne, Lausanne CH-1015, Suisse

³Laboratoire Génie Civil et Géo-Environnement (LGCGE), Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

⁴Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Unité Caractérisation Minérale, Physico-chimique et Texturale (LAB/MIN), 3 avenue Claude-Guillemin, BP 36009 - 45060 Orléans cedex 2 – France

⁵Géosciences Montpellier Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, CNRS : UMR5243 34095 Montpellier - France

⁶Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo – Espagne

Contact : nemo.crognier@univ-pau.fr

Résumé. L'histoire tectono-sédimentaire du bassin d'avant-pays sud Pyrénéen est bien contrainte. Cependant, ce n'est que récemment que les questions liées au régime paléohydrologique et à la thermicité du bassin sud pyrénéen ont été abordées. Les études centrées sur l'Est du bassin de Jaca ont montré une compartimentation de la circulation de fluides dans les chevauchements de Gavarnie (eau métamorphique), du mont Perdu (eau de formation) et de Jaca (eau météorique) (Lacroix *et al.*, 2011, 2014). D'autres études ont suggéré que les températures maximales enregistrées dans le bassin dépendent de l'enfouissement et ne sont pas impactées par la circulation de fluides (Cantarelli, 2011 ; Izquierdo *et al.*, 2013). Notre étude encore préliminaire se concentre sur l'étude géochimique, isotopique et microthermométrie sur inclusions fluides d'échantillons provenant de la vallée de Broto. Nous cherchons ainsi à mieux contraindre à la fois la paléohydrologie et la thermicité de l'est du bassin de Jaca. Il est mis en évidence d'une part, la circulation d'un fluide peu salé (eau de formation) riche en méthane et en carbone organique dans un système clos, et d'autre part une diminution des températures de cristallisation des veines du nord vers le sud, impliquant l'existence d'une anomalie positive des températures (Th>200°C à Torla contre Th=120°C dans le reste du bassin) et du gradient

géothermique (~100°C/Km). Nous envisageons par la suite établir une cartographie complète du régime paléohydrologique du bassin de Jaca, pour déterminer ses liens éventuels avec l'évolution tectonique et thermique de la zone centrale du bassin d'avant-pays sud-pyrénéen. Il sera ainsi possible de réintégrer les valeurs obtenues à Torla dans un modèle global de paléohydrologie et de thermicité du bassin.

Mots-clefs. Pyrénées, bassin d'avant-pays, circulation de fluides, géothermomètres, inclusions de fluides

1 Introduction

Le bassin de Jaca (**Figure 1**) forme une partie du bassin d'avant-pays sud pyrénéen (South Pyrenean Foreland Basin, SPFB). De nombreuses études ont permis de comprendre sa formation lors de l'orogénèse pyrénéenne, de 60 Ma à ~20 Ma (e.g., Labaume & Seguret, 1985; Teixell, *et al.*, 1996; Jolivet *et al.*, 2007; Filleaudeau, 2011), justifiant un statut de bassin de référence pour la géologie pétrolière (e.g., Caja *et al.*, 2008; Labourdette *et al.*, 2008). En comparaison, le régime paléohydrologique (circulations de fluides) associé à son évolution

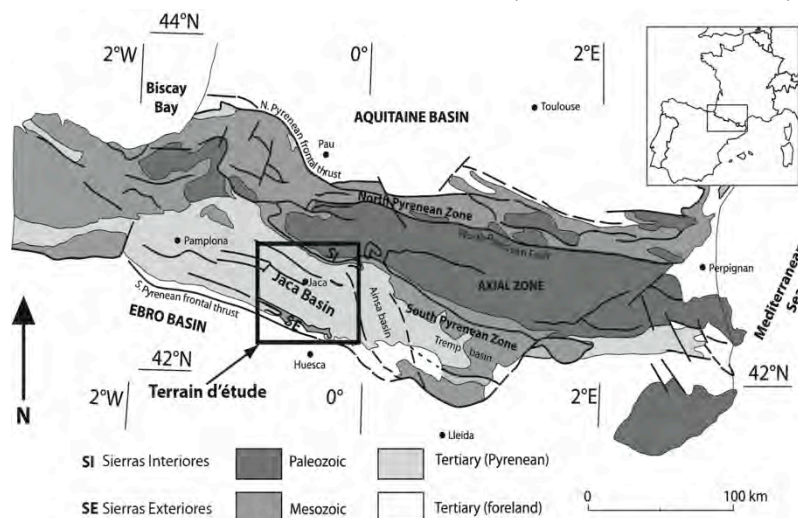


Figure 1. Carte des Pyrénées et localisation de la zone d'étude (d'après Lacroix *et al.*, 2014)

tectonique, et son impact sur la thermicité du bassin, n'a été que peu abordé (e.g., Travé *et al.*, 1998; Mansurbeg *et al.*, 2009; Lacroix *et al.*, 2011, 2014). Alors que la migration de fluides profonds dans le remplissage syntectonique du bassin a été suggérée par Mansurbeg *et al.* (2009), les travaux récents de Lacroix *et al.* (2011, 2014), centrés sur les zones de chevauchement, proposent la prédominance d'eaux de formation et/ou météoriques (Lacroix *et al.*, 2014). Parallèlement, Cantarelli (2011) et Izquierdo *et al.* (2013) ont proposé que les températures maximales subies par les sédiments comblant le bassin soient liées à l'enfouissement, et donc non affectées par ces circulations. Si ces études ont clairement pointé la complexité du régime paléohydrologique et thermique du bassin, elles ne se sont concentrées que sur des zones d'étude restreintes spatialement ou se sont basées sur un échantillonnage peu dense.

L'objectif de ce travail est double : d'une part, grâce à l'étude géochimique, isotopique et microthermométrie d'échantillons prélevés sur l'ensemble du bassin de Jaca, nous souhaitons contraindre son régime paléohydrologique détaillé. D'autre part, à l'aide de marqueurs organiques et isotopiques, nous voulons détailler son histoire thermique et ainsi tester le rôle joué par les circulations de fluides. Il sera alors possible de relier ces résultats aux événements tectoniques ayant affecté cette partie du SPFB. Nous présentons ici les résultats préliminaires obtenus à l'est du Bassin, et qui soulignent une anomalie thermique dont l'origine reste à déterminer.

2 Contexte géologique

La chaîne des Pyrénées, orientée ESE-WNW, est le résultat de la collision entre la plaque Ibérique et la plaque Européenne du Crétacé supérieur à l'Oligocène supérieur (**Figure 2**). Elle forme un prisme orogénique asymétrique, avec un raccourcissement principalement accommodé par des chevauchements à vergence sud affectant à la fois le socle et la couverture sédimentaire (Labaume & Seguret, 1985; Teixell, *et al.*, 1996;

Verges *et al.*, 2002; Jolivet *et al.*, 2007). Le SPFB présente des sédiments d'âge Jurassique à Eocène localement recouverts de matériel molassique d'âge Oligo-Miocène.

Le bassin de Jaca forme un sous bassin du SPFB. Il est comblé par plus de 6 km de sédiments turbiditiques puis deltaïques à continentaux (de l'Ilerdien inférieur au Burdigalien) (Remacha *et al.*, 2003), affectés par de grands chevauchements à vergence sud (Figure 2) (Labaume & Seguret, 1985; Millan, 1996; Teixell *et al.*, 1996; Jolivet *et al.*, 2007; Meresse, 2010). Ils définissent du Nord au Sud, les *Sierras Interiores*, le bassin turbiditique, du bassin molassique et les *Sierras Exteriores*.

3 Méthode et résultats

Un total de 100 échantillons (60 veines de calcite et calcite/quartz et 40 roches encaissantes) ont été prélevés dans 6 vallées d'orientation nord-sud du Bassin de Jaca et le long d'un transect allant de Jaca aux Sierras Exteriores, afin de recouper le bassin molassique. 10 échantillons ont également été récoltés en différents points le long des Sierras Exteriores. Une étude microstructurale vient compléter l'échantillonnage des veines lorsque plusieurs générations sont présentes.

Sept lames minces et 58 lames épaisses polies ont été préparées pour une étude pétrographique au microscope optique et en cathodoluminescence (CL). L'étude microthermométrie a été menée sur des platines de type USGS (LGCgE, Lille) et Linkam TLS400 (LFC-R, Pau). Leur composition a également été étudiée au Raman. Une analyse géochimique ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) a été faite sur 83 échantillons (UNIL, Suisse) et 50 sont en cours d'acquisition (ISTEP, Paris). Une étude au Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material (RSCM) a été effectuée au BRGM sur une dizaine d'échantillons, et 27 autres points de mesures viendront compléter le jeu de données. La réflectance de la vitrinite sera mesurée sur un premier set de 20 échantillons (Instituto Nacional del Carbon, Oviedo, Espagne).

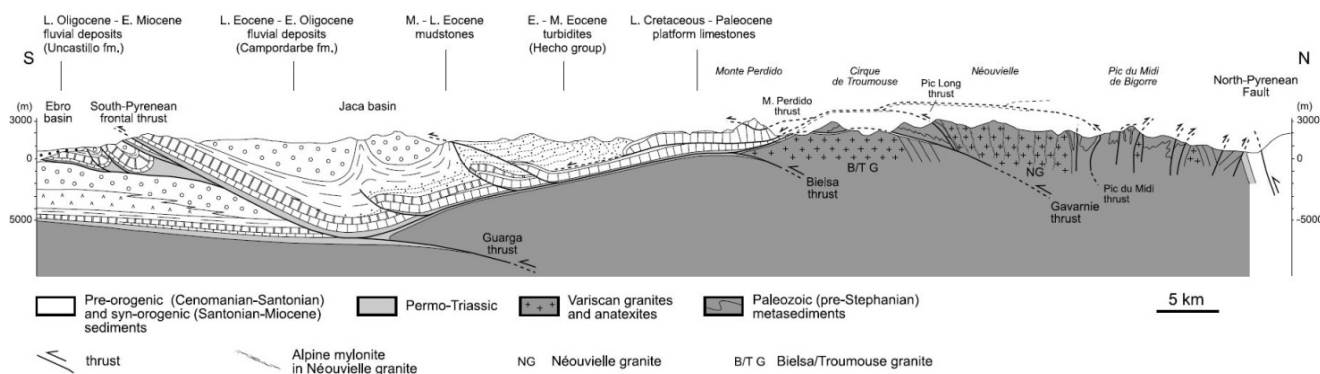


Figure 2. Coupe structurale de la zone Axial et du bassin de Jaca (Jolivet *et al.*, 2007)

Les résultats préliminaires présentés ici concernent l'étude microthermométrique de veines échantillonnées dans la vallée NS de Broto-Torla. Les 26 veines étudiées se répartissent en 2 générations, comprenant 8 veines à calcite/quartz et 18 à calcite. 15 veines sont riches en IF biphasées ($> 5 \mu\text{m}$). La CL montre une seule génération de calcite dans chaque veine. L'étude microthermométrique des IF aqueuses primaires (quartz et calcite) de 7 veines montre des valeurs moyennes de température d'homogénéisation (T_h) comprises entre 126°C et 230°C et des températures de fonte de la glace (T_m) variant de -2 à 5°C , correspondant à des salinités faibles de 2.5 wt% équivalent-NaCl en moyenne. De plus, les valeurs de T_h diminuent vers le sud (de 230°C à 126°C). Une étude au Raman de la composition des phases aqueuses et gazeuses des IF primaire a permis de détecter la présence de méthane. Les données isotopiques montrent que les veines sont en équilibre avec l'encaissant. Enfin, les valeurs de RSCM obtenues précédemment sont concordantes avec les T_h sur IF des veines de la première génération (en moyenne $T=200^\circ\text{C}$).

4 Discussion

Les données d'IF obtenues dans la vallée de Torla indiquent la présence de fluides de salinité proche de celle de l'eau de mer dans tous les types de veines. Leurs valeurs isotopiques sont systématiquement identiques à celles de la roche encaissante, ce qui tend à démontrer un tamponnage isotopique des fluides difficilement compatible avec la migration de larges volumes de fluides dans cette zone (e.g., Bjørlykke & Jahren, 2012). Ainsi l'influence de fluides externes métamorphiques ou météoriques, tels qu'observés respectivement au niveau du chevauchement de Gavarnie (McCaig *et al.*, 1995) ou du chevauchement de Jaca (Lacroix *et al.*, 2014), est peu probable. Cela renforce l'idée de compartimentation avancée par Lacroix *et al.* (2014).

Les T_h des IF mesurées dans la première génération de veines de la base de l'unité Mont-Perdu (Torla) sont proches de 200°C , en accord avec Lacroix *et al.* (2011). Nos résultats montrent en plus que la diminution des T_h vers le sud est extrêmement rapide dans cette même famille de veines, avec des T_h inférieures à 150°C au niveau de Broto, correspondant à un gradient de $\sim 100^\circ\text{C}/\text{km}$. Ces observations sont en très bon accord avec les données de température acquises par le RSCM. Si cette anomalie thermique avait déjà été remarquée par Cantarelli (2011) et Izquierdo *et al.* (2013) sur la base d'une carte de répartition des paléotempératures maximales (vitrinite et Illite/Smectite) enregistrées dans le

bassin de Jaca, son origine et son extension spatiale précise restent mal comprises à l'heure actuelle.

Ces résultats préliminaires montrent l'intérêt d'étendre la démarche réalisée dans le secteur de Torla à l'ensemble du bassin de Jaca, pour procéder à une cartographie complète des compositions des différentes générations de veines, parallèlement à une densification de données de températures maximales d'enfouissement. Nous envisageons ainsi établir une cartographie complète du régime paléohydrologique du bassin de Jaca, pour déterminer ses liens éventuels avec l'évolution tectonique et thermique de cette partie du bassin d'avant-pays sud-pyrénéen.

5 Conclusion

Cette étude a pour but de compléter les connaissances actuelles en termes de paléocirculations de fluides et de thermicité, appliquées au bassin de Jaca. Nos résultats préliminaires réalisés dans la vallée de Broto confirmer la circulation d'un fluide de formation, riche en méthane et en équilibre isotopique avec la roche. Ces observations soutiennent le modèle paléohydrologique proposé par Lacroix *et al.* (2014) qui présente Torla comme une zone fermée à la circulation de fluides externes. De plus, la diminution des températures de formation des veines vers le sud traduisent un gradient géothermique anormal de $\sim 100^\circ\text{C}/\text{Km}$, restant difficile à expliquer. Une étude élargie à tout le bassin de Jaca permettrait de confronter les observations faites au niveau de Torla à un modèle paléohydrologique et thermique plus global.

Références bibliographiques

- Bjørlykke, K. and Jahren, J. (2012). "Open or closed geochemical systems during diagenesis in sedimentary basins: constraints on mass transfer during diagenesis and the prediction of porosity in sandstone and carbonate reservoirs." *AAPG Bulletin*, **96**(12): 2193–2214.
- Caja, M. A. and A. Permanyer (2008). "Significance of organic matter in Eocene turbidite sediments (SE Pyrenees, Spain)." *Naturwissenschaften* **95**(11): 1073-1077.
- Cantarelli, V. (2011). "Tectonic-sedimentation Burial History and Exhumation of the Southern Sector of the Central-western Pyrenees." (PhD Thesis) University of Camerino, Italy, 287p.
- Goldstein, R. H. (2001). "Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems." *Lithos* **55**(1–4): 159-193.
- Filleaudeau, P.Y. (2011). "Croissance et dénudation des Pyrénées du Crétacé Supérieur au Paléogène :

- Apports de l'analyse de bassin et thermochronométrie détritique." (PhD Thesis) Université Pierre et Marie Curie, France, 640p.
- Izquierdo-Llavall, E., et al. (2013). "On the origin of cleavage in the Central Pyrenees: Structural and paleo-thermal study." *Tectonophysics* **608**: 303-318.
- Labauve, P., Séguret, M., Seyve, C. (1985). "Evolution of a turbiditic foreland basin an analogy with an accretionary prism: example of the Eocene South-Pyrenean basin." *Tectonics* **4**, 661–685.
- Labourdet, R., et al. (2008). "Characterisation of dynamic flow patterns in turbidite reservoirs using 3D outcrop analogues: Example of the Eocene Morillo turbidite system (south-central Pyrenees, Spain)." *Marine and Petroleum Geology* **25**(3): 255-270.
- Mansurbeg, H., et al. (2009). "Diagenetic Evolution and Porosity Destruction of Turbiditic Hybrid Arenites and Siliciclastic Sandstones of Foreland Basins: Evidence from the Eocene Hecho Group, Pyrenees, Spain." *Journal of Sedimentary Research* **79**(9): 711-735.
- Meresse, F. (2010). "Dynamique d'un prisme orogénique intracontinental: évolution thermochronologique (traces de fission sur apatite) et tectonique de la Zone Axiale et des piedmonts des Pyrénées centro-occidentales. "
- McCaig, A. M., et al. (1995). "Isotopic and fluid inclusion studies of fluid movement along the Gavarnie Thrust, central Pyrenees; reaction fronts in carbonate mylonites." *Am J Sci* March 1, 1995 **295**: 309-343.
- Millan-Garrido, H. (1996). "Estructura y cinemática del frente de cabalgamiento surpirenaico en las Sierras Exteriores aragonesas". (tesis) Universidad de Zaragoza, ed. Instituto de estudios Altoaragoneses, España.
- Jolivet, M., et al. (2007). "Thermochronology constraints for the propagation sequence of the south Pyrenean basement thrust system (France-Spain)." *Tectonics* **26**(5): TC5007.
- Remacha, E. and L. P. Fernández (2003). "High-resolution correlation patterns in the turbidite systems of the Hecho Group (South-Central Pyrenees, Spain)." *Marine and Petroleum Geology* **20**(6-8): 711-726.
- Teixell, A. (1996). "The Anso transect of the southern Pyrenees: basement and cover thrust geometries." *Journal of the Geological Society* **153**(2): 301-310.
- Travé, A., et al. (1998). "Fluid Migration During Eocene Thrust Emplacement in the South Pyrenean Foreland Basin (Spain): an Integrated Structural, Mineralogical and Geochemical Approach." In: Geological Society, London, Special Publications 134, pp. 163-188.
- Vergés, J., et al. (2002). "Growth strata in foreland settings." *Sedimentary Geology* **146**(1–2): 1-9.

Palaeothermicity of the Sichuan basin, (central China) from the study of illite/smectite mixed-layers in upper Permian K-bentonites

Jean-François Deconinck¹, Sylvie Crasquin², Ludovic Bruneau¹, Pierre Pellenard¹, François Baudin³

¹ Université de Bourgogne, UMR 6282 CNRS Biogéosciences, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France.

² CR2P - UMR 7207, CNRS, MNHN, UPMC-Univ. Paris 06, T. 46-56, E.5, case 104, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

³ UPMC-Univ. Paris 06, CNRS, UMR 7193 IStEP, case 117, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

Contact : jean-francois.deconinck@u-bourgogne.fr

Abstract. Detailed clay mineralogical analyses were carried out on Late Permian/Early Triassic sediments exposed on the Chaotian section (Sichuan Basin, Central China). The clay assemblages are dominantly composed of illite-smectite mixed-layers (I/S) in tuff layers (K-bentonites) intercalated in the carbonate succession. Authigenic volcanogenic clay minerals have been partially replaced through illitisation processes during burial, raising questions about diagenetic effects. The precise determination of I/S occurring in K-bentonites shows that the sediments reached a temperature of about 180°C, which is consistent with (1) previous estimates based on fluid-inclusion homogenisation temperature analysis, (2) the burial depth of the sedimentary series deduced from the post-Palaeozoic geological history of the Sichuan Basin and (3) the new data (T_{max}) obtained on organic matter indicating the transition between oil and gas windows.

Keywords: K-bentonites, Permian-Triassic Boundary, Palaeothermicity, Sichuan Basin, South China

1 Introduction

The objective of this study was to clarify the diagenetic evolution of Permian sediments deposited in the Sichuan Basin by using clay mineral assemblages and the degree of evolution of organic matter. The Chaotian section is a suitable site, as many bentonite layers are intercalated in the Late Permian sedimentary succession, which has been thoroughly studied from sedimentological, geochemical and palaeontological points of view. The composition of clay mineral assemblages was studied by X-ray diffraction and the degree of evolution of organic matter was determined by Rock-Eval pyrolysis.

2 The Chaotian section (Sichuan Province)

The Late-Permian/Early Triassic sediments now exposed in the Sichuan Basin were deposited on the eastern side of the supercontinent Pangea. In the Chaotian reference section (Fig. 1), the sedimentary succession recorded major global environmental changes and events, leading to two major mass extinctions, at the Guadalupian/Lopingian Boundary (GLB), and at the Permian/Triassic boundary (PTB).

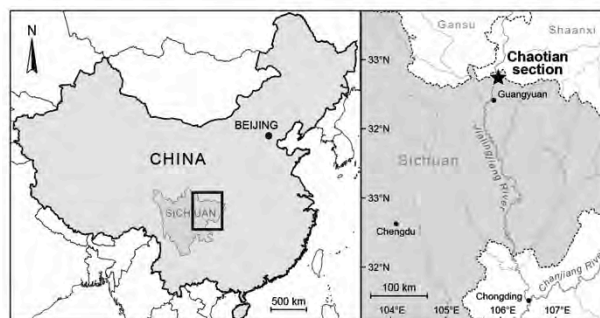


Figure 1. Location map.

The Lopingian stratigraphic series comprises the Wujiaping Fm, which is dominantly composed of bioclastic packstones, with foraminifera, calcareous algae, siliceous sponge spicules, ostracods and brachiopods. Numerous centimetric to decimetric, yellowish to buff-coloured tuff layers are intercalated in this Formation with an upward-increasing frequency. The overlying Dalong Fm, is composed of siliceous rocks, organic matter-rich dark shales and laminated limestones with ammonites, deposited in deep, lower slope and basin floor environments. Felsic tuff layers are also intercalated in this Fm. The section ends with the Feixianguan Fm (uppermost Lopingian/lowermost Induan), composed of thinly bedded light grey micritic limestones. Samples were collected throughout the section, focusing particularly on tuff layers.

3 Clay mineralogy

The clay fraction of the tuffs consists of almost pure illite-smectite mixed-layers, showing diverse XRD profiles (Fig. 2). The only admixtures detected are traces of goethite and anatase. Several types of I/S, including R1 and R3 (Reichweite parameters), are identified with a range of %S from 6% to 22%. Sample 502 shows a strong reflection at $5.4^{\circ}2\theta$. The clay fraction of this sample probably contains a mixture of R0 with 65 %S, and R3.

4 Characterisation of Organic Matter

The samples studied contain between 0.15 and 12.65% TOC, with values above 2% for most samples. The free hydrocarbon content (S1) is very low (0.01 to 0.38 mg/g rock) and the pyrolysable hydrocarbon content (S2) ranges from 0.05 to 1.18 mg/g rock. Such values are very low considering

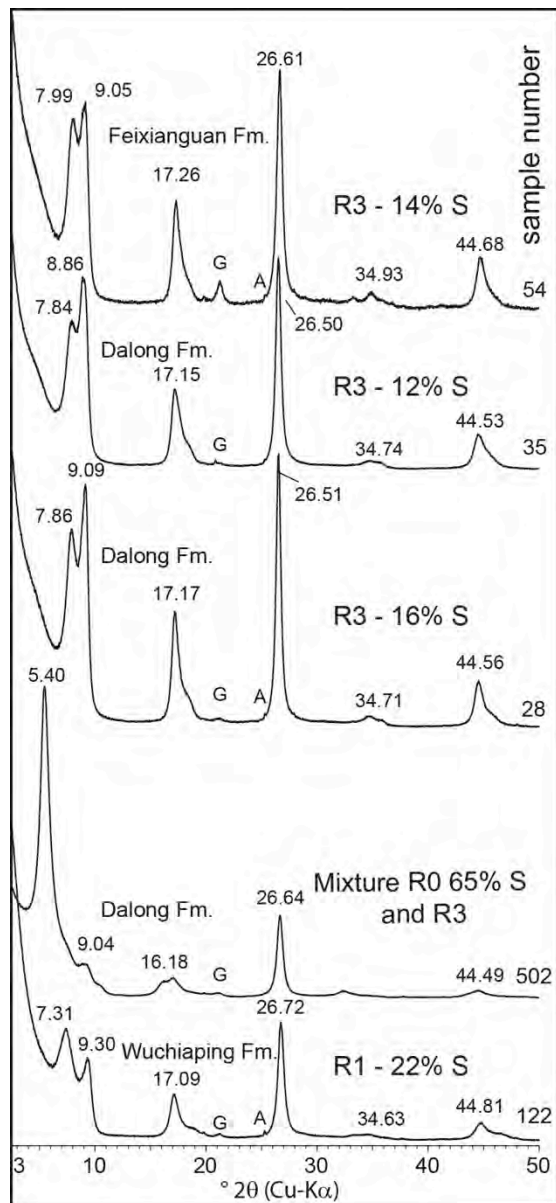


Figure 2. XRD patterns of glycol-solvated oriented preparations (Ca-saturated, < 2 mm) showing the variability of I/S from Lopington K-bentonites (%S = percent of smectite layers). A = anatase, G = goethite.

the organic carbon content of the sample and suggest that most of the organic matter no longer has petroleum potential. This is confirmed by the T_{max} values ranging from 453 to 549 °C. These high T_{max} values indicate that the Chaotian section experienced high thermal maturation. The HI- T_{max} diagram (Fig. 3) shows that all samples of the Chaotian section have reached at

least the end of the oil window and are mainly in the gas window, with respect to oil generation. Due to this high thermal transformation, the origin of organic matter is difficult to determine using the HI and OI parameters.

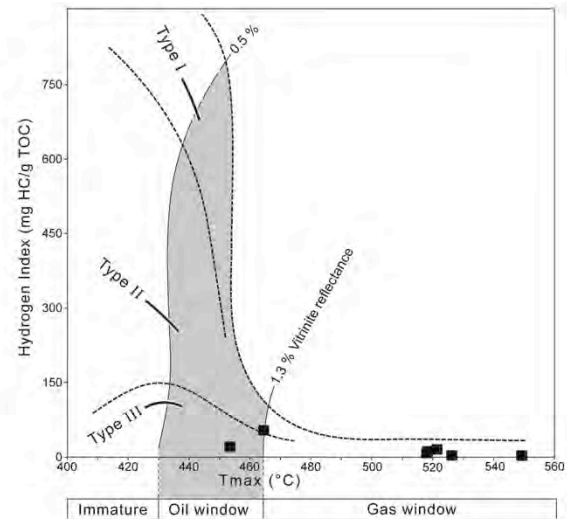


Figure 3. Diagram HI/ T_{max} showing that the samples have reached the end of the oil window and the gas window.

5 Discussion

In the clay fraction of tuff layers, the major component is an illite-smectite mixed-layer (I/S), a characteristic mineral of most Palaeozoic K-bentonites. Many studies have concluded that I/S in K-bentonites are a diagenetic product of smectite alteration. Smectite usually derived from the submarine alteration of volcanic ash shortly after deposition in marine environments. In Mesozoic-Cenozoic sediments, smectite originating from the submarine weathering of volcanic glass shards is either preserved or slightly transformed into I/S R0. In Palaeozoic series, which are often more deeply buried, smectites may be exceptionally preserved, but as these minerals are sensitive to the thermal conditions and geochemical environments that have characterised their post-depositional history, they are commonly replaced by I/S through progressive illitisation processes. Illitisation, which corresponds to the decrease in percent smectite, starts around 70 – 80°C. The rate of illitisation depends mainly on the relative effect of temperature, time and chemical environment, notably K availability, water-rock ratio, and permeability.

The presence of I/S mixed-layers (R1 and notably R3) in the volcanic horizons of the Chaotian section clearly indicates that they correspond to K-bentonites. Surprisingly, I/S show variable percentages of smectite layers (%S) ranging from 6% to about 65% (table 2), although K-bentonites are from the same section and were submitted to

the same burial history. The availability of potassium in each tuff layer is probably responsible for these variable %S. Knowing that the potassium necessary for illitisation comes in part from the host rock, illitisation processes may be limited due to reduced diffusion of this element in thick levels of K-bentonite leading to coexisting significantly different I/S, including for example R0 and R1 I/S. This is likely to be the case in the Chaotian section, as the highest %S are encountered specifically in the thickest K-bentonite (15 cm, sample 502) while other levels have a thickness ranging only from 1 to 7 cm.

6 Palaeotemperature estimation

The percentage of smectite layers present in I/S is commonly used to estimate temperatures reached by sedimentary sequences during the burial, subsidence and tectonic history of a sedimentary basin. The Phanerozoic subsidence history of the Sichuan Basin comprises four stages: stable subsidence during the Lower Palaeozoic with continuous sedimentation from the Cambrian to the Silurian, uplift and denudation during the Devonian and the Carboniferous, rapid subsidence from the Permian to the Late Cretaceous and, finally, rapid uplift and denudation since the Late Cretaceous (Fig. 4). Permian to Late Triassic sediments are mainly marine, while thick continental deposits characterise the Jurassic and the Cretaceous. This burial history shows that Permian sediments underwent burial to a depth of about 6000 m. In the Sichuan Basin, hydrocarbon generation processes have been studied, notably using fluid-inclusion homogenisation temperature analyses. Results show that oil originated from Cambrian source rocks gradually cracked to gas, due to high temperatures, reaching 200–220°C.

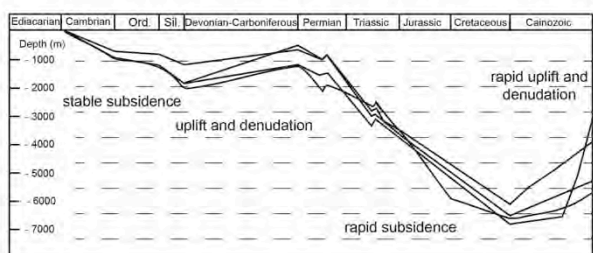


Figure 4. Subsidence history of the Sichuan Basin deduced from the study of several wells showing that the burial depth of the Permian sediments reached about 6000 m and a temperature between 180 and 200°C.

The lowest reliable %S found in the K-bentonites studied range from 6 to 16%, suggesting that the temperatures reached by the sediments are close to 180°C. Assuming an average geothermal gradient of 30°C/km, this result implies a burial depth for the Permian sediments of about 6000 m, consistent with previous estimates based on other palaeothermometric methods.

The T_{max} values may be used as a thermal maturation index, but cannot provide a direct palaeotemperature determination, as organic matter evolution also depends on time, and organic matter type. Nevertheless, a range of palaeotemperatures may be estimated. The lowest mature sample of the Chaotian section shows a T_{max} of 455°C, near the end of the oil window, whereas the most mature sample has a T_{max} of 549°C, near the transition between wet and gas zones, for Type III organic matter. The transition between wet and gas zones is known to be around 200°C in most sedimentary basins, while the end of oil window is near 150°C. Several attempts have been made to compare data on organic matter maturity and the degree of illitisation. The most recent, shows that the occurrence of I/S R3 are quite compatible with T_{max} values higher than 465°C. Consequently, the range of palaeotemperatures deduced from the evolution of organic matter is consistent with those estimated using the clay mineralogical characteristics of K-bentonites.

Acknowledgement

This work was supported by the Chinese 111 program (B08030) and the Ministry of Education of China (20110145130001).

Reference

- Deconinck, JF., Crasquin, S., Bruneau, L., Pellenard, P., Baudin, F., Feng, Q. 2014. Diagenesis of clay minerals and K-bentonites in Late Permian/Early Triassic sediments of the Sichuan Basin (Chaotian section, Central China). *J. Asian Earth Science*, 81, 28-37.

Gisements supergènes d'oxy-hydroxydes de manganèse du district d'Imini (Maroc) : minéralogie, géochimie et chronologie.

Augustin Dekoninck^{1,*}, Rémi Leprêtre², Yves Missenard², Alain Bernard³, Jocelyn Barbarand², Bertrand Saint-Bézar², Omar Saddiqi⁴, Gilles Ruffet⁵, Johan Yans¹

¹ Département de Géologie, Université de Namur, 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgique.

² Université Paris-Sud, UMR CNRS-UPS 8148 Géosciences Paris Sud, Bâtiment 504, Orsay cedex, F-91405

³ Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Laboratoire de Minéralogie et Géochimie Appliquée, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique.

⁴ Laboratoire « Géosciences », Université Hassan II, BP 5366 Maârif, Casablanca, Maroc

⁵ Géosciences Rennes, Université de Rennes 1, UMR CNRS 6118, F-35042 Rennes Cedex

Contact : augustin.dekoninck@unamur.be

Résumé. Les minéralisations manganésifères piégées dans les dolomies cénomano-turonniennes du district d'Imini, sur les contreforts sud du Haut-Atlas marocain, présentent une minéralogie composée uniquement d'oxy-hydroxydes de Mn, dans trois niveaux *stratabound*. Les analyses géochimiques et minéralogiques suggèrent une mise en place de ces oxydes suivant deux processus : (1) par épigénie de la roche hôte dolomitique et ensuite (2) par néoformation dans un système « ouvert » sous forme de concrétions zonées. Les datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et K/Ar sur cryptomélane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) donnent des âges plus jeunes que la roche hôte : Crétacé Supérieur ($\pm 70\text{Ma}$), Eocène inférieur ($\pm 45\text{-}50\text{Ma}$) et Miocène inférieur ($\pm 14\text{-}20\text{Ma}$). La complémentarité de ces âges avec l'orientation $\text{N}70^\circ\text{E}$ de la bande minéralisée, suivant sensiblement certaines directions de failles et structures, semble indiquer un contrôle tectonique sur la minéralisation, probablement en lien avec deux épisodes d'exhumation, l'un à l'Eocène inférieur (phase tectonique dite Atlasique) et l'autre au Miocène (érosion liée à l'amincissement de la lithosphère marocaine). Les fluides météoriques réagissent rapidement au changement de pente où l'environnement oxydant serait responsable de la formation d'oxydes de manganèse dans les dolomies davantage perméables que les roches adjacentes. Tant les apports minéralogiques, géochimiques que chronologiques s'accordent à une mise en place complexe et polyphasée des gisements d'Imini dont le caractère synsédimentaire est remis en cause.

Mots-clefs. Imini, manganese deposits, supergene weathering, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, tectonic control

1 Introduction

Exploité depuis 1928, les gisements du district d'Imini au sud du Haut-Atlas marocain (Figure 1A-B), produisent du manganèse de haute qualité avec des teneurs brutes dépassant 72-88% pds MnO_2 (Gutzmer et al., 2006). La qualité de ces gisements est principalement due à la concentration de pyrolusite (MnO_2) dans deux niveaux *stratabound* à la base de la séquence dolomitique du Cénomanién-Turonien (Figure 1C). La troisième bande supérieure contient, quant à elle, davantage de cryptomélane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), de hollandite s.s. ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$) et de coronadite ($\text{PbMn}_8\text{O}_{16}$). La présence de romanéchite et de lithiophorite est notoire dans les trois niveaux. La séquence dolomitique, atteignant 15 mètres dans la région, s'intercale entre les formations rougeâtres et sableuses de l'infra-Cénomanién sous-jacent et celles argileuses, évaporitiques et carbonatées du Sénonien sus-jacent. Ces ensembles géologiques reposent en discordance sur le Trias (Basaltes, sables et argiles rouges) ainsi que sur le socle Paléozoïque (schistes) et Néoprotérozoïque (rhyolites, granites et diorites ; Figure 1B-C). Les minéralisations sont relativement continues à l'échelle du gisement formant une bande minéralisée d'environ 20-30km de long et 400-1000m de large.

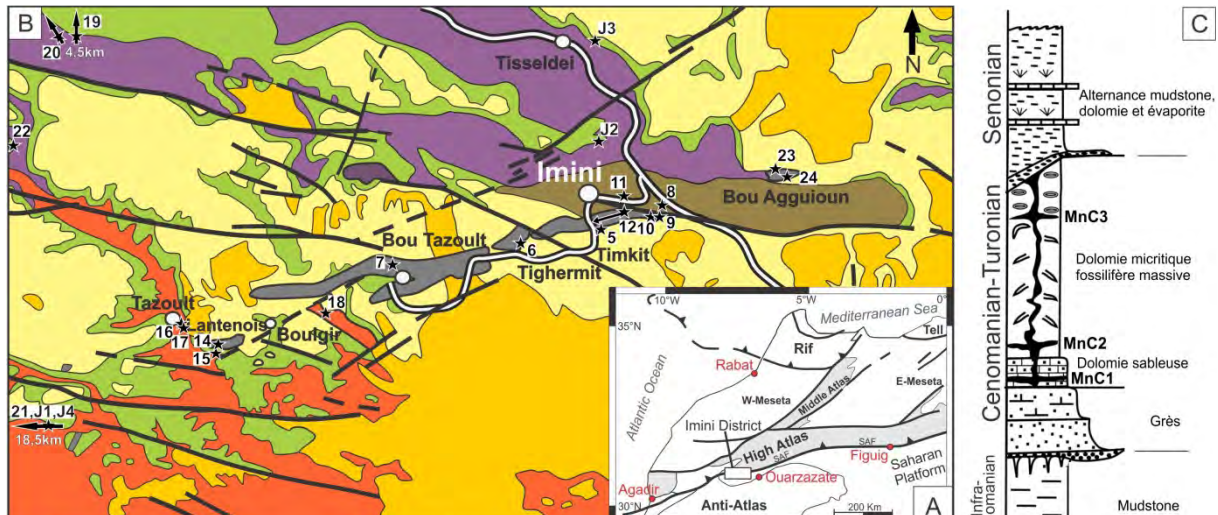


Figure 3. A) Localisation du district d'Imini sur la carte des grands ensembles structuraux du Maghreb. B) Bande minéralisée d'environ 20-30km d'orientation N70°E sur la carte géologique locale. C) Log stratigraphique détaillé au gisement de Lantenois.

2 Minéralogie et géochimie

La roche hôte dolomitique contient deux générations de dolomite : une dolomicrite de remplacement, issue de la diagenèse précoce, et une dolosparite de remplissage provenant d'une diagenèse météorique plus tardive (Force et al., 1986). L'analyse microscopique des oxydes de manganèse, pyrolusite, lithiophorite, romanéchite et principalement des minéraux du groupe de la hollandite (cryptomélane, hollandite s.s. et coronadite), montrent une conservation texturale des rhomboédres de dolomite qui s'accorde avec un remplacement progressif de la dolomicrite puis de la dolosparite (Figure 2). L'intense bréchification qui s'opère dans les gisements d'Imini permettrait une nouvelle phase de cristallisation dans un environnement

dynamique marqué par les concrétions zonées principalement dominées par le cryptomélane. Les variations de composition traduisent l'évolution des fluides percolant à travers la roche (Figure 2). Cette seconde étape de cristallisation, s'opérant sur la roche hôte déjà minéralisée, témoigne de son caractère postérieur ou lié à la fin de l'épigénie. La présence ou non, selon les échantillons, d'anomalies négatives en Eu soulève le caractère polyphasé des minéralisations et spécialement de la pyrolusite qui montre deux profils en Terres Rares bien distincts. D'autre part, la classification des gisements d'Imini dans un diagramme de Nicholson (1992) par Gutzmer et al (2006) et la présence exclusive d'oxydes et hydroxydes de Mn traduisent le caractère supergène de la minéralisation qui permet de classer les gisements d'Imini dans un type karstique.

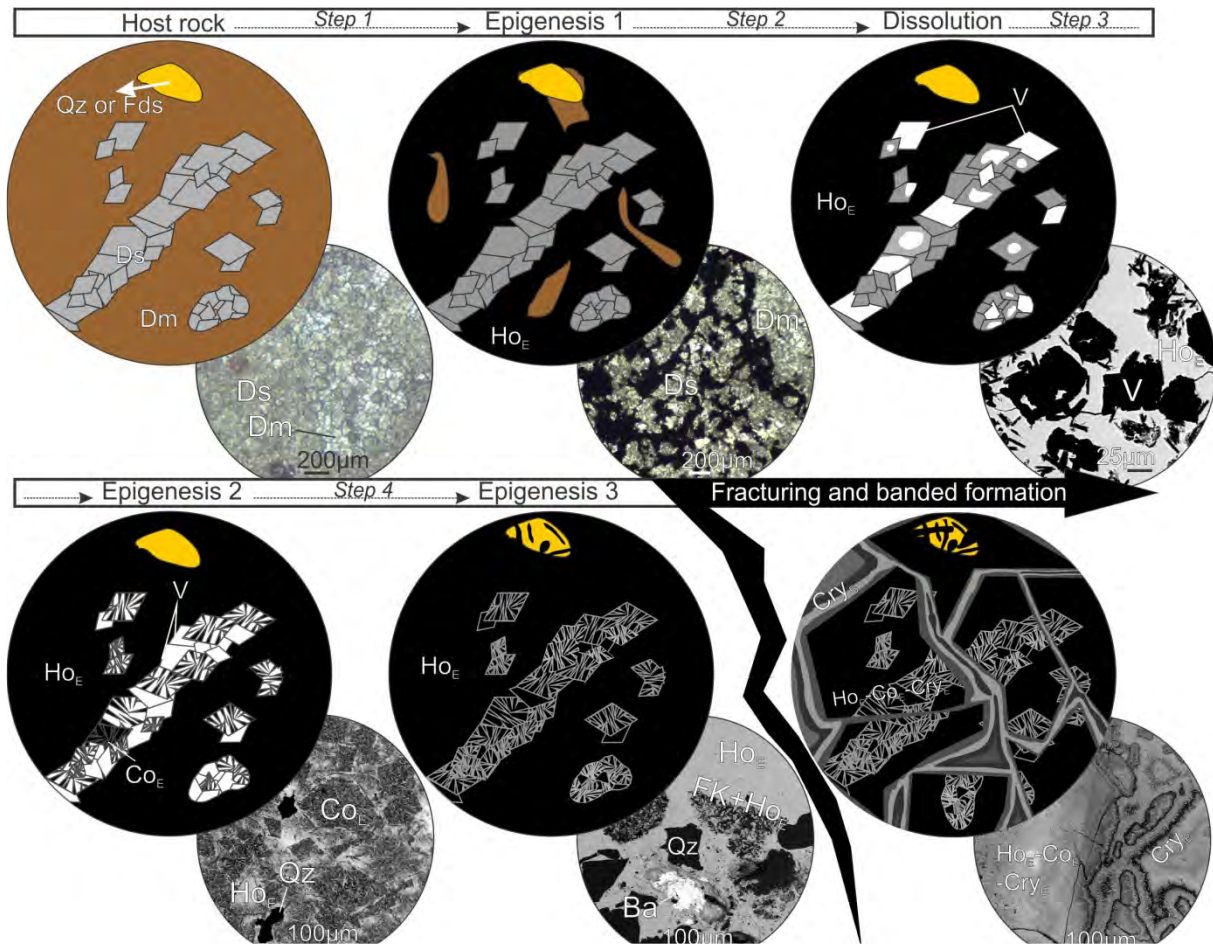


Figure 4. Séquence minéralogique proposée de la roche hôte dolomitique par des oxydes et hydroxydes de Mn. La roche hôte est progressivement remplacée par épigénie de la dolomicrite puis de la dolosparite. Cette phase est suivie par une intense fracturation qui permet la formation de concrétions zonées dans les espaces ouverts. La composition des fluides minéralisateurs permet de cristalliser des minéraux dont la composition varie légèrement mais se restreint principalement à celle du cryptomélane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) avec des proportions variables en Ba et Pb. Dm = dolomicrite, Ds = dolosparite, V = vide, Ho_E = hollandite s.s. épigénétique, Cry_E = cryptomélane épigénétique; Co_E = coronadite épigénétique, Cry_B = cryptomélane zoné, Q = quartz, V = vide.

3 Chronologie

Les datations K/Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sur cryptomélane montrent une dispersion des âges selon trois grandes périodes géologiques (Tableau 1) : Crétacé Supérieur ($\pm 70\text{Ma}$), Éocène inférieur ($\pm 45\text{-}50\text{Ma}$) et Miocène inférieur ($\pm 14\text{-}20\text{Ma}$). Bien que certaines zones minéralisées soient probablement des remobilisations plus récentes, il est évident que plusieurs contrôles ultérieurs affectent ces minéralisations. Des liens avec la paléocôte cénomano-turonienne, la sédimentation et/ou la diagenèse ont déjà été proposés par divers auteurs concernant la genèse des gisements (Force et al., 1986; Thein, 1990) mais, en l'état, aucun élément ne peut davantage

appuyer ces modèles : les minéralisations demeurent *stratabound* (Gutzmer et al., 2006), possèdent des concentrations élevées en Ba et Pb, ne contiennent pas ou peu de carbonates de Mn mais surtout les âges sont postérieures à la sédimentation. Les trois groupes d'âge obtenu sur cryptomélanes peuvent être interprétés à la lumière de différents événements géologiques. Les âges récents, à savoir Éocène inférieur et Miocène, semblent se corrélérer à des épisodes d'exhumation du domaine atlasique. Le caractère primitif des minéralisations dans le cadre des deux événements atlasiques, l'un Éocène et l'autre Miocène, peut s'expliquer par la réaction précoce des fluides météoriques au soulèvement. L'accumulation de manganèse

dans les dolomies du Cénomaniens-Turonien s'exprimerait par son caractère davantage perméable en comparaison avec les roches adjacentes. Par ailleurs, la localisation géographique autour de la boutonnière d'Imini semble correspondre à la présence de structures tectoniques discrètes d'orientation atlasique N70°E, parallèles à la minéralisation. Les âges du Crétacé Supérieur sont plus difficiles à interpréter mais probablement en lien avec la karstification anté-Sénonienne (Gutzmer et al., 2006). Il est donc indéniable qu'il existe un polyphasage des minéralisations tant dans les analyses minéralogiques, géochimique que chronologiques.

Site	Méthode	Stratigraphie	Age (Ma)
Far West	K/Ar	MnC ₃	73±2
Lantenois (14)	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	-	~70
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Stockwerk	~70
Timkit (5,9,10,12)	K/Ar	-	51±5
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	MnC ₁ -C ₂	47±0,2
Ancienne mine (23,24)	K/Ar	MnC ₁	48±1
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Stockwerk	20,1±0,1
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Stockwerk	19,7±0,1
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	MnC ₁	19,9±0,2
	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	MnC ₁	14,7±0,1

Tableau 1. Âges obtenus par datation sur cryptomélane à différents gisements du district d'Imini par les méthodes K/Ar et ⁴⁰Ar/³⁹Ar.

Références bibliographiques

- Force, E., Back, W., Spiker, E., Knauth, L., 1986. A ground-water mixing model for the origin of the Imini manganese deposit (Cretaceous) of Morocco. *Econ. Geol.*, 81, 65–79.
- Gutzmer, J., Beukes, N., Rhalmi, M., Mukhopadhyay, J., 2006. Cretaceous karstic cave-fill manganese-lead-barium deposits of Imini, Morocco. *Econ. Geol.* 101, 385-405.
- Nicholson, K., 1992. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* 65, 1253–1264.
- Thein, J., 1990. Paleogeography and geochemistry of the “Cenomanian-Turonian” formations in the manganese district of Imini (Morocco) and their relation to ore deposition. *Ore Geol. Rev.* 5, 257–291.

Réservoirs carbonatés microporeux : impacts des diagenèses précoces et tardives

Christophe Durllet¹, Matthieu Deville de Periere², Benjamin Brigaud³, Laurent Lambert⁴, Julie Champagne⁵, Bruno Caline⁴.

¹ CNRS, UMR 5561 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 Bd. Gabriel, 21000 Dijon – France

² Badley Ashton & Associates Ltd – Lincolnshire – LN9 6PB - UK

³ CNRS, UMR 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex - France.

⁴ Total CSTJF – Avenue Larribeau – 64000 Pau – France

⁵ Maersk, Esplanaden 50, 1098 Copenhagen - Denmark.

Contact: christophe.durllet@u-bourgogne.fr

Résumé – Dans les séries carbonatées anciennes, la création et le maintien de matrices micritiques microporeuses pouvant stocker de l'eau, du pétrole ou du gaz est sous la dépendance de nombreux facteurs. Ces derniers sont soit acquis initialement lors du dépôt, soit plus tardivement au cours des processus éogénétiques, mésogénétiques, ou télogénétiques. A partir d'un set de données issues d'études diagénétiques de calcaires microporeux et non microporeux provenant du Jurassique-Crétacé d'Europe et du Moyen Orient, les principaux facteurs de contrôle sont recherchés et discutés, dans une optique de prédictibilité de ces réservoirs.

Mots-clefs. Réservoir carbonaté, Micrite, Microporosité, Diagenèse.

1 Introduction

Les calcaires enfouis mais poreux, où la proportion entre microporosité et macroporosité est élevée, sont généralement considérés comme des réservoirs microporeux (ou partiellement microporeux). Leur occurrence est très élevée dans certaines régions du monde et pour certaines périodes géologiques, comme par exemple dans le Crétacé d'Europe et du Moyen Orient. Du fait de leur intérêt économique pour la production d'eau, de gaz ou de pétrole, leur origine a depuis longtemps été débattue (e.g. Loreau, 1972) en termes de processus bio-sédimentaires et/ou diagénétiques.

Afin d'essayer de comprendre et de prévoir la distribution géographique et stratigraphique de tels réservoirs, ainsi que leur géométrie, diverses approches descriptives à modélisatrices ont été appliquées. Parmi ces approches, la présente communication focalisera sur les résultats de plusieurs études sédimentologiques, diagénétiques et pétrophysiques, menées au cours de la dernière décennie, *pro parte* au sein de l'UMR Biogéosciences, sur des réservoirs calcaires microporeux d'âge Jurassique et Crétacé, provenant du Moyen Orient et d'Europe.

2 Déterminisme de la minéralogie et la cristallométrie initiale des boues calcaires

Les sédiments carbonatés boueux ou partiellement boueux n'ont pas tous la même propension à devenir, après enfouissement, des réservoirs carbonatés microporeux. Parmi les nombreux paramètres qui influencent cette propension, deux sont ici soulignés.

Une proportion initiale très élevée en microparticules de calcite faiblement magnésienne (LMC) dans le sédiment originel est une condition favorable à la genèse de tels réservoirs. En effet, si la boue est initialement trop riche en microparticules d'aragonite, de calcite magnésienne (HMC) ou d'argiles, son évolution diagénétique aboutira à une diminution drastique de l'espace poreux entre les grains de micrite (suite à des processus de compaction physico-chimique et de micro-cimentations). Cette « prédisposition minéralogique » peut par exemple être démontrée par le fait que les dépôts marins formés lors des périodes d'*aragonite sea* ne recèlent que très rarement des réservoirs carbonatés microporeux (Volery et al., 2009). Elle peut aussi l'être par le fait que dans les séries anciennes, les mudstones et wackestones contenant plus de 2 à 3% d'argiles d'origine détritique ont toujours des propriétés réservoirs dégradées, du fait notamment d'une pression-dissolution plus effective (Lambert et al., 2006 ; Deville de Periere et al. 2011). L'existence de nombreux réservoirs microporeux dans les formations de la Craie, notamment en Europe, est également rattachée à cette « prédisposition minéralogique », la Craie étant un sédiment initialement très pauvre en aragonite et en HMC. Un autre paramètre sédimentaire important est la cristallométrie des particules de la boue initiale. A partir d'exemples actuels et anciens, il peut être démontré que la taille finale des particules de micrite influence la perméabilité (Deville de Periere et al., 2011) et que cette taille finale est en partie liée à la taille des particules primaires de LMC.

3 Le rôle majeur des émerisions précoces

A l'exception des réservoirs de la Craie, il est très fréquent qu'une diagenèse météorique précoce soit évoquée pour expliquer la formation et la pérennisation de réservoirs calcaires microporeux. Il existe un certain nombre de différences, voire de divergences, sur les processus impliqués et sur leur rôle final dans les propriétés pétrophysiques. Il apparaît notamment que cette diagenèse météorique précoce n'est pas systématiquement impliquée (Lucia & Loucks, 2013). Toutefois, lorsqu'une boue marine calcaire composée d'un mélange de particules de LMC, de HMC et d'aragonite émerge, il s'opère fréquemment des transformations très favorables à la formation d'une matrice microporeuse susceptible de se maintenir au cours de l'enfouissement. A partir d'études confrontant l'histoire diagénétique des macrociments avec celle des matrices micritiques associées, portant notamment sur le Jurassique-Crétacé de France et du Moyen Orient (Volery et al., 2010 ; Deville de Periere et al., 2011 ; Brigaud et al., 2009) trois processus éogénétiques majeurs sont abordés: (i) la dissolution des micro-particules d'aragonite et de HMC dans la zone météorique vadose et éventuellement dans certaines portions de nappes phréatiques météorique libre de l'espace dans la matrice et augmente sa porosité-perméabilité ; (ii) cette même micro-dissolution de HMC et d'aragonite conduit à la genèse d'une matrice micritique qui devient minéralogiquement très stable car composée essentiellement de LMC ; (iii) la taille moyenne des microparticules initialement en LMC peut augmenter, par microcimentations syntaxiales de LMC météorique, avec d'éventuels micro-déplacements des particules du fait des forces de cristallisation. Ceci conduit à une cristallométrie plus élevée des micrites avec une augmentation du diamètre moyen des seuils de micropores, et donc à une perméabilité plus élevée de la matrice.

L'action de ces 3 processus peut grandement varier suivant le type de discontinuité émerisive qui coiffe alors le réservoir. Cette action est notamment sous la dépendance du climat, de la durée de l'émerision et de l'amplitude de la chute du niveau marin relatif qui a généré l'émerision et la discontinuité.

4 Les micro-dissolutions mésogénétiques

De nombreuses trajectoires diagénétiques sont susceptibles d'intervenir lorsque qu'un sédiment micritique est petit à petit enfoui (et éventuellement exhumé). Il serait trop long d'évoquer ici tous les scénarii possibles et leurs effets potentiels sur la microporosité. Il est néanmoins important d'évoquer la possibilité que des micro-dissolutions de LMC ayant lieu sous un enfouissement de plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres puissent

améliorer notablement la micro-porosité et la perméabilité d'une matrice micritique. Cette possibilité, souvent invoquée pour des réservoirs jurassiques et créacés du Golfe Persique, a généré bien des débats. Les « opposants » à cette possibilité arguent qu'à cette profondeur tout fluide acide circulant dans une roche calcaire devrait rapidement perdre son acidité suite aux interactions eau-roche, et n'avoir donc que des impacts très locaux. Toutefois, dans la présente communication, seront illustrés divers exemples où il est incontestable qu'une dissolution tardive, par exemple post-stylolisation, a grandement amélioré la perméabilité d'une matrice micritique microporeuse (Lambert et al. 2006 ; Brigaud et al. 2009) ; Deville de Periere et al., 2011). En illustrant quels sont les éléments diagnostiques de ces dissolutions tardives, la discussion évoquera quels peuvent être les processus dynamiques pouvant générer de l'acidité dans les matrices micritiques modérément à fortement enfouies. Elle évoquera aussi les limites de nos outils d'investigation actuels, bien plus adaptés à l'étude des macrociments qu'à celle de l'étude des micro-dissolutions ou micro-surcroissances qui affectent les cristaux de quelques microns, ceux constitutifs de la micrite.

Références bibliographiques

- Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J.-F., Vincent, B., Thierry, J., Trouiller, A., 2009. The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology*. 222, 161-180.
- Deville de Periere, M., Durllet, C., Vennin, E., Lambert, L., Bourillot, R., Caline, B., Poli, E., 2011. Morphometry of micrite particles in cretaceous microporous limestones of the Middle East: Influence on reservoir properties. *Marine and Petroleum Geology*. 28, 1727-1750.
- Lambert L, Durllet C, Loreau JP, Marnier G., 2006. Burial dissolution of micrite in Middle East carbonate reservoirs (Jurassic-Cretaceous): keys for recognition and timing. *Mar Pet Geol*. 23(1). 79-92.
- Loreau JP., 1972. Pétrographie de calcaires fins au microscope électronique à balayage: introduction à une classification des "micrites". *C R Acad Sci Paris*. 274(6), 810-813.
- Lucia FJ. and Loucks RG., 2013. Micropores in carbonate mud: Early development and petrophysics. *GCAGS Journal*. 2, 1-10.
- Volery C, Davaud E, Foubert A, Caline B., 2009. Shallow-marine microporous carbonate reservoir rocks in the Middle East: relationship with seawater Mg/Ca ratio and eustatic sea level. *J Petrol Geol*. 32(4), 313-325.
- Volery C, Davaud E, Durllet C, Clavel B, Charollais J, Caline B., 2010. Microporous and tight limestones in the Urgonian Formation (Late Hauterivian to Early Aptian) of the French Jura Mountains: focus on the factors controlling the formation of microporous facies. *Sediment Geol*. 230, 21-34.

Facies-texture-porosity interdependence in a partially dolomitized platform (Basque-Cantabrian basin, Spain): a multidisciplinary modeling workflow.

Marta Gasparrini¹, Silvia Blázquez-Fernández^{1,2}, Ignacio López-Cilla², Idoia Rosales², Olivier Lerat¹, Brigitte Doligez¹, Elisabeth Rosenberg¹, Javier Martín-Chivelet³

¹ IFP Energies nouvelles, 1 & 4 Av. de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

² IGME, C/La calera 1, 28760 Tres Cantos - Madrid, Spain

³ Universidad Complutense, Stratigraphy Department, Madrid, Spain

Contact: marta.gasparrini@ifpen.fr

Abstract. This is a contribution to the growing need in developing modelling approaches which take into account the interplay between syn-sedimentary features and subsequent diagenetic events, in order to better predict the distribution of heterogeneities in carbonate reservoirs. The case-study consists of a Lower Cretaceous shallow carbonate platform from the Basque-Cantabrian basin (northern Spain), where a widespread burial dolomitization occurs. Previous studies at basin scale suggested that the flush of dolomitizing fluids through the carbonate succession was channelled during burial by regional faults and that subsequently the dolomite distribution was controlled by depositional facies and their modifications after early meteoric diagenesis. These working hypothesis were tested at the reservoir and plug scale via a multidisciplinary workflow including sedimentology and diagenesis data acquisition from outcrops and sub-surface cores, statistics of the sedimentary and diagenetic properties, geostatistical simulations and pore network characterization.

Keywords. Dolomitization, porosity, geostatistics, reservoir modeling, Basque-Cantabrian basin

1 Introduction

The quality evolution of carbonate reservoirs may strongly depend on depositional environments and associated facies with their intrinsic textures and primary mineralogy. These syn-sedimentary features may induce different early diagenetic processes, which in turn are commonly reflected in the distribution of burial diagenetic overprints. Dolomitization is a common diagenetic process and understanding the petrophysical changes induced by dolomitization in the original lithologies is a crucial topic in hydrocarbon exploration (Sun 1995; Saller and Handerson 1998).

In order to acquire a better knowledge of the factors governing the heterogeneities in dolomitic reservoirs, it is necessary to characterize their properties at different scales (basin, reservoir, plug) and with multiple approaches (characterization, quantification, modeling).

A Lower Cretaceous shallow carbonate platform from the western Basque-Cantabrian basin (northern Spain), affected by a widespread burial dolomitization, was chosen as case study.

Previous diagenetic studies at basin scale suggested that regional faults played a role in channeling the dolomitizing fluids through the platform carbonate pile during burial and that depositional facies and their modifications after early meteoric diagenesis could have further controlled the distribution of dolomitization and associated macro-porosity (López-Cilla et al., 2009, 2012 and 2013). These working hypothesis were tested at the reservoir scale via a multidisciplinary workflow: from field and sub-surface data acquisition (stratigraphic logs and facies analysis) to the construction of a geometrical model and from statistical characterization of sedimentary and diagenetic constraints (using a log processing tool for well data treatment) to their geostatistical modeling (using advanced geological property grid algorithms). The pore network was characterized on samples with different original textures by means of image analysis on thin sections (2D) and on plugs via CT-scanner (3D). This contributed to the definition at finer scale of the factors controlling pore abundance and interconnection in the different dolomitized facies.

2 Geological setting

The study area is located in the northwestern margin of the Basque-Cantabrian basin (BCB) (Wilmsen 2005; Najarro et al., 2007). The BCB formed during the Mesozoic–Early Cenozoic on thinned continental crust between the European and Iberian plates, due to extensional tectonics in the Bay of Biscay linked to the opening of the North Atlantic ocean (Rat, 1988; Malod and Mauffret, 1990; Olivet, 1996). The transition from rifting to spreading in the Bay of Biscay occurred during the Early Aptian (Montadert et al., 1979). This tectonic event resulted in a major marine transgression that led to the development of widespread carbonate deposition during the Aptian–Albian, resulting in the so-called Urgonian complex (García-Mondéjar, 1990). The latter consists of shallow-water rudist and coral limestones with lateral and vertical transitions to continental-transitional siliciclastics and to deeper-

water intra-platform basinal sediments (García-Mondéjar, 1990).

This work focuses on the Late Aptian-earliest Albian Reocín Formation (100–300 m thick), which consists mainly of shallow-marine wackestone and packstone containing rudists, corals, miliolids, orbitolinids and other benthic foraminifers (i.e. Najarro et al., 2007). The studied sections are in a sector where the Reocín Formation shows a mean sedimentary thickness of 210 meters, and it is internally subdivided into two carbonate platform successions separated by a transgressive (marly) bed.

The Reocín Formation may be massively to partially dolomitized. The dolomite bodies are the main regional aquifer and represent analogues for good quality reservoirs. Additionally, they may host Mississippi Valley-Type (MVT) Pb-Zn mineral deposits (i.e. Velasco et al., 2003).

3 Material and methods

Sedimentological and diagenetic descriptions have been made for six stratigraphic sections logged along the first carbonate sequence of the Reocín Formation: four outcrop sections and two well-cores located North of the outcrop area.

The sections have been logged by including also the description and visual quantification of diagenetic properties: the degree of dolomitization, the dolomite crystal size as well as the type, size and abundance of macroscopic pores were also reported on the log sheets.

He-porosimetry measurements were accomplished on 50 plugs from fully dolomitized samples with contrasting precursor rock textures and skeletal components. The pore abundance and interconnection from 10 of these plugs were also characterized via 3D pore network reconstruction by CT-scanner. Total visual porosity was evaluated also in 2D from image analysis on thin sections.

The descriptive properties derived from the macroscopic observations (e.g. dolomite abundance, texture, pore size, etc.) of the six logged sections were converted into numerical codes in an Excel file. This file served as an input for the Easytrace™ software in order to transform the original dataset into quantitative and semi-quantitative data, and to achieve statistical analysis. Using Easytrace™ multivariate statistical analysis on the whole dataset allowed to highlight the link between depositional facies and diagenesis. The properties of interest (e.g. dolomite abundance, pore abundance, etc.) and their mutual relationships were statistically characterized by means of histograms and cross-plots.

The grid used for the geostatistical simulation was vertically divided into units, corresponding to the

different stages of the platform evolution. Two different geostatistical modeling workflows were applied including direct and nested simulations (CobraFlow™ and Gocad® software). A direct simulation of the distribution of depositional environments, amount of dolomitization and pore abundance was achieved using a plurigaussian algorithm. For the nested modeling purposes, several association rules were elaborated; they allow to associate to each depositional environment, in each of the three platform stages, different proportions of dolomitization and related pore abundance. By using a nested simulation dolomite and pore abundance were distributed within each depositional environment, based on the association rules previously defined.

4 Results and discussion

Eighteen carbonate depositional facies were distinguished, and grouped according to the dominant texture; they are characterized by different fossil content, degree of dolomitization and pore abundance. These depositional facies were grouped in five environments: restricted and open inner platforms, shoal, transitional inner-outer platform and outer platform.

Two depositional sequences corresponding to transgressive-regressive cycles were recognized. The study focused on the regressive phase of the first sequence and the transgressive phase of the second one. Three stages of the platform evolution were distinguished and are characterized by a different distribution of facies and environments.

The statistical data treatment indicated that dolomitization preferentially occurs in the regressive part of first depositional sequence (Stage 2). It seems to be controlled by the facies associations (corresponding to paleoenvironments) and the original depositional texture: the most dolomitized facies are in the inner-restricted platform with marginal shoals, followed by the inner open platform. Facies from these shallower and proximal environments were more exposed to early meteoric diagenesis. This fits with the hypothesis issued from the diagenesis conceptual study.

The statistical analysis also indicates that the total macroscopic porosity is directly proportional to the degree of dolomitization: pores are more abundant in fully dolomitized portions of the succession and particularly in rudist- and coral-rich floatstone and rudstone and in sand shoals grainstone. Aragonitic shells easily leached or recrystallized during early meteoric diagenesis, could justify the higher moldic porosity in these facies. It is still questionable which modification the early diagenesis caused in these facies

(preferential dissolution or recrystallization of the aragonitic shells?) to facilitate the development of porosity during burial dolomitization. It is however worth mentioning that the proposed control of early meteoric diagenesis (driven by aragonitic components) on the development of burial porosity, shares analogies with the Lower Aptian Shuaiba Fm. of Northern Oman, which is a time and facies equivalent of the Reocín carbonates. Here, a zone of enhanced reservoir quality developed during burial below the Aptian-Albian unconformity (Al Hajri et al., 2013).

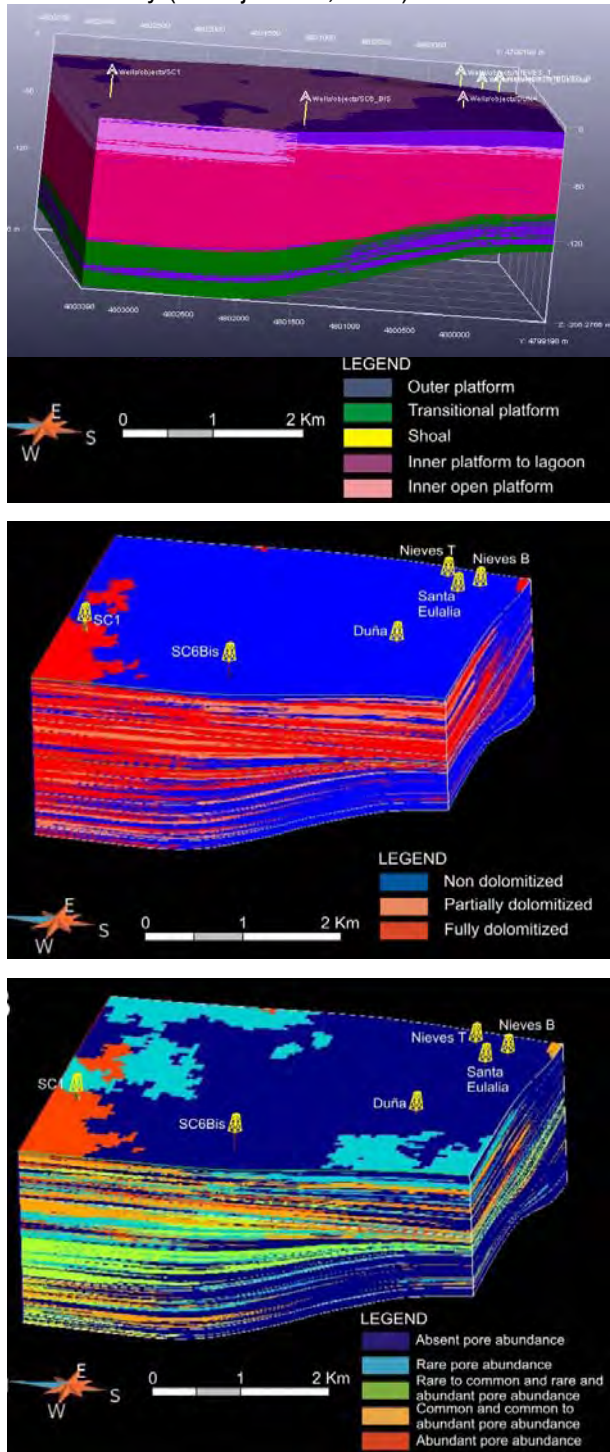


Figure 1. 3D views of the constructed reservoir model illustrating the distribution of: **A)** depositional

environments (direct simulation); **B)** degree of dolomitization as a function of depositional environments (nested simulation); **C)** macro-porosity as a function of depositional environments and degree of dolomitization (double nested simulation).

According to these authors the development of burial moldic pores was controlled by the occurrence of aragonitic bioclasts within specific sedimentary facies. This analogy between the two case studies deserves to be further investigated and the porosity controlling factors constrained, since sub-surface reservoirs in Urganian-type platforms elsewhere could display similar patterns.

The geostistical modeling accomplished by using both direct and nested simulations allowed the 3D visualization of the dolomite body extension (Figure 1): the dolomitized succession is thicker in the North (cores area) and thins towards the South (outcrop area). This kind of dolomitization "gradient" from North to South fits with the proximity of the cores area to a major regional fault system, which could have controlled the initial flush of the dolomitizing fluids through the carbonate pile. This is also in line with the conceptual study evidences.

The geostatistical simulations also allowed to visualize in 3D the controls of original depositional facies and textures on the distribution of dolomitization and pore abundance (Figure 1). Comparison between the results of the two simulation workflows allowed to state which one better reproduces the field observations.

The pore network characterization on thin section (2D) and on plugs with CT-scanner (3D) confirmed at finer scale the control operated by the texture and skeletal content of the precursor rock facies on the size, abundance and interconnection of the pores. Four main pore network classes were distinguished. The two end-members are represented by: 1) float- to rudstone with rudists (large pores, different size populations, well connected) and 2) pack- to grainstone with foraminifers (small pores, one size population, poorly connected). The quantification of pore abundance and interconnection in 3D for the different dolomitized textures has the potential to be integrated in the reservoir model to assess more quantitative information on the flow properties.

Acknowledgements

This is a contribution from the research projects:

- CobraFlow (IFP Energies nouvelles) and the Campus France grants (for S. Blázquez-Fernández and I. López-Cilla).
- CGL2011-24546 (MINECO) and FPU

scholarship (for I. Lopéz-Cilla) of the Spanish Ministry of Education.

Bibliography

- García-Mondéjar, J., 1990. The Aptian–Albian carbonate episode of the Basque-Cantabrian basin (northern Spain): general characteristics, controls and evolution, in: Tucker, M.E., Wilson, J.L., Crevello, P.D., Sarg, J.F., and Read, J.F. (Eds.), *Carbonate Platforms: Facies, Sequences and Evolution*. IAS Special Publication, 9, pp. 257–290.
- López-Cilla, I., Rosales, I., Najarro, M., Martín-Chivelet, J., Velasco, F. and Tornos, F., 2009. Etapas de formación de dolomías masivas del entorno de La Florida-El Soplao, Cantabria. *Geogaceta*, 47, 65-68.
- López-Cilla, I., Rosales, I., Najarro, M., 2012. Diagenesis in Early Cretaceous platform carbonates of northern Spain (NW Cantabria): An example of multistage dolomitization and calcite cementation. *Geofluids VII Proceedings*, IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France.
- López-Cilla, I., Rosales, I., Gasparrini, M., Martín-Chivelet, J., 2013. Diagenesis of Lower Cretaceous platform carbonates from the northwestern margin of the Basque Cantabrian basin (northern Spain). 30th IAS Meeting of Sedimentology, Manchester, UK.
- Malod, J.A. Mauffret, A., 1990. Iberian plate motions during the Mesozoic. *Tectonophysics*, 184, 261–278.
- Montadert, L., Roberts, D.G., De Charpal, O., Guennoc, P., 1979. Rifting and subsidence of the northern continental margin of the Bay of Biscay. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 48, Washington, D.C., U.S. Government printing Office, pp. 1025–1059.
- Najarro, M., Rosales, I., Moreno-Bedmar, J.A., De Gea, G.A., Barrón, E., Miquel Company, M. Delanoy, G., 2011. High-resolution chemo- and biostratigraphic records of the Early Aptian Oceanic Anoxic Event in Cantabria (N Spain): Palaeoceanographic and palaeoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299, 137–158.
- Olivet J.L., 1996. Kinematics of the Iberian Plate. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, 20 (1), 31-195.
- Rat, P., 1988. The Basque-Cantabrian basin between the Iberian and European plates: Some facts but still many problems. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 1, p. 327–348.
- Saller, A.H., Henderson, N., 1998. Distribution of porosity and permeability in platform dolomites: Insight from the Permian of west Texas. *AAPG Bulletin*, 82, 1528–1550.
- Sun, S.Q., 1995. Dolomite reservoirs: porosity evolution and reservoir characteristics. *AAPG Bulletin*, 79, p. 186-204.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seebold, I., Leach, D., 2003. Geology and geochemistry of the Reocín Zinc-Lead deposit, Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Economic Geology*, 98, 1371–1396.
- Wilmsen, M., 2005. Stratigraphy and biofacies of the Lower Aptian of Cuchía (Cantabria, northern Spain). *Journal of Iberian Geology*, 31, 25-275.

Origine et âge des mineralisations de fluorine de la bordure sud-est du Bassin de Paris (Morvan, France)

Morgane Gigoux^{1,2}, Benjamin Brigaud¹, Guillaume Delpech¹, Maurice Pagel¹, Catherine Guerrot², Thierry Augé², Philippe Négrel²

¹ Université Paris-Sud, UMR CNRS 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), bât. 504, 91405 Orsay, France

² BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin -BP 36009- 45060 Orléans, France

Résumé: Des minéralisations de fluorine spatialement liées à une discordance sont localisées à la base de la série sédimentaire mésozoïque du Bassin de Paris autour du Morvan cristallin, avec des réserves estimées à environ 6Mt. Les paragenèses de chaque gisement ont été mises en évidence et les observations en cathodoluminescence montrent des motifs caractéristiques pour chaque génération de fluorine (FI1, FI2, FI3) associées à d'autres phases minérales (baryte, sphalérite, pyrite, galène, azurite, malachite, quartz). Les analyses géochimiques des éléments des terres rares (ICP-MS et LA-ICP-MS) ont permis de déterminer un profil « en cloche » caractérisant les cristaux de fluorine de ce type de gisement. Une datation Sm-Nd sur les cristaux de la dernière génération de fluorine FI3 de Pierre-Perthuis indique un âge de 130 ± 11 Ma, soit au cours du Crétacé inférieur. L'étude des inclusions fluides à Pierre-Perthuis (FI3) indique des températures d'homogénéisation variant entre 80-100°C, tout comme à Courcelles-Fré moy. Des températures différentes et très variables de 90 à 280°C sont enregistrées à Antully. Ces variabilités suggèrent un mélange entre plusieurs fluides. Les isotopes stables de l'oxygène sur les différentes générations de quartz et de baryte associées aux minéralisations de fluorine révèlent la nature météorique des fluides. L'intégration de l'ensemble des données avec l'histoire thermique du bassin de Paris montre qu'un évènement de circulation de fluides chauds et profonds doit être envisagé.

Mots clefs. fluorine, paragenèse, terres rares, isotopes, inclusions fluides

1 Introduction et contexte géologique

Le fluor fait partie des éléments critiques identifiés par « l'European Union Raw Materials Initiative » avec 21 autres éléments tels que Be, Co, Ga, Ge, In, Mg, Nb, Sb, Ta, W, métaux du groupe du platine et métaux du groupe des terres rares (Pellegrini, 2014). En France, des minéralisations de fluorine spatialement liées à une discordance se développent à la base de la série sédimentaire mésozoïque du Bassin de Paris, autour du Morvan cristallin constituant une des réserves en fluorine les plus importantes du monde, avec une estimation d'environ 6Mt (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980, U.S. Geological Survey, 2008 ; Figure 1). Les sédiments mésozoïques transgressent vers l'ouest et reposent en discordance sur les roches plutoniques et métamorphiques du Morvan. L'étude concerne quatre gisements de fluorine développés au sein de grès/conglomérats d'âge

ansien/ladinien à Antully, de calcaires d'âge hettangien à sinémurien à Courcelles-Fré moy et dans des dolomies d'âge carnien/norien à Pierre-Perthuis et Marigny-sur-Yonne. Le socle est composé de granites à deux micas ou à biotite, de gneiss ou de rhyolite. L'objectif de cette étude est de mieux contraindre l'origine et l'âge des minéralisations de fluorine du Morvan en combinant plusieurs approches (1) terrain, (2) observations pétrographiques, (3) éléments traces, (4) isotopes radiogéniques et stables et (5) inclusions fluides, dans le but de réaliser un modèle métallogénique.

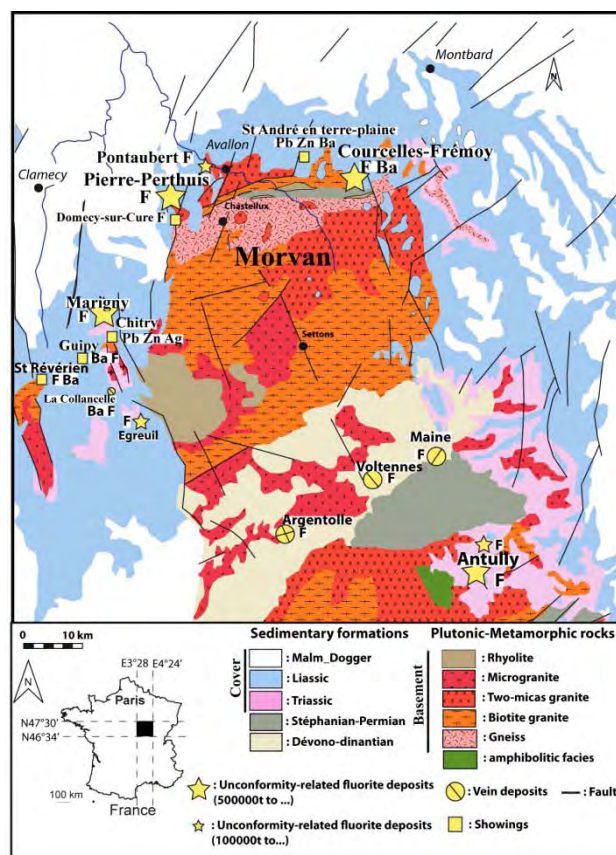


Figure 1: carte géologique du Morvan et localisation des gisements de fluorine (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980)

2 Méthodes

Les échantillons étudiés proviennent d'affleurements (Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy, Marigny-sur-Yonne, Antully, Chitry-les-

Mines), de forages carottés par la société Garrot-Chaillac (Antully), et également de la collection BRGM de fluorine (Jean Lhégu). Des lames polies ont été observées en microscopie optique, électronique à balayage et en cathodoluminescence. Les cristaux de fluorine ont été analysés par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) afin de déterminer les éléments traces (éléments des Terres Rares-ETR-, Y, Mg, Rb, Ba, Sr, Th et U). Différents cristaux des mêmes échantillons ont également été mis en solution et analysés par ICP-MS. Les analyses isotopiques Sr-Nd-Pb ont été effectuées par Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) au BRGM pour les quatre gisements (Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy, Marigny-sur-Yonne, Antully). Les données des isotopes stables de l'oxygène ou du soufre ont été obtenues par analyse au spectromètre de masse ou à la sonde ionique IMS 1270 (CRPG, Nancy). L'étude microthermométrique sur les cristaux de fluorine a été effectuée avec une platine réfrigérante et chauffante (-196°C à 600°C) LINKAM MDS600 à régulation automatisée, montée sur un microscope Leica et équipé d'une caméra Qimaging – QicamFast 1394.

3 Résultats

3.1 Paragenèses

La comparaison des successions minéralogiques d'un gisement à un autre permet de montrer que toutes les séquences débutent par une phase plus ou moins développée de sulfures (galène, sphalérite et pyrite). A Pierre-Perthuis, la première génération de fluorine FI1 se présente sous la forme de fluorine violette microcristalline, la deuxième FI2 sous la forme de petits cristaux cubiques blanchâtres à brunâtres riches en inclusions (environ 500µm) disséminés au sein de l'encaissant dolomitique. La dernière génération FI3 cristallise sous la forme de cubes blancs à translucides jaune miel avec parfois la présence d'une bordure violette en fin de cristallisation et qui remplit des géodes pouvant atteindre une dizaine de centimètres de diamètre. Des phases de silicifications plus ou moins intenses sont associées à ces minéralisations de fluorine. La première phase majeure de silicification (quartz microcristallin) se développe après la deuxième génération de fluorine (FI2). Pour le gisement encaissé dans les grès d'Antully, les premières phases de silicification marquées par des surcroissances de quartz précipitent après la phase précoce de fluorine, qui cristallise au sein de l'espace intergranulaire. Les observations en cathodoluminescence montrent des motifs spécifiques de zonations de teintes variant du bleu

foncé à très clair en passant par le violet, et ceci pour chaque génération de fluorine. Ces motifs peuvent être très différents d'un gisement à l'autre comme entre Courcelles-Fré moy et Antully, où les fluorines apparaissent très zonées.

3.2 Eléments traces

Les analyses géochimiques en solution et ponctuelles ont permis de caractériser les générations de fluorine en utilisant les éléments traces en relation avec les observations pétrographiques. Les données d'éléments majeurs/traces et terres rares + yttrium (ETR + Y), obtenues sur trois gisements (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne et Antully), montrent des variations importantes des concentrations de U (0,01 à 11ppm), Th (0,01 à 12 ppm), Sr (33 à 283 ppm), Ba (0,4 à 278 ppm) et du rapport U/Th (0,2 à 10,8) au sein des cristaux de fluorine. Concernant les ETR, des différences existent dans les concentrations avec 68 ppm pour la fluorine FI3 de Pierre-Perthuis contre 215 ppm pour celle de Courcelles-Fré moy. Les spectres ETR montrent tous un profil «en cloche» caractérisant les cristaux de fluorine du Morvan pour les gisements spatialement liés à une discordance.

3.3 Isotopie Sr-Nd-Pb et O-S

Les données isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du strontium varient entre 0,7119 à 0,7152. Les concentrations en Sm et Nd varient de 6 à 19ppm et de 9 à 34ppm respectivement. Les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varient de 0.512313 à 0.512518 (Pierre-Perthuis) et les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ varient de 0.308326 (Antully) à 0.55038 (Pierre-Perthuis). Une isochrone obtenue par la méthode Sm-Nd sur 6 cristaux de fluorine de la dernière génération FI3 de Pierre-Perthuis indique un âge de $130 \pm 11 \text{Ma}$ (Figure 2). Les isotopes du plomb analysés sur 4 cristaux de galène, montrent des valeurs très radiogéniques ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.7$ à 19.1 ; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.7$ à 39). Les données isotopiques du soufre sur ces mêmes galènes montrent des $\delta^{34}\text{S}$ très négatifs (-38‰ à -10‰). Les données d'isotopes stables de l'oxygène sur les différentes générations de quartz associées aux minéralisations de fluorine indiquent que des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ des ciments de quartz à Antully (20-24‰) sont supérieures à celles de Pierre-Perthuis et de Courcelles-Fré moy (15-21‰). Concernant les minéralisations de baryte, le $\delta^{18}\text{O}$ varie entre 6.5‰ à Courcelles-Fré moy et 12.6‰ à Antully.

3.4 Microthermométrie

L'étude des inclusions fluides dans la génération tardive de fluorine de Pierre-Perthuis (FI3) indique

des températures variant entre 80-100°C, tout comme à Courcelles-Frémy. Le gisement d'Antully montre des températures différentes et très variables de 90 à 280°C. Les salinités les plus fortes ont été mesurées à Pierre-Perthuis (12-19% eq. NaCl), plus faibles à Courcelles-Frémy (1-10% eq. NaCl) et très variables à Antully (1-21% eq. NaCl). Des inclusions fluides ont été mesurées dans la baryte de Saint-André-en-Terre-Plaine et indiquent des températures d'homogénéisation de 100-120°C.

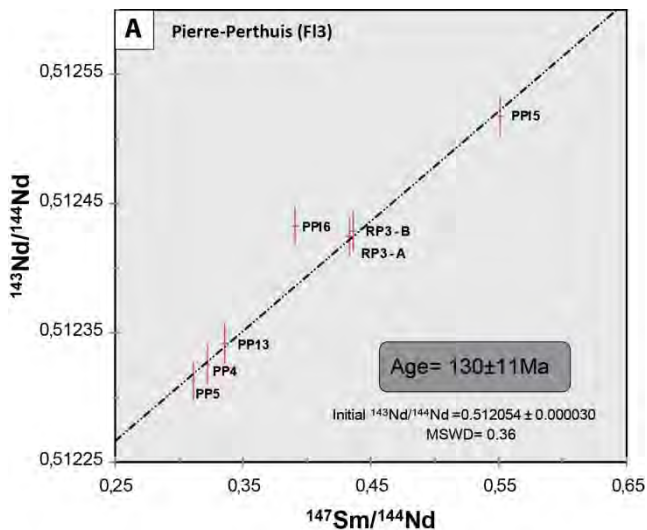


Figure 2: isochrone Sm-Nd obtenue sur la dernière génération de fluorine FI3 du gisement de Pierre-Perthuis. PP16 n'est pas pris en compte dans le calcul de l'âge du fait d'un trop grand nombre d'inclusions solides et fluides dans les cristaux cubiques jaunâtres de cet échantillon.

4 Discussion

4.1 Nature et origine des fluides minéralisateurs

Les spectres ETR en « cloche » caractérisant les cristaux de fluorine des gisements spatialement liés à une discordance du Morvan sont différents des spectres ETR des calcaires marins ou de l'eau de mer (De Baar et al, 1985). Ils ne montrent aucune anomalie en cérium et/ou d'enrichissement relatif en terres rares lourdes. A Pierre-Perthuis, les spectres ETR des cristaux FI3 montrent une légère anomalie négative en europium qui pourrait être interprétée comme étant l'héritage de la signature géochimique de l'interaction du fluide avec les encaissements sédimentaires du bassin et/ou les roches plutoniques du socle. Les données isotopiques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7119$ à $0,7152$) sont également incompatibles avec une signature d'eau de mer. Les données isotopiques du soufre des galènes montrent des $\delta^{34}\text{S}$ très négatifs suggérant un phénomène de sulfato-

réduction à l'origine de la minéralisation de ces sulfures, représentant la phase précoce et peu développée de chaque paragenèse. Les isotopes du plomb montrent des valeurs très radiogéniques caractéristiques du Morvan, composé de granites particulièrement thorogéniques. Les analyses isotopiques de l'oxygène sur les quartz associés aux minéralisations de fluorine révèlent la nature météorique des fluides ($\delta^{18}\text{O}$ fluide entre -2 et -12‰) en considérant des températures de précipitation assez basses (40-70°C) compte tenu de la présence unique d'inclusions fluides monophasées. Les analyses $\delta^{18}\text{O}$ sur les barytes indiquent également un fluide météorique ($\delta^{18}\text{O}$ entre -1 à -9‰), en considérant la gamme de températures déduite de l'analyse microthermométrique (100-120°C). Les variabilités observées en températures et salinités dans les inclusions fluides des cristaux de fluorine, particulièrement bien marquées à Antully, laissent supposer à un mélange entre plusieurs fluides. D'après la reconstitution thermique du sud-est du Bassin de Paris, les températures maximales d'enfouissement atteintes sont proches de 70°C pour une profondeur d'environ 1.25km à la fin du Crétacé (Uriarte, 1997 ; Barbarand et al, 2013). Par conséquent, la comparaison entre les données microthermométriques et l'histoire thermique du bassin de Paris montre qu'un événement de circulation de fluides profonds est nécessaire, et que des apports localisés de fluides chauds (jusqu'à 250°C) sont envisagés. De plus les socles granitiques à deux micas ou à biotite de la région sont, au niveau de la discordance, très altérés et particulièrement riches en biotites très altérées, muscovite et fluorapatite. Les minéraux accessoires du socle peuvent être en effet à l'origine du fluor, mais également du plomb, de l'uranium, du thorium, des ETR et en partie du strontium. Ces éléments seraient lessivés lors du passage des fluides météoriques, plus ou moins salés, circulant à l'interface perméable socle altéré/couverture. Ces fluides rencontreraient dans cette interface des fluides profonds, très chauds et peu salés remontant par des failles de socle.

4.3 Age des minéralisations

La datation sur les cristaux de fluorine FI3 à Pierre-Perthuis indique un âge de 130 ± 11 Ma, correspondant au Crétacé Inférieur. Cet âge est différent du modèle syn-sédimentaire d'âge liasique évoqué dans les premières études de ces gisements de type stratiforme dans les sédiments du Lias (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). En effet une analogie avait été proposée entre ces gisements stratiformes encaissés dans le Lias et les gisements filoniens de fluorine du Massif Central (notamment du Morvan : Voltennes et Maine) dont la minéralisation est datée du Lias

(170 à 216Ma), par méthode K-Ar réalisée sur des adulaires associées à la fluorine (Joseph et al, 1973 ; Baubron et al., 1980). Cependant il existe de nombreuses études mettant en évidence des événements fluides minéralisateurs plus tardifs en Europe à la fin du Jurassique, au début du Crétacé et au cours du Paléogène s'appuyant sur des arguments géochronologiques et/ou tectoniques (Marcoux et al., 1990; Marignac and Cuney 1999; Munoz et al., 2005 ; Piqué et al., 2008 ; Cathelineau et al., 2012). Le Crétacé inférieur est caractérisé par des mouvements tectoniques important en Europe, commençant à structurer notamment les contours du bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000, Thiry et al., 2006). Les bordures est et ouest sont soulevées et mises à l'érosion. Ce soulèvement permet la mise en charge d'aquifère dans les dépôts encore très perméables du Jurassique. Ce basculement des séries sédimentaires a pour conséquence de mettre en circulation des fluides et de précipiter des carbonates impactant et cimentant largement les calcaires (Carpentier et al., 2014). Cette période s'avère être primordiale dans l'histoire diagénétique du bassin de Paris.

6 Conclusion

Les gisements de fluorine spatialement liés à une discordance autour du Morvan sont de type F-Ba (Pb-Zn) associés à des phénomènes plus ou moins intenses de silicification des encaissants gréseux ou carbonatés. Les données en éléments traces montrent une signature géochimique homogène en ETR avec un spectre ETR en « cloche » caractéristique de ce type de gisement du Morvan. Les fluides minéralisateurs ne sont pas d'origine marine mais météorique et de natures variables. Un mélange entre des fluides salés de températures moyennes (80-100°C) avec des remontées de fluides chauds profonds en déséquilibre thermique avec les encaissants semble être une hypothèse cohérente pour être en accord avec l'histoire thermique du sud-est du Bassin de Paris. De plus l'étude a permis de contraindre l'âge des minéralisations de fluorine F13 de Pierre-Perthuis permettant ainsi d'établir un nouveau modèle métallogénique, d'âge Crétacé inférieur, pour les gisements de fluorine du Morvan. Ce nouveau modèle contraste avec l'ancien modèle d'âge Liasique attribué à l'époque à l'ensemble des gisements filoniens du Massif Central et peut avoir des conséquences en termes de nouvelles prospections minières.

Remerciements

Cette étude est financée par une bourse doctorale BRGM et partiellement supportée par un projet de

recherche INSU-CESSUR (Institut National des Sciences de l'Univers Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son exploitation et Usage Durable). Nous remercions la société Garrot-Chaillac pour l'accès à l'échantillonnage des forages carottés lors de la campagne d'exploration à Antully.

Références

- Barbarand, J., Quesnel, F., Pagel, M., 2013. Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces. *Tectonophysics* 608, 1310-1327.
- Baubron, J.C., Jébrak, M., Joannès, C., Lhégu, J., Touray, J.C., Ziserman, A., 1980. Nouvelles datation K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif central français. *C. R. Acad.Sci. Paris* 290, 951-953.
- Carpentier, C., Brigaud, B., Blaise, T., Vincent, B., Durllet, C., Boulvais, P., Pagel, M., Hibsich, C., Yven, B., Lach, P., Cathelineau, M., Boiron, M-C., Landrein, P., Buschaert, S. 2014. Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France), *Marine and Petroleum Geology*, 53: 44-70
- Cathelineau, M., Boiron, M.C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., Guillocheau F., 2012. A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: 40Ar/39Ar and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chemical geology* 322-323, 99-120.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in Pacific and Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1943-1959.
- Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Friedenber, R., Garcia, J.P., Gaulier, J.M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., La Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodynamica Acta* 13, 189-246.
- Joseph, D., Bellon, H., Derre, C., Touray, J.C., 1973. Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Economic geology*, 68, n° 5.
- Marcoux, E., Pélisson, P., Baubron, J.C., Lhégu, J., Touray, J.C., 1990. Ages des formations filoniennes à fluorite-barytine-quartz du district de Paulhaguet (Haute-Loire, Massif Central français). *CR Acad Sci Paris* 311, (II): 829-835.
- Marignac, C., Cuney, M., 1999. Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Mineralium Deposita* 34, 472-504.
- Munoz, M., Premo, W.R., Courjault-Radé, P., 2005. Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineralium Deposita* 39, 970-975.
- Pellegrini, M., 2014. EU- Latin America dialogue on Raw Materials. European Commission, DG Enterprise and Industry. Lima, Peru, 10-11 March 2014.
- Piqué, A., Canals, A., Grandia, F., Banks, D.A., 2008.

Mesozoic fluorite in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basements during extensional events. *Chemical geology* 257, 139-152.

Soulé de Lafont, D., Lhégu, J., (1980). Les gisements stratiformes du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France), 26 CGI, Paris7-17/07/1980 BRGM fascicule E2, 40 p.

Thiry, M., Quesnel, F., Yans, J., Wyns, R., Anne, V., Theveniaut, H., Simon-Coincon, R., Ricordel, C., Moreau, M.G., Giot, D., Dupuis, C., Bruxelles, L., Barbarand, J. and Baele, J.M., 2006. Continental France and Belgium during the early Cretaceous: paleoweatherings and paleolandforms. *Bulletin de la société géologique de France*, 177: 155-175.

Uriarte, J.A., 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du Bassin de Paris. *Terre et Environnement Genève*, vol.9, 146 p.

Recent advances in coupling petroleum and aqueous fluid inclusions for diagenesis P-T reconstructions in hydrocarbon reservoirs

Jean-Pierre Girard¹, Anthony Ong¹, Marie-Camille Caumon², Emmanuel Laverret³, Jacques Pironon²

¹ Total, CSTJF, F-64018 Pau Cédex, France

² Université de Lorraine, GeoRessources laboratory, F-54506 Vandoeuvre lès-Nancy Cédex, France

³ CVAssociés, Nantes, France

Contact: jean-pierre.girard@total.com

Abstract. The reconstruction of past temperature-pressure histories in buried sedimentary rocks is a major challenge for geoscientists, and for the oil and gas industry. Indeed, the knowledge of the P-T path followed by a petroleum reservoir during burial has a profound impact on diagenetic processes and, hence, reservoir quality. The combined use of cogenetic aqueous and petroleum fluid inclusions (PIT-AIT methodology) provides a unique mean to obtain the exact P-T conditions of trapping of such inclusions. In the past few years, this methodology benefitted from major advances in the characterization and modelling of fluid inclusions, resulting in a significant improvement in data accuracy and reliability. Applications to petroleum reservoirs illustrate how valuable this methodology has now become to reconstruct paleo P-T paths, but also constrain the timing of hydrocarbon charge or overpressure development in a reservoir.

Mots-clefs/Keywords. Fluid inclusions, Geothermometer, Geobarometer, temperature, iReservoir Quality, Fluid overpressure, Fluid inclusions.

1 INTRODUCTION

The reconstruction of past temperature-pressure histories in buried sedimentary rocks is a major challenge for geoscientists. Many geothermometers, and to a lower extent geobarometers, have been developed over the years, all of which have limitations and restrictions to their application. Some of these geothermo-barometry proxies have been initiated and exploited by the oil and gas industry. This is because the P-T path followed by a petroleum reservoir during burial has a profound impact on diagenetic processes and, hence, reservoir quality. In addition, the paleo-temperatures and pressures derived from such proxies provide valuable information for the calibration of basin models and the design of exploration strategies.

Amongst the available proxies, fluid inclusions

encountered in sedimentary rocks and in reservoirs have long been recognized as a very critical tool. Studies of aqueous and petroleum fluid inclusions trapped in diagenetic minerals are routinely conducted to constrain reservoir paleo-temperatures, salinity of diagenetic waters and history of hydrocarbon charge (multiple versus single charge events). However, the reconstruction of paleo-pressures from fluid inclusion data is an inherently difficult task.

In the late 80's, a methodology was developed by the GeoRessources fluid inclusion group in Nancy, France, in order to circumvent this difficulty. It is based on the combined use of cogenetic aqueous and petroleum fluid inclusions and often referred to as the "double isochore" or "PIT-AIT" methodology (Petroleum Inclusion Thermodynamics, Aqueous Inclusion Thermodynamics). This approach constitutes a unique mean to obtain the exact P-T conditions of trapping of cogenetic pairs of aqueous and petroleum inclusions from the intersection of their modeled isochores (Figure 1). It has been used with variable success in the past 20 years, but has yet to become routine.

Major advances have been made recently in the characterization and modelling of fluid inclusions. These analytical and conceptual advances resulted in a significant improvement in the accuracy and reliability of the PIT-AIT methodology and an enlargement of its applicability. Recent case studies involving petroleum reservoirs illustrate how valuable this methodology has become to reconstruct paleo P-T paths, but also constrain the timing of hydrocarbon charge or overpressure development in a reservoir.

2 PRINCIPLE AND METHODOLOGY

The principle of the PIT-AIT methodology is illustrated in Figure 1. It requires pairs of cogenetic petroleum and aqueous fluid inclusions. This must

be done on the basis of appropriate petrographic criteria and certainly constitutes the main challenge of the approach. The use of pairs of fluid inclusions that are not strictly (or approximately) coeval may result in significant error in the reconstruction of past P-T conditions. Occurrence of petroleum and aqueous fluid inclusions in a single microfracture, each of the two populations showing consistent Th values (suggesting that the microfracture did not suffer multiple crack and seal cycles) constitutes a good criteria for coeval trapping. Another satisfactory piece of evidence of cogenetism may be close proximity of petroleum and aqueous fluid inclusion assemblages (FIA) in a single growth zone or band in a diagenetic cement.

In the event that such pairs of cogenetic HC and aqueous fluid inclusions can be found, detailed analytical characterization must be performed, and a number of critical parameters must be measured using appropriate techniques (Pironon, 2004, Pironon and Bourdet, 2008). Aqueous FI's shall be analyzed for Th and Tm temperatures by microthermometry, and chorinity (salinity) and dissolved CH₄ content by Raman spectroscopy. Petroleum FI's must be characterized for their Th temperature by microthermometry, and Gas/Liquid oil volumetric by Confocal Scanning Laser Microscopy (CLSM). If possible, FT-IR analysis of petroleum inclusions is advised in order to further refine the chemistry of gas and liquid hydrocarbons present in the inclusions.

Last, thermodynamic properties of the petroleum and aqueous inclusions should be modeled using PIT/AIT modeling software in order to calculate the isopleth and isochore for each inclusion (Figure 1). The exact pressure and temperature of entrapment for each coeval pair of fluid inclusions is then given by the intersection of their respective isochores, which constitutes a unique solution to the coupling of the two thermodynamic systems.

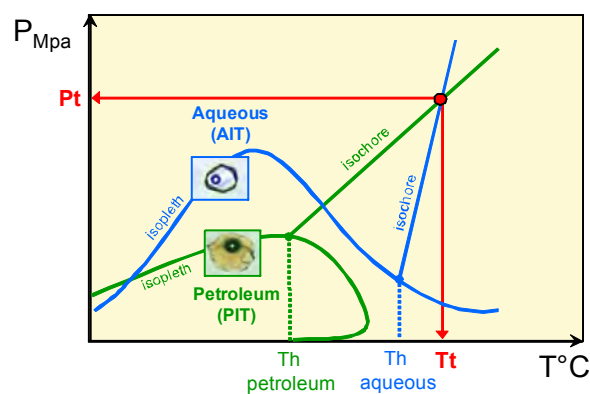


Figure 1. Principle of the coupled petroleum and aqueous fluid inclusion approach illustrated in a Pressure-Temperature plot. Provided the two inclusions are cogenetic (i.e. entrapped at the same time), the intersection of their respective isochores yields the exact P-T conditions of entrapment.

3 METHODOLOGICAL ADVANCES

In the past few years, a number of advances were made at the Fluid Inclusion laboratory of GeoRessources in Nancy, France, that permitted to greatly improve the methodology through better accuracy and validity of the data. Significant achievements were accomplished regarding the characterization of aqueous inclusions more specifically, in relation with salinity and dissolved methane measurements as well as thermodynamic modeling (Ong 2013, Ong et al. 2013, Caumon et al., 2014).

Ong (2013) showed that accurate measurement of aqueous FI's salinity by Raman spectroscopy could only be obtained when performing the analysis at host mineral optical extinction. Deviation from this ideal position produces a very significant error, up to 100%, on measured salinity.

Regarding the determination of dissolved CH₄ content of aqueous FI's, the quality and accuracy of measurements was greatly improved by the acquisition and calibration of a new generation Raman spectrometer (Caumon et al., 2014). This new set up is able to provide very accurate measurements of dissolved CH₄ concentration over very extended ranges (temperature: 60-180°C, pressure: 30-1000 bar, salinity: 0-4 mol/kg NaCl).

Ong et al. (2013) demonstrated experimentally that excess CH₄ could be produced in situ within aqueous fluid inclusions as a result of thermal

decarboxylation of acetic acid (32hrs at 250°C). Such a process is susceptible to occur in natural inclusions, and should not be ignored because excess CH₄ produced within the inclusion does not reflect trapping conditions. Calculations indicate that the largest error would be expected for fluid inclusions trapping organic-acid-rich waters (4000-5000 ppm) at intermediate diagenetic temperatures (organic acid concentration in reservoir pore water peaks at 80-100°C) and subsequently heated up to ~150°C (complete degradation of organic acids).

Finally, it was shown that the use of the newest Equation of State of Duan (2006) for modeling P-T properties of aqueous inclusions was of outmost importance for proper reconstruction of the P-T conditions of entrapment. Modeling tests indicate that using the older equation of Duan (1992) may generate significant inaccuracies for high salinity and/or CH₄-rich inclusions.

The results of these efforts lead to improved data acquisition protocols and workflow, ensuring more representative and accurate measurements and PVT modeling.

4 APPLICATION TO PETROLEUM RESERVOIRS

The combined PIT-AIT methodology has been put to work in a number of case studies conducted in the recent years at Total in order to better constrain diagenesis and hydrocarbon-filling histories in a variety of reservoirs. Good success was obtained in case studies dealing with North Sea petroleum reservoirs, in particular the Tarbert sandstones (top BRENT, Middle Jurassic) in the Greater Alwyn area (Ong 2013) and the Fulmar sandstones (Upper Jurassic) in the HP-HT Elgin-Franklin area (Total internal report). The results provided critical information on paleo-pressure and paleo-temperature histories, as well as on the timing of hydrocarbon charge and overpressure build-up.

Figure 2 shows the results of the application of the combined PIT/AIT methodology to the Tarbert reservoir in the Jura field, Northern North Sea (Ong, 2013). In this field, the study of fluid inclusions occurring in quartz cement lead to the identification of two major hydrocarbon charge events, and application of the combined PIT/AIT methodology provided critical information on P-T conditions and timing. It was shown that light oil was first emplaced

in the reservoir around 48 my ago at about 105°C and 310 bar. This event was later followed by the emplacement of condensate 18 my ago at 120°C and 480 bar. The fluid inclusion data also permitted to constrain the timing and development of over-pressure (OVP) in the reservoir. The first charge event took place at 90 bar OVP, and the second event at 150 bar OVP. Over-pressure continued to increase up to present-day values recorded by late aqueous fluid inclusions (OVP ~350 bar).

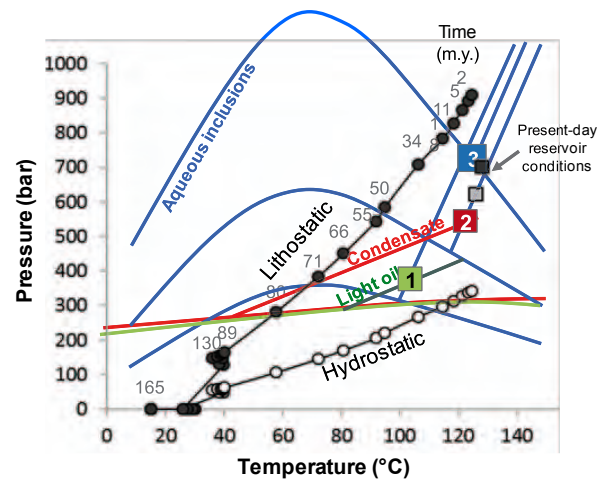


Figure 2. Example of a reconstructed P-T path for the Tarbert reservoir in the Jura field. Three populations of related fluid inclusions were identified (ligh oil, condensate and aqueous), which enabled the reconstruction of two major events of charge (intersects #1 and #2) and late/recent entrapment of aqueous fluid inclusions (#3). See text for details. *Courtesy of A. Ong.*

The approach described above and in Figure 2 was applied to a suite of samples from a number of wells over the entire study zone in the Greater Alwyn area. This permitted to develop a regional vision of paleo pressure and over-pressure development. The results show that the onset of over-pressure build up occurred earlier, i.e. in early Cretaceous times, in wells located close to the Viking graben in the eastern part of the study area. In contrast, onset of OVP development occurred later in wells located in the western and southern part of the study area, i.e. in late Eocene and in Miocene times respectively, in relation with a later migration of hydrocarbons from the West Shetland platform.

These new constrains permitted to refine basin modeling scenarios in order to improve our understanding of reservoir quality preservation

mechanisms and to further unravel the timing of hydrocarbon emplacement and migration routes.

ACKNOWLEDGMENTS

Most of this work was conducted as part of several research actions conducted at the GeoRessources Fluid Inclusions laboratory in Nancy, France, and benefitted from financial support by TOTAL and the ANR (French National Research Agency). It builds upon many developments that were carried out by the fluid inclusion research group at GeoRessources, Nancy, over the years in the frame of successive research projects.

REFERENCES

- Caumon MC, Robert P, Laverret E, Tarantola A, Randi A, Pironon J, Dubessy J, Girard JP (2014). Determination of methane content in NaCl-H₂O fluid inclusions by Raman spectroscopy. Calibration and application to the external part of the Central Alps (Switzerland). *Chemical Geology* 378-379, 52-61.
- Ong A., Pironon J, Robert J, Dubessy J, Caumon MC, Randi A, Chailan O, Girard JP (2013). In Situ decarboxylation of acetic and formic acids in fluid inclusions as a possible way to produce excess CH₄. *Geofluids*, 13, 298-304.
- Ong, A., 2013. Réservoirs silicoclastiques très enfouis: Caractérisation diagénétique et modélisation appliquées aux champs pétroliers du Viking Graben (Mer du Nord). PhD thesis, Université de Lorraine, 339 p.
- Pironon, J., Bourdet, J., 2008. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: Experimental simulations and consequences for overpressure estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4916–4928.
- Pironon, J., 2004. Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction. *Acta Petrologica Sinica* 20, 6, 1333–1342

Développement de la méthode U-Pb à la datation de carbonates secondaires : Application à l'évolution diagénétique des réservoirs carbonatés

Nicolas Godeau^{1,2}, Pierre Deschamps¹, Abel Guihou¹, Jean-Pierre Girard²

¹ C.E.R.E.G.E, Aix-Marseille Université-CNRS-IRD-Collège de France, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France

² Total, CSTJF, Avenue Larribau, 64000 Pau, France

Résumé. Le but de cette étude est d'évaluer la faisabilité de la méthode de datation U/Pb sur des carbonates secondaires, à faible concentrations en uranium, afin d'apporter des contraintes chronologiques absolues sur les phases diagénétiques et/ou de circulations fluides qui peuvent affecter ce type de réservoirs. Le site d'étude correspond à des dépôts de plateforme carbonatée albien situés dans la zone de Ramales-Laredo en Espagne qui ont subi plusieurs phases de circulations de fluides hydrothermaux, en contexte de minéralisation Mississippi Valley Type. Ces phases diagénétiques ont conduit à une dolomitisation du système et au remplissage calcitique de fractures d'origine tectonique. Parmi les différentes phases diagénétiques analysées, une seule a pu, à ce stade, être datée avec précision par la méthode U/Pb. Il s'agit d'une phase de calcitisation tardive de la séquence paragenétique datée à $19,1 \pm 1,5$ Ma. Cet âge est cohérent avec les études géologiques et sédimentologiques publiées, il démontre la faisabilité de la méthode de datation U/Pb sur des carbonates pauvres en uranium.

Mots-clés : Datation U/Pb, carbonates, réservoirs, diagénèse MVT

Abstract. The aim of this study is to assess the feasibility of U/Pb dating on secondary carbonates, having low Uranium concentration, in order to provide absolute chronological constraints on diagenetic phases and/or fluids circulations that might affect this type of reservoirs. The study area is the albian carbonate platform located in the Ramales-Laredo part of the Basque-Cantabria basin in Spain. This carbonate formation has undergone several phases of hydrothermal fluid circulation in a Mississippi Valley Type context. These diagenetic phases led to the dolomitisation of the system and calcitic infill of fractures of tectonic origin. Among the various diagenetic phases that were analyzed during this study, only the one corresponding to the late calcitisation episode of the paragenetic sequence could be dated precisely with the U/Pb geochronometer at $19,1 \pm 1,5$ Ma. This age is consistent with geological and sedimentological studies, and demonstrates the feasibility of the U/Pb method on carbonates with poor uranium concentration.

Keywords: U/Pb dating, carbonates, reservoirs, MVT diagenesis

1 Introduction

La chronologie des circulations fluides et les transformations diagénétiques qui peuvent affecter une roche réservoir carbonatée est souvent très mal contrainte car il est difficile d'y appliquer des méthodes de datations absolues. Pourtant, la compréhension du timing de l'évolution diagénétique de ces carbonates joue un rôle prépondérant dans l'élaboration des modèles génétiques des réservoirs carbonatés. En effet, une phase diagénétique peut être créatrice de porosité, augmentant ainsi la qualité des propriétés pétrophysiques du réservoir, ou au contraire combler un espace disponible. Ces phases peuvent être proches ou espacées dans le temps, et il est parfois extrêmement difficile de reconstituer et contraindre chronologiquement ces différents épisodes par les méthodes relatives classiques.

Les circulations de fluides hydrothermaux responsables des processus de dolomitisation des calcaires suscitent un intérêt particulier. En effet, ceux-ci génèrent une forte porosité du fait de la différence de densité minéralogique entre la calcite et la dolomite et en font donc de bons réservoirs. L'apport de contraintes temporelles absolues sur ces processus diagénétiques représente donc un atout majeur pour la compréhension de la formation de ce type de réservoir.

La méthode de datation uranium-plomb est une méthode très largement utilisée en géochronologie pour dater les minéraux accessoires riches en uranium ou thorium comme les zircons ou les monazites. Les carbonates sont de manière générale plus pauvres en uranium et l'obtention d'âges précis et fiables constitue un défi analytique. Pourtant, cette méthode est très prometteuse car elle représente dans certains cas le seul et unique chronomètre dont nous disposons. Cette étude vise donc à explorer la faisabilité de cette méthode sur

des carbonates diagénétiques afin d'apporter une contrainte absolue et fiable à la datation des diagenèses des réservoirs carbonatés.

2 Cadre géologique

La carrière de Pozalagua se situe dans la plateforme carbonatée albienne de Ramales-Laredo, Nord de l'Espagne. Elle présente à l'affleurement deux phases principales de circulations de fluides hydrothermaux à l'origine des corps dolomitiques (Nader et al. 2012 ; Shah et al.

Ce site a fait l'objet d'une paragenèse exhaustive de ces différentes phases diagénétiques (Swennen, Dewit et al. 2012). Il constitue donc un bon exemple pour l'étude des processus hydrothermaux à l'origine de la création de réservoirs carbonatés dolomitiques de type Mississippi Valley Type.

3 Méthode

Quatre phases distinctes ont été échantillonnées, comprenant deux phases de dolomites hydrothermales CCD-2 ainsi que deux phases calcitiques secondaires de remplissage de fracture.

Plusieurs aliquotes de quelques dizaines de mg de minéral chacun ont été prélevés. Les aliquotes ont ensuite été traités pour retirer les potentielles

contaminations surfaciques liées à la méthode d'échantillonnage puis un spike de ^{205}Pb - ^{236}U - ^{233}U a été ajouté avant leur dissolution complète. La procédure de séparation et de purification a été adaptée et modifiée à partir du protocole établi par Babinski et al.(1995) et Horwitz et al. (1992). Brièvement, l'uranium et le plomb sont séparés dans un premier temps sur résine anionique, puis chaque élément est purifié séparément (sur résine anionique pour le Pb et U-Teva pour l'U).

Les mesures des concentrations et des compositions isotopiques en U et en Pb ont ensuite été réalisées par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS VG 54) au CEREGE. Les analyses ont été faites en multicollecion sur cages de faraday ou en peak jumping sur un détecteur Daly selon la concentration des échantillons.

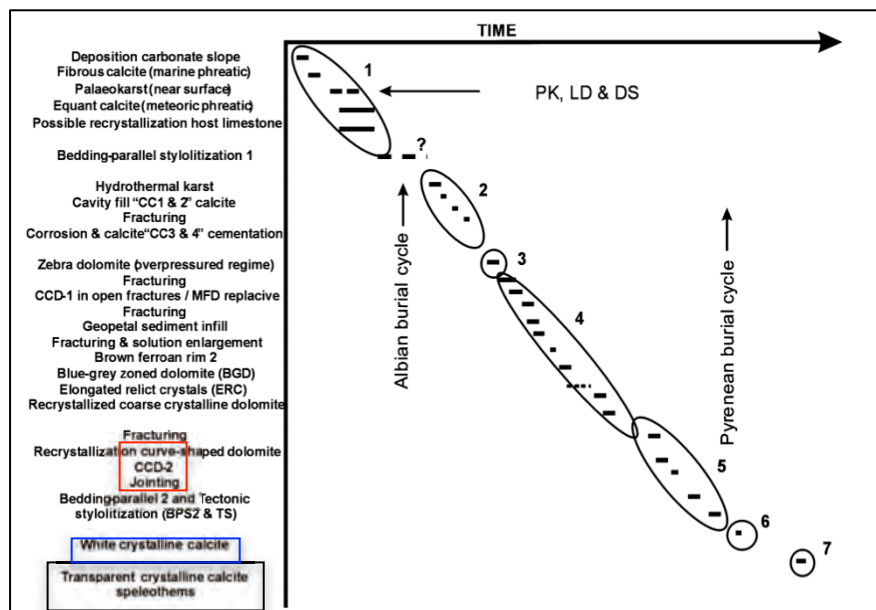


Figure 1. Séquence paragenétique établie par Swennen et al. (2012). Les épisodes diagénétiques encadrés représente les phases analysées. Le cadre noir correspond à la phase datée par la méthode U/Pb, concomitante à la précipitation de spéléothèmes.

4. Résultats/Discussion

Les phases dolomitiques analysées présentent de très faibles concentrations en U (7,11-7,15 ppb), et de fortes concentrations en Pb (0,2-38 ppm). Ceci s'explique par la présence, parfois en quantité importante, de minéraux sulfurés (dont de la galène). Ces dolomites n'ont pas pu être datées car il s'est avéré impossible d'y mesurer le Pb radiogénique de manière fiable.

Parmi les deux phases calcitiques analysées, une seule a pu être datée. Il s'agit de la « Transparent crystalline calcite » (TC), dernier stade de la séquence paragénétique établie par Swennen et al. (2012) (Fig. 1).

Dans cette phase, les concentrations en U sont élevées (entre 10-1309 ppb) et covarient avec celles en Pb. Les rapports $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ varient entre 19,5 et 105. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varient quant à eux entre 18,61 et 18,98. L'isochrone obtenue en utilisant le logiciel Isoplot (Ludwig 2003) à partir des cinq aliquotes de cette phase donne un âge à $19,1 \pm 1,5$ Ma (MSWD = 0,74; voir figure 2). Les rapports $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ de ces aliquotes sont à l'équilibre séculaire ce qui nous indique que le système U/Pb est resté fermé durant les deux derniers millions d'années, ceci est en accord avec l'âge obtenu.

Cet âge est cohérent avec des processus de remplissage de fracture et dans la porosité intercrystalline postérieurs à l'orogénèse pyrénéenne et surtout postérieurs aux principales phases de dolomitisation par des fluides hydrothermaux tels que définies par Swennen et al. (2012).

De plus, les analyses des isotopes stables de l'oxygène et du carbone de la calcite TC donnent de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre -3 et -9‰ PDB, ainsi que du $\delta^{13}\text{C}$ allant de -2 et -9‰ PDB, traduisant des fluides d'origine météorique ayant circulés lors de la télogénèse (Shah et al. 2010).

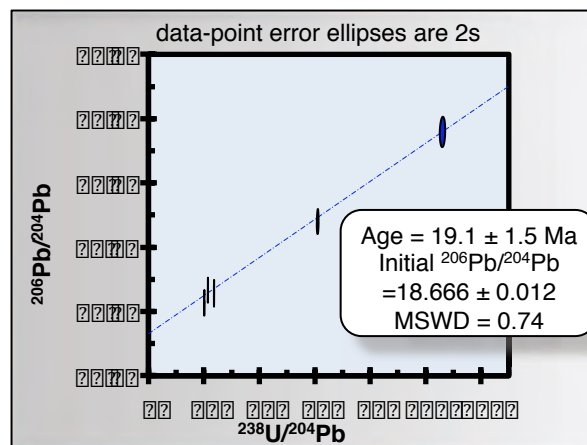


Figure 2. Isochrone obtenue à partir des 5 aliquotes de l'échantillon de calcite. L'ordonnée à l'origine représente la composition isotopique initiale du plomb commun $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lors de la fermeture du système.

5. Conclusion

L'application de la méthode de datation U/Pb à des phases diagénétiques carbonatées a permis de dater avec précision une phase de calcite tardive dans la paragénèse des sédiments carbonatés albiens de la plateforme de Ramales-Laredo. L'âge obtenu est de $19,1 \pm 1,5$ Ma et est concordant avec l'histoire géologique régionale postérieure à l'orogénèse pyrénéenne. Les autres phases carbonatées analysées lors de cette étude n'ont pas pu être datées en raison de fortes concentrations en plomb et/ou du très faible rapport U/Pb mesuré. Néanmoins de plus amples investigations sont nécessaires afin d'identifier clairement les caractéristiques chimiques qui favorisent l'application de la méthode U/Pb à ce type de contextes géologiques.

Références bibliographiques

- Babinski, M., et al. (1995). "The pb/pb age of the minas supergroup carbonate rocks, quadrilatero ferrifero, Brazil." *Precambrian Research* 72(3-4): 235-245.
- Horwitz, E. P., et al. (1992). "Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography." *Analytica Chimica Acta* 266(1): 25-37.
- Ludwig, K. R. (2003). "Isoplot 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel." Geochronological Centre Special Publication.
- Nader, F. H., et al. (2012). "The Ranero Hydrothermal Dolomites (Albian, Karrantza Valley, Northwest Spain): Implications on Conceptual Dolomite Models." *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp*

Energies Nouvelles 67(1): 9-29.

Shah, M. M., et al. (2010). "Fault-related hydrothermal dolomites in Cretaceous carbonates (Cantabria, northern Spain): Results of petrographic, geochemical and petrophysical studies." *Bulletin de la Société Géologique de France* 181(4): 391-407.

Shah, M. M., et al. (2012). "Hydrothermal Dolomites in the Early Albian (Cretaceous) Platform Carbonates (NW Spain): Nature and Origin of Dolomites and Dolomitising Fluids." *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles* 67(1): 97-122.

Swennen, R., et al. (2012). "Multiple dolomitization events along the Pozalagua Fault (Pozalagua Quarry, Basque–Cantabrian Basin, Northern Spain)." *Sedimentology* 59(4): 1345-1374.

Diagenèse de la craie du bassin parisien : hypothèse d'un biseau salé d'âge éocène - Couplage des données industrielles et géologiques

Franck Hanot, Joséphine Vicelli, Florian Miquelis, Gwennole Oliviero
CDP Consulting, 7 Boulevard Chanzy, 41000 Blois.

Résumé. Au cœur du Bassin parisien, grâce aux nombreux profils sismique réflexion d'origine industrielle ainsi qu'aux diagraphies, ont été mises en évidence d'importantes variations lithologiques dans la Craie. Le résultat principal des forages scientifiques de Craie 700, réalisés en 1999, et entièrement carottés dans la craie, a été de mettre en évidence la dolomitisation et de prouver l'origine diagénétique de ces variations. La synthèse des nombreuses données existantes a permis de localiser ce phénomène de diagenèse dans la craie, à l'aplomb d'une vaste lagune d'âge sparnacien. Ce milieu, siège d'une sédimentation majoritairement argileuse, était cependant parcouru par des cours d'eau ou des chenaux sableux. Ces ensembles sableux, donc poreux, en contact avec la craie sous-jacente, créaient ainsi des fenêtres au travers d'un écran argileux imperméable.

Cette lagune était située entre un domaine émergé s'étendant au sud et une mer ouverte au nord, séparée de cette dernière par un cordon littoral.

Au plan hydrogéologique, durant l'Eocène inférieur, il est concevable d'imaginer un biseau salé plongeant vers le sud sous la nappe d'eau douce de la craie alimentée à l'affleurement. La zone de mélange eau salée-eau douce put ainsi être le siège de cristallisation de carbonates en particulier de dolomie. La coexistence d'un biseau recoupant obliquement la craie sur plusieurs centaines de mètres et de fenêtres sableuses à l'aplomb des chenaux recoupant les argiles du Sparnacien aurait permis la circulation *per ascensum* pouvant ainsi expliquer la géométrie des anomalies de la craie.

1. Etablissement d'une coupe régionale

Les données pétrophysiques concernant la série de la Craie du Crétacé supérieur du Bassin parisien sont nombreuses et la plupart du temps d'origine industrielle (profils

sismiques et diagraphies dans les forages).

Souvent traversée pour atteindre des objectifs plus profonds tels que le Dogger ou le Trias, la Craie a rarement fait l'objet d'étude géologique détaillée et n'est souvent renseignée que par les diagraphies prévues en routine. Ces dernières ne nous renseignent que sur les paramètres pétrophysiques de la Craie (densité, vitesse, porosité...), les descriptions géologiques (lithologie, stratigraphie) étant souvent sommaires voire inexistantes.

Or, la sismique réflexion moderne a permis d'imager de façon spectaculaire, un réflecteur énigmatique montrant des dénivelés atteignant plusieurs centaines de mètres et correspondant à un fort contraste de vitesse entre une craie lente supérieure (vitesse : 2 500 m/s) et une craie rapide inférieure (3 500 m/s). La longueur d'onde de ces « structures » est pluri kilométrique (Fig. 1).

Ce sont les deux forages entièrement carottés dans la craie du programme Craie 700 réalisés en 1999 et étudiés par différents organismes qui ont permis d'identifier la nature de ces variations de vitesse dans la craie et de montrer leur origine diagénétique. Depuis, certains travaux basés sur une réinterprétation des données pétrolières ou sur des analyses d'échantillons, ont généré plusieurs hypothèses. Ces dernières sont décrites plus loin dans le texte.

Il apparaît maintenant clairement que seule une vision régionale à l'échelle du Bassin parisien permet d'émettre une hypothèse crédible.

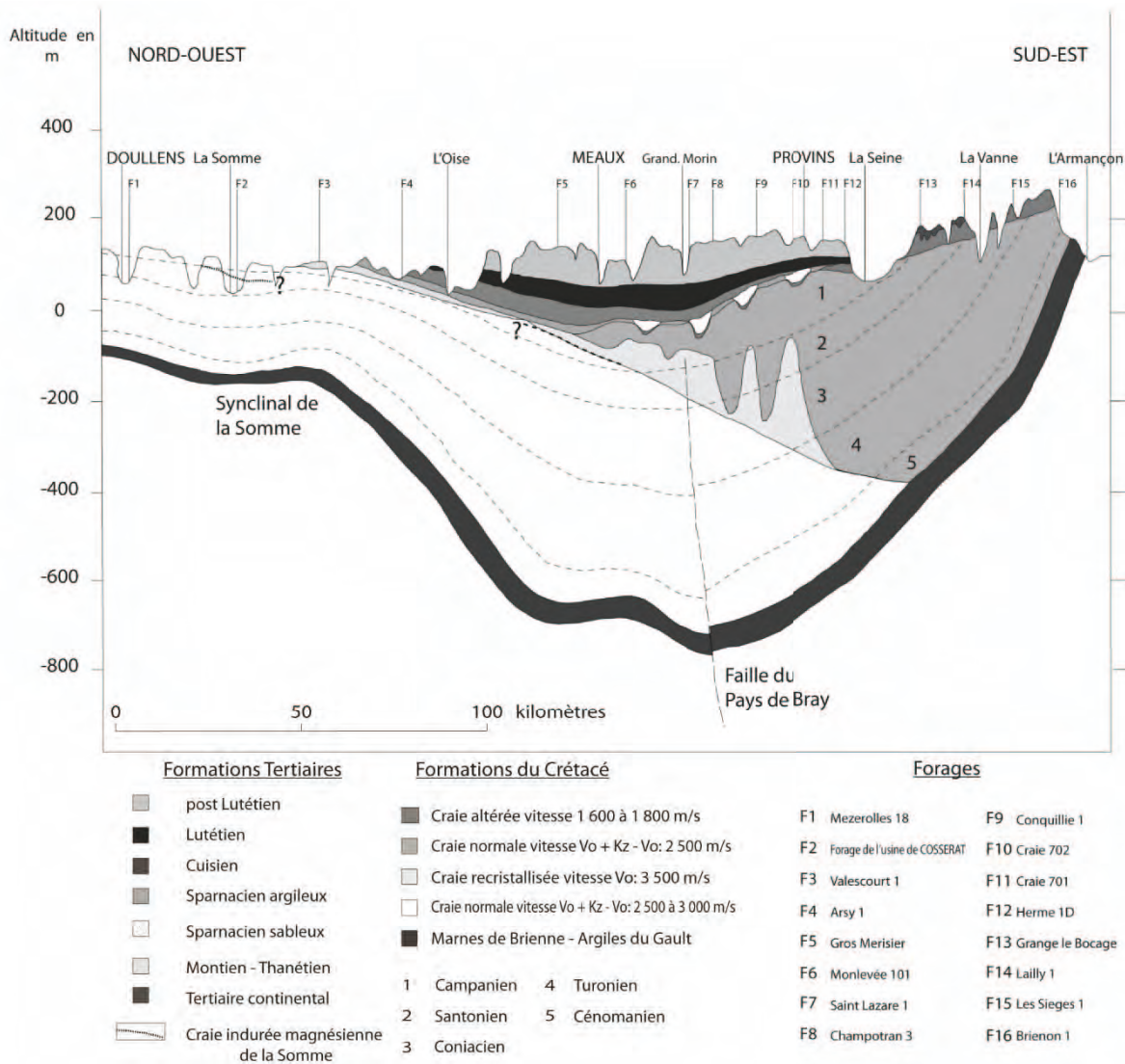


Figure 1. Présentation d'un transect régional de la craie au travers du Bassin parisien. Il est établi sur la base des données de forages et prend en compte les observations faites sur les profils sismiques. La craie se présente sous trois faciès différents : une craie normale dont la vitesse augmente régulièrement avec la profondeur en raison de la compaction liée à enfouissement, une craie recristallisée dont la vitesse est environ de 3 500 m/s et une craie décalcifiée au sud dont la vitesse est de l'ordre de 1 600 m/s.

Cette vision régionale permettant d'appréhender la géométrie actuelle et la lithologie de la Craie du Bassin parisien peut être abordée en construisant une coupe régionale intégrant les données disponibles.

Le transect régional orienté nord-ouest sud-est, est établi entre Doullens en Picardie au nord et Saint-Florentin dans l'Yonne au sud. Il recoupe ainsi la craie sur l'ensemble du bassin, exception faite des confins du nord de la France. Il est construit sur la base des puits profonds et donne une vision volontairement simplifiée.

Les anomalies de vitesse dans la Craie sont figurées de façon simplifiée sur la coupe et sur

la base des observations faites sur les profils sismiques. Elles correspondent à des morphologies pouvant atteindre plusieurs centaines mètres de dénivelé à l'aplomb de Provins et décroître progressivement vers le nord. Régionalement, la géométrie du réflecteur intra-craie visible sur la sismique évolue latéralement au sein du bassin. Au sud, dans la région de Provins, ces édifices ou ondulations plurikilométriques présentent les amplitudes les plus fortes, pouvant dépasser 400 mètres c'est-à-dire les $\frac{3}{4}$ de l'épaisseur de la craie post cénomaniens. Vers le nord, l'enveloppe inférieure de ces ondulations recoupe obliquement la série depuis le toit du Cénomaniens jusqu'au voisinage du toit de la

Craie. L'amplitude des ondulations diminue ainsi progressivement en se déplaçant vers le nord. La limite septentrionale est difficile à définir par manque de données sismiques suffisamment précises et par manque de diagraphies de forages dans cette tranche superficielle.

Il convient de signaler des faciès indurés de craie dolomitisée souvent accompagnés de craie phosphatée en Picardie.

Les dépôts tertiaires qui recouvrent la Craie sont avec le Quaternaire, les témoins les plus récents qui peuvent être observés. Sur cette coupe, figure de façon simplifiée le modelé du toit de la craie, la nature des couches tertiaires (Sparnacien et Lutétien). Il convient d'étudier plus en détail l'Eocène.

2. Paléogéographie de l'Eocène inférieur

Au sein de l'Eocène inférieur, les éléments d'observation du transect et les données bibliographiques permettent de définir trois domaines que l'on se propose d'étudier en détail et de corréliser avec la présence ou non de craie recristallisée.

2.1 Le domaine central : la lagune sparnacienne superposée aux anomalies dans la Craie.

Le domaine central correspond à une grande part du transect s'étendant au sud depuis la vallée de la Seine jusqu'à la limite nord de la coupe, voire au-delà. Ce domaine peut géologiquement être décrit avec une relative précision car renseigné par de nombreuses données de tous types (petits forages pétroliers, forages de prospection d'argile). Il est le siège des anomalies de la craie sous-jacente. Les données disponibles très variées peuvent être corrélées entre elles. Ce domaine est donc caractérisé par le développement des argiles, dites de Provins, d'âge yprésien. Ces dernières sont réductrices, riches en matière organique et pyrite. Elles renferment de nombreux débris ligniteux. Leur milieu de dépôts peut être comparé aux mangroves actuelles. Ces argiles ne sont pas continues. Elles passent latéralement à des chenaux sableux, localement méandriques. Ces observations permettent donc de reconstituer une région à la topographie très plate aux eaux saumâtres, couverte d'une végétation abondante fixant les argiles et parcourue d'un réseau méandrique de chenaux au courant inversé en fonction des marées. La particularité s'illustre par la superposition de ces faciès à la

topographie marquée du toit de la Craie. Cette topographie marquée ne peut s'expliquer que par une dissolution (un surcreusement chimique) de la craie à l'aplomb des chenaux.

2.2 Le domaine sud : un continent soumis à l'érosion et à l'altération

Les anomalies profondes de la craie disparaissent au sud de la cuesta d'Ile-de-France et n'existent donc pas au sud de la Seine. Les dépôts tertiaires, réduits sont continentaux. Ce milieu particulier se développe au sud de l'actuelle vallée de la Seine (Pays d'Othe). Ses limites méridionales originelles sont inconnues en raison d'une importante érosion. Ce domaine continental au sud, correspond à une zone haute exondée soumise à l'altération et à l'érosion. Les séries tertiaires y sont formées de sables, d'argiles, de grès, de conglomérats, formant localement des entablements. Le karst y est bien développé avec un contact irrégulier tertiaire-craie, formant localement des poches de dissolution et atteignant une vingtaine de mètres de profondeur. Les argiles, à chailles supposées d'âge oxfordien, traduisent des apports lointains.

2.3 Une mer sparnacienne au nord.

Au Sparnacien, la limite méridionale du rivage marin semble mal connue et progressive mais devait certainement se situer à proximité de l'anticlinal d'Artois. Ce dernier est en effet la limite entre les faciès marin (argile d'Ypres et argile d'Orchies) et un système de lagunes au sud dont témoignent les argiles et lignite du Soissonnais et les argiles plastiques. Au Cuisien et au Lutétien, la transgression progresse régulièrement vers le sud.

3. Anomalies diagénétiques de la craie

3.1 Les données disponibles

De nombreux **profils sismiques réflexion** maillent la zone étudiée. Leur qualité est inégale et dépend de la date d'enregistrement. Les paramètres d'enregistrement de la sismique réflexion adaptés aux objectifs profonds ne permettent malheureusement que très rarement d'éclairer la tranche supérieure des 700 premiers mètres incluant la Craie. Cependant sur les profils de meilleure qualité, les zones rapides de la Craie peuvent apparaître principalement sous deux faciès sismiques différents :

(1) le premier, correspond à un fort réflecteur soulignant le contact entre craie lente et craie rapide. Ce contraste n'est pas plan et montre des variations en temps pouvant atteindre 300 millisecondes temps simple soit près de 400 mètres. C'est la traduction la plus courante des anomalies de vitesse dans la craie ;

(2) le second correspond à un « massif » de réflexions énergiques basse fréquence.

Sont également accessibles, **les logs de diagraphie**, enregistrés sur les forages pétroliers. Ces derniers sont rarement complets mais consistent en une diagraphie électrique pour les plus anciens puits, en un log sonic pour les plus récents. La diagraphie densité est rarissime et le gamma-ray d'un faible secours au centre du bassin, dans ces séries carbonatées sans grand contraste.

La gravimétrie est une méthode aujourd'hui oubliée par les pétroliers dans le Bassin parisien. Elle fut pourtant largement utilisée en début d'exploration, dans les années 1950-1960, dans le but de confirmer les structures par une interprétation du socle. La gravimétrie intègre l'effet des variations de densité à tous les niveaux, depuis la surface jusqu'au socle. Toute la difficulté consiste à différencier ces différents effets. Les interprétations passées sont en partie erronées, attribuant à la profondeur, des variations dues à la craie, non visibles sur la sismique balbutiante de cette époque. L'ensemble de la surface du bassin est couvert, avec cependant une répartition hétérogène des points de mesure. Les données existantes sont facilement accessibles et peuvent être retraitées et complétées par de nouvelles acquisitions à moindre coût.

Les données géologiques de surface sont très nombreuses. Le long des profils sismiques, les plus récents enregistrés avec des camions vibreurs, sont répartis des carottages VT. Ces derniers ont pour but de mesurer les vitesses des différentes couches tertiaires jusqu'à une profondeur moyenne de l'ordre de 100 mètres.

4. Hypothèse d'un biseau salé recoupant la craie au cours de l'éocène

Le mécanisme de mise en place ne pouvait pas s'expliquer par une migration *per descensum* des fluides, la tranche supérieure de la craie n'étant jamais affectée. Faute d'autres informations suffisantes et d'une vision globale, une première hypothèse émise concernant le moteur pouvant expliquer des

cristallisations *per ascensum* portait sur la mise en place de boucles de convection.

Les phénomènes de recristallisation dans la craie se développent uniquement à l'aplomb du domaine intermédiaire lagunaire. Par ailleurs, l'activité tectonique due à la poussée alpine est connue et explique l'important soulèvement du sud du Bassin parisien. Ce dernier eut l'effet de créer un relief soumis à l'érosion.

La craie devait sans aucun doute s'étendre au moins à 200 kilomètres au sud de ses limites actuelles et recouvrir l'actuel Massif central. La surrection totale peut être estimée à plus de 500 mètres. L'épaisseur maximale érodée avoisinerait 300 à 400 mètres au sud de la coupe. On peut supposer que l'épaisseur à l'aplomb du Massif central devait être réduite. Les arguments tendant à conforter l'hypothèse d'une couverture crétacée sur le Massif central sont : (1) des témoins de craie ont été préservés à l'est (synclinal de Mirebeau au nord de Dijon) et au sud-est (dans les avant-monts du Jura et dans le fossé Bressan : craie turonienne sur les forages de Bresse 2 et 104) ; (2) des résidus de dissolution de la craie existent par place au sud des affleurements actuels : conglomérat polygénique à silex sur la carte géologique au 50 000^e de Mâcon, oursins crétacés silicifiés sur le Morvan (communication orale de Robert Wyns) ; (3) l'étude de Jocelyn Barbarand (2013) portant sur les traces de fission des apatites plaide en faveur d'une couverture sédimentaire ayant atteint 1 000 mètres sur le Morvan.

Le relief de ce vaste continent, bien que soumis à l'érosion, devait donc s'élever à plusieurs centaines de mètres au-dessus du niveau de la mer. L'aquifère de la craie à l'affleurement se prolongeant largement vers le sud, a donc subi une érosion mécanique et chimique (karst). Alimenté par les précipitations, une nappe d'eau douce, épaisse de plusieurs centaines de mètres, s'y est développée.

L'enveloppe inférieure des zones recristallisées dans la craie est oblique. Elle recoupe la stratification. Cette géométrie montre des similitudes de forme avec un biseau salé. Cette disposition est classique en hydrogéologie, elle met en contact les eaux marines et les eaux continentales, sous la forme d'un contact oblique plongeant sous la partie émergée, souligné par une tranche d'eaux mélangées. Des exemples actuels montrent que ces biseaux peuvent plonger à plusieurs centaines de mètres sous les parties émergées. Il ne paraît donc pas inconcevable

d'imaginer à l'Éocène, une « lentille » d'eau douce épaisse de plusieurs centaines de mètres, « flottant » sur l'eau salée.

Il est par ailleurs connu que la cristallisation des carbonates dissouts se réalise de façon préférentielle dans la zone de mélange des eaux marine et douce.

En effet, les carbonates, comme la craie déposés en milieu marin, ne subissent aucun changement quand ils sont saturés de leur fluide d'origine. Avec le temps, la composition de l'eau matricielle change inévitablement. Le sédiment exposé à la circulation souterraine des eaux subit alors en profondeur, d'importantes modifications diagénétiques.

Ainsi, la coupe hydrogéologique se divise en différentes zones. Depuis la surface se superposent :

- la zone non saturée jusqu'au niveau piézométrique ;
- la zone saturée d'eau douce ;
- la zone de mélange des eaux douces et salées ;
- la zone phréatique profonde saturée d'eau salée (biseau salé).

Dans les contextes eau douce-eau salée, la dolomitisation se fait dans les zones de mélange eau douce –eau salée, à la limite entre la zone saturée d'eau douce et la zone phréatique profonde saturée en eau salée.

Le schéma connu et souvent décrit d'un biseau salé, est à mettre en relation avec un relief plus ou moins marqué séparé de la mer par une plage.

La disposition visible sur le transect régional est compliquée dans notre cas par l'existence

d'un domaine intermédiaire lagunaire à l'Éocène. Ce dernier, dans le cas de l'Eocène briard, se comporte comme un écran imperméable. La nappe d'eau douce de la craie, en charge fut donc captive sous cet écran, les seuls exutoires possibles correspondant aux chenaux sableux « perçant » ces argiles.

Ces courants ascendants seraient à l'origine d'une déformation du biseau salé et/ou de la remontée d'eau mixte, favorisant la précipitation des carbonates et en particulier la dolomitisation. Il convient de préciser que la migration de l'eau de mer au sein de l'eau douce se fait *per ascensum*. Ce scénario n'explique pas pour l'instant la relation qui existe entre ces précipitations dolomitiques profondes, d'origine diagénétique, et la dissolution identifiée au toit la craie. La dissolution au toit de la craie ne pourrait, à l'extrême, n'être qu'un phénomène « superficiel », liée à l'acidification de l'eau circulant dans les chenaux par oxydations des pyrites contenues dans les argiles sparnaciennes environnantes. Les carbonates dissouts auraient été ensuite évacués en dehors du système.

Références bibliographiques

Barbarand, J., Quesnel, F., Pagel, M. 2013. Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces. *Tectonophysics*. 608: 1310–1327

Burial diagenesis of the Eocene Sobrarbe delta (Ainsa Basin, Spain) inferred from dolomitic concretions

Guilhem Hoareau^{1,2}, Francis Odonne², Daniel Garcia³, Elie-Jean Debroas², Christophe Monnin², Michel Dubois⁴, Jean-Luc Potdevin⁵

¹LFC-R, IPRA - Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université BP 1155, 64013 PAU CEDEX

²Géosciences Environnement Toulouse, UMR CNRS-IRD-Université de Toulouse, 14 av. E. Belin, F-31400, Toulouse, France

³ENSMSE, 158, cours Fauriel, F-42023 Saint-Étienne, France

⁴cLGCgE, Bât. SN5, Av. Paul Langevin, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

⁵Université LILLE 1, UFR Sciences de la Terre, UMR 8217 CNRS Géosystèmes, Bât. SN5, Av. Paul Langevin, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

Contact : guilhem.hoareau@univ-pau.fr

Résumé. The petrographic, geochemical, isotopic and microthermometric study of fractured dolomite concretions and enclosing prodelta marls allow us to determine the burial diagenesis of the Eocene Sobrarbe delta (Ainsa basin, Spain). We characterize the paleohydrology of the area, which involved both marine and meteoric-derived waters, reflecting the progressive establishment of continental conditions in the area associated with the tectonic evolution of the South Pyrenean Foreland Basin (SPFB).

Shallow burial diagenesis, controlled by microbial activity, involved the formation of pyrite, early calcite and dolomitic concretions. Subsequent diagenesis, recorded in bioturbation traces, septarian fractures and tectonic shear fractures, first involved barite and minor celestite formation. They were followed by the development of septarian fractures filled by Fe-rich calcite and cm-sized celestite. Calcite probably formed in meteoric-derived waters, while celestite precipitated in waters of mixed parentage. The exact origin of dissolved sulphate remains obscure. In tectonic fractures, celestite precipitated coevally with calcite during shearing. Dissolved sulphate may have migrated to the fractures during active tectonics (Upper Eocene to Oligocene)

The parageneses and the paleohydrologic model are similar to those described for other SPFB deltas. They point to common diagenetic processes in foreland basin deltas, where tectonics plays a major role on porosity and permeability characteristics.

Keywords. deltaic deposits, foreland basin, diagenesis, dolomite, concretion, celestite, Ainsa Basin

1 Introduction

Processes governing the deposition and burial evolution of deltaic successions are the subject of active research because of their potential as petroleum systems (e.g., Madden and Wilson 2012). Particular attention has been paid to the

diagenesis of deltaic sediments deposited in passive margins or extensional tectonic settings (e.g., El Ghali et al. 2013). By contrast, fewer studies have addressed the burial evolution of syntectonic deltas deposited on foreland basin margins (e.g., Hendry et al 1999; Taberner et al 2002). However, compressive tectonics has a strong influence on deposition through syn-sedimentary tilting and folding, tectonically-driven sea level variations or changes in sediment sources (Dreyer et al., 1999). These conditions imply complex paleohydrological behaviours (Hendry et al. 1999), and may also enhance fracturing and local- or basin-scale fluid flow (e.g., Lacroix et al. 2014). Consequently, tectonics may have a large impact on diagenetic processes.

Several studies of the diagenetic evolution of foreland margin deltas have focused on the South Pyrenean Foreland Basin (SPFB) (e.g., Hoareau et al 2009; Hendry et al. 1999; Taberner et al. 2002). In particular, Hendry et al. (1999) and Taberner et al (2002) identified several fluid systems of meteoric, marine and hydrothermal origin. Isolation of the basin and associated deposition of evaporites were shown to strongly influence porewater chemistry, with the formation of sulphate mineral. Compressive tectonics is also responsible of the formation of permeable fractures (Hendry et al. 1999; Taberner et al 2002).

To improve our knowledge of the diagenetic evolution of deltas in foreland settings, the present study focuses on the Eocene Sobrarbe delta, which was developed Ainsa sub-basin (central SPFB). This delta has been described as a good example of fan progradation controlled by compressive

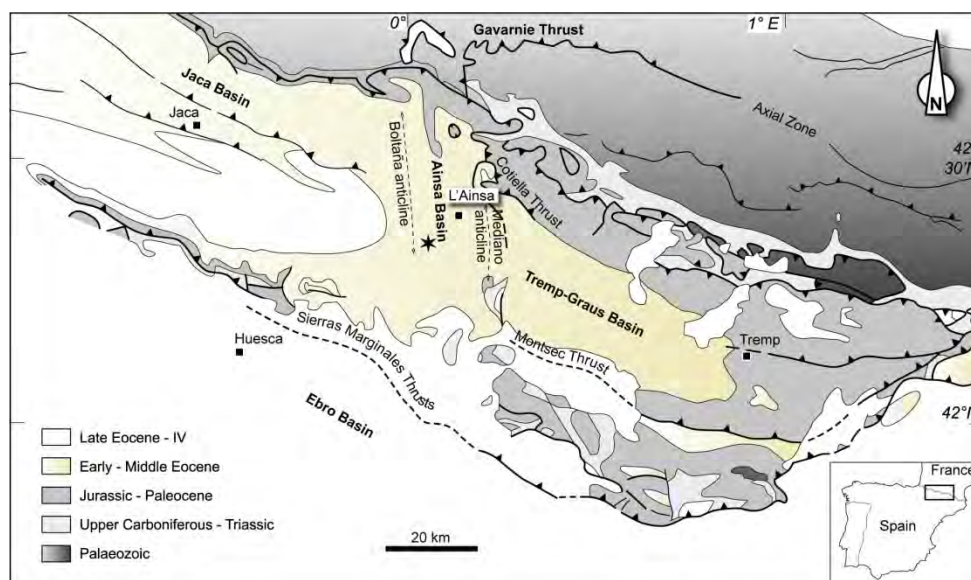


Figure 1. Simplified geological map of the South Pyrenean Foreland Basin with location of the Ainsa Basin (North of Spain) and study area (black star). Redrawn from Dreyer et al. (1999).

tectonics and relative sea level changes in a foreland basin (e.g., Muñoz et al. 1998; Dreyer et al. 1999). It provides a good opportunity to compare its diagenetic evolution and paleohydrology with deltaic environments previously studied in the eastern SPFB and other foreland basins.

2 Geological setting

The studied area is located in the southern part of the Pyrenees, which developed from the late Cretaceous to the early Miocene as a result of the collision between the European and the Iberian plates (Muñoz 1992) (**Figure 1**). The Ainsa basin makes part of the South Pyrenean foreland basin. Its eastern and western margins are bounded by the Mediano and Boltaña anticlines, respectively, which were active during the Eocene and the early Oligocene (Mochales et al. 2012). Its southern margin is associated with the E-W trending thrust-ramp anticline of the Sierras Marginales. It is filled by ~ 4000 m of deep-marine sediments covered by more than 1000 m of fluvio-deltaic sediments, corresponding to the Sobrarbe delta, the Escanilla and the Collegat Formations (Dreyer et al. 1999; Mochales et al. 2012). The progressive infilling of the Ainsa Basin, which lasted from the upper Ypresian (Cuisian) to the Bartonian, is the consequence of the transition from a foredeep to a thrust top regime with a progressive migration of the thrusts (Dreyer et al. 1999). The burial thickness of the delta may have reached at least 2000 m, in accordance with the vitrinite reflectance data of Cantarelli (2011) which indicate maximum burial temperatures of 75-90°C at the base of the delta. The sediments studied here consist of red/grey to grey marls, marly siltstones and silty sandstones deposited in slope and distal delta front

environments. Carbonate concretions are numerous throughout the entire deltaic sedimentary succession (e.g., Hoareau et al., 2009). They often exhibit septarian fractures, small cavities and porous bioturbations containing several stages of diagenetic cements which are studied in detail here.

3 Methods

A petrographic study of concretions and their host marls was performed on unpolished and polished samples as well as 65 thin-sections. by means of optical microscopy, cathodoluminescence (Lab. Geosystèmes, Lille, France) and backscattered scanning electron microscopy (BSE) (Geosciences Environnement Toulouse (GET), France). Fluid-inclusion microthermometry used a USGS-type freezing stage (Geosystèmes, Lille) a Linkam stage (GET). Electron MicroProbe Analyses allowed the determination of Ca, Mg, Mn, Fe and Sr contents of carbonate minerals, using a Cameca SX-50 (GET) and a Cameca SX-100 (LMV, Clermont-Ferrand, France). Analyses of the stable isotopes of carbon and oxygen ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) were carried out on 23 carbonate samples from calcite, marls and concretions. (Lab. Transferts Lithosphériques (LTL), Saint-Etienne, France). $\delta^{34}\text{S}$ was determined of 14 sulphate mineral samples at the LTL. Sr isotopes analyses were carried out on 9 samples (bulk marl, concretion and sulphate mineral) (GET).

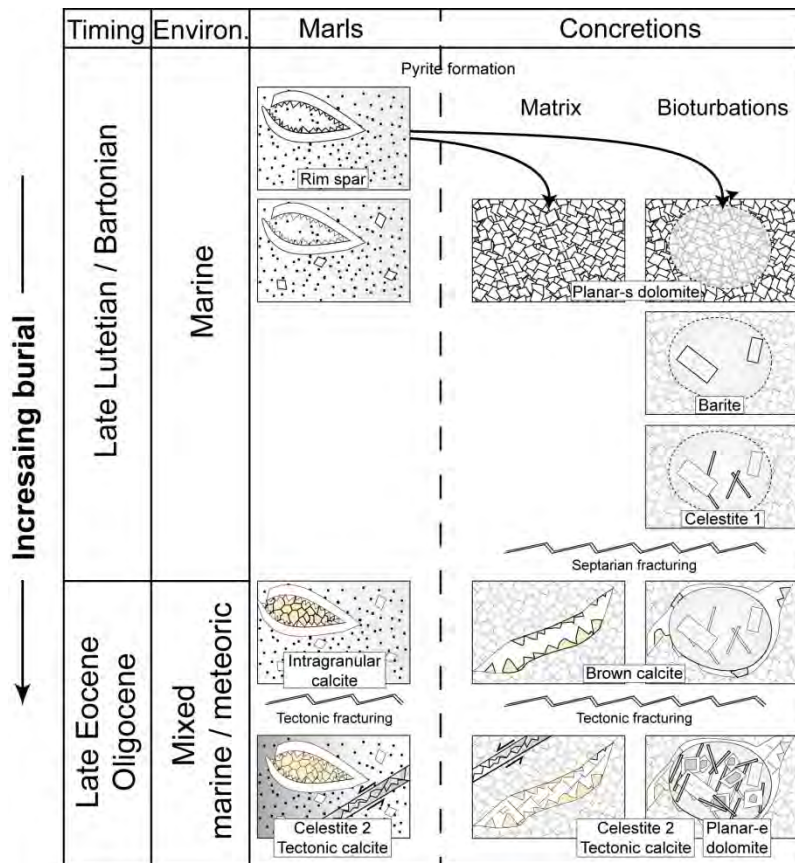


Figure 2. Schematic representation of petrographic textures recording successive diagenetic events observed in the three lithologies studied here in detail (marls, concretions and bioturbation traces)

4 Results and Discussion

First cements to precipitate in marls were early pyrite and calcite, formed during microbial sulphate reduction (**Figure 2**). They were followed by the growth of dolomite concretions during microbial methanogenesis, due to local enrichment in organic matter. In some concretions, bioturbation traces formed loci for minor barite precipitation, probably in marine-derived waters. Early diagenesis was characterized thus by marine conditions without any significant evidence of fluid migration.

The formation of septarian fractures and the preservation of primary vuggy porosity in the concretions led to subsequent precipitation of several carbonate and sulphate cements recording burial diagenetic conditions. The ingress of meteoric waters into the delta following the progressive establishment of full continental conditions during the Bartonian was first recorded by brown Fe-calcite lining voids and septarian fractures. The widespread precipitation of massive celestite may reflect mixing between sulphate-rich waters (derived from basinal marls or Triassic evaporites involved in nearby blind thrusts) and radiogenic meteoric waters that have interacted with detrital grains and biogenic carbonates.

Tectonic shear fractures, which are ubiquitous in the studied area, are filled with syn-tectonic celestite and calcite. While the former mineral

suggests that fractures acted as pathways for sulphate-rich fluids in poorly permeable marls, the latter provides evidence of strong fluid-rock interactions that masks any signal of primary fluid origin. Subsequent uplift associated with the progressive development of thrust tectonics in the area is not characterized by any significant modification of the diagenetic record.

Paleohydrology reflects the mixing between waters of marine, meteoric and probable basinal provenance, with an increasing influence of meteoric waters (**Figure 3**). Although the transition from marine to meteoric conditions can be expected in prograding deltaic successions irrespective of the tectonic context, the influence of basinal fluids and the widespread occurrence of shear fractures indicate that foreland tectonics can have a direct influence on the hydrological regime.

Our results are similar to those obtained for other deltaic environments in the eastern SPFB during active Pyrenean tectonics, evoking a similar diagenetic "style" involving several water sources and widespread sulphate precipitation.

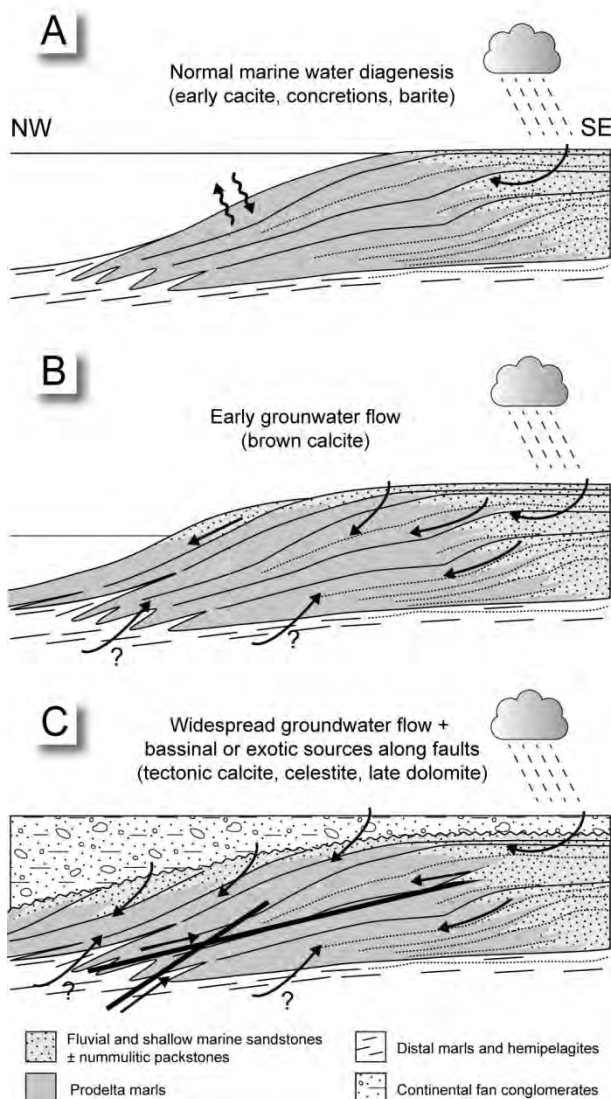


Figure 3. Cartoons illustrating the proposed paleohydrological history of the Sobrarbe delta. Arrows represent fluid flow direction. A. Early marine diagenesis in the prodelta marls. B. Lateral flushing of meteoric waters from coastal uplands (Bartonian). C. Tectonic activity favours the mixing between sulphate-rich waters and groundwaters.

5 Conclusion

An extensive petrographic, microthermometric and geochemical study of dolomitic concretions and their surrounding prodelta marls has allowed us to propose a burial diagenetic history of the Eocene Sobrarbe delta, which was emplaced during the evolution of the South Pyrenean Foreland Basin. We identified several generations of diagenetic carbonates (calcite and dolomite), sulphates (barite and celestite) and sulphides (pyrite), precipitated during progressive burial of the delta. These phases record the growing influence of meteoric waters on diagenesis along with the filling of the basin, itself mainly controlled by tectonics. Active tectonics also led to the development of shear

fractures possibly acting as pathways for meteoric and sulphate-rich waters in poorly permeable prodelta sediments. Our study emphasizes the major role played by tectonics on the burial diagenesis of deltas located in active foreland basin, either by reducing porosity through cementation or increasing permeability through the development of fractures.

Références bibliographiques

- Cantarelli, V., 2011. Tectonic-sedimentary burial history and exhumation of the Southern sector of the Central-Western Pyrenees, Spain. PhD thesis, University of Camerino, 303 p.
- El-Ghali, M.A.K et al., 2013. Distribution of carbonate cements within depositional facies and sequence stratigraphic framework of shoreface and deltaic arenites, Lower Miocene, the Gulf of Suez rift, Egypt, v. 45, p. 267–280.
- Hendry, J.P., Taberner, C., Marshall, J.D., Pierre, C. and Carey, P.F., 1999. Coral reef diagenesis records pore-fluid evolution and paleohydrology of a siliciclastic basin margin succession (Eocene South Pyrenean foreland basin, northeastern Spain). *Geological Society of America Bulletin*, v. 111, p. 395-411.
- Hoareau, G. et al., 2009. Dolomite concretions in the Eocene Sobrarbe delta: fluid circulation above a submarine slide scar infilling: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, p. 724–737.
- Lacroix, B. et al, 2014, Syntectonic fluid-flow along thrust faults: Example of the South-Pyrenean fold-and-thrust belt. *Marine and Petroleum Geology*, v. 49, p. 84-98
- Madden, R.H.C., and Wilson, M.E.J., 2012, Diagenesis of Neogene delta-front patch reefs; alteration of coastal, siliciclastic-influenced carbonates from humid equatorial regions: *Journal of Sedimentary Research*, v. 82, p. 871-888.
- Mochales, T. et al., 2012. Rotational velocity for oblique structures (Boltaña anticline, Southern Pyrenees). *Journal of Structural Geology*, 35, 2-16.
- Muñoz, J., 1992, Evolution of a continental collision belt: ECORS–Pyrenees crustal balanced cross-section, in McClay, K., ed., *Thrust Tectonics*, Chapman and Hall, London, p. 235–246.
- Muñoz, J.A. et al., 1998, The Ainsa Basin and the Sobrarbe oblique thrust system: sedimentological and tectonic processes controlling slope and platform sequences deposited synchronously with a submarine emergent thrust system, in Hevia, A., and Soria, A., eds., *Field Trip Guidebook of the 15th International Sedimentological Congress*, Alicante, p. 213–223.
- Taberner, C., Marshall, J.D., Hendry, J.P., Pierre, C., Thirlwall, M.F., 2002, Celestite formation, bacterial sulphate reduction and carbonate cementation of Eocene reefs and basinal sediments (Igalada, NE Spain), *Sedimentology*, v. 49, p 171-190

Impact of Diagenesis on Reservoir Quality Evolution of Middle East Upper Cretaceous Complex Carbonate Reservoir

Magdy A. Hozayen

ADCO, POB 270, Abu Dhabi, UAE

Contact: magdyhozayen@hotmail.com

Abstract. This paper discusses the impact of diagenetic alterations on the sediments of an Upper Cretaceous (Maastrichtian) carbonate reservoir producing oil since 1983 in Abu Dhabi, United Arab Emirates. The structure of the field is best described as elongated anticline plunging in the NE-SW direction resulting from compressional stresses and basement uplift. The study is specifically addressing the link between diagenesis and the sea level change resulting in development of diagenetic features influenced the reservoir quality. The studied X Reservoir thickness ranges from 300ft in the crest to 600ft in the flank. Depositional model of the reservoir includes 16 lithofacies representing various depositional environments of inner to outer ramp settings. Sequence stratigraphic model displays an overall pattern of third-order transgression from SB1 to MFS 6 followed by an overall regression from MSF 6 to SB 13, which is further followed by a transgressive phase up to SB 17. The reservoir quality evolution has been extensively affected by diagenesis, in terms of porosity preservation, porosity enhancement, and porosity destruction. Linking diagenesis impact on reservoir quality to depositional facies, sequence stratigraphy, and burial history has been of considerable importance in predicting the spatial and temporal distribution of reservoir properties and degree of reservoir heterogeneity.

Key words: diagenesis, Link, sequence stratigraphy.

1 Introduction

The studied X-Formation is a complex carbonate reservoir includes a variety of diagenetic features represented mainly in dissolution, cementation and dolomitization. The study area is located in one of the offshore oil fields in Abu Dhabi region, U.A.E. Representative samples were selected to unravel the conditions of diagenesis using petrography, geochemistry, and fluid inclusions. Core samples and thin sections were studied within the contexts of lithology, cementation, depositional facies, sequence stratigraphy; and burial history (Figure 1). The lithofacies studies indicated that dolomitization

enhanced the porosity in the oil zone while calcite cementation (fibrous, bladed, syntaxial overgrowths), and framboidal pyrite plugged or partially reduced the porosity in the water zone. Within the context of the sequence stratigraphic framework, fall in the relative sea level and associated flux of meteoric waters have resulted in grain dissolution, and porosity development. On the other hand, cementation represented in equant blocky calcite, and recrystallization of micrite caused porosity reduction, particularly below the SB and in the highstand systems tract HST. Dolomitization of subtidal packstones and grainstones is suggested to be driven by seepage reflux of lagoonal brines resulting in the development of sucrosic dolomite. Burial diagenetic alterations include: development of dissolutions seams and stylolites, dolomitization, calcitization of dolomite and replacement of near-surface nodular and bladed gypsum/anhydrite by poikilotopic calcite and/or coarse-crystalline euhedral pyrite, which are suggested to be the result of thermochemical sulfate reduction (TSR).

2 Diagenesis Processes

Diagenetic processes have deteriorated, improved or, in rare cases, preserved reservoir quality of the X Formation carbonate rocks. Diagenetic processes, which have improved reservoir quality, include dolomitization and dissolution of allochems, matrix and, to limited extent, dolomite cement. The extent of improvement of reservoir quality owing to dolomitization varies widely being presumably controlled by the original texture and primary mineralogical composition of the limestone. Diagenetic processes, which have deteriorated reservoir quality, include mechanical and chemical compaction and cementation by mainly dolomite and calcite. Mechanical compaction was promoted

by extensive syngenetic/early diagenetic micritization of the allochems (primarily skeletal fragments) into ductile peloids. Nevertheless, micritization has increased the reactivity of the grains because micrite has high surface area/volume ratio. Increased reactivity owing to micritization is manifested by partial dissolution and recrystallization of the peloids, which has, in both cases, resulted in the development of microporosity. Reservoir quality preservation has occurred owing to partial cementation by scattered equant, isopachous, scalenohedral, and syntaxial

calcite overgrowths, which has supported the rock framework, and hence prevented extensive mechanical compaction. Calcitization of dolomite (dedolomitization) and development of calccrete/dolocrete are attributed to fall in the relative sea level and incursion of meteoric waters. Hence, these diagenetic features are most common in the highstand systems tracts particularly below surfaces of subaerial exposure or sequence boundaries. A number of pore types were produced as a result of diagenesis which improved the reservoir quality.

□

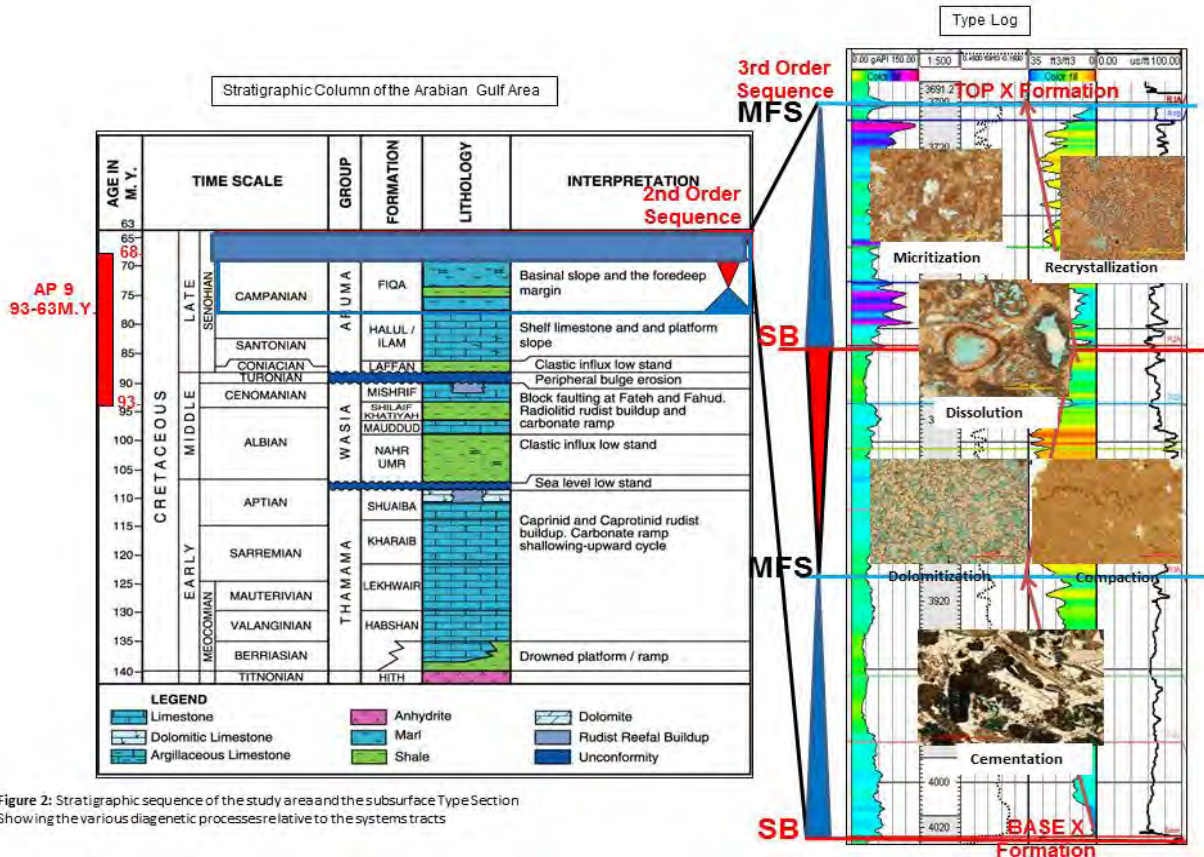


Figure 2: Stratigraphic sequence of the study area and the subsurface Type Section Showing the various diagenetic processes relative to the systems tracts

Figure 1. Stratigraphic sequence of the study area and the subsurface Type Section showing the various diagenetic relative to the system tracts.

3 Discussion

Carbonate reservoirs are strongly heterogeneous in terms of porosity and permeability from the time of their deposition owing to rapid changes in depositional facies, and hence sediment texture. Diagenetic alterations (cementation, compaction,

dissolution, micritization, neomorphism, and dolomitization) impose further and profound impact on modification to depositional porosity and permeability, and hence on final quality of carbonate reservoirs. Diagenetic alterations are controlled by a complex array of inter-related parameters. These parameters include depositional facies, mineralogy (aragonite, high-Mg calcite, and

low-Mg calcite), changes in relative sea level, structural deformation, burial-thermal history, and timing of oil emplacement (Tucker, 2001; Wierzbicki et al., 2006; Morad et al., 2012). Therefore, linking the impact of diagenesis on depositional porosity and permeability to these parameters is of considerable importance in unraveling and predicting the spatial and temporal distribution of reservoir properties and heterogeneities, and hence for hydrocarbon exploration and production (Tucker and Wright, 1990; Moore, 2005). Linking diagenesis to sequence stratigraphy is feasible because carbonate sediments are sensitive to changes in pore-water chemistry caused by changes in relative sea level (Morad et al., 2000, 2012; Moore, 2005).

Linking diagenesis to sequence stratigraphy

In this paper, the authors use the term dolomite for the mineral dolomite, whereas dolostone is used for a rock composed of dolomite. The Upper Cretaceous succession (Maastrichtian) in the studied area is characterized by active structural growth during deposition. This can be clearly seen by thinning in the crest and thickening on the flanks of the Upper Cretaceous formation. Link of dolomitization to sequence stratigraphy and see level change is illustrated in the schematic sections shown in Figure 2.

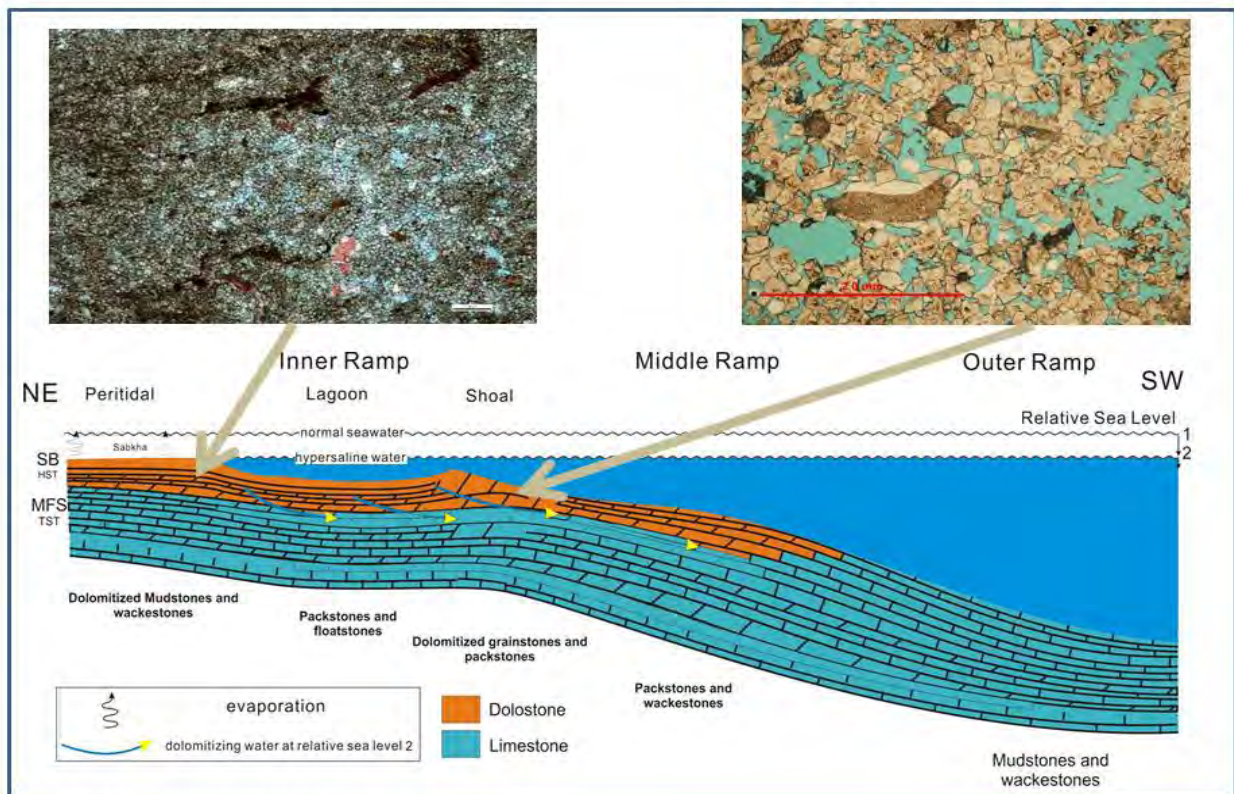


Figure 2. Dolomitization models of the carbonates.

Apparently, due to the change in the sea level as a result of the structure growth during the deposition of the sediments, the pore chemistry also changes. The exposure of the sequence boundaries to the rain water cause leaching of the unstable carbonates allochams creating moldic pores and vugs which enhances the porosity. As an example

of the effect of diagenesis on the stratigraphic position of the sequence boundaries, depicts this relationship and shows that extensive alterations occurs at the fourth order sequence boundary. Dolomitization, porosity enhancements and in some cases cementation develops at or nerby these boundaries.

4 Conclusion

Diagenesis has strongly influenced the original depositional textures and modified the primary pore types of the carbonate sediments of the X-Formation. The reservoir quality was much affected by diagenetic processes either deteriorated, improved or preserved the quality of the X Reservoir. Processes, which improved reservoir quality, include dolomitization and dissolution of allochems, and rock matrix. Diagenetic processes, which have deteriorated reservoir quality, include mechanical and chemical compaction and cementation. Reservoir quality preservation has occurred owing to partial cementation by scattered equant, isopachous, scalenohedral, and syntaxial calcite overgrowths. Calcitization of dolomite (dedolomitization) and development of calcrete/dolocrete are attributed to fall in the relative sea level and incursion of meteoric waters. These diagenetic features are most common in the highstand systems tracts particularly below surfaces of subaerial exposure or along sequence boundaries.

Acknowledgments:

The author is grateful to ADNOC and ADCO managements for permission to publish this extended abstract. The author extends his grateful acknowledgement to Dr. Sadoon Morad and Dr. Jean-Noel Proust for their continuous support and advise to produce this abstract.

References

- Al-Aasm, I. S., et al., 1990. Stable isotope analyses of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical geology*. v. 80, pp. 119-125.
- Goldstein, R. H., and Reynolds T. J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM Short Course 31. Society for Sedimentary Geology: 199.
- Hozayen, M., et al., 2008. Seismic and High-Resolution Sequence Stratigraphy of the Upper Cretaceous Simsima Formation, Onshore Abu Dhabi Oil Field, United Arab Emirates.
- Miller, K. G. et al., 2003. Late Cretaceous chronology of large, rapid sea-level changes: Glacioeustasy during the greenhouse world: *Geology*, v. 31, p. 585–588.
- Moore, C. H., 2005. Carbonate reservoirs: porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework, Elsevier Science.
- Morad, S. et al., 2010. Vein calcite in cretaceous carbonate reservoirs of Abu Dhabi: Record of origin of fluids and diagenetic conditions. *Journal of Geochemical Exploration* 106(1): 156-170.
- Morad, S. et al., 2011. Linking diagenesis to sequence stratigraphy: integrated tool for deciphering and predicting reservoir quality distribution. Blackwell Science, Oxford International Association of Sedimentologists (IAS) Special Publication.
- Morad, S., et al., 2012. Impact of diagenesis on the spatial and temporal distribution of reservoir quality in the Jurassic Arab D and C members, offshore Abu Dhabi oilfield, United Arab Emirates. *GeoArabia*, v. 17, no. 3, p. 17-56.
- Taylor K. G., and Macquaker J., 2000. Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England, *Sediment. Geol.* 131 77-86.
- Tucker, M. E., 2001. *Sedimentary Petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks*, Wiley-Blackwell.
- Wierzbicki, R., et al., 2006. Burial dolomitization and dissolution of Upper Jurassic Abenaki platform carbonates, Deep Panuke reservoir, Nova Scotia, Canada. *AAPG Bulletin* 90(11): 1843-1861.
- Worden, R., and Smalley P., 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(20): 3925-3931.

Diagenesis in reduced clay formations

Catherine Lerouge, Sylvain Grangeon, Guillaume Badinier

BRGM, 3 Av. Claude Guillemin, 45060 Orléans cédex 2 France

Contact: c.lerouge@brgm.fr

Résumé/Abstract. The pore water chemistry of reduced clay formations considers that major cations and anions are controlled by equilibrium reactions with the the clay fraction and with diagenetic minerals such as carbonates, sulfides/sulfates and phosphates. A knowledge of the sedimentation and of diagenesis conditions, and of mineral chemistry allows better constraining pore water modeling.

Mots-clefs/Keywords. Clay formation, diagenesis, mineral chemistry, stable isotopes, sedimentation processes

1 Introduction

Clay formation are considered as a suitable geological barrier for the long-term containment of wastes. A large part of our knowledge of argillaceous rock behavior is provided by the numerous different experiments conducted in in-situ underground research laboratories dedicated to nuclear waste storage (Rupelian Boom Clay in Belgium : Laenen and Craen, 2004, Tournemire Toarcian Clay in France : Peyaud et al., 2006, Bure Callovian-Oxfordian Clay in France : Lerouge et al., 2011, Opalinus Clay in Switzerland : Mazurek et al., 2008). Much effort are invested in evaluating and modeling the composition of the pore water present in this argillaceous rocks since it will influence the transfer characteristics of trace elements through the host rock. Major informations which are needed to model pore water chemistry of clay formation are a good characterization of clay minerals and of major cementation phases of claystone. Dominant diagenetic phases identified in reduced clay formations are carbonates and sulfides/sulfates with minor phosphates and glauconite. Carbonates control alkalinity and a part of major cations Ca, Fe and Mg with the clay fraction, whereas sulfides/sulfates control the redox. A better knowledge of cementation/timing and phase stability by the determination of the mineral sequence, and of the major processes controlling the phase formation during sedimentation and diagenesis are of great interest because chemistry and timing of carbonates and sulfides/sulfates allow recording the evolution of the pore water chemistry but also the sealing of the porosity in the clay formation over geological times. The "natural approach" also represents an alternative way of better constraining the long term behavior of argillaceous rocks by studying their long-term interaction with the naturally-occurring element (natural isotopes such as Ni, Sr, Se, I...) of

interest for storage, through their behavior in the geological past, from the time of sedimentation to present-day through diagenesis.

2 Diagenetic Mineral sequence in clay formations

The four clay formations contain a major clay fraction (illite, illite-smectite mixed layer, kaolinite and chlorite) associated with variable silty (dominant quartz, feldspar) and carbonate (bioclastic and diagenetic) fractions. Authigenic minerals include carbonates (dominant calcite, dolomite/ankerite and siderite) with minor sulfides (dominant pyrite, sphalerite and galena), Ba-Sr sulfates, phosphates and glauconite.

Calcite is the dominant cement in clay formations ; its content varie a lot between few percents up to 50-60% in some levels. Calcite occurs essentially as micrite, disseminated euhedral calcite, microsparite cementing residual porosity of silty layers or lenses, or bioclasts, and secondary porosity due to microfractures or microcracks.

Dolomite occurs as μm -sized euhedral grains in the four formations. It is present at the scale of the formation in the COx Clay (~2-7 %), in the Tounemire formation (< 2%) and is very rare in the Gault Clay, and in the OPA Clay from the Mont Terri and Benken. Ankerite is present as coronas surrounding dolomite grains the four clay formations, but also as individual grains in the Gault clay, Opalinus Clay and Tournemire Clay.

Siderite occurs as two forms in marine clay formations : 1) as disseminations in all the formations, and 2) as concretions in OPA Clay of Benken, in Boom Clay. These concretions correspond to siderite impregnation of clay-rich sediment, forming flat and roundish masses.

Pyrite which is the major sulfide formed in clay formations essentially occurs as clusters of framboids and euhedral grains. Sphalerite and galena are rare and often occur as micronic euhedral grains. It was rarely possible to observe a sphalerite growth in the clay porosity of the OPA clay.

(Ba, Sr) sulfates are always formed later than pyrite from residual sulfates dissolved in pore waters. Their observation is very difficult due to their scarcity. Most of sulfates were identified as cement in silty layers or in porosity created by bioclasts or by cracks/microfissures.

Phosphates are rarely observed as small

concretions at the maximum clay zone in the COx clay, and very regularly in the Gault formation. They are absent of the other clay formations.

Glaucinite presence highly depends on the clay formation. It generally occurs as green pellets disseminated in clay.

Detailed studies of textural relationships between authigenic phases in COx Clay (Lerouge et al., 2011) and in Opalinus Clay, combined with previous works in Rupelian Clay (Laenen and Craen, 2004) and Tournemire Clay (Peyaud et al., 2005) provide evidence of numerous similarities of their early diagenetic mineral sequence :

(1) Cementation of micritic calcite associated with minor framboidal pyrite surrounding all detrital particles, replacing and filling most of the carbonate bioclasts. Inclusions of framboidal pyrite in euhedral calcite and dolomite suggest that a part of euhedral calcite and dolomite is contemporaneous of this stage,

(2) iron-rich euhedral carbonates (ankerite, sideroplesite) and glauconite,

(3) phosphates,

(4) microsparite, sphalerite in residual porosity of silty layers when present, or due to bioclasts,

(5) calcite, (Ba, Sr) sulfates and minor chalcedony infilling residual porosity in bioclasts and cracks due to compaction.

(6) calcite and celestite infilling microfaults and microfractures in deformed clay formations (OPA Clay and Tournemire Clay).

3 Mineral chemistry

3.1 Carbonates

Bioclasts

Carbonates forming bioclasts are generally low-magnesian and iron-poor calcite containing significant sulphur and strontium. Sulphur and strontium contents decrease with the degree of replacement of bio-calcite by diagenetic calcite.

Diagenetic carbonates

Calcite and dolomite/ankerite show a wide range of chemical composition, marked by wide range of $Fe/(Fe+Mg)$ ratios and Fe, Mg contents, depending of the clay formation.

In all the studied clay formations, micrite and cores of euhedral grains (calcite and dolomite) formed contemporaneously of pyrite have $Fe/(Fe+Mg)$ ratios lower than 0.45 in micrite and lower than 0.1 in the cores of euhedral dolomite grains. Other generations of diagenetic carbonates formed later than pyrite consist of iron-enriched calcite (rims of euhedral calcite, sparite), iron-enriched rims of dolomite, ankerite and siderite.

Among the four studied formations, two types of calcite chemical evolution are distinguished. In formation free of siderite nodules, (Fe+Mg) content

is low (<0.06 atoms per a.p.f.u.), correlated with clay content and without any correlation with Fe/Mg ratio. At contrary in formations containing siderite nodules, (Fe+Mg) content reaches 0.2 atoms per a.p.f.u. and is related to the Fe/Mg ratio.

Chemical compositions of dolomite rims differ among the formations. Dolomite grains have Fe-rich rims with $Fe/(Fe+Mg)$ ratios generally lower than 0.2 in the COx clay. On contrary ankerite compositions with $Fe/(Fe+Mg) >0.5$ were identified in the Rupelian clay, OPA Clay and Tournemire Clay.

Siderite present in all the clay formations are Ca- and Mg-bearing siderite, having an almost similar composition. However a study of siderite from concretions through the OPA clay formation of Benken provides a slight Ca enrichment at bottom and the top of the formation, and the lowest Ca content and a XFe reaching 1 at the maximum clay zone.

3.2 (Ba, Sr) sulfates

In all the clay formations, sulfate cement shows chemical zoning between Ba-bearing celestite to Sr-bearing barite. Sulfate formed in microfault at Tournemire and in OPA clay is essentially celestite.

3.3 Phosphates

Authigenic phosphates analysed in the Callovian-Oxfordian Clay are francolite with high carbonate substitution in the phosphate site (up to 10 %).

4 Stable isotopes

Stable isotopes (C, O, Sr) on carbonates, S on pyrite, (S, O, Sr) on sulfates) are used on diagenetic phases to define deposition processes, and fluid sources along geological time.

Sulfur isotope ratios were measured in pyrite through the Callovian-Oxfordian formation of Bure. They are the record of the bacterial sulfate reduction at water/sediment interface and are well correlated with transgression/regression cycles during sedimentation (Lerouge et al., 2011).

Carbon and oxygen isotopes ratios of most of the carbonates are of marine origin. When carbonates are marine-derived, their oxygen signature varies depending of their formation temperature. In deep clay formations such as the Rupelian clay formation at Tournemire or the Opalinus clay formation at Benken for which maximal burial reached 80-120°C and 85 °C respectively, formation temperatures obtained on sparite are about 60-65°C, showing that calcite cementation continues in residual porosity through geological times. Few data provide evidence of calcite formed at equilibrium with meteoric water, such as late filling of cracks in COx clay, recording the slow diffusion of meteoric fluids

through the clay formation.

$\delta^{18}\text{O}$ of bulk dolomite/ankerite measured in COx Clay ($\sim+27.5$ ‰SMOW) and in Tournemire Clay ($+21$ to 22 ‰SMOW) suggest that they formed from a marine fluid at temperatures corresponding to the maximal burials attained by the units ($\sim 45^\circ\text{C}$ for COx Clay and ~ 80 - 120°C for Tournemire Clay).

The $\delta^{18}\text{O}$ signature of siderite largely depends on its depositional conditions. $\delta^{18}\text{O}$ values of siderite concretions in Boom Clay (33-36 ‰SMOW : Leenen and De Craen, 2004) or in Opalinus Clay (30-32 ‰SMOW) are consistent with precipitation from marine-derived water at water/sediment interface. $\delta^{18}\text{O}$ values of disseminated siderite in COx Clay ($+26$ to $+29$ ‰SMOW) and in Tournemire Clay ($+19$ to $+22$ ‰SMOW) indicate that disseminated siderite, like dolomite/ankerite, formed at temperatures corresponding to the maximal burial attained by these units. These data indicate that siderite may precipitate at different stages during diagenesis.

5 Discussion

5.1. Timing and mechanisms of cementation

Diagenetic phases are not abundant in clay formations but nevertheless contributed to sealing of the residual porosity visible under the microscope. Based on petrological observations, a large part of diagenetic phases, micrite, pyrite framboids and nodules, dolomite, siderite (concretions and disseminations), phosphate concretions were formed very early in an unconsolidated sediment near the water/sediment interface and are representative of the conditions of sedimentation.

The formations of pyrite, dolomite, siderite and phosphate are often associated to high variable sedimentation rates, as well as high terrigenous contents and presence of organic carbon. The degradation of organic matter takes place with a succession of bacterial depth zones : oxic zone, suboxic zone (Mn and Fe reduction), sulfate reduction, methanogenesis, fermentation followed by thermal degradation (Froelich et al., 1979).

The formation of pyrite and siderite needs high iron concentrations in pore water that can be reached in aerobic zone for low sedimentation rate, where Fe can be liberated to pore water from detrital material, especially due to transformations of clay minerals, or due to dissolution of iron (hydro)xides.

The ubiquitous presence of pyrite framboids in the clay formations indicates that sedimentation is close to sulfate reduction zone.

Dolomite cannot form directly from sulfate-rich seawater. Dolomite precipitates only when sulfate ions are strongly depleted and is contemporaneous of the bacterial sulfate reduction, iron being readily incorporated into sulfides rather than dolomite

(Raiswell, 1982).

Ferroan dolomite is expected to form when bacterial sulfate reduction ceases, i.e. in the methanogenesis or deeper diagenetic zones (Burns et al., 1988).

Siderite precipitates later than pyrite and dolomite. It occurs in two environments : the slightly reducing conditions of the suboxic zone (iron reduction) and the strongly reducing conditions of the methanogenesis zone. Siderite concretions and pyrite are formed at the limit between the suboxic and the sulfate reduction zones, favored in marine environments containing low organic matter content and at slow sedimentation rates (Mozley and Carothers, 1992). In these systems, dolomite is very scarce, that is the case of the OPA clay of Benken and of the Boom Clay (Laenen and De Craen, 2004). Disseminated siderite is rather formed in reducing conditions of the methanogenesis during burial, as indicated by oxygen isotopic data. This is the case for the COx clay and the Rupelian clay at Tournemire.

Phosphate nodules are commonly described in marine clay formations (McArthur, 1985). They also formed from anoxic pore water by replacement of carbonate, by bacterial processes, by post-mortem precipitation of francolite in phosphorus-rich bacterial cells, and possibly by precipitation from the water column at the water/sediment interface (Sheldon, 1981).

Ba-Sr sulfates are observed in the four studied formations. During burial diagenesis, concentration in carbonate minerals decreases as they recrystallize, resulting in low strontium contents. The strontium lost by biocarbonates undergoing recrystallization is transferred to the porewaters, that attain the celestite saturation.

5.2. Processes controlling the carbonates chemistry

The low iron contents in early calcite formed contemporaneously of pyrite are due to consumption of Fe by Fe-S sulfides deposition. Based on evidence from sulfur isotopes (Lerouge et al., 2011), framboidal pyrite was formed by bacterial reduction of marine sulfate (BSR) coupled with organic matter degradation. At the end of the pyrite deposition, the available iron in pore water is incorporated in calcite or other iron-bearing carbonates such as ankerite and siderite, depending of the redox conditions. Iron concentrations are clearly higher in suboxic zone favoring precipitation of siderite nodules, than in methanogenesis zone.

5.3. Stability of carbonates with temperature

Calcite is the major authigenic carbonate mineral that formed at different stages during burial. Calcite

that formed later than the end of bacterial sulfate reduction has a Fe/(Fe+Mg) ratio up to 0.7-0.8, irrespective of the temperature at which it formed. This suggests that its composition remained essentially constant with increasing temperature. Formation processes of dolomite and ankerite are not well understood. According to oxygen isotopes, dolomite/ankerite formed until the time of maximal burial. It appears that ankerite may precipitate over a large range of temperatures (~50-110°C).

The quite homogeneous composition of siderite in the four clay formations, irrespective of formation temperature (~20-110°C), indicates that 1) siderite saturation is attained at different times during the diagenesis of the four studied formations, and 2) its composition is almost stable over a large range of temperatures.

5 Conclusion

6

Main authigenic minerals in the four reduced clay formations studied in the framework of the nuclear waste storage include carbonates (dominant calcite, dolomite/ankerite and siderite) with minor sulfides (dominant pyrite, sphalerite and galena), Ba-Sr sulfates, phosphates and glauconite. Their assemblage and their chemistry reflect the pore water chemistry of the clay formations. Carbonates control alkalinity and a part of major cations Ca, Fe and Mg with the clay fraction, whereas sulfides/sulfates control the redox. Most of the cementation is formed during early diagenesis and highly depends on the sedimentation conditions, and on terrigenous and organic carbon contents. The redox conditions and iron behaviour are largely controlled by the degradation of organic matter and the succession of bacterial depth zones. A better understanding of the sediment deposition allows better constraining the mineral and chemical parameters of the models of pore water chemistry in clay formations.

Remerciements/Acknowledgements

This research has been financially supported by the BRGM-ANDRA scientific partnership and by the University of Bern.

Références bibliographiques

- Burns, S.J., Baker, P.A., and Showers, W.J., 1988. The factors controlling the formation of dolomite in organic-rich sediments: Miocene Drakes Bay formation, California. In *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*. Spec. Publ.—Soc. Econ. Paleontol. Mineral., 43:41–52.
- Curtis, C.D., Coleman, M.L., Love, L.G., 1986. Porewater evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 2321-2334.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. and Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.
- Laenen, B., De Craen, M., 2004. Eogenetic siderite as an indicator for fluctuations in sedimentation rate in the Oligocene Boom Clay Formation (Belgium). *Sedimentary Geology* 163, 165-174.
- Lerouge C., Gaucher E. C., Tournassat C., Negrel P., Crouzet C., Guerrot C., Vinsot A. and Buschaert S. (2010a) Strontium distribution and origins in a natural clayey formation (Callovian–Oxfordian, Paris Basin, France): a new sequential extraction procedure. *Geoch. Cosmochim. Acta* 74, 2926–2942.
- Lerouge, C., Grangeon, S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., Buschaert, S., 2011. Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian–Oxfordian clayey formation of Bure (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2633-2663.
- Lerouge, C., Vinsot, A., Grangeon, S., Wille, G., Fléhoc, C., Gailhanou, H., Gaucher, E.C., Madé, B., Altmann, S. and Tournassat, C., 2013. Controls of Ca/Mg/Fe activity ratios in pore water chemistry models of the Callovian-Oxfordian Clay Formation. *Water Rock Interaction [WRI 14]*.
- Lerouge, C., Grangeon, S., Fléhoc, C., Buschaert, S., Mazurek, M., Matray, J-M, Tournassat C., 2012. Diagenetic carbonates in clay-rich marine formations. Montpellier 2012. « Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement », 5th International meeting.
- Mazurek, M., Gautschi, A., Marschall, P., Vigneron, G., Lebon, P., and Delay, J. (2008) Transferability of geoscientific information from various sources (study sites, underground rock laboratories, natural analogues) to support safety cases for radioactive waste repositories in argillaceous formations. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, 95–105.
- McArthur, J.M., 1985. francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochimica cosmochimica Acta*, 49, 23-35.
- Mozley, P.S., and Carothers, W.W., 1992. Elemental and isotopic compositions of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *J. Sediment. Petrol.* 62:681-692.
- Peyaud, J-B., Pagel, M., Cabrera, J., Pitsch, H., 2006. Mineralogical, chemical and isotopic perturbations induced in shale by fluid circulation in a fault at the Tournemire experimental site (Aveyron, France). *Journal of Geochemical Exploration* 90, 9-23.
- Raiswell, R., 1982. Pyrite textures, isotopic composition and the availability of iron. *Am. J. Sci.* 82, 1244–1263.
- Sheldon R. P. 1981. Ancient marine phosphorites. — *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 9: 251–284.

Gradient diagénétique et paléothermicité exprimés par les minéraux argileux dans le Crétacé supérieur des massifs subalpins savoyards

Xavier Mangenot¹, Jean-François Deoninck¹, Pierre-Yves Collin¹, Didier Quesne¹, Jean-Pierre Sizun²

¹ Laboratoire Biogéosciences, UMR 6282 CNRS, Université de Bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France.

² Laboratoire Chrono-Environnement, UMR 6249, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon.

Contact: xavier-mangenot@club.fr

Résumé. Afin de comparer l'évolution diagénétique des minéraux argileux et les propriétés pétrophysiques des calcaires sublithographiques du Crétacé supérieur (Turonien à Santonien) des Bauges et des Bornes, l'évolution des assemblages argileux et les propriétés pétrophysiques des calcaires sont étudiées sur dix-sept coupes (Villars, 1991). La diagenèse argileuse est marquée par l'apparition systématique des chlorites dans les domaines les plus internes, associé à un enrichissement progressif en illite des interstratifiés illite-smectite (I/S). Ceux-ci ont fait l'objet d'une caractérisation minéralogique détaillée permettant de quantifier leurs teneurs relatives en illite et en smectite.

À l'ouest du secteur étudié, les I/S présentent des teneurs en smectites de l'ordre de 90% alors que les processus d'illitisation croissants vers l'Est conduisent à des I/S ne contenant plus que 10% de smectite. Les transformations minéralogiques permettent de constater un net gradient diagénétique croissant suivant une zonation NO-SE. Cette illitisation est cohérente avec l'évolution des degrés d'évolution de la matière organique mesurés dans la formation de Wang (Maastrichtien) immédiatement sus-jacente aux calcaires sublithographiques (Gorin et Monteil, 1990)

L'évolution conjointe des indicateurs thermiques dits organiques et inorganiques démontre un régime thermodynamique/diagenétique différentiel entre les domaines externes et internes des massifs subalpins savoyards. La paléothermicité a pu être estimée à 70/80°C dans les domaines externes et à environ 170/190°C dans les domaines plus internes. Les calcaires sublithographiques présentent des porosités et perméabilités très faibles quelles que soient les coupes étudiées. Malgré la présence de ces régimes thermiques distincts, la phase carbonatée des calcaires sublithographiques (>95%) présente une grande homogénéité des propriétés pétrophysiques probablement acquise avant les phases majeures de structuration alpine.

Les transformations minéralogiques résultent de l'intervention de trois facteurs agissant de manière indépendante :

- (1) la surcharge sédimentaire pré-orogénique
- (2) la proximité des zones métamorphiques et influence des déformations alpines
- (3) l'enfouissement tectonique et la mise en place des nappes préalpines

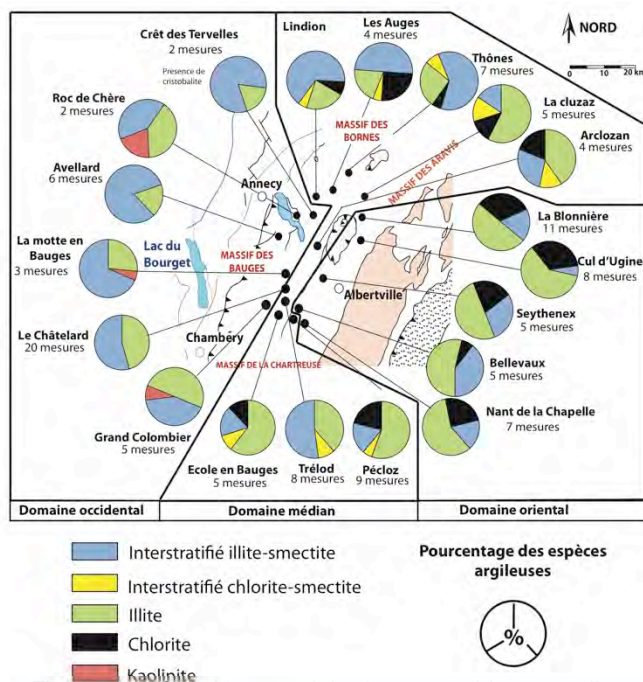


Figure 1. Répartition spatiale des assemblages argileux rencontrés dans les calcaires sublithographiques des massifs des Bauges et des Bornes (Crétacé supérieur). La composition minéralogique des argiles diffère significativement en fonction de la position géographique des affleurements. Cette particularité permet de délimiter trois domaines géographiques avec des assemblages minéralogique qui leur sont propre : domaine occidental, médian et oriental

Mots-clefs : interstratifiés illite/smectite, illitisation, chloritisation, paléothermicité.

Références bibliographiques

Gorin, G.E., Monteil, E., 1990, Preliminary note on the organic facies, thermal maturity and dinoflagellate cysts of the Upper maastrichtian Wang Formation in the northern subalpine massifs (Western Alps, France), *Ecolgae Geologicae Helvetiae* 83/2, pp. 265-285.

Villars, F., 1991. Evolution paléogéographique du domaine delphino-helvétique (entre Chartreuse et Morcles) au Crétacé supérieur (Turonien-Maastrichtien). *Biostratigraphie, sédimentologie et dynamique sédimentaire sur une rampe carbonatée*. Pub. Département de Géologie et Paléontologie, Genève, 10, 173 pp.

Comprendre les mécanismes de diagenèse thermique des hydrocarbures: une clef pour l'évaluation de la stabilité thermique des pétroles dans les réservoirs profonds

Raymond Michels¹, Frédéric Lannuzel^{1,2}, Roda Bounaceur², Valérie Burklé-Vitzthum², Paul-Marie Marquaire².

¹CNRS, Université de Lorraine, GéoRessources, UMR 7359, Faculté des Sciences, entrée 3B Boulevard des Aiguillettes BP20023 F-54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex France

²CNRS, Université de Lorraine, LRGP, UMR 7274, Nancy F-54001, France

Contact: raymond.michels@univ-lorraine.fr

Résumé. La prédiction de l'existence de réserves de pétrole en profondeur nécessite de comprendre la diagenèse thermique des hydrocarbures dans les réservoirs hautes températures ($T > 200^\circ\text{C}$) et hautes pressions ($P > 1000\text{bar}$). Nous décrivons une démarche originale basée sur l'expérimentation et la construction d'un modèle cinétique de craquage d'hydrocarbures tenant compte des réactions élémentaires. Contrairement aux modèles cinétiques empiriques (les plus utilisés) notre modèle tient compte implicitement de la sélectivité réactionnelle lorsqu'il est extrapolé des conditions expérimentales aux conditions temps-températures-pressions géologiques. Nous présentons les résultats obtenus sur le système n-octane + toluène. Ce dernier permet d'étudier les effets cinétiques de l'aromatique sur l'alcane. La présence du méthyl-aromatique augmente la stabilité thermique des alcanes. Notre modèle permet de décrire cette propriété en conditions de réservoir géologique.

Mots-clefs. Diagenèse, hydrocarbures, cinétique, réactions radicalaires, réservoirs pétroliers profonds.

1 Introduction

Les réservoirs pétroliers profonds de haute température – haute pression ($T > 200^\circ\text{C}$ - $P > 1000\text{bar}$) sont de potentielles cibles pour l'industrie pétrolière. Toutefois, ils présentent un haut risque en exploration car leurs caractéristiques sont mal connues. Au-delà de la compréhension de leur diagenèse minérale et de l'évolution de leur porosité se pose aussi le problème de la nature du fluide pétrolier. Même si des liquides pétroliers ont été découverts dans des réservoirs chauds là où l'on s'attendait à ne trouver que du gaz naturel (Price et al., 1981 ; Vandembroucke et al., 1999), la compréhension de la stabilité thermique des pétroles reste posée. Reconstruire l'histoire thermique de ces fluides en fonction de scénarii géologiques reste donc un challenge. Une méthodologie permettant d'étudier les transformations des fluides pétroliers en profondeur est l'utilisation de la maturation artificielle en laboratoire. Cependant, pour observer des réactions dans des temps raisonnables, il est nécessaire d'employer des températures plus élevées qu'en milieu naturel. Pour extrapoler les

données expérimentales aux conditions temps/températures géologiques il est alors nécessaire de recourir à la modélisation cinétique. Nous présentons dans ce travail les avantages de l'utilisation d'un modèle cinétique basé sur l'écriture explicite des réactions chimiques organiques afin de comprendre le comportement des mélanges d'hydrocarbures en expérimentation et aux conditions de réservoirs pétroliers.

2 Méthodologie

Deux approches sont habituellement décrites dans la littérature. La première consiste à pyrolyser un pétrole ou des sous-fractions de ces derniers. Il a été démontré que l'utilisation de configurations expérimentales adéquates (utilisant notamment la pyrolyse sous haute pression en capsules d'or aussi appelée pyrolyse confinée) permet de reconstituer les principales étapes de transformations des matières organiques observées dans les bassins sédimentaires. Toutefois, l'utilisation de mélanges naturels complexes comme réactifs ne permet pas de comprendre les mécanismes chimiques impliqués. Ainsi, des études de pyrolyses de composés purs ont été utilisées pour tenter de résoudre ce problème. Mais il est avéré que le comportement réactionnel d'un composé pur n'est pas représentatif de son comportement dans un mélange.

Notre approche consiste donc à étudier la pyrolyse confinée (Landais et al., 1989) de composés purs, puis des mélanges de complexité croissante (Burklé-Vitzthum et al., 2003). Les composés sont choisis pour leur représentativité en termes de familles réactives (et non de structure comme c'est habituellement le cas). La description et le dosage des produits de réactions pour divers couples temps-températures ($250\text{-}400^\circ\text{C}$ -quelques heures à 1 semaine) sert de base à la description des mécanismes de réaction. Ces derniers sont la base de la construction d'un modèle cinétique réactionnel évolutif : au contraire des modèles cinétiques empiriques, le modèle réactionnel peut

être augmenté par l'ajout des nouvelles données. Ceci est très différent des modèles empiriques qui nécessitent une nouvelle campagne expérimentale par échantillon.

2.1 Mécanismes réactionnels et construction du modèle cinétique

Notre modèle cinétique est basé sur des combinaisons de processus radicalaires élémentaires. Les processus élémentaires sont universels aux réactions thermiques de mélanges d'hydrocarbures, que ce soit en pyrolyse ou en combustion par exemple (Scacchi et al., 1996). Néanmoins, il n'est pas possible d'écrire exhaustivement tous les processus élémentaires que la chimie permettrait d'écrire : il faut déterminer ceux qui ont une probabilité non nulle de se produire, et cela dépend des gammes de pressions et températures appliquées. Dans la littérature, beaucoup de réactions thermiques sont étudiées à pression basse ou modérée (10 bar max), et à des températures plus élevées que celles qui nous intéressent (500°C min) Ces données ne peuvent pas être utilisées dans notre cas, et donc nous étudions systématiquement les réactions grâce à nos expériences menées aux hautes pressions. L'écriture des processus élémentaires fait suite à l'analyse des produits de réactions obtenus à partir de la pyrolyse de produits purs et de leurs mélanges binaires, et utilise une méthodologie propre aux réactions radicalaires. A ces processus élémentaires sont associés des paramètres cinétiques fondamentaux déterminés soit par la littérature, soit par le logiciel Kingas (Bloch-Michel, 1995). L'ensemble des processus élémentaires et de leurs paramètres cinétiques constituent un modèle réactionnel informatique utilisant le logiciel Chemkin II pour résoudre les bilans de masse (Kee et al., 1989). Ce modèle informatique permet de prendre en compte explicitement les réactions croisées (processus élémentaires impliquant des espèces chimiques issues de famille réactive différente). On obtient ainsi un réseau réactionnel qui peut être assimilé à un réacteur informatique (Bounaceur et al., 1996, 2002 ; Burklé-Vitzthum et al., 2004, 2005).

Les résultats de la modélisation des mécanismes réactionnels sont ensuite confrontés aux données expérimentales. Il est vérifié que le modèle génère bien tous les produits de réactions observés et dans des quantités similaires. Si l'on obtient une bonne correspondance, alors aucun processus élémentaire majeur n'a été omis et le modèle cinétique est validé. A ce stade, le modèle cinétique peut décrire le comportement des mélanges de réactifs étudiés pour toutes conditions du domaine expérimental étudié.

2.2 Extrapolation aux conditions géologiques

Les modèles cinétiques empiriques consistent à dériver une loi cinétique globale à partir de données expérimentales. Cette loi, basée sur la mesure des produits de réactions permet de calculer la vitesse de réaction pour toute valeur du couple de temps-température tant que ce dernier reste dans le champ de l'étude expérimentale. En toute rigueur, le modèle cinétique empirique ne rend pas compte du comportement réactionnel en-dehors de ce champ. Toutefois, en pratique, ces modèles cinétiques sont considérés comme valides pour des conditions opératoires en dehors, mais proches du champ expérimental dans lequel ils ont été définis. Dans le cadre de l'étude de la réactivité des mélanges d'hydrocarbures en contexte de réservoir pétrolier, l'extrapolation, bien qu'universellement appliquée pose le problème de façon bien plus aiguë : le champ expérimental considéré correspond aux couples 250-450°C quelques heures à semaine de pyrolyse alors que l'application pétrolière considère le champ $T < 200^\circ\text{C}$ pour des temps de plusieurs millions d'années.

Or il est reconnu que la chute de température induit la modification des voies réactionnelles : des réactions peu importantes aux températures expérimentales deviennent très importantes aux basses températures, modifiant la composition des produits de réactions et leurs sélectivités. L'utilisation d'un modèle cinétique réactionnel, basé sur des réactions élémentaires tient compte de ces modifications.

3 Exemple de l'étude du mélange octane-toluène

3.1 Choix des réactifs et construction du mécanisme

Les alcanes sont une classe dominante des hydrocarbures dans les pétroles. Le n-octane est ainsi représentatif de la réactivité de tous les n-alcanes à plus de 4 atomes de carbone. Il s'agit de notre composé de référence en termes de réactivité. Lorsqu'un second réactif est rajouté à l'octane et qu'il induit un craquage accru de l'alcane, on considère que ce second réactif a une action cinétique et qu'il est un accélérateur. Lorsqu'il induit une réduction de la vitesse de craquage, il est considéré comme inhibiteur. Nous avons ainsi défini l'indice IF (Inhibition Factor) : $IF = \text{conversion de l'alcane pyrolysé seul} / \text{conversion de l'alcane pyrolysé en mélange}$ (Burklé-Vitzthum et al., 2004)

Nous avons ainsi choisi d'étudier l'action du toluène sur l'octane. Le toluène est constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupement méthyle. Ce type de structure est représentatif d'une majorité d'hydrocarbures aromatiques présents

dans les pétroles.

3.2 Principes expérimentaux et analytiques

Les réactifs purs et en mélanges sont introduits dans des capsules en or en atmosphère neutre. Ces dernières sont scellées par soudure pendant que les échantillons sont gelés par un flux d'azote réfrigéré. Les capsules sont ensuite chargées dans des réacteurs en acier et chauffées à 300°C et 350°C sous 700 bar pendant 24h à 1 mois pour obtenir un éventail de taux de réactions. Les capsules sont ensuite ouvertes dans un système de désorption couplé à des chromatographes en phase gazeuse pour doser les composés volatiles. Les composés moins volatiles sont récupérés par extraction dans un solvant et dosés par chromatographie. Les produits de réactions sont identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. L'ensemble des informations permet d'identifier les produits de réaction, de calculer leurs abondances et effectuer des bilans de masse.

3.3 Résultats et construction du modèle cinétique

Les produits de réactions sont identifiés et quantifiés. On observe notamment sur la figure 1 des produits de réactions plus légers que le réactif de départ (produits de craquage), mais aussi des composés plus lourds (produits d'addition) et des composés provenant des réactions entre les deux réactifs (produits de croisement). Ces données sont alors utilisées pour la construction du modèle réactionnel radicalaire (Figure 2).

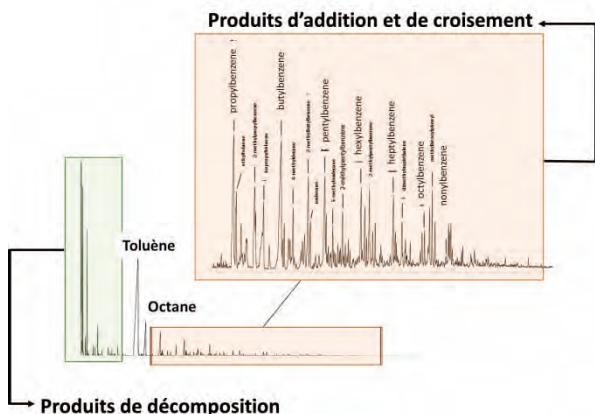


Figure 1. Exemple de la distribution des produits de réactions obtenue après pyrolyse d'un mélange octane-toluène à 350°C-24h-700bar.

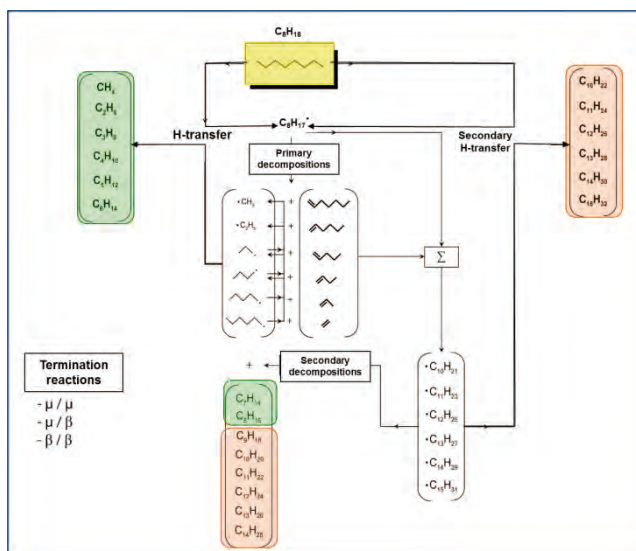


Figure 2. Extrait du mécanisme réactionnel radicalaire. Il s'agit ici du détail de la boucle de propagation de craquage de l'octane qui relie le réactif initial aux produits de réaction (lourds et légers) en considérant un réseau de réactions élémentaires radicalaires.

L'ensemble du modèle réactionnel est validé par comparaison avec les données expérimentales (Figure 3) (Lannuzel et al., 2010).

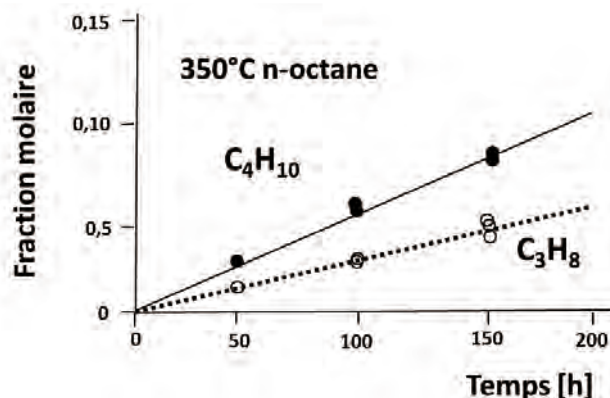


Figure 3. Exemple de comparaison entre les données expérimentales de pyrolyse du n-octane (points) et la modélisation (lignes). Lorsque la modélisation est compatible avec les données expérimentales, il est considéré comme valide.

4 Les effets cinétiques du toluène sur l'octane.

La pyrolyse conjointe du n-octane et du toluène conduit à des produits nouveaux qui n'existent pas lorsque les deux réactifs sont pyrolysés seuls. Ces produits de croisement sont la preuve d'interactions chimiques. Se pose alors la question de savoir si le toluène, a une action cinétique sur le craquage de l'alcane : induit-il une accélération, une inhibition, ou a-t-il une action neutre ? Ces questions sont primordiales lorsqu'il s'agit de modéliser la stabilité thermique d'un mélange d'hydrocarbures.

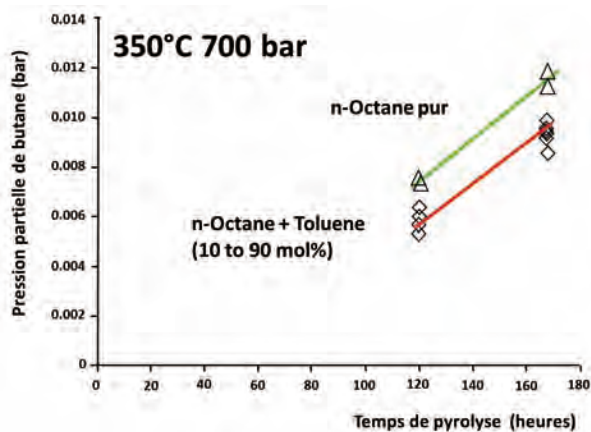


Figure 4. En conditions expérimentales (350°C 700 bar), la présence de toluène inhibe légèrement le craquage de l'octane.

La figure 4 montre expérimentalement qu'en présence de toluène, le craquage de l'octane est légèrement moindre. Cette action inhibitrice est reproduite par le modèle cinétique réactionnel. Le facteur d'inhibition mesuré est $FI=1.2$.

5 Extrapolation aux conditions géologiques.

Comme expliqué précédemment, le modèle cinétique est basé sur des réactions élémentaires indépendantes d'un point de vue de leurs propriétés cinétiques, mais organisée en réseau réactionnel. Ce réseau réactionnel a été construit sur la base des données expérimentales et décrit le comportement des réactifs d'un point de vue de la nature des espèces formées et de leurs quantités. Il peut être assimilé à un réacteur virtuel.

Une simulation de comportement du mélange aux conditions de réservoir géologique implique des températures inférieures à celles utilisées dans les expériences et des temps plus longs. Il est à noter que les paramètres cinétiques des processus élémentaires ainsi que la nature des processus élémentaires d'importance ne varient pas sur une gamme de 200°C. Nous avons ainsi simulé l'interaction entre l'octane et le toluène à 200°C (Figure 5). La simulation montre que le toluène a un effet d'inhibition à 200°C. Le facteur d'inhibition est de $FI=13$, ce qui est très supérieur à ce qui a été observé expérimentalement ($FI=1.2$). La « demi-vie » de l'octane à 200°C est ainsi décalée de 6 millions d'années à 13.

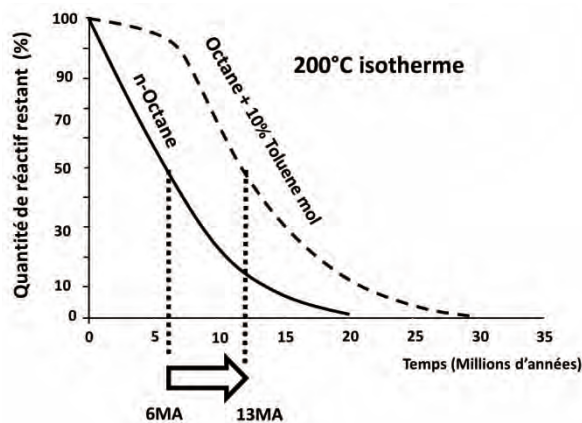


Figure 5. Modélisation de la décomposition thermique de l'octane pur par rapport à un mélange octane-toluène à 200°C. La présence de 10% de toluène prolonge la demi-vie de l'octane de 6 à 13 millions d'années. Le toluène a une action cinétique forte aux conditions de réservoir pétrolier.

Conclusions

La composition des pétroles, c'est-à-dire notamment la proportion d'hydrocarbures aromatiques, a donc une influence notable sur leur stabilité thermique. Cela démontre que les paramètres cinétiques obtenus sur composés purs (les plus souvent publiés) ne reflètent pas le comportement du composé en mélange. L'augmentation considérable du facteur d'inhibition avec la chute de température démontre aussi que les paramètres cinétiques obtenus par la pyrolyse de mélanges complexes ne peuvent pas être directement extrapolés aux conditions géologiques. Une approche utilisant un modèle cinétique basé sur des réactions élémentaires permet de décrire en détails les réactions chimiques impliquées, de comprendre les interactions entre composés et d'expliquer le comportement du système (le mécanisme d'inhibition par exemple). La modélisation aux conditions de réservoir démontre que l'importance des voies réactionnelles change avec la température, et que notamment pour le système octane-toluène, les réactions responsables de l'inhibition, négligeables à 350°C influencent fortement la stabilité thermique des hydrocarbures à 200°C. La présence d'hydrocarbures aromatiques dans un pétrole est ainsi un facteur augmentant la stabilité des hydrocarbures dans les réservoirs profonds et chauds.

Remerciements

Les auteurs remercient la société TOTAL pour avoir financé ces recherches.

Références bibliographiques

- Bloch-Michel V. (1995) KINGAS: Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse. Ph D Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- Bounaceur, R.; Warth, V.; Glaude, P. A.; Battin-Leclerc, F.; Scacchi, G.; Côme, G.-M.; Faravelli, T.; Ranzi, E. (1996) Chemical lumping of mechanisms generated by computer. Application to the modelling of normal butane oxidation. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 93, 1472-1491.
- Bounaceur, R.; Warth, V.; Marquaire, P. M.; Scacchi, G.; Dominé, F.; Dessort, D.; Pradier, B.; Brevart, O. (2002) Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, (1), 103-122.
- Burklé-Vitzthum V, Michels R., Scacchi G., Marquaire P. M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. (2004). Kinetic Effect Of Alkylaromatics On The Thermal Stability Of Hydrocarbons Under Geological Temperatures. *Org. Geochem.* 35, 3-31.
- Burklé-Vitzthum V., Michels R., Bounaceur R., Marquaire P.-M. et Scacchi G. (2005). Experimental study and modeling of the role of hydronaphthalenics on the thermal stability of hydrocarbons under laboratory and geological conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 8972-8987.
- Kee R. J., Rupley F. M. et Miller J. A. (1989). Chemkin II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories.
- Landais P., Michels R., Poty B. (1989) Pyrolysis Of Organic Matter In Cold-Seal Autoclaves. Experimental Approach And Application. *Journal Of Anal. And Appl. Pyrolysis*, 16, 103-115.
- Lannuzel F., Bounaceur R., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M (2010) Reassessment of the kinetic influence of toluene on n-alkanes pyrolysis. *Energy & Fuels*, vol. 24, p 3817-3830.
- Price L. C., Clayton J. L., Rumen L. L. (1981) Organic Geochemistry Of The 9.6 Km Bertha Rogers No1 Well, Oklahoma. *Org. Geochem.*, 3, 59-77.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F. et Zahraa O. (1996). Cinétique et Catalyse. *Génie des Procédés de l'école de Nancy*.
- Vandenbroucke M., Behar F. et Rudkiewics J. L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, 30, 1105-1125.

Le brome et le vanadium, deux marqueurs potentiels de la diagenèse précoce de la matière organique sédimentaire

Anne Murat^{1,2}, François Baudin³, Daniel Beaufort⁴, Emmanuelle Ducassou⁵, Stefano Bernasconi⁶

¹Cnam/Intechmer, BP 324 F50103 Cherbourg Cedex, France

²LUSAC, EA 4253, Université de Caen Basse Normandie, Rue Louis Aragon, F50130 Cherbourg Octeville, France

³UMR 7193 IStEP – UPMC-Univ. Paris 06 – case 117 – 4 place Jussieu F75252 Paris Cedex 05, France

⁴UMR CNRS 7285 – IC2MP – Univ. Poitiers, 6 Rue Michel Brunet, TSA 51106, F86073 Poitiers Cedex 9, France

⁵UMR CNRS 5805 – EPOC – Univ. Bordeaux 1, Avenue des Facultés, F33405 Talence Cedex, France

⁶ETH Zurich, Geologisches Institut, NO G51.3, Sonneggstrasse 5, 8092 Zurich, Suisse

Résumé : Cette étude est basée essentiellement sur l'analyse d'une carotte prélevée en Méditerranée orientale (36 m, 1,2 millions d'années, 29 sapropèles). Le brome est un élément chimique qui se fixe dans la matière organique (M.O.) au moment de sa production. Au moment du dépôt, il n'est présent que dans cette phase organique. Cependant au cours du temps, à l'échelle de 10^4 à 10^7 ans, il quitte cette M.O. progressivement, passe probablement sous forme dissoute et migre. Alors que la M.O. semble préservée pour l'essentiel, elle s'appauvrit en brome. Le vanadium, à l'inverse, est un élément chimique qui n'est pas lié à la M.O. au moment du dépôt. Ses concentrations augmentent dans les sédiments marins avec l'enfouissement (le temps ?) en particulier dans les niveaux riches en M.O. comme les sapropèles. Les corrélations Carbone Organique Total – Vanadium obtenues semblent indiquer qu'il se lie à la M.O.. A l'échelle de centaines de milliers d'années, plus la M.O. est ancienne plus elle est riche en vanadium. Les niveaux sapropéliques étudiés ont été très peu enfouis, les conditions de pression, température et redox ont probablement peu varié mais les changements des concentrations en Br et V montrent que la M.O. a évolué.

Mots-clefs : matière organique, diagenèse précoce, brome, vanadium.

1 Introduction

Le brome est un élément chimique capable de se lier à des molécules organiques pour former des composés organobromés. Des milliers de composés organobromés naturels ont été dénombrés (Gribble, 1997 ; 2003). Les plantes marines et continentales fixent le brome (Br^-) dissous dans l'eau. La M.O. particulaire issue de ces plantes est la source essentielle du brome dans les sédiments marins et lacustres. Le brome est un élément majeur de l'eau de mer (mg/L) il est beaucoup moins concentré dans les eaux douces ($\mu\text{g/L}$). La M.O. d'origine marine est donc plus riche en brome que la M.O. terrigène. Mayer et al. (2007) ont utilisé le rapport Br/C.O.T. pour estimer les proportions relatives des deux sources de M.O. dans les sédiments de la région du Mississippi. Murat et al. (2013) ont montré une corrélation C.O.T.-Brome hautement significative, pour des

environnements très différents (marins, estuariens, continentaux) ; la concentration en brome d'un sédiment permet ainsi de quantifier la M.O.. De plus, les droites de corrélation obtenues passent par l'origine si le milieu est homogène en sources de M.O., donc le brome particulaire est exclusivement présent sous forme organique. Après le dépôt, en conditions anoxiques, une déshalogénéation se produit, le brome quitte la M.O. et se retrouve sous forme dissoute dans l'eau interstitielle (Müller et al., 1996). Le brome n'étant pas un marqueur conservatif de la M.O., il est donc

potentiellement un marqueur de la diagenèse de celle-ci.

Le vanadium est un élément à la géochimie plus complexe. Il est en particulier sensible aux variations des conditions redox : soluble en milieu oxydant (oxyanions) et plutôt insoluble en milieu réducteur (hydroxydes) (Tribovillard et al., 2006). Il peut se fixer sur des composés organiques (géoporphyrines) et des minéraux argileux (Tribovillard et al., 2006). Il est généralement considéré comme immobile durant la diagenèse et représentatif des conditions redox à l'interface eau-sédiment au moment du dépôt (Algeo et Maynard, 2004).

2 Matériel et méthodes

La carotte MD04 2723, de 36 mètres de long, a été prélevée en Méditerranée orientale sur la marge du Nil, par 1527 mètres de profondeur (N33°00 et E33°08). Elle présente une sédimentation pélagique à hémipélagique continue. Elle contient 29 niveaux sapropéliques sur 1,2 millions d'années (J. Giraudeau, com. pers.). Le Carbone Organique Total (C.O.T.) a été dosé avec un LECO CS300 après acidification (H_3PO_4) et destruction du carbone minéral. Le calcium, le brome et le vanadium ont été analysés par fluorescence RX (xSORT-Spectro-Ametek). Les résultats ont été calibrés à partir de 25 échantillons étalons dosés par ICP-AES (Ca) et ICP-MS (V) par le SARM de Nancy.

3 Résultats et discussion

Pour mettre en évidence une éventuelle évolution diagénétique, les données sont triées par séquence sapropélique. Chaque séquence correspond au sapropèle et aux niveaux situés au-dessus et en

dessous, soit de 10 à 30 ka de l'histoire du bassin. Les séquences étudiées sont celles des sapropèles S1 (8 ka), S3 (80 ka), S5 (120 ka), S6 (175 ka), S9 (241 ka), S12 (480 ka) et S28 (1150 ka). La Figure 1 présente les relations entre le Carbone Organique Total (C.O.T.) qui quantifie la M.O. et le brome

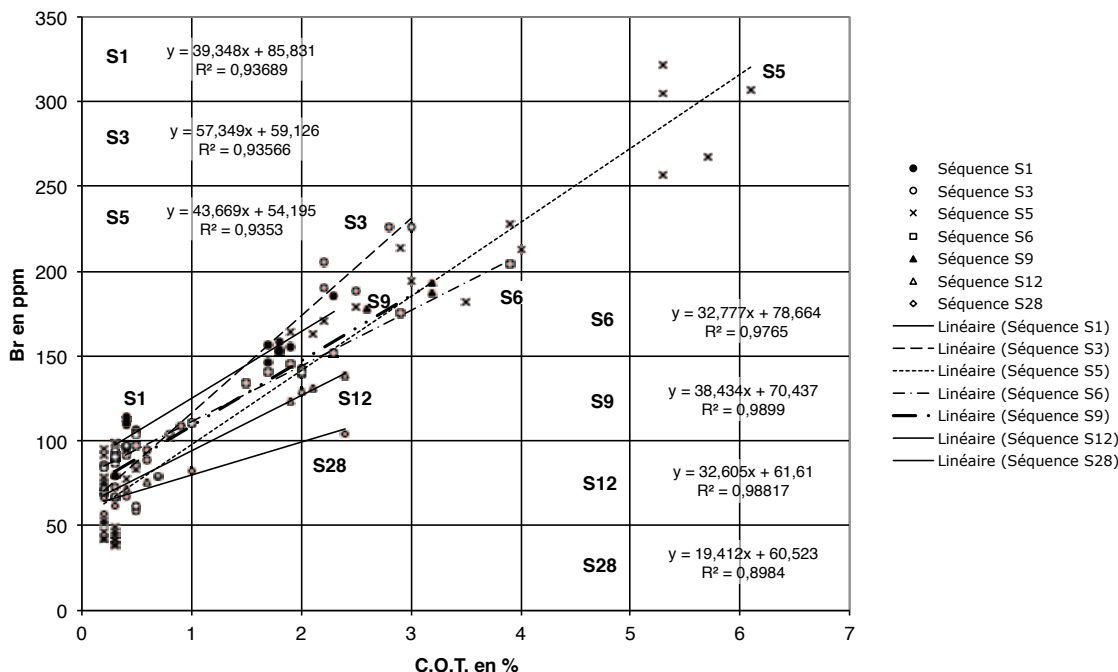


Figure 1. Relations entre le Carbone Organique Total et le brome en fonction de la séquence sapropélique et donc de l'âge.

Une corrélation linéaire significative (R^2 d'au moins 0,9) existe pour chaque séquence sapropélique. Les droites ne passent pas par l'origine parce qu'elles reflètent un gradient de salinité. Les valeurs faibles de C.O.T. correspondent à des dépôts en colonne d'eau oxydante avec des eaux de surface à salinité normale (35 ou plus). Les valeurs fortes caractérisent les dépôts sapropéliques qui se sont effectués en colonne d'eau en partie anoxique, les eaux de surface dessalées favorisant la stratification de la colonne d'eau. Plus le taux de C.O.T. est élevé plus le rapport Br/C.O.T. est bas, plus la salinité de surface est faible. L'ensemble des droites forme un éventail organisé, des séquences les plus récentes riches en brome aux plus anciennes pauvres en brome. Pour une teneur de C.O.T. de 0,2% la gamme des concentrations en brome évolue de 100 à 50 ppm et pour une teneur de C.O.T. de 2% de 170 à 100 ppm. Nous confirmons donc que le brome n'est pas un marqueur conservatif de la M.O..

Pour le vanadium, plusieurs formes particulières peuvent être mises en évidence. Dans un premier temps nous avons essayé d'identifier les phases non organiques du vanadium. La Figure 2 présente la relation V-Ca pour les échantillons pauvres en C.O.T. (0,2 à 0,5%) pour lesquels le V lié à la phase organique peut être négligé.

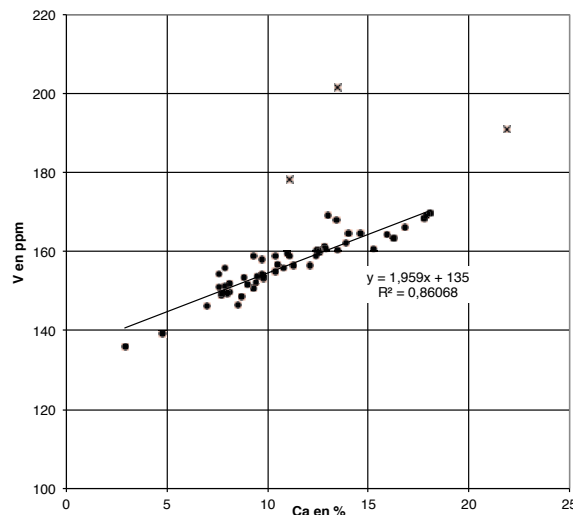


Figure 2. Relation entre le vanadium et la calcium pour les niveaux pauvres en matière organique (C.O.T. de 0,2 à 0,5%), les croix correspondent aux 3 échantillons sur 59 qui ne répondent pas à la corrélation.

Les deux paramètres sont significativement corrélés. Cette relation met en évidence qu'une partie du vanadium est lié à la phase carbonatée du sédiment, le taux de vanadium augmente de 2 ppm par % de calcium. Pour une valeur nulle de calcium, donc pour des sédiments purement détritiques la

teneur en vanadium serait de 135 ppm ce qui est cohérent avec la concentration moyenne de 130 ppm des «shales» (Wedepohl, 1971). Trois échantillons sur cinquante-neuf ne répondent pas à la corrélation, ils présentent des teneurs en vanadium plus élevées. Aucune caractéristique particulière à ces trois échantillons n'a pu être identifiée, ils appartiennent à trois séquences sapropéliques différentes (S5, S6 et S9). Cette anomalie souligne qu'il peut exister d'autres formes, plus rares, du vanadium dans ces dépôts.

Nous avons ensuite cherché à vérifier si le vanadium qui n'était ni détritique ni carbonaté pouvait être organique. Nous avons calculé pour chaque échantillon, la quantité de vanadium résiduel à partir de l'équation : $V \text{ résiduel} = V \text{ total} - V \text{ détritique} - V \text{ carbonates}$ où $V \text{ détritique} = 135 \text{ ppm}$ et $V \text{ carbonates} = (2 \times \%Ca)$ en ppm. La Figure 3 présente les relations entre le C.O.T. et le vanadium résiduel.

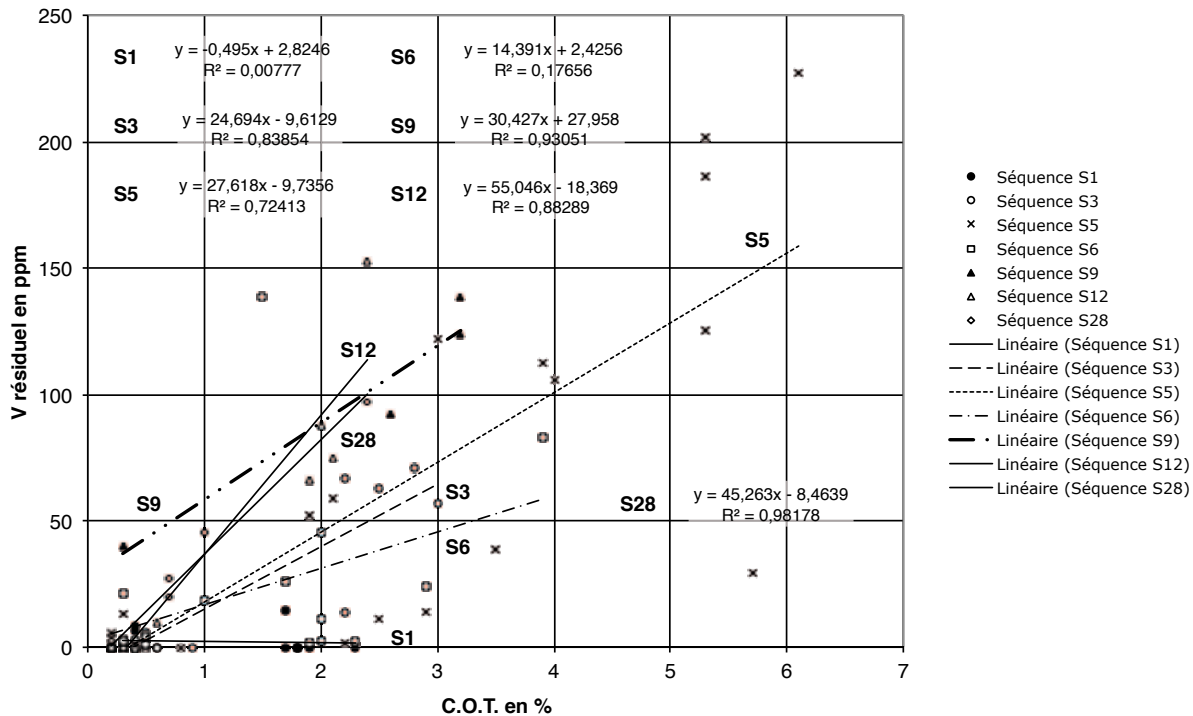


Figure 3. Relations entre le Carbone Organique Total et le vanadium résiduel en fonction de la séquence sapropélique et donc de l'âge.

Une corrélation significative existe entre les deux paramètres pour cinq des sept séquences étudiées. (S3, S5, S9, S12 et S28). Les droites de corrélation convergent généralement vers l'origine, en l'absence de M.O. il n'y a pas de vanadium résiduel. Nous pouvons donc considérer que le vanadium résiduel est lié à la phase organique du sédiment. La séquence du S1 s'individualise parce qu'elle ne contient pas ou très peu de vanadium organique, seul l'échantillon de la base du sapropèle a une teneur significative (15 ppm). Contrairement à ce qui est généralement admis, il semble que même en milieu anoxique le vanadium ne se fixe pas au sédiment au moment du dépôt. Cette fixation et l'enrichissement en vanadium qui en est la conséquence débutent plusieurs milliers d'années après ce dépôt. La séquence du S6 présente une grande dispersion des points même si la droite de corrélation a une pente proche de celles des séquences S3 et S5. Certains échantillons du sapropèle 6 sont très pauvres en

vanadium organique, il est possible que la qualité de la M.O. joue un rôle dans la fixation. La séquence du S9 doit être regardée avec précaution, elle ne contient qu'un seul échantillon non sapropélique et cet échantillon présente une anomalie de concentration en vanadium (croix de la Figure 2). Les droites des séquences S12 et S28, les deux plus anciennes, sont comparables, il semble que le mécanisme d'enrichissement en vanadium de la phase organique cesse avec le temps, sans que la cause puisse être identifiée. Il est possible que tous les sites disponibles pour la fixation du vanadium sous forme organique soient alors occupés. Pour illustrer l'évolution diagénétique précoce de la M.O., nous avons calculé pour chaque droite obtenue (Figures 1 et 3) les concentrations en brome et vanadium organique par % de C.O.T.. La Figure 4 présente l'évolution de ces concentrations avec l'âge des niveaux.

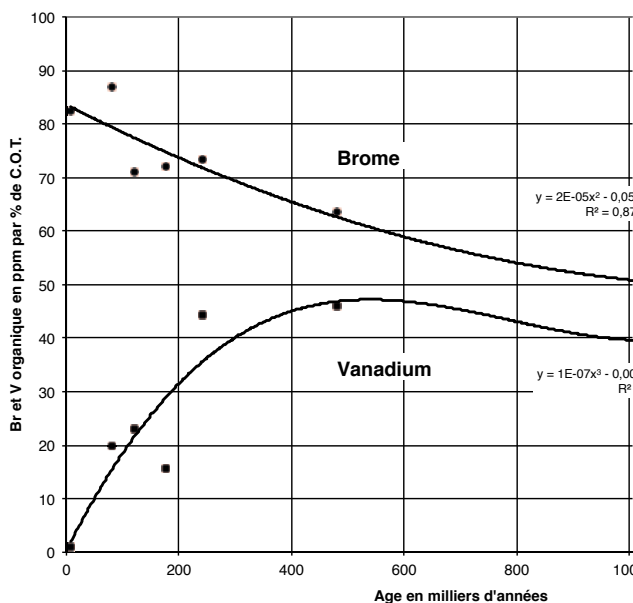


Figure 4. Evolution des concentrations en brome et vanadium organique par % de C.O.T. en fonction de l'âge des niveaux.

Les résultats pour le brome montrent une diminution continue de la concentration avec une légère atténuation de cette perte au cours du temps. En un million d'années, la M.O. perd environ 40% du brome qu'elle contenait au moment du dépôt. Il faudrait encore plusieurs millions d'années pour que le brome disparaisse totalement de la M.O.. Pour le vanadium organique, l'enrichissement de 0 à 45 ppm par % de C.O.T. semble s'effectuer en 200 à 300 ka puis cesse. Cependant, les résultats pour la séquence du S9 doivent être confortés par l'analyse d'autres échantillons. Les deux courbes d'évolution diagenétique pourront d'ailleurs être affinées par l'étude des séquences sapropéliques des S4, S7, S8, S10, S11, S13 à S27 et S29.

4 Conclusion

Nous disposons de deux marqueurs potentiels qui fonctionnent à l'opposé mais qui tous les deux sont liés à la M.O. et évoluent avec le temps (10^4 à 10^7 ans) avec un enfouissement faible (10 à 10^3 cm). Les niveaux sapropéliques étudiés ont été très peu enfouis, les conditions de pression, température et redox ont probablement peu varié mais les changements des concentrations en Br et V montrent que la M.O. a évolué. Pour vérifier l'universalité des gradients obtenus, il faudra étudier d'autres sites, le temps n'est peut-être pas le seul paramètre dont ils dépendent. Il est aussi nécessaire d'étendre l'échelle de temps analysée.

Remerciements

Nous remercions pour leur aide toute l'équipe embarquée pour la mission Vanil sur le Marion Dufresne (IPEV) et en particulier J. Mascle, chef de

mission. Cette étude a bénéficié du soutien financier d'Action Marges.

Références bibliographiques

- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206, 289-318.
- Gribble, G., 1997. Natural Occuring Organohalogen Compounds. *Acc. Chem. Res.*, 31, 141-152.
- Gribble, G., 2003. The diversity of naturally produced organohalogens. *Chemosphere*, 52, 289-297.
- Mayer, L.M., Schick, L.L., Allison, M.A., Ruttenberg, K.C., Bentley, S.J., 2007. Marine vs. Terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments : The uses of bromine :organic carbon ratios. *Marine Chemistry*, 107, 244-254.
- Müller, G., Nkusi, G., Schöler, H.F., 1996. Natural organohalogens in sediments. *J. prakt. Chem.*, 338, 23-29.
- Murat, A., Baudin, F., Méar, Y., Marion, C., Chaibi, M., Beryouni, K., Baltzer, A., Thiebot, J., Bernasconi, S., Ducassou, E., Poizot, E., 2013. Le brome dans les sédiments, un nouveau marqueur de la quantité de matière organique et de son origine : méthode et exemples d'applications. 14^{ème} congrès français de sédimentologie, Paris, 4-8 novembre 2013, 295.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paloredox and paleoproductivity proxies : An update. *Chemi. Geol.* 232, 12-32.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays, in Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), *Physics and Chemistry of the Earth*. Pergamon, Oxford, pp. 305-333.

Multi-scale quantification of the impact of diagenesis on quality of carbonate reservoirs

Fadi Henri Nader¹, Marta Gasparrini¹, Daniel Morad¹, Eva De Boever², Andrea Ceriani³, Sadoon Morad³, Olivier Lerat¹, Brigitte Doligez¹

¹ IFP Energies nouvelles, 1-4 Avenue Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

² KU Leuven University, Leuven, Belgium

³ The Petroleum Institute, Abu Dhabi, United Arab Emirates

Contact: fadi-henri.nader@ifpen.fr

Abstract. Classical diagenesis studies make use of a wide range of descriptive methods and analytical techniques converging into conceptual models that explain specific, relatively time-framed, diagenetic processes, and deduce their impacts on reservoir rocks. Currently used techniques combine petrographic (conventional, cathodoluminescence, fluorescence, and scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer – SEM/EDS), geochemical (major/trace elements, stable oxygen and carbon isotopes, strontium isotopes, Mg- and clumped-isotopes) and fluid inclusion analyses (microthermometry, Raman spectrometry, crush-leach analysis, laser ablation), providing independent arguments to support or discard any of the proposed models. More recently, the use of basin modelling is employed to support the burial history evolution (including temperature and pressure boundary data) and the proposed paragenesis (i.e. the sequence of diagenetic phases in chronological order). Still, conceptual models are qualitative and do not yield quantitative data to be directly used by reservoir engineers for rock-typing and geological modelling. This contribution aims to address the subject of quantification of diagenesis at multi-scales.

Mots-clefs/Keywords. Quantitative diagenesis, elementary volume, micro-CT, numerical models, reservoirs

1 Operational workflow

Today, the operational workflow that aims at predicting the impact of relevant diagenetic processes on reservoir properties consists of three main stages: i) constructing a conceptual diagenesis model, ii) quantifying the related diagenetic phases, and iii) modelling (numerically) the diagenetic processes (Fig. 1).

While most of the concepts of diagenetic processes operate at the larger, basin-scale, the description of the diagenetic phases (products of such processes) and their association with the overall petrophysical evolution of sedimentary rocks remain at reservoir (and even outcrop/ well core) scale. Hence, "upscaling" becomes another major challenge for sedimentologists and reservoir engineers in the coming decades.

At present, the geoscience community has a variety of operational workflows for proposing conceptual

models of diagenetic processes based on studying surface-exposed rocks and well cores. We are able to quantify the diagenetic products with various techniques (e.g. point counting, image analysis) and on varying scales. In addition, we have the possibility to use distinct software packages for numerical modelling.

Techniques for characterizing diagenesis and assessing quantitatively its impact on sedimentary rocks have been made quite available. Numerical modelling of diagenesis remains under development and the near future will certainly witness concrete innovations in this field. A numerical model is expected to deliver better constraints with respect to the understanding and predictability of the diagenetic processes, and their impacts on the petrophysical properties of the sedimentary rocks. Here, the key objective must not be limited to the capability of simulating the exact process under investigation. It should rather provide a tool able to test certain scenarios and to draw concluding statements that could enforce or dismiss the proposed conceptual model.

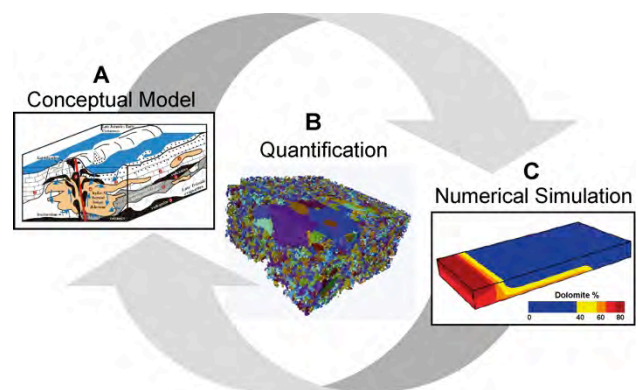


Figure 1. From conceptual to numerical modelling of diagenesis, quantifying diagenetic phases remains essential. (A) Conceptual studies of diagenesis – for example hydrothermal or high temperature dolomitization (HTD; Nader et al., 2004, 2007). (B) Quantification methods – e.g. micro-computed tomography (μ -CT) image analyses (De Boever et al., 2012). (C) Numerical simulations of diagenetic processes such as reactive transport modelling of dolomitization (e.g. Consonni et al., 2010).

2 Numerical Modeling

Modeling diagenesis has been used to unravel and constrain the heterogeneity of carbonate reservoirs (e.g. Whitaker et al., 1997a,b; Jones and Xiao, 2005; Barbier et al., 2012). Forward modeling to simulate early meteoric diagenesis occurring on an isolated platform have been used by Whitaker et al. (1997a, b). Reactive transport model to simulate dolomitization has been used by Jones and Xiao (2005) and Consonni et al., (2010). Only a few published articles make use of geostatistical methods to model diagenesis and associated reservoir heterogeneity (e.g. Barbier et al., 2012).

Two major numerical approaches for modeling diagenesis processes have been used so far, and these are going to be presented here: i) geostatistical, and ii) geochemical, reactive-transport modelling. Geostatistical methods are usually used for reservoir-scale modelling and make use of considerable amount of data. A golden rule states that the more data are available the more precise the modelling results will be. In any case, geostatistical modelling aims to fill in (via *intelligent* extrapolation, in particular statistical relationships between diagenetic imprints and sedimentary facies) the space between control points with known 'exact' data. Hence, the resulting simulation consists of a having cells filled with the most probable facies/phase. This is not a predictive approach but rather an extrapolation workflow based on probability. It certainly helps in illustrating a probability-based heterogeneity. Geochemical modelling makes use of thermodynamic and kinetic rules and data-bases to simulate chemical reactions and fluid-rock interactions. This can be through a 0D model (e.g. ArXim, PHREEQ-C), whereby a certain process is tested and analyzed. It can also consist of changing parameters through time (e.g. thermal/flux variations) while remaining in the same dimensional configurations. The results are usually in two groups, those related to the fluids and those related to the mineral phases. They could be used as arguments to support or refute proposed outcomes of fluid-rock interactions. Coupling geochemical modelling with reactive-transport allows the simulation of fluid-flow and associated processes. Geochemical RTM (e.g. ToughReact, Coores) are attractive as they provide forward simulations of diagenetic processes and resulting phases. Yet, they need to be validated since most of these processes occurred in different temporal and physico-chemical conditions. This remains a weak point for the geochemical approach in modelling diagenesis.

3 Conclusion

The way forward, seems evident as the integration

of workflows at different scales. Improving such integration could be achieved by planning research projects that go from a basin-scale (using seismic data, outcrop-analogues, well cores, etc.) to a reservoir-scale, and eventually the plug-scale. Such integration will bring more constraints on the boundary data, better validation for models, and less uncertainty.

Remerciements/Acknowledgements

The authors would like to thank the IFP Energies nouvelles, KU Leuven University and the Petroleum Institute (Abu Dhabi) for accepting to publish the results of this project.

Références bibliographiques

- Barbier, M., Hamon, Y., Doligez, B., Callot, J.-P., Floquet, M. and Daniel, J.-M., 2012. Stochastic joint simulation of facies and diagenesis: a case study on early diagenesis of the Madison Formation (Wyoming, USA). *Oil and Gas Science and Technology (OGST)*, 67(1): 123-145.
- Bathurst, R.G.C., 1975. Carbonate sediments and their diagenesis. Elsevier Science Publ. Co.
- Choquette, P.W. and Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, 54: 207-250
- Consonni, A., Ronchi, P., Geloni, C., Battistelli, A., Grigo, D., Biagi, S., Gherardi, F., and Gianelli, G., 2010. Application of numerical modelling to a case of compaction-driven dolomitization: a Jurassic palaeohigh in the Po Plain, Italy. *Sedimentology*, 57: 209-231.
- De Boever, E., Varloteaux, C., Nader, F.H., Foubert, A., Bekri, S., Youssef, S and Rosenberg, E., 2012. Quantification and prediction of the 3D pore network evolution in carbonate reservoir rocks. *Oil and Gas Science and Technology – OGST*, 67(1): 161-178.
- Jones, G.D. and Xiao, Y., 2005. Dolomitization, anhydrite cementation, and porosity evolution in a reflux system: Insights from reactive transport models. *AAPG Bulletin*, 89 (5): 577-601.
- Nader, F. H., Swennen R. and Ellam, R., 2004. Stratabound dolomite versus volcanism-associated dolomite: an example from Jurassic platform carbonates in Lebanon. *Sedimentology*, 51 (2): 339-360.
- Nader, F.H., Swennen, R. and Ellam, R., 2007. Field geometry, petrography and geochemistry of a dolomitization front (Late Jurassic, central Lebanon). *Sedimentology*, 54: 1093-1110.
- Whitaker, F.F., Smart, P.L., 2007a. Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the northern Bahamas: 1. Evidence from field studies. *Hydrological Processes*, 21, 967-982.
- Whitaker, F.F., Smart, P.L., 2007b. Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the northern Bahamas: 2. Geochemical modelling and budgeting of diagenesis. *Hydrological Processes*, 21, 967-982.

Impact of fluid overpressure on reservoir quality of the Tarbert sandstones (Middle Jurassic) in the Greater Alwyn Area, Q3 area, Northern North Sea, UK

Anthony Ong¹, Jacques Pironon², Cédric Carpentier², Jean-Pierre Girard¹

¹Total, CSTJF, F-64018 Pau Cédex, France

²Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources laboratory, F-54506 Vandoeuvre lès-Nancy Cédex, France

Contact: anthony.ong@total.com

Abstract. Regional pressure and temperature trends in the North Sea are well documented. However, areas with abnormal behavior and/or anomalously high reservoir quality preservation remain unexplained. The aim of this study is to understand processes responsible for the large variability in reservoir quality observed in the Greater Alwyn Area. In this area, petrophysic and diagenesis characteristics of the BRENT reservoir vary greatly geographically in spite of similar depths and sedimentary facies. In our study, the tidal sandstone of the Tarbert Formation (Middle Jurassic) was investigated in two wells in the Forvie North and Jura fields where it lies at depth of 3500 m. Quantitative (point counting) petrographic observations suggest that reservoir quality preservation is mainly controlled by retardation or inhibition of mechanical compaction due to less effective stress in Jura. P-V-T-X-t reconstruction of fluid migration history with modern fluid inclusions analytical procedure indicates earlier entrapment of hydrocarbon during the Eocene time (48 m.y.) in Jura, than in Forvie North (> 18 m.y.). The early hydrocarbon migration in Jura reservoir is interpreted as responsible for a significant fluid overpressure build-up that prevented the reservoir from extensive chemical compaction. In contrast, a later onset of hydrocarbon migration in Forvie North did not permit to inhibit efficiently mechanical and chemical compaction.

Mots-clefs/Keywords. Brent, Reservoir Quality, Fluid overpressure, Fluid inclusions.

1 Introduction

The quality of petroleum reservoirs is directly related to porosity and permeability, which are controlled by initial sedimentary facies and post-depositional changes taking place during diagenesis. Many studies evidenced that quartz cementation is the most common diagenetic process responsible for reservoir quality impairment in quartz-rich sandstones (Worden and Morad, 2000). Attempts were made to predict and quantify quartz cementation in the North Sea siliciclastic reservoirs using a simplified kinetic model (Bjørlykke and Egeberg, 1993; Walderhaug, 1996). In the case of the Greater Alwyn Area (Quadrant 3) of the Northern North Sea, which this study focuses on, this approach leads to poor quantitative predictions, due to poorly constrained parameters such as grain coatings (Ehrenberg, 1993), timing and inhibiting effect of hydrocarbon filling (Walderhaug, 1990; Gluyas *et al.*, 1993) and also

the influence of fluid overpressure (Gluyas & Cade, 1997). The aim of this study is to illustrate the role of fluid overpressure on the reservoir quality of the Tarbert sandstones, Middle Jurassic (BRENT), in the Greater Alwyn Area. This was conducted as part of a PhD work (Ong, 2013) comprising 13 wells from 8 fields located in the Q3 area. In this article, focus is placed on two wells that are most representative of the investigated process, i.e. well 3/15-9a in Forvie North and well 3/15-10 in Jura (Figure 1). Indeed, despite similar sedimentary facies and burial depths (3.5 km), the Tarbert reservoirs exhibit a wide range of petrophysical properties ($\Phi_{\text{plug}} = 17\text{-}24\%$; $K_{\text{plug}} = 280\text{-}1800$ mD) in these two wells. The results and conclusions presented below are based on detailed quantitative petrography and fluid inclusion characterization and integration with basin modeling simulations in order to produce P-V-T-X-t reconstructions of fluid migration history (Tseng & Potorf, 2002; Pironon & Bourdet, 2008).

2 Geological context

The Forvie North and Jura fields are located in the Greater Alwyn Area bordered to the West by the East Shetland Plateform and to the East by the Viking Graben (Figure 1).

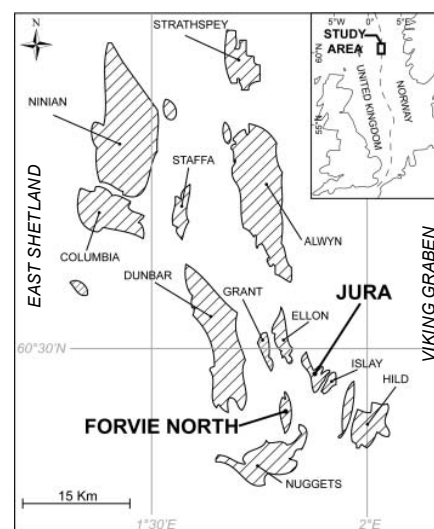


Figure 1. Location map of Forvie North and Jura fields in the Greater Alwyn Area.

The main structure of the area is characterized by tilted fault blocks generally dipping to the West and sealed by unconformable Upper Jurassic and Cretaceous shales. The structural network mainly results from two NW-SE rifting events of the North Sea from the Trias to the Upper Jurassic associated with uplift and erosion. The well known BRENT reservoir of the North Sea belongs to the Brent Group and was defined as a first prograding the backstepping deltaic complex from Upper Aalenian to the Lower Bathonian. The Tarbert formation is the main reservoir unit in the wells studied and it is characterized by barrier and mouth-bar sandstones deposited in a marine upper shoreface environment. The Tarbert reservoir occurs at depths of 3450 m in Forvie North 3/15-9a well and 3500 m in Jura 3/15-10 well. Present-day reservoir conditions are 126°C-620bar in Forvie North and 128°C-725bar for Jura. Average geothermal gradient is similar at ca. 35°C/km. Present-day depths, temperatures and pressures represent maximum burial conditions in both studied wells.

3 Samples and methods

Petrographic observations and fluid inclusions data were collected from a total of 32 thin sections and 9 doubly polished thick sections. The samples were selected amongst the best reservoir intervals. They were primarily taken in the cleaner (less argillaceous) sedimentary facies. However, among these cleaner facies, attention was paid to cover the full range of porosity-permeability encountered in each well. Detailed quantitative mineralogy was achieved by point counting (300 points total) each thin section. Clay coating being commonly present in the samples studied, the average surface of quartz grains covered by clay coats was measured on 30 grains per sample.

The fluid inclusion study was performed following Pironon (2004). The analytical procedure comprises microthermometry, Raman spectrometry, Confocal Scanning Laser Microscope volume determinations and thermodynamic modeling. All data acquisitions were done at the GeoRessources laboratory (Vandoeuvre-lès-Nancy, France).

4 Results

4.1 Detrital and authigenic mineralogy

The Tarbert formation in the studied wells is composed of very mature quartzarenites along with a few subarkoses, and classify as medium- to fine-grained and moderately well to well sorted sandstones. The reconstructed initial Quartz-Feldspar-Lithics plot (i.e depositional mineralogy by adding secondary dissolution to detrital feldspar)

displays a similar evolution from a subarkose to a more mature quartzarenitic sand with a homogeneous depositional porosities around 36 %. The diagenesis of the Tarbert has been already extensively studied (Bjørlykke *et al.* 1992). A common diagenetic model can be derived for the wells studied, including extensive dissolution of detrital feldspar and multiple episodes of kaolinite, illite and possibly quartz cementation. In contrast, a significant difference is observed in the degree of mechanical and chemical compaction between the two wells. Forvie North sandstones are characterized by predominantly concavo-convex and sutured grain contacts, while Jura samples show more open textures, with no chemical compaction and minor mechanical compaction patterns (mainly tangential and concavo-convex grain-to-grain contacts). This disparity in the degree of compaction constitutes the main petrographic difference between the two studied wells.

The relative impact of cementation versus compaction in the reduction of reservoir porosity can be quantified from point-counting results using the convention of Ehrenberg (1989). The Figure 2 shows a plot of the total intergranular volume (IGV) versus volume of total intergranular cement. It shows that compaction was far more important in Forvie North than in Jura, resulting in lower IGV values (in spite of similar porosity loss by cementation).

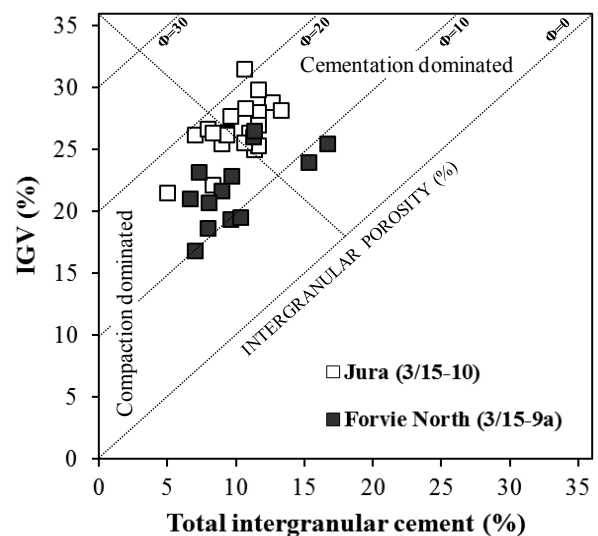


Figure 2. Plot of intergranular volume (IGV) versus intergranular cement (Ehrenberg, 1989). Domains in which porosity loss is dominated by compaction or cementation are indicated. Iso-intergranular porosity (Φ) lines (difference between the intergranular volume and the total intergranular cement) are also shown.

4.2 Aqueous inclusions

Aqueous fluid inclusions (FI) were found in microfractures within quartz grain, along the quartz grain/overgrowth boundary and within quartz

overgrowths in both wells. CL-SEM was used to document that quartz cement in healed microfractures within quartz grains exhibits the same luminescence color and intensity as nearby quartz overgrowth. This was taken as evidence for a single episode of quartz precipitation.

Two-phase aqueous FIs occur as isolated inclusions, in groups of a few specimens (most of the time in quartz overgrowth) or in fracture planes in quartz grains. They are relatively small in size (3-20 μm) and exhibit a consistently low V/L (Vapor/Liquid) ratio at 25°C. Homogenization temperature shows a unimodal distribution around 100-105 °C in Forvie North and 105-110°C in Jura.

4.3 Hydrocarbon inclusions

Two-phase hydrocarbon FIs were only found in Jura samples. Two different populations were identified with respect to their size of the vapor bubble at room temperature and their homogenization temperature

- *Type A*: FIs are colorless, small (5-10 μm), and occur along quartz grain/overgrowth boundaries, in quartz overgrowths, and in quartz grain microfractures. They show a very high V/L ratio at 25°C. Microthermometric measurements show a bimodal vapor homogenization distribution around 40-45°C and 65-70°C.
- *Type B*: FIs are colorless, mid-sized (10-20 μm), and occur in the same textural locations as *Type-A* inclusions. They show a high V/L ratio at 25°C and an unimodal liquid homogenization around 85-90°C.

No petroleum FIs were found in samples from Forvie North.

5 Discussion & conclusion

Petrographic observations highlight the major role of effective stress on the reservoir quality in the Tarbert sandstones in Jura and Forvie North. The significant difference in average present-day primary porosity between Forvie North (11 %) and Jura (16%) is directly related to the difference in porosity loss by compaction at the two sites. As a consequence, all other factors being similar (see above), the greater porosity of Jura reservoirs must be directly linked to some process that inhibited effective stress, thereby preventing extensive mechanical and chemical compaction. The most relevant process responsible for retarding the increase of effective stress with burial is the development of fluid overpressure. Over-pressure regimes are ubiquitous in the Brent reservoirs of the Northern North Sea (Q3 area). Present-day overpressures range from 130 to 370 bar (TOTAL data) and are very variable from block to block in the studied area. It therefore appears that

knowledge of paleo-pressure regimes and timing of overpressure development in the two studied wells may be critical to the understanding of the observed difference in reservoir quality. This can be achieved by reconstructing the P-V-T-X-t trapping conditions of fluid inclusions in the Tarbert reservoir at the two sites by combining microthermometry, Raman spectrometry, Confocal Scanning Laser Microscope and thermodynamic modeling results.

The reconstruction of paleo fluid pressure derived from fluid inclusion modeling (and associated assumptions) in the two studied wells is summarized in figure 3.

In Jura, the pressure evolution in the reservoir remained hydrostatic or near-to from deposition to Upper Cretaceous (Figure 3A). The arrival of light oil around 48 m.y. (charge event 1) and gas condensate (charge event 2) around 18 m.y. in the reservoir are associated with strong overpressure development, respectively ~90 bar for event 1 and ~150 bar for event 2. Overpressure continued to increase over time up to a present-day value of 350 bar (Figure 3A).

The good preservation of porosity and reservoir quality in Jura Tarbert sandstones can thus be attributed to the development of significant fluid overpressure relatively early (i.e. 110 my after deposition) at a time when the reservoir was around 2 km burial depth and mechanical/chemical compaction not very advanced. The overpressure regime therefore prevented further compaction in the reservoir, preserving its relatively open texture and good reservoir quality (Figure 3B).

The lack of hydrocarbon inclusions in Forvie North samples suggests that quartz precipitation mostly took place before hydrocarbon emplacement (this differs from Jura where quartz cement formed during and in between multiple oil charges). Considering that the latest gas migration recorded in the quartz overgrowth of Jura is dated to 18 m.y., the minimum timing for hydrocarbon emplacement in Forvie North reservoir did not take place before ~18 m.y. (Figure 3A). Eventhough a large overpressure (up to present-day value of 260 bar) developed rather rapidly in Forvie North, significant levels of overpressure were reached at a much later time, i.e. about 30 my later than in Jura. The Tarbert reservoir in Forvie North mainly experienced hydrostatic pressure conditions during most of its burial history, until recent condensate emplacement occurred at a time when most mechanical and chemical compaction was essentially already completed. Consequently, overpressure build-up occurred too late in Forvie North to prevent the development of abundant concavo-convex and sutured quartz grains induced by compaction and resulting in a much more compacted texture than in Jura (Figure 3B).

The earlier and greater development of

overpressure in Jura is interpreted as responsible for the better preservation of the Tarbert reservoir as mechanical/chemical compaction was significantly retarded and reduced.

This study demonstrates the very important role of fluid overpressure development (timing and magnitude) in relation to hydrocarbon charges as a key controlling parameter of reservoir quality in the Tarbert sandstones of the Q3 area, Northern North Sea. Furthermore, it illustrates the critical information derived from P-V-T-X-t modeling of coeval pairs of aqueous and hydrocarbon fluid inclusions for reconstructing paleo-pressure histories in oil/gas reservoirs.

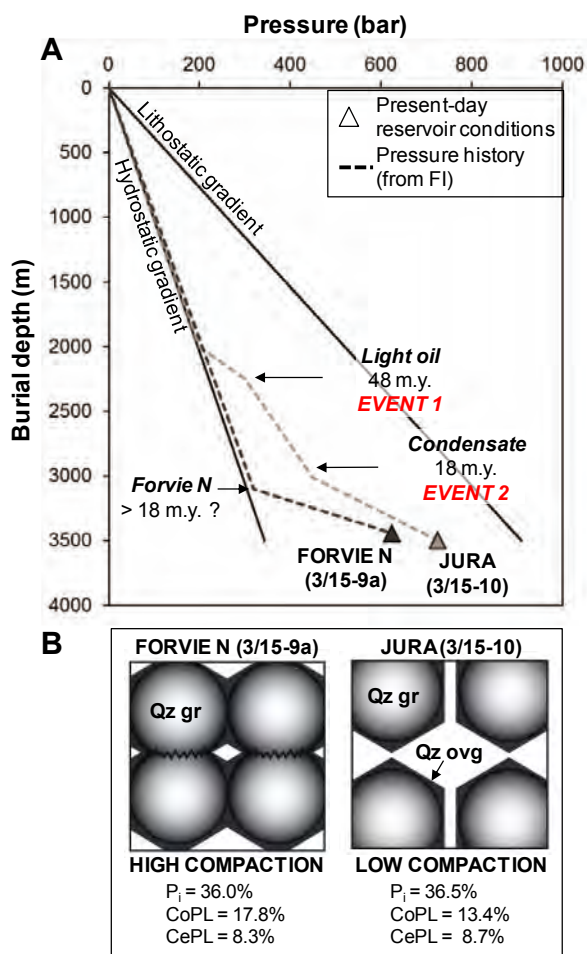


Figure 3. (A) Pressure-depth diagram summarizing the evolution followed by the Tarbert reservoir in Jura and Forvie North. Black arrows show the main phases of hydrocarbon emplacement (each associated with significant fluid overpressure build-up). The late timing of hydrocarbon emplacement in Forvie North is based on the lack of hydrocarbon FI. (B) Sketch of the resulting textural patterns observed in the two wells. Qz gr: quartz grain, Qz ovg: quartz overgrowth. P_i : initial intergranular porosity, CoPL: Compaction Porosity Loss, CePL: Cementation Porosity Loss.

Acknowledgements

This work was conducted as part of a PhD Thesis (Ong, 2013) at the CREGU and GeoRessources laboratory facilities, Nancy, France. It benefitted from financial support from TOTAL, Pau, France, as part of the Deeply Buried Reservoir research project, and from the ANR (French National Research Agency) under the CIFRE program. We are grateful to TOTAL EP/U.K. for providing samples and granting access to pre-existing data on the Q3 area, to TOTAL EXPLOR/GEOL in Paris for providing extractions of Temis basin modeling results, and to the TOTAL EXPLOR/TE/ISS/RGM group for providing technical supervision at various stages of the work. Thanks are also expressed to E. Laverret (CVA Engineering) who performed the thin section point counting work.

References

- Bjørlykke, K., Nedkvitne, T., Ramm, M., Saigal, G.C., 1992. Diagenetic process in the Brent Group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: an overview. In: Haszeldine, R.S., Giles, R.S., Brown, M.R. (eds.), 1992, *Geology of the Brent group*, Geological Society Special Publication, 61, pp. 289-327.
- Bjørlykke, K., Egeberg, P.K., 1993. Quartz cementation in sedimentary basins. *AAPG bulletin*, 77, 9, 1538-1548.
- Ehrenberg, S.N., 1989. Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones, *AAPG Bulletin*, 73, 1274-1276.
- Ehrenberg, S.N., 1993. Preservation of Anomalously High Porosity in Deeply Buried Sandstones by Grain-Coating Chlorite: Examples from the Norwegian Continental Shelf, *AAPG Bulletin*, 77, 7, 1260-1286.
- Gluyas, J.G., Robinson, A.G., Emery, D., Grant, S.M., Oxtoby, N.H., 1993. The link between petroleum emplacement and sandstone cementation, Geological Society, London, *Petroleum Geology*, 4, 1395-1402.
- Gluyas, J., Cade, C.A., 1997. Prediction of Porosity in Compacted Sands, in compacted sands, in J.A. Kupecz, J. Gluyas, and S. Bloch, eds., *Reservoir quality prediction in sandstones and carbonates: AAPG 69*, 19-28.
- Ong, A., 2013. Réservoirs silicoclastiques très enfouis: Caractérisation diagénétique et modélisation appliquées aux champs pétroliers du Viking Graben (Mer du Nord). PhD thesis, Université de Lorraine, 339 p.
- Pironon, J., 2004. Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction. *Acta Petrologica Sinica* 20, 6, 1333-1342.
- Pironon, J., Bourdet, J., 2008. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: Experimental simulations and consequences for overpressure estimates. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 72, 4916–4928

- Walderhaug, O., 1990. A Fluid Inclusion study of quartz-cemented sandstones from offshore mid-Norway—possible evidence for continued quartz cementation during oil emplacement, *Journal of Sedimentary Petrology*, 60, 2, 203-210.
- Walderhaug, O., 1996. Kinetic Modeling of Quartz Cementation and Porosity Loss in Deeply Buried Sandstone Reservoirs, *AAPG Bulletin*, 80, 5, 731-745.
- Worden, R.H., Morad, S., 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. In Worden, R.H., Morad, S. (eds), 2000, *Quartz cementation in sandstones*. International association of sedimentologist, special publication, 29, pp. 1-20.

Diagenèse des séries continentales des mini bassins de Sivas (Turquie) en contexte de tectonique salifère

Alexandre Pichat^{1,2}, Guilhem Hoareau², Jean-Marie Rouchy³, Charlotte Ribes^{1,2}, Charlie Kergaravat^{1,2}, Cédric Bonnel², Jean Paul Callot², Jean Claude Ringenbach¹

¹TOTAL, Centre Scientifique et Technique Jean Feger, Avenue Larribau, 64018 Pau Cedex.

²LFC-R, IPRA - Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université BP 1155, 64013 PAU CEDEX

³Muséum national d'Histoire naturelle, Laboratoire de Géologie - CNRS FRE 2400, 43 rue Buffon, F-75231 Paris cedex 05

Contact : alexandre.pichat@total.com

Résumé. La partie centrale du Bassin Oligo-Miocène de Sivas (Turquie) est affectée par une tectonique salifère intense qui a contribué au développement de mini-bassins continentaux à marins aujourd'hui basculés et isolés par des murs de sel et/ou sutures. La remobilisation en climat aride des évaporites diapiriques bordant les mini bassins a alimenté de nombreux dépôts évaporitiques de seconde génération (évaporites sebkhaïques pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres d'épaisseur).

Une étude diagénétique des faciès continentaux des mini bassins a été entreprise pour quantifier l'influence du contexte salifère sur leurs qualités réservoir.

Les observations pétrographiques montrent que 90% de la porosité des grès est comblée par 3 ciments : calcite (~89%), analcime (~10%), quartz (~1%). Les relations pétrographiques déterminées au microscope (optique, cathodoluminescence, MEB) permettent de proposer une paragenèse diagénétique des grès. Les premiers ciments à précipiter sont les analcimes et les surcroissances de quartz, suite à l'altération des grains volcaniques par des fluides interstitiels très alcalins dont l'origine reste à

déterminer. La calcite de remplacement se forme à plus forte profondeur. En zone de suture salifère (bordure de mini bassins), la diagenèse s'exprime par une forte gypsification et calcification sur environ 1,5 m, s'intensifiant à mesure que l'on se rapproche du weld.

Mots-Clefs : Tectonique salifère, mini-bassin, évaporites, fluides, diagenèse.

1 Introduction

Les récentes investigations effectuées dans le bassin de Sivas (Callot et al. 2013 ; Kergaravat et al. in prep ; Ribes et al. in prep ; Ringenbach et al. 2013) ont démontré la présence d'une tectonique salifère très exprimée dans la partie centrale du bassin. Celle-ci s'est initiée à partir des épaisses quantités d'évaporites propres à la formation de Hafik (Oligocène moyen). L'halocinèse se caractérise par la présence de nombreux mini-bassins plus ou moins polygonaux, isolés les uns

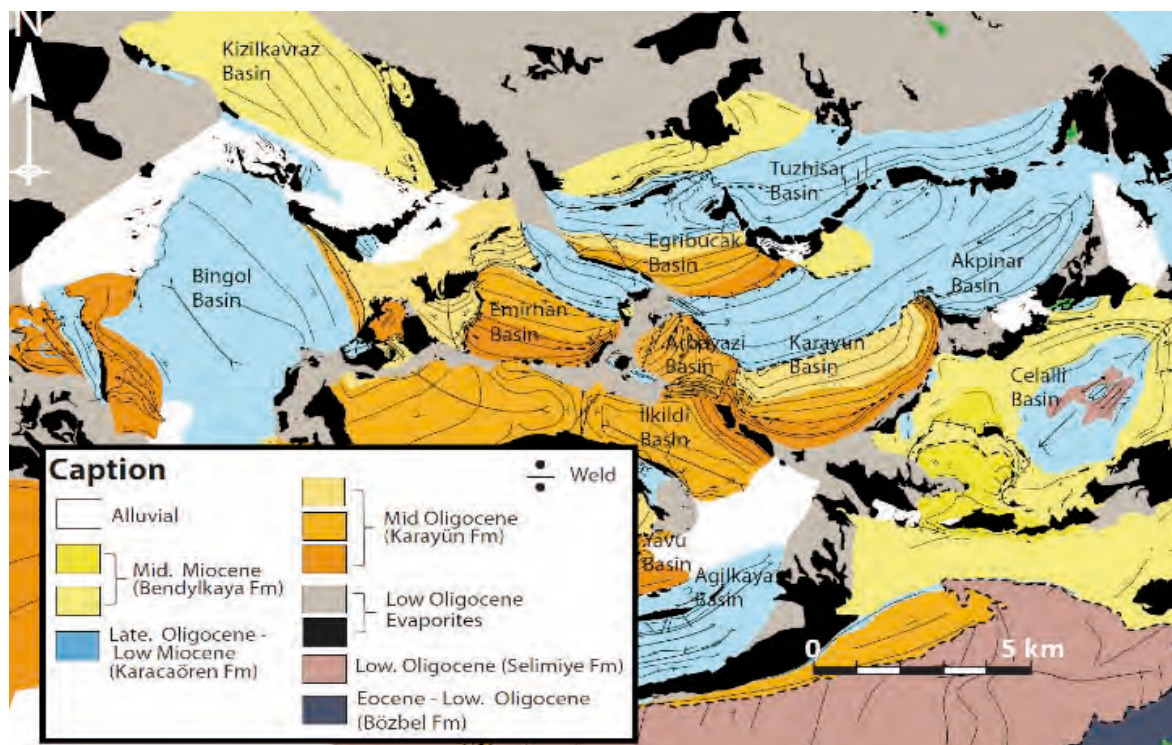


Figure 5. Carte géologique de la partie centrale du bassin de Sivas (Ribes et al. in press).

des autres par des diapirs, murs de sels ou welds (Callot et al. 2013 ; Ringenbach et al. 2013) (Figure 5). A l'issue des différentes phases de compression qui ont affecté la région de Sivas, les mini-bassins ont subi une part de rotation, de basculement et se sont rapprochés. Ces mini-bassins sont larges de 4 à 6 km en moyenne et sont remplis par des dépôts continentaux à marins datés de l'Oligocène Moyen jusqu'au Miocène moyen (Poisson et al. 1996). De nombreux dépôts évaporitiques s'intercalent au sein des formations continentales. La présente étude s'intéresse d'une part à ces formations évaporitiques et à leur interaction avec la tectonique salifère et d'autre part à l'impact des potentielles circulations de fluides qui leur sont associées sur la diagenèse des grès comblant les mini-bassins.

2 Exemple d'interaction entre la tectonique salifère et les évaporites dépositionnelles

La compréhension des interactions entre tectonique salifère et faciès évaporitiques dépositionnels dans les mini bassins peut s'illustrer par l'étude faciologique et structurale des dépôts continentaux du mini bassin de Kizilkavraz (Figure 5).

2.1 Faciologie des faciès évaporitiques du mini-bassin de Kizilkavraz

Le bassin est comblé par trois formations distinctes successives : (1) tout d'abord des pélites rouges de plaine d'inondation et de chenaux fluviatiles en tresse ; (2) puis des conglomérats à galets de gypse, associés à d'épaisses formations gypseuses lacustres et des pélites rouges à vertes à nodules d'anhydrite ; (3) enfin, une épaisse couche de gypse (environ 20 m) également associée à un environnement lacustre et en contact direct avec une structure diapirique en bordure Nord-Est du bassin.

2.2 Interprétation de l'évolution des faciès continentaux

Afin de justifier l'apparition des faciès évaporitiques au sein des dépôts continentaux, un modèle simple

d'évolution est proposé (Figure 6). (A) Les évaporites diapiriques sont recouvertes par les premiers dépôts dépourvus d'évaporites. (B) L'apparition des faciès évaporitiques est liée à la mise à l'affleurement de diapirs en bordure de bassin. Ceux-ci sont démantelés mécaniquement (conglomérats à galets de gypses) et chimiquement via la dissolution par les eaux météoriques. Ces eaux enrichies en sulfates percolent dans le bassin et induisent la précipitation des nodules d'anhydrite dans les pélites. La croissance des diapirs accélère la subsidence et autorise la formation d'environnements lacustres également chargés en sulfate par les eaux météoriques. (C) En continuité de l'étape B, une épaisse couche d'évaporites lacustres précipite en connexion directe avec un dôme de sel constituant la source en sulfate.

3 Diagenèse des dépôts continentaux des mini-bassins d'Emirhan et Karayun.

Dans les faciès dépourvus d'évaporites, une étude diagénétique centrée autour des mini-bassins d'Emirhan et Karayun (Figure 5) permet de quantifier l'influence de potentiels fluides évaporitiques sur les qualités réservoirs des dépôts gréseux. Cette étude s'est appuyée sur des observations pétrographiques effectuées au microscope polarisant, à la cathodoluminescence, et au MEB.

3.1 Observations pétrographiques

Les grès ont une nature très polygénique et montrent une compaction majoritairement mécanique (fracturations intragranulaires et pseudomatrice). Quelques zones de pression-dissolution peuvent néanmoins s'observer.

Un coating argilo-hématitique est relativement répandu autour des grains. Trois ciments comblent la porosité :

- ☐ Les cristaux d'analcime (~10%). Ils sont automorphes et se répartissent autour de tous types de grains. Ils s'observent également en remplacement de grains volcaniques et feldspathiques (Figure 7).

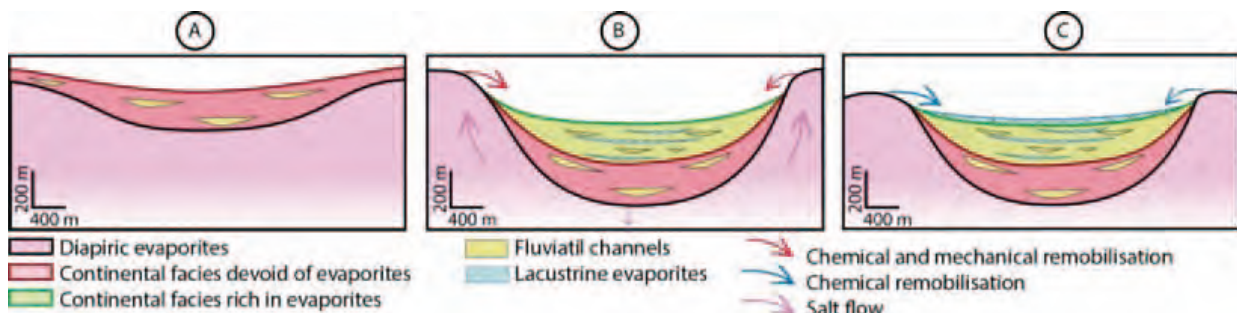


Figure 6. Modèle d'évolution sédimentaire du bassin de Kizilkavraz.

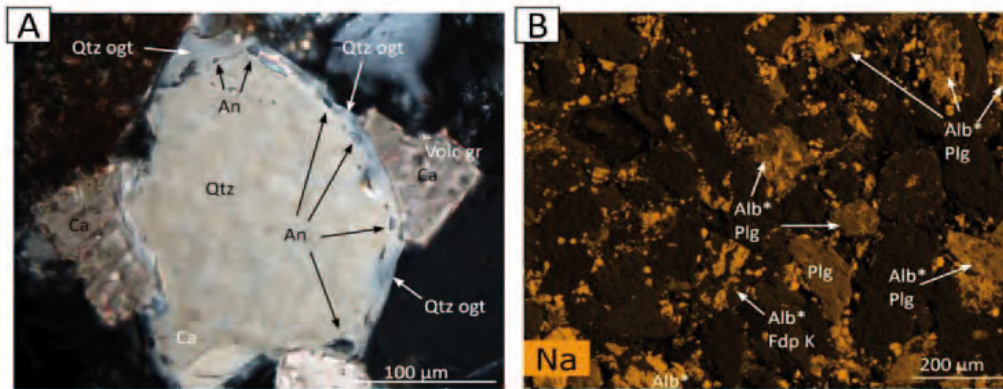


Figure 7. A : Cristaux d'ancalime automorphes au sein d'une surcroissance de quartz. B: MEB-EDX) Cartographie élémentaire du Na au MEB-EDX. Les ciments analciques correspondent aux tâches oranges autour des grains.

- ☐ Les surcroissances de quartz et de feldspaths (~1%). Peu développées, elles peuvent englober certains cristaux d'ancalimes (**Figure 7**).
- ☐ La calcite (~89%). Elle constitue le ciment dominant. Ses teintes cathodoluminescentes semblent indiquer jusqu'à deux phases de cimentation distinctes, l'une très localisée, en pendant, essentiellement autour des grains calcitiques et très frangée, l'autre beaucoup plus homogène, largement répartie et possédant une forte capacité de remplacement des grains alumino-silicatés. Cette dernière remplace également certaines surcroissances de quartz.

3.2 Interprétation diagénétique

Sur la base des relations pétrographiques une paragenèse est proposée (**Figure 4**). Le coating hématitique constitue la première phase minérale, probablement précipitée en zone vadose en contexte de forte aridité (*Morad et al. 2010; Poisson and al. 2010*). Puis précipite une calcite météorique (calcite frangée à la cathodoluminescence) probablement dans la zone de battement de la nappe phréatique (*Bekner et al. 1998*). Dans la porosité encore très peu comblée, précipitent ensuite les cristaux automorphes d'ancalimes ainsi que les surcroissances de quartz et feldspaths. Ces ciments peuvent être issus de l'altération des grains alumino-silicatés par des fluides très alcalins à salins (*Boggs, 2009; Hay, 1981; Ozen and al., 2011; Peter and al., 1996; Schmid and al., 2004; Tang and al., 1997*). Les fluides salins/alcalins constitueraient la source en K et Na (pour l'ancalime et les surcroissances de feldspaths), alors que l'altération des grains volcaniques, feldspathiques et argileux fournirait la source en Si et Al (pour l'ancalime et les surcroissances de quartz/feldspaths). La compaction chimique pourrait également modérément contribuer à la précipitation des surcroissances. La

dernière phase de cimentation est celle de la calcite à forte capacité de remplacement et à teinte cathodoluminescente homogène. Des analyses d'isotopes stables (C et O) devraient d'avantage contraindre l'origine de ce ciment tardif qui comble l'essentielle de la porosité.

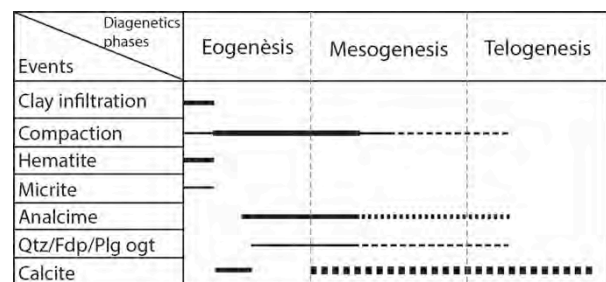


Figure 4. Paragenèse proposée des dépôts continentaux des mini-bassins de Karayun et Emirhan.

3.3 Processus diagénétique à proximité d'un weld du mini-bassin d'Emirhan.

La zone Ouest du mini-bassin d'Emirhan est suturée avec un autre mini-bassin essentiellement évaporitique. A l'affleurement il est possible d'observer au niveau de cette suture que les grès du bassin d'Emirhan sont blanchis sur environ 1.5 m. Des lames minces localisées sur cette zone révèlent qu'au contact avec le weld demeure un gypse mosaïque partiellement remplacé par de la calcite. Puis, sur les 1.5 m de larges, s'observe un grès calcifié avec un degré de calcification diminuant à mesure que l'on s'éloigne de la suture, jusqu'à ce que le faciès redevienne celui d'un grès « classique » dans le mini-bassin.

4 Discussion /Conclusion

L'étude du bassin de Kizilkavraz permet d'illustrer la notion d'évaporites de seconde génération dérivée de l'altération à la fois mécanique et chimique des évaporites diapiriques. Dans les nappes phréatiques des mini bassins, la circulation d'eaux météoriques surchargée en sulfates (par dissolution des masses diapiriques) peut induire en

subsurface la précipitation de ciments évaporitiques (cas des pélites de plaines d'inondation affectés par des nodules d'anhydrite). Ce type de processus peut justifier la présence de chenaux gréseux entièrement gypsifiés parfois observés dans certains mini-bassins du bassin de Sivas. Une étude diagénétique portées sur les grès de deux mini-bassins semble confirmer la présence de fluides salins ayant circulé dans la porosité, et permettant la précipitation de ciments analcites et de surcroissances de quartz/feldspaths. La phase de cimentation calcitique tardive pourrait également être rattachée à ce type de fluide. L'origine des fluides salins reste à déterminer (pompage évaporitique en zone vadose, eau météorique enrichie en sulfate par altération des diapirs adjacents ou fluides salins profonds dérivés des murs de sels délimitant le mini-bassin). Enfin, en zone de suture, l'observation macroscopique et microscopique montre un processus de gypsification et calcification très localisé. De nouveau, des mesures isotopiques en cours devraient d'avantage contraindre la source des fluides à l'origine de cette diagenèse. L'ensemble des processus diagénétiques discutés sont résumés sur la figure 5.

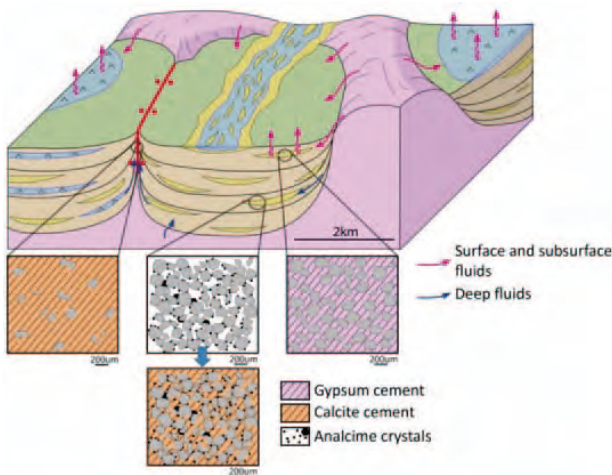


Figure 5 : Modèle synthétique des processus diagénétiques dans les mini-bassins de Sivas.

Références bibliographiques

Beckner J. and Storty F. – 1998. Origin and spatial distribution of early vadose and phreatic calcite cements in the Zia Formation, Albuquerque Basin,

New Mexico, USA. In *Carbonate Cementation in Sandstones : Distribution Patterns and Geochemical Evolution*, S. Morad ed., Blackwell Publishing Ltd., Oxford.

Boggs S.Jr. – 2009. *Petrology of sedimentary rocks*, second edition, Cambridge University Press éd., 610p.

Callot, J.P., Ribes C., Kergaravat C., Bonnel C., Temiz H., Poisson A., Vrielynck B., Ringenbach J.C. - 2013. The Sivas Basin (Turkey) : walking across salt canopies and minibasins. *Bulletin de la Société Géologique de France*, vol. 185, p.1

Hay R.L. - 1981. *Geology of zeolites in sedimentary rocks*. In Mumpton, F.A. ed., *Mineralogy and geology of natural zeolites*. *Reviews in Mineralogy*, vol. 4, Mineralogical Society of America, p.53–64.

Kergaravat C. et al., *Mini-basins and allochthonous salt in contractional setting, Sivas Turkey*, in prep.

Morad S., Khalid Al-Ramadan, Ketzer J. De Ros L. – 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs : A review of the role of depositional facies and sequential stratigraphy. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, vol. 94, no. 8, p. 1267-1309.

Ozen S. and Goncuoglu M.C. – 2011. Origin of analcime in the Neogene Arikli Tuff, Biga Peninsula, NW Turkey. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen, Journal of Mineralogy and Geochemistry*, vol. 189, No 1, p. 21-34 (14).

Poisson A., Orszag-Sperber F., Temiz H., Vrielynck B. - 2010. Stratigraphic and polyphased tectonic evolution of the sivas basin (central anatolia, Turkey) DARIUS Annual Report, Proposal N° WD 09-11.

Poisson A.M., Guezou J.C., Ozturk A., Inan S., Temiz H., Gürsoy H., Kavak K., Ozden S. - 1996. Tectonic setting and evolution of the Sivas Basin, Central Anatolia, Turkey. *International Geology Review* vol. 38, p. 838–853.

Ribes C. et al., *Fluvial sedimentation in a salt controlled mini-basin: stratal patterns and facies assemblages, Sivas Basin, Turkey*, in prep.

Ringenbach J.C., Salel J.F., Kergaravat C., Ribes C., Callot J.P., Bonnel C. - 2013. Salt tectonics in the Sivas basin, Turkey. *Outstanding seismic analogues*. *First Break*, vol. 6, no. 31, p. 57-65.

Schmid S., Worden R.H., Fisher Q.J. – 2004. Diagenesis and reservoir quality of the Sherwood Sandstone (Triassic), Corrib Field, Slyne Basin, west of Ireland. *Marine and Petroleum Geology*, vol. 21, p. 299-315.

Tang Z., Parnell J., Longstaffe F.J. – 1997. Diagenesis of analcime bearing reservoir sandstone: the Upper Pingdiquan formation, Junggar basin, North West China. *Journal of Sedimentary Research, Section A: Sedimentary Petrology and Processes*, vol. 67, no. 3, p. 486-49

Lessons from experimental simulations of diagenesis

Jacques Pironon¹, Lucille Neveux¹, Dragan Grgic¹, Jérôme Sterpenich¹, Cédric Carpentier¹, Jean-Pierre Girard², Stéphane Teinturier², Stéphane Renard³, Julien Bourdet⁴, Nicolas Jacquemet⁵

¹ Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab, Campus Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, F-64018 Pau, France

³ IFPEN, IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

⁴ CSIRO, 26 Dick Perry Avenue, Kensington, WA 6151, Australia

⁵ g2wri, 52 avenue Victor Segoffin (Bât. A1), F-31400 Toulouse, France

Contact: jacques.pironon@univ-lorraine.fr

Abstract. Fluid-rock interactions have been reproduced during experiments in lab, mimicking P,T,X conditions of diagenesis. Different types of devices and procedures have been applied to minerals or rock samples in presence of different fluid mixtures (oil ± gas ± saline waters). Experiments of quartz growth and inclusion synthesis have been conducted in isotropic conditions (i.e. under fluid pressure) in order to demonstrate the reliability of the fluid inclusion technique and the impact of oil/water ratio on the rate of newly formed quartz. Synthetic inclusions can also act as micro-samplers for the prediction of fluid-rock interaction in the case of acid gas storage. Experiments using flow through systems under anisotropic conditions (i.e. mechanical stress) have shown that presence of hydrocarbon counterbalances the pressure solution creep that is the main mechanism involved during fluid rock interaction. It is demonstrated that experimental diagenesis is an efficient tool to reproduce and explain natural processes occurring during diagenesis of sedimentary basins and fluid reservoirs.

Keywords. Diagenesis, fluid inclusions, experiments, hydrocarbon, pressure solution creep

1 Introduction

Diagenesis is the product of fluid-rock interaction. Residual fossil fluids from sedimentary basins are present in diagenetic minerals as fluid inclusions. They are the witnesses of the original water, oil or gas composition and the memory of the pressure and temperature conditions at the time of fluid emplacement. Brines are always present as non-miscible phase at equilibrium with oils in reservoir in the form of free or irreducible water. During diagenesis, newly formed minerals can trap such aqueous or hydrocarbon fluids as fluid inclusions. Defects generated during crystal growth are responsible for the formation of microcavities inside minerals. Filled with the oil, water and/or gas that accompanied the diagenetic episode, the microcavities are called fluid inclusions. Fluid inclusions can be created in lab to reproduce such interaction to predict Pressure, Temperature, Chemistry in the case of geological history modelling as to predict behavior of well materials or reservoir rocks in the case of acid gas storages. Inclusion synthesis can be realized in quartz overgrowths, during fracture healing or in preexisting decrepitated inclusions in quartz or

carbonates. This synthesis occurs in isotropic conditions at given P,T,X conditions. However natural geological systems correspond to anisotropic environments with mechanical stress due to the weight of the sediment pile or the regional geodynamics. The aim of this work is to summarize several years of fluid-rock experiments considering isotropic and anisotropic conditions.

2 Methodology

2.1 isotropic conditions (fluid pressure)

In order to reconstruct the conditions of fluid emplacement (pressure, temperature and composition) an analytical procedure of both aqueous and petroleum inclusions has been developed (Pironon, 2004). It is based on PVT properties and gas composition estimates. Temperature of phase transitions is measured by microthermometry, dissolved methane content of aqueous inclusions is quantified by Raman spectrometry, CH₄ and CO₂ content of petroleum inclusions is approximated by Fourier transform infrared spectrometry and the volume of petroleum inclusions is reconstructed by confocal scanning laser microscopy. Thermodynamic models are based on Duan and Peng-Robinson equations of state and are applied to aqueous and petroleum inclusions respectively. They allow the P-T reconstruction of the fluid system with bubble and dew point curves and iso-density curves (i.e. isochore). The intersection of the isochores of the two fluid systems gives the true pressure and temperature conditions of fluid trapping. The knowledge of the fluid pressure allows us to reconstruct the hydrodynamic evolution of reservoirs in various geodynamic regimes. The objective of this work is to demonstrate the validity of this theoretical approach by the use of synthetic inclusions created at known P,T,X conditions. Synthesis of quartz with fluid inclusions has been achieved using both gas pressure autoclaves and fluid pressure autoclaves (i.e. gold capsules, Fig. 1) filled with quartz seed and water and hydrocarbon solutions in various proportions at temperatures and pressures up to 350°C and 400 bar (Teinturier

and Pironon, 2004). An alternative to quartz growth was developed to create inclusions at low temperature in realistic P,T conditions of diagenesis. In this case, natural quartz samples were selected and their inclusions were decrepitated and rinsed in pure water as described in Pironon et al., 2007.

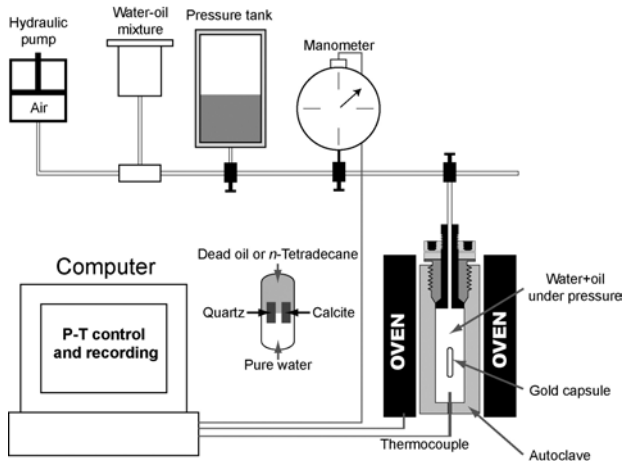


Figure 1. Experimental scheme of the device used for hydrothermal synthesis of fluid inclusions in quartz and calcite, from Pironon and Bourdet (2008).

The fluid inclusion technique is not only applied to natural systems in order to reconstruct the geological history, but it has been applied to hydrothermal experiments in laboratory (Pironon et al., 2007). It has been developed for experiments about aging of well materials and reservoir rocks in the case of greenhouse and acid gases sequestration. Even if CO₂ has been frequently yet in contact with the rocks during geological history, we leded experiments to check the response of the fluid-rock system to injection of dense CO₂ with impurities or annex gases (H₂, CO, H₂S, SO_x, NO_x, O₂). Complete purification of CO₂ is unachievable for cost reasons as well as for CO₂ surplus of emissions due to the separation processes. Rock fragments and fluids are put into gold reactors that are sealed by electrical welding and placed in an autoclave during one to six month at various temperature and pressure conditions (□200 □, □ 500 bar), which could represent the geological conditions at the end of injection period. As sampling methods cannot be used during experiment the synthetic fluid inclusions technique has been developed to trap and analyze the fluids in experimental conditions. A natural quartz sample with decrepitated inclusions is put inside a reactor with reactants (acid gases, brines, minerals) at high temperature and pressure to mimic reservoir conditions. The inclusions allow determining the number and chemistry of the fluid phases generated by the injection of anthropogenic gases in geological formations. Mass balances are established in order to quantify the reaction rates.

2.1 anisotropic conditions (mechanical stress)

The experimental device has been described extensively in Neveux et al. 2014a, b. It allows the injection of high pressure fluids (up to 60 MPa) under the stresses/temperature conditions of deep reservoirs: confining pressure P_c and differential stress q up to 100 MPa, and temperature up to 150°C. It is mainly composed of a high-pressure triaxial cell, a fluid circulating system and an oil circulating system (Fig. 2). Different kinds of fluids, such as water, brine or oil, can be injected into the tested samples and it is possible to sample the interstitial fluid during the experiments. The samples (cylindrical plugs of 38 mm in diameter and 76 mm in height) used for the creep experiments were cored in the direction perpendicular to the horizontal sedimentary bedding of the rock. The deformation of samples was measured with 6 strain gauges: 3 in the axial direction and 3 in the lateral direction. The core sample is jacketed by a 5 mm thick Viton sleeve to prevent the hydraulic fluid from escaping outside the sample. Fluid chemistry is characterized before and after circulation through the sample. Permeability and porosity are measured and compared to initial conditions. Samples are carbonate rocks of low maturity, not affected by mesodiagenesis.

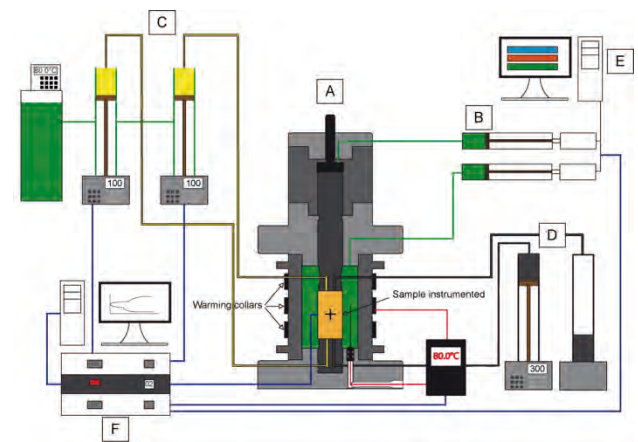


Figure 2. Schematic representation of the high-pressure experimental setup. (A) Triaxial cell ; (B) Loading unit ; (C) Fluid circulating system ;(D) Oil circulating system; (E) Control Station and (F) Data acquisition system. From Neveux et al., 2014.

3 Results and discussion

The quartz-water-oil-gas system has been experimentally studied with the objective of investigating the trapping of petroleum and aqueous inclusions in quartz at different water/oil (W/O) ratios (0/100, 5/95, 10/90, 20/80, 50/50, 100/0). Experiments were carried out in both a gas-pressure autoclave (GPA) under CH₄ pressure control, up to 250 °C and 212 bar, and in a fluid-pressure autoclave (FPA) up to 350 °C and 400

bar. This experimental approach shows that the trapping of fluid inclusions and the formation of quartz cement, under conditions of high oil saturation, have not been suppressed or prevented. Aqueous and hydrocarbon inclusions have been successfully created in autoclave at lower P,T conditions (1 kbar and 150 °C) in quartz as in calcite using the technique based on the use of decrepitated inclusions. Temperature difference between expected T_h and measured T_h (maximum of the T_h histogram) can reach 6°C for aqueous and hydrocarbon inclusions. This T_h range cannot be explained by compositional variations. The use of synthetic n-alkane, unchanged after experiment, does not give sharper histograms but equivalent T_h broad distribution than for natural oil inclusions (Pironon and Bourdet, 2008). In experiment as in nature, diagenetic minerals are fragile and the inclusions can be easily reequilibrated.

The inclusion synthesis at high pressure, mimicking fluid trapping or inclusion reequilibration in deeply buried reservoirs, shows the presence of one-phase liquid hydrocarbon inclusions at room conditions. The presence of such inclusions is due to the slope of the isochore, reaching the bubble point curve at low temperature. Such inclusions should not be neglected during thin rock section examination but could be considered as good indicators of high-pressure regimes. The bubble nucleation is obtained by cooling around between 20 and 50°C below T_h with regards to the nature of fluids and host minerals. The intersection of isochores from hydrocarbon and aqueous inclusions is in good accordance with P,T experimental conditions. Synthetic inclusions reproduce the inclusion data recorded on natural samples from deeply buried reservoirs (DBR) systems. Heavy oil inclusions are stable at high temperature and pressure and can be considered as good indicators of initial oil compositions in reservoir and as good interesting markers of PT extreme conditions of DBR.

Synthetic inclusions have been also successfully used as fluid micro-samplers during fluid-rock interactions in autoclaves. The results show that fluid inclusions can act as very useful technique in presence of highly corrosive fluids. This technique has several advantages over direct fluid sampling from batch reactor during the experiment as (1) it drastically decreases the human risk, (2) it avoids temperature and pressure gradients created by the aperture of the valves, (3) the fluid-rock ratio in the autoclave remains constant, (4) it allows the analysis of the fluids at experimental P-T conditions by the use of heating and freezing stages, (5) it gives information about the state (liquid, critic or gas) of the fluids in contact with different solids. This technique has been applied to CO₂ injection in carbonate and siliciclastic rocks, to H₂S interaction with cement and steel the two main components of

well materials, and to CH₄ solubility measurements in saline waters (Faultisch et al., 2013).

Experiment in anisotropic conditions on limestones showed active processes at the micritic scale in presence of meteoric water. As a whole, axial contraction, evolution of the output fluid composition with time and differential stress q , petrophysical and petrographical changes are consistent with the PSC (Pressure Solution Creep) process. The equilibrium constant of the dissolution-precipitation reaction is greater at contact points between crystals than at free faces. This leads to a local dissolution of crystal matter, transport of solutes (Ca and Fe ions) out of the contacts by diffusion through the interstitial fluid and precipitation of Mg-enriched calcite on the less stressed faces of crystals. Axial compaction was very significantly reduced for samples filled with HC or phosphate aqueous solutions as a pore fluid. All these observations suggest that the PSC process is greatly inhibited in the presence of hydrocarbon. As shown by the results of our experiments and other studies (e.g., Wilkinson et al., 1997; Wilkinson et al., 2004), early oil emplacement can prevent i) the mineral reactions leading to chemical compaction, ii) the growth of mineral cements during burial that occlude porosity, iii) the diagenetic dissolution during burial that generate secondary porosity.

4 Conclusion

Experiments with gold capsules have shown that the rate of quartz overgrowth depends on the oil/water initial ratio and the wetting properties of the mineral.

Decrepitated natural inclusions in quartz have been used to trap aqueous or hydrocarbon fluids and acid fluids (H₂S-CO₂, H₂O±salts) in microreactors at temperature and pressure lower than 200 °C and 1 kbar, respectively. Small heat-induced microcracks in fluid inclusion-bearing quartz heal even at low temperatures (<200 °C). The procedure has several advantages: 1) it requires very low quantities of fluid and can be used in water-poor environments, 2) it is well adapted to manipulation of toxic fluids at high temperature and pressure, 3) it allows the state of the fluid at experimental P-T conditions of experiments to be visualized and to characterize the chemistry of the fluids. The proposed procedure of fluid micro-sampling is an efficient tool to determine solubility data of aqueous chemical species (methane, acid gases) useful for geochemical and thermodynamic models at the conditions of sedimentary fluid reservoirs.

In the case of anisotropic conditions and on the basis of our multidisciplinary experimental (mechanical, chemical, petrographical and petrophysical) data, the dominant mechanism of long-term deformation of the limestone is the PSC (Pressure Solution Creep). Our results showed that

injection of oil in the sample inhibits strongly the PSC process. Oil coating of calcite crystals inhibits this process by preventing contact between rock matter and interstitial pore water that is needed for dissolution, transport and precipitation.

Acknowledgements

The authors wish to thank Total (DBR, MGR), French Ministry of Research and Education, ADEME, CNRS, University of Lorraine, CREGU and ANR (Gaz Annexes), which have supported these works.

References

- Faulstich, F. R. L., Neumann, R., Pironon, J., Randi A., 2013. Synthesis of Fluid Inclusion Reference Materials in the H₂O-NaCl-CH₄ System. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 393-402
- Neveux, L., Grgic, D., Carpentier, C., Pironon, J., Girard, J.P., 2014. Influence of hydrocarbon injection on the compaction by pressure solution of a carbonate rock: An experimental study under triaxial stresses. *Marine and Petroleum Geology*, 1-13.
- Neveux, L., D. Grgic, C. Carpentier, J. Pironon, L. Truche, J. P. Girard, 2014. Experimental simulation of chemomechanical processes during deep burial diagenesis of carbonate rocks, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 119, doi:10.1002/2013JB010516.
- Pironon, J., 2004. Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction. *Acta Petrologica Sinica*, 20(6), 1333-1342.
- Pironon, J., Bourdet, J., 2008. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: Experimental simulations and consequences for overpressure estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4916-4928.
- Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme, T., Teinturier, S., 2007. Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: a study of the system C-O-H-S-cement with application to the geological storage of industrial acid gas. *Chemical Geology*, 237, 264-273.
- Teinturier, S., Pironon, J., 2004. Experimental growth of quartz in petroleum environment. Part 1: Procedures and fluid trapping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2495-2507
- Wilkinson, M., Darby, D., Haszeldine, R.S., Couples, G.D., 1997. Secondary porosity generation during deep burial associated with overpressure leak-off: Fulmar Formation, United Kingdom Central Graben. *AAPG Bulletin*, 81, 803-813.
- Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Ellam, R.M., Fallick, A., 2004. Hydrocarbon filling history from diagenetic evidence: Brent Group, UK North Sea. *Marine and Petroleum Geology* 21, 443-455.

Cristaux authigènes de zircon hydraté dans les grès carbonifères du bassin de Tim Mersoï (Niger)

Tony Pons¹, Maurice Pagel¹, Etienne Deloule², Marc Brouand³, Jean Reyx³, Régis Roy³

¹ Université Paris-Sud, UMR 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), Bât 504, 91405 Orsay, France

² CRPG, UMR 7358 CNRS, Université de Lorraine, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France

³ AREVA Mines DGS, 1 place Jean Miller, 92084 Paris La Défense, France

Contact: tony.pons@u-psud.fr

Résumé. Dans les bassins sédimentaires, le zircon, considéré comme un minéral stable, est largement utilisé pour l'étude de provenance des sédiments. Ce travail présente une occurrence unique que le zirconium peut être mobile dans un cas de fluide de bassin associé à un gisement d'uranium. Les échantillons étudiés proviennent de la mine d'uranium de la Cominak (Niger) située dans des formations gréseuses carbonifères. Un ciment de zircon, jusqu'à une centaine de μm , est contemporain d'une minéralisation en uranium. La caractéristique principale de ces zircons est leur teneur en uranium très importante (jusqu'à 57% UO_2 poids d'oxyde). Une solution solide entre un pôle U et un pôle Zr est donc proposé du fait que le zircon et la coffinite ont le même système cristallin de formule $(\text{U,Zr})\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De plus, la température de cristallisation de ces zircons est la plus basse jamais observée pour des ciments de zircon dans les sédiments.

Mots-clefs : zircon, uraninite, authigène, solution solide, Niger.

1 Introduction

Dans les roches sédimentaires, en particulier dans les roches silico-clastiques, le zirconium se localise essentiellement dans les grains détritiques de zircon et en inclusion dans les grains détritiques de minéraux majeurs comme le quartz ou les feldspaths. La stabilité physique et chimique des grains détritiques de zircon durant la diagenèse, connue depuis longtemps, est largement utilisée pour l'analyse de provenance des sédiments.

Des études récentes montrent que le zirconium est en partie mobilisable dans les sédiments dans des conditions anchimétamorphiques :

- Rasmussen (2005a) a identifié des petites excroissances de zircon (d'environ $3\mu\text{m}$) sur des zircons détritiques, ce qui montre une mobilité possible du zirconium à une température comprise entre 200 et 250°C. Ces températures ont été obtenues par des valeurs de réflectance du kérogène (Ro) mesurées par Taylor et al. (2001) qui indiquent un maximum de 200-250°C, ainsi que des mesures de vitrinite, déterminées par Rasmussen (2005b).

- Bojanowski et al., (2012) ont trouvé des zircons authigènes dans des nodules de sidérite dont la température de mise en place n'a pas excédé environ 270°C, température basée sur des mesures

de réflectance de la vitrinite.

A plus basses températures, l'authigenèse de zircon n'est pas décrite et deux hypothèses sont possibles : soit le zircon n'est pas stable dans le domaine de la mésogenèse, soit il ne précipite pas. Dans ce dernier cas, les grains détritiques de zircon ne sont pas solubles et les teneurs en zirconium sont insuffisantes pour conduire à la précipitation de zircon. Pour résoudre ce problème, il est judicieux de faire des travaux dans les roches volcaniques car, dans ce cas, le zirconium se trouve dans le verre ; il est donc mobilisable lors de son altération. Il est également utile de considérer des roches alcalines au sein desquelles le zirconium se trouve dans des oxydes comme la baddeleyite, les pyroxènes et les amphiboles. Enfin la métamictisation peut conduire à rendre plus fragile le zircon.

Il a été montré par Forbes et al. (1984), dans les grès carbonifères du Niger, que des éléments volcaniques de types alcalins sont riches en zirconium. Cet élément est libéré lors du lessivage des verres volcaniques et précipite avec l'uranium dans l'uraninite. En effet, les cristaux d'uraninite contiennent en moyenne 2 à 3% de ZrO_2 répartis uniformément dans les cristaux, ce qui implique que l'U et le Zr étaient en solution dans le même fluide. Cette observation a été généralisée à tous les gisements d'uranium dont la genèse fait intervenir des éléments volcaniques (Pagel, 2009). Ce travail présente une occurrence unique de précipitation de zircon authigène dans des roches silico-clastique associées à un gisement d'uranium. L'objectif de cet article est de décrire les ciments de zircon observés dans les grès du Guezouman (Carbonifère) au Niger. Ces zircons ont été identifiés par microscopie électronique à balayage (MEB). Une imagerie plus détaillée par microscopie électronique à transmission est en cours. La composition chimique a été déterminée par des analyses à la sonde électronique. Cette étude s'appuie sur des données de températures obtenues par Forbes et al. (1988) et Forbes (1989) par des mesures d'inclusions fluides et des mesures de Rock-Eval sur la matière organique.

2 Matériels et méthodes

Les échantillons ont été prélevés dans la mine de la Cominak à Arlit (Niger). Le gisement d'uranium est contrôlé par la sédimentologie (dépôt de type fluvial) et tectonique (faille d'Arli – In Azzaoua qui joue un rôle majeur pour le fluide minéralisateur). Les minéralisations sont présentes dans les formations gréseuses, grises, riches en matière organique et d'origine continentale. De plus, elles sont associées à des structures paléogéographiques (chenaux fluviaux) et tectoniques (zones synclinales). La minéralisation en uranium se présente sous la forme de grès noir, la zone réduite est de couleur grisâtre. La zone oxydée présente le plus généralement la couleur jaune et la couleur rouge ; cette dernière étant toujours en contact avec la minéralisation.

Les échantillons ont été étudiés sur des lames minces de roche à l'aide d'un microscope optique en lumière transmise et en lumière réfléchie puis au microscope électronique à balayage PHILIPS XL30 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Synergie4 PGT) au laboratoire GEOPS (Orsay, France). De plus, l'assemblage minéralogique a été caractérisé en utilisant un spectromètre infrarouge de terrain ASD TerraSpec® (AREVA Mines). La mesure de la réflectance a été réalisée entre 350 et 2500 nm. Les spectres ont été interprétés en utilisant le logiciel TSG Core (The Spectral Geologist) et la banque de données de l'USGS (Clark et al., 2007). La caractérisation des oxy-hydroxydes de fer a été confirmée par une analyse au micro-Raman (Horaba Jobin Yvon) au laboratoire Géosystèmes (Lille, France), équipé d'un laser argon à une longueur d'onde de 532 nm. Le contenu en Na, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Fe, Y, Zr, Ca, Hf, Th et U dans les zircons et les minéraux porteurs d'uranium (pechblende ± coffinite) a été déterminé à la sonde électronique CAMECA SX100 (Camparis, Paris, France) équipée de quatre spectromètres WDS pour l'analyse quantitative (80 analyses).

De plus, des datations U/Pb ont été réalisées sur les zircons et les minéraux d'uranium à la sonde ionique (IMS 1280), en utilisant un standard d'uraninite de Zambie (daté à 540 Ma) au CRPG, Nancy, France.

3 Résultats

La formation hôte de la minéralisation en uranium est composée essentiellement de quartz, la roche est un grès moyen à fin. Les minéraux détritiques sont dans la plus grande partie des grains de quartz et dans une moindre mesure des feldspaths potassiques de type microcline, des plagioclases albitisés ; plus rarement de la biotite et de la muscovite. Les minéraux accessoires également

présents sont : zircon (parfois fracturé mais sans surface d'altération chimique), tourmaline, oxyde de fer/titane et apatite.

En se basant sur la couleur et les minéraux identifiés à partir de la spectrométrie infrarouge de terrain, 4 zones ont été différenciées :

- la zone réduite, de couleur grisâtre ;
- la zone minéralisée en uranium, noire, pouvant aller jusqu'à plusieurs centimètres ;
- la zone oxydée proche de la minéralisation en uranium, de couleur rouge, avec une signature spectrale d'hématite bien caractéristique, de quelques centimètres ;
- la zone oxydée, de couleur jaune, avec une signature spectrale de goéthite bien marquée, située en aval de la zone à hématite.

La zonalité hématite/goéthite a été confirmée par une étude au micro-Raman.

La zone réduite se caractérise par la présence de matière organique, de pyrite et de barite. Les pyrites sont parfois zonées avec une bordure plus riche en nickel (bravoïte). La barite, en forme de baguette, est remplacée par de la pyrite. De plus, les grains détritiques de quartz présentent des surcroissances de quartz avec, à l'interface entre les deux, des oxy-hydroxydes de fer.

La minéralisation est principalement portée par la pechblende, en forme de sphérules, parfois altérée en coffinite *lato sensu*, c'est à dire avec de la silice sans pour autant être des coffinites *stricto sensu*. La zone minéralisée est caractérisée par la présence de zircon authigène qui cristallise en ciment de façon co-génétique avec les pechblendes (figure 1). Ce ciment de zircon peut atteindre la centaine de microns. Les images MEB-BSE (électrons rétro-diffusés) montrent que ces zircons ne sont pas toujours homogènes. De plus, ils sont cristallins car ils possèdent une couleur en lumière polarisée non analysée et présentent une extinction (figure 1). Ces zircons se retrouvent exclusivement dans la zone minéralisée et dans la zone oxydée du front, avec des galènes (jusqu'à 50µm) qui cristallisent sur des surcroissances de quartz. De plus, il existe des phyllosilicates dans la porosité, de type chlorite et kaolinite. Un ciment carbonaté sépare (visible macroscopiquement) la zone noire à uranium de la zone oxydée.

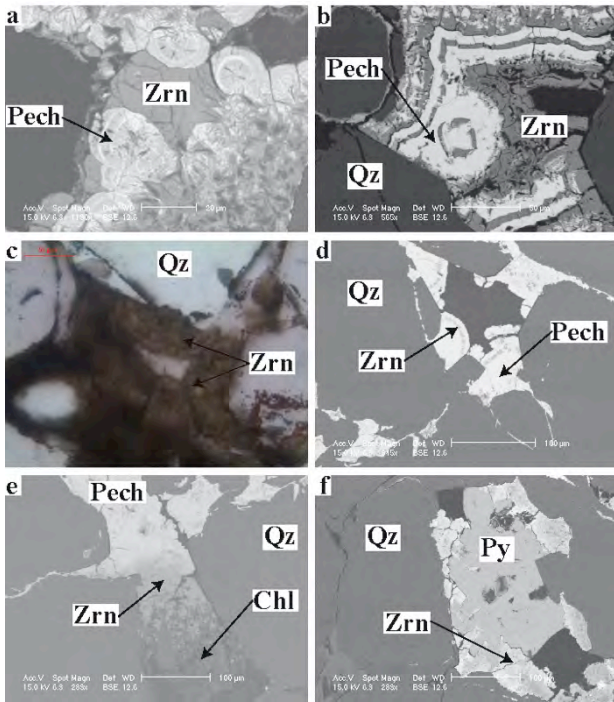


Figure 1 : (a) Cristaux de zircons authigènes entre des sphérules de pechblende. (b) Alternance de ciment de zircon (en gris) et de pechblende (en blanc) entre des grains détritiques de quartz. (c) Zircon avec une texture collomorphe venant cristalliser sur les grains détritiques de quartz et leurs surcroissances. (d) Pechblende cristallisant sur la surface de grains détritiques de quartz dans lesquelles sont inclus des zircons (en gris). (e) Passage progressif entre différents cimets, de haut en bas : pechblende, zircon et chlorite. (f) zircon authigène entre de la pyrite et du quartz détritique.

La zone oxydée se caractérise principalement par la présence d'oxy-hydroxydes de fer : hématite et goéthite. Ils présentent une distribution de l'amont vers l'aval du front redox à partir de la zone minéralisée : une zone rouge à hématite et une zone jaune à goéthite (identifiées à la fois en spectrométrie infrarouge et au micro-Raman). Ces oxy-hydroxydes de fer viennent combler la porosité et sont associés aux phyllosilicates.

Les formules structurales ont été calculées sur la base de 4 oxygènes. Le total en poids d'oxydes n'atteint jamais 100% et la somme des cations est toujours supérieure à 2. Il y a trois éléments majoritaires dans les analyses : Si, Zr et U. La caractéristique la plus étonnante de ces zircons est leur concentration en uranium qui peut aller jusqu'à 57% poids d'oxyde. Le silicium est corrélé avec le zirconium et est anti-corrélé avec l'uranium. Ce, Hf et Y sont corrélés avec Zr et Si et anti-corrélés avec U ; V est corrélé avec U et anti-corrélé avec Zr. Na, K et Pb ont des teneurs très faibles, environ 0.1% poids d'oxyde.

4 Discussion

La séquence paragenétique est représentée sur la figure 2. Le ciment de zircon est localisé du côté

oxydé et minéralisé du front d'oxydo-réduction. L'hypothèse suivante est proposée : les cristaux d'uraninite sont altérés par le fluide oxydant, l'uranium est facilement lessivable à la valence 6+ sous forme d'ions uranyle, mais pas le zirconium. Donc dans un front redox, le zirconium s'accumulera dans la partie oxydée du front et pourra se combiner avec la silice pour former du zircon.

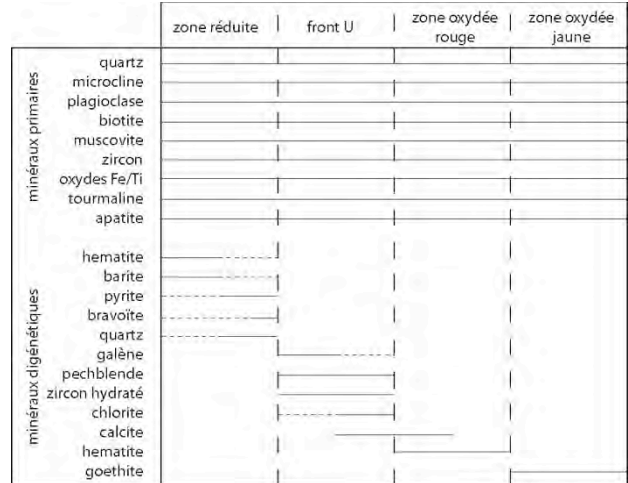


Figure 2 : Paragenèse minérale des échantillons provenant de la mine de la Cominak. Les minéraux sont classés selon deux catégories (les minéraux primaires et les minéraux diagénétiques).

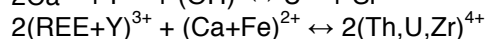
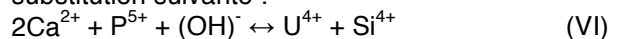
Le zircon possède la formule générale ATO_4 , où A est un cation dans un site octaédrique et T est un cation dans un site tétraédrique. Ce groupe est composé en outre de l'hafnon ($HfSiO_4$), la thorite ($ThSiO_4$), la coffinite ($USiO_4$) et le xénotime (YPO_4). Selon les corrélations entre les éléments des hypothèses sur les substitutions élémentaires peuvent être faite. Les substitutions avec le Zr sont :



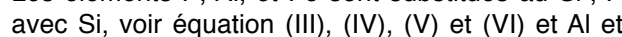
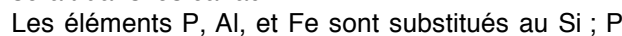
Les substitutions avec l'U sont :

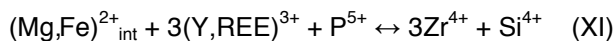


Le calcium ne montre aucune corrélation avec aucun autre élément, mais d'après la littérature (Deditius et al., 2008) la solution la plus forte serait une substitution avec l'U, selon les hypothèses de substitution suivante :



D'après la substitution (VI) le groupement $(OH)^-$ serait dans les canaux. Les éléments P, Al, et Fe sont substitués au Si ; P avec Si, voir équation (III), (IV), (V) et (VI) et Al et Fe avec Si de la manière suivante :





Dans ces deux dernières substitutions Al et Fe ne se trouvent pas dans la maille cristalline mais dans des canaux.

De plus, les totaux des analyses à la sonde électronique sont toujours inférieurs à 100%. Ces données suggèrent que ces zircons peuvent cristalliser avec des quantités variables de H₂O moléculaire, dans la structure, et indépendamment des autres éléments en substitution (aucune corrélation des teneurs en H₂O avec d'autres éléments). Selon Deditius et al. (2008) l'eau est présente sous forme de H₂O.

D'après ces données la formule suivante : (Zr, U)SiO₄, nH₂O est proposé.

La figure 3 présente les données dans un diagramme ternaire avec les 3 pôles de la formule structurale, sur lequel ont été rajoutées deux droites, l'une entre les pôles zircon (ZrSiO₄) et coffinite (USiO₄), l'autre entre les pôles zircon et uraninite (UO₂). Une solution solide entre un pôle U et un pôle Zr est donc proposé du fait que le zircon et la coffinite ont le même système cristallin.

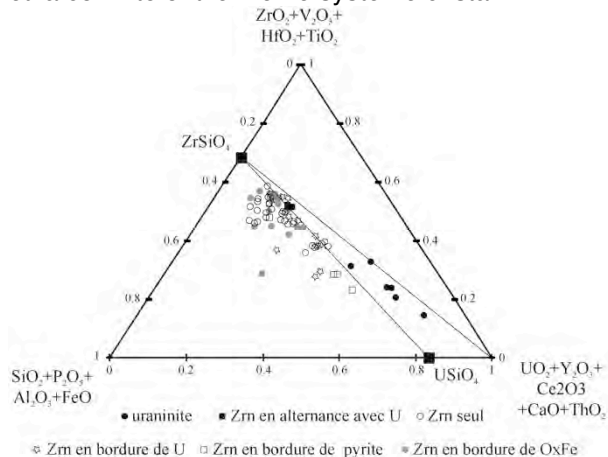


Figure 3 : Compositions des cristaux de zircon et de pechblende exprimée en pourcentage et d'après les substitutions décrites dans le texte : site-U (U+Y+Ca+Th+Ce), site Zr (Zr+V+Hf+Ti) et site-Si (Si+P+Al+Fe), séparés d'après leur proximité avec d'autre minéraux. Les carrés noirs représentent les compositions du pôle zircon et du pôle coffinite.

La précipitation des cristaux de zircon est contemporaine et/ou juste postérieure à la mise en place de la minéralisation en uranium. Selon Forbes (1989), le phénomène minéralisateur est un phénomène diagénétique avec des températures pouvant atteindre 160°C, déterminé par des mesures de températures d'homogénéisation des inclusions bi-phasées de la sphalérite contemporaine de la minéralisation en uranium.

D'après les travaux de Forbes et al. (1988) sur la matière organique continentale dans et autour du gisement d'Akouta, les modèles montrent un événement thermique court (moins de 1 Ma) de haute températures (180°C).

Toujours d'après ces données la température de

précipitation de ces zircons serait inférieure à 180°C. Ce serait donc la température la plus basse jamais observée pour la cristallisation diagénétique de cristaux de zircon.

5 Conclusions

C'est une situation exceptionnelle qui explique la présence de zircon authigène dans les grès du Guezouman au Niger. Tout d'abord la source du Zr provient du lessivage de produit volcanique dans un bassin sédimentaire. Le zirconium est présent dans les uraninites et pechblendes avec une teneur moyenne de 3% ZrO₂ maximum dans les gisements d'uranium lié à une source volcanique. La concentration en U dans les zircons est très importante, de même pour les teneurs en Zr dans pechblende. De plus, nous avons montré qu'une solution solide entre un pôle Zr et un pôle U est possible, ce qui correspondrait à un mélange entre la coffinite (USiO₄, nH₂O) et un zircon (ZrSiO₄). La formule suivante (Zr,U) SiO₄, nH₂O est proposé.

Cette étude sera complétée par des images et des clichés de diffraction qui seront réalisées sur un microscope électronique à transmission pour confirmer la cristallographie de ces zircons. Les datations U/Pb n'ont pas été présentées ici car les données ne sont pas encore traitées, mais feront partie intégrante de la présentation lors de cette journée diagenèse.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier la société AREVA Mines pour le support financier ainsi que Jean Pierre Milesi et Gilbert Stein pour le soutien de cette étude. Les auteurs sont très reconnaissants envers les sociétés AREVA Niger et Cominak pour le support financier ainsi que Yannick Lozac'h et Christian Girard pour leur soutien et leur accueil au Niger.

Références bibliographiques

- Bojanowski, M.J., Baginski, B., Clarkson, E., Macdonald, R., Marynowski, L., 2012. Low-temperature zircon growth related to hydrothermal alteration of siderite concretions in Mississippian shales, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164:245-259.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J., 2007. USGS digital spectral library splib06a: U.S. Geological Survey, Digital data series 231
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., 2008. The chemical stability of coffinite, USiO₄ nH₂O; 0<n<2, associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA. *Chemical Geology* 251:33-49.
- Forbes, P., 1989. Rôle des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des

fluides diagénétiques hydrothermaux pour la formation des minéralisations à U-Zr-Zn-V-Mo d'Akouta (Niger). Géol. Géochim. Uranium, Mém. Nancy, 17, 376p.

- Forbes, P., Landais, P., Bertrand, P., Brosse, E., Espitalié, J., Yahaya, M., 1988. Chemical transformation of type-III uranium master associates with the Akouta uranium deposit (Niger) : Geological implications. Chem. Geol. 71 :267-282.
- Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J., Pagel, M., 1984. Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger). C.R. Acad. Sc. Paris, série II, 298 :647-650
- Pagel, M., 2009. A review of the sources of uranium and associated elements in sediment-hosted U-Zr-Mo-V-Zn-(Hg) deposits. Proceedings of the 10th SGA Meeting, Townsville, Australia, Ed. P.J. Williams, Smart Science for exploration and Mining, p:601-603.
- Rasmussen, B., 2005a. Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at ~ 250°C. Contrib. Mineral. Petrol. 150:146-155.
- Rasmussen, B., 2005b. Evidence for pervasive petroleum generation and migration in 3.2 and 2.63 Ga shales. Geology 33:497-500.
- Taylor, D., Dalstra, H.J., Harding, A.E., Broadbent, G.C., Barley, M.E., 2001. Genesis of High-Grade Hematite Orebodies of the Hamersley Province, Western Australia. Economic Geology 96:837-873.

Origine et *timing* des processus diagénétiques des carbonates du Cénomanién moyen (Nord du Bassin aquitain): Impact sur les propriétés pétrographiques et de porosité

Thomas Rabourg, Benjamin Brigaud, Simon Andrieu

Université Paris-Sud, UMR-CNRS 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), bât. 504, 91 405 Orsay Cedex, France

Contact: benjamin.brigaud@u-psud.fr

Résumé L'étude des carbonates du Cénomanién du Nord du Bassin Aquitain vers Angoulême a permis de mettre en évidence une paragenèse minérale composée de quatre grandes phases de cimentations calcitiques (Cal 1a, Cal 1b, Cal 2 et Cal 3). A l'aide de mesures isotopiques sur ces ciments, un fluide météorique circulant durant l'enfouissement est supposé être à l'origine de la précipitation des calcites bloquant l'espace intergranulaire. De plus, cette étude a permis de mieux comprendre l'origine de la couleur jaune occasionnellement observée dans ces carbonates, caractéristique qualitative très recherchée par les entreprises exploitant les pierres de construction dans cette région. Cette couleur est due à la présence de goethite, sous la forme de petites sphérules de plusieurs micromètres à la surface des ciments tardifs de calcite. L'observation de glauconies parfois très altérées permet de relier cette précipitation de goethite à un phénomène de dissolution des glauconies, qui aurait libéré du fer reprécipitant ensuite sous forme de goethite.

1 Introduction

Les carbonates du Cénomanién moyen du Nord du Bassin Aquitain présentent des faciès variés et une coloration jaune/ocre. Il existe très peu d'études documentant l'origine de la couleur des calcaires, et les processus diagénétiques des formations carbonatées du Crétacé nord-Aquitain restent mal connus. Les objectifs de cette étude sont (1) de définir l'origine de la couleur jaune/ocre de ces calcaires, (2) d'élaborer une paragenèse minérale afin de replacer l'acquisition de la couleur jaune/ocre dans un calendrier diagénétique et (3) de reconstituer la nature des fluides à l'origine des cimentations.

2 Matériel et méthodes

Les observations pétrographiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique polarisant (couplé au logiciel JMicrovision pour la quantification de la porosité), de la platine de cathodoluminescence ainsi que du MEB-EDS. L'étude de la diagenèse a requis l'utilisation d'une coloration à l'alizarine et au ferricyanure de potassium. Les analyses minéralogiques et géochimiques ont été réalisées à l'aide du DRX et de l'analyseur XRF portatif TurboTracerSD. Les ciments carbonatés (n=35)

sont dissous avec de l'acide phosphorique 100% à 75 °C en utilisant une ligne de type Kiel I dual inlet connectée à un spectromètre de masse ThermoFinnigan 251. La reproductibilité, vérifiée par l'analyse de standards de laboratoire, est de l'ordre de $\pm 0.05\%$ (1σ) pour l'isotope de l'oxygène et $\pm 0.02\%$ (1σ) pour l'isotope du carbone.

3 Résultats/Discussions

Les observations et analyses couplées au MEB-DRX-XRF ont montré que la goethite, présente sous la forme de petites sphérules de plusieurs micromètres (Figure 1) à la surface des ciments de calcite, est responsable de la coloration ocre de ces calcaires. Ces mêmes observations ont mis en évidence la présence de nombreuses glauconies présentant différents états d'altération. La dissolution des glauconies, cartographiées au MEB, peut libérer du fer qui aurait précipité sous forme de goethite, ainsi que de la silice et de l'aluminium pouvant former de la kaolinite. L'étude des faciès et de la porosité montre que la couleur jaune/ocre est associée aux faciès à texture grainstone avec des échinodermes et présentant des porosités moyennes de 10-15%.

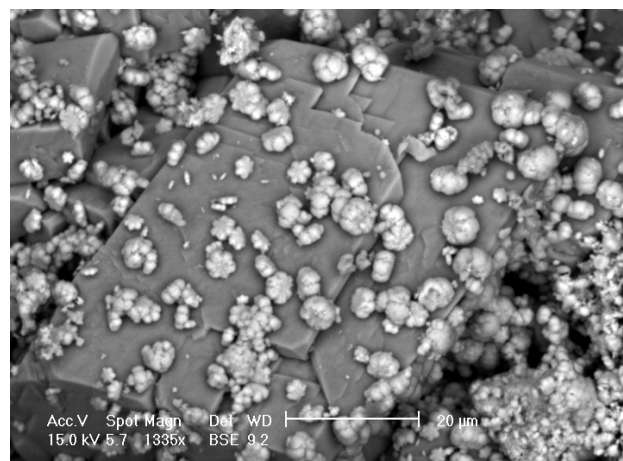


Figure 1. Sphérules d'oxy-hydroxydes de fer (1) de quelques micromètres recouvrant un rhomboèdre de calcite.

En outre, ce travail aura permis d'établir une paragenèse minérale montrant quatre grandes

phases de cimentations calcitiques (Cal 1a, Cal 1b, Cal 2 et Cal 3 ; Figure 2). Lors de l'éogénèse, les glauconies se forment dans les environnements profonds et distaux, à faible taux de sédimentation, avant d'être arrachées à leur milieu de formation et transportées par des courants vers des environnements plus proximaux de cordons carbonatés. Toujours durant l'éogénèse, les ciments de calcite Cal 1a et Cal 1b se forment, en frange isopaque autour des oolites, bryozoaires et bivalves et en syntaxie autour des échinodermes (Figure 3). Lors de la mésogénèse, sous faible enfouissement, les ciments Cal 2, de calcite ferreuse, et Cal 3, de calcite non-ferreuse, se développent en syntaxie autour des échinodermes (Figure 3). Lors de la télogénèse, la circulation d'un fluide hydrolysant entraîne la dissolution partielle des glauconies et la formation de goethite et de kaolinite.

Luminescence	Zonat.	Ref. ciment	Zonat.	Coloration	Fe ⁺⁺
Brun-orangé à orangé-jaune avec une terminaison jaune très vive		Cal 3		Rose/Mauve	0,5% - 3%
Rouge-orangé vif à brun foncé		Cal 2		Bleu clair à bleu foncé	-
Brun très foncé à brun-orangé clair				Violet/bleu foncé	
Fines bandes jaunes-orangés vif sur fond noir		Cal 1b		Bleu clair	-
Nuageuse, peu intense, brun à passés orangés		Cal 1a		Rose pâle	
Nuageuse, orange à passés brunâtres		Entroque		Rose pâle à bleu	
					Rouge brique

Figure 2. Comparaison de la luminescence et de la coloration (ferricyanure et alizarine) pour les ciments carbonatés dans des grainstones à entroques.

Les mesures isotopiques sur les rudistes indiquent un signal $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ originel typique d'une précipitation dans une eau marine, entre -3‰ et -1,7‰ pour le $\delta^{18}O$ et entre 2,5‰ et 3‰ pour le $\delta^{13}C$ (Figure 4). Les valeurs $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ sur les calcites Cal2 et Cal3 sont comprises entre -7,5‰ et -3,5‰ pour le $\delta^{18}O$ et entre 1,5‰ et 3,5‰ pour le $\delta^{13}C$.

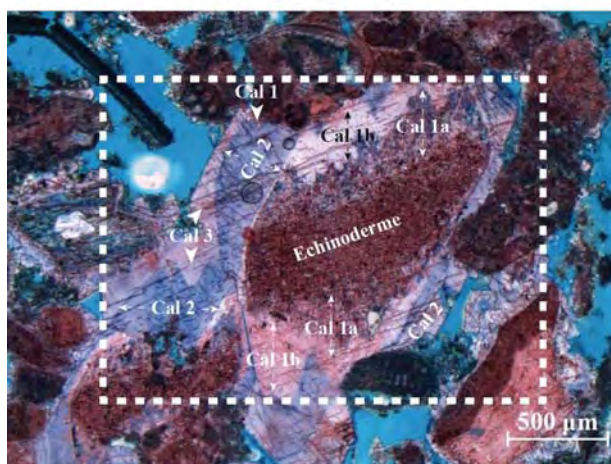
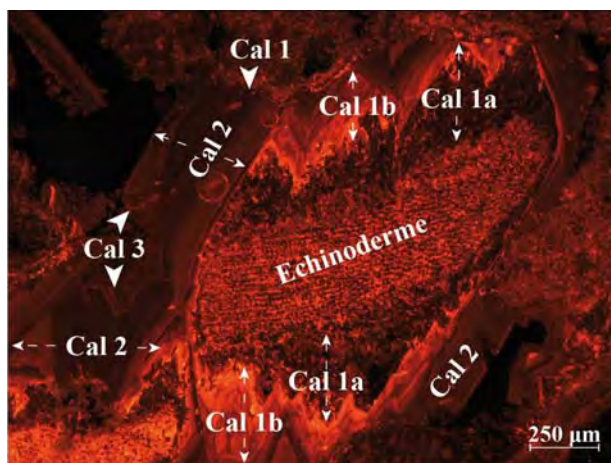


Figure 3. Différents stades de croissance de ciments calcitiques syntaxiaux dans un grainstone riche en échinodermes (cathodoluminescence et colorations).

Afin d'évaluer la possible composition des fluides parents à l'origine de la précipitation des calcites, une estimation de l'évolution thermique des sédiments est nécessaire dans la zone d'étude. La température minimum est celle au moment des dépôts au Cénomaniens, c'est-à-dire entre 25-30°C pendant une des périodes les plus chaudes du Crétacé (Pucéat et al., 2003). Le maximum thermique de la région d'Angoulême est atteint durant le maximum d'enfouissement à la fin du Crétacé, correspondant à environ 600 m de dépôt au-dessus des carbonates du Cénomaniens. En considérant un gradient géothermique de 30°C/km et une température de surface 20°C, la température atteinte à la fin du Crétacé dans les sédiments cénomaniens est d'environ 40°C. Depuis le début du Paléocène, les roches cénomaniennes sont exhumées avec une diminution des températures. L'intervalle de température durant l'enfouissement étant contraint (25-40°C), la composition en $\delta^{18}O$ du fluide poral à l'origine des calcites (les calcites ont un $\delta^{18}O$ variant de -7,5‰ à -3,5‰) est comprise entre -5‰ V-SMOW et +1‰ V-SMOW d'après l'équation de fractionnement calcite-H₂O de Kim and O'Neil (1997). Une eau marine du cénomaniens à l'origine des calcites présentant des

valeurs isotopiques entre -7,5‰ et -5‰ impliquerait des températures de 50 à 60°C, ce qui paraît non réaliste avec l'histoire thermique du nord du bassin aquitain. Un fluide météorique circulant durant l'enfouissement semble donc être à l'origine de la précipitation des calcites bloquant l'espace intergranulaire.

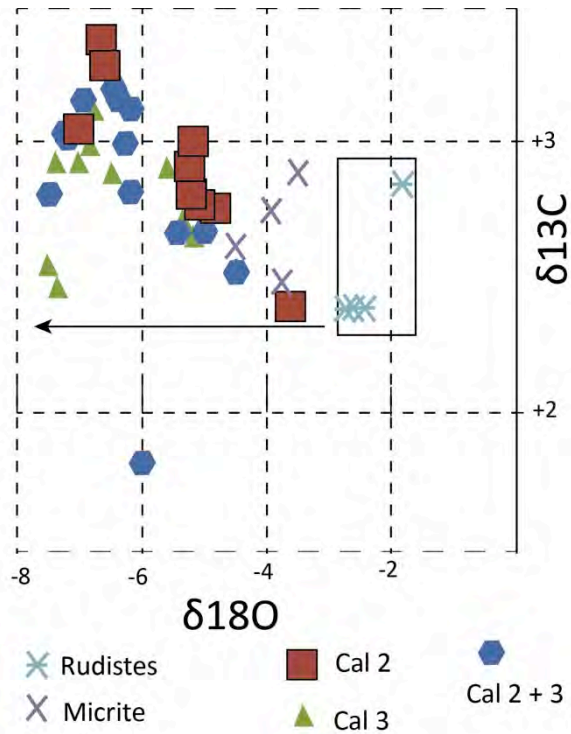


Figure 4. Graphique présentant les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur différents produits carbonatés.

Remerciements

Cette étude a reçu le soutien de la société ROCOMAT pour le financement de deux stages de Master et de la mise à disposition des forages carottés.

Références bibliographiques

- Kim, S.-T. and O'Neil, J.R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: pp. 3461-3475.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S. and Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography*, 18: 1029-1040.

Sedimentological control of diagenetic processes of the tidal sandstones of the Upper Cape Hay Formation (Permian, Bonaparte Basin, Australia): Impact on reservoir properties

Jessica Saiag^{*1,2}, Benjamin Brigaud¹, Eric Portier², Maurice Pagel¹, Guy Desaubliaux², Agathe Bucherie²

¹ Université Paris Sud, UMR/CNRS 8148 Géosciences Paris-Sud, bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France

² GDF-Suez EPI, 1 place Samuel de Champlain – Faubourg de l'Arche, 92930 Paris La Défense Cedex, France

*Present address: Université de Bourgogne, UMR/CNRS 6282 Biogéosciences, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France

Contact: saiag.jessica@gmail.com

Abstract. The deep silicoclastic reservoir (> 3500 m) of the Bonaparte Basin (northern Australia) exhibits wide heterogeneity in porosity (2 to 26%) and permeability (0.001 to 2500 mD). To investigate this variability, 42 samples were taken from five wells drilled through the uppermost Cape Hay reservoir. Six facies were identified: (1) mud flat, (2) sand flat, (3) top of tidal bar, (4) mid tidal bar, (5) base of tidal bar, and (6) upper offshore/lower shoreface transition zone facies.

The paragenetic sequence comprises seven diagenetic processes: (1) synsedimentary ferrous chlorite coatings, (2) mechanical compaction, (3) quartz overgrowth, (4) feldspar alteration-dissolution and quartz corrosion, (5) authigenic clays (illite and kaolinite), (6) ferrous calcite cementation, and (7) chemical compaction subsequent to mechanical compaction.

Mid and top of the tidal bars generally exhibiting the best porosity ($\Phi > 15\%$) and permeability values ($k > 10$ mD). Chlorite grain coatings fully covering detrital grains were systematically emplaced in this sand bar facies at the end of the third-order transgressive episode. This clay coating inhibited silicification. This proves to be the key parameter behind good Φ - k qualities.

Keywords: tidal sand bar, grain coatings, petrophysical properties.

1 Introduction

Reservoir quality varies with porosity (Φ) and permeability (k). These parameters depend on initial properties and diagenesis history.

The initial porosity of sand is typically about 40% during deposition; it declines with burial following the general curve of porosity loss with depth (Bahlis & De Ros, 2013). In some instances, abnormal high porosity of deep silicoclastic rocks (> 3500 m) as observed in the North Sea, implies that other parameters should be taken into account (Ehrenberg, 1993). The presence of well-developed clay films or rims around the detrital grains (grain coatings) or the presence of microquartz around quartz grains are factors recognised as inhibiting siliceous cementation and so preserving porosity (Heald & Larese, 1974; Wilson & Pittman, 1977; Ehrenberg, 1993; Ajdukiewicz & Larese, 2012).

The tidal sandstones of the Cape Hay Formation (Permian) in the Bonaparte Basin (Northern

Australia) are deeply buried (> 3500 m). This clastic reservoir overcame a high diagenetic overprint, resulting in highly variable reservoir properties, with porosity (Φ) ranging from a few percent up to 25%, and permeability (k) varying from 0.01 mD to several hundred mD. Some of these values are abnormal at these depths. This field is therefore a prime subject to investigate the impact of sedimentology and diagenesis on reservoir properties preservation and to understand how these parameters are correlated.

2 Geological setting

Studied reservoir is located in the Petrel Sub-Basin of the Bonaparte Basin. It is a Paleozoic basin corresponding to an aborted rift that evolved into a passive margin (Gun, 1988).

The basin history is characterized by a rapid subsidence from Carboniferous until Late Permian, followed by a slight regional uplift during Late Trias, then by a gently subsiding phase from Jurassic to present (Kennard, 2002).

Studied reservoir is located in the Cape Hay Formation (Permian). Reservoir R1 corresponds to a second-order transgressive phase, starting by fluvial and estuarine deposits and ending with the deposition of the Pierce carbonates. In accordance with the presence of *Skolithos-Cruziana* ichnofacies it suggests a brackish environment in an estuary setting (Wood & Lemon, 2007).

3 Materials and methods

Porosity and permeability were measured on 418 plug samples from five wells. Out of these samples, 42 were selected, representative of the heterogeneity of facies and petrophysical properties along the five wells.

Depositional facies and diagenetic features were studied using a Leica DM750P optical microscope. These observations were systematically supplemented by cathodoluminescence petrography performed with an OPEA cathodyne, (14–16 kV and 200–250 mA) coupled to a BX41

Olympus microscope and a digital CCD Qimaging QICAM fast 1394 camera in order to refine the different cementation stages. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analyses were carried out on 25 thin sections and 8 fresh broken surfaces with a Philips XL30 SEM. Clay mineral assemblages were identified on 41 samples using a PANalytical X'Pert Pro with a Cu anticathode ($K\alpha_1=1.540598$, 45 kV; 40 mA) X-ray diffraction (XRD). The proportions of residual primary porosity, secondary porosity (feldspar alteration), detrital quartz, feldspar, lithics, quartz overgrowth, carbonate cement and clays in the 42 thin sections were quantified using a point counting JmicroVision Image analysis system (Roduit, 2007) with a minimum of 300 counts per section by overlaying images obtained with an optical microscope and by cathodoluminescence.

4 Results

4.1 Sedimentology

Logs and facies association were described by Desaubliaux & Bucherie (2011). Sedimentary facies were refined as followed: Facies F1a (Mud flat) is a poorly sorted heterolithic wavy to lenticular bedded sandstone. Facies F1b (Sand flat) is a fine to medium grained, bi-directional current ripple bedded sandstone. Facies F2a (Top of sand bar) is a clean fine sandstone. Facies F2b (Middle of sand bar) is a fine to medium grained, sigmoidal cross-bedded sandstone. Facies F2c (Bottom of sand bar) is an 50cm-bedded heterolithic sandstone facies with erosional base and sedimentary structures evolving from current ripple in the lower bed to swaley cross stratification and sigmoidal mega-ripple at the top. Facies F3 is a heterolithic very well sorted, fine grained, wavy cross bedded sandstone.

These facies are associated with a tidally dominated estuarine depositional environment, near outlet (tidal delta and spit).

4.2 Diagenesis

Seven diagenetic events have been identified from the petrographic study of the 42 samples. Each of these events is described and replaced in a paragenetic sequence (Figure 1).

	Eogenesis	Mesogenesis
Chlorite coating		
Chemical compaction		
Quartz overgrowth		—————
Feldspar and quartz partial dissolution		—————
Kaolinite		—
Illitization		—————
Ferrous calcite cement		—————

Figure 1. Paragenetic sequence.

Automorphic ferrous chlorite particles, arranged

perpendicular to the detrital grain surface, are forming a 2 to 10 μm thick coating (Figure 2). These coatings may be discontinuous and were formed during eodiagenesis. Chlorite may be interstratified as chlorite/kaolinite according to the various specific peaks identified by XRD.

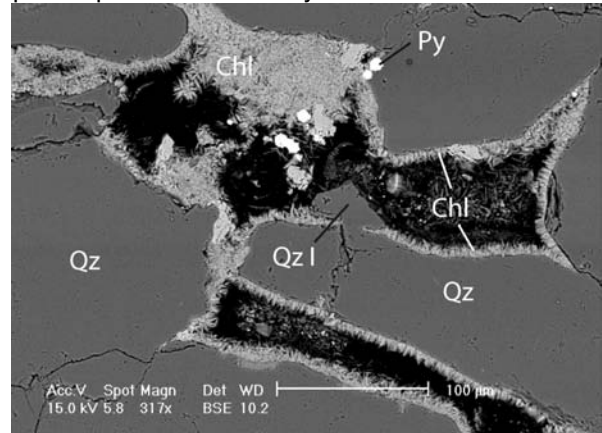


Figure 2. SEM photograph of continuous grain coating and grain filling of chlorite. Qz: quartz, Qz I: quartz overgrowth, Chl: chlorite, Py: pyrite.

The types of contact between quartz detrital grains vary significantly from the simple point contact to grain suture. Compaction began after the grain coatings had formed because the coatings are found at the interfaces between the detrital grains and coatings are generally continuous around grains. Authigenic quartz cements developed around detrital quartz grains after grain coatings chlorite. Overgrowths thickness varies from a few micrometres to more than 100 μm , with an average value of about 70 μm . Two major phases of silicification are observed: (1) the first is a brown-orange luminescence and (2) the second stage is black-purple and weakly luminescent. Silicification rate ranges from 2 to 30%. In some samples, quartz overgrowth occludes almost totally porosity. $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements were made on the two types of quartz overgrowth. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the first quartz overgrowth ($n=13$) range from 11‰ to 20‰ SMOW with a median value of 13.8‰ SMOW. Half of the values are between 12.6‰ and 15.5‰ SMOW. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the second quartz overgrowth ($n=17$) oscillate between 13‰ and 24.2‰ SMOW with a median value of 18‰ SMOW. Half of the values are between 15.7‰ and 19.8‰ SMOW.

Frequent feldspars, partially or totally dissolved are observed. Dissolution occurred preferentially along the cleavage planes. Point counting of this secondary porosity yields values from 0 to 12%. The silicification phase grows in the intergranular pore space but never in the dissolution pore space. Feldspar alteration occurred after the silicification stages. Quartz overgrowths exhibit corrosion stages as well. These two dissolution/corrosion stages seem to be closely related.

The kaolin group clay minerals are found in 14

samples. These crystals are found in the intergranular pores only and often on the edges of highly corroded quartz grains indicating that they likely formed after silicification and dissolution.

Illite is found in all of the samples, and consist of fibre-like crystals, developing along the cleavage of altered feldspars or in contact with kaolin group clays.

Only two samples display ferrous calcite cement which forms poikilotopic crystals. It represents 15 to 20% of the samples. Calcite and dolomite cements fills intergranular and secondary porosity. The appearance of calcite cements after the quartz overgrowths and illite crystallisation can be clearly observed. Four analyses of stable isotopes performed on calcite cements display $\delta^{13}\text{C}$ values from -5.69‰ to -5.26‰ PDB and $\delta^{18}\text{O}$ values from -16.94‰ to -16.53‰ PDB. Two analyses of stable isotopes performed on two dolomite cements reveal $\delta^{13}\text{C}$ values of -7.14‰ and -7.04‰ PDB and $\delta^{18}\text{O}$ values of -11.75‰ and -11.42‰ PDB.

5 Discussion

5.1 Relation between depositional environment and petrophysical properties

Only two facies exhibit good reservoir properties: the top (F2a) and middle (F2b) parts of the estuary sand bars. But these facies do not invariably have good Φ -k properties, implying that this factor alone cannot predict the location of reservoir rocks.

Good reservoir properties are generally associated with poorly sorting and coarse sandstone facies.

5.2 Relation grain coatings, petrophysical properties and sequence stratigraphy

Only ferrous chlorite and chlorite/kaolinite coatings that entirely cover the detrital grains promote high porosity (10 – 25%) and permeabilities (1 – 2500 mD). Such total chlorite coatings are only found in the sandy tidal bar facies (F2a, F2b, F2c) of the top of the reservoir R1. Grain coatings is associated with chlorite filling only in the bottom of sand bar (F2c). The sequence stratigraphy can be used to predict the location of grain coatings in the sandstones and therefore to predict the good-quality reservoirs. Grain coatings develop at the end of the second-order transgressive hemi-cycle during the maximum marine influence. At higher frequency, total grain coatings develop during the 3rd or 4th order transgressive hemi-cycle in the top of sand bars. This high hydrodynamic depositional environment corresponding to the estuary inlet seems to be favorable to formation/deposition of chlorite.

5.3 Relation between burial diagenesis and petrophysical properties

Quartz overgrowth is mainly controlled by grain coating. More continuous coating, less silicification is developed and more porosity is preserved. Silicification can filled up to 30% of initial porosity, resulting in < 15% porosity. The $\delta^{18}\text{O}$ values (fluid) for temperatures from 80 to 130 °C vary between -11‰ SMOW and -2‰ SMOW for the first overgrowth (brown-orange), and therefore correspond to meteoric waters. For the second generation (black-purple), the $\delta^{18}\text{O}$ range from -8‰ to 2‰ SMOW, also corresponding to meteoric fluids if considered temperature is in the order of 80–90°C or to sea water if temperature is close to 130 °C. Feldspar alteration creates secondary porosity proportionally to the quantity of initial feldspar (3 – 17%). Half of the initial feldspars are dissolved following acidic fluid circulation, creating up to 8% secondary porosity. However, top of reservoir have the lowest initial feldspar contents and yet there is the most porous. This is therefore not the most important factor controlling the location of porous zones. In addition, the release of silica, aluminium and potassium into the solution during feldspar dissolution allows the formation of authigenic minerals including kaolinite and fibrous illite. Feldspar dissolution promotes the precipitation of clay and is ultimately the cause of the loss of porosity, which can be reduced to less than 5%. Calcite cementation, which is present only locally, entirely fills the porosity, resulting in porosity of less than 5%. Assuming temperatures ranging from 100°C to 130°C and given the $\delta^{18}\text{O}$ PDB values of -16‰ for calcite, it suggests circulation of basinal fluids which lost their ^{16}O , with $\delta^{18}\text{O}$ water of -2‰ to 2‰ SMOW. $\delta^{18}\text{O}$ PDB values of -11‰ for dolomite and temperatures of between 100 °C and 130 °C also suggest basinal fluids having lost their ^{16}O , with $\delta^{18}\text{O}$ water values of between 0‰ and 4‰ SMOW.

To summarize, the presence of total grain coatings largely controls the physico-chemical processes occurring during burial, such as the silicification.

5.4 Rock typing for a possible prediction of petrophysical properties

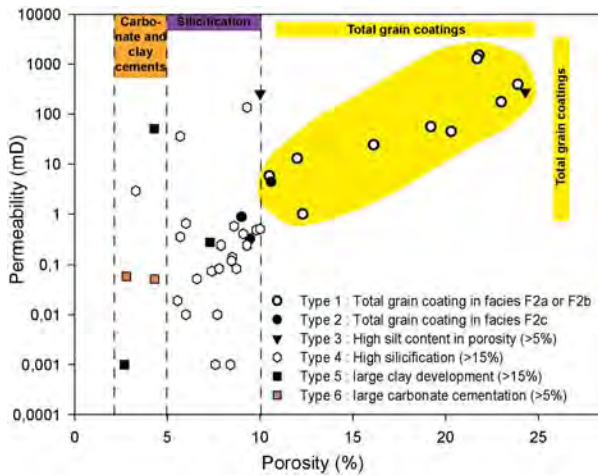


Figure 3. Porosity-Permeability crossplot for all 42 samples showing appartenance to Rock type.

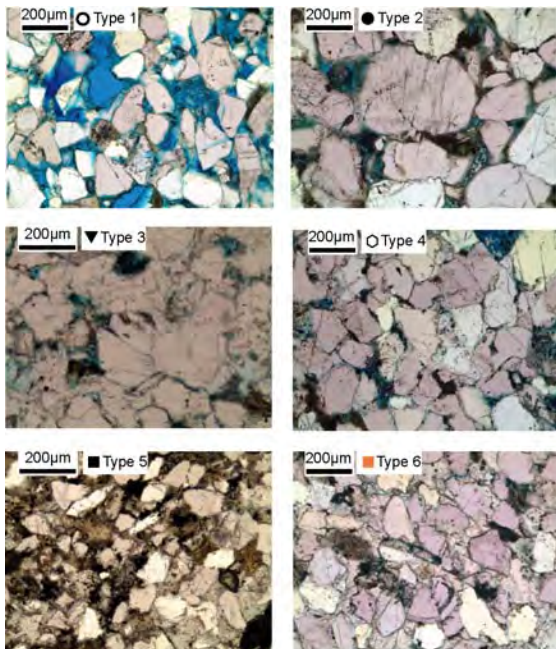


Figure 4. Rock typing of the 42 samples. Blue resin fills porosity.

From the relationship of porosity and permeability with the sedimentological and diagenetic parameters, and principal component analysis (PCA) six rock types of sandstone was created (Figure 3-4).

High Φ -k values ($> 10\%$ and > 1 mD) are explained by the presence of total chlorite or interstratified chlorite-kaolinite coatings associated with top (F2a) and mid (F2b) tidal bar facies (Rock Type I).

The presence of continuous grain coatings and intergranular space filling in the base of tidal bar facies (F2c) (Rock Type II) is associated with moderate Φ -k values (8–12% and 0.1–10 mD).

The presence of silts in porosity is associated with

permeability values greater than 100 mD (Rock Type III).

Porosity values between 5 and 10% correspond to intense silicification ($> 15\%$) (Rock Type IV).

The presence of filling by authigenic clays (Rock Type V) or by ferrous calcite cement (Rock Type VI) occludes porosity reducing it to less than 5%.

6 Conclusion

The detailed study of the Cape Hay Formation has permitted to identify five facies corresponding to estuary inlet environment with tidal sand bar deposits.

Seven phases of physico-chemical transformation related to basin history has been characterized. These diagenetic processes have an influence on petrophysical properties. In the case of the studied reservoir, the presence of continuous chlorite or interstratified chlorite-kaolinite coating is a determining factor for the preservation of good quality reservoir. These coating developed preferentially in the upper part of sand bar facies during the end of a second-order transgressive hemi-cycle.

References

- Ajdkiewicz, J. M. & Larese, R. E., 2012. How clay grain coats inhibit quartz cement and preserve porosity in deeply buried sandstones: Observations and experiments. *AAPG Bulletin*, 96(11), pp. 2091-2119.
- Bahlis, A. B. & De Ros, L. F., 2013. Origin and impact of authigenic chlorite in the Upper Cretaceous sandstone reservoirs of the Santos Basin, eastern Brazil. *Petroleum Geoscience*, 19, pp. 185-199.
- Desaubliaux, G. & Bucherie, A., 2011. Tern Frigate: Geological setting - sedimentological model. GDF Suez internal report.
- Ehrenberg, S. N., 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: Examples from the Norwegian continental shelf. *AAPG Bulletin*, 77, pp. 1260-1286.
- Gun, P. J., 1988. Bonaparte Basin: Evolution and structural Framework. The North West Shelf Australia by P. G. and R. R. Purcell.
- Heald, M. & Larese, R. E., 1974. Influence of coatings on quartz cementation. *Journal of sedimentary Petrology*, 44, pp. 1269-1274.
- Kennard, J. M., 2002. Subsidence and thermal history modelling, Petrel Basin. The Sedimentary Basins of Western Australia 3, by M. Keep & S. J. Moss.
- Roduit N. 2007, JMicroVision : un logiciel d'analyse d'images pétrographiques polyvalent, Thèse n°3830, Université de Genève, Suisse.
- Wilson, M. D. & Pittman, E. D., 1977. Authigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 47, pp. 3-31.
- Wood, G. R. & Lemon, N. M., 2007. A sequence stratigraphic model for Petrel & Tern field reservoirs. Santos Ltd.

Sources of reduced sulfur in economic Laisvall-type sandstone-hosted Pb-Zn deposits at the eastern erosional front of the Scandinavian Caledonides, Sweden

Nicolas J. Saintilan¹, Jorge E. Spangenberg², Michael B. Stephens^{3,4}, Elias Samankassou¹, Lluís Fontboté¹

¹Department of Earth and Environmental Sciences, University of Geneva, Rue des Maraîchers 13, 1205 Genève, Switzerland

²Institute of Earth Sciences, University of Lausanne, Building Geopolis, 1015 Lausanne, Switzerland

³Geological Survey of Sweden (SGU), Box 670 SE-751 28 Uppsala, Sweden

⁴Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Division of Geosciences, Luleå University of Technology, SE-971 87 Luleå, Sweden

Contact: nicolas.saintilan@unige.ch

Abstract. The Laisvall stratabound Pb-Zn deposit is hosted in Ediacaran–Cambrian sandstone along the eastern erosional front of the Scandinavian Caledonides. The highest Pb and Zn grades occur at the top of two sandstone paleoaquifers and along feeder faults rooted down in the Proterozoic basement. The geometry is suggestive of a sour gas trap that accumulated at the top of paleoaquifers due to density. In theory, this gas provides H₂S by thermogenic sulfate reduction to the metal-bearing fluids and triggers precipitation of Pb-Zn sulfides. The present extensive and structurally-orientated sulfur isotope survey identified three sources of reduced sulfur at Laisvall: i) mainly H₂S produced during Thermogenic Sulfate Reduction (TSR) of Cambrian-Ordovician HSO₄⁻ by hydrocarbons; ii) H₂S of early biogenic pyrite and pre-sphalerite stage euhedral pyrite locally replaced by galena ± sphalerite; iii) minor H₂S from sulfide leached in the crystalline basement rocks identified in sphalerite in feeder fault areas. TSR-derived reduced sulfur is identified as a key condition for Laisvall-type mineralization at economic level. Consumption of earlier pyrite species in Pb-Zn sulfides is indicative of a system starved in reduced sulfur once TSR-derived reduced sulfur is consumed.

Keywords. Thermogenic sulfate reduction, pyrite, sandstone, Cambrian, Laisvall

1 Introduction

Stratabound, non-stratiform, epigenetic galena-sphalerite mineralization in Ediacaran–Cambrian sandstone, including the previously mined deposits at Laisvall and Vassbo, occurs along the eastern erosional front of the Scandinavian Caledonides in Sweden and Norway (Zachrisson, 1980; Stephens, 1986). The sandstone is part of a transgressive, siliciclastic, platformal sedimentary sequence that rests unconformably on top of Proterozoic crystalline basement beneath the Caledonian thrust nappes (Willdén, 1980; Gee et al., 1985). The current study focuses on the sulfur isotopic composition of sulfide and sulfate phases identified in the paragenetic sequence at the Laisvall stratabound Pb-Zn deposit

(Northern Sweden), which is hosted in autochthonous sandstone. The aims of the work are two-fold: i) evaluate the different sources of reduced sulfur H₂S at Laisvall, ii) given the relationships between sulfide, sulfate phases and gangue minerals, it is proposed a relative timing of the different events that concurred to supply H₂S during and after diagenesis in sandstone.

The present study is part of a broader project aiming to re-evaluate the role of the crystalline basement, the migration flow path, the driving force, the precipitation mechanism and the age of sandstone-hosted Pb-Zn mineralization in a structurally-constrained geological framework.

2 Geological setting

Thrust sheets dominate the structural framework of the Scandinavian Caledonides (Stephens, 1988). Gee (1975), Roberts & Gee (1985) established a systematic nomenclature for the tectonostratigraphy in the Scandinavian Caledonides in ascending order upwards, referred to as the Lower, Middle, Upper and Uppermost Allochthons. The Lower Allochthon was thrust on the thin veneer of Ediacaran–Cambrian, locally through to Lower Ordovician, autochthonous sedimentary rocks that were deposited on the platformal margin to the continent Baltica (Gee, 1975; Roberts & Gee, 1985; Gee et al., 2010). Sheets at lower tectonostratigraphic levels comprise the shortened margin of the continent Baltica and, those at higher levels, terranes derived outboard from this continent in oceanic or foreign continental environments. Amalgamation of these terranes with the margin of Baltica occurred during closure of the Iapetus Ocean in the early Paleozoic (Stephens, 1988). This closure involved subduction of a margin to the continent Baltica (Stephens, 1988) at c.490 Ma (Root & Corfu, 2012) in connection with a continent-outboard arc collision (Stephens, 1988; Gee et al., 2010), followed by exhumation of high-pressure

rocks (eclogites) and the development of a foreland basin and a foreland bulge to the “east” during the early Ordovician (Stephens, 1988; Root & Corfu, 2012), all prior to terminal continent-continent (Baltica-Laurentia) collision that probably started close to the Ordovician-Silurian boundary at c. 450 Ma (Stephens, 1988; Gee et al., 2010; Root & Corfu, 2012).

At Laisvall, the autochthonous stratigraphy is well developed and preserved underneath the main decollement in the Alum Shale Formation and the overlying allochthonous thrust sheets. The Palaeoproterozoic basement is composed of granite which formed at 1.8 Ga. The basement is overlain by the Ediacaran–Cambrian Laisberg Formation (35–40 m thick; Nielsen & Schovsbo, 2011) passing upward into the Grammajukku and Middle Cambrian Alum Shale Formations (Ljungner, 1950; Rickard et al., 1979; Willdén, 1980). The Laisberg Formation represents a transgressive, sandstone-dominated sequence (Willdén, 1980; Nielsen & Schovsbo, 2011). Mineralization occurs as disseminated mottles and bands of galena and/or sphalerite that constitute interstitial epigenetic cement (Rickard et al., 1979; Willdén, 1980) in the porous sandstone paleoaquifers. Calcite, quartz, K-feldspar, fluorite, and barite occur as accessory to locally dominant cement phases. In places, apatite is found intergrown with sphalerite while organic compounds are intergrown with sphalerite or barite (Saintilan et al., 2014). Scarce steeply-dipping galena-sphalerite-calcite veinlets cut through the sulfide-cemented sandstone. Mineralization is hosted in two distinct sandstone paleoaquifers; the Lower and Upper Sandstones (Rickard et al., 1979; Willdén, 1980) of the Laisberg Formation (LSOB and USOB, respectively). In the Lower Sandstone, the ore body is between 12 and 27 m thick, locally thinning to 4 meters, with Pb grades between 0.1 and 10 %. Zn grades are generally below 1 %. In the Upper Sandstone, the ore body is 6–8 m thick in average, locally up to 11 m thick. Pb grades are between 1 and 4 %, locally up to 12 %, while Zn grades are between 1 and 5 %. The Zn:Pb ratio is about 8:1 in the Upper Sandstone. The Grammajukku Formation, which caps the Upper Sandstone, comprises various shale and siltstone with subordinate sandstone intercalations. The Alum Shale Formation is composed of black pyritic shale (Ljungner, 1950; Willdén, 1980; Nielsen & Schovsbo, 2011).

The ore bodies display a funnel-geometry, fault-rooted at Laisvall. Metal distribution patterns are similar in both ore bodies and are characterized by Pb-rich cores proximal to the basement-steered structures, while Zn-rich shells are more distal relative to these structures. The funnel-shaped ore geometry is interpreted to reflect fault-rooted migration path and the metal precipitation mechanism (Saintilan et al., accepted in Economic

Geology, 2015).

The highest Pb and Zn grades occur at the top of the sandstone paleoaquifers (Saintilan et al., accepted in Economic Geology, 2015) in a similar manner as the variation in grades and paleoaquifer settings recognized in several carbonate-hosted MVT Zn-Pb deposits (e.g., San Vicente deposit in Peru, Fontboté & Gorzawski, 1990; Topla-Mežica deposits in Slovenia; Spangenberg & Herlec, 2006). This geometry is suggestive of a sour gas trap that accumulated at the top of paleoaquifers due to density (Saintilan et al., accepted in Economic Geology, 2015). In theory, this gas provides H₂S by thermogenic sulfate reduction to the metal-bearing fluids and triggers precipitation of Pb-Zn sulfides (e.g., Anderson and references therein, 2008).

3 Methodology

In the present study, a detailed paragenetic sequence was established for the Laisvall deposit including several mineral phases that had not been described earlier. Transmitted and reflected light microscopy observations were combined with optical and SEM-cathodoluminescence studies. Stable isotope sulfur geochemistry was conducted on sulfide and sulfate phases belonging to the different paragenetic stages. The sulfur isotope analyses were done using a Carlo Erba 1108 elemental analyzer - continuous flow- isotope ratio Thermoquest/Finnigan Delta S mass spectrometer (EA/IRMS) system (Giesemann et al., 1994) at the University of Lausanne. The sulfur isotope values are reported as per mil relative to the V-CDT standard. The reproducibility of the EA/IRMS measurements, evaluated by replicate of laboratory standards (barium sulfate, sphalerite, pyrite, silver sulfide) is better than $\pm 0.3\%$ (1σ). Raman spectrometry was utilized to determine the composition of organic phases included in pre-mineralization cements.

4 Results

The sulfur isotope results (Fig. 1) show uniform $\delta^{34}\text{S}$ values between +22.0 and +34.0 ‰ for sphalerite (n=40), and between +18.0 and +28.0 ‰ for galena (n=73) in the LSOB and USOB. Some sphalerite crystal fragments sampled in the USOB in the feeder fault area of the Central Malm (Saintilan et al., accepted in Economic Geology, 2015) have $\delta^{34}\text{S}$ value of 2.3 ‰. Euhedral pyrite predates sphalerite and galena in both the LSOB and USOB. This pyrite in the LSOB has $\delta^{34}\text{S}$ values between 21.7 and 30.6 ‰ (n=7) while it has $\delta^{34}\text{S}$ values between 21.0 and 32.5 ‰ in the USOB (n=14). This pyrite may have resulted from the thermal maturation of sulfur-bearing organic compounds in Laisvall sandstone during diagenesis, as suggested by Saintilan et al. (2014)

in the case of the Vassbo sandstone-hosted Pb-Zn deposit in Central Sweden. Ohmoto and Goldhaber (1997) suggested that such pyrite should have $\delta^{34}\text{S}$ values lower than contemporaneous seawater by 15 ‰. Considering $\delta^{34}\text{S}$ values for Cambrian-Ordovician seawater between +27.0 and +33.0 ‰ (Claypool et al., 1980), pyrite should have values between +12.0 and +18.0 (e.g., pyrite at Vassbo, Saintilan et al., 2014). However, at Laisvall, it seems more likely that pre-sphalerite stage pyrite precipitation resulted from the reduction in steps of sulfate species (e.g., thiosulfate) by organic matter (e.g., Spirakis & Heyl, 1993).

At the top of the USOB, at the contact with the overlying shale of the Grammajukku Formation, one pyrite was found with $\delta^{34}\text{S}$ value of -6.4‰. Pyrite in shale of the Grammajukku Formation has $\delta^{34}\text{S}$ value of -10.1 ‰ (n=1).

On the other hand, barite in the LSOB has $\delta^{34}\text{S}$ values between +14.0 and +15.7 ‰ (n=4) while barite in the USOB has $\delta^{34}\text{S}$ values between +14.7 and +32.7 ‰ (n=8). The present study confirmed that pyrite in black alum shale has values between +14.5 and +16.0 ‰, as previously shown by Rickard et al. (1979).

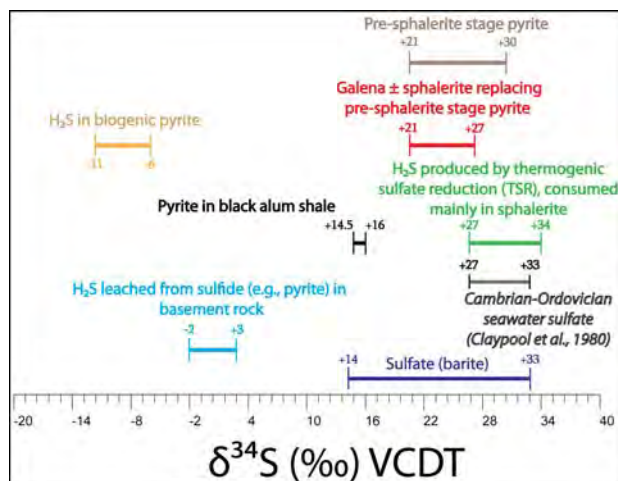


Figure 8. $\delta^{34}\text{S}$ values VCDT of sulfide and sulfate at Laisvall. The three sources of reduced sulfur are identified.

5 Discussion

Barite postdates biogenic pyrite and euhedral pyrite, but predates Pb-Zn sulfides at Laisvall. Sulfate in barite is suggested to have two origins: i) barite sulfate in the LSOB may come from the oxidation of pyrite in the overlying Alum Shale Formation; ii) barite sulfate in the USOB may result from mixing between Cambrian-Ordovician seawater and oxidation of pyrite in the overlying Alum Shale Formation.

The present extensive and structurally-orientated sulfur isotope survey identified three sources of reduced sulfur at Laisvall (Fig. 1): i) mainly H_2S ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfides}}$: +27 to +34 ‰) produced during

Thermogenic Sulfate Reduction (TSR) of Cambrian-Ordovician HSO_4^- by hydrocarbons (the presence of hydrocarbons being illustrated by pyrobitumen intimately intergrown with sphalerite, methane inclusions in sphalerite and pyrobitumen included in pre-sphalerite stage barite cement); ii) H_2S of early biogenic pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$: -10.1 to -6.4 ‰) and pre-sphalerite stage pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$: +21 to +30 ‰) locally replaced by galena ± sphalerite; iii) minor H_2S from sulfide ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfides}}$: -2 to +3 ‰) leached in the crystalline basement rocks identified in sphalerite in feeder fault areas. TSR-derived reduced sulfur is identified as a key condition for Laisvall-type mineralization at economic level. Consumption of biogenic and/or pre-sphalerite stage pyrite in Pb-Zn sulfides is indicative of a system starved in reduced sulfur once TSR-derived reduced sulfur is consumed.

It is suggested that TSR occurred in a closed system to HSO_4^- and reduction of sulfate was completed before the metal-bearing fluids reached the site of deposition. Barite, calcite and fluorite cementation of the reservoir occurred during and after TSR, as indicated by bitumen inclusions in barite.

Acknowledgements

This research is financially supported by Boliden AB (Sweden) and the Swiss National Foundation (SNF, Switzerland, FN 146 353). The Geological Survey of Sweden (SGU) has also provided financial and logistic support for much of the fieldwork in Sweden. The staff at SGU in Malå, especially Jerry Hedström, is thanked for their help at the national core archive and for the supply of past reports. The authors are grateful to Boliden AB via Hans Årebäck (former Exploration manager) for financial and logistic support for the work carried out in Boliden and to the staff working at the core archive in Boliden for their help in supplying drillcores.

References

- Anderson, G.M., 2008, The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-Type ore deposits: *Economic Geology*, v.103, p.1683-1690.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., & Zak, I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: *Chemical Geology*, v. 28, p. 199-260.
- Fontboté, L. & Gorzawski, H., 1990, Genesis of the Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposit of San Vicente, Central Peru: Geologic and isotopic (Sr, O, C, S, Pb) evidence: *Economic Geology*, v.85, p.1402-1437.
- Gee, D.G., 1975, A tectonic model for the central part of the Scandinavian Caledonides: *American Journal of Science*, v.275A, p.468-515.
- Gee, D.G., Guezou, J.-C., Roberts, D. & Wolff, F.C., 1985, The central-southern part of the Scandinavian

- Caledonides, in Gee, D.G. and Sturt, B.A., eds., *The Caledonide Orogen-Scandinavia and related areas*: New York, Wiley, J. and Sons Ltd, p. 109-134.
- Gee, D.G., Juhlin, C., Pascal, C. & Robinson, P., 2010, Collisional orogeny in the Scandinavian Caledonides (COSC), *Journal of the Geological Society of Sweden (GFF)*, v. 132, p. 29-44.
- Giesemann, A., Jager, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.P., & Brand W.A., 1994, Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass-spectrometer. *Analytical Chemistry*, v.66, p. 2816-2819.
- Ljungner, E., 1950, Urbergsytans form vid Fjällranden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, Bd 72, H 3 (in Swedish).
- Nielsen, A.T. & Schovsbo, N.H., 2011, The Lower Cambrian of Scandinavia: Depositional environment, sequence stratigraphy and paleogeography: *Earth-Science Reviews*, v.107, p.207-310.
- Ohmoto, H., & Goldhaber, M. B., 1997, Sulfur and carbon isotopes. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3, 517-612.
- Rickard, D.T., Willdén, M.Y., Marinder, N.E., Donnelly, T.H., 1979, Studies on the genesis of the Laisvall sandstone lead-zinc deposit, Sweden: *Economic Geology*, v.74, p.1255-1285.
- Roberts, D. & Gee, D.G., 1985, An introduction to the structure of the Scandinavian Caledonides, in Gee, D.G., Sturt, B.A., eds., *The Caledonide Orogen - Scandinavia and related areas*, Chichester, Wiley, p.55-68.
- Root, D. & Corfu, F., 2012, U-Pb geochronology of two discrete Ordovician high-pressure metamorphic events in the Seve Nappe Complex, Scandinavian Caledonides: *Contribution to Mineralogy and Petrology*, v.163, p. 769-788.
- Saintilan, N.J., Fontboté, L., Spangenberg, J., Samankassou, E., Stephens, M.B., 2014, The Laisvall and Vassbo sandstone-hosted Pb-Zn deposits along the eastern front of the Scandinavian Caledonides: An example of phosphorous-rich sulfide-mineralized Cambro-Ordovician sour gas reservoirs: Mineral Deposit Studies Group, 37th Annual Winter Meeting - 6-7 January 2014, University of Oxford, UK, p.70.
- Saintilan, N.J., Stephens, M.B., Lundstam, E., & Fontboté, L., 2015, Control of reactivated Proterozoic basement on sandstone-hosted Pb-Zn deposits along the Caledonian front, Sweden: Evidence from airborne magnetic data, structural analysis and ore grade modeling: *Economic Geology*, accepted
- Spangenberg, J.E. & Herlec, U., 2006, Hydrocarbon biomarkers in the Topla-Mežica Zn-Pb deposits, Northern Karavanke/Drau Range, Slovenia: Paleoenvironment at the site of ore formation. *Economic Geology*, v. 101, p. 997-1021.
- Spirakis, C.S., & Heyl, A.V., 1993, Organic matter as the key to localisation of Mississippi Valley-Type ores, in Parnell, J., Kucha, H., & Landais, P., eds., *Bitumens in ore deposits: Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, no.9, pp. 520.
- Stephens, M.B., 1986, Stratabound sulfide deposits in the Central Scandinavian Caledonides: 7th IAGOD Symposium and Nordkallot project meeting, Excursion Guide n°2, Ca 60, Geological Survey of Sweden, Uppsala, Sweden, 68 p.
- Stephens, M.B., 1988, The Scandinavian Caledonides: a complexity of collisions. *Geology Today*, v.4, p. 20-26.
- Willdén, M.Y., 1980, Paleoenvironment of the autochthonous sedimentary rocks sequence at Laisvall, Swedish Caledonides: PhD thesis, Stockholm, Sweden, Stockholms Universitets Geologiska Institutionen, 100 p.
- Zachrisson, E., 1980, Aspects of stratabound base metal mineralization in the Swedish Caledonides, in Vokes, F.M., Zachrisson, E., eds., *Review of Caledonian-Appalachian stratabound sulfide deposits*, Geological Survey of Ireland, Special Paper 5, p.41-61.

Fracturation, interactions fluide/roche et chimie des fluides dans les séries mésozoïques de la zone Nord Pyrénéenne (exemple des chaînons Béarnais)

Roland Salardon¹, Cédric Carpentier², Nicolas Bellahsen², Jacques Pironon¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, CREGU, UMR GeoRessources, - Faculté des Sciences et Technologies, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

² UMR 7193 iSTeP Université Pierre et Marie Curie, Case 129, T46-00, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France
Contact : roland.salardon@univ-lorraine.fr

Résumé/Abstract.

La plupart des réservoirs du bassin aquitain correspondent à des carbonates fracturés ayant subi d'importantes modifications diagénétiques (Lezin, 2000; Bonnard et al., 1958). Ce bassin a enregistré une histoire de fracturation complexe lors du rifting mésozoïque ainsi que lors de la compression pyrénéenne. L'étude pétrographique (microscopie optique, colorations et cathodoluminescence), (Travé et al., 1997), l'étude structurale (orientations des fractures) ainsi qu'une étude préliminaire des inclusions fluides (Raman) ont permis de caractériser l'histoire diagénétique et son lien avec les différents événements de fracturation liés au rifting puis à l'inversion du sud du Bassin Aquitain.

Mots-clefs/Keywords.

Diagenèse, Structurale, Carbonates, Pyrénées, Mésozoïque

1 Diagenèse et géochimie

Les fractures du set I sont remplies par des ciments principalement dolomitiques (D2) tandis que les fractures du set III sont colmatées par des ciments calcitiques (C1, C2, C3). Le set II est rempli par des ciments dolomitiques et calcitiques (D2, C1, C2, C3), (Figures 1&2).

Une étude des inclusions fluides (Frezzotti et al.; 2012; Caumon et al., 2013) et la caractérisation chimique des fluides parents (MEB, isotopes stable, Raman, microthermométrie) permettront d'affiner l'histoire thermobarométrique du bassin. L'étude préliminaire effectuées sur les inclusions

fluides du ciment D2 dans le Portlandien (Figure 3), nous montre des IF composées de CO₂, N₂, H₂S et CH₄ et présentant des salinités comprises entre 9 et 13 %massique NaCl_{eq}.

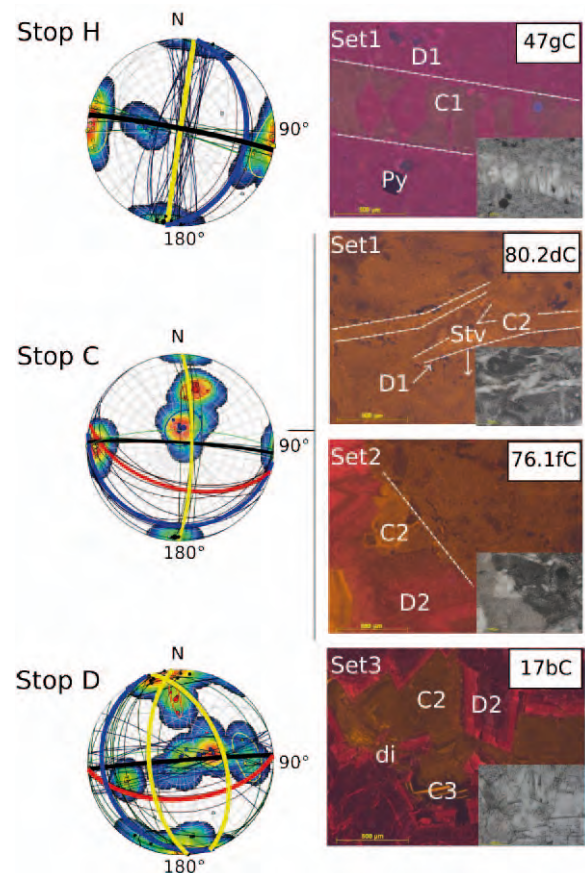


Figure 1. A gauche stéréogrammes des affleurements H, C et D présentant les mesures non-débasculées des fractures relevées sur le terrain. A droite, image en cathodoluminescence provenant de lames minces des affleurements correspondants. Py (Pyrite), C1 (Calcite de blocage 1), C2 (calcite de blocage 2), C3 (calcite de blocage 3), di (dissolution), D1 (dolomie 1 matricielle et/ou de remplissage), D2 (dolomie de remplissage), Stv (Styloilite verticale).
Set 1: Bleu, Set 2: Rouge, Set 3: Jaune.

Chaînons Béarnais

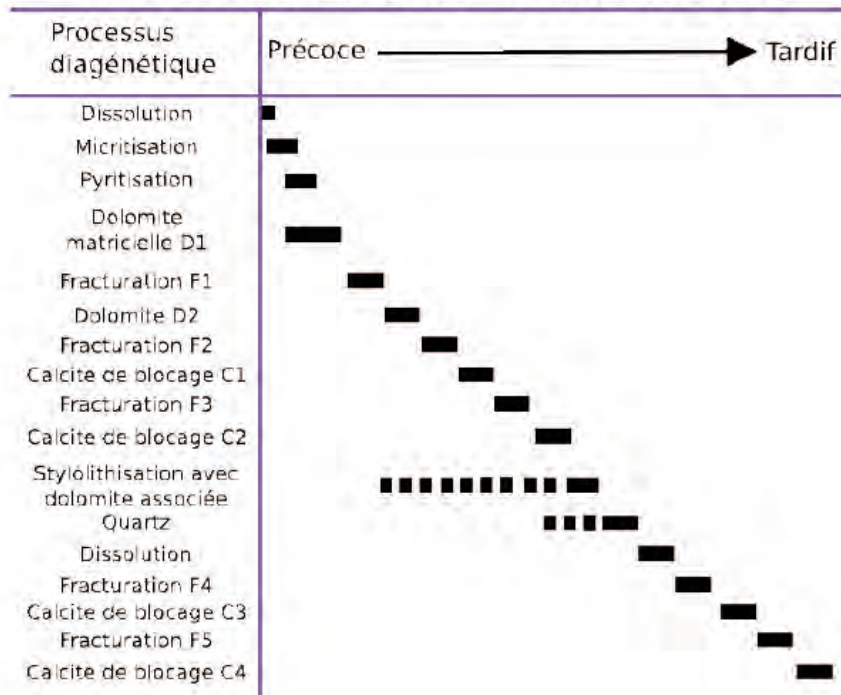


Figure 2. Paragenèse préliminaire des séries mésozoïques de la zone Nord Pyrénéenne.

2 Etude structurale

Trois sets principaux de fractures ont été définis sur le terrain (notamment sur les flancs raides des plis des chaînons béarnais) et en lames minces. Le set I après débasculement est composé de joints et veines minéralisées sub-verticaux et orientés ENE-WSW à ESE-WNW (ces fractures sont en position actuelle à faible pendage). Ils sont associés à des évidences de fracturation hydraulique et sont synchrones de fractures sub-parallèles à la stratification. Les fractures du set II

sont E-W à pendage moyen vers le sud tandis que celles du set III sont N-S sub-verticales, en position actuelle (Figure 2), (Biteau et al., 2006 ; Jammes et al., 2010). Notre interprétation préliminaire est que le set I est associé à la phase extensive du Crétacé de la zone nord-pyrénéenne. Le set III semble témoigner de la compression pyrénéenne (Biteau et al., 2006 ; Le Vot et al., 1996)., tandis que le set II correspond à une phase intermédiaire qui pourrait être rattachée aux mouvements décrochants albo-cenomaniens (Debroas, 1987).

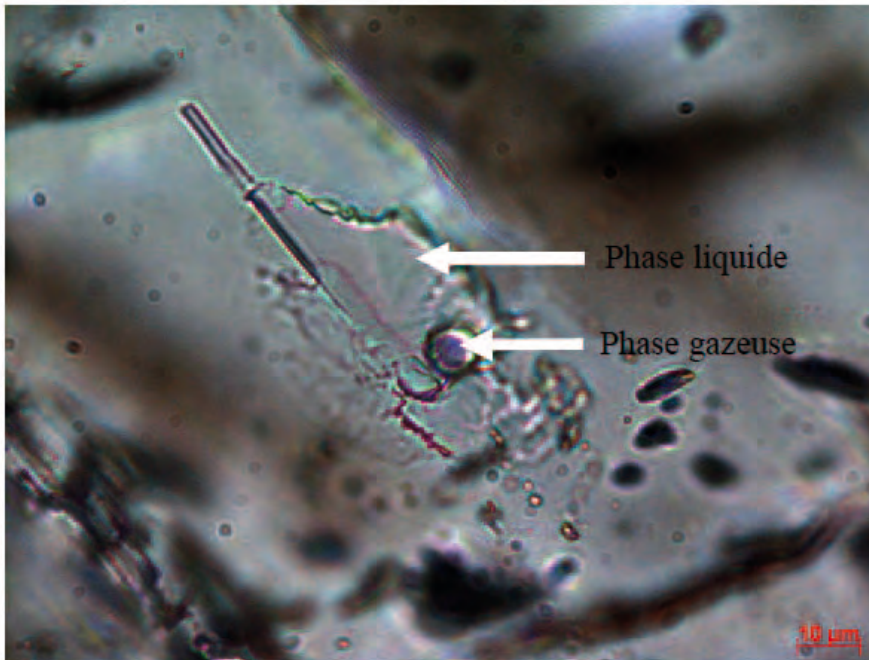


Figure 3. Photo d'une inclusion fluide biphasée observée dans une lame du Portlandien, provenant d'un affleurement près du village de la Herrère; dans la vallée d'Ouzom.

Références bibliographiques

- Biteau, J.J., Le Marrec, A., Le Vot, M., Masset, J.M., 2006, The Aquitaine Basin. *Petroleum Geoscience*. 12, 247-273.
- Bonnard, E., et al., 1958, The Aquitanian Basin, Southwest France: Europe. *AAPG Bulletin*. 125, 1091-1122.
- Caumon, M.C., Dubessy, J., Robert, P., Tarantola, A., 2013, Fused-silica capillary capsules (FSCCs) as reference synthetic aqueous fluid inclusions to determine chlorinity by Raman spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*. 25, 755-763.
- Debroas, E.J., 1987, Modele de bassin triangulaire a l'intersection de décrochements divergents pour le fosse albo-cenomanien de la Ballongue (zone nord-pyreenne, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*. III, 887-898.
- Frezzotti, M.L., Tecce, F., Casagli, A., 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 112, 1-20.
- Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., 2010, Interaction between prerift salt and detachment faulting in hyperextended rift systems: The example of the Parentis and Mauléon basins (Bay of Biscay and western Pyrenees), *AAPG Bulletin*. 94, 957-975.
- Le Vot, M., Biteau, J.J., Masset, J.M., 1996, The Aquitaine Basin : oil and gas production in the foreland of the Pyrenean fold-and-thrust belt New exploration perspectives. *Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle*. 170, 159-171.
- Lezin, C., Analyse des faciès et stratigraphie intégrée : application aux évènements du passage Lias-Dogger sur la palte-forme du Quercy. Doctoral thesis, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III, 317p.

Persistent paleosurfaces in the basement of French Massif Central: geodynamic implications

Médard Thiry¹, Hervé Theveniaut², Régine Simon-Coinçon¹, Caroline Ricordel-Prognon², Fabien Lenoir^{1,2}, France Lagroix³

¹ Géosciences, Mines-ParisTech, 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau, France

² BRGM, Service Géologie, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France

³ Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, France.

Abstract: The post-orogenic evolution of crystalline massifs has always suffered from a lack of reliable geological data to constrain its history. With the advent of new techniques such as thermochronology and paleomagnetic age determinations, more robust constraints are available. However, their interpretations may still present contradictions. This is the case of the French Massif Central basement. The siderolithic paleoweathering surfaces have been dated to the Late Jurassic/Early Cretaceous, contrasting with previously accepted Tertiary age and implying that the Massif has never hosted a thick sedimentary cover. This contradicts with former thermochronological results. Herein, we expose the arguments for and against the proposed geodynamic evolution of the French Massif Central constrained by paleomagnetic age determinations. This said, thermochronological results should not be cast aside. Instead, the apparent contradiction should be addressed. Is there a, yet unknown, bias in these fission track records?

Dating of the siderolithic profiles

The red duricrusts, associated to the siderolithic formations overlying the French Massif Central basement have traditionally been assigned to the Eocene-Oligocene. Paleomagnetic results obtained on these duricrusts indicate that their ages range from 160 Ma (Late Jurassic) in the centre of the massif to 140 Ma (Early Cretaceous) in the northern parts (Ricordel-Prognon et al., 2010) (Figure 1). A second episode of remagnetization is recorded at around 50 Ma in two red duricrust sections: Le Rouget in the centre of the massif and St-Désiré near its northern edge. In the St-Désiré area, the younger age is recorded in the lower part of the profiles. This agrees with the weathering process which progress from the top to the base, by deepening of the profile.

The current geodynamic models for the Massif Central are anchored on a Tertiary age of the duricrusts. A revaluation of their ages to about 100 Myr (or more) older has major repercussions and demands that the geodynamic evolution of the Massif Central be revised, including its behaviour during the Mesozoic, its erosion, the development of the current landscapes, etc. In the past, the models were essentially constrained by a Tertiary age of the siderolithic formations. A significant portion of the continental evolution of the massif, the

paleosurfaces and the current surface topography were considered as being of Tertiary age. Pushing the age of the siderolithic formations back to the Late Jurassic places back into question earlier geodynamic models. Moreover, if these evolutions are not of Tertiary age, how did the Massif evolve during the Tertiary? Lastly, the Late Jurassic ages of the siderolithic formations bring considerable constraints for interpreting the palaeogeographic evolution of the Massif Central during Mesozoic and Cenozoic.

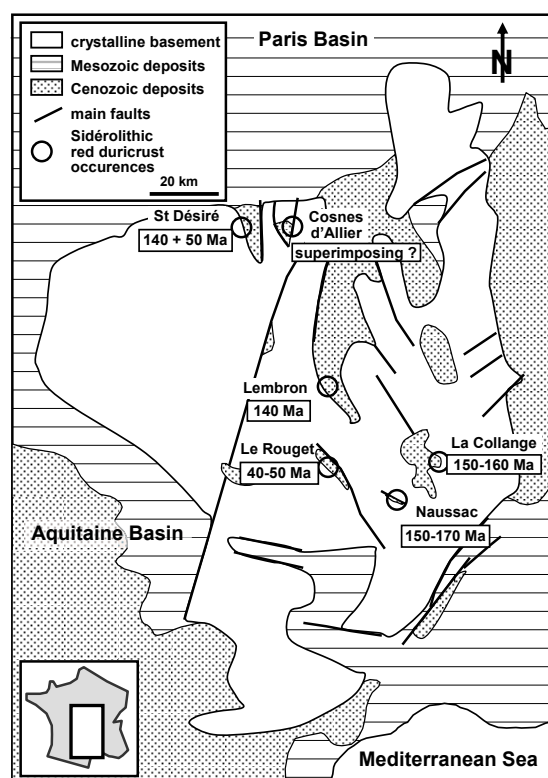


Figure 1. Geological sketch of the French Massif Central showing the occurrences of the siderolithic red duricrusts setting on the basement and their paleomagnetic ages.

Role of eustatism

The paleomagnetic ages show that red duricrusts are older in the centre of the massif than to the north, near the edge of the Paris Basin (Figure 1). The spatial distributions of ages call for a progressive emergence of the massif over a 30 Myr period, coinciding with low eustacy levels at the end of the long regression period from the Triassic to the Lower Cretaceous. The second period of oxidation,

leading to the paleomagnetic remagnetization ages of 50 Ma also coincides with a period of low sea level during the Eocene. Even if tectonic movements cannot be denied over this long period, the progressive emergence of the massif under the influence of falling sea level has played a decisive role for its evolution. Marine regression would have triggered the incision of the landscape and in turn lowering groundwater tables would have reactivated oxidation and weathering recorded by paleomagnetism.

Durability of the paleolandscapes

The red duricrusts are bound to contrasted paleolandscapes that are still imprinted in the current morphology of the massif. These paleolandscapes, formed of deep paleodrainages, pediments surrounding paleoreliefs, fault scarps, etc. are sealed by red duricrusts. Moreover, the red duricrusts locally seal paleovalleys filled with fluvial sandstones and claystones.

What age are these ancient valley infill deposits? The sands beneath the red duricrust do not contain chert nodules at La Collange or St Désiré sites. We can deduce that their provenance is not the former Jurassic cover which contained chert layers. They may, however, be associated to Triassic fluvial deposits known around the Massif Central and observed to infill paleovalleys cutting through the basement (Lougnon et al., 1974; Fogliérini et al., 1980; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).

The erosional history of the massif is complicated by successive marine transgression and regression. Albeit, it is likely that Jurassic and Cretaceous sediments covered the northern margin of the Massif and may have extended to its central parts. No matter the extent and history of the sedimentary cover, the fact that basement paleomorphologies inherited from the post-Hercynian evolution are preserved is most important; an unsuspected finding prior to the attribution of the red duricrust to a Jurassic age.

Grabens outset and Pangea break up

Often red duricrusts developed on thick fan deposits abutting fault scarps (St Désiré and Cher graben, Lembron area, Naussac graben and le Rouget site). Considering the previously accepted Tertiary age of the siderolithic formations, the red duricrusts were thought to have developed during the early stages of rifting. Field observations provide the evidence that the faults were active before development of the red duricrusts. With the new paleomagnetic ages, the sequence of events remain unchanged the timing of faulting along the Tertiary grabens began much earlier prior to 170-150 Ma (Late Jurassic).

By contrast, number of ore deposits connected to fracture opening in the basement have been dated

back to Middle Jurassic by way of radiochronology. This is especially the case of various mineralizations in the Massif Central, the Vosges Massif and the Schwarzwald basements (Bonhomme et al., 1983; Brockamp et al., 2003; Edel et al., 2007).

In addition, extensive hydrothermal alterations occurred in Permian and Triassic age deposits along fault systems related to the Paleozoic crystalline basements. Their isotopic ages are concentrated between 190-140 Ma ago, around Middle-Late Jurassic (Bonhomme and Millot, 1987; Mendez Santizo et al., 1991; Clauer et al., 2008; Brockamp et al., 2011).

Authors agree to relate these hydrothermal activities, which are found extensively throughout Europe, with tectonic pulses during the break up of Pangea and the long-lasting opening of the North Atlantic Ocean and/or the nearby Tethys area. The onset of a pre-rift thermal uplift in the Aalenian has also been evidenced in Central and Northern North Sea (Rathey and Hayward, 1993). In the French Massif Central the red duricrusts that abut and seal the faults are direct evidence of pre-rifting faulting of the European craton and along which Oligocene rifting was reactivated.

Mesozoic cover of the Paleozoic massif

Dating of the red duricrusts resting on crystalline basement raises the question of the Mesozoic cover of the Massif Central. Geologists considered classically that the Massif Central formed a high throughout the Mesozoic era. It was generally admitted that even if the basement was not outcropping the Jurassic series were reduced and the Upper Cretaceous transgression did not cover the massif. This paleogeographic outline was argued by the presence of proximal facies in the peripheral deposits (dinosaurian footprints in continental borderlands, exondation traces, thickness reduction, sandy deposits coming with the Cretaceous transgression and absence of residual flintstones) (Vignaud et al., 1994 ; le Lœuff et al., 1999 ; Gand *et al.*, 2007). This "accepted" outline was questioned during the 1990s by the results from apatite fission tracks analyses. These results led to propose that the Massif Central was covered by a thick Mesozoic series, up to 1500 m, and which would have been eroded quickly at the end of the Upper Cretaceous and the beginning of the Tertiary, before the development of the siderolithic duricrusts that rest on the basement. (Barbarand *et al.*, 2001; Peyaud, 2005). Both proposals corresponded to conflicting geodynamic evolutions (Figure 2).

The dating of the red duricrusts calls into question the eventuality of such a thick Mesozoic cover on the Massif Central. Indeed, if the crystalline basement was uncovered during the Lower Cretaceous it is not possible to cumulate Jurassic and Cretaceous

sedimentary series. Only an Upper Cretaceous cover is plausible yet it is unconceivable that it was thicker on the massif than in the peripheral sedimentary basins. It then follows that the Cretaceous (post-Sid rolithic) sedimentary cover never reached 500 m of thickness.

Moreover, Mesozoic material, in particular chert, is not observed within the red duricrusts in the centre of the Massif Central. Cherts stemming from the Jurassic cover are observed in duricrusts in the northern Massif Central, along the Paris basin margin. The Jurassic chert cobbles known in the centre of the massif are restricted to alluvium coming from Jurassic deposits that line the massif to the South and to the East (Fernandes, 2012). It is thus

likely that the centre of the Massif never hosted a Mesozoic cover and that the sands underneath the red duricrust in La Collange section are fluvial sands related to the major Triassic discharge. In addition, there are no known residual Cretaceous flints in the centre of the Massif or in the alluvium connected to the large valleys cut in the basement. Therefore, one cannot exclude that a portion of the Massif Central remained emerged also during the Upper Cretaceous. The arguments of the classic geological hypotheses based on facies of the peripheral deposits are therefore sound. However, why do fission track analyses support a scenario with a thick sedimentary cover?

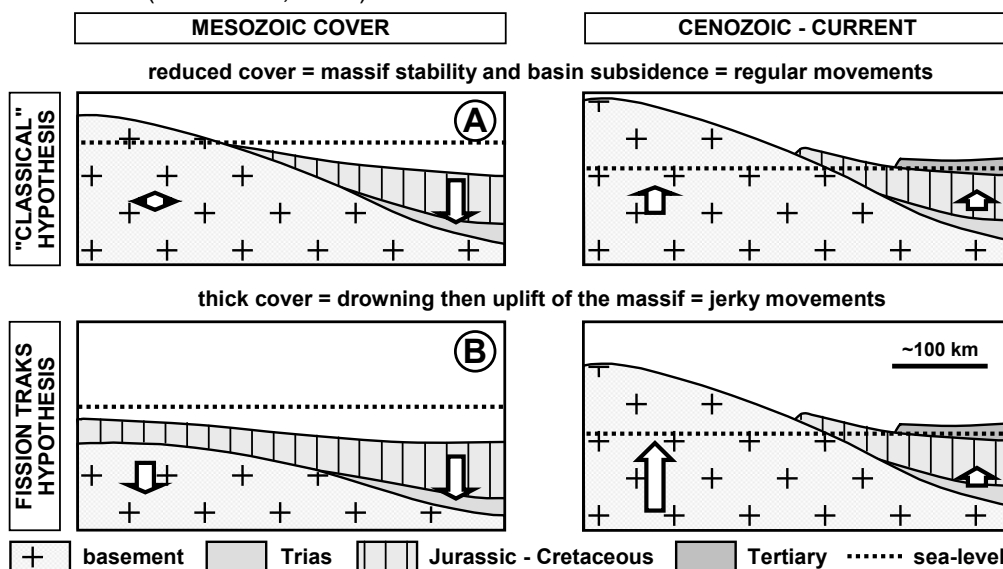


Figure 2. Sketch of the conflicting hypotheses for the geodynamic evolution of the French Massif Central during the Mesozoic. In the "Classical" hypothesis (A) the massif remained bare or hosted a reduced sedimentary cover. The tectonic constraints are more or less continuous with a relatively stable zone of flexure. In the fission track hypothesis (B) the massif supported a thick cover. Here, differential movements and important erosion intervenes after the Upper Cretaceous.

Persistence of the paleosurfaces

In addition to the Jurassic paleosurfaces marked by the red duricrust and dated by paleomagnetism, other paleosurfaces related to the continental evolution of the Massif Central are known and help constrain its geodynamic evolution. These are namely Triassic paleosurfaces characterized by specific weathering of the basement and Tertiary paleosurfaces underlying Oligocene deposits in grabens.

Basement rocks (granites, gneiss, rhyolites and even Permo-Carboniferous sedimentary rocks) show often pinkish/reddened facies throughout the Massif Central. It has been shown that these reddened facies are albitized (mainly pseudomorphic replacement of the primary plagioclases into albite and alteration of the biotite into chlorite) and hematized (Schmitt, 1992; Parcerisa et al., 2009). These reddened and albitized facies, up to 200 m

thick, are arranged in a clear succession against the Triassic unconformity that gives significant constraints to their connection with the Triassic palaeosurface. Moreover, altered facies have been dated back to the Triassic by using radiochronological methods (Bonhomme et al., 1980; Schmitt et al., 1984) and more recently by paleomagnetic methods (Ricordel et al., 2007).

Given that the alterations are of the same age as the unconformity, it follows that the albitized facies are related to the Triassic paleosurface and can be used to trace the Triassic paleosurface through wide crystalline areas, even areas far removed from the Mesozoic cover.

Spatial and temporal distributions of the paleoweathering features and related unconformities provide key arguments to unravel the geodynamic evolution of the Massif Central. Triassic, Late Jurassic and Tertiary unconformities are superimposed on large areas of the Massif Central.

This implies very little erosion of the crystalline basement since Triassic time, as shown by the widespread preservation of the Triassic albitized facies. These paleosurface ages provide important constraints to Mesozoic/Cenozoic crustal dynamics modelling. Identification and dating of the successive continental unconformities are evidence for long lasting continental evolution and landscape stability of large areas of the Massif Central during the Mesozoic.

The remarkable persistence of the Triassic paleosurface has been highlighted by geomorphologists. The consistency and in particular the resistance to erosion emerges as a major feature of this paleosurface and seems to be mainly related to the albitization. The albitized granites are entirely free of anorthitic plagioclases that are much more sensitive to chemo-mechanical weathering. The development of albite and additional chloritization of the primary biotite crystals render the rocks much more resistant to weathering and erosion.

Conclusion

The results presented herein show the importance of determining the age of paleoweathering profiles and focus interests on the history of continental areas and in particular the geodynamics of Paleozoic crystalline basements. The results obtained over more than 30 years of investigation of the paleosurfaces of the French Massif Central and its bordering geological formations highlight how interpretations “ripen” and evolve through time and the necessity and benefit of nurturing a research program over several decades. This said, an unresolved question remains in explaining the inconsistency between the scenarios constrained by paleoweathering profiles ages versus fission track analyses. A possible research path to be explored is the crystallization of apatite during Triassic albitization of granites.

References

Barbarand J., Lucazeau F., Pagel M., Séranne M., 2001, Burial and exhumation history of the south-eastern Massif Central (France) constrained by apatite fission track thermochronology. *Tectonophysics*, 335, 3-4, p. 275-290.

Bonhomme, M.G., Bühmann, D. and Besnus, Y. (1983): Reliability of K/Ar-dating of clays and silifications associated with vein mineralizations in western Europe. *Geol. Rundsch.* 72, 105–117.

Bonhomme M.G., Millot G., 1987. Diagenèse généralisée du Jurassique moyen (170-160 Ma) dans le bassin du Rhône inférieur jusqu'à la bordure des Cévennes (France). Datation K-Ar d'argiles du Trias et du Lias inférieur. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 304, série II, p. 431-434.

Bonhomme M.G., Yerle J.J., Thiry M., 1980. Datation K-Ar de fractions fines associées aux minéralisations. Le cas du bassin uranifère permo-houiller de Brousse-

Broquiès (Aveyron). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 291, p. 121-124.

Brockamp, O., Clauer, N., Zuther, M. (2003). Authigenic sericite record of a fossil geothermal system: the Offenburger trough, central Black Forest, Germany. *International Journal of Earth Sciences*, 92(6), 843-851.

Brockamp, O., Schlegel, A., Clauer, N., 2011. Mesozoic hydrothermal impact on Rotliegende and Bunter immature sandstones of the High Rhine trough and its adjacent eastern area (southern Black Forest, Germany). *Sedimentary Geology*, 234(1), 76-88.

Clauer, N., Zwingmann, H., & Chaudhuri, S. (1996). Isotopic (K-Ar and oxygen) constraints on the extent and importance of the Liassic hydrothermal activity in Western Europe. *Clay Minerals*, 31(3), 301-318.

Edel, J. B., Schulmann, K., Rotstein, Y., 2007. The Variscan tectonic inheritance of the Upper Rhine Graben: evidence of reactivations in the Lias, Late Eocene–Oligocene up to the recent. *International Journal of Earth Sciences*, 96(2), 305-325.

Fernandes, P., 2012. Itinéraires et transformations du silex : une pétroarchéologie refondée, application au Paléolithique moyen. Thèse Université Bordeaux I, ED Sciences et Environnement, Spécialité Préhistoire, Vol. 1 Texte et figures 452 p, Vol. 2 Annexes 164 p. 19 juin 2012.

Gand, G., Demathieu, G., Montenat, C., Durand, M., Lopez, M., Vianez-liaud, M., ... & Picaud, J. (2007). Les traces de pas d'Amphibiens, de Dinosaures et autres Reptiles du Mésozoïque français: Inventaire et interprétations. *Palaeovertebrata*, 35(1-4), 1-149.

Lœuff (le), J., Lockley, M., Meyer, C., & Petit, J. P. (1999). Discovery of a thyreophoran trackway in the Hettangian of central France. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 328(3), 215-219.

Lougnon, J., Duthou, J. L., Lasserre, M., 1974. Les gisements plombo-zincifères du seuil du Poitou et de sa bordure limousine. *Bull. BRGM*, 2 (5), 453–476.

Mendez Santizo J., Gauthier-Lafaye F., Liewig N., Clauer N., Weber F., 1991. Existence d'un hydrothermalisme tardif dans le bassin de Lodève (Hérault). Arguments paléothermométriques et géochronologiques. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 312, p. 739-745.

Parcerisa D., Thiry M., Schmitt J.-M., 2009. Albitisation related to the Triassic unconformity in igneous rocks of the Morvan Massif (France). *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)*, 99/3, p. 527-544

Peyaud J.-B., Barbarand J., Carter A., Pagel M., 2005. Mid-Cretaceous uplift and erosion on the northern margin of the Ligurian Tethys deduced from thermal history reconstruction. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)*, 94, p. 462-474.

Rathey, R. P., Hayward, A. B., 1993. Sequence stratigraphy of a failed rift system: the Middle Jurassic to Early Cretaceous basin evolution of the Central and Northern North Sea. *In Geological Society, London, Petroleum Geology Conference series*, vol. 4, pp. 215-249.

Ricordel C., Parcerisa D., Thiry M., Moreau M.-G., Gomez-Gras D., 2007, Triassic magnetic overprints related to albitization in granites from the Morvan massif (France). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 251:268–282.

Ricordel-Prognon, C., Lagroix, F., Moreau, M.-G. and Thiry, M., 2010. Lateritic paleoweathering profiles in

French Massif Central: Paleomagnetic datings. *Journal of Geophysical Research*, 115, B10104, doi:10.1029/2010JB007419, 2010

- Schmitt J.M., 1992. Triassic albitization in southern France : an unusual mineralogical record from a major continental paleosurface. in : *Mineralogical and geochemical records of paleoweathering*, IGCP 317, Schmitt J.M., Gall Q., (eds), E.N.S.M.P. Mém. Sc. de la Terre, 18, p. 115-132.
- Schmitt J.M., Baubron J.C., Bonhomme M.G., 1984. Pétrographie et datations K-Ar des transformations minérales affectant le gîte uranifère de Bertholène (Aveyron-France). *Mineral Deposita*, 19, p 123-131.
- Vignaud, P., De Broin, F., Brunet, M., Cariou, E., Hantzpergue, P., Lange-Badre, B., 1994. Les faunes de vertébrés Jurassiques de la bordure Nord-Orientale du Bassin d'Aquitaine (France): Biochronologie et environnements. *Geobios*, 27, 493-503.
- Fogliérini F., Samama J.C., Rey M., 1980. Le gisement stratiforme de Largentière (Ardèche). Pb (Ag, Zn, Sb). in: *Les gisements français de pb, Zn, W, Sn, Au, As, barytine, fluorine, talc*. Mém. BRGM, 112, fascicule E4, 55 p.
- Soulé de Lafont D., Lhégu J., 1980. Les gisements stratiformes de fluorine du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France). n: *Les gisements français de pb, Zn, W, Sn, Au, As, barytine, fluorine, talc*. Mém. BRGM, 112, fascicule E2, 39 p.

Diagenesis of the Upper Slochteren sandstone (Rotliegend Formation) and its impact on the reservoir properties (K & I blocks, offshore Netherlands)

Jen Waters¹, Benoit Vincent^{1,2}, Gautier Daniau³, Francis Witkowski¹, Norman Oxtoby⁴

¹ Cambridge Carbonate Ltd, Northampton House, Poplar road, Solihull, B913AP, West Midlands, UK

² Cambridge Carbonate Ltd, 1 rue de Varoux, 21120 Marey-sur-Tille, France

³ GDF SUEZ E&P Nederland B.V. Einsteinlaan 102719 EP Zoetermeer, The Netherlands

⁴ Fla, Esher, Surrey, UK+ Department of Earth Sciences, Royal Holloway, University of London, UK

Contact: benoit@cambridgecarbonates.co.uk

Abstract

A bibliographic review based on proprietary GDF-Suez reports, supplemented by an overview of published papers demonstrated that carbonate cements, including dolomite, siderite, and calcite, has a significant impact upon poroperm data of the Upper Slochteren continental sandstone of the K & L blocks (offshore Netherlands). This is confirmed by a detailed integrated petrographic and geochemical investigation of 5 wells (+ 5 other wells ongoing), in which calcite is absent. Dolomite cements dominate and originated from a mixing between fluids from the underlying coal-bearing Carboniferous Formations and Zechstein brines at high temperatures. This contradicts the statement of a systematically early very shallow burial dolomite in the Rotliegend Formation, and shed a new light on a more complex carbonate cementation paragenesis.

Keywords: diagenesis, Rotliegend, dolomite cement, poroperm properties

1 Introduction

A diagenetic investigation of the Permian Upper Slochteren Sandstones of the Rotliegend Formation was undertaken on the K & L blocks in the offshore Netherlands (Figure 1), with the primary aim of identifying the impact of cementation on the reservoir properties of these continental deposits. It was evident from an initial bibliographic review of numerous proprietary GDF-Suez reports, and confirmed by a multitude of papers (e.g. Gaupp & Okkerman, 2011), that diagenesis, especially with respect to carbonate cements has a significant impact upon reservoir quality (Figure 2a). Carbonate cements encompass non ferroan and ferroan dolomite, siderite, and calcite.

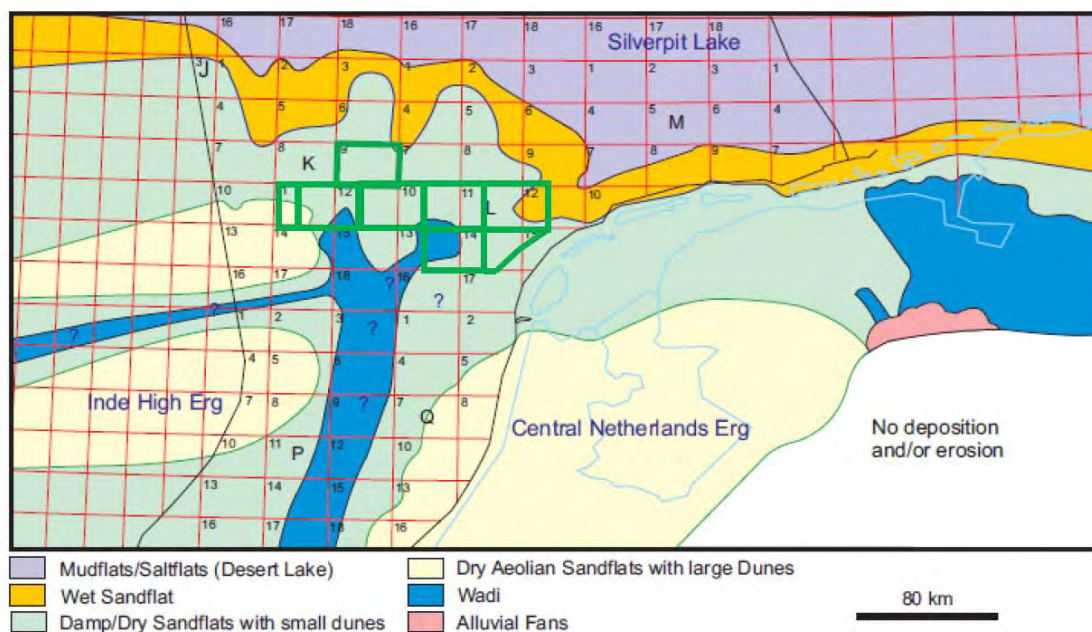


Figure 1: Facies belts of the total Rotliegend interval in the Southern Permian Basin (adapted from Gaupp, 2009) with the location of the K & L blocks

2 Results and discussion

The detailed analysis of 5 wells was undertaken following the bibliographic investigation. The first results indicate a general agreement with proprietary GDF-Suez reports and published data (Figure 2b). However, the key difference between existing/published data and our results is the

absence of calcite in the carbonate cements in the 5 analyzed wells. This was recently confirmed by the analysis of a second set of 5 wells in the K & L blocks. Moreover, there is the almost exclusive occurrence of dolomite (with minor siderite), usually displaying non-ferroan cores with outer ferroan rims.

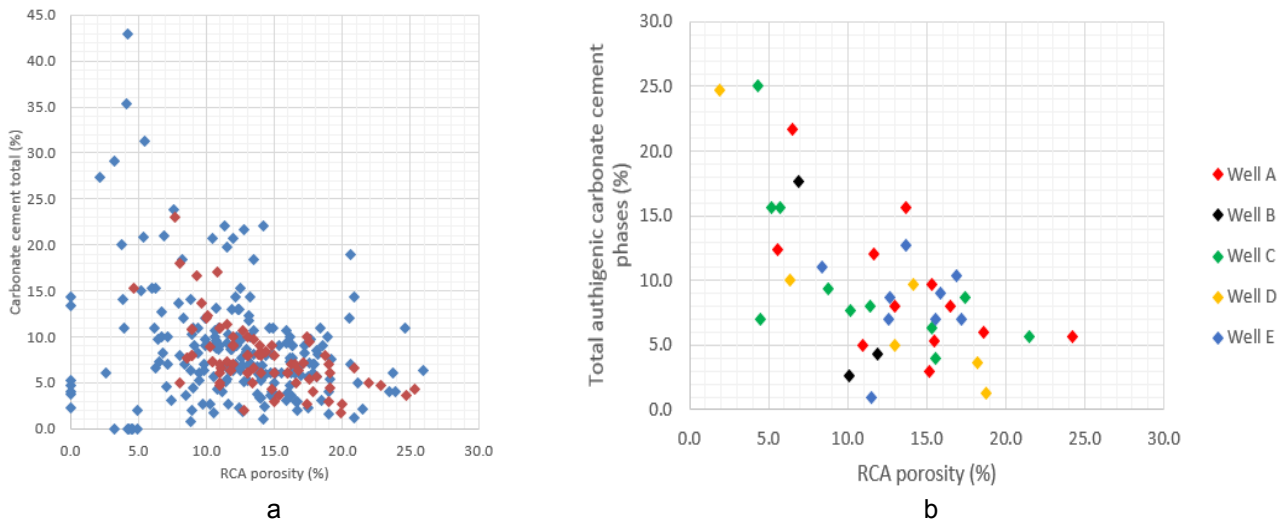


Figure 2: Effect of the amount of carbonate cements on the RCA porosity from non-proprietary reports dataset (a) and newly acquired data (b)

In order to clarify the timing of these dolomite cements and ascertain the nature of their parent fluids, geochemical (C & O stable isotopes, Sr isotopes) and fluid inclusion analyses were performed. Emphasis was placed upon understanding the dolomite cements first, but ongoing work is also focusing on siderite and sulphate cements (anhydrite, barite). Initial findings indicate multiple sources for fluid mixing from which dolomite cement precipitated. One component of the mixing fluids is likely to be from the underlying coal-bearing Carboniferous

Formations (low/negative C isotope values; Figure 3), the other possibly originates from Zechstein brines (>20% NaCl eq.; Figure 4). This information, in addition to the high temperatures of precipitation (between 90°C and 120°C; Figure 4) contradicts Amthor & Okkermans (1998) results from the same study area, with dolomite cement systematically precipitating early during eogenesis or at very shallow burial depths from Permian meteoric waters in this particular continental/coastal setting (Figure 1).

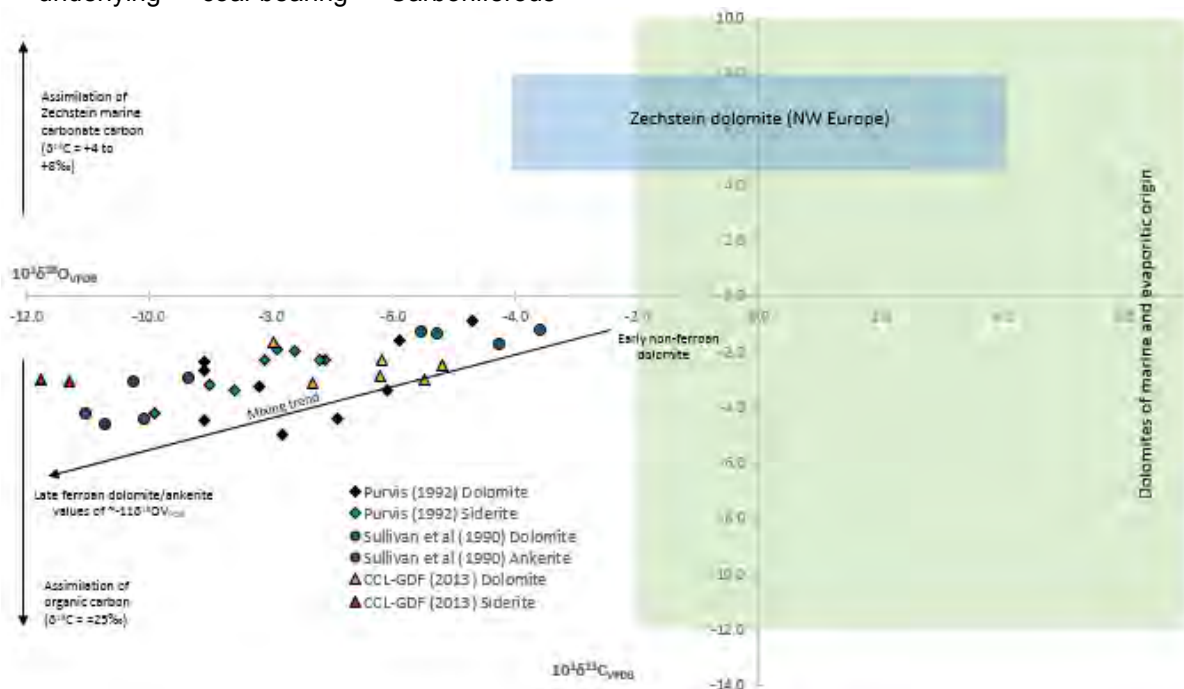


Figure 3: Oxygen isotope versus carbon isotope ratio plot for dolomite and siderite cements. Adapted from an unpublished study courtesy of Steve Crowley, Liverpool University.

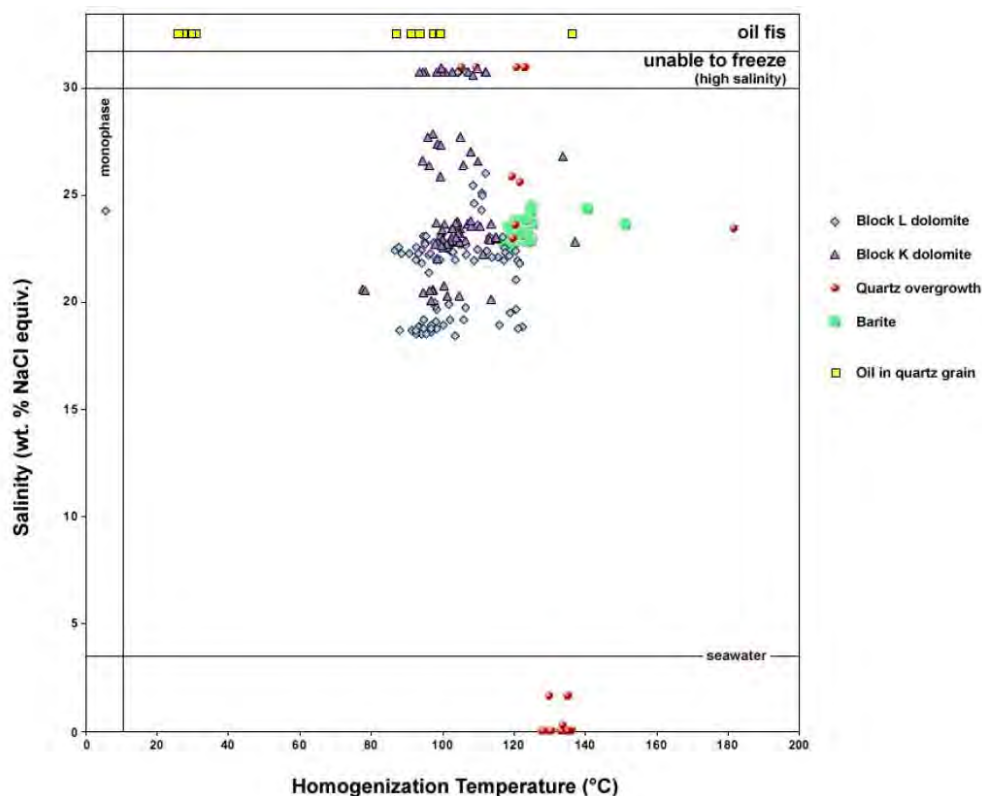


Figure 4: Homogenization temperature-salinity cross-plot

This does not mean that early dolomite did not precipitate in the Upper Slochteren sandstone. Some has been definitely observed in the Ameland field area (unpublished data), and examples may also be identified in the second set of 5 wells recently analyzed (ongoing study). But contrary to the statement by Gaupp & Okkerman (2011) in their Rotliegend synthesis, most of the dolomite is not early and/or shallow burial in origin in the study area. A strong spatial partitioning of the distribution of dolomite cements, involving various timing and processes may have existed. In conclusion, this ongoing study improves the understanding of diagenesis and its impact upon the Rotliegend Formation. It also emphasizes the importance of a combined analytical approach, using several complimentary petrographic and geochemical techniques (fluid inclusions, isotopes, detailed petrography and cathodoluminescence) to gain a deeper understanding of diagenesis.

Acknowledgement

We would like to thank Steve Crowley from Liverpool University for his extremely valuable help on the stable isotope analyses.

References

- AMTHOR J.E. & OKKERMAN J., 1998. Influence of Early Diagenesis on Reservoir Quality of Rotliegende Sandstones, Northern Netherlands. AAPG Bulletin, 82 (12), 2246-2265.
- GAUPP R.D. & OKKERMAN, J.A., 2011. Diagenesis and reservoir quality of the Rotliegend Sandstones in the Northern Netherlands – a review. In "The Permian Rotliegend of the Netherlands" (Eds. J. Grötsch and R. Gaupp), SEPM Spec. Pub, 98, 193-226.

Microcrystalline quartz in sandstones and how it preserves porosity deep in sedimentary basins: lessons from the Fontainebleau Formation

R.H. Worden and M.W. French

Department of Earth, Ocean and Ecological Sciences, Liverpool University, Liverpool, L69 3GP, UK

Contact : r.worden@liv.ac.uk

Microcrystalline quartz has been shown to be one of the few important causes of anomalously high porosity in sandstones deep in sedimentary basins. Macro-quartz cement is the most volumetrically important cement in sandstones and is responsible for poor reservoir quality in many deeply sandstones (Worden and Morad, 2000). Microcrystalline quartz, assumed to be sourced from dissolving siliceous bioclasts, such as sponge spicules, in Upper Jurassic N Sea Basin sandstones, develops a thin rind on detrital sand grains and somehow stops large quantities of euhedral macro-quartz cement forming. It has been proposed that, due to its very fine crystal size, microcrystalline quartz leads to elevated silica saturations that inhibits silica dissolution (e.g. at grain-grain contacts). Here we have adopted advanced electron microscope techniques to study microcrystalline quartz in sandstones in an attempt to better understand how it grows and how it prevents macro-quartz overgrowth development.

Electron backscatter diffraction (EBSD) is an SEM-based technique that enables the determination of crystallographic orientation of an entire thin section with a spatial resolution of $0.2\mu\text{m}$ and an angular resolution of 0.5° . It can also differentiate crystalline and non-crystalline versions of the same material (in this case SiO_2). We have also used TEM and cathodoluminescence imaging. Here we report on microcrystalline quartz cemented low temperature sandstones from the Fontainebleau Formation in France, and the Heidelberg Formation, Germany.

Combined TEM, CL and EBSD analysis has shown that much of what is considered to be microcrystalline quartz is actually amorphous silica. The microcrystalline quartz crystals are typically separated from the detrital sand grains but a continuous layer of amorphous silica (French and Worden, 2013; French et al., 2012; Worden et al., 2012). The amorphous layer will be unable to transmit the detrital quartz grain crystal structure to the microcrystalline quartz and will certainly prevent the development of quartz overgrowths. It is likely that the newly identified amorphous silica layer, beneath the microcrystalline quartz, is fundamentally responsible for the inhibition of euhedral quartz

overgrowths.

EBSD has been used to determine the orientations of microcrystalline quartz relative to the host grain on which it grew. Each microcrystal has its own unique orientation. The c-axis of each microcrystal can thus be plotted as a single point on a pole figure and the density of the points contoured to represent the most common range of orientations.

In the Fontainebleau Formation, France, microcrystalline quartz crystals have their c-axes parallel to the local host grain surfaces but have a narrow spread of orientations (about their a-axes) on that surface and so describe a narrow part of great circle on a pole figure. In the Heidelberg Formation, Germany, microcrystalline quartz crystals have their c-axes parallel to host grain surfaces but are randomly rotated (about their a-axes) on that surface and so describe a great circle on a pole figure.

It is significant that microcrystalline quartz has its c-axes parallel to the substrate since the c-axis is the fast quartz growth direction. The microcrystalline quartz develops with crystals that impinge on each other as they try to grow, thus limiting their growth length and size. There are too many points at which the quartz is trying to grow and there are multiple and competing orientations for growth. space.

This work has shown that quartz cement is inhibited (and porosity preserved) by microcrystalline quartz due to two processes: (1) a layer of amorphous silica isolates quartz sand grains from the cementing fluids and prevents euhedral quartz cement growing on sand grain surfaces (2) microcrystalline quartz has its c-axes parallel to sand grain surfaces, with the multiplicity of crystals having their c-axes variably rotated on that surface. This microquartz crystallography prevents rapid growth of macro-quartz into pores. The hitherto unsuspected amorphous silica layer seems to be the key control on the inhibition of quartz overgrowths and the preservation of porosity.

In deeply buried sandstones, e.g. in the Upper Jurassic of the N Sea Basin, it is concluded that microcrystalline quartz derives from the

dissolution and dispersed precipitation of opaline sponge spicules (or other siliceous fossils). Based on observations on the Fontainebleau Formation, it seems that when the opaline sponge spicules dissolve, the first growth products are amorphous silica rather than any form of crystalline quartz. This in turn is probably the result of the very high silica saturations in the formation water imposed by the presence of the opaline fossils.

References

- French, M.W., Worden, R.H., 2013. Orientation of microcrystalline quartz in the Fontainebleau Formation, Paris Basin and why it preserves porosity. *Sedimentary Geology* 284, 149-158.
- French, M.W., Worden, R.H., Mariani, E., Larese, R.E., Mueller, R.R., Kliewer, C.E., 2012. Microcrystalline quartz generation and the preservation of porosity in sandstones: evidence from the Upper Cretaceous of the Sub-Hercynian Basin, Germany. *Journal of Sedimentary Research* 82, 422-434.
- Worden, R.H., French, M.W., Mariani, E., 2012. Amorphous silica nanofilms result in growth of misoriented microcrystalline quartz cement maintaining porosity in deeply buried sandstones. *Geology* 40, 179-182.
- Worden, R.H., Morad, S., 2000. Quartz cementation in sandstones: a review of the key controversies In: Quartz cementation in sandstones (eds. Worden, R.H. and Morad, S.) International Association of Sedimentologists Special Publications, pp. 1-20.



LISTE DES PUBLICATIONS A.S.F.
(DISPONIBLES LORS DE CETTE PUBLICATION)

- Livre Sp. - La sédimentation du Jurassique W-Européen. 1979.
- Livre N° 02 - L'éventail sous-marin de Ceüse (SE France) à l'Apto-Albien.
- Livre Sp. 2 - GSGP – Cretaceous resources & events. 1988.
- Livre n° 06 - Le Trias détritique de Provence et du Dôme de Barrot.
- Livre n° 10 - 2^{ème} congrès Français de Sédimentologie, 1989, Paris.
- Livre n° 11 - Mesozoic eustacy record on western Tethyan margins. Abstract book.
- Livre n° 12 - Mesozoic eustacy record on western Tethyan margins. Excursion.
- Livre n° 13 - Diapirisme sur une marge en distension puis en décrochement.
- Livre n° 16 - 3^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, 1991, Brest. Excursions.
- Livre n° 19 - 4^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, 1993, Lille. Résumés.
- Livre n° 20 - 4^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, 1993, Lille. Excursion.
- Livre n° 21 - Géométrie et productivité des plates-formes carbonatées. Résumés.
- Livre n° 22 - IAS, 16th Regional Meeting of Sedimentology et 5^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, 1995, Aix. Abstracts, Résumés.
- Livre n° 23 - IAS, 16th Regional Meeting of Sedimentology et 5^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, 1995, Aix. Field-trip, excursions.
- Livre n° 24 - Modélisation d'un système de piémont. Excursion.
- Livre n° 26 - Microbial mediation in carbonte diagenesis. International workshop.
- Livre n° 27 - 6^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Montpellier. Résumés.
- Livre n° 28 - 6^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Montpellier 1997. Excursions.
- Livre n° 29 - Danube delta : geology, sedimentology, evolution. Field-trip.
- Livre n° 30 - Argiles : sédimentologie, diagenèse, environnement. Résumés.
- Livre n° 31 - Mauritanian microbial buildups. Field-trip.
- Livre n° 32 - Paleooceanology of reefs & carbonate platforms: Miocene to Modern.
- Livre n° 34 - 7^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Nancy. Excursions.
- Livre n° 36 - 8^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Orléans 2001. Résumés.
- Livre n° 37 - 8^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Orléans. Excursions.
- Livre n° 38 - 9^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Bordeaux 2003. Résumés.
- Livre n° 39 - Excursion. Processus gravitaires et évolution de bassin : Le Crétacé et le Tertiaire du Pays Basque.
- Livre n° 40 - Excursion. Sédimentologie et stratigraphie de deux vallées incisées de la côte aquitaine : la Gironde et la Leyre.
- Livre n° 41 - Excursion. Géologie et typicité des vins de Bordeaux
- Livre n° 42 - Excursion. La plate-forme carbonatée cénomaniennne de Charente : une double approche sédimentologique et paléocéologique.

- Livre n° 43 - Excursion sur les sites stratotypiques de l'Aquitainien et du Burdigalien et sur le Miocène régional.
- Livre n° 44 - Sédimentogenèse des sites préhistoriques du Périgord.
- Livre n° 45 - Ecole d'été : Carbonates récifaux et de plate-forme.
- Livre n° 46 - Atelier / Workshop : Microbialithes et communautés microbiennes dans les systèmes sédimentaires.
- Livre n° 47 - 38^{ème} Symposium de l'ECSA - Programme Seine-Aval : Excursion en Baie de Somme.
- Livre n° 50 - Sédimentologie de la formation des Sables de Fontainebleau et architecture des dépôts oligocènes du Bassin de Paris.
- Livre n° 51 - 10^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Presqu'île de Giens 2005. Résumés.
- Livre n° 52 - Sédimentations gravitaires carbonatées et silicoclastiques dans un bassin en transtension, séries d'âge Cénomaniens à Coniaciens du Bassin Sud-Provençal.
- Livre n° 54 - Sédimentologie, stratigraphie séquentielle et architecture réservoir des séries Eocène-Oligocène du Sud-Est de la France (Grès d'Annot et systèmes associés).
- Livre n° 55 - Sealax'06. Sea level changes: records, processes and modeling.
- Livre n° 56 - International symposium « Early Permian continental environments in the Autun basin ».
- Livre n° 57 - 11^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Caen 2007. Résumés.
- Livre n° 58 - 11^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Caen. Excursion. La Baie du Mont-Saint-Michel : faciès, séquences, évolution.
- Livre n° 60 - 11^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Caen. Excursion. Les séismes de l'Oxfordien supérieur sur la bordure occidentale du Bassin Parisien.
- Livre n° 61 - 11^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Caen. Excursion. Résidus à silex de l'Ouest du bassin de Paris (Normandie et Perche).
- Livre n° 62 - Excursion. The Triassic of NE France: continental environments and unconformities.
- Livre n° 63 - Argiles et sédiment. Ecole thématique. Poitiers 2008.
- Livre n° 64 - 12^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Rennes 2009. Résumés.
- Livre n° 65 - Excursions. Etudes sédimentologiques en presqu'île de Crozon. 12^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Rennes 2009.
- Livre n° 66 - Excursion. Les vallées incisées pléistocènes de Bretagne : l'exemple de l'estuaire de la Vilaine. 12^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Rennes 2009.
- Livre n° 67 - Excursion. Les systèmes de dépôt tertiaires de la bordure méridionale du bassin sud-pyrénéen dans la Sierra de Guara. Contrôle tectonique de la sédimentation et instabilités gravitaires. RST, Bordeaux, 2010.
- Livre n° 68 - 13^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Dijon 2011. Résumés.
- Livre n° 69 - 1) Architecture des corps récifaux et calcarénitiques du Bajocien de la région de Baune.
2) Sédimentologie, stratigraphie et diagenèse des carbonates du Jurassique de l'est du b. de Paris : influences sur le système hydrologique du secteur de Meuse/Haute-Marne.
Excursions du 13^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Dijon 2011.
- Livre n° 70 - Le sol et sous-sol des versants viticoles de la Côte de Nuits : nouvelles cartographies géologiques, investigations géophysiques et pédologiques à haute résolution spatiale.
Excursion du 13^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Dijon 2011.
- Livre n° 71 - Excursion. Variabilité architecturale des lobes turbiditiques sableux confinés. Exemples des sous-bassins du lauzanier et des Trois Evêchés. Formation des Grès d'Annot, Eocène Oligocène du SE de la France.
- Livre n° 72 - 8th International Conference on Tidal Environments. Tidalites 2012. Field-tip book.
- Incised valleys of SW France. Marennes-Oleron, Gironde & Arcachon
- The Miocene tidal shelly sands of Anjou-Touraine
- The Somme bay, NW France: a wave dominated macrotidal estuary
- The Mt St Michel Bay: facies, sequence & evolution of a macrotidal embayment.
- Livre n° 73 - 14^{ème} Congrès Français de Sédimentologie, Paris 2013. Résumés
- Livre n° 74 - 1) Paris souterrain / Paris underground.
2) Sables et grès de Fontainebleau. Que reste-t-il des faciès sédimentaires initiaux ?
3) Un stratotype patrimonial : le Stampien.
Excursions du 14^{ème} congrès Français de Sédimentologie, Paris 2013.
- Livre n° 75 - Diagenèse : avancées récentes et perspectives. Journée thématique Orsay. Juillet 2014.
- Livre SP3 - Ichnofabrics in clastic sediments. Applications to sedimentological core studies. 2009. 98 pages. Format 280x4000.

Pour commander ou consulter la mise à jour de cette liste, visitez le site web de l'association :
<http://www.sedimentologie.com>

For ordering any of these books, please visit our web site:
<http://www.sedimentologie.com>

Ce document a été imprimé par
L'Université Lille 1 – Service de Reprographie
59 655 – Villeneuve d'Ascq Cedex

ISSN 0990-3925
ISBN 2-907205-74-9

Dépôt légal : 2^{ème} trimestre 2014

Journée thématique ASF

DIAGENÈSE

LIVRE DES RÉSUMÉS

Thématiques :

- Diagenèse des grès
- Diagenèse des carbonates
- Histoire thermique des bassins
- Minéralisation dans les bassins
- Datation des minéraux diagénétiques
 - Matières organiques
- Qualité des réservoirs et Péetrophysique
 - Argile et stockage

ISSN 0990-3925
ISBN 2-907205-74-9