HAL
open science

Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles.Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques.

Davy Rousset

To cite this version:

Davy Rousset. Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles.Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques.. Géochimie. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002. Français. NNT : . tel-00011348

HAL Id: tel-00011348

https://theses.hal.science/tel-00011348v1

Submitted on 11 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
Centre de Géochimie de la Surface (UMR 7517)

GdR FORPRO
CNRS-ANDRA G0788

FORPRO n° 2002/01 Th

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Mention Géochimie

par

Davy ROUSSET

Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles.

Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques.

Soutenue publiquement le 10 janvier 2002

Membres du jury :

M. J. Lancelot	Professeur, Université Montpellier II	Président
M. A. Decarreau	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur externe
M. F. Chabaux	Professeur, ULP Strasbourg	Rapporteur interne
M. P. Landais	Directeur scientifique, ANDRA, Paris	Examinateur
M. J. Środoń	Professeur, Université de Cracovie, Pologne	Examinateur invité
M. N. Clauer	Directeur de Recherche, CGS, Strasbourg	Directeur de thèse

L'expérience est une lanterne que l'on porte dans le dos et qui n'éclaire que le chemin déjà parcouru.

K'oung Fou tseu

A Rémy, Ninon, Marion et Emeline

AVANT PROPOS

L'art des remerciements n'est pas inné chez tout le monde et lorsque je m'apprête à en faire mon office, je me rends compte avec une certaine pointe de déception que je fais partie de la mauvaise catégorie. Il n'est jamais aisé de coucher sur une feuille de papier ce genre de sentiments, qui plus est quand ils doivent résumer ces trois dernières années (voire plus pour certains) que nous avons partagées. Pour simplifier ma tâche, quitte à vous décevoir, je me suis donc résolu à conserver une facture classique afin de n'oublier personne.

Tout d'abord, je tiens à remercier Norbert Clauer, mon directeur de thèse, ancien directeur du DEA de Strasbourg et actuel directeur du CGS. Saviez-vous que mis à part le gérant du Formule 1 du Pont de l'Europe, vous étiez le premier alsacien….d'origine lorraine…à qui j'ai parlé ? Mais ce n'est pas pour ça que je tiens à vous remercier mais plutôt pour l'opportunité que vous m'avez offerte en me proposant ce sujet de thèse. En effet, après un premier stage de recherche prometteur entre Cévennes lozériennes et vignobles gardois qui n'a pu malheureusement aboutir à un sujet de thèse, vous n'avez pas hésité à m'attirer dans le monde mystérieux des argiles, avec lequel mon premier contact avait été plutôt douloureux au cours de mon cursus. J'ai pu ainsi découvrir ce qu'il y avait derrière une nomenclature finalement moins complexe qu'il n'y paraissait, et ce qu'on pouvait apprendre de l'étude de ce que beaucoup de gens considèrent encore comme une « poubelle géologique ».

Ceci m'amène alors à remercier Joël Lancelot pour différentes choses. Premièrement, je le remercie d'un point de vue formel pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et également pour avoir eu le courage de lire ce mémoire en qualité de rapporteur externe. D'autre part, je tiens également à le remercier en sa qualité de directeur du GdR FORPRO pour avoir soutenu conjointement avec l'ANDRA ma candidature pour l'obtention d'une allocation de recherche du Ministère de la Recherche et de la Technologie, ainsi que la partie analytique de mes travaux. Mais votre participation, M. Lancelot, se retrouve bien en amont de cette thèse, à l'époque où j'usais mes fonds de culotte sur les bancs usagés de l'Université de Montpellier II, à me demander ce que j'allais faire par la suite, jusqu'à ce que vous me fassiez entrevoir les multiples facettes de la géochimie et leurs applications dans les Sciences de la Terre au travers de la licence et la maîtrise à Montpellier … probablement parmi les deux meilleures années de ma désormais feu vie estudiantine. Vous êtes dès lors en cause dans ce que je suis devenu (ou espère l'être)…un géochimiste.

Je remercie également Alain Decarreau pour avoir accepté de rapporter ce travail qui a découlé sur des discussions très stimulantes et intéressantes, mais également pour votre accueil (ainsi que celui de Sabine Petit que je remercie par la même) au sein de votre laboratoire à Poitiers. Ce fut une semaine riche en enseignements.

Merci aussi à François Chabaux, pour avoir accepté d'être rapporteur interne de cette thèse. Tu as été de ce fait obligé de t'immerger dans le monde merveilleux de la géochimie des argiles et je te remercie pour ta participation active dans le travail de réflexion que nous avons mené ensemble pour l'interprétation des résultats analytiques.

Je remercie également Patrick Landais pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse et pour les remarques constructives sur la poursuite de ce travail dont vous avez fait part lors de la discussion.

Thank you also to Jan Środoń for your critical comments about my works although the problem of the language. I promise you that I'll try to improve my english to avoid the word « book » as reference of my thesis.

Ce travail a bénéficié d'un nombre abondant d'analyses, réalisées pour la plupart au CGS, mais ceci n'aurait pas pu se faire sans la participation active de tout le personnel scientifique et technique du laboratoire et je tiens donc à leur tirer un coup de chapeau pour leur aide. Je remercie plus particulièrement les observateurs Gilles et Philippe, les spectromen Robert, Jean et José, le labo des Ô avec Yvette, Daniel et Gérard, les zizotopistes Raymond, Bernard, Daniel et Thierry, les irradiés du X Jean-Luc et Philippe, le chef mécano Raymond, les bouquinistes Hannelore et Betty, les banquiers Marie-Camille, Huguette, Danièle et Danielle, Hélène, Maryse, Annette, Yves et une mention particulière pour la clé de voûte de cette thèse, l'extracteur de la substantielle moelle de ce travail (les fractions argileuses), j'ai nommé Mister Rôbeusss Wendling. Merci pour votre collaboration à tous et pour la bonne humeur dont vous faisiez preuve et ce malgré le nombre toujours exponentiel d'échantillons à analyser.

Bien que ce soit ce que les chefs souhaiteraient, la thèse n'est pas que dure besogne et durant mes quatre années strasbourgeoises, beaucoup m'ont aidé à oublier un moment les soucis de mon dur labeur et ont occupé l'essentiel de mon temps de repos ! On les appelle communément les non

permanents mais j'aimerais quand même en citer quelques uns. D'abord ceux qui nous ont quitté Arnault et Mag, ma sœur Béné, Laurent, Xav', Sonia, Guish, Marie-Claire, Stéphanie, Isa en passant par ceux arrivés en cours de route : Jean-Mi, Anne-Dès, les Nats, Sophie (enfin elle c'est pas une vraie NP), Armelle, Diane, et pis Jean-Phi qui me pompe mon air, jusqu'aux « là depuis le début » : Seb et Lajlah, Nicus et Céline, Didine, Mathieu, Burrus of Nœud-Vilaire, Oli et Jeannot, golden Benoît, Fafa (et son fabuleux gratin de bananes), sans oublier Céline, fan de prince (nan pas le chanteur !). Merci à vous tous, votre bonne humeur et votre complicité font que venir au labo est le plus souvent synonyme de plaisir de vous voir. Sans oublier ces NP n'appartenant pas au CGS mais également compagnons de route : les gardoises (personne n'est parfait !) p'tite Marie et Véro, Pauline, Isa, Delphine et Stéphane.
J'en ai oublié ? ? Vous êtes sûrs ? Ah ben ouais bien sûr, il y a le noyau dur, regroupement d'individus autour duquel ont cristallisé de nombreux souvenirs, et composé de neutrons, petites particules pouvant se mouvoir hors de Strasbourg et de protons, solidement ancrés au CGS. Dans les neutrons, on retrouve les mémères (Dan, Delphine et Clot'), neutres pendant l'année mais d'une redoutable efficacité après concours, surtout à vélo pour Dan, Chris et Lou Jeff, compagnon d'exil solidement amarré à son sud, Père Manu, adversaire admirable lors de nos joutes verbales nocturnes. Et puis il y a les quelques protons résiduels …mais de taille : Kiki, Tai Chi master occasionnel, et Louloute et son Doudou à moi…toujours truculent, mais aussi toujours excellent au badminton, qui ne m'a laissé entrevoir la victoire que trop rarement. Pour cela ne sois pas remercié, pour le reste, je vous adresse à tous un grand merci.
Elargissons encore le cercle des amis et remercions ceux qui sont à mes côtés depuis longtemps longtemps : Fran, Marco, Bert, Bru, Manu (accompagnés de celles que nous surnommons affectueusement vos pièces rapportées)…loin des yeux mais toujours près du cœur, je sais que je pourrais toujours compter sur vous…alors à l'amitié messieurs ! Merci également à tous les montpelliérains Céline et Lu, Phil, Laeti et JP, Léo et Carine, Toine, Steph, Mél. Vous revoir représente toujours une grande bouffée d'oxygène.
Et puis un grand merci à toute ma petite famille, Monique, André, Chris, Gillou, Sylvie et Pat, Ray et Mi qui m'ont toujours soutenu et qui sont sans aucun doute les principaux artisans de ce que je suis devenu. Enfin, je terminerai par celle qui est à mes côtés depuis maintenant neuf années et qui m'a tant apporté…Je te dois tant, je te dois tout, ma Phiphi !

TABLE DES MATIERES

Introduction générale 1

1. CADRE GENERAL 3
2. PROBLEMATIQUE DE LA THESE 5
2-1. Objectifs 5
2-2. Architecture du mémoire de thèse 7

PARTIE I : CADRE GENERAL DE L'ETUDE

Chapitre I : Présentation des sites (Meuse/Haute-Marne et Gard) 11

1. SITE DE MEUSE/HAUTE-MARNE (M/HM) 13
1-1. Contexte géodynamique du Bassin parisien au Jurassique moy. et sup. 13
1-2. Site d'étude et échantillonnage 14

2. SITE DU GARD 19
2-1. Contexte géodynamique du bassin du Sud-Est 19
2-2. Site d'étude et échantillonnage 20

Chapitre II : Description du matériel et des méthodes 25

1. LES MINERAUX ARGILEUX 27
1-1. Structure des minéraux argileux 27
1-2. Classification des minéraux argileux 28
1-2-1. Famille des kaolinites 29
1-2-2. Famille des illites 29
1-2-3. Famille des smectites 30
1-2-4. Famille des vermiculites 32
1-2-5. Famille des chlorites 32
1-2-6. Les minéraux interstratifiés 33

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS 35
2-1. Roches 35
2.2. Argiles 35

3. MINERALOGIE 36
3-1. Principe de la diffraction des RX 36
3-2. Minéralogie des roches totales 37
3-3. Minéralogie des fractions argileuses 37
3-4. Décomposition des spectres avec le programme NEWMOD© 38

4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 39
4-1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 39
4-2. Microscopie électronique à transmission (MET) 39

5. METHODE DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF) 39

6. CHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES, ET DES TERRES RARES 41
6-1. Mise en solution 41
6-1-1. Fusion alcaline 41
6-1-2. Attaque tri-acide 41
6-2. Méthodes d'analyse 42
6-2-1. ICP-AES et ICP-MS 42
6-2-2. Absorption atomique : AAS/Flame (Hitachi Z 8200) 42

7. EXPERIENCES DE LAVAGES : LES PROTOCOLES 43
7-1. Lavages des roches totales 43
7-2. Lavages des particules argileuses 44

8. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE.....45
8-1. Principe de la datation.....45
8-2. La méthode K-Ar 45
8-2-1. Principe de la méthode 45
8-2-2. Application aux argiles 47
8-2-3. Mesure de ^{40}K et $^{40}Ar_{rad}$ 47
8-3. La méthode Rb-Sr 48
8-3-1. Principe de la méthode 48
8-3-2. Application aux argiles 49
8-3-3. Mesure des rapports isotopiques 50

PARTIE II : LE SITE DE MEUSE/HAUTE-MARNE

Chapitre III : Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne _____53

1. RESULTATS MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES 55
1-1. Minéralogie 55
1-2. Géochimie élémentaire 56
1-3. Géochimie des Terres Rares 62

2. EXPERIENCES DE LIXIVIATION A L'EAU ET A L'ACIDE DILUE 66
2-1. Lixiviation à l'eau distillée.....66
2-2. Lixiviation à l'acide dilué.....71
2-3. Eaux de désagrégation 76

3. SYNTHESE 77

Chapitre IV : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne _____81

1. MINERALOGIE 83

2. CRISTALLOCHIMIE 85
2-1. Analyses STEM 85
2-2. Spectroscopie IRTF 87
2-2-1. Spectres d'absorption des IR en fonction de la profondeur (fraction <0,2µm) 87
2-2-2. Spectres d'absorption en fonction de la taille granulométrique 90
2-2-3. Conclusions 90

3. GEOCHIMIE ELEMENTAIRE 90
3-1. Eléments majeurs 90
3-2. Eléments en traces 94
3-3. Les Terres Rares 95

4. K-Ar 96
4-1. Fractions granulométriques (<0,2 ; 0,2-2 ; <2µm) des argiles de la cible 96
4-2. Particules fondamentales (<0,02 ; 0,02-0,05 ; 0,05-0,2µm) 98
4-2-1. Historique des particules fondamentales 99
4-2-2. Résultats minéralogiques et géochimiques 101
4-2-3. Résultats K-Ar 104

5. EXPERIENCES DE LAVAGE DES PARTICULES ARGILEUSES 106
5-1. La fraction argileuse <0,2µm 106
5-1-1. Compositions en éléments majeurs et en traces 106
5-1-2. Terres Rares 107
5-1-3. Résultats Rb-Sr 108
5-2. Les particules fondamentales 110
5-2-1. Géochimie 110
5-2-2. Comportement du système Rb-Sr 112

6. LE NIVEAU BENTONITIQUE A 351,41m 114
6-1. Rappels 114
6-2. Minéralogie, cristallochimie, géochimie élémentaire 115
6-2-1. Minéralogie 115
6-2-2. Cristallochimie 116
6-2-3. Géochimie élémentaire 118
6-2-3-1. Eléments majeurs et en traces *118*
6-2-3-2. Terres Rares *120*
6-2-3-3. Affinité magmatique *121*
6-3. Résultats K-Ar 123
6-4. Lixiviation des argiles à l'acide dilué 124
6-5. Conclusions 128

7. LES STYLOLITES 128
7-1. Minéralogie des argiles 129
7-2. Géochimie élémentaire 130
7-3. Résultats K-Ar 132
7-4. Synthèse 132

8. SYNTHESE DU CHAPITRE IV 132

9. CONCLUSIONS 142

PARTIE III : LE SITE DU GARD

Chapitre V : Résultats sur roches totales des siltites du Gard _____ 145

1. RESULTATS MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES 147
1-1. Minéralogie 147
1-2. Géochimie élémentaire 148

2. LESSIVAGES A L'EAU DISTILLEE ET A L'ACIDE DILUE.....152
2-1. Lessivage à l'eau distillée 152
2-2. Lessivage à l'acide dilué 154

3. CONCLUSIONS.....158

Chapitre VI : Etude des minéraux argileux du site du Gard _____ 161

1. MINERALOGIE 163

2. CRISTALLOCHIMIE 165

3. GEOCHIMIE ELEMENTAIRE 166
3-1. Eléments majeurs 166
3-2. Eléments en traces 169

4. RESULTATS K-Ar 172

5. ETUDE DES GLAUCONITES.....178
5-1. Etude minéralogique 179
5-1-1. Etude au MEB (Données S. Leclerc) 179
5-1-2. Diffraction des rayons X 179
5-2. Géochimie des fractions.....182
5-3. Etude K-Ar 186

6. LA FRACTURE A 601,5m DE PROFONDEUR.....188
6-1. Minéralogie des argiles 189
6-2. Géochimie élémentaire 191
6-3. Résultats K-Ar.....194
6-4. Conclusions.....196

7. SYNTHESE DU CHAPITRE VI 196

Conclusions générales _____ 199

Références Bibliographiques _____ 205

Listes des figures et des tableaux _____ 217

Annexes _____ 229

INTRODUCTION GENERALE

1. CADRE GENERAL

La France, à la suite des chocs pétroliers du début des années soixante-dix, a opté pour une politique d'indépendance énergétique. Ainsi, l'électricité produite à partir des combustibles fossiles a-t-elle été rapidement remplacée par une électricité d'origine nucléaire (Figure 1). A l'heure actuelle, plus de 75% de l'électricité produite en France provient de centrales nucléaires (record mondial de la part de production d'électricité nucléaire).

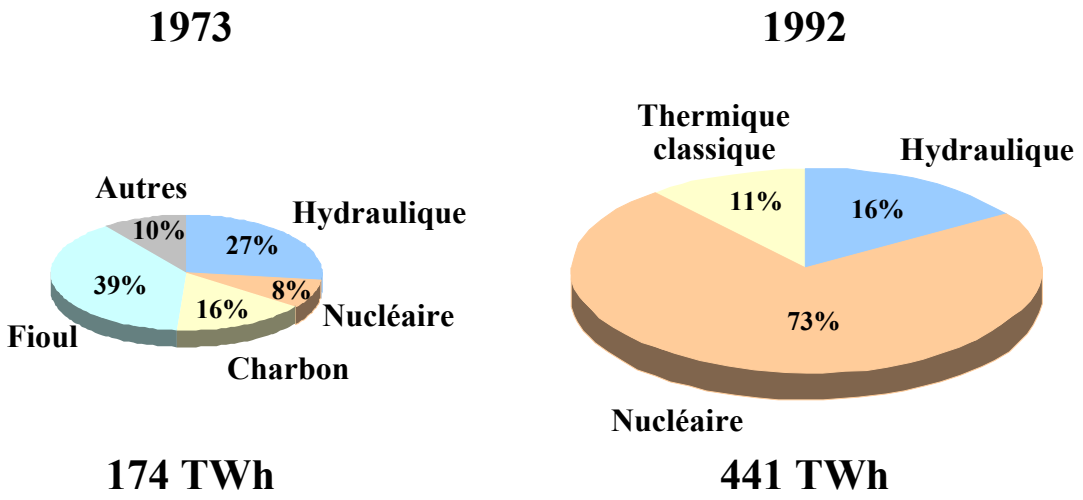


Figure 1 : Production française d'électricité en 1973 et 1992.

Outre le fait que le nucléaire ait protégé notre pays des crises énergétiques mondiales, il a également permis de répondre à la demande de plus en plus croissante de notre société en énergie (Figure 1), et de diminuer les rejets atmosphériques de poussières et de gaz (NO_2, SO_2, CO_2) émis par les centrales thermiques lors de la combustion des énergies fossiles. Cependant, le cycle du combustible nucléaire génère aussi, malgré une volonté de recyclage, une part de déchets (Figure 2). Trois catégories de déchets peuvent être distingués :

- La catégorie A ou déchets à vie courte de faible et moyenne activité (90% du volume total des déchets nucléaires). Ces déchets sont stockés en surface dans deux centres gérés par l'ANDRA (Agence Nationale de gestion des Déchets RAdioactifs) : le centre de la Manche (capacité maximale atteinte depuis 1992) et le centre de l'Aube à Soulaines-Dhuys, seul site qui accueille à l'heure actuelle ce type de déchets, dont la capacité maximale sera atteinte vers les années 2040 d'après les estimations les plus récentes. Les colis sont placés dans des enceintes théoriquement isolées de la biosphère, et le milieu environnant est contrôlé régulièrement (faune, flore, hydrosphère, atmosphère) pendant au moins 300 ans après le stockage jusqu'à ce que la radioactivité des déchets atteigne celle de leur environnement.
- Les catégories B et C ou déchets à vie longue et/ou de moyenne et haute activité (10% du volume total des déchets nucléaires). La durée de vie de ces déchets ne permet pas leur surveillance en surface et d'autres solutions de gestion doivent être envisagées pour éviter qu'ils n'entrent en contact avec la biosphère. A cet

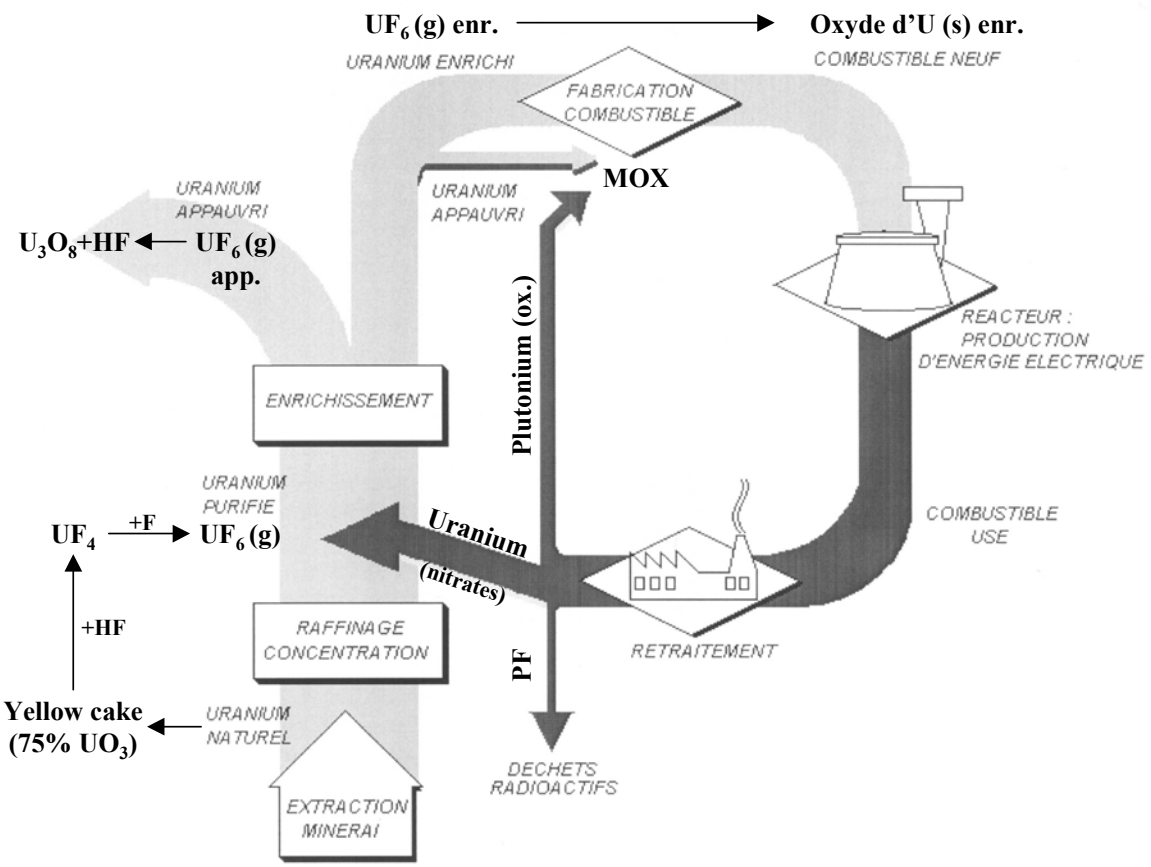


Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire (document COGEMA modifié). MOX = Mélanges d'OXydes (Pu et U) – PF = Produits de Fission.

la loi Bataille (loi n°91-1381 du 30 décembre 1991) a défini trois voies de recherches pour la gestion des ces déchets (Figure 3) :

- Voie 1 : séparation et transmutation des déchets à vie longue pour permettre leur stockage en surface,
- Voie 2 : stockage en couches géologiques profondes. Cette voie passe par la construction de laboratoires souterrains pour étudier la faisabilité d'un tel stockage, et
- Voie 3 : développement des procédés de conditionnement des colis de déchets.

Les voies de recherche 1 et 3 sont menées par le CEA et la voie 2 a été confiée à l'ANDRA. Dans ce cadre, l'ANDRA a aussi pour mission de gérer les déchets radioactifs autres que ceux générés par la production d'électricité (médecine, universités, applications militaires,…). Ces recherches sont menées par l'intermédiaire de collaborations nationales (CNRS, universités, BRGM, grandes écoles, bureaux d'études) et internationales (notamment avec les pays possédant déjà des structures de recherches en couches géologiques : Suisse, Belgique, Suède, USA, Allemagne, Angleterre, Japon,…). Ces collaborations se matérialisent sous forme de programmes européens ou de groupements de recherche (FORPRO, GEDEON, PRACTIS, …).

Le GdR FORPRO (Groupement de Recherche sur l'études des FORmations géologiques PROfondes) a été créé le 1er janvier 1998 pour une première période de deux années et renouvelé en décembre 1999 pour quatre ans (2000-2003). Les principales thématiques scientifiques, actuellement développées par l'intermédiaire

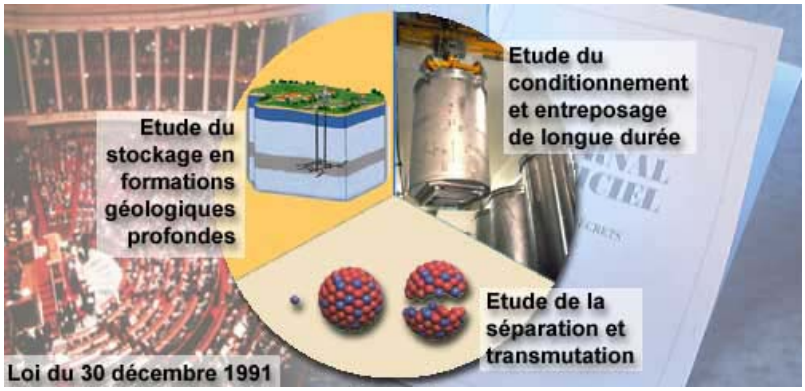


Figure 3 : Les trois voies de recherches définies par la loi Bataille (document ANDRA).

d'actions de recherche, sont l'étude des conditions de formation et d'évolution des couches géologiques sédimentaires de l'est du Bassin de Paris, les relations entre la structure microscopique des argiles et leurs propriétés physico-chimiques, l'hydrogéologie passée et présente, du secteur de l'est du Bassin de Paris, de techniques d'études nouvelles, entre autres de géophysique. Lors de sa création, trois sites étaient susceptibles d'accueillir le laboratoire souterrain en couches géologiques profondes (Figure 4) : un site granitique dans la Vienne et deux sites dans des niveaux argileux (site de Meuse/Haute-Marne et site du Gard).

2. PROBLEMATIQUE DE LA THESE

2-1. Objectifs

La présente étude s'inscrit dans la problématique définie par l'action 98-IV du GdR FORPRO, visant à déterminer les propriétés physico-mécaniques des séquences sédimentaires argileuses (Clauer, 2001). Pour cela, il était nécessaire, dans un premier temps, de reconstruire l'histoire de leur formation et leur évolution au cours du temps, en abordant différents axes de recherche basés essentiellement sur le comportement des minéraux argileux et des phases minérales authigènes associées :

- étude minéralogique, géochimique et isotopique de la fraction argileuse afin d'identifier la (ou les) époque(s) de cristallisation, ainsi que caractériser et quantifier les transferts de matière qui leur sont associés,
- étude géochimique et isotopique des lixiviats de roches associées pour comparaison avec les phases argileuses et les autres minéraux authigènes, et pour aborder le problème d'un éventuel phénomène de diffusion de ces séquences sédimentaires très peu perméables.

Les méthodes d'investigations employées dans ce travail font appel à des outils largement utilisés dans l'étude de formations sédimentaires. En effet, les minéraux argileux, de part leur importance dans ce type de séquences, en font un matériel privilégié pour l'étude de l'histoire sédimentaire et diagénétique. Ils constituent une part importante des apports détritiques dans les bassins, dont les caractéristiques minéralogiques et géochimiques évoluent durant l'enfouissement. Ces modifications induites par des variations de conditions de température et de pression du milieu

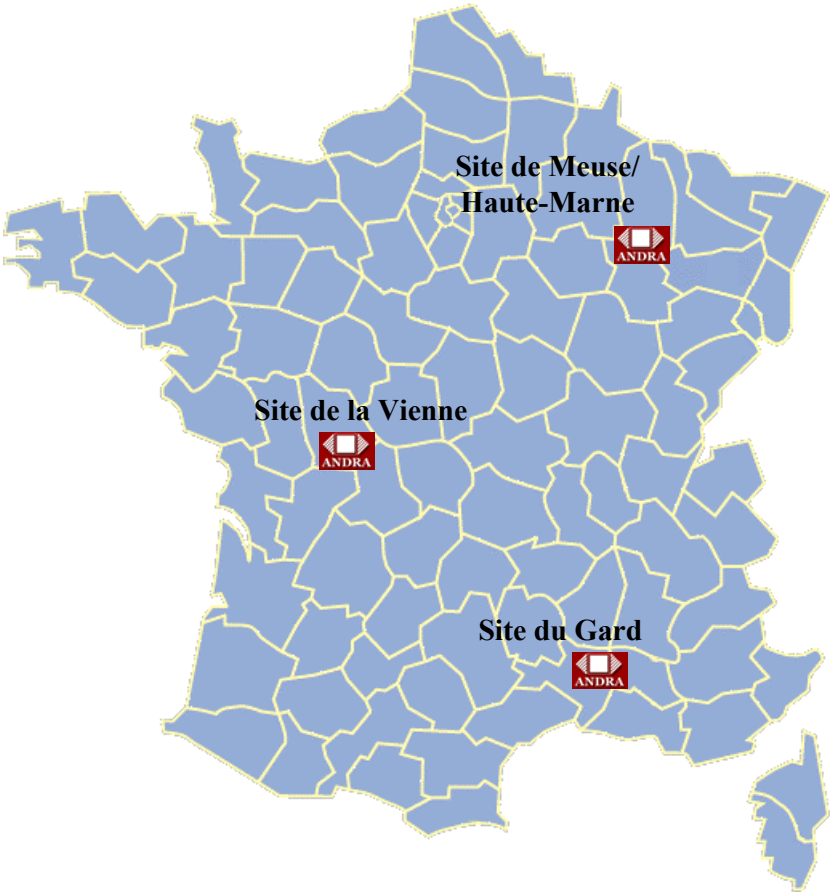


Figure 4 : Sites susceptibles d'accueillir en 1998 un laboratoire souterrain.

d'une part, et de la chimie des fluides d'autres part, aident à la reconstruction de l'histoire diagénétique des bassins sédimentaires (Dunoyer de Ségonzac, 1970). La fin des années 60 et le début des années 70 ont été marqués par les premiers résultats importants quant aux modifications diagénétiques des minéraux argileux et leurs conséquences sur les potentiels pétroliers de telles séquences (Burst, 1969 ; Perry et Hower, 1970 ; Hower *et al.*, 1976 ; Boles et Franks, 1979 dans les shales et les grès de la Texas Gulf Coast). Ces travaux se basaient essentiellement sur les modifications minéralogiques des argiles, alors que les problèmes de bilan de transfert de matière ont été abordés par la suite (Awwiler, 1993 dans les Texas Gulf Coast shales ; Furlan *et al.*, 1996 dans le bassin du delta de la Mahakham). Les progrès des techniques d'observations microscopiques ont par ailleurs permis d'améliorer la compréhension des mécanismes de transformation des minéraux argileux (Ahn et Peacor, 1986 ; Amouric et Olives, 1991 ; Buatier *et al.*, 1992 ; Masuda *et al.*, 2001). L'apport de la géochimie élémentaire en traces (des Terres Rares en particulier) et isotopique (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, $\delta^{18}O$, δD) a permis de mieux comprendre ces mécanismes et son utilisation en même temps que les autres outils « classiques » (diffraction des RX, microscopie électronique, géochimie élémentaire,…) est désormais habituelle (Awwiler et Mack, 1991 ; Awwiler, 1994 ; Bros *et al.*, 1992 ; Clauer *et al.*, 1990, 1992b, 1993, 1997b, 1999 ; Lee *et al.*, 1989 ; Liewig *et al.*, 1987 ; Mendez Santizo *et al.*, 1991 ; Ohr *et al.*, 1991 ; Schaltegger *et al.*, 1994 ; Sucha *et al.*, 1993 ; Toulkeridis *et al.*, 1998 ; Zwingmann *et al.*, 1999).

L'étude minéralogique, géochimique et isotopique des minéraux argileux des séquences sédimentaires semble donc être la plus appropriée pour répondre aux interrogations de l'ANDRA quant à l'histoire géologique des cibles potentielles pour le stockage de déchets, notamment leur origine détritique ou diagénétique, l'estimation de l'âge et de la durée de leur formation ou transformation (dans le cas où ils aient eu lieu), l'importance des modifications sur les propriétés physico-chimiques de ces argiles… La présente étude a aussi été complétée par l'analyse des roches totales et des phases solubles associées aux argiles pour permettre de dresser des bilans géochimiques et minéralogiques globaux et de voir la relation qui peut exister entre les phases présentes dans la roche et les minéraux argileux.
Ainsi, une approche pluriscalaire (de la roche totale à la monoparticule argileuse) et pluridisciplinaire (minéralogie, cristallochimie, géochimie élémentaire et isotopique) a été menée dans le cadre d'une thèse MENRT débutée en novembre 1998 au Centre de Géochimie de la Surface, et dont la partie analytique a été soutenue par le GdR FORPRO.
Il faut cependant rappeler que les études précédemment citées ont été réalisées pour la plupart sur des roches sédimentaires soumises à de forts gradients thermiques et barométriques (diagenèse d'enfouissement), soient ayant des porosités qui facilitent les échanges eau-roche. Dans les deux cas, ce sont des conditions extrêmement favorables aux transformations minéralogiques de toutes sortes et plus particulièrement à celles des minéraux argileux, ce qui facilite les investigations. Dans le cas présent, l'ANDRA a justement retenu les sites pour leurs caractéristiques imperméables et leurs homogénéités minéralogiques et mécaniques. Ces conditions ont donc certainement limité les modifications diagénétiques et leurs mises en évidence ont constitué l'un des intérêts du travail.

2-2. Architecture du mémoire de thèse

Le mémoire a été divisé en trois parties constituées chacune de deux chapitres, soit six chapitres au total :

- **Partie I : Cadre général de l'étude**. Le chapitre I (**Présentation des sites**) portera sur la présentation des deux sites retenus (Site M/HM et site du Gard), du contexte géodynamique lors de leurs formations, des données préalables acquises par l'ANDRA sur leurs caractéristiques (mécaniques, physques, chimiques et minéralogiques), et des échantillons retenus pour cette étude. Le chapitre II (**Description du matériel et des méthodes**) se focalisera sur les spécificités des argiles et sur les méthodes utilisées.
- **Partie II : Le site de Meuse/Haute-Marne**. Le chapitre III (**Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne**) présentera les résultats obtenus sur les roches totales et les phases extraites par lixiviation de ces mêmes échantillons, ce qui permettra de différencier les signatures détritiques et diagénétiques globales de la séquence. Le chapitre IV (**Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne**) exposera les résultats obtenus sur les fractions argileuses extraites de la cible argileuse retenue par l'ANDRA, du niveau de bentonite identifié dans la séquence, et des stylolites surtout présentes dans les encaissants carbonatés de la séquence argileuse. Ce chapitre constituera la partie la plus détaillée du travail réalisé pendant la thèse.
- **Partie III : Le site du Gard**. Elle sera organisée de la même façon que la partie précédente avec le chapitre V (**Résultats sur roches totales des siltites du**

Gard) présentant les résultats obtenus sur roche totale et phases solubles associées, et le chapitre VI (**Etude des minéraux argileux du site du Gard**) avec les résultats acquis sur les fractions argileuses de la CSM[1] mais également sur les minéraux argileux extraits d'une zone faillée rencontrée dans la séquence.

La conclusion générale dressera une synthèse des principaux résultats obtenus durant ces trois années et proposera les perspectives fondamentales et industrielles qui pourraient améliorer ces résultats.

Au départ de ce travail en novembre 1998, les deux sites argileux étaient donc susceptibles d'accueillir le laboratoire souterrain. Cependant, par décision gouvernementale (décret du 3 août 1999 paru dans le Journal Officiel n°180 du 6 août 1999), le choix s'est finalement porté sur le site de Meuse/Haute-Marne (site M/HM) pour l'implantation de la structure d'étude en couches géologiques profondes et le site du Gard a alors été abandonné. Ainsi, la suite de cette étude s'est essentiellement focalisée sur la séquence sédimentaire de l'Est du bassin de Paris, tout en continuant à maintenir un parallèle avec le site du Gard comme référence. Ceci explique pourquoi les résultats fournis dans la partie III sont moins abondants et ne permettent pas d'atteindre les mêmes types de conclusions que dans la partie II.

[1] CSM : Couche Silteuse de Marcoule, correspondant à la séquence cible sélectionnée par l'ANDRA dans le Gard. Dans le forage MAR501, elle se situe entre 508 et 665m de profondeur.

PARTIE I : Cadre général de l'étude

Chapitre I : Présentation des sites (Meuse/Haute-Marne et Gard)

Chapitre II : Description du matériel et des méthodes

CHAPITRE I

Présentation des sites (Meuse/Haute-Marne et Gard)

1. SITE DE MEUSE/HAUTE-MARNE (M/HM)

1-1. Contexte géodynamique du Bassin parisien au Jurassique moyen et supérieur

Le passage du Bathonien au Callovien est marqué par le début de l'extension océanique de l'océan Atlantique central (au Sud-Ouest), et de l'océan Ligurien (partie occidentale de la Téthys, au Sud-Est du bassin de Paris) (Figure I-1). Ces deux ensembles océaniques sont déconnectés à cette époque, et toute l'Europe occidentale est alors soumise aux effets cumulés de l'extension de ces domaines océaniques, auxquels s'ajoute le « North Sea Cycle » (déflation du dôme central de la mer du Nord, entraînant des phénomènes de rifting), ce qui correspond à un cycle eustatique de 1er ordre (Thierry, 2000). La présente étude se situe pendant l'une des augmentations majeures du niveau marin du cycle transgressif-régressif de 2ème ordre, dont le maximum transgressif est atteint à la limite Callovien-Oxfordien.
Pendant la phase terminale du Dogger (Callovien supérieur) et jusqu'à l'Oxfordien moyen, le Bassin parisien est soumis à une sédimentation argileuse de type bassin externe, faisant suite à une période sédimentaire marquée par la formation de plates-formes carbonatées (armoricaine, poitevine, bourgui-gnonne et ardennaise) pendant le Jurassique Moyen. Il est limité à l'ouest par le Massif Armoricain, par le bloc bourguignon de direction nord-est/sud-est barrant le bassin du sud de la Lorraine jusqu'au Poitou, et par le bloc ardennais au nord-est (la bordure était sans doute plus éloignée que celle observée actuellement sur affleurements). A cette période, le Massif Central ne joue plus aucun rôle depuis le Sinémurien, ni de bordure ni de province distributrice de sédiments, et le Bassin souabe (Allemagne Méridionale) est ouvert en permanence vers l'Est, recouvrant les massifs actuels des Vosges et de la Forêt Noire (Thierry *et al.*, 1980, Debrand-Passard *et al.*, 1980). Durant le Callovo-Oxfordien, le Bassin parisien est donc ouvert sur l'océan Atlantique par l'Aquitaine, sur le domaine téthysien par le Bassin de Souabe et communique largement avec le Bassin anglais et la Mer du Nord.

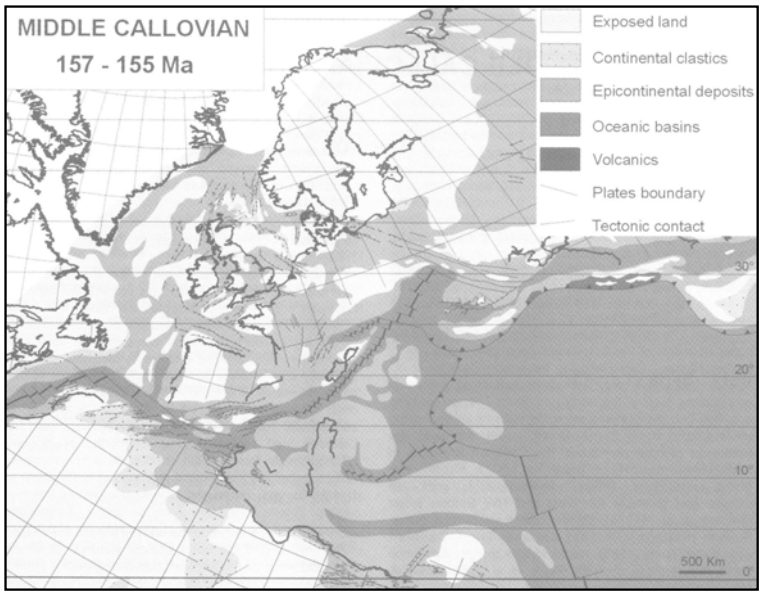


Figure I-1 : Paléogéographie péri-téthysienne au Callovien moyen (extrait de Atlas peri-Tethys, Crasquin S. (Coord.), 2000).

Dans ce contexte distensif, le bassin se divise en plusieurs domaines subsidents, délimités par les accidents majeurs contemporains (faille de Bray-Vittel, faille de Sennely…).
Deux catégories d'apports sédimentaires peuvent donc être distinguées dans les sédiments du bassin (Figure I-2) :

- des apports continentaux : essentiellement depuis le Massif Armoricain et le Massif de Londres Brabant (Dugué, 1990, Pellenard *et al.*, 1999) ; les minéraux argileux d'altération de ces socles sont l'illite et la kaolinite, mais également la smectite, du moins pour ce qui est de la bordure orientale du Massif Armoricain (Dugué, 1990) ; et
- des apports océaniques : d'importantes venues de smectite provenant de l'Atlantique Nord en cours d'ouverture, ont pu pénétrer dans le Bassin parisien par l'intermédiaire du sillon marneux péri-armoricain durant l'Oxfordien inférieur (Dugué, 1991).

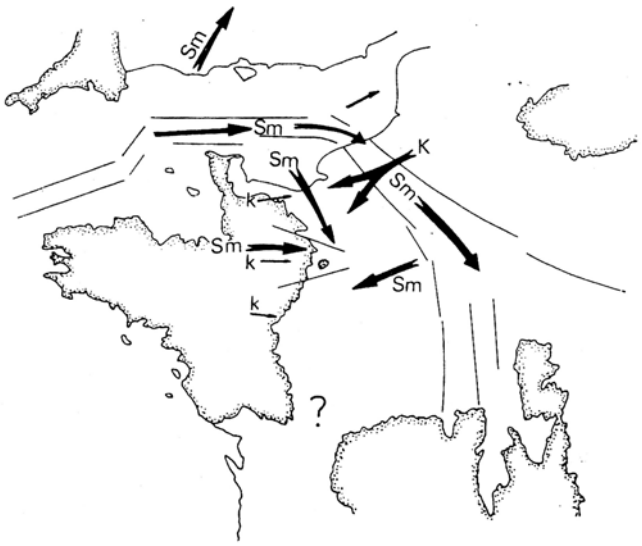


Figure I-2 : Essai de reconstitution des gradients d'apports de smectites et de kaolinite sur la bordure est-armoricaine au Callovo-Oxfordien. Différenciation des apports externes et internes (Dugué, 1991). Sm=smectites, K= kaolinite.

D'après Pellenard *et al.* (1999), ces apports océaniques pourraient expliquer le brusque changement de minéralogie observé dans la composition des minéraux argileux du forage HTM102 (passage d'un cortège argileux riche en illite et kaolinite à un cortège caractérisé par des interstratifiés illite/smectite très smectitiques).

1-2. Site d'étude et échantillonnage

Le site M/HM se situe sur la bordure orientale du Bassin parisien, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne (Figure I-3). Les argilites callovo-oxfordiennes (160-152Ma) appartiennent à un ensemble sédimentaire déposé depuis le Trias, qui repose sur des terrains détritiques ou métamorphiques primaires, durant les ères secondaires et tertiaires. Ces argilites constituent une couche homogène en

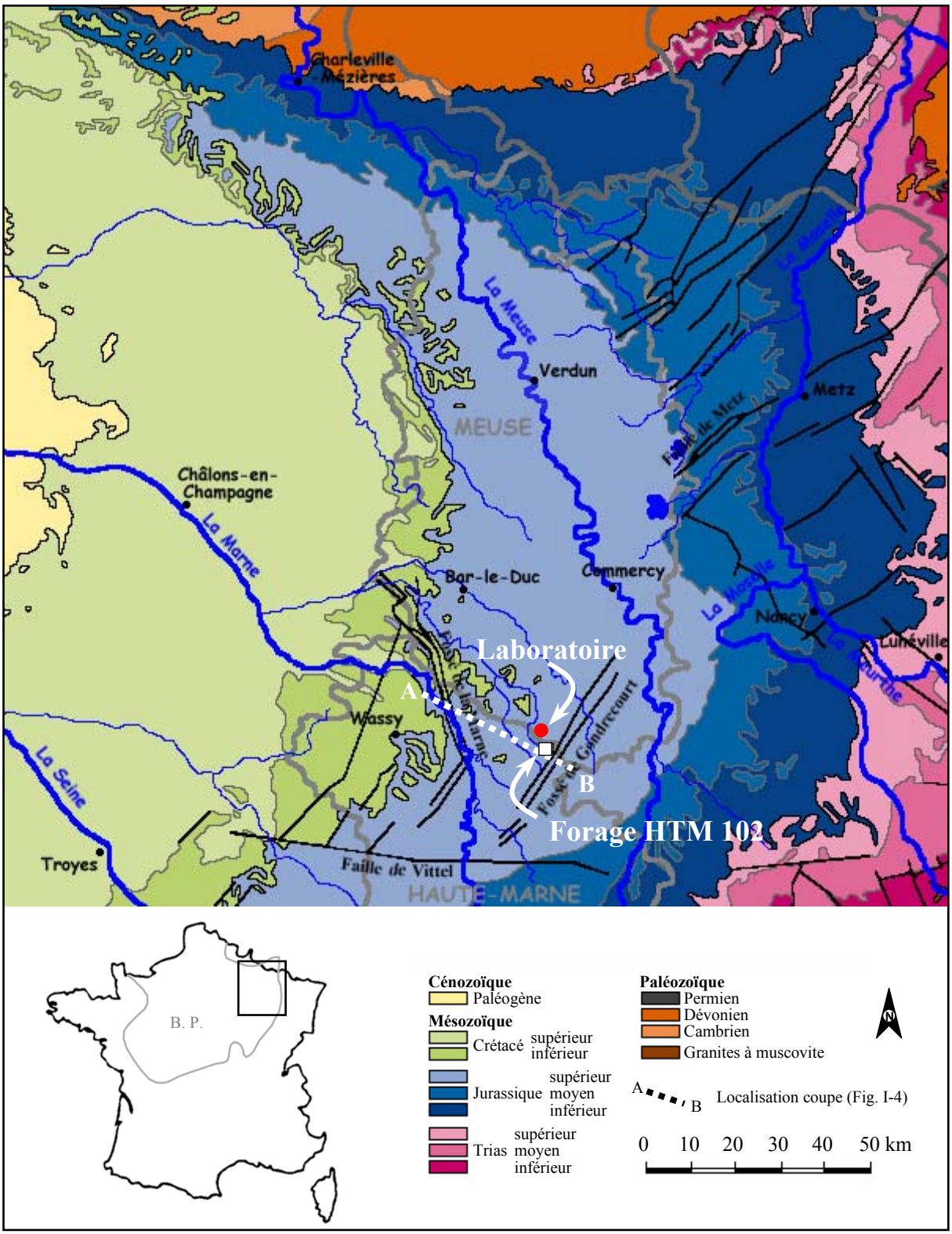


Figure I-3 : Carte de situation et localisation du site d'étude (données ANDRA 1996 modifiées, d'après données BRGM 1994).

épaisseur (130 ± 10m), présentant un léger pendage de 1 à 1,5° vers le Nord-Ouest (Figure I-4). Les premières données de paléothermicité obtenues par l'étude de la maturation de la matière organique (Elie et Landais, 1996 ; Landais et Elie, 1999) et par celle des inclusions fluides dans des calcites (Aytougougdal *et al.*, 1996), ont

Tableau I-1 : Perméabilités du Callovo-Oxfordien et des encaissants calcaires (Forage HTM102, Données ANDRA 1996).

Type de test	Profondeur (m/sol)	Perméabilité (m/s)
Callovo-Oxfordien		
double obturateur	344,38 - 365,53	$9{,}4.10^{-14}$ - $2{,}4.10^{-12}$
double obturateur	365,53 - 386,68	$1{,}7.10^{-12}$ – $2{,}1.10^{-12}$
double obturateur	379,54 - 400,00	4.10^{-13} - 1.10^{-11}
simple obturateur	400,00 - 505,30	3.10^{-13} – $7{,}5.10^{-12}$
Oxfordien calcaire		
pompage	68,80 - 341,30	$4{,}8.10^{-10}$ – $1{,}2.10^{-8}$
double obturateur	281,95 - 308,39	$2{,}2.10^{-10}$ – $1{,}1.10^{-9}$
double obturateur	311,10 - 337,54	$1{,}9.10^{-12}$ – $4{,}7.10^{-11}$
Dogger		
double obturateur	469,50 - 493,92	$7{,}8.10^{-13}$ – $7{,}8.10^{-12}$
pompage	479,13 - 750,00	$1{,}5.10^{-11}$ – $3{,}9.10^{-10}$

montré que la température maximale atteinte par la diagenèse dans ce forage ne devait pas excéder 50°C. Le Callovo-Oxfordien est une argilite silteuse carbonatée contenant en moyenne 40 à 45% de minéraux argileux. C'est une roche indurée, raide en raison (1) de sa faible teneur en eau (4 à 8% en poids), (2) de la compaction qu'elle a subi par le poids des terrains (profondeur de 4 à 600m) et (3) de sa composition minéralogique. Les carbonates s'observent sous forme de cristaux disséminés qui colmatent les pores entre les minéraux argileux et de ce fait diminue la perméabilité de la roche. Le Callovo-Oxfordien est faiblement perméable sur toute sa hauteur, de 10^{-11} à 10^{-13} m/s (Tableau I-1), en accord avec les paramètres de porosité : porosité faible (10-15% volumique), diamètre des pores entre les minéraux petit ($2\text{-}4.10^{-8}$m).

D'un point de vue minéralogique, les argilites du Callovo-Oxfordien contiennent en moyenne 40-45% de minéraux argileux. Les plus abondants sont les interstratifiés illite/smectite, de type R1 (60-75% illite) dans la partie inférieure de la formation et de type R0 (40-60% smectite) dans la partie haute. Le passage de R0 à R1 se produit progressivement sur une dizaine de mètres de part et d'autre de la surface

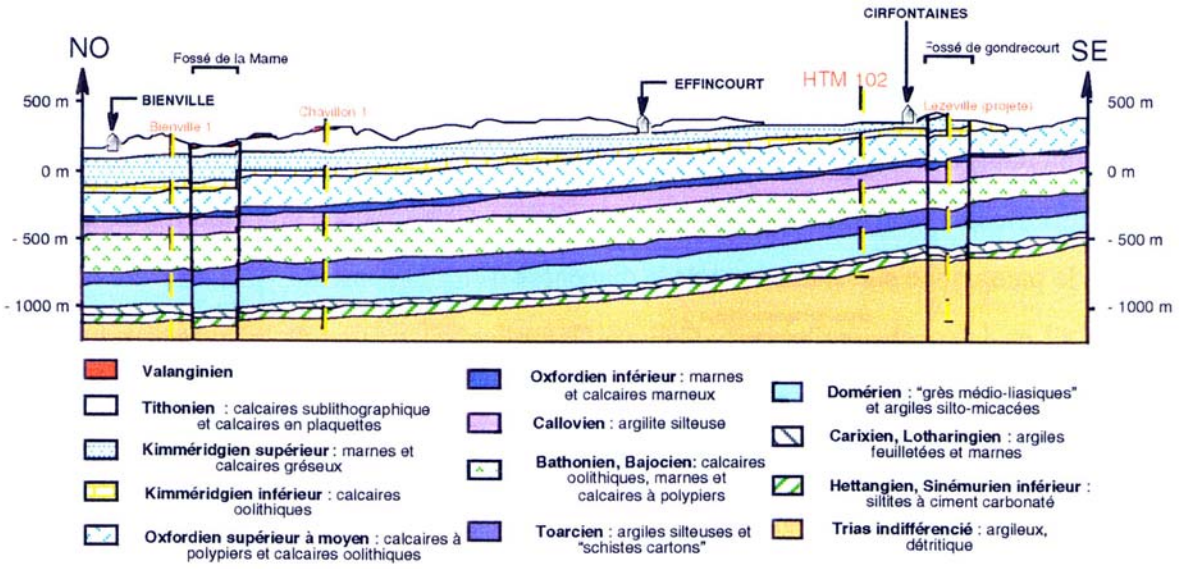


Figure I-4 : Coupe géologique du Nord-Est de la Haute-Marne (extrait de Roubeuf, 2000). La localisation approximative de la coupe est donnée en figure I-3.

Tableau I-2 : Capacité d'échange cationique du Callovo-Oxfordien <2µ (Données ANDRA 1996).

Interstratifiés	Profondeur (m)	CEC (meq/100g)
R = 0	358,3	53,05
R = 0	370,1	38,38
R = 0	388,2	42,91
R = 0	399,1	32,93
R = 0	409,4	24,27
R = 0 et R = 1	416,2	21,76
R = 1	428,7	22,16
R = 1	433,9	15,03
R = 1	451,3	18,11
R = 1	463,2	21,21

d'inondation maximum (417m pour HTM102). L'illite et surtout la smectite présentent de fortes capacités de rétention des cations tels que les métaux, qu'elles fixent entre leurs feuillets pour les équilibrer électriquement. Cette propriété est mesurée par la capacité d'échange cationique (CEC, HTM102, Tableau I-2). Sur fragments de roches totales, la CEC est de 10-20 meq/100g, dans la partie supérieure du Callovo-Oxfordien (valeur normale pour ce type de roches), et de 10 meq/100g dans la partie inférieure, plus riche en illite.

Tableau I-3 : Liste des échantillons sélectionnés (en grisé, échantillons des encaissants) – Forage HTM102.

n° éch.	Côte toit (m)	Côte mur (m)	Profondeur[1] (m)	Lithologie
HTM 1716	320,80	320,88	321	Calcaire récifal
HTM 80613	330,54	330,58	331	Calcaire bioclastique
HTM 2089	340,30	340,39	340[2]	Alternance marne et calcaire micritique
HTM 2660	345,65	345,72	346[2]	Alternance marne-argilite-calcaire
HTM 781	352,01	352,06	352[2]	″
HTM 80572	357,99	358,12	358	″
HTM 2618	363,03	363,07	363	Marne
HTM 80577	369,77	369,93	370[2]	Argilite siltocarbonatée et marne
HTM 875	375,68	375,71	376	″
HTM 906	382,10	382,13	382	Argilite siltocarbonatée
HTM 938	388,92	388,94	389	″
HTM 957	394,16	394,18	394	″
HTM 984	400,07	400,11	400	″
HTM 1004	405,74	405,76	406	″
HTM 1030	412,17	412,19	412	″
HTM 1057	417,90	417,92	418	″
HTM 1078	423,18	423,23	423	″
HTM 1104	429,44	429,50	429	″
HTM 1127	435,10	435,12	435	″
HTM 1151	441,20	441,25	441	Calcaire
HTM 1171	447,45	447,48	447	Argilite siltocarbonatée
HTM 80633	453,82	453,85	454	″
HTM 1213	458,95	458,98	459	″
HTM 80755	465,19	465,21	465	″
HTM 2350	471,48	471,53	472	″
HTM 2637	477,60	477,66	478	Calcaire bioclastique
HTM 2642	479,93	480,00	480	″
HTM 2648	484,94	484,98	485[2]	Calcaire oolithique
HTM 2653	488,56	488,60	489	″

[1] Correspond à la moyenne des côtes du toit et du mur. Dans toutes les représentations, cette profondeur sera seule reportée.
[2] Echantillons broyés (non désagrégés après 5 mois de cryostat)

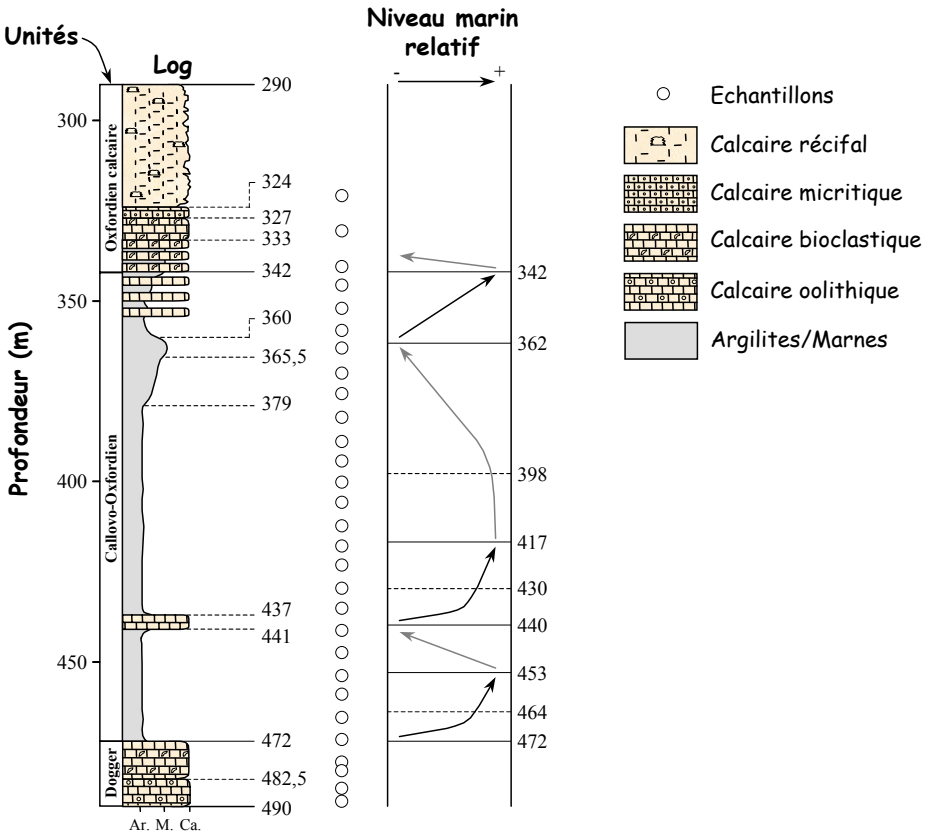


Figure I-5 : Log stratigraphique simplifié du forage HTM102 (modifié d'après données ANDRA 1996) et localisation des échantillons.

Les coefficients de diffusion sont constants sur la hauteur du niveau argileux ($1{,}86.10^{-11}$ à $4{,}32.10^{-12}$ m^2/s pour l'eau tritiée). Le faible coefficient pour l'iode semble s'expliquer par le phénomène de répulsion électrostatique des ions iodures par la surface des minéraux argileux ayant une charge de même signe.
La présence de sulfures primaires et de matière organique dans la roche est un indicateur d'un milieu de dépôt réducteur : l'observation microscopique permet de mettre en évidence la présence de pyrite framboïdale qui au contact de l'air s'oxyde en sulfates (gypse en traces).
Le forage HTM102 étudié a été parmi les premiers sondages carottés forés par l'ANDRA (1101m) en 1994, dans le but de caractériser la couche du Callovo-Oxfordien et des formations calcaires adjacentes. Ce n'est que l'année suivante qu'a été carotté le sondage EST103, sur le site proposé par le laboratoire, à environ 3km au Nord du forage étudié (Figure I-3). Ce forage rencontre les argilites à 342m de profondeur. La présente étude s'est essentiellement focalisée sur la cible argileuse, à deux échelles distinctes : (1) celle de la roche totale et (2) celle des particules argileuses. L'échantillonnage (29 échantillons) se répartit régulièrement le long de cette séquence argileuse et comprend également les encaissants carbonatés supérieur et inférieur (Tableau I-3 et Figure I-5).

2. SITE DU GARD

2-1. Contexte géodynamique du bassin du Sud-Est

Le secteur concerné se situe dans le Gard rhodanien et correspond à un empilement sédimentaire de plus de 8000m d'épaisseur entre le Massif Central à l'Ouest (Cévennes cristallines et schisteuses) et le domaine alpin. Ce grand bassin reflète la marge océanique de la Téthys qui s'étendait à la place des Alpes dans une période comprise entre 200 et 80Ma. Un épisode de sédimentation argilo-silteuse surmontant l'épaisse dalle des calcaires urgoniens et datant du Crétacé (Vraconien, 100Ma) constitue la couche silteuse de Marcoule (CSM) (ANDRA, 1996).
Cette période est dominée par une tendance transgressive qui résulte d'une remontée globale du niveau marin, dont le maximum est atteint lors du Cénomanien supérieur (Figure I-6) (Masse, 2000). L'Aptien inférieur (Crétacé inférieur) est caractérisé dans le Sud de la France par le développement de plates-formes urgoniennes déposées dans un environnement de bordure de bassin sédimentaire, alternativement couvertes et découvertes par la mer et où les apports détritiques issus de l'érosion du Massif Central étaient abondants et quasi-permanents. La caractéristique principale de ces plates-formes est leur forme en fer à cheval entourant les bassins pélagiques du Vocontien, à dépôts argilo-calcaires. Au Cénomanien supérieur (Crétacé supérieur), le saut topographique composé par le Massif Armoricain, le Massif Central et le bombement durancien délimite le domaine crayeux de l'Europe du Nord-Est et le domaine carbonaté de faible profondeur de l'Europe du Sud-Ouest. Localement, le bombement durancien va séparer le bassin du Sud-Est en deux sous-bassins : le Bassin alpino-rhodanien au Nord-Est et le Bassin pyrénéo-provençal au Sud-Ouest. S'en suit une tectonique compressive liée à la collision du continent européen avec le bloc ibérico-corso-sarde. La sédimentation marine est alors peu à peu remplacée par des apports détritiques en provenance du Massif Central dans le secteur d'étude (Verdoux, 1997). Après une nouvelle phase de transgression au Miocène inférieur suite à l'ouverture de la Méditerranée , le secteur rhodanien est soumis à une intense érosion, provoquée par

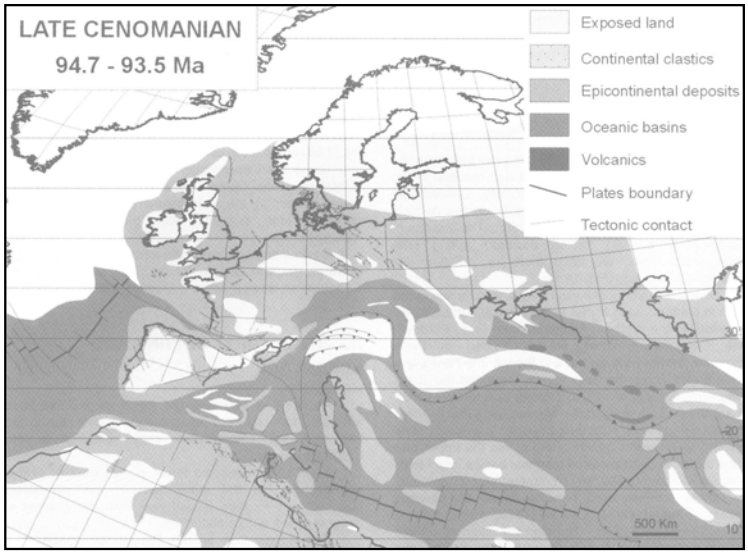


Figure I-6 : Paléogéographie péri-téthysienne au Cénomanien supérieur (extrait de Atlas peri-Tethys, Crasquin S. (Coord.), 2000).

la fermeture du détroit de Gibraltar qui entraîne une brutale diminution du niveau marin dans la Méditerranée. C'est la crise messinienne caractérisée par le creusement des vallées du Rhône et de ses affluents (notamment la Cèze). Ces rias sont ensuite comblées par des sédiments marins au Pliocène, puis par des dépôts fluviatiles.

2-2. Site d'étude et échantillonnage

Le site du Gard est situé à proximité de la commune de Chusclan, dans les environs de Bagnols-sur-Cèze (Figure I-7). La CSM correspond à l'épisode marneux du Vraconien déposé entre la fin de l'Albien et le début du Cénomanien. La géométrie de la couche résulte de trois composantes de son histoire géologique : (1) une disposition sédimentaire héritée des conditions de dépôts (100Ma), (2) le plissement pyrénéen il y a 40Ma (synclinal), et (3) l'érosion messinienne (≈ 5,4Ma) qui a localement entaillée la couche (ANDRA, 1996 ; Figure I-8). L'épaisseur de la CSM varie de 157m à 404m suivant les forages (respectivement MAR501 et 203).
Les échantillons proviennent du forage MAR 501 situé sur la bordure de la paléo-vallée de la Cèze, ce qui explique pourquoi cette série est incomplète à son sommet (Figure I-8 et I-9). Ce forage recoupe la CSM proprement dite à 540m de profondeur, même si la cible argileuse commence à partir de 508m. La CSM correspond à des silts argileux (siltites), compacts et indurés, de couleur gris sombre à noir, remarquablement homogènes et encadrés par des grès verts glauconieux. A l'échelle microscopique, argiles et carbonates forment une matrice microcristalline dans laquelle flottent les grains de quartz. Les conditions de dépôts

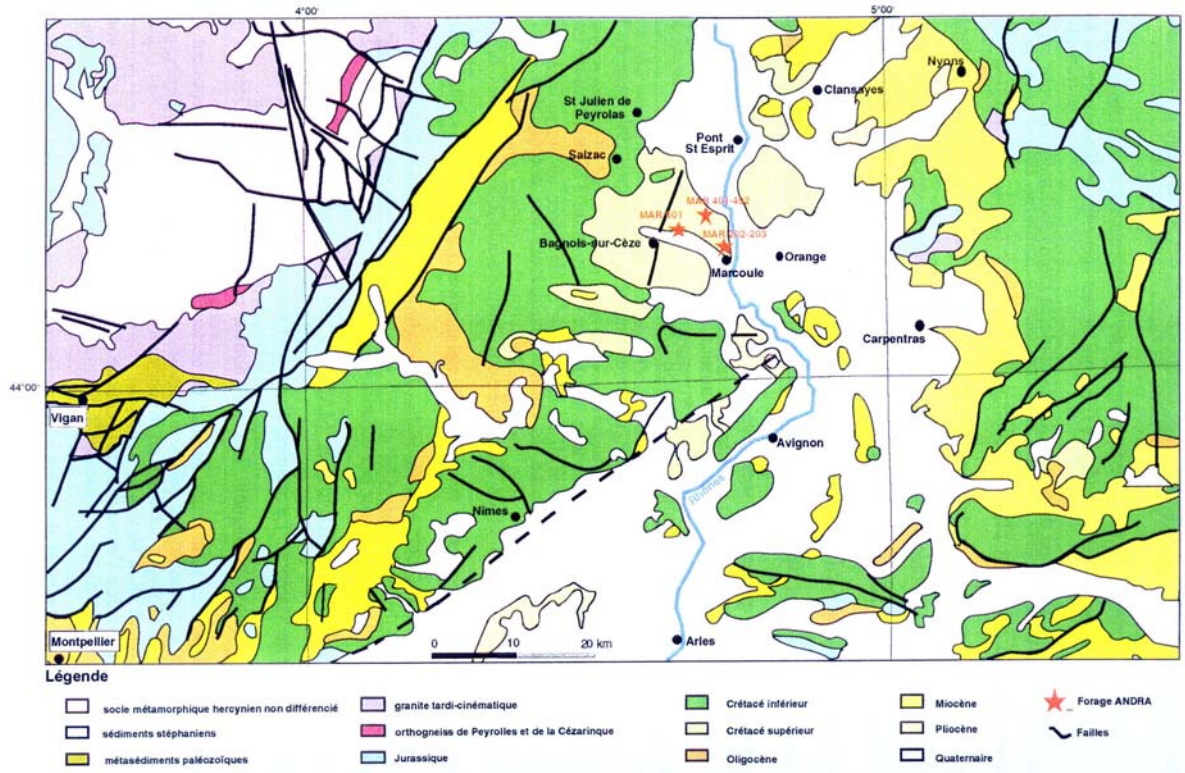


Figure I-7 : Carte de situation et localisation du site d'étude du Gard (Extrait de Roubeuf, 2000).

semblent avoir assurées l'homogénéité de la série, avec développement d'une bioturbation intense et généralisée, liée à la faible profondeur de dépôt (subsidence du bloc de Marcoule). Les minéraux tels le quartz ou le mica, ainsi qu'une partie des argiles, sont détritiques. Une autre partie des argiles (les interstratifiés glauconie/smectite, les glauconies à structure oolithique ou liées aux bioclastes) est élaborée dans le milieu de sédimentation dans une fabrique littorale proche. Le taux de smectite mesuré dans les I/S de type R=0 (avec 70-80% de feuillets S) indique une diagenèse peu avancée et qui reste identique sur toute l'épaisseur de la couche. Les matières organiques indiquent une maturation peu évoluée. Les lames minces montrent que la diagenèse a eu un effet complémentaire important sur les faciès plus gréseux. La compaction de ces sédiments très fins et bien triés a réduit la porosité, laissant les grains enveloppés dans une matrice argilo-carbonatée, avec écrasement des grains de glauconie dans les faciès les plus grossiers. La recristallisation partielle de la matrice argilo-carbonatée a également induit l'obturation de toute porosité résiduelle, notamment dans les faciès les plus riches en grains (quartz et bioclastes). Les cristallisations de minéraux argileux et de rhomboèdres de dolomite (exceptionnelles) forment l'étape ultime de la lithification et de l'expulsion des fluides connés initiaux (ANDRA, 1996).
Les valeurs de perméabilité rencontrées sont inférieures à 10^{-12}m/s (le phénomène de la diffusion l'emporte sur celui de la convection et confirme le caractère réellement imperméable de la CSM). La valeur de perméabilité à retenir est celle de 10^{-13}m/s (Tableau I-4 issu de données ANDRA 1996).

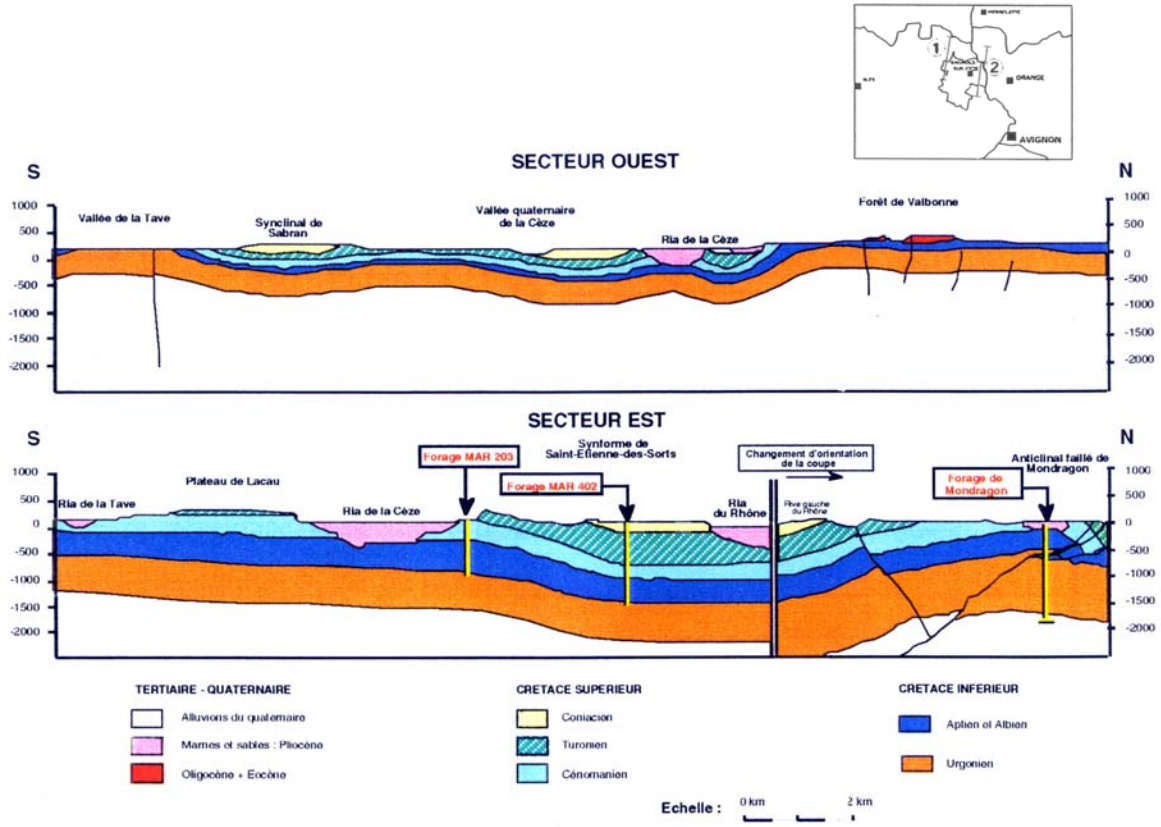


Figure I-8 : Coupes géologiques N-S des secteurs est et ouest du canton de Bagnols-sur-Cèze (modifiées de Roubeuf, 2000).

Tableau I-4 : Valeurs de perméabilité de la CSM.

MAR203 Intervalle profondeur (m)	MAR203 Perméabilité (m/s)	MAR402 Intervalle profondeur (m)	MAR402 Perméabilité (m/s)
390-421	$1,7.10^{-13}$	1111-1142,2	$7,8.10^{-13}$
435-466	$8,3.10^{-14}$	1156,3-1187,6	$3,7.10^{-13}$
505-535,9	8.10^{-14}	1179,5-1210,3	5.10^{-12}
565-595,9	$1,8.10^{-12}$	1209-1240,2	$4,9.10^{-14}$
595-625,9	2.10^{-13}	1241-1272,2	$4,8.10^{-15}$
721-750	7.10^{-14}	1271,7-1302	$3,6.10^{-12}$
735-764	$1,8.10^{-10}$	-	-

Type de test : obturateur. Pour MAR402, perméabilité estimée résultats bruts.

Ces résultats s'expliquent par la nature et la texture de la roche : silt à matrice argileuse continue ayant une faible porosité. Le diamètre des pores de la roche est très petit (10 à 20.10^{-3} µm), et les minéraux argileux présents ont une forte capacité d'échange (interstratifiés désordonnés, I/S avec 60-100% de smectite et G/S dans la partie supérieure plus gréseuse). Les CEC varient entre 5 et 25 meq/100g sur RT et atteignent 40 meq/100g sur fraction fine. Les valeurs de CEC augmentent légèrement et régulièrement depuis le site du laboratoire vers l'Ouest et le Nord-Ouest dans les silts argileux monotones avec l'enrichissement en glauconie. Elles diminuent sensiblement dans l'unité supérieure de MAR501 à cause de la diminution du taux d'argile. La vitesse de diffusion de l'eau dans la CSM (MAR203) est de l'ordre de 10^{-11}m²/s et atteint 10^{-12}m²/s dans la partie inférieure.

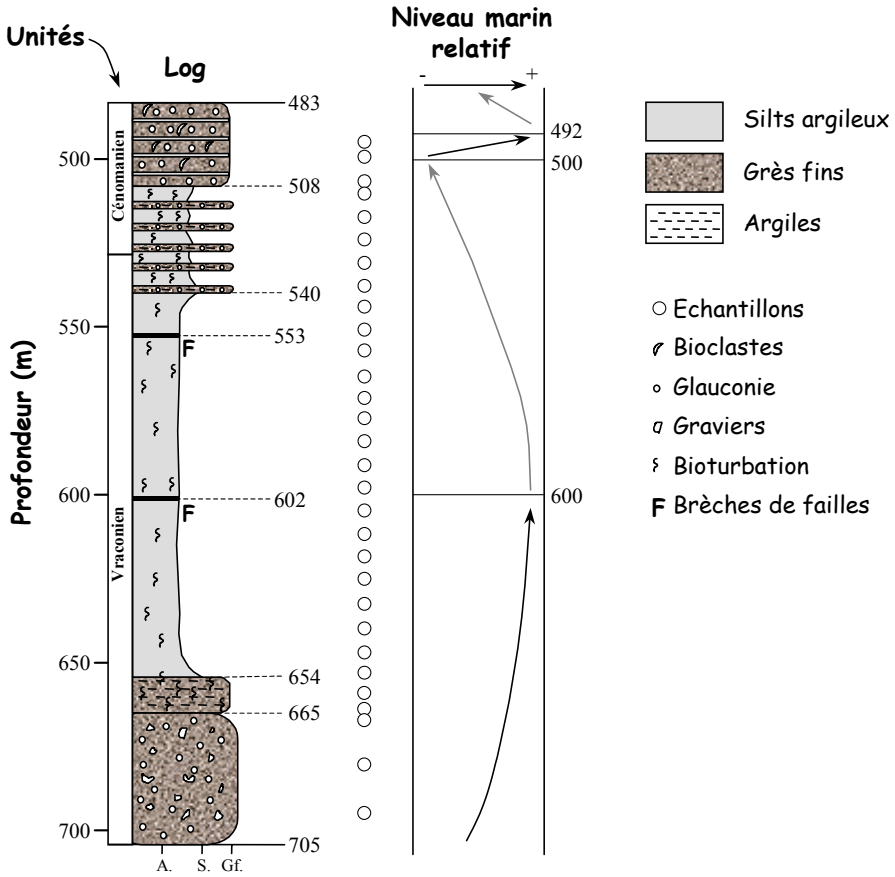


Figure I-9 : Log stratigraphique simplifié du forage MAR501 (modifié d'après données ANDRA 1996) et localisation des échantillons.

L'échantillonnage (30 échantillons) a été effectué régulièrement le long de la séquence cible et comprend les encaissants gréseux (Figure I-9 et tableau I-5). La particularité du forage MAR501 tient dans le fait qu'il recoupe le faisceau de failles subméridiennes de Bagnols-sur-Cèze. La présence de ces failles se traduit par des brèches compactes épaisses de quelques centimètres (à 553 et 602m de profondeur), et des fentes de tension d'extension décimétrique, remplies de calcite.

Tableau I-5 : Liste des échantillons sélectionnés (en grisé, échantillons des encaissants) – Forage MAR501.

n° éch.	Côte toit (m)	Côte mur (m)	Profondeur(1) (m)	Lithologie
MAR 17282	494,78	494,82	495	Grès fins glauconieux et silts argileux
MAR 17290	499,39	499,43	499	"
MAR 17297	506,57	506,67	507(2)	"
MAR 17306	510,05	510,11	510	Silts argileux et grès fins argileux à glauconie bioturbés
MAR 17323	517,20	517,25	517	"
MAR 17341	523,80	523,85	524	"
MAR 8593	530,95	531,00	531	"
MAR 17376	537,80	537,85	538	"
MAR 17400	544,00	544,08	544	Silts argileux gris monotones bioturbés
MAR 17430	550,74	550,82	551	"
MAR 17454	557,08	557,13	557	"
MAR 17486	564,70	564,75	565	"
MAR 17494	571,18	571,28	571	"
MAR 18818	577,02	577,07	577(2)	"
MAR 18858	583,90	583,95	584	"
MAR 18870	591,11	591,16	591	"
MAR 18891	597,72	597,80	598	"
MAR 17502	604,68	604,73	605	"
MAR 17521	611,63	611,68	612	"
MAR 17543	618,38	618,42	618	"
MAR 18970	624,96	625,00	625	"
MAR 18986	632,40	632,45	632	"
MAR 17576	639,53	639,58	640	"
MAR 17581	646,72	646,76	647	"
MAR 17602	652,87	652,93	653	"
MAR 17588	658,99	659,04	659	Grès fins argileux bioturbés
MAR 17622	663,73	663,81	664	"
MAR 18945	667,19	667,24	667	Grès glauconieux à graviers
MAR 18926	680,21	680,27	680	"
MAR 18918	694,63	694,68	695	"

(1) Correspond à la moyenne des côtes du toit et du mur. Dans toutes les représentations, cette profondeur sera seule reportée.
(2) Echantillons broyés (non désagrégés après 5 mois de cryostat).

CHAPITRE II

Description du matériel et des méthodes

1. LES MINERAUX ARGILEUX

Bien que le présent travail traite en partie des résultats obtenus sur roches totales, l'essentiel du mémoire réside dans l'étude des minéraux argileux. Il parait donc utile de s'arrêter ici sur le « comment » des différentes familles d'argiles. Ce rappel se veut simple et explicatif (familiarisation avec ce type de matériel). Les références utilisées comme support sont essentiellement : Brindley et Brown (1980), Holtzapffel (1985), Moore et Reynolds (1989) et Clauer et Chaudhuri (1995).

1-1. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets et constituent sans doute le matériel le plus répandu à la surface terrestre. Leur structure est un empilement de couches tétraédriques et octaédriques qui forment le squelette (feuillet) de tout assemblage minéralogique argileux. Les tétraèdres sont liés les uns aux autres par un coin, formant ainsi un hexagone, alors que les octaèdres le sont par un côté. L'agencement de ces couches permet de distinguer trois principaux types de minéraux :

- Type 1:1 ou T-O (1 couche octaédrique et 1 couche tétraédrique, Figure II-1 a) d'équidistance (distance entre deux feuillets) voisine de 7Å ;
- Type 2:1 ou T-O-T (1 couche octaédrique entre 2 couches tétraédriques, Figure II-1 b) d'équidistance variable entre 9,4 et 7Å, suivant le remplissage de l'espace interfoliaire ;
- Type 2:1:1 ou T-O-T-O est similaire au type précédent mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors de 14Å environ.

Chimiquement, les tétraèdres sont constitués par 4 oxygènes, la cavité tétraédrique étant occupée par un cation, généralement Si^{4+} ou Al^{3+}, et plus occasionnellement Fe^{3+} et Cr^{3+}. Idéalement, les couches octaédriques sont constituées par 6 groupements OH (cas de la couche octaédrique en interfoliaire dans le cas des chlorites), mais les OH des couches comprises dans la structure sont substitués par les oxygènes apicaux des tétraèdres (Figure II-1). Quoiqu'il en soit, les octaèdres sont caractérisés par une valence négative de 6, qui est compensée par le remplissage cationique des trois cavités octaédriques. On peut ainsi distinguer deux grands groupes parmi les familles de minéraux argileux : les minéraux dioctaédriques (° des cavités sont remplies par des cations trivalents, Al^{3+}, Fe^{3+},…) et les minéraux trioctaédriques (toutes les cavités sont remplies par des cations divalents comme Fe^{2+}, Mg^{2+},…). Les différentes substitutions possibles dans le tétraèdre (Al^{3+} ou Fe^{3+} pour Si^{4+}) ou dans l'octaèdre (Fe^{2+} pour Fe^{3+} par ex.) créent un déficit de charge cationique dans la structure. Ce déficit est compensé par la charge du remplissage interfoliaire, soit par des cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}), soit par une couche octaédrique (cas des chlorites), qui agissent ainsi également sur la distance entre les feuillets.

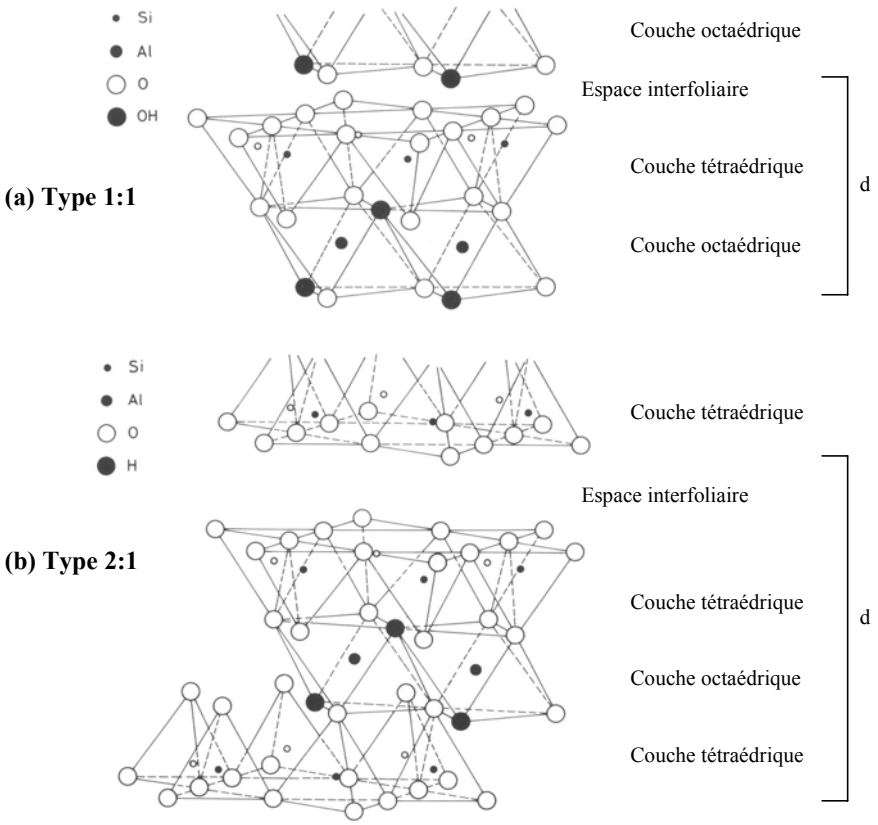


Figure II-1 :Représentation schématique des structures cristallines de minéraux argileux de type 1:1 (a) et 2:1 (b) montrant les relations entre couches octa- et tétraédriques et les espaces interfoliaires (extrait de Clauer et Chaudhuri, 1995). L'équidistance d entre deux feuillets est également matérialisée.

1-2. Classification des minéraux argileux

Leurs caractéristiques structurales permettent de classer les principaux minéraux argileux en familles. Un schéma général de nomenclature est donné dans le tableau II-1, basé sur le type et la charge des feuillets ainsi que sur le remplissage de l'interfoliaire.

Tableau II-1 : Classification des phyllosilicates (Clauer et Chaudhuri, 1995 d'après Bailey, 1980).

Type	Interfoliaire	Groupe	Sous-groupe
1:1	Aucun ou H_2O	Serpentine + kaolinite ($x \approx 0$)	Serpentines, kaolins
2:1	Aucun	Talc + pyrophyllite ($x \approx 0$)	Talcs, pyrophyllites
	Cations échangeables hydratés	Smectite ($x \approx 0,2$-$0,6$) Vermiculite ($x \approx 0,6$-$0,9$)	Saponites, montmorillonites Vermiculites di- ou trioctaédriques
	Cations non hydratés	Micas vrais ($x \approx 0,5$-1) Micas cassants ($x \approx 2$)	Micas vrais di- ou trioctaédriques Micas cassants di- ou trioctaédriques
	Feuillet d'hydroxydes	Chlorite (x variable)	Chlorites di- ou trioctaédriques

x = charge par formule structurale

1-2-1. Famille des kaolinites

Il s'agit de minéraux 1:1 non chargés, d'une équidistance d'environ 7Å et de caractère dioctaédrique (le caractère trioctaédrique constitue la famille des serpentines). La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
On distingue la kaolinite s.s. (triclinique) de la dickite (monoclinique) et de la nacrite (monoclinique et orthorhombique). La kaolinite est caractérisée en DRX sur préparations orientées (cf. paragraphe 3-3 chap. II) par des réflexions à 7,15Å (d001) et 3,57Å (d002) qui s'atténuent quasi-totalement après chauffage. Le traitement à l'éthylène-glycol n'a pas d'effet, alors que celui à l'hydrazine fait gonfler la structure et le d001 se déplace de 7,15 à 10,4Å. C'est le seul minéral argileux commun à réagir à ce traitement ce qui permet de le différencier notamment de la chlorite dont certaines réflexions se situent aux mêmes places. Si, après ce traitement, le pic se déplace légèrement vers les plus grandes distances d (pic disymétrique), on peut identifier une kaolinite désordonnée (Fire-Clays). L'halloysite est un cas particulier de cette famille puisqu'elle correspond à des feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau, ce qui porte son équidistance à 10,1Å. Elle se déshydrate à faible température (< 70°C) et se transforme en métahalloysite (d001=7,3Å). La CEC des kaolinites varie de 5 à 15meq/100g, exceptée pour l'halloysite pour laquelle elle est légèrement supérieure (5-50meq/100g).
La kaolinite est un produit commun d'altération dans les sols et se retrouve fréquemment dans les sédiments de type côtier. On la trouve également associée à la dickite authigène dans les séquences sableuses ayant subi un enfouissement important.

1-2-2. Famille des illites

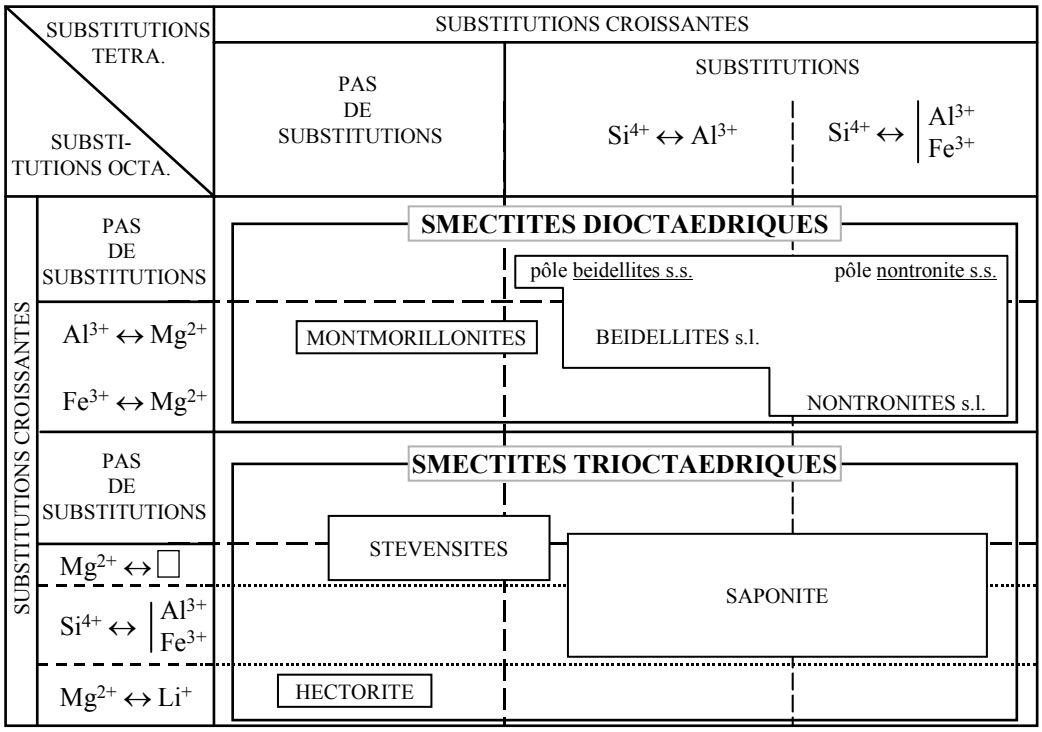
Le groupe des illites a été largement étudié du fait de leur présence dans les roches sédimentaires, ce qui permet de les assimiler à des minéraux de type micas (10Å) de petite taille (<2µm). La structure des illites est très variable en raison de nombreuses substitutions tétra- et octaédriques.
La plupart des illites (notamment dans les environnements sédimentaires) sont dioctaédriques, avec Al comme cation majeur dans l'octaèdre. Elles diffèrent de la muscovite par des taux de substitutions, Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre et Mg^{2+} et Fe^{3+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre, plus faibles. Le déficit de charges induites par ces substitutions est compensé essentiellement par les ions K^+ dans l'interfoliaire. La formule structurale générale pour une illite dioctaédrique est : R^+_{x+y} $(R^{3+}_{2-y}R^{2+}_y)_O$ $(Si^{4+}_{4-x}Al^{3+}_x)_T$ $O_{10}(OH)_2$ avec R^{3+} essentiellement Al (± Fe), R^{2+} Mg et R^+ essentiellement K (± Na, Ca, NH_4,…). La charge interfoliaire est généralement comprise entre 0,6 et 0,8. La CEC de la plupart des illites naturelles est comprise entre 10 et 40meq/100g.
Les réflexions types des illites sont : d001=10Å, d002=5Å et d003=3,33Å lorsque le cation interfoliaire est majoritairement K ; elles sont invariables quel que soit le traitement effectué lors de la préparation des pâtes orientées. Dans le cas de cations interfoliaires différents, les d001 sont de 9,63Å pour la brammalite (Na), 9,56 et 9,68Å pour la margarite et la clintonite (Ca, di- et trioctaédrique resp.) et de 9,90Å pour l'anandite (Ba). Certaines illites peuvent également présenter d'importantes teneurs en NH_4^+ (jusqu'à 50% du remplissage interfoliaire (Daniels et Altaner, 1990)),

ce qui augmente leur espace interfoliaire d001 (≈10,2Å). Elles se rencontrent dans les faciès de type black shales, riches en matières organiques.
Une caractéristique intéressante de l'étude de DRX des illites est l'évolution de la forme des pics avec l'enfouissement progressif. En effet, au fur et à mesure que les profondeurs d'enfouissement augmentent, le pic d001 à 10Å devient de plus en plus étroit. Kubler (1964, 1966) a ainsi défini l'indice de cristallinité de l'illite (correspondant à la largeur à mi-hauteur du pic d001 de la préparation non-traitée) et a relié ses variations avec les fenêtres à hydrocarbures. Cet indice est toujours largement utilisé, sous sa forme originelle ou sous des variantes (Kisch, 1980 ; Srodon, 1984), bien que la corrélation de ce dernier vis-à-vis des conditions P-T soit encore discutée, notamment à cause des erreurs instrumentales lors de sa détermination. Citons néanmoins l'une des dernières versions de cette relation par Frey et Robinson (1999).
Les illites présentent aussi plusieurs polytypes (empilement particulier de feuillets d'illites) : 1Md, 1M, 2M et 3T. Les illites sont généralement de type 1M et 2M, la glauconite et la céladonite de type 1Md et 1M alors que la phengite peut être de tous les types. De même que pour l'indice de cristallinité, les polytypes des illites peuvent être mis en relation avec les conditions P-T : les illites 1Md et 1M sont des espèces de faible température et sont généralement représentatives de conditions syngénétiques à diagénétiques. Le type 2M correspond à des températures de formation beaucoup plus élevées (>250°C) et on associe généralement ce polytype à des conditions métamorphiques et/ou hydrothermales. Ainsi, le polytype 2M peut être interprété dans les roches sédimentaires comme un apport détritique. Le polytype 3T est plus rare et semble également être associé à des conditions hydrothermales.
Les glauconites et céladonites sont des minéraux authigènes de type illite dioctaédrique formés dans les sédiments océaniques. Ils sont caractérisés par rapport à l'illite par des teneurs plus élevées en Fe et Mg dans la couche octaédrique. L'hypothèse la plus communément admise à l'heure actuelle pour expliquer le mécanisme de néoformation de la glauconite invoque un processus à deux étapes : une authigénèse de minéraux smectitiques riches en Fe dans les pores de différents substrats suivie par une formation de micas glauconitiques lors de la recristallisation des smectites Fe accompagnée par la dissolution du substrat (Odin et Matter, 1981). Ce mécanisme a été corroboré par des études isotopiques (Sr, Nd, O) réalisées sur des glauconies récentes à actuelles (Clauer *et al.*, 1992a et c ; Stille et Clauer, 1994).

1-2-3. Famille des smectites

De même que pour les illites, il existe de très nombreuses variétés de smectites du fait de substitutions tétra- et octaédriques (Tableau II-2). Ces substitutions entraînent un léger déficit de charge dans la structure compris entre 0,2 et 0,6, compensée par des cations interfoliaires de nature variable (cations mono- ou divalents, couches d'eau). Les principaux cations sont Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} avec des énergies d'hydratation différentes (nombre de couches d'eau variable d'un cation à l'autre), ce qui va fortement influencer les distances d00l. Ainsi, les smectites Ca et Mg sont caractérisées par des d001 de 14-15,5Å, alors que les smectites Na et K ont des d001 proches de 12,5Å (pour les spectres « normaux »). Les smectites ont des CEC très grandes (80-150meq/100g) comparées à celles des autres minéraux argileux, dont les 4/5 sont en relation avec les cations facilement échangeables en position

Tableau II-2 : Les différents types de smectites (Holtzapffel, 1985).



interfoliaire (ils sont moins bien coordonnés du fait d'un déficit de charge plus faible et de la présence d'eau qui constitue une structure ice-like). Cette caractéristique permet de distinguer ces minéraux aux DRX : la saturation à l'éthylène-glycol (grosse molécule organique) va faire gonfler l'espace interfoliaire (échange entre la molécule organique et les cations) et le pic d001 va se déplacer vers 17Å. De la même manière, le chauffage des smectites va éliminer les couches d'eau contenues dans l'interfoliaire et le pic d001 va se déplacer aux alentours de 10Å voire moins.
Les formules structurales sont très variables d'une smectite à l'autre, même au sein d'une même espèce. Il est donc difficile de proposer une formule structurale générale. On peut quand même donner les formules structurales de quelques espèces parmi les plus courantes :

Montmorillonite $R_x\ (Al_{2-x}\,Mg_x)_O\ (Si_4)_T\ O_{10}(OH)_2,\ nH_2O$ ($R=Na^+$ ou $½Ca^{2+}$, $x \approx 0{,}3\text{-}0{,}7$)
Beidellite $Na_{x+y}\ (Al_{2-x-t}\,Fe^{3+}_t\,Mg_x)_O\ (Si_{4-y}\,Al_y)_T\ O_{10}(OH)_2,\ nH_2O$
Nontronite $K_y\ (Fe^{3+}_{2-x}\,Al_x)_O\ (Si_{4-y}\,Al_y)_T\ O_{10}(OH)_2,\ nH_2O$
Saponite (Mg) $Na_y\ (Mg_3)_O\ (Si_{4-y}\,Al_y)_T\ O_{10}(OH)_2,\ nH_2O$

Les smectites sont parmi les minéraux argileux les plus abondants, notamment dans les sédiments marins et continentaux récents. Les origines possibles dans les sédiments sont (Chamley, 1989) :

- remaniement de sols développés sous des conditions hydrolysantes ;
- remaniement de produits d'altération de volcans aériens ;
- évolution sous-marine de matériel volcanique ;
- précipitation in situ ou remaniement de smectites provenant de bassins évaporitiques alcalins ;
- conservation de smectites dans certaines roches épimétamorphiques.

On peut remarquer que les sédiments récents (fin du Mésozoïque – début du Cénozoïque) de l'Atlantique sont très riches en smectites dont la formation et l'évolution ont été contrôlées par une diagenèse précoce. Les smectites des sols sont généralement des beidellites ferrifères (Wilson, 1987), alors que les smectites dans les profils d'altérations ont des compositions plus variables en fonction du climat et du type de roche mère.

1-2-4. Famille des vermiculites

Les vermiculites constituent une famille proche de celle des smectites, mais elles sont caractérisées par un déficit de charge plus important (compris entre 0,6 et 0,9). Les vermiculites sont le plus souvent trioctaédriques mais des espèces dioctaédriques sont connues. Le déficit de charge est essentiellement dû aux substitutions tétraédriques et la compensation est assurée dans l'interfoliaire par des cations (Mg^{2+} principalement, mais aussi Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb, Cs, NH_4^{+},…) et des couches d'eau (en général 2). Les valeurs de CEC sont également très grandes, de l'ordre de 100-150meq/100g et peuvent même être supérieures à 200meq/100g.
Les pics de diffraction de la vermiculite se situent vers 14,33 et 4,80Å (d001 et d003 respectivement) pour la vermiculite Mg ; les d001 peuvent varier de 10,4 à 15Å suivant le cation considéré. Comme pour les smectites, les d001 se déplacent à 10Å après chauffage à 490°C (à 300°C, la déshydratation n'est pas complète et le pic vient se positionner dans une gamme intermédiaire). Les vermiculites sont essentiellement des produits d'altération des biotites et des chlorites et se retrouvent fréquemment dans les profils d'altération et dans les sols.

1-2-5. Famille des chlorites

Les chlorites sont constituées de feuillets de type mica (2:1) de charge négative (principalement due aux substitutions tétraédriques Al^{3+} pour Si^{4+}), mais le déficit est cette fois compensé dans l'interfoliaire par une couche d'octaèdres chargée positivement. Les cations octaédriques, que ce soit dans le feuillet 2:1 ou dans l'octaèdre en position interfoliaire, sont essentiellement Fe^{2+} et Mg^{2+}. La charge positive dans l'octaèdre interfoliaire est induite principalement par la présence d'Al^{3+} ou Fe^{3+} en substitution des cations divalents.
Ces nombreuses substitutions font qu'on peut théoriquement rencontrer 4 types de chlorites : les chlorites tri-tri, tri-di, di-tri et di-dioctaédriques (le premier pour le feuillet 2:1, le second pour une couche interfoliaire). Les chlorites de type trioctaédrique sont les plus fréquemment rencontrées. La formule structurale générale, du fait de ces nombreuses combinaisons et substitutions, est très complexe. Pour se faire une idée, il est préférable de donner une formule structurale représentative pour une chlorite-Mg par exemple : $(Mg_{8,88}Al_{2,50}Fe^{2+}_{0,46}X_{0,16})_O\ (Si_{2,94}Al_{1,06})_T\ O_{20}(OH)_{16}$.
La position de la réflexion d(001) est variable, entre 14 et 14,4Å, selon les substitutions tétraédriques. Les traitements ne modifient pas la position de ces réflexions, hormis un léger déplacement pour d001 après chauffage à 490°C. Il faut aussi noter que les d00l (not. d002 ≈ 7,07Å et d004 ≈ 3,52Å) des chlorites se superposent aux réflexions de la kaolinite (d001 ≈ 7,15Å et d002≈ 3,57Å). Cependant, quand les minéraux sont bien cristallisés, les réflexions d004 de la chlorite et d002 de la kaolinite doivent être distinctes. De plus, le traitement à

l'hydrazine et le chauffage n'affectent pas ou peu les chlorites, alors que d001 de la kaolinite se déplace à 10,4Å ou disparaît (cf. paragraphe II-1-2-1). Il existe cependant des chlorites gonflantes qui correspondent à des chlorites de basse température dont la couche octaédrique interfoliaire présenterait des défauts pouvant entraîner l'absorption d'éthylène-glycol lors du traitement. Par ailleurs, il est possible de différencier le caractère Fe ou Mg d'une chlorite à partir des données de DRX. En effet, la réflexion d001 est plus intense que la réflexion d003 lorsque Fe présent est plus abondant dans la couche 2:1 que dans la couche brucitique (l'octaèdre dans l'interfoliaire a une composition assimilable à celle d'un feuillet de brucite). D'autre part, les chlorites riches en Mg ont un rapport I_{002}/I_{001} (intensités des réflexions d001 et d002) faible, alors que les chlorites ferrifères sont caractérisées par un rapport I_{002}/I_{001} élevé (ce rapport a tendance à diminuer après chauffage).
Les chlorites sont des minéraux communs dans les sédiments et les roches sédimentaires, mais leur origine détritique ou authigène est toujours difficile à préciser. Les chlorites primaires dans les sols sont clairement héritées ; elles sont facilement altérables (Wilson, 1999). Les chlorites authigènes sont fréquentes dans les roches sédimentaires profondément enfouies, mais il n'existe pas de relation simple entre la cristallinité ou la composition chimique des chlorites et la température. De plus, l'évolution diagénétique de la chlorite se traduit généralement par une possible interstratification avec les smectites ou les vermiculites, qui diffère cependant de celle observée pour les interstratifiés illite-smectite par la formation d'un interstratifié régulier stable, la corrensite (chlorite/montmorillonite) formée à des températures comprises entre 60 et 160°C (Srodon, 1999b et références citées).

1-2-6. Les minéraux interstratifiés

L'interstratification résulte de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe c, de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en règle générale). Les combinaisons possibles entre différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des interstratifiés naturels. Les diagrammes de DRX obéissent également à une seule et même règle (qui laisse cependant beaucoup de liberté aux positions des pics) : les positions de réflexions, ainsi que les réponses aux différents traitements sont toujours intermédiaires à celles des différents feuillets qui composent l'interstratifié. Ces comportements varient donc en fonction des types de feuillet et de leur abondance.
Pour pouvoir décrire les interstratifiés, il est indispensable d'identifier les feuillets constitutifs de l'édifice, ainsi que leurs proportions et leurs relations. Ce dernier point est toujours matière à discussion chez les minéralogistes des argiles puisque plusieurs modèles de structure d'une des familles de minéraux interstratifiés les plus communs, les interstratifiés illite/smectite (I/S), sont actuellement disponibles. L'un de ces modèles (Reynolds, 1985) suppose que l'édifice I/S est constitué de cristaux (« MacEwan crystallite ») composés d'un empilement, ordonné ou désordonné, de feuillets élémentaires d'illites et de smectites intimement liés. Dans le modèle de Nadeau *et al.* (1984a), les interstratifiés sont constitués de 3 types de particules fondamentales : illite ou unité K, smectite ou unité glycol et chlorite (cas des interstratifiés contenant des feuillets de chlorite). Le squelette silicaté est invariable, les illites étant définies par les feuillets silicatés liés les uns aux autres par K interfoliaire. La taille minimum de cette particule est donc de 20Å. Les particules de taille inférieure (10Å) sont assimilées à de la smectite qui correspond en fait aux

espaces interfoliaires non occupés par K (eau, molécule organique) entre les feuillets (ou agrégats quand plusieurs plans de K) d'illite. C'est cette zone qui serait responsable du gonflement des I/S au traitement par le glycol, alors que l'édifice n'est constitué que par de vrais feuillets d'illites. Cette théorie permet alors d'expliquer les divergences entre les observations au microscope électronique à transmission (MET), qui montrent des prédominances de feuillets d'illites, alors que les mesures DRX du même matériel donnent systématiquement des édifices moins illitiques. L'implication de ces deux modèles sur les mécanismes d'illitisation sera discutée ultérieurement dans ce mémoire lorsqu'on abordera les résultats obtenus sur les particules fondamentales (cf. chapitre V-4-2).
Quand on parle de minéraux interstratifiés, un des critères importants est l'ordre (ou le désordre) suivant lequel les feuillets sont empilés. On définit dans ce cas le terme Reichweite R, qui représente en fait la probabilité, étant donnée une particule A, que sa voisine soit une particule B. Dans un système contenant deux composants A et B (Figure II-2), les proportions de A et B sont liées par la relation $P_A+P_B=1$. D'un point de vue mathématique, cela signifie que la somme des probabilités de trouver un feuillet A et de trouver un feuillet B est de 1. Dans le cas où pAB=1 et pAA=0, l'ordre est régulier et la probabilité de trouver un B suivi d'un A est de 1. On parle alors d'ordre R1. Certains minéraux comme les I/S sont représentés par des séquences ISII. On parle alors de R3, ce qui signifie que chaque feuillet de smectite est entouré d'au moins 3 feuillets d'illite. Les études sur l'illitisation des smectites lors de la diagenèse d'enfouissement ont montré que les interstratifiés contenant moins de 50% de feuillets illitiques sont le plus souvent désordonnés de type R0. Plus en profondeur, les interstratifiés sont modifiés et deviennent de plus en plus illitiques et ordonnés de proche en proche. On parle alors de I/S R1. D'une manière plus précise, Bethke et Altaner (1986) ont conclu que des interstratifiés avec plus de 45%

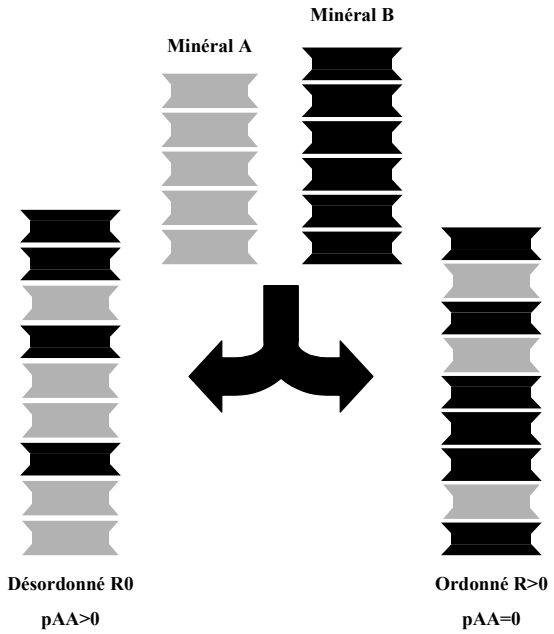


Figure II-2 : Signification du Reichweite. Considérons deux minéraux différents A et B constitués de feuillets élémentaires et formons un minéral à partir du mélange de A et B. Le minéral de gauche (A>B) est dit désordonné (R0) car la probabilité que le voisin de A soit un autre feuillet A n'est pas nulle (pAA>0). Dans le minéral de droite (A<<B), cette probabilité devient nulle (sur la représentation schématique, les voisins de A sont toujours des feuillets B). On dit que le minéral est ordonné (R>0).

de feuillets gonflants sont désordonnés, ceux qui en contiennent 30 à 45% sont partiellement ordonnés. En dessous de 30% de feuillets gonflants, les interstratifiés sont considérés comme totalement ordonnées.
Les minéraux parfaitement ordonnés (réguliers) sont remarquables aux DRX car ils présentent des réflexions pour des valeurs de d correspondant à la somme des d001 des minéraux qui les constituent. C'est ce qu'on appelle les sur-structures (la régularité de l'empilement fait apparaître les deux feuillets comme une seule et même structure). Par exemple, la corrensite (chlorite trioctaédrique/smectite) présente une d001 de 28Å (14Å+14Å) qui se déplace à 31Å après traitement à l'éthylène-glycol (14Å+17Å).

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

2-1. Roches

Suivant l'analyse à effectuer, les roches sont réduites en poudres de différente manière :

- pour la minéralogie, broyage grossier avec un broyeur à pilon et mortier mécanique en agate, puis finition manuelle dans un mortier en agate plus petit ;
- pour la chimie, réduction en dés puis broyage dans un mortier à galet en acier au carbone ;
- et pour l'étude des argiles, réduction en dés puis désagrégation au cryostat.

2-2. Argiles

Suivant la quantité d'échantillon disponible, entre 100 et 200g de roches ont été désagrégés par cycles répétitifs de gel et de dégel à l'aide d'un cryostat (Figure II-3). Cette méthode permet de diminuer considérablement la contamination de la phase argileuse (fraction inférieure à 2µm) par des minéraux détritiques plus grossiers, réduits à des tailles plus petites par un broyage trop intensif (Liewig *et al.*, 1987).
L'inconvénient majeur de cette méthode est la durée nécessaire à la désagrégation pouvant varier de quelques semaines pour des échantillons poreux (grès par exemple) à plusieurs mois pour des échantillons moins perméables, comme ceux étudiés ici. Pour certains échantillons, la désagrégation par cryostat n'a pas été satisfaisante au bout de 5 mois de cycles de gel/dégel. Ces échantillons ont dû être broyés dans un mortier en agate pour permettre l'extraction de la fraction argileuse.
Les boues, obtenues après désagrégation au cryostat ou après broyage, ont été décarbonatées par ajout successif de HCl 1N sous pH contrôlé jusqu'à disparition de l'effervescence, puis lavées 3 fois à l'eau pour éliminer toute trace d'acidité (Collectif, 1978).
Après le lavage, les échantillons sont remis en suspension et l'extraction de la phase argileuse se fait par sédimentation suivant la loi de Stokes, pour une particule sphérique théorique :

$$\Phi(\mu m) = \frac{9a^2\,(dp - dl)\,g}{2\eta}$$

Φ : diamètre de la particule,
a : rayon de la sphère,
dp et dl : densité de la particule et du liquide resp.,
g : accélération de la pesanteur,
η : viscosité du liquide.

Dans une suspension homogène et stable, les particules de petite taille ou de faible densité se retrouvent donc sur le dessus d'une colonne d'eau après un certain temps de repos. Cependant, les particules ne sont pas sphériques mais plutôt aplaties et sont chargées électriquement donc soumises à des phénomènes de répulsion. Ainsi, la chute des particules argileuses s'écarte de la loi de Stokes, leur chute étant sans doute ralentie par ces deux mécanismes. On parlera plutôt, dans le cas des particules argileuses, d'une séparation de phases minérales que d'une réelle séparation granulométrique. Après sédimentation, la partie supérieure du liquide est siphonnée et constitue la fraction <2µm humide à partir de laquelle les préparations orientées sont réalisées pour l'identification des minéraux argileux par DRX.
Pour certains échantillons, une fraction plus fine (<0,2µm) a été extraite par ultracentrifugation (Sharpless) à partir de la fraction <2µm humide, le débit d'injection et la vitesse du rotor étant ajustés pour l'obtention de la taille granulométrique désirée par la relation :

$$Q = \frac{\left(\Phi.T.10^{-3}\right)^2}{50}$$

Q : débit d'injection (l/mn),
Φ : diamètre de la particule (µm),
T : vitesse de rotation de la sharpless (tr/mn).

Par exemple, la vitesse de rotation de l'ultracentrifugeuse étant fixée à 20000 tr/mn, le débit d'injection doit être de 0,32 l/mn pour l'extraction de la fraction <0,2µm. Dans ce cas, les préparations orientées se font sous forme de gouttes de mélange d'eau et de particules et non de pâtes pour des questions de quantité plus faible de matériel. De même, quatre échantillons ont subi un fractionnement supplémentaire pour atteindre la taille des particules fondamentales (<0,02µm).
La liste des différentes fractions est donnée en annexe.

3. MINERALOGIE

3-1. Principe de la diffraction des RX

La longueur d'ondes des RX et la taille des espaces structuraux des cristaux sont du même ordre de grandeur ($\approx$1Å), ce qui permet d'appliquer le principe de diffraction des RX sur les cristaux. Cette méthode repose sur l'analyse d'un faisceau incident de RX, diffracté sur les plans réticulaires du cristal, le front d'onde diffracté étant parfaitement en phase. Cette condition remplie, il est possible par la loi de Bragg de déduire la distance inter-réticulaire, en fonction de la longueur d'onde λ du faisceau incident et de θ, l'angle d'incidence, par la relation : $2d \sin\theta = n\lambda$ (n entier). Ainsi, en faisant varier θ, on peut déduire d la distance inter-réticulaire des minéraux présents.
L'appareillage utilisé au CGS est composé d'un générateur à haute tension (40kV, 20mA), d'un goniomètre et d'un diffractomètre Philips.

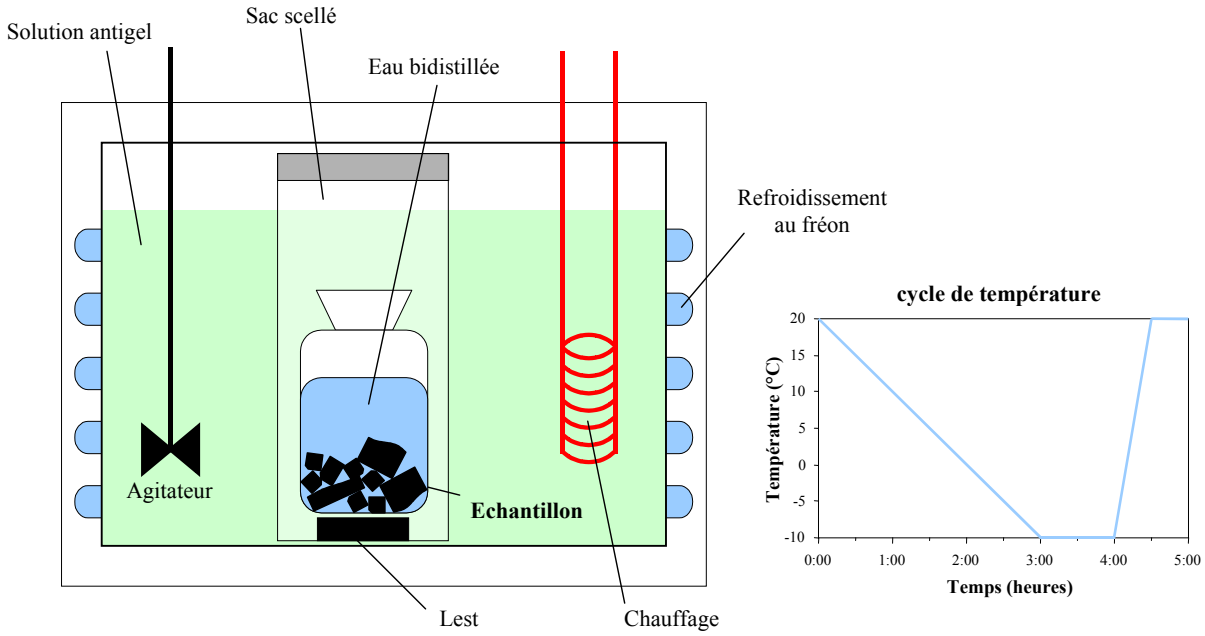


Figure II-3 : Schéma de principe du cryostat et cycle de température programmé. Les échantillons sont réduits en dés et mis dans une bouteille en polyéthylène remplie d'eau distillée. L'ensemble est conditionné dans un sac scellé pour éviter le contact avec la solution antigel du cryostat. Une fois le cryostat plein (une vingtaine de bouteilles), des cycles successifs de gel et de dégel sont obtenus par le système de refroidissement au fréon et la résistance chauffante ; l'agitation continue garantissant une bonne homogénéité des températures dans la solution antigel.

3-2. Minéralogie des roches totales

La minéralogie des roches totales a été déterminée par diffraction des RX réalisée sur poudres désorientées. Cette méthode consiste à broyer finement la roche que l'on dispose ensuite dans un porte-échantillon coulissant. La désorientation des grains est obtenue par pressage manuel de cet échantillon sur un papier rugueux. L'analyse semi-quantitative s'effectue à partir de l'intensité des pics mesurés pour chaque d(hkl) et de facteurs de correction déterminés par un étalonnage préalable (d'après Weber et Larqué, 1973). Sur les fichiers ASTM de chaque minéral identifié, on cherche le d(hkl) pour lequel I/I_0 est le plus grand et on multiplie l'intensité de cette raie par le facteur de correction. Les proportions de chaque minéral sont déduites de la somme des intensités corrigées.
Les caractéristiques de l'appareillage utilisé dans ce cas sont :

- Tube anode en Cu, rayonnement $K\alpha 1$ et $K\alpha 2$ (λ_{Cu} = 1,5406 et 1,5444 Å)
- Diffractomètre PW1710
- Fentes 1° 0,2° 1°

3-3. Minéralogie des fractions argileuses

Lors de l'extraction des fractions argileuses, des préparations orientées sont réalisées, sous forme de pâtes (fraction <2µm) ou de gouttes (fractions <0,2µm, 0,2-2µm et particules fondamentales). La forme en feuillet des minéraux argileux favorise alors les diffractions suivant les plans d(00l), qui permet de distinguer les principales familles de minéraux argileux (Holtzapffel, 1985, Moore et Reynolds, 1989). Pour

certains minéraux, les distances réticulaires entre plans se déplacent d'une manière caractéristique après certains traitements spécifiques appliqués aux lames (Collectif, 1978). En voici un bref rappel :

- Sans traitement (Normal), les lames sont simplement séchées à l'air ; c'est le diagramme de référence.
- Traitement à l'éthylène-glycol : les lames sont placées pendant une nuit dans un dessicateur à atmosphère saturée d'éthylène –glycol. Ce traitement fait gonfler les minéraux argileux de type smectite (voire vermiculite) par substitution des cations par les molécules organiques dans l'interfoliaire.
- Traitement à l'hydrazine : même principe que le précédent en remplaçant l'Ethylène-Glycol par l'hydrazine. Outre affecter les smectites et les vermiculites, ce traitement permet de différencier la kaolinite de la chlorite, la première gonflant après ce traitement (d001 passe de 7,15 à 10,4Å), alors que les pics de la chlorite ne bougent pas.
- Chauffage pendant 4 heures à 490°C. La limite à 490°C a été choisie pour détruire la kaolinite en respectant les chlorites. Les minéraux contenant de l'eau en interfoliaire (smectites et vermiculites) sont déshydratés de façon irréversible.

Les caractéristiques de l'appareillage RX utilisé pour l'étude des minéraux argileux est légèrement différent de celui utilisé pour les spectres désorientés :

- Tube anode en Co, rayonnement Kα1 et Kα2 (λ_{Co} = 1,78896 et 1,79285Å),
- Diffractomètre PW3710
- Fentes 1° 0,1° 1°

3-4. Décomposition des spectres avec le programme NEWMOD©

On a vu dans le paragraphe 1-2-6 (chap. II) toute la difficulté qu'il y avait à déterminer le type et la composition des minéraux interstratifiés. Plusieurs codes de calcul ont été élaborés pour essayer de simuler les spectres expérimentaux normaux et glycolés des minéraux interstratifiés. Le choix pour cette étude s'est porté sur le code de calcul NEWMOD© (Reynolds, 1985), tout d'abord parce que c'est un des plus utilisés mais aussi parce qu'il permet de faire varier, outre la proportion des deux minéraux constitutifs, certains paramètres tels le Reichweite, les teneurs en Fe et K de certains minéraux (notamment illite et smectite pour Fe), la nature du cation interfoliaire dans le cas des smectites, le nombre d'unités élémentaires par cristal N, les caractéristiques de l'appareillage de DRX,… Ce code de calcul repose sur l'hypothèse que le minéral interstratifié est comparable à un empilement mécanique de feuillets de différentes familles, et prend en compte par l'intermédiaire d'une méthode probabiliste, les effets de diffraction induit par le contact des feuillets.
Dans ce travail, les spectres théoriques correspondent à la combinaison de différents spectres primaires calculés à l'aide de NEWMOD© pour un minéral interstratifié particulier. Il s'agit ainsi d'approcher au mieux la forme du spectre expérimental en jouant sur le type d'interstratifié (notamment proportion des feuillets illitiques dans le cas des I/S) et la proportion de chaque I/S lorsque le spectre expérimental correspond à un mélange de plusieurs familles d'I/S. Ce travail est réalisé pour les spectres normaux et glycolés. De plus, pour reproduire au mieux le spectre expérimental, le bruit de fond de l'appareillage obtenu après le passage d'une lame sans échantillon est systématiquement rajouté au spectre théorique. Il est alors possible de calculer pour chaque spectre un pourcentage de feuillets constitutifs de l'interstratifié, ce qui est fondamental pour l'étude de tels minéraux.

4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Cette méthode permet l'observation sous vide et l'analyse de n'importe quel matériau susceptible de soutenir le faisceau incident d'électrons. Suivant l'appareillage, il est possible de réaliser différents types d'observations et d'analyses. En effet, sous l'effet de l'excitation par un faisceau d'électrons, le matériel va fournir différentes réponses (émissions d'électrons secondaires, rétrodiffusés, transmis, Auger, RX), permettant de distinguer plusieurs types d'analyses :

- $e^- \rightarrow e^-$: images au MEB et au MET
  diffraction (structure cristalline 2D)
  spectrométrie Auger (analyse élémentaire et nature des liaisons)
- $e^- \rightarrow$ RX : analyse élémentaire (cartographie d'éléments ou composition chimique)

4-1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé dans la présente étude pour l'observation de « chips » ou de surfaces polies de roches afin d'étudier les relations entre les différents minéraux constitutifs. Les formes de certains minéraux permettent de déterminer si ces minéraux ont été dissous (présence de formes de dissolution) ou néoformés (formes subautomorphes). L'analyse EDS (analyse des RX suivant leur énergie) de surfaces polies a également été réalisée sous forme de cartographies d'éléments pour vérifier l'homogénéité de certaines phases.

4-2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette méthode a été appliquée à l'observation des particules argileuses qui ont été mises en suspension avant d'être déposées sur une grille recouverte d'une pellicule organique. Cette méthode permet notamment de visualiser les morphologies des minéraux argileux qui sont souvent en relation avec les conditions de genèse (héritage détritique, recristallisation ou néoformation). En outre, lorsque la taille des particules le permettait, des analyses chimiques *in situ* des argiles ont pu être réalisées, à l'aide d'un système EDS.

5. METHODE DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF)

Le principe de toute spectroscopie repose sur l'absorption ou la ré-émission d'un rayonnement électromagnétique de fréquence donnée par une molécule. La réponse de la molécule sera différente selon l'énergie du rayonnement incident et le type de liaison entre les atomes qui composent la molécule.
Dans le domaine de l'infrarouge, le rayonnement absorbé fait vibrer la molécule principalement de deux manières (Figure II-4), soit en étirant les liaisons (stretching, qui peut être symétrique ou dissymétrique pour une molécule poly-atomique), soit en les déformant (bending). L'absorption d'un rayonnement infrarouge par un minéral argileux dépend surtout des masses atomiques et des distances interatomiques et de la force des liaisons dans ces structures (Russell et Fraser, 1994). Dans certains cas, il est donc possible d'identifier les liaisons chimiques et les atomes concernés en fonction de la longueur d'onde du rayonnement absorbé.

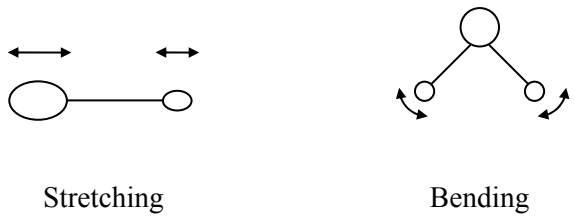


Figure II-4 : Réponse type d'une molécule di- ou tri-atomique à un rayonnement infrarouge (d'après Goodman, 1994).

L'appareillage utilisé dans ce travail est un spectromètre Nicolet S10 équipé d'une séparatrice CSI et d'une cellule de mesure en atmosphère anhydre de l'UMR 6532 du CNRS HYDRASA de Poitiers. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure II-5), c'est-à-dire que le détecteur reçoit en continu toute la gamme spectrale infrarouge (4000 à 250 cm^{-1}) par l'intermédiaire d'un interféromètre de Michelson.
Les échantillons sont insérés dans le spectromètre sous forme de pastilles. Celles-ci sont constituées d'environ 0,5mg d'échantillon (variable selon l'absorption) mélangés à 150mg de KBr puis pressées sous vide (12 t/cm^2) pendant une dizaine de minutes. Les échantillons sont ensuite étuvés pour éliminer toute trace d'eau hygroscopique. Dans le cas présent, les échantillons ont subi deux étuvages différents à 110 et 220°C. Seuls les résultats obtenus pour les pastilles étuvées à 220°C seront présentées en raison d'une meilleure ligne de base. Les spectres sont alors représentés, après traitement informatique des interférogrammes, dans un diagramme absorbance[1] en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}).

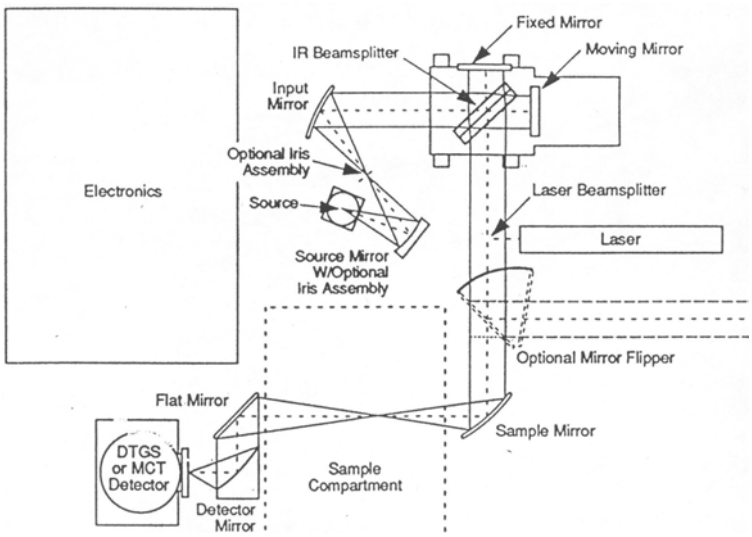


Figure II-5 : Diagramme optique du spectromètre IRTF.

[1] L'absorbance n'a pas d'unité puisque qu'il s'agit du rapport entre l'intensité absorbée et l'intensité incidente. De plus, étant fonction de la quantité de matière présente dans la pastille et de sa position vis-à-vis du rayonnement IR, les valeurs d'absorbance n'ont de signification que de manière relative et interne au spectre. Seule la position des bandes d'absorption sera ici prise en compte dans les résultats.

Les vibrations des phyllosilicates peuvent être décomposées en fonction des unités chimiques constitutives absorbantes (d'après Farmer, 1974) :

- Groupements OH : OH stretching entre 3400 et 3750 cm^{-1}
  OH bending vers 650-900 cm^{-1}
- Squelette silicaté : Si-O stretching entre 700-1200 cm^{-1}
  Si-O bending entre 150-600 cm^{-1}
  vibrations Si-O-M (M = cation octaédrique)
- Cations interfoliaires : vibrations entre 70 et 150 cm^{-1}

Les vibrations des hydroxyles sont les mieux connues et les plus étudiées, car elles peuvent renseigner sur l'environnement chimique (notamment octaédriques) des groupements OH. Par contre, les vibrations des cations interfoliaires, intéressantes ici, se situent dans l'IR lointain et le spectromètre utilisé ne permet pas d'atteindre cette gamme de longueurs d'onde.

6. CHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES, ET DES TERRES RARES

6-1. Mise en solution

6-1-1. Fusion alcaline

La méthode de fusion alcaline a uniquement été appliquée aux échantillons de roches totales, la quantité de matière disponible étant suffisante. Toutes les fractions argileuses ont été mises en solution en utilisant la méthode d'attaque tri-acide (cf. paragraphe suivant).
Les échantillons sont étuvés à 110°C, puis calcinés à 1000°C (perte au feu) après broyage dans un mortier à galet en acier au carbone pour éviter toute contamination métallique. Après un broyage sommaire dans un mortier en agate, l'échantillon est mélangé à du tétraborate de lithium (rapport ≈ ¼-¾) utilisé comme fondant. Après fusion à 1000°C sous argon, la perle obtenue est mise en solution par un mélange HNO_3-glycérine-H_2O à chaud sous agitation continue. Les concentrations en éléments majeurs et en éléments traces sont ensuite déterminées respectivement par ICP-AES et ICP-MS, avec des précisons meilleures que 10% (Samuel *et al.*, 1985).

6-1-2. Attaque tri-acide

La fraction argileuse est attaquée une première fois par un mélange HF-HNO_3 à chaud (70°C) pour mettre en solution les silicates, avant évaporation à sec. Lors de cette procédure, la silice se combine avec le fluor et s'évapore. Cette méthode ne permet donc pas de mesurer les teneurs en silice. Une fois évaporés, les échantillons sont repris dans un mélange $HClO_4$-HNO_3 pour éliminer la matière organique (à chaud), puis évaporés à sec. Ils sont alors repris dans HCl pour analyse. La chimie des fractions argileuses est également déterminée par ICP-AES (éléments majeurs) et ICP-MS (éléments traces). Le potassium est analysé à partir de la même solution par absorption atomique afin d'obtenir une précision meilleure que 5%.

6-2. Méthodes d'analyse

6-2-1. ICP-AES et ICP-MS

Les équipements ICP comprennent quatre parties : le dispositif de nébulisation, la torche à plasma, le dispositif dispersif et un détecteur, propre à chacun (Mermet et Poussel, 1999). Les spectromètres ICP sont des spectromètres optiques ou de masse dont la source est un plasma d'argon à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma) qui permettent des dosages chimiques multiélémentaires sur divers matériels (eaux, roches mises en solutions) d'une manière rapide et relativement précise suivant l'élément considéré. Les limites de détection peuvent être très faibles. Les échantillons sous forme liquide sont d'abord nébulisés, puis ionisés dans la torche à plasma (7-8000°C) avant dispersion et détection.

a) ICP-AES

Pendant l'ionisation, chaque élément va émettre un spectre lumineux caractéristique dû aux mouvements intercouches de ses électrons. Ces spectres vont être triés par longueur d'onde par l'intermédiaire d'un réseau de diffraction (système dispersif) et les rayons sont ensuite transformés en intensité par l'intermédiaire d'un phototube (détecteur). L'intensité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré, la conversion s'effectuant grâce au passage de solutions étalons. L'appareil utilisé à Strasbourg est un JY124 qui permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10ppb pour une précision de 10% sur échantillons naturels (Samuel *et al.*,1985).

b) ICP-MS

Contrairement au spectromètre optique comme l'ICP-AES, les ions produits dans le plasma sont séparés suivant leur masse par un secteur quadripolaire (créant un champ électrique qui sépare les ions suivant le rapport m/z) avant d'être détectés par un multiplicateur d'électrons (détecteur) qui compte les ions émis. Là également, l'étalonnage est réalisé à partir de solutions standards. Cette méthode permet d'atteindre des limites de détection très faibles ($\approx$ 1ppt pour le VG-Plasmaquad Fison PQ2+ utilisé à Strasbourg) quelquefois nécessaires pour détecter certains éléments en traces (notamment les terres rares, U, Th,…). Là encore, la précision sur échantillons naturels est d'environ 10%.

6-2-2. Absorption atomique : AAS/Flame (Hitachi Z 8200)

Cette méthode de spectrométrie optique est quelque peu différente des deux précédentes. La source n'est plus un plasma mais une flamme à acétylène ($\approx$2300°C). Certains éléments (dont K) ne se trouvent plus alors sous forme d'ions mais sous forme d'atomes. L'échantillon est d'abord nébulisé (chambre de nébulisation), puis atomisé dans la flamme. Ce nuage d'atomes absorbe alors le rayonnement émis par une lampe à cathode creuse de ce même élément. L'absorbance mesurée, à une longueur d'onde spécifique et caractéristique du rayonnement lumineux émis par la lampe, sera proportionnelle à la concentration de l'élément (loi de Beer-Lambert). Cette méthode permet d'atteindre des précisions meilleures que 2% qui est une incertitude maximale pour les analyses K-Ar. Les teneurs en K_2O utilisées pour la datation des fractions argileuses seront

systématiquement obtenues par cette méthode. De plus, la précision a été périodiquement contrôlée par l'analyse de deux géostandards : (1) BE-N avec des teneurs moyennes en K_2O de 1,39 ± 0,03 (2σ) sur 7 analyses, et (2) GL-O avec des teneurs moyennes en K_2O de 7,80 ± 0,14 (2σ) pour 14 analyses.

7. EXPERIENCES DE LAVAGES : LES PROTOCOLES

7-1. Lavages des roches totales

Un protocole de lixiviation à l'eau et à l'acide dilué sur roches totales a été élaboré pour quatre échantillons du forage HTM102 (Figure II-6). En fait, le but de ces lavages n'est pas d'identifier ainsi une sorte d'eau interstitielle, mais de localiser, dans la cible ou à ses limites, d'éventuelles variations chimiques des éléments adsorbés sur les particules ou intégrés dans des phases minérales solubles à l'eau distillée ou à l'acide dilué (HCl 1N). Les analyses en éléments majeurs des lixiviats des quatre échantillons tests ont permis de valider le protocole de lixiviation. Une

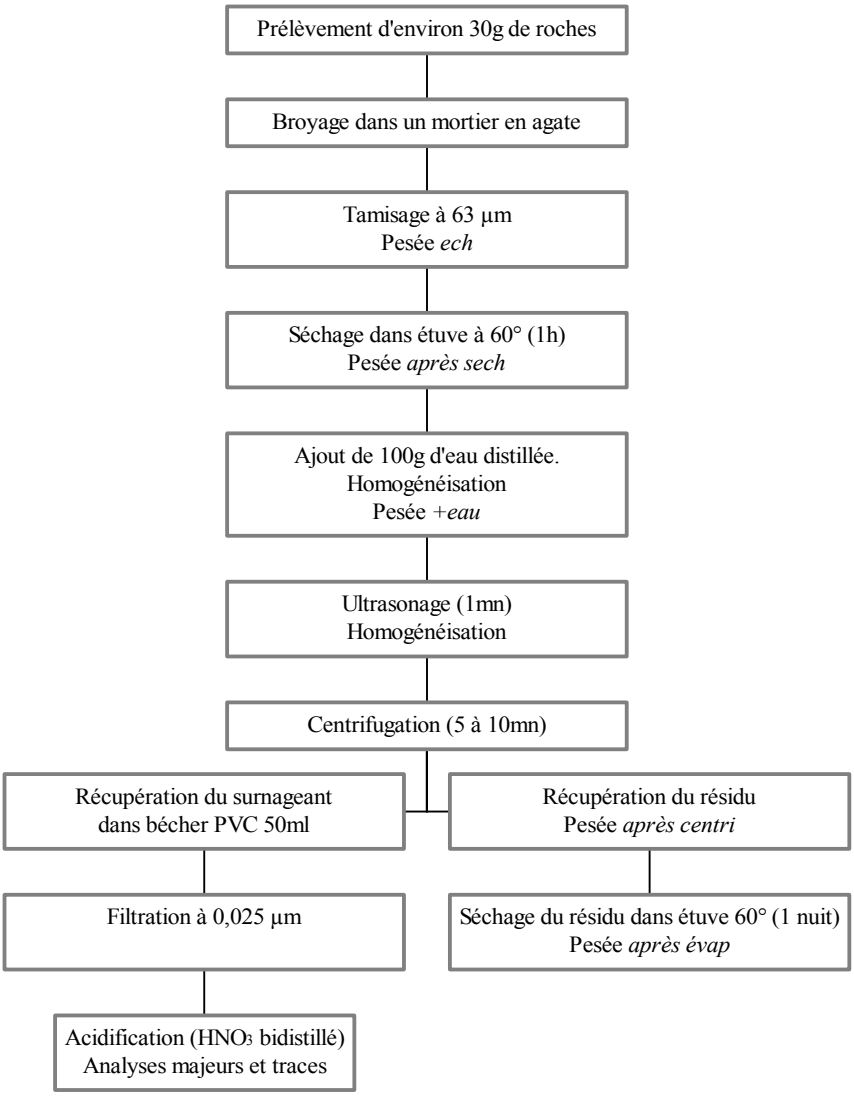


Figure II-6 : Protocole schématique de lixiviation à l'eau distillée de la roche totale.

première expérimentation a été réalisée sur 29 échantillons du forage HTM102, mais seuls les résultats sur les lixiviations à l'eau distillée ont pu être utilisés, une phase secondaire (certainement des oxydes de fer étant donnée la couleur orangée) ayant précipitée dans les solutions chlorhydriques. Le protocole a donc été réalisé une seconde fois, sur un nombre plus restreint d'échantillons pour pouvoir analyser les lessivats à l'acide. Dans ce document sont présentés les résultats des lessivages à l'eau distillée obtenus lors de la première lixiviation, et les résultats des lessivages à HCl dilué lors de la seconde lixiviation. Dans le premier cas, le rapport W/R était fixé à $\approx$10/3, alors que dans le deuxième cas, pour permettre l'analyse des TR, le rapport a été fixé à $\approx$2. Afin de permettre la comparaison entre chaque échantillon, les concentrations ont été ramenées en µg d'élément en solution par gramme de roche lessivée.

7-2. Lavages des particules argileuses

Le lavage des minéraux argileux par des acides (HCl, HAc,…) ou par d'autres réactifs (acétate d'ammonium, chlorure d'ammonium,…) avait pour but d'améliorer les résultats isotopiques obtenus sur ce genre de matériel en essayant d'éliminer au maximum les interférences dues aux éléments ou minéraux solubles intimement liés avec les minéraux argileux. De nombreuses études ont été réalisées pour connaître les effets des différents réactifs utilisés sur les comportements du couple Rb-Sr. On peut notamment citer les travaux de Chaudhuri et Brookins (1979) qui ont étudié les effets de différentes normalités de HCl sur les résultats Rb-Sr d'illites, de montmorillonites et d'interstratifiés illite/montmorillonite. Ils ont essayé de relier les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats avec les sites potentiels du Sr dans les minéraux argileux. Différents réactifs autres que HCl, ont été testés afin de déterminer l'agent de séparation le plus efficace (par exemple Morton et Long, 1980 ; Kralik, 1984 ; Clauer *et al.*, 1993). Une revue de toutes ces expérimentations est donnée par Clauer et Chaudhuri (1995) ; elle montre que la mise en solution des phases intimement liées aux particules argileuses serait plus complète avec HCl 1N, sans pour autant entraîner un lessivage préférentiel du ^{87}Sr.
Ainsi le protocole suivi dans cette étude s'inspire largement de celui utilisé par Schaltegger *et al.* (1994). Les différentes fractions granulométriques sont lavées avec HCl 1N pendant environ 15mn à température ambiante. Lessivats et résidus sont séparés par centrifugation (4000 tours/mn pdt 15mn). Les résidus sont ensuite rincés et centrifugés plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée afin d'éliminer toute trace d'acidité. Après évaporation totale, les résidus sont mis en solution par attaque tri-acide avant aliquotage : une aliquote pour la chimie des éléments majeurs et des traces (ICP-AES et ICP-MS) et une autre pour la chimie du Sr (cf méthode Rb-Sr). De même, les lessivats ont été séparés en deux aliquotes pour les mêmes analyses que les résidus.
Tout au long de la procédure, les poids sont rigoureusement contrôlés pour prévenir toute perte de matériel lors des centrifugations successives. De plus, pour des questions de quantités de matériel disponible, le rapport W/R n'a pas été conservé constant et seul le volume d'HCl a été maintenu fixe à 25ml (quantité minimale nécessaire à toutes les analyses).

8. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE

8-1. Principe de la datation

La plupart des méthodes de datation utilisées en géologie sont basées sur la relation qui existe entre la quantité d'un isotope radioactif qui s'est désintégré et la quantité d'isotope stable produit. Cette relation découle de la loi de la décroissance radioactive :

$$\frac{-dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

où N est le nombre d'isotopes radioactifs (pères) présents à l'instant t et λ la constante de désintégration (probabilité qu'a un atome père de se désintégrer par unité de temps). Par intégration il vient :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

où N_0 représente le nombre d'atomes pères présents à l'instant initial t=0. Cette équation n'est pas très utile en radiochronologie puisqu'il n'est pas possible de déterminer N_0 sans connaître au préalable t. Pour contourner ce problème, il faut considérer que le système a évolué en système clos, c'est-à-dire que le nombre d'isotopes pères disparus par désintégration est égal au nombre d'isotopes fils radiogéniques produits soit :

$$N_0 = N + D \quad (3)$$

où D est le nombre d'isotopes fils produits à l'instant t.
On obtient donc en substituant (3) dans (2) :

$$D = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

λ étant connue et les valeurs de D et N pouvant être déterminées, on en déduit l'âge du système depuis sa fermeture.

8-2. La méthode K-Ar

8-2-1. Principe de la méthode

Le potassium possède trois isotopes (abondances relatives données dans le tableau II-3) dont le potassium 40 (^{40}K) qui est instable et se désintègre en deux isotopes fils, le calcium 40 (^{40}Ca) par émission d'une particule β^- et l'argon 40 (^{40}Ar) par capture électronique. Le schéma de désintégration est donné en figure II-7.
Dans le cas d'une désintégration « en branche », la formule de désintégration pour ^{40}K devient :

$$^{40}Ar_{rad} + {}^{40}Ca_{rad} = {}^{40}K(e^{(\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta)t} - 1) \quad (5)$$

avec $^{40}Ar_{rad}$ et $^{40}Ca_{rad}$: quantité d'isotopes radiogéniques produits par désintégration de ^{40}K,

λ_ε et λ_β : constantes de désintégration des branches ^{40}K-^{40}Ar et ^{40}K-^{40}Ca respectivement,

$\lambda_\varepsilon = 0{,}581.10^{-10}$ an^{-1},

$\lambda_\beta = 4{,}962.10^{-10}$ an^{-1} (Steiger & Jäger, 1977).

La constante de désintégration totale λ est donc égale à :

$\lambda = \lambda_\varepsilon + \lambda_\beta = 5{,}543.10^{-10}$ an^{-1}

Tableau II-3 : Abondances des isotopes du potassium.

Isotope du potassium	Abondance relative (%)
^{39}K	93,2581
^{40}K	0,01167
^{41}K	6,7302

L'équation (5) peut également s'écrire :

$$^{40}Ar_{rad} = {}^{40}K\frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda}(e^{(\lambda_\varepsilon+\lambda_\beta)t}-1) \quad (6)$$

où ^{40}K et $^{40}Ar_{rad}$ représentent les quantités de ces isotopes présents dans la roche à l'heure actuelle.
De cette dernière équation, on peut déduire l'équation de l'âge K-Ar :

$$\boxed{t = \frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{^{40}Ar_{rad}}{^{40}K}\frac{\lambda}{\lambda_\varepsilon}+1\right]} \quad (7)$$

Plusieurs conditions doivent être satisfaites pour que t ait une signification géologique : (1) l'abondance du ^{40}K par rapport au K total doit être la même dans tous les matériaux utilisés pour la datation K-Ar (le cas en règle générale, cf. Dalrymple et Lanphere, 1969) ; (2) l'Ar contenu dans les roches ou minéraux doit être d'origine radiogénique ou atmosphérique ; (3) les roches ou minéraux doivent avoir évolué en système clos depuis la fermeture du système, i.e. il n'y a eu ni perte ni gain de ^{40}K ou de ^{40}Ar à l'exception de la désintégration de ^{40}K ; et (4) le temps de formation de la roche ou du minéral doit être très court par rapport à leur âge. Ainsi,

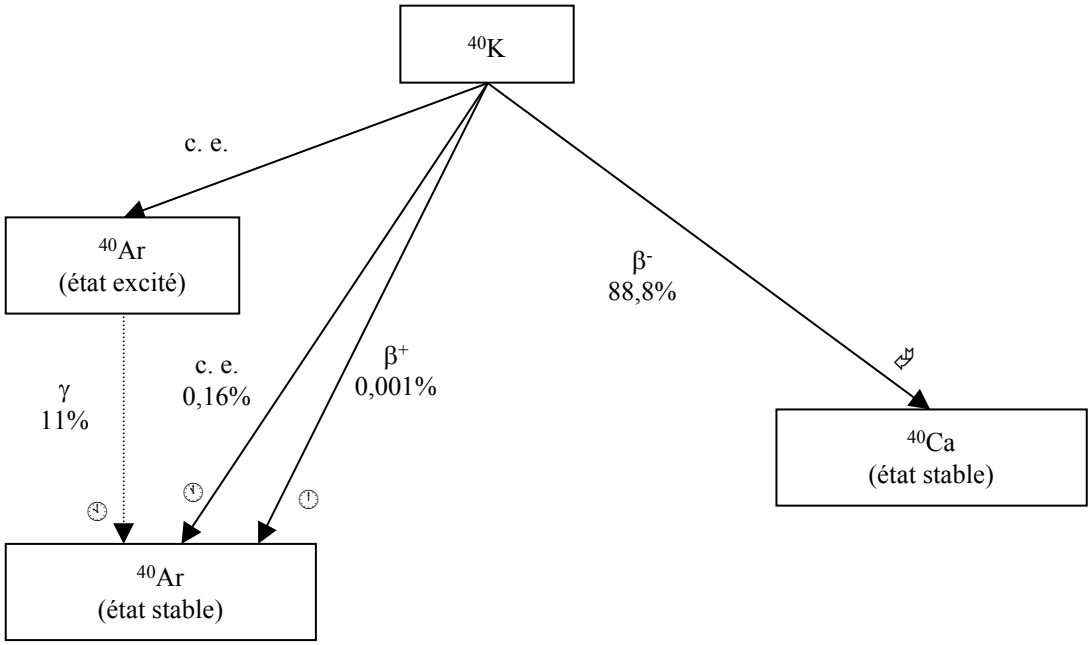


Figure II-7 : Schéma de désintégration de ^{40}K. ① - capture électronique avec émission d'un rayon γ, ② - capture électronique sans émission d'un rayon γ, ③ - émission d'un positron, et ④ - émission β. Est également indiqué le pourcentage de ^{40}K qui se désintègre pour chaque mode (d'après Dalrymple et Lanphere, 1969).

si toutes ces conditions sont satisfaites, il est possible, à l'aide de l'équation (7), de calculer l'âge du système étudié.

8-2-2. Application aux argiles

Les premiers à tenter de dater des argiles (plus précisément des glauconies) par la méthode K-Ar dans la fin des années 50 et début des années 60, obtinrent des âges inférieurs à l'âge stratigraphique (ex. dans Hurley *et al.*, 1960). A l'époque, on expliquait ces âges trop faibles par une perte d'Ar radiogénique, induite par la petite taille des particules argileuses dont les mailles cristallines n'étaient pas susceptibles de retenir l'Ar gazeux. Dès lors, de nombreuses études ont été menées sur la diffusion et la rétention de l'Ar dans les particules argileuses (cf. Clauer et Chaudhuri, 1995 et Clauer *et al.*, 1997a et références citées) qui ont montré qu'il n'y avait pas de perte mécanique préférentielle d'Ar radiogénique par rapport à K dans les minéraux argileux. Cependant, l'augmentation de température peut induire une augmentation de la diffusion de Ar dans les particules argileuses.
Ce phénomène prend toute son importance lors de l'étude des transformations minéralogiques lors de la diagenèse d'enfouissement. On a remarqué en effet une tendance générale à la diminution des âges K-Ar en fonction de la diminution de la taille granulométrique dans des argiles diagénétiques, mais cette tendance a, la plupart du temps, été interprétée comme une diminution de la contribution détritique dans les fractions les plus fines (ex. dans Perry, 1974 ; Ehrenberg et Nadeau, 1989) plutôt qu'une diffusion d'Ar. De la même manière, Reuter (1987) a comparé les âges obtenus sur des tuffs et dans les shales associées et n'a observé de relation âge-taille granulométrique que dans le second cas, preuve indirecte que cette diminution d'âge est reliée à la diminution de la contribution détritique, le tuff étant par définition dépourvu de ce genre de matériel. D'autre part, Odin et Bonhomme (1982) ont montré que les teneurs en Ar de smectite et d'illite chauffé à environ 250°C restaient constantes, proches des capacités de rétention de Ar des glauconites.
Ainsi, les expériences montrent que la diffusion d'Ar à partir de minéraux smectitiques ou illitiques est peu probable dans les conditions diagénétiques et ainsi les pertes d'Ar pendant la diagenèse ne peuvent être envisagées que comme induites par des phénomènes de recristallisation. La méthode K-Ar peut donc être employée dans les problèmes de datation des argiles, et notamment dans les problèmes de diagenèse d'enfouissement.

8-2-3. Mesure de ^{40}K et $^{40}Ar_{rad}$

^{40}K est calculé à partir de la mesure en K_2O réalisée par absorption atomique, corrigée de l'abondance de l'isotope 40 naturel (cf. Tableau II-3), en supposant que celle-ci est constante dans tout matériel terrestre (Dalrymple et Lanphere, 1969). La quantité d'Ar est quant à elle déterminée par spectrométrie de masse après extraction et purification sur une rampe en verre (Bonhomme *et al.*, 1975). Les échantillons sont préchauffés sous vide pendant au moins 12h pour ôter l'Ar atmosphérique adsorbé sur les particules. De plus, la précision analytique est périodiquement contrôlée par la mesure d'un standard international (glauconite GL-O), avec une moyenne d'$^{40}Ar_{rad}$ de 24,59 $\pm$ 0,21 (2σ) et par la mesure du rapport atmosphérique $^{40}Ar/^{36}Ar$ du blanc de la rampe d'extraction, avec une moyenne de 292,3 $\pm$ 10,0 (2σ).

8-3. La méthode Rb-Sr

8-3-1. Principe de la méthode

Le rubidium est constitué de deux isotopes naturels, ^{85}Rb et ^{87}Rb, dont le rapport $^{85}Rb/^{87}Rb$ est de 2,5926. ^{87}Rb est radioactif et se désintègre en ^{87}Sr suivant la relation :

$$^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr + \beta^- + E\ (0{,}275\ MeV) \qquad \lambda_{Rb} = 1{,}42.10^{-11}\ an^{-1}$$

On pourrait, comme dans le cas de la méthode K-Ar, utiliser l'équation qui relie t au rapport D/N. Cependant, dans le cas de Sr, la composition isotopique du Sr primaire (Sr contenu dans les roches ou les minéraux au moment de leur fermeture) est très variable. Or, cette valeur est essentielle pour la calcul de la teneur en ^{87}Sr radiogénique. La méthode ponctuelle ne peut donc pas s'utiliser (excepté dans le cas de minéraux à rapport Rb/Sr élevé pour lesquels l'erreur commise sur la composition isotopique du Sr primaire est négligeable par rapport à la teneur en ^{87}Sr radiogénique).

La méthode généralement appliquée est la méthode des isochrones. L'équation (4) appliquée au couple Rb-Sr devient :

$$^{87}Sr_{rad} = {}^{87}Rb\,(e^{\lambda_{Rb}t} - 1) \qquad (8)$$

Or par définition, on a :

$$^{87}Sr_{rad} = {}^{87}Sr_T - {}^{87}Sr_0 \qquad (9)$$

où $^{87}Sr_T$ correspond au ^{87}Sr total mesuré dans l'échantillon et $^{87}Sr_0$ au ^{87}Sr primaire au moment de la fermeture du système.

En remplaçant (9) dans (8) il vient :

$$^{87}Sr_T = {}^{87}Sr_0 + {}^{87}Rb\,(e^{\lambda_{Rb}t} - 1) \qquad (10)$$

En spectrométrie de masse à thermo-ionisation, la méthode repose sur la mesure non pas des teneurs en isotopes eux-mêmes mais sur des rapports d'isotopes (cf. ci-dessous). Ainsi, les rapports sont mesurés par rapport à un isotope stable (non radiogénique) de la famille de Sr, dans ce cas le ^{86}Sr.

L'équation (10) devient alors :

$$\boxed{\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_T = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)(e^{\lambda_{Rb}t} - 1)} \qquad (11)$$

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr_T$ et $^{87}Rb/^{86}Sr$ sont mesurés par spectrométrie de masse. D'après l'équation (11), il existe une relation linéaire de type y = ax + b entre ces deux rapports. Ainsi, les mesures de ces rapports de différents échantillons ou de différents minéraux d'une même roche vont pouvoir être reportées dans un diagramme isochrone (Figure II-8) et s'aligneront suivant une droite de pente proportionnelle à l'âge du système $(a = e^{\lambda_{Rb}t} - 1)$ avec un intercept à l'origine équivalent au rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ du système lors de sa fermeture (b = $^{87}Sr/^{86}Sr_0$). Cette relation n'est valable que si les minéraux ou échantillons de roches totales sont cogénétiques (i.e. même origine et donc même composition isotopique lors de la fermeture du système) et ont évolué en système clos depuis lors (les seuls gains et pertes de Rb ou Sr étant dus à la seule désintégration naturelle du Rb).

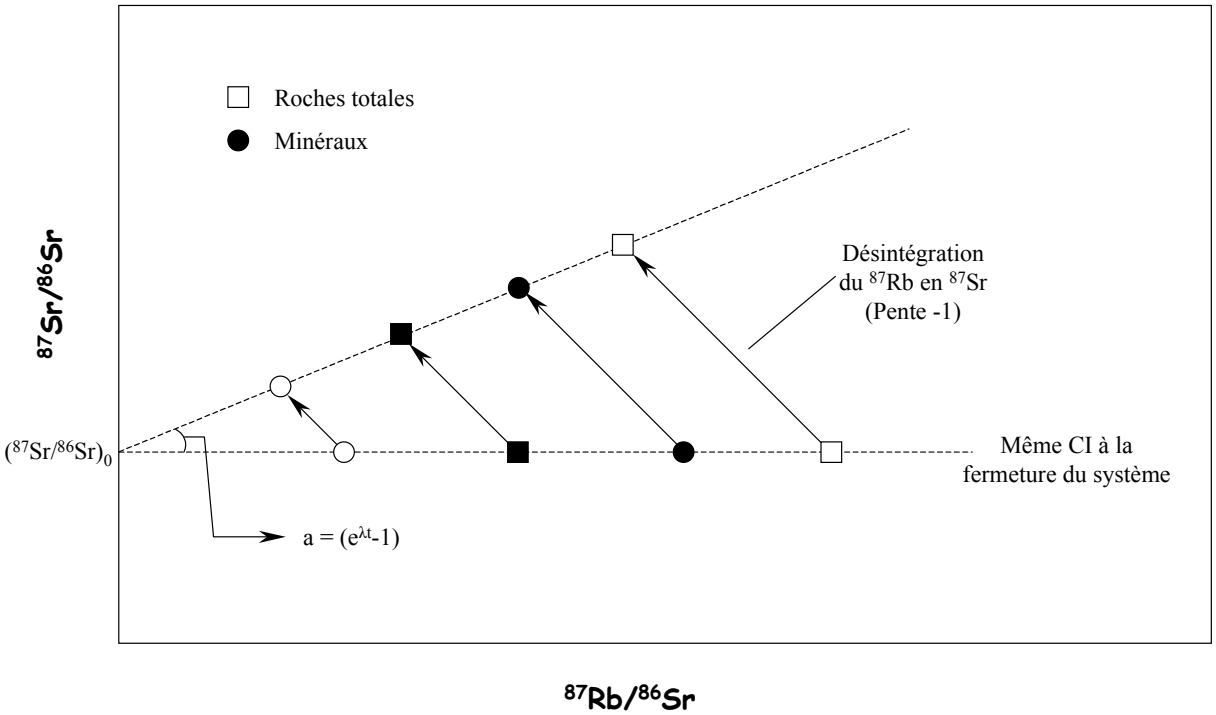


Figure II-8 : Diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$. Au départ, les minéraux sont co-génétiques. Ils ont la même composition isotopique. Par contre, les minéraux n'intègrent pas de la même façon Rb et Sr et le rapport Rb/Sr varie d'un échantillon à l'autre, expliquant l'étalement des points le long de l'axe des abscisses. A partir de la fermeture du système, le ^{87}Rb se désintègre en $^{87}Sr_{rad}$ ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ↗ et $^{87}Rb/^{86}Sr$ ↘ suivant une pente –1 car un atome de Rb donne un atome de Sr). L'alignement actuel nous donne l'âge du système depuis sa fermeture et sa composition isotopique initiale.

8-3-2. Application aux argiles

L'application de ce chronomètre à la datation des minéraux argileux ne trouve vraiment ses marques qu'à partir de la fin des années 60, début des années 70, avec les travaux de Bofinger *et al.* (1968, 1970) et Clauer (1976).
Bofinger *et al.* (1968) furent également les premiers à utiliser la méthode de lavages des particules argileuses à l'acide dilué (protocole paragraphe 7-2 chap. II). Ces lavages montraient une meilleure isochrone Rb-Sr sur les argiles lavées avec un âge légèrement plus faible que pour les fractions non traitées. D'après Clauer (1976), ces lavages n'enlèvent pas uniquement les impuretés des carbonates liés aux argiles mais également Rb et Sr moins fixés au niveau des surfaces des particules argileuses. D'après Chaudhuri et Brookins (1979), le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats est fonction de trois sites : surface basale (fonction des fluides associés), bordure et intérieur du site interfoliaire (fonction du rapport Rb/Sr et de l'âge de l'échantillon, donc souvent plus radiogénique que la surface basale). Cette remarque rejoint celle faite par Gaudette *et al.* (1966) qui considèrent que les illites sont constituées d'un noyau cohérent (à Sr radiogénique) entouré d'un « bouclier » incohérent (à Sr faiblement radiogénique) qui serviraient de lieu d'échange et de sorption. Ceci expliquerait les valeurs radiogéniques des résidus et faiblement radiogéniques des lessivats. Chaudhuri et Brookins (1979) ont donc supposé que les données Rb-Sr des particules traitées reflétaient plus le système Rb-Sr du noyau et ainsi les âges obtenus renseigneraient sur l'époque de fermeture des argiles.

Clauer (1982) et Clauer *et al.* (1982, 1984) ont réalisé des lessivages avec HCl 1N sur différents minéraux silicatés authigènes marins et n'ont pas observé d'extraction préférentielle de $^{87}Sr_{rad}$. Ceci les a amené à suggérer que la composition isotopique du Sr des lessivats pourrait refléter le Sr ambiant (Sr de milieux isolés des mers et des océans d'après Clauer, 1976) des particules argileuses.
L'étude des lessivats aurait donc un intérêt dans la compréhension des mécanismes de formation et d'altération des argiles. Cette même suggestion se retrouve dans Holtzapffel *et al.* (1985) et Clauer *et al.* (1990).

8-3-3. Mesure des rapports isotopiques

Les analyses isotopiques en Sr ont été effectuées sur un TIMS VG Sector après séparation du Sr par chromatographie sur résine échangeuse d'ions selon la méthode de Birck (1979, 1986).
Le mode d'acquisition des résultats s'est fait suivant la procédure de multicollection dynamique : après la mesure de la ligne de base (5 collecteurs réglés sur les ½ masses pour mesurer le bruit de fond), chaque masse est mesurée sur un collecteur différent, trois fois de suite en changeant à chaque fois de collecteur ceci afin d'éviter les corrections de gains de chaque collecteur. Le rapport est ensuite calculé pour chaque séquence, chaque séquence étant répétée 100 fois (soit 100 rapports mesurés) pour améliorer la précision.
La précision analytique du spectromètre a été contrôlée périodiquement par l'analyse du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du standard NBS 987, avec une valeur moyenne de 0,710283 $\pm$ 0,000006 (2σ) pour 18 mesures indépendantes. Les rapports Rb/Sr utilisés sont ceux obtenus par ICP-MS.

PARTIE II :
Le site de Meuse/Haute-Marne

Chapitre III : Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne

Chapitre IV : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

CHAPITRE III

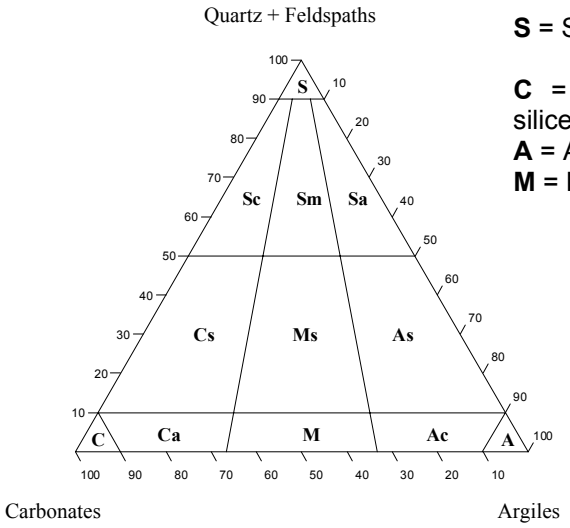
Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne

L'étude minéralogique et géochimique des roches totales a été initiée dès le début de ce travail, afin de bien définir les différentes caractéristiques de la séquence et d'essayer de distinguer grossièrement les influences détritiques et diagénétiques. De plus, cette étude a été complétée par des expériences de lixiviations à l'eau et à l'acide dilué (HCl 1N) pour essayer de mettre en évidence d'éventuelles circulations de fluides au sein de la séquence et de distinguer la nature de ces fluides (Clauer et Furlan, 1995). Ces méthodes, bien que rudimentaires, permettent un accès rapide à ce type d'information. De plus, la chimie des lessivats à l'eau de la roche totale a été comparée à celle des eaux de désagrégation (cf. paragraphe 2-2 chap. II) pour contrôler la validité des deux méthodes et voir si d'autres phases peuvent également contribuer à la chimie des solutions, notamment dans les eaux de désagrégation où le contact avec la roche est beaucoup plus long (Mossmann, 1987 ; Furlan, 1994).

2. RESULTATS MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES

2-1. Minéralogie

Les résultats minéralogiques ont été reportés dans des diagrammes triangulaires (Figure III-1). Ce diagramme à trois pôles représente 95% du cortège minéral de HTM102. Les autres phases minérales accessoires sont essentiellement la pyrite, le gypse (Planche photo A), ainsi que des oxydes de fer (Tableau III-1).
Les roches totales de la séquence cible contiennent de 26 à 51% de carbonates, de 24 à 43% de quartz majoritairement et de feldspaths, et de 18 à 43% d'argiles (Figure III-2). Les points se situent essentiellement dans le domaine des marnes siliceuses et sont assez éloignés du domaine des argilites. Ceci est du à la présence abondante du quartz et des feldspaths, traduisant des apports détritiques importants dans le bassin, ainsi qu'à celle des carbonates, essentiellement de la calcite, primaire ou remaniée (Planche photo B). Ces minéraux avaient déjà été décrits par Le Nindre et Donsimoni (1997) dans ce forage. En fait, ils avaient pu différencier



S = Silexite (**Sa** : Silexite argileuse – **Sc** : Silexite calcaire **Sm** : Silexite marneuse)
C = Calcaire (**Ca** : Calcaire argileux – **Cs** : Calcaire siliceux)
A = Argilite (**Ac** : Argilite calcaire – **As** : Argilite siliceuse)
M = Marne (**Ms** : Marne siliceuse)

Figure III-1 : Diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths/ Carbonates/Argiles (d'après Scolari et al., 1973). Par rapport à Scolari et al., le pôle Silexite n'est pas représenté par la silice mais par toutes les phases silicatées, minéraux argileux non compris (Quartz+Feldspaths). Dans le pôle carbonate, sont prises en compte calcite et dolomite.

deux grands ensembles dans la cible : une zone alternante à siltites carbonatées (alternances d'argiles hémipélagiques et d'apports détritiques) entre 342,7 et 385m, et une zone plus homogène d'argilites silto-carbonatées, plus argileuses, entre 385 et 472,16m.
Trois échantillons présentent des teneurs en carbonates plus élevées (59-86%). Deux d'entre eux (HTM 2660 et HTM 2350) sont les échantillons prélevés très près des encaissants carbonatés supérieur et inférieur. L'échantillon HTM 80577 correspondrait à un passage carbonaté au sein de la séquence cible.

2-2. Géochimie élémentaire

La géochimie des éléments majeurs se corrèle parfaitement avec la minéralogie roches totales. On retrouve les trois niveaux plus calciques à 346, 370 et 472m au sein de la cible. De plus, les minces passés calcaires repérés sur le log sont également mis en évidence par une légère augmentation des teneurs en CaO et une nette diminution des teneurs en SiO_2 entre 435 et 441m de profondeur (Figure III-3a). En considérant que Ca est essentiellement porté par les minéraux carbonatés, la chimie de la cible sédimentaire est très homogène et aluminosilicatée, avec de teneurs en SiO_2 aux alentours de 50%$_{po}$ et des teneurs en Al_2O_3 comprises entre 10 et 15%$_{po}$, avec une augmentation régulière vers le bas de la séquence. Les teneurs en Fe_2O_3 sont constantes aux alentours de 15%$_{po}$. Parmi les autres éléments, les évolutions de Mg et de K sont similaires, comprises entre 2 et 4%$_{po}$, alors que Na est en faible teneur tout le long du profil. Les teneurs en P (non reportées sur la figure III-3a) sont très faibles (< à 0,1%$_{po}$ pour la plupart), suggérant une présence de minéraux phosphatés telle que l'apatite (Tableaux de résultats en annexe).

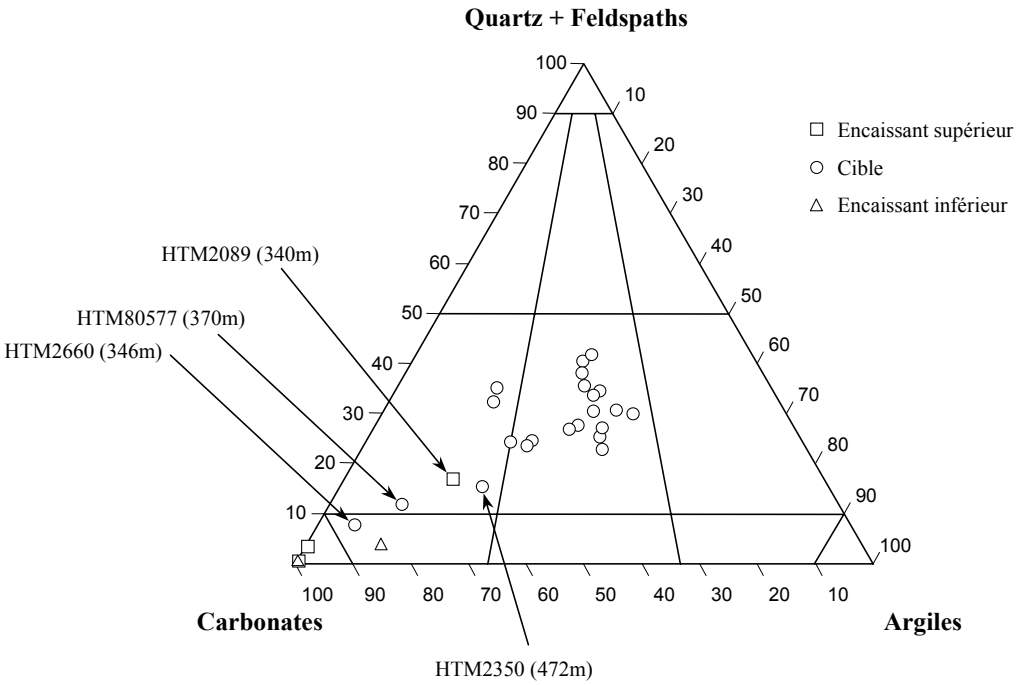


Figure III-2 : Diagramme triangulaire Quartz+feldspaths/carbonates/argiles des échantillons du forage HTM102 (légende en figure III-1).

La légère augmentation des teneurs en Mg vers 352-358m est due à une présence plus marquée de dolomite dans ces horizons (11-14%) et se corrèle avec une forte augmentation en Si, en Al et plus légère en K (le quartz et les argiles deviennent les

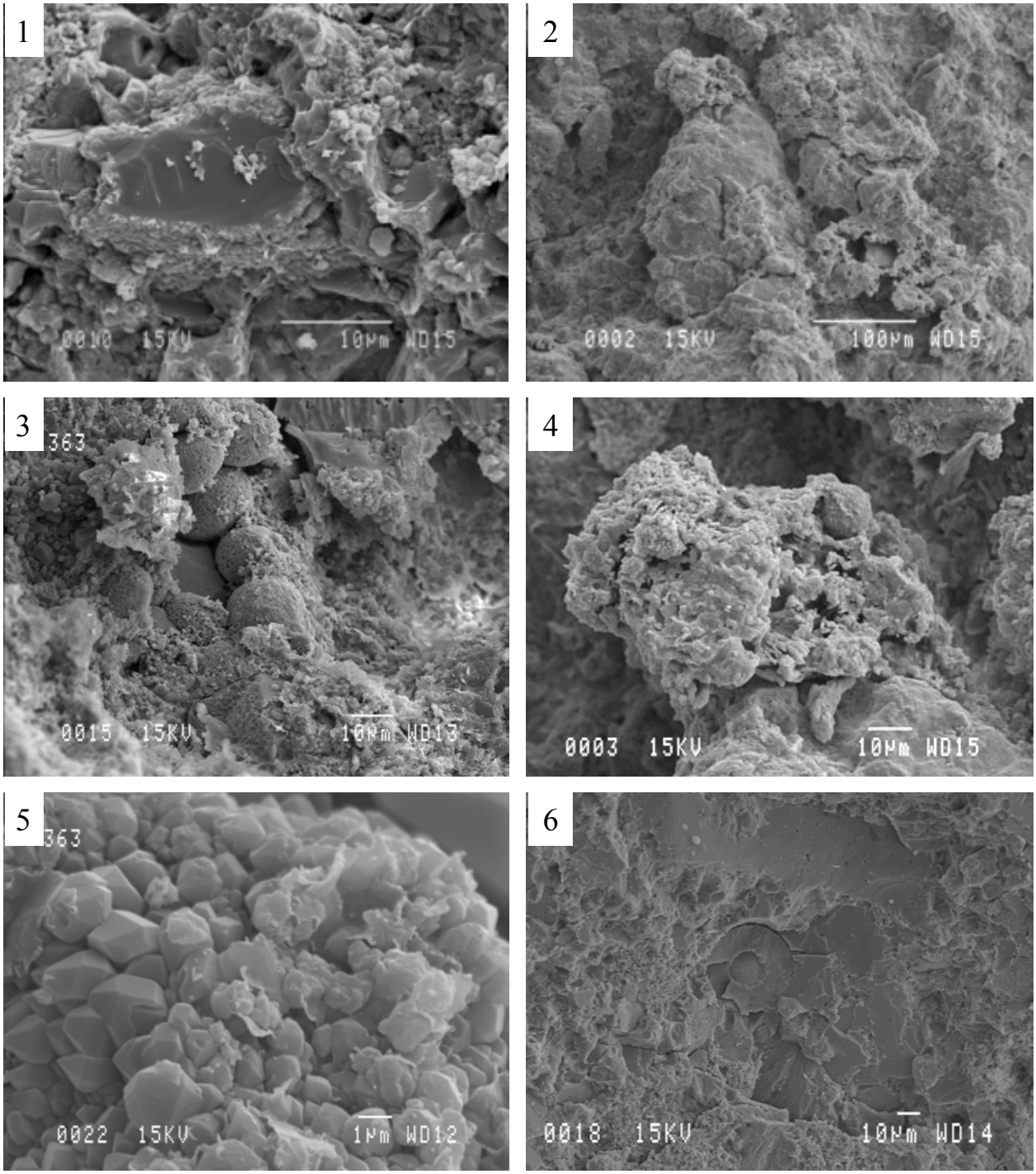


Planche photo A (images MEB ES). (1) HTM 2089 (340m) : Quartz altéré entouré d'argiles. (2-4) HTM 80572 (358m) : pyrite enchâssée dans du gypse (altération probable de la pyrite), recouvrant un feldspath altéré. (3) HTM 2618 (363m) : pyrites framboïdales. (5) HTM 2618 (363m) : petits grains de quartz automorphes. (6) HTM 80572 (358m) : silice biogénique.

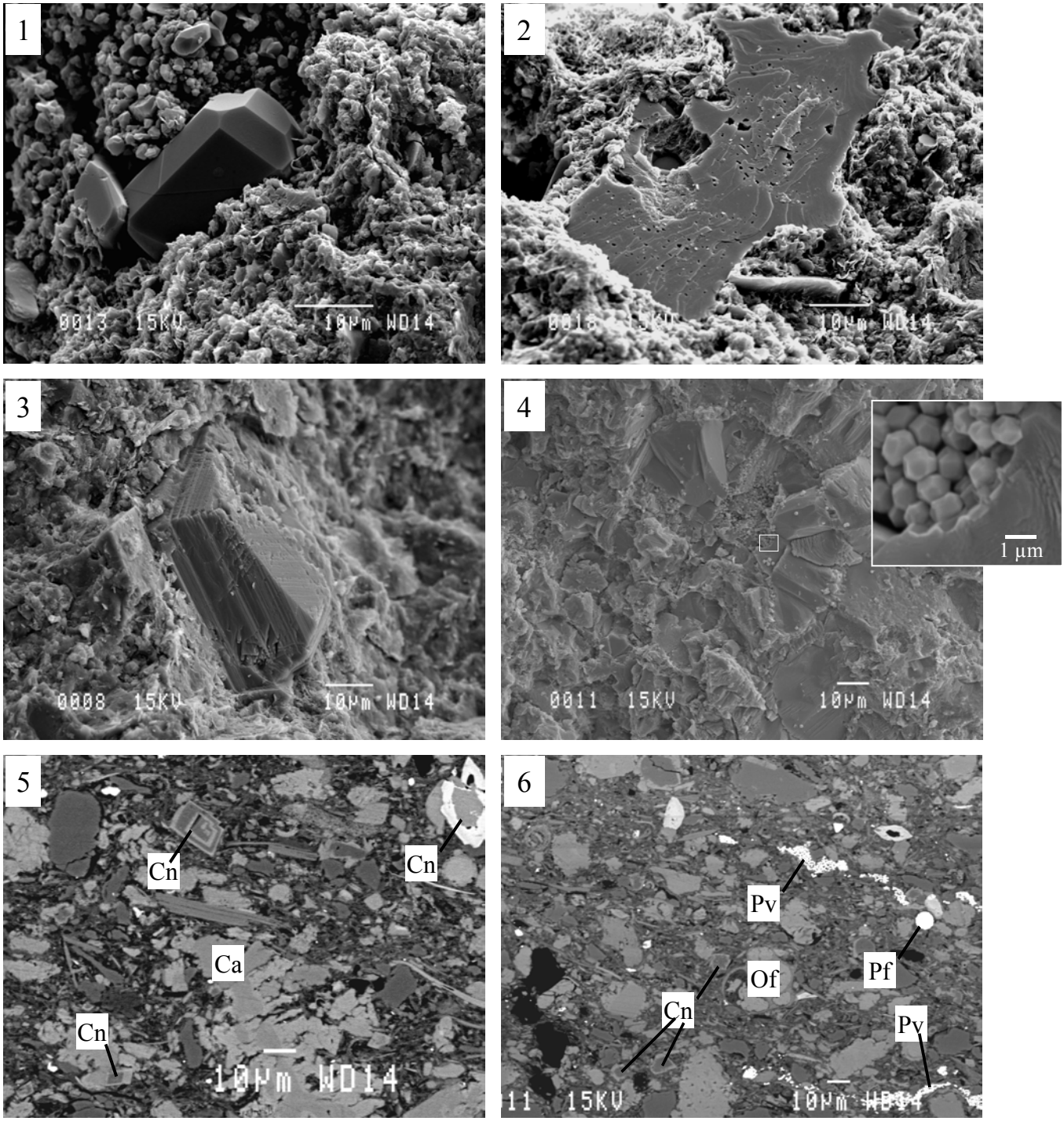


Planche photo B (1-4 images MEB ES ; 5-6 images MEB ER sur surfaces polies). (1-2) HTM 2618 (363m) : calcite néoformée (1) et calcite à bordures très altérées (2). (3) HTM 2089 (340m) : dolomite néoformée. (4) HTM 80572 (358m) : calcite secondaire de forme annulaire avec remplissage central de pyrite. Les empreintes de la pyrite dans la calcite indique que la pyrite est antérieure. (5-6) HTM 1072 (422m) : présence de carbonates polyphasés (Cn) et de calcites altérées (Ca), pyrites en veines (Pv) et framboïdales (Pf), organismes fossiles carbonatés (Of).

minéraux prépondérants). De même, vers 441m, les teneurs en Fe augmentent très légèrement en raison de la présence accrue de pyrite (≈ 8%). Comme le confirme la figure III-4, les minéraux porteurs de K sont essentiellement les phyllosilicates (micas, illites…), les feldspaths représentant une phase accessoire dans la série argileuse (≤ 3%).

Les éléments traces les plus abondants dans la série cible (Figure III-3b) sont Sr (240-660ppm, valeur moyenne vers 300ppm), Ba (20-280ppm, valeur moyenne vers 200ppm), Zr (40-200ppm, valeur moyenne autour de 150ppm) et Rb (15-145ppm, moyenne autour de 100ppm). Les autres éléments en traces, à l'exception de Cr et de V, ont des teneurs de l'ordre de la dizaine de ppm. Sr présente de très fortes hétérogénéités le long de la séquence avec notamment deux niveaux pour lesquels les teneurs sont jusqu'à deux fois supérieures à la valeur moyenne de 300ppm (560-670ppm entre 358 et 363m, et 460ppm à 389m), qui ne correspondent pas aux niveaux carbonatés identifiés précédemment (à 346, 370, 435-441 et 472m de profondeur). D'autre part, les encaissants carbonatés (95-98% de calcite) ont des teneurs en Sr aux alentours de 300ppm, exception faite de HTM 2089 (340m) marqué par une nette diminution de la calcite (57%) au détriment du quartz et des argiles, et qui montre des teneurs en Sr supérieures (460ppm). Les carbonates semblent donc imprimer le fond géochimique en Sr (300ppm) de la roche totale, mais d'autres phases minérales telles les argiles peuvent influencer fortement les valeurs et être responsables des fluctuations observées.

Exception faite de la nette diminution en Ba (≈90%) à 429m, Ba et Zr présentent globalement les mêmes variations de teneurs le long de la séquence (Figure III-3b) : teneurs nulles ou très faibles dans les encaissants calcaires, augmentation régulière

Tableau III-1 : Composition minéralogique semi-quantitative roche totale du Callovo-Oxfordien du site de M/HM (forage HTM102) et de ses encaissants calcaires (en grisé).

n° éch.	Prof. (m)	Pourcentage minéralogique semi-quantitatif (%)							
		Calcite	Quartz	Argiles	Dolomite	Pyrite	F.K.	Plagio.	Gypse
HTM 1716	321	98	1	0	1	0	0	0	0
HTM 80613	331	96	3	0	0	0	1	0	0
HTM 2089	340	57	16	18	5	3	1	0	0
HTM 2660	346	83	7	6	1	2	1	0	0
HTM 781	352	37	31	17	11	2	1	1	0
HTM 80572	358	35	22	24	14	3	2	0	0
HTM 2618	363	42	33	16	3	3	1	0	2
HTM 80577	370	73	12	12	1	2	0	0	0
HTM 875	376	27	32	30	3	4	2	2	0
HTM 906	382	27	26	34	4	4	3	2	0
HTM 938	389	26	24	32	8	6	2	2	0
HTM 957	394	24	38	28	5	3	2	0	0
HTM 984	400	26	31	33	4	4	2	0	0
HTM 1004	406	21	25	36	5	6	3	2	2
HTM 1030	412	26	24	37	5	4	2	2	0
HTM 1057	418	20	29	41	5	5	0	0	0
HTM 1078	423	28	22	37	4	5	2	2	0
HTM 1104	429	27	20	39	6	4	2	2	0
HTM 1127	435	40	21	27	6	3	2	1	0
HTM 1151	441	39	19	25	2	8	3	2	2
HTM 1171	447	23	37	28	3	4	3	2	0
HTM 80633	454	25	30	33	3	4	3	2	0
HTM 1213	459	27	35	29	3	4	2	0	0
HTM 80755	465	34	24	32	3	5	2	0	0
HTM 2350	472	56	14	23	0	5	1	1	0
HTM 2637	478	97	1	0	0	2	0	0	0
HTM 2642	480	71	4	12	7	3	0	0	3
HTM 2648	485	95	1	0	0	2	0	0	2
HTM 2653	489	97	1	0	0	2	0	0	0

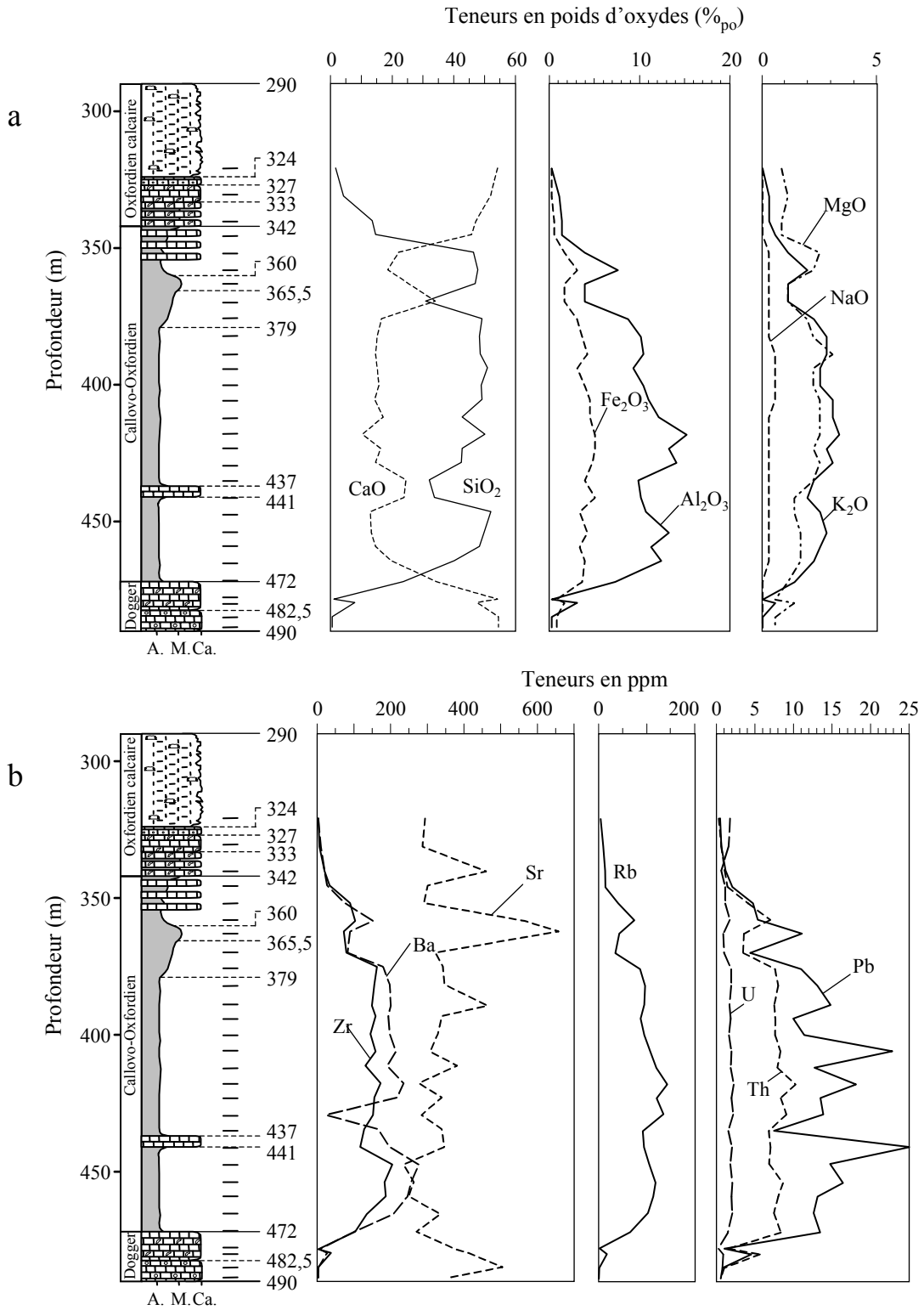


Figure III-3 : Evolutions des teneurs en éléments majeurs et en traces en fonction de la profondeur. a. éléments majeurs (teneurs exprimées en poids d'oxyde). b. éléments en traces (en ppm).

jusqu'à 376m, suivie d'un profil à peu près régulier, avec une légère augmentation des teneurs vers 447-454m, accompagnée d'une diminution de celles en Sr. Zr est essentiellement associé dans le profil aux micas et aux minéraux argileux (probable substitution avec Ti dans l'octaèdre) qui assurent le fond géochimique à 170ppm de

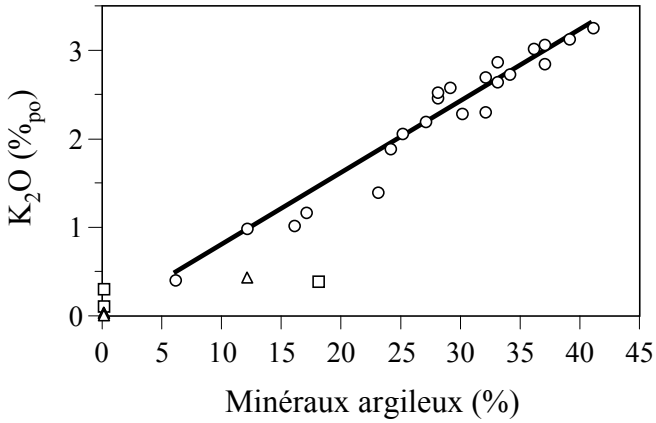


Figure III-4 : Corrélation minéraux argileux - teneurs en K_2O (légende figurés en figure III-2).

Zr, les variations de deuxième ordre étant certainement dues à la présence de minéraux accessoires tels les zircons. Le fait que Ba ait le même profil que Zr suggère qu'il est lui aussi essentiellement porté par les phyllosilicates. L'anomalie à 429m n'est pas corrélée avec d'autres variations, minéralogiques ou géochimiques et son origine demeure inexpliquée. De plus, la teneur moyenne en Ba des argilites est de 200ppm, ce qui reste faible pour des shales dont les valeurs standards s'étendent généralement dans une gamme de 250 à 800ppm, avec une moyenne générale à 628 ± 157ppm (Wedehpol at al., 1972). Ces faibles teneurs sont certainement à mettre en relation avec la présence abondante de quartz dans ces argilites.
L'interprétation des variations des teneurs brutes est toujours très délicate car sujette à beaucoup de facteurs (abondance d'un minéral qui peut concentrer ou diluer les teneurs, variations des apports détritiques…). Pour pouvoir s'affranchir de ces variations locales et obtenir des informations quant à l'origine du matériel, il peut être utile de recourir aux rapports élémentaires (par ex., Chahi *et al.*, 1999 ; Zuther *et al.*, 2000), plus conservatifs ou pouvant renseigner sur le mécanisme de fractionnement (rapport de deux éléments aux comportements antagonistes).
Le rapport Ba/Rb (Figure III-5) est globalement constant autour d'une valeur de 2, ce qui signifie que Ba et Rb ont eu le même comportement durant l'érosion, le transport et la sédimentation. Ba étant essentiellement porté par les silicates comme montré précédemment, Rb est également enrichi dans les phyllosilicates. De même le rapport K/Rb de la cible argileuse est compris entre 150 et 250, ce qui est typique du rapport K/Rb des micas, celui des feldspaths K étant plus élevé (400-800). Ce rapport tend à décroître vers le bas de la séquence, de 246 à 176, en deux étapes : (1) entre 346 et 406m, le rapport est en moyenne de 235, avec une nette diminution (K/Rb=198) à 363m ; (2) entre 418 et 472m, il est en moyenne de 200, avec, entre les deux une valeur intermédiaire de 211 à 412m. Ce changement assez brutal du rapport s'explique par le changement minéralogique des argiles (cf. chapitre IV) : les porteurs de K (illite et I/S peu gonflants) deviennent prédominants à partir de 418m de profondeur. Le rapport Rb/Sr est beaucoup plus fluctuant mais montre une certaine corrélation avec la minéralogie, les valeurs les plus faibles correspondant aux échantillons les plus carbonatés et les valeurs les plus élevées aux échantillons plus argileux.
De même, les éléments traces U-Th-Ba, outre les renseignements qu'ils apportent sur les proportions relatives entre composants d'origine détritique, biogénique et

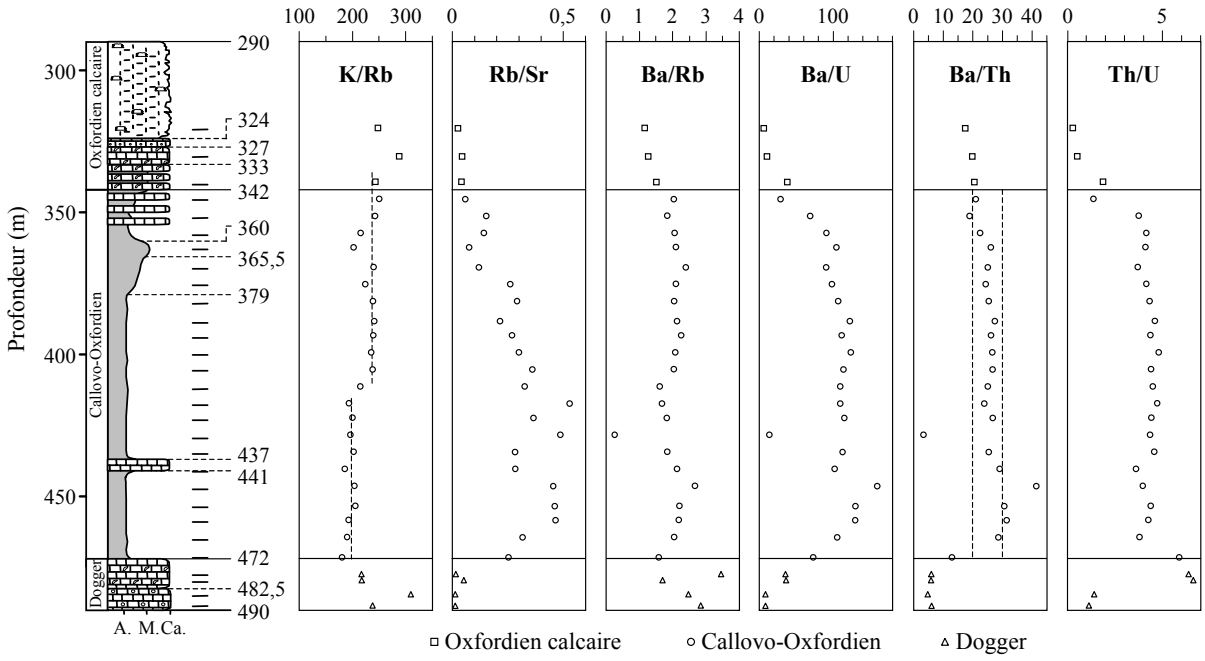


Figure III-5 : Evolutions des rapports élémentaires (ppm/ppm) en fonction de la profondeur.

chimique des roches sédimentaires, sont également utilisés comme traceurs géochimiques du fait de leur solubilité contrastée dans les eaux de surface (solubilité décroissante U, Ba, Th). Ils peuvent ainsi mettre en évidence d'éventuelles circulations d'eau au sein de la formation sédimentaire (Chabaux *et al.*, 1998).
Le rapport Th/U (Figure III-5) est relativement constant (≈ 4), à l'exception des deux épontes de la cible pour lesquelles les valeurs sont comparables à celles des encaissants respectifs : Th/U ≈ 1 pour l'encaissant supérieur, ≈ 6 pour l'encaissant inférieur. Malgré ce fort gradient entre les deux encaissants, la faible variation du rapport Th/U dans la cible indique qu'il n'y a pas de phénomène de diffusion au sein des argilites (U étant très mobile par rapport au Th, réputé immobile), ou qu'il n'est restreint qu'à quelques mètres au niveau des épontes. L'aspect des profils des rapports Ba/U et Ba/Th dans la cible (Figure III-5) est essentiellement contrôlé par les variations des teneurs en Ba (Figure III-3b). Il présente donc peu d'intérêt quant aux circulations possibles dans la séquence, puisque les teneurs en Ba sont principalement d'origine lithologique.

2-3. Géochimie des Terres Rares

Dans le contexte de ce travail, l'étude des lanthanides longtemps considérés comme analogues des actinides au niveau du comportement physico-chimique, présente un intérêt supplémentaire du fait que deux terres rares (Ce et Eu) ont un comportement particulier. En effet, les lanthanides constituent une famille élémentaire dont les propriétés géochimiques sont très homogènes. Sous certaines conditions, Ce et Eu montrent des caractéristiques géochimiques différentes. On parle alors d'anomalie positive quand la concentration en Ce, respectivement en Eu, est supérieure à celle attendue théoriquement, et négative dans le cas contraire. Les lanthanides sont caractérisés par une degré d'oxydation de +III. En milieu réducteur, l'Eu^{3+} est réduit en Eu^{2+}, entraînant une augmentation de son rayon ionique de 17% (≈ celui de Sr^{2+}).

Il peut alors se substituer au Sr dans différents minéraux, notamment les feldspaths. Cette anomalie négative en Eu se retrouve généralement dans les roches sédimentaires détritiques puisque elles sont censées refléter la composition de la croûte continentale supérieure (McLennan, 1989). Or cette dernière est caractérisée par une forte anomalie négative en Eu, due à une étape de différenciation intracrustale dans laquelle est intervenu le plagioclase (Taylor et McLennan, 1985). Les roches sédimentaires d'origine chimique ou biologique en équilibre avec l'eau de mer, sont en revanche marquées par de faibles voire par l'absence d'anomalies en Eu. Inversement, Ce en milieu oxydant passe du degré d'oxydation +III à +IV (diminution du rayon ionique de 15%), précipitant aisément en CeO_2 (Tricca, 1997 ; Chabaux *et al.*, 1998). Ainsi, les croûtes et les nodules de Mn précipitant à partir de ces oxydes vont présenter une forte anomalie positive en Ce, entraînant une anomalie négative en Ce de l'eau de mer. En revanche, les sédiments d'origine détritique n'ont pas ou ont une très faible anomalie en Ce. On représente généralement les concentrations en terres rares (TR) d'un échantillon sous la forme d'un spectre, avec en abscisse le numéro atomique de chaque lanthanide et en ordonnée leurs teneurs respectives normalisées à un matériau de référence (chondrites ou shales archéens : PAAS). Les anomalies en Eu et Ce, notées respectivement Eu^*_n et Ce^*_n, sont définies comme suit :

$$Ce_n^* = \frac{Ce_n}{La_n^{2/3} * Nd_n^{1/3}} \qquad Eu_n^* = \frac{Eu_n}{(Sm_n * Gd_n)^{1/2}}$$ (Taylor et McLennan, 1985)

avec l'indice n pour teneurs normalisées par rapport au matériau de référence choisi (cn = teneurs normalisées par rapport aux chondrites ; pn = teneurs normalisées par rapport aux PAAS). Cette notation sera conservée pour les facteurs d'enrichissement utilisés par la suite, comme par exemple $(La/Yb)_{pn}$. Les valeurs utilisées pour les références sont tirées de McLennan (1989). Etant donnée la précision de la mesure par ICP-MS (≈10%), seules les anomalies entre 0,8 et 1,2 seront considérées significatives.

Dans le cas du forage HTM102, les spectres normalisés par rapport aux chondrites sont typiques de la croûte continentale supérieure (Figure III-6) : (1) enrichissement en terres rares légères (TRl) due à l'enrichissement en éléments lithophiles à grand rayon ionique (LIL) et (2) anomalie négative en Eu due à la différenciation intracrustale (cf paragraphe précédent). Les profils, les teneurs (bien qu'inférieures à celles des PAAS), les rapports $(La/Yb)_{cn}$, $(Gd/Yb)_{cn}$, ainsi que Eu^*_{cn} sont dans la gamme de la plupart des roches sédimentaires. La différence essentielle réside dans l'anomalie négative en Ce, visible sur certains échantillons, notamment les moins concentrés.

La normalisation des spectres par rapport aux PAAS (Figure III-7) met mieux en évidence l'homogénéité des spectres (profils plats) et la présence de l'anomalie en Ce. La plupart des échantillons se situe légèrement en dessous de l'unité, mais certains s'écartent de plus d'un rapport 10 de la valeur référence ; c'est également pour ces échantillons que Ce^*_{pn} semble la plus prononcée. Reportées en fonction de la profondeur (Figure III-8 et III-9), les teneurs en terres rares et l'anomalie en Ce montrent que ces échantillons correspondent aux encaissants calcaires ($0,3 < Ce^*_{pn} < 0,6$ et $\Sigma TR < 80$ppm). Ce résultat était prévisible étant donné que les carbonates ne sont pas des porteurs privilégiés des TR, et qu'ils se forment généralement en équilibre avec l'eau de mer caractérisée par une anomalie négative en Ce.

D'une manière générale, dans les quarante premiers mètres de la cible, les teneurs en TR augmentent et l'anomalie en Ce diminue conjointement aux teneurs en

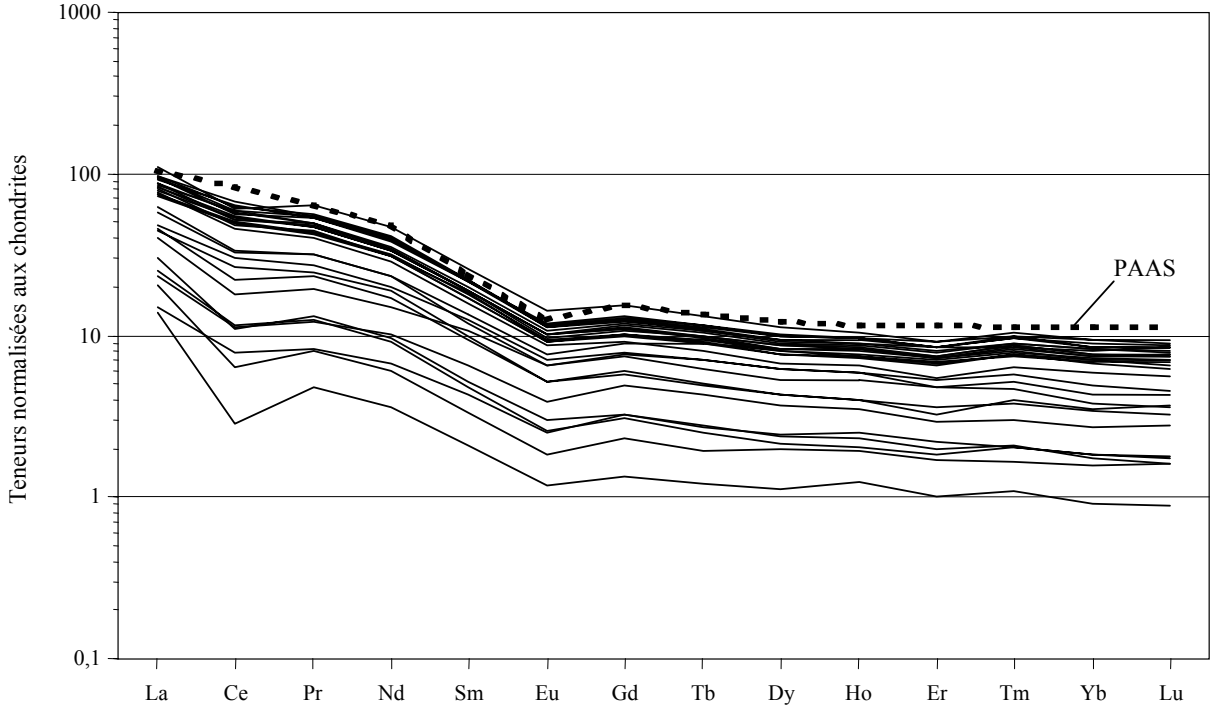


Figure III-6 : Spectres de terres rares roche totale normalisés aux chondrites – forage HTM102.

carbonates. A partir de 380m, les teneurs oscillent entre 120 et 160ppm et les anomalies entre 0,75 et 0,90. Dans cette partie, ce sont les minéraux argileux qui semblent contrôler les variations des spectres de TR (teneurs élevées, anomalies en Ce faibles voire nulles dans l'incertitude de mesure). Comme dans le cas du rapport

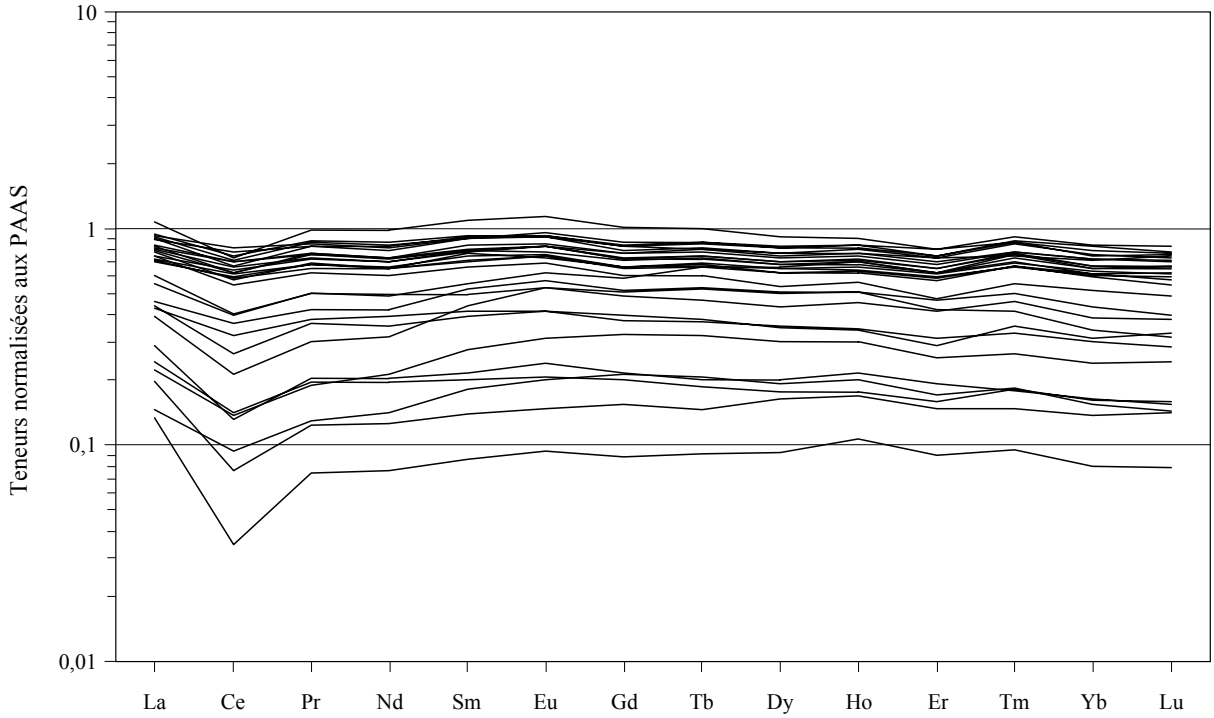


Figure III-7 : Spectres de terres rares roche totale normalisés aux PAAS – forage HTM102.

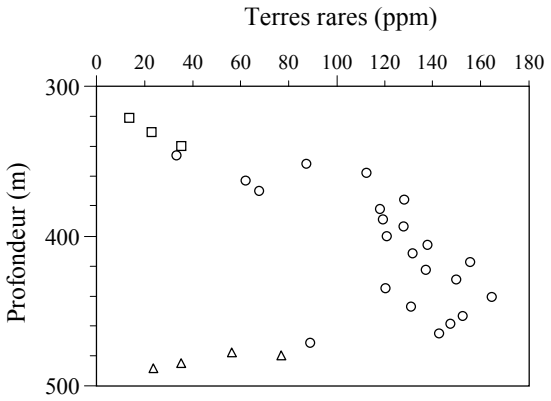


Figure III- 8 : Evolution des teneurs en TR en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

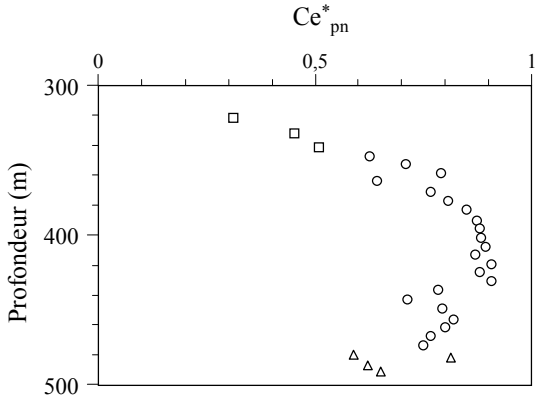


Figure III-9 : Evolution de Ce^*_{pn} en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

Th/U, les échantillons des épontes de la cible présentent les mêmes caractéristiques que leurs encaissants immédiats. De plus, malgré un profil relativement plat, le facteur d'enrichissement évolue également en fonction de la profondeur (Figure III-10). La distinction entre les deux parties hétérogènes au sein de la cible est bien mise en évidence, avec un enrichissement en TRl en haut de la séquence ($1,2<(La/Yb)_{pn}<1,6$), entre 340 et 380m, puis un enrichissement faible voire nul (≈ 1,1-1,2) jusqu'à la base de la séquence argileuse.
Par ailleurs, l'échantillon HTM 1151 (441m) se caractérise par son comportement antinomique par rapport au reste de la séquence : anti-corrélation de l'anomalie en Ce et des teneurs en TR (Figure III-8 et III-9), enrichissement en TRl (Figure III-10). Cet échantillon avait déjà été distingué précédemment (voir minéralogie roche totale) par une présence accrue de pyrite témoin d'un environnement plus réducteur. Or un milieu réducteur devrait être caractérisé par une anomalie négative en Eu (pas d'anomalie dans notre cas : Eu^*_{pn} = 1,1) et par une absence d'anomalie en Ce (anomalie négative pour HTM 1151 : Ce^*_{pn} = 0,7). De même, en reportant le rapport $(La/Yb)_{pn}$ en fonction de Ce^*_{pn}, une corrélation positive serait attendue : en effet, la

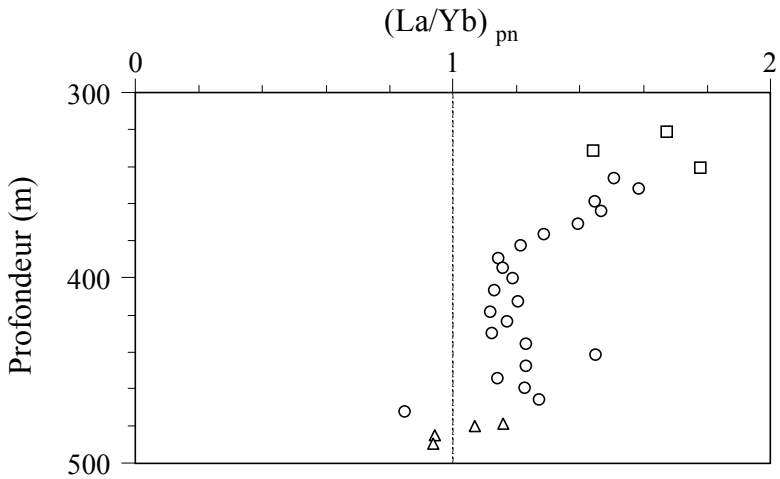


Figure III-10 : Evolution du facteur d'enrichissement $(La/Yb)_{pn}$ en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

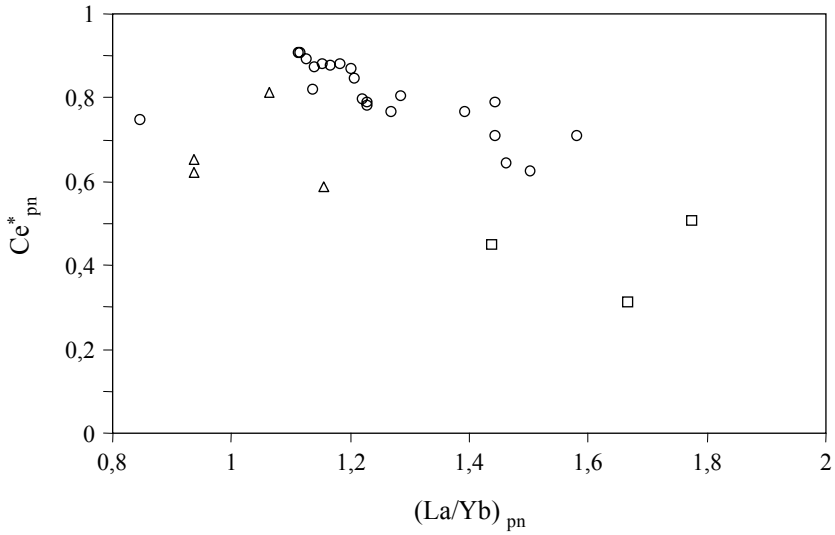


Figure III-11 : Corrélation entre Ce^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$. Voir texte pour explication (légende figurés en figure III-5)

matière organique (MO) fractionne les TR puisqu'elle fixe préférentiellement les TRL (**T**erres **R**ares **L**ourdes) (Hoyle *et al.*, 1984), et sa présence est également synonyme de conditions plus réductrices. En résumé, plus les échantillons seront riches en MO, plus les TRL seront fractionnées (rapport $(La/Yb)_{pn}$ >> 1) et plus le milieu sera réducteur (Ce^*_{pn} tendra vers 1, i.e. pas d'anomalie). On observe pour les échantillons étudiés la corrélation inverse (Figure III-11). Cette observation permet d'écarter des modifications de conditions redox lors du dépôt et/ou de la diagenèse du Callovo-Oxfordien du site de Meuse/Haute-Marne.
En résumé sur le comportement des TR, l'homogénéité des spectres indiquent clairement qu'il n'y a pas eu de variations locales de matériel. L'évolution des teneurs au sein de la séquence peut s'expliquer par des effets de dilution (présence de phases peu riches en TR qui diminuent les teneurs de la roche totale) par les carbonates (Cullers *et al.*, 1979) ou le quartz. On retrouve les plus fortes teneurs en TR dans les niveaux les plus argileux ce qui laisse à penser que les minéraux argileux seraient les porteurs. Toujours d'après Cullers *et al.* (1979), il n'y aurait pas de porteur argileux préférentiel. L'évolution des teneurs serait donc principalement d'origine lithologique.
L'anomalie en Ce n'est pas dépendante des conditions redox qui semble-t-il sont restées identiques au cours du temps (pas d'anomalie en Eu), mais plutôt influencée par la présence prédominante dans certains niveaux des carbonates, qui ont conservé la signature de l'eau de mer avec laquelle ils se sont formés en équilibre.

3. EXPERIENCES DE LIXIVIATION A L'EAU ET A L'ACIDE DILUE

3-1. Lixiviation à l'eau distillée

La somme des éléments libérés en solution est très variable suivant les échantillons, de 230 à 2780 µg/g, soit de 0,02 à 0,3‰$_p$ de l'échantillon de départ (Tableau III-2). Les éléments les plus abondamment libérés sont Ca (65 - 2150µg/g), Na (28 - 461), K (18 - 220) et Mg (14 - 312). Dans le détail, Ca est l'élément prédominant dans les

lessivats des encaissants carbonatés (il contribue à 75%$_p$ en moyenne de la somme des cations en solution, Na seulement 10%$_p$), alors que dans les lessivats de la cible, la contribution est en moyenne plus équilibrée entre les différents cations majeurs : Na ≈ 39%$_p$, Ca ≈ 35%$_p$, K ≈ 14%$_p$ (Tableau III-3). Parmi ces variations, on remarque que les plus forts apports en Ca ne sont pas uniquement liés aux niveaux carbonatés, mais se retrouvent également dans des niveaux plus argileux de la séquence (à 363m ou 423m par exemple). De plus, on peut distinguer deux comportements pour les deux cations majeurs (Ca et Na) au sein de la séquence argileuse : Na est prédominant dans la première moitié de la série (entre 346 et 412m) avec en moyenne plus de 47%$_p$ des apports en solution, puis Ca devient majoritaire dans les lessivats à l'eau à partir de 418m, représentant 43%$_p$ de la charge cationique entre 418 et 472m (Tableau III-3). De même qu'avec la géochimie des roches totales, on observe un changement majeur de la géochimie des éléments adsorbés aux particules ou intégrés dans les phases solubles à l'eau distillée tels les sels entre 412 et 418m de profondeur.

Les évolutions des teneurs élémentaires sont difficilement corrélables en fonction de la profondeur du fait des variabilités locales. Cependant, Si, Na et U montrent un comportement particulier (Figure III-12). Les teneurs en Si dans la cible diminuent quand la profondeur augmente, alors que celles de Na augmentent fortement dans les premiers mètres de la cible (jusqu'à environ 380m) puis présentent une nette diminution vers les valeurs de l'encaissant inférieur lorsque la profondeur augmente. Les teneurs en U sont, au contraire, très constantes le long du profil (0,002-0,004µg/g), et ne montrent une augmentation qu'au bas de la séquence (0,0152 à 472m), traduisant une disponibilité de U à l'interface cible/encaissant. De même, la forte augmentation à 441m corrélée à celle de Fe (Tableau III-2), doit être influencée par la mise en solution de la pyrite, porteur d'U (Salah, 2000) et très présente dans cet horizon.

Si n'est pas un élément très soluble ; il s'intègre facilement dans les minéraux.

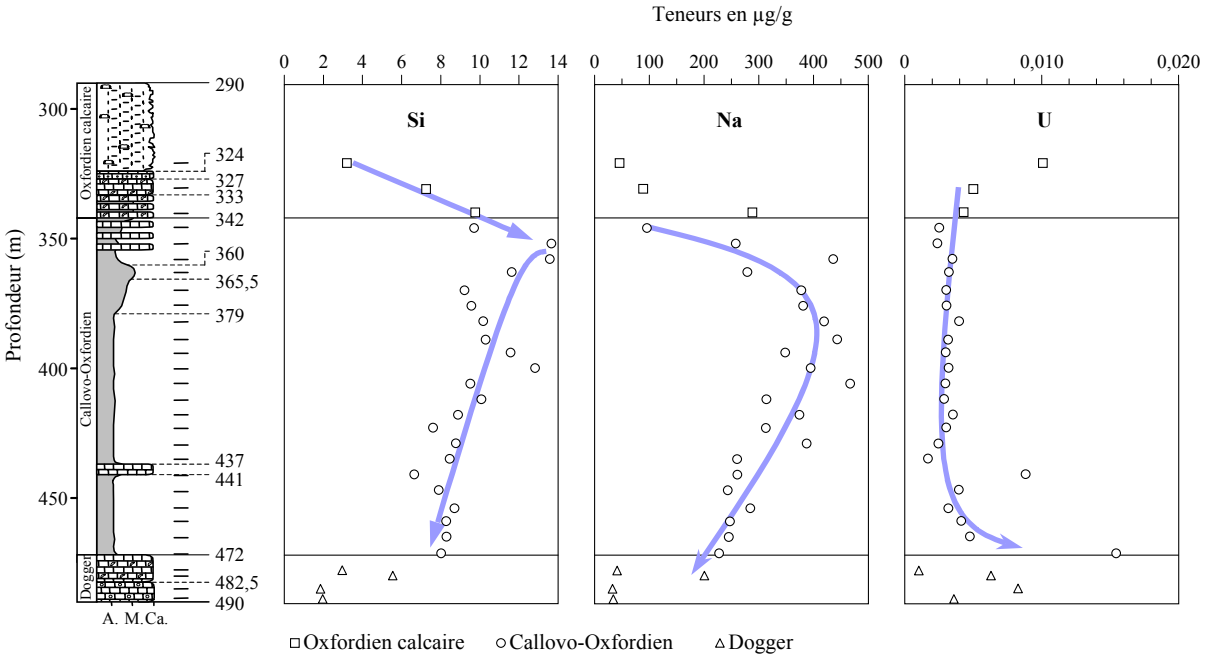


Figure III-12 : Variations des teneurs en Si, Na et U dans les lixiviats à l'eau distillée en fonction de la profondeur.

Seules des phases amorphes riches en Si peuvent expliquer les teneurs de Si en solution car plus facilement solubles à l'eau. Lefrançois *et al.* (1996) ont par ailleurs identifié dans le Callovo-Oxfordien du Bassin parisien plusieurs formes de silice (opale CT, calcédoine), d'origine biogénique ou en remplissage dans des cavités. Ces organismes ont également été observés dans le forage (Planche photo A). De plus, les fluctuations importantes du rapport Si/Al écartent une contribution des alumino-silicates.

Quant à Na d'origine saline, l'évolution de ses teneurs a pu être influencée par un fluide poral différencié entre le haut et le bas de la séquence, ou par des quantités de fluide plus importantes. Pour pouvoir écarter une des deux hypothèses, il est nécessaire de considérer les rapports élémentaires. Le rapport K/Rb confirme l'origine saline des fluides extraits par lixiviation à l'eau avec des valeurs comprises dans la gamme de celles des sels et saumures (Figure III-13). On peut néanmoins distinguer trois évolutions au sein de la séquence : des fluctuations importantes du rapport K/Rb entre 340 et 380m, puis des valeurs K/Rb constantes élevées entre 380 et 415m ($\approx$ 1500), diminuant légèrement en fonction de la profondeur, puis une brusque chute vers 415-435m de profondeur, assez mal définie, profondeur à partir de laquelle le rapport K/Rb est plus faible ($\approx$ 900-1100), tout en restant dans la gamme de celui des sels et saumures. Les variations observées peuvent avoir deux origines : (1) une modification de la chimie du fluide poral dans les différents secteurs, ce qui peut être notamment le cas dans la partie supérieure de la séquence caractérisée par une alternance de faciès lithologiques traduisant des variations du

Tableau III-2 : Composition chimique (en µg/g) des lessivats à l'eau distillée (sld = sous la limite de détection). Encaissants calcaires en grisé.

n° éch.	Prof. (m)	W/R (poids)	Σ majeurs	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Na	K	Sr
HTM 1716	321	3,3	557,50	3,07	0,12	46,66	431,52	0,007	0,007	40,67	28,70	6,75
HTM 80613	331	3,3	599,98	7,11	0,08	63,29	366,05	0,007	0,003	83,64	67,90	11,91
HTM 2089	340	3,3	833,22	9,62	0,08	102,72	322,70	0,242	0,017	282,86	98,27	16,70
HTM 2660	346	3,3	233,13	9,58	0,14	14,33	65,14	0,030	0,010	90,23	51,23	2,45
HTM 781	352	3,3	560,98	13,54	0,06	52,38	145,52	0,046	0,013	252,81	88,13	8,48
HTM 80572	358	3,3	740,39	13,46	0,06	52,52	118,62	0,046	0,010	430,55	116,35	8,78
HTM 2618	363	3,3	2 281,48	11,50	0,09	236,93	1 609,72	0,246	0,010	273,76	125,10	24,12
HTM 80577	370	3,3	1 776,60	9,08	0,02	231,30	990,78	0,108	0,036	372,40	149,29	23,59
HTM 875	376	3,4	638,05	9,44	0,01	41,31	118,55	sld	0,010	375,39	88,48	4,86
HTM 906	382	3,2	712,82	10,04	0,16	53,32	132,11	0,071	0,010	413,87	95,71	7,53
HTM 938	389	3,2	964,87	10,17	0,04	98,52	275,84	0,065	0,023	438,30	124,35	17,56
HTM 957	394	3,2	560,53	11,44	0,03	32,71	81,48	sld	0,003	342,73	86,65	5,50
HTM 984	400	3,3	709,63	12,70	0,02	47,58	138,17	sld	0,007	389,53	111,95	9,69
HTM 1004	406	3,3	953,59	9,39	0,02	94,23	237,50	0,026	0,023	461,07	143,55	7,78
HTM 1030	412	3,3	524,61	9,94	0,08	21,35	84,09	0,167	0,046	308,16	96,38	4,39
HTM 1057	418	3,3	1 007,61	8,76	0,06	105,46	340,87	0,082	0,046	368,95	169,45	13,94
HTM 1078	423	3,2	1 187,76	7,48	0,02	129,98	561,02	0,195	0,045	307,46	162,98	18,57
HTM 1104	429	3,3	1 255,17	8,65	0,02	151,09	479,93	0,069	0,040	381,83	220,54	13,00
HTM 1127	435	3,3	556,80	8,33	0,06	41,16	130,44	0,039	0,013	254,86	115,49	6,41
HTM 1151	441	3,2	1586,49	6,52	0,40	154,93	1 006,34	2,682	0,065	255,62	137,35	22,59
HTM 1171	447	3,2	647,59	7,76	0,19	71,08	219,32	0,382	0,036	238,14	101,59	9,08
HTM 80633	454	3,3	789,96	8,57	0,04	92,93	286,06	0,321	0,036	278,89	114,89	8,22
HTM 1213	459	3,2	691,19	8,16	0,16	78,97	247,34	0,408	0,036	241,89	101,39	12,84
HTM 80755	465	3,3	1 133,20	8,16	0,06	136,06	595,09	0,399	0,039	239,94	135,19	18,27
HTM 2350	472	3,3	1 312,98	7,90	0,08	131,02	798,66	sld	0,016	222,18	133,11	20,02
HTM 2637	478	3,3	758,54	2,84	0,13	37,16	646,77	0,050	0,030	35,77	26,92	8,88
HTM 2642	480	3,3	2 797,23	5,42	0,06	312,30	2 150,84	0,334	0,060	195,29	113,86	19,07
HTM 2648	485	3,3	2 383,29	1,73	0,04	52,04	2 266,70	0,615	0,056	27,86	24,24	10,00
HTM 2653	489	3,3	1 834,74	1,84	0,12	43,11	1 732,73	0,587	0,037	29,50	18,75	8,07

Tableau III-2 (suite).

n° éch.	Prof. (m)	Ba	Rb	Co	Y	Zr	Mo	Sb	Cs	Pb	Th	U
HTM 1716	321	0,0306	0,0315	0,0051	sld	0,0024	0,0166	0,0026	sld	0,0054	0,0031	0,0099
HTM 80613	331	0,0297	0,0540	0,0046	sld	0,0014	0,0211	0,0012	sld	0,0030	0,0014	0,0048
HTM 2089	340	0,0586	0,0731	0,0069	sld	0,0014	0,0299	0,0013	sld	0,0071	0,0009	0,0041
HTM 2660	346	0,0115	0,0354	0,0013	sld	sld	0,0025	0,0014	sld	0,0039	sld	0,0023
HTM 781	352	0,0260	0,0660	0,0025	sld	0,0009	0,0040	0,0011	sld	0,0087	sld	0,0022
HTM 80572	358	0,0295	0,0729	0,0023	0,0011	0,0017	0,0050	0,0017	sld	0,0088	0,0026	0,0033
HTM 2618	363	0,0936	0,1155	0,0096	sld	sld	0,0100	0,0008	sld	0,0143	0,0010	0,0030
HTM 80577	370	0,0587	0,1198	0,0081	sld	sld	0,0027	0,0010	sld	0,0091	sld	0,0028
HTM 875	376	0,0085	0,0559	0,0004	sld	sld	0,0047	0,0017	sld	0,0094	sld	0,0028
HTM 906	382	0,0138	0,0629	0,0018	sld	0,0008	0,0064	0,0015	sld	0,0123	sld	0,0038
HTM 938	389	0,0612	0,0822	0,0019	sld	0,0022	0,0088	0,0032	sld	0,0095	0,0034	0,0030
HTM 957	394	0,0131	0,0552	sld	sld	0,0012	0,0102	0,0065	sld	0,0108	0,0013	0,0028
HTM 984	400	0,0238	0,0737	0,0002	sld	0,0009	0,0155	0,0050	sld	0,0099	0,0009	0,0030
HTM 1004	406	0,0338	0,0960	0,0010	sld	0,0007	0,0061	0,0026	sld	0,0097	0,0007	0,0028
HTM 1030	412	0,0115	0,0639	sld	0,0007	0,0008	0,0147	0,0045	sld	0,0136	sld	0,0027
HTM 1057	418	0,0491	0,1383	0,0021	0,0010	sld	0,0086	0,0031	0,0010	0,0097	0,0024	0,0033
HTM 1078	423	0,0660	0,1498	0,0033	0,0008	sld	0,0088	0,0028	0,0010	0,0097	0,0011	0,0028
HTM 1104	429	1,0034	0,1506	0,0031	sld	sld	0,0063	0,0018	0,0010	0,0104	0,0007	0,0023
HTM 1127	435	0,0192	0,0856	sld	sld	sld	0,0058	0,0024	sld	0,0094	sld	0,0015
HTM 1151	441	0,0797	0,1398	0,0093	0,0107	0,0011	0,0387	0,0021	0,0010	0,0232	0,0076	0,0086
HTM 1171	447	0,0360	0,0947	0,0004	sld	0,0022	0,0109	0,0014	0,0009	0,0381	0,0032	0,0038
HTM 80633	454	0,0395	0,1070	0,0008	sld	0,0011	0,0058	0,0012	0,0008	0,0093	0,0013	0,0030
HTM 1213	459	0,0452	0,0964	0,0005	0,0007	0,0010	0,0050	0,0013	sld	0,0095	0,0007	0,0039
HTM 80755	465	0,2063	0,1436	0,0031	sld	0,0009	0,0091	0,0022	0,0009	0,0107	sld	0,0046
HTM 2350	472	0,0670	0,1139	0,0027	sld	0,0009	0,0043	0,0012	0,0007	0,0112	0,0008	0,0152
HTM 2637	478	0,0532	0,0230	0,0005	sld	0,0023	0,0029	sld	sld	0,0102	0,0034	0,0008
HTM 2642	480	0,0635	0,0839	0,0126	sld	0,0014	0,0040	0,0007	0,0007	0,0098	0,0012	0,0061
HTM 2648	485	0,0448	0,0278	0,0083	sld	0,0008	0,0040	sld	sld	0,0095	sld	0,0081
HTM 2653	489	0,0412	0,0147	0,0074	sld	0,0007	0,0022	sld	sld	0,0119	sld	0,0034

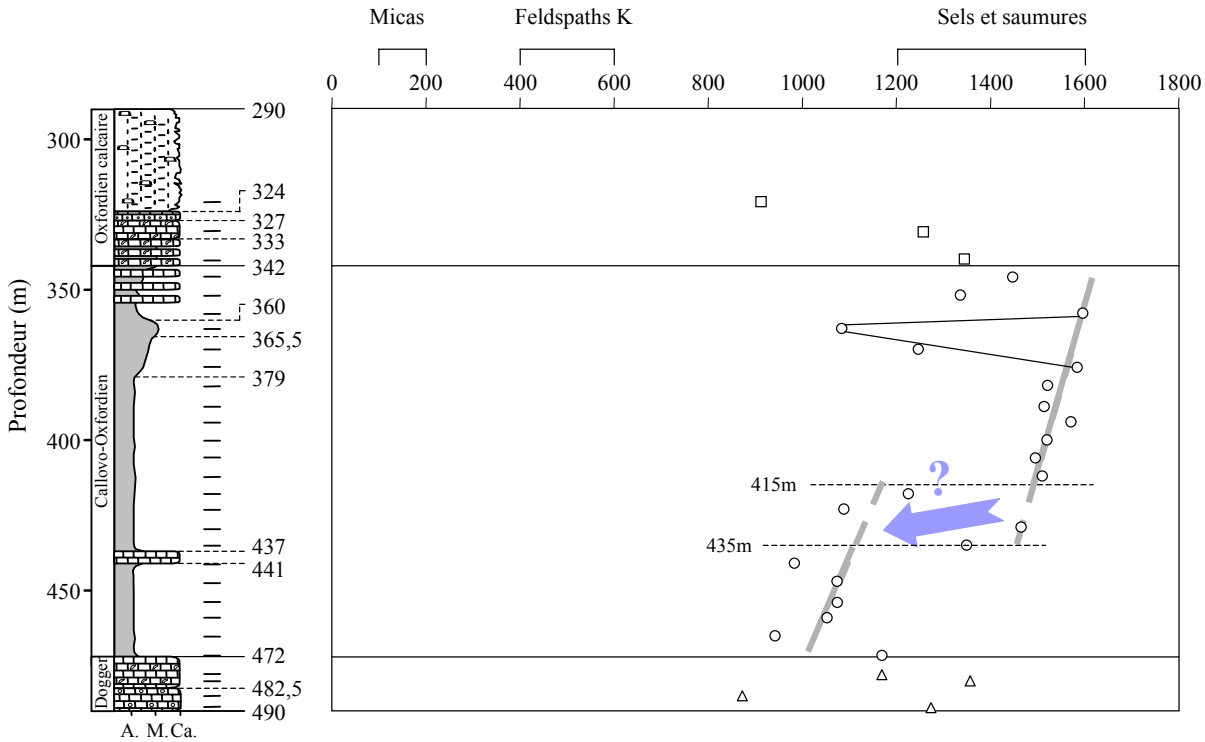


Figure III-13 : Variations du rapport K/Rb en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-12).

niveau marin relatif et donc des milieux de dépôts chimiquement différents, ou (2) une contribution de micas et/ou de feldspaths altérés (Planche photo A). Les autres rapports élémentaires précédemment étudiés (cf. paragraphe 1-2 chap. III) ne peuvent être utilisés du fait d'une grande variabilité de leur valeur certainement due à une chimie des fluides complexe et hétérogène. Cependant, on notera que U est plus disponible pour la solution par rapport à Th, élément réputé immobile, comme l'indique le rapport $(Th/U)_{less}$ qui est compris entre 0,005 et 1,14 alors que celui des roches totales $(Th/U)_{RT}$ est voisin de 4 (cf. figure III-5). Ceci indique que U n'est pas uniquement porté par les minéraux, mais qu'il peut également être adsorbé sur des particules comme les minéraux argileux par exemple (Salah, 2000).
D'autre part, le couple Rb/Sr montre un comportement extrêmement différent pour chacun des deux éléments : les teneurs en Rb augmentent avec la profondeur, alors que celles en Sr sont très variables tout au long du profil. Le rapport Rb/Sr ne peut donc apporter d'information supplémentaire quant à l'origine des fluides.

Tableau III-3: Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des lessivats à l'eau distillée.

n° éch.	Prof. (m)	Si	Mg	Ca	Na	K	Sr
HTM 1716	321	1	8	77	7	5	1
HTM 80613	331	1	11	61	14	11	2
HTM 2089	340	1	12	39	34	12	2
HTM 2660	346	4	6	28	39	22	1
HTM 781	352	2	9	26	**45**	16	2
HTM 80572	358	2	7	16	**58**	16	1
HTM 2618	363	1	10	**71**	12	5	1
HTM 80577	370	1	13	**56**	21	8	1
HTM 875	376	1	6	19	**59**	14	1
HTM 906	382	1	7	19	**58**	13	1
HTM 938	389	1	10	29	**45**	13	2
HTM 957	394	2	6	15	**61**	15	1
HTM 984	400	2	7	19	**55**	16	1
HTM 1004	406	1	10	25	**48**	15	1
HTM 1030	412	2	4	16	**59**	18	1
HTM 1057	418	1	10	34	37	17	1
HTM 1078	423	1	11	**47**	26	14	2
HTM 1104	429	1	12	38	30	18	1
HTM 1127	435	1	7	23	**46**	21	1
HTM 1151	441	-	10	**63**	16	9	1
HTM 1171	447	1	11	34	37	16	1
HTM 80633	454	1	12	36	35	15	1
HTM 1213	459	1	11	36	35	15	2
HTM 80755	465	1	12	**53**	21	12	2
HTM 2350	472	1	10	**61**	17	10	2
HTM 2637	478	-	5	85	5	4	1
HTM 2642	480	-	11	77	7	4	1
HTM 2648	485	-	2	95	1	1	-
HTM 2653	489	-	2	94	2	1	-
Moy. cible entre 346 et 412m		2	8	28	**47**	14	1
Moy. cible entre 418 et 472m		1	11	**43**	30	14	1
Moy. cible totale		1	9	**35**	**39**	14	1

En gras apports supérieurs à $45\%_p$ dans la cible.

2-2. Lixiviation à l'acide dilué

Des lixiviations à l'acide dilué (HCl 1N) à température ambiante ont été réalisées sur un nombre plus restreint d'échantillons. Ces échantillons ont d'abord subi un lavage à l'eau distillée selon le même protocole que précédemment, avec un rapport eau-roche voisin de 2 (15g de roche pour 30g d'eau), afin de concentrer les éléments traces en solution et notamment les TR. Le résidu est ensuite repris avec 30g d'HCl 1N. L'homogénéisation et la séparation des phases solides et dissoutes sont réalisées de la même façon que dans le cas du lavage à l'eau distillée. Les résultats sont également reportés en µg par gramme d'échantillon après lavage. Ce poids est égal à la différence entre le poids d'échantillon de départ et le poids d'éléments en solution dans l'eau distillée après le lavage.
Comme attendu, les phases solubles à l'acide dilué sont principalement les carbonates. Ca représente plus de 90%$_p$ des cations majeurs en solution dans HCl. Les concentrations sont telles qu'une dilution a été nécessaire pour permettre l'analyse des solutions, cela au détriment de la précision analytique, avec d'autres éléments ayant alors des teneurs sous la limite de détection (Tableau III-4). Après Ca, on retrouve comme éléments secondaires Mg, Na, K et Sr. Mg et Sr proviennent pour l'essentiel des carbonates. L'origine de Na et K est plus variable, mais

Tableau III-4: Composition chimique (en µg/g) des lessivats à l'acide dilué (sld = sous la limite de détection).

n° éch.	Prof. (m)	W/R (poids)	Σ majeurs	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Na	K	Sr
HTM 1716	321	2,0	40 910	16,3	0,06	351,6	40 413,0	1,3	1,0	41	48	36,7
HTM 2089	340	2,0	31 046	16,2	0,02	318,4	30 523,2	sld	3,9	62	75	47,9
HTM 781	352	2,0	35 390	22,2	0,07	801,9	34 040,9	12,1	12,1	202	187	110,9
HTM 2618	363	2,0	35 976	23,2	0,13	516,2	34 980,7	45,4	11,4	171	119	109,2
HTM 875	376	2,6	35 619	81,8	1,50	1 287,7	33 290,4	146,1	23,4	342	284	161,4
HTM 906	382	2,6	33 297	68,5	1,11	1 276,6	31 006,4	114,7	28,1	370	291	140,3
HTM 957	394	2,5	43 306	61,3	0,64	1 594,1	40 675,9	134,3	39,2	358	284	158,5
HTM 1004	406	2,6	38 244	113,7	2,36	1 863,3	35 138,1	263,7	51,0	373	295	143,5
HTM 1030	412	2,0	36 999	80,4	2,24	1 303,8	34 297,7	365,4	44,6	394	330	181,3
HTM 1078	423	2,0	38 818	93,2	2,15	1 271,0	36 437,9	308,4	39,6	273	299	92,8
HTM 1127	435	2,0	44 857	72,2	2,58	1 242,3	42 269,4	641,6	30,3	226	268	104,5
HTM 1151	441	2,0	43 313	88,4	2,92	607,7	41 866,5	268,3	14,3	188	183	94,0
HTM 80633	454	2,0	42 140	75,5	2,79	1 026,1	39 732,6	301,3	19,6	303	579	100,3
HTM 2350	472	2,0	38 452	153,8	1,92	611,7	36 666,6	534,2	19,0	184	215	65,8
HTM 2648	485	2,0	41 934	10,0	0,25	350,6	41 364,1	88,8	12,5	40	16	51,4

n° éch.	Prof. (m)	Ba	Rb	Co	Y	Zr	Mo	Sb	Cs	Pb	Th	U
HTM 1716	321	0,21	0,043	0,070	sld	sld	0,0102	0,0017	sld	0,0060	sld	0,091
HTM 2089	340	0,31	0,083	0,119	0,000	sld	0,0121	0,0014	sld	0,0027	sld	0,021
HTM 781	352	1,10	0,146	0,294	0,031	sld	0,0039	0,0014	0,0006	0,0016	sld	0,047
HTM 2618	363	1,91	0,117	0,156	0,036	sld	0,0034	0,0011	0,0005	0,0019	sld	0,042
HTM 875	376	1,19	0,237	0,952	0,348	0,0009	0,0023	0,0006	0,0011	0,0105	sld	0,075
HTM 906	382	1,52	0,206	1,092	0,375	0,0012	0,0028	0,0014	0,0010	0,0117	sld	0,098
HTM 957	394	1,54	0,245	1,124	0,212	sld	0,0026	0,0024	0,0011	0,0067	sld	0,082
HTM 1004	406	1,13	0,257	1,452	0,462	sld	0,0030	0,0024	0,0013	0,0210	sld	0,072
HTM 1030	412	2,01	0,244	1,235	0,464	0,0007	0,0031	0,0027	0,0013	0,0320	sld	0,083
HTM 1078	423	1,38	0,242	0,987	0,358	0,0006	0,0035	0,0032	0,0014	0,0226	0,0014	0,059
HTM 1127	435	1,29	0,224	0,683	0,298	0,0014	0,0029	0,0021	0,0011	0,0124	sld	0,062
HTM 1151	441	0,80	0,178	0,412	0,245	0,0007	0,0206	0,0036	0,0010	0,0172	sld	0,075
HTM 80633	454	2,86	0,223	0,605	0,475	0,0017	0,0033	0,0016	0,0011	0,0090	sld	0,069
HTM 2350	472	0,18	0,133	0,749	0,011	sld	0,0038	0,0101	0,0006	0,0043	sld	0,002
HTM 2648	485	0,25	0,017	0,083	0,005	0,0015	0,0011	sld	sld	0,0013	sld	0,051

certainement due à une dissolution partielle de certains silicates (feldspaths, minéraux argileux) et/ou à des échanges avec les interstratifiés I/S des roches (cf. chapitre IV).
On notera également la présence assez importante de Fe en solution. Ses principales sources sont la mise en solution de pyrite résiduelle, mais également de calcite secondaire en nourrissage sur la calcite primaire, et plus riche en Fe (Moretto et Mettraux, 1997 ; Planche photo B). Les aluminosilicates ne sont pas responsables des teneurs en Si et Al, le rapport Si/Al étant supérieur à 30. Une fois encore, Si provient sans doute de phases amorphes de silice dans la séquence.
Les variations des teneurs en Mn, Zn et Pb en fonction de la profondeur sont assez particulières (Figure III-14). Elles se présentent en effet sous forme d'un « V » avec les teneurs les plus faibles aux épontes de la séquence et un maximum des teneurs très marqué vers 406-412m de profondeur. Cet aspect se retrouve plus grossièrement pour les rapports Mg/Ca et Sr/Ca (Figure III-15) ainsi que pour d'autres éléments en traces non représentés ici (notamment Co, Y, Cs). Les rapports Mg/Ca et Sr/Ca sont représentatifs de l'évolution de la chimie des carbonates au sein de la séquence cible, puisque Ca, Mg et Sr sont les éléments constitutifs des carbonates. On remarque donc qu'au centre de la séquence les carbonates sont plus riches en Mg, avec le rapport Mg/Ca maximum, et plus riches en Sr (Sr/Ca max.). Vers les épontes, la phase carbonatée est de plus en plus calcitique, avec des rapports Mg/Ca et Sr/Ca plus faibles. Malgré l'identification au MEB de plusieurs générations de calcite ainsi que la présence de dolomite néoformée (Planche photo B), la composition minéralogique des argilites ne corrobore pas ces observations, le niveau vers 406-412m étant plutôt caractérisé par un maximum argileux. La particularité de l'évolution du rapport Sr/Ca est sa chute brutale (de 0,005 à 0,002) quelques mètres sous le niveau à 412m, puis sa stabilité vers la profondeur. Cette observation peut signifier un découplage entre les deux parties de la séquence, tant minéralogique que géochimique, plutôt qu'un phénomène de diffusion à partir du niveau à 412-418m. L'origine du découplage peut-être induite par la nature des roches, plus argileuses en profondeur que vers le haut de la séquence. De plus, les profils de Mn et Zn sont très similaires à celui du rapport Mg/Ca. Lors de la diagenèse précoce, le fluide qui a circulé dans la séquence a pu s'enrichir en Fe, Mn, Zn et Mg par dissolution de phases primaires riches en ces éléments. Ils ont ensuite pu re-précipiter sous forme de carbonates (carbonates secondaires enrichis en Fe). Les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ de ces lessivats (Figure III-15) comparés aux valeurs des rapports Mg/Ca et Sr/Ca, indiquent que d'autres phases minérales participent à la signature isotopique des lessivats (minéraux argileux, feldspaths). La signature isotopique des carbonates matriciels (Maes, 2001) extraits par lavage à l'acide acétique, moins agressif que le lavage à HCl dilué, est en effet comparable à celle de l'eau de mer de l'époque (Jones *et al.*, 1994), avec des valeurs comprises entre 0,70696 et 0,70714. Contrairement aux teneurs ou aux rapports élémentaires, les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont donc beaucoup plus sensibles aux contributions des autres réservoirs plus radiogéniques. Maes (2001) a également analysé la signature isotopique de calcites provenant d'une des rares fractures dans la série du Callovo-Oxfordien (située à la base de la cible argileuse) ; cette calcite est caractérisée par un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus radiogénique (0,70742 $\pm$ 0.00002), proche des valeurs obtenues pour les lessivages à HCl dans ce travail. Les compositions isotopiques en $\delta^{18}O$ et les teneurs en terres rares de ces mêmes remplissages ont également été analysées par microsonde ionique (Buschaert (2001) et Lecocq *et al.* (2001) respectivement). Dans les deux cas, les résultats ont montré que ces calcites

résultaient de circulations postérieures à la mise en place de la séquence sédimentaire.

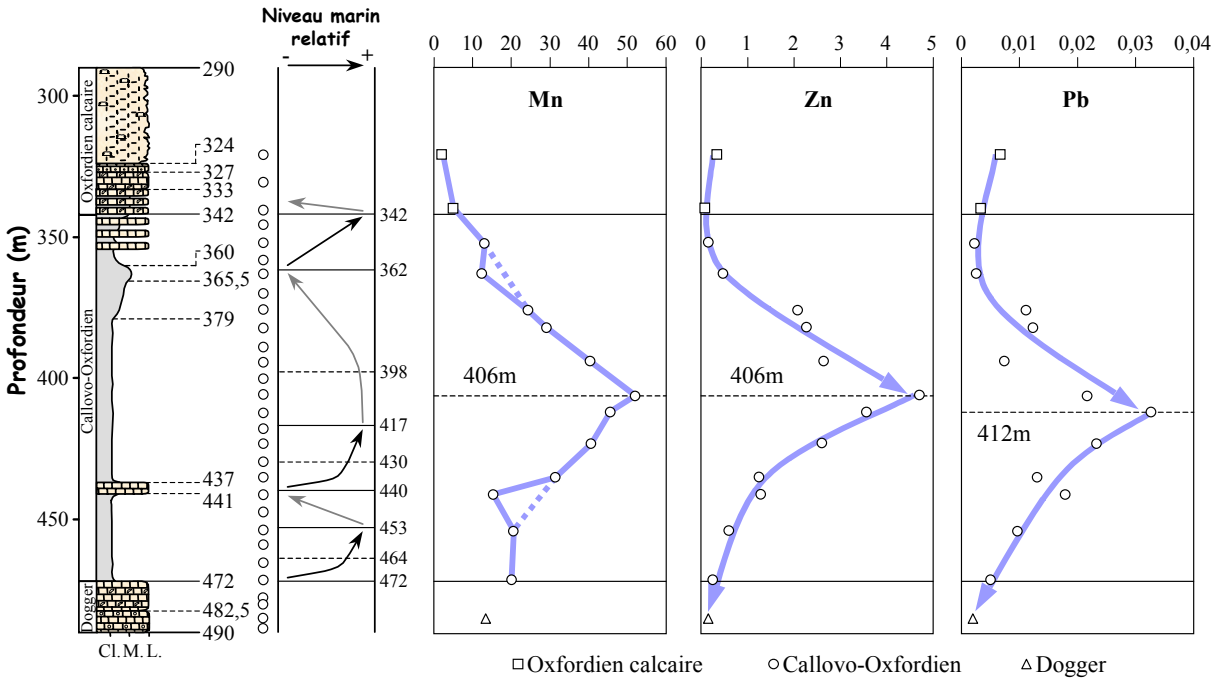


Figure III-14 : Variations des teneurs en Mn, Zn et Pb (µg/g) dans les lixiviats à l'acide dilué en fonction de la profondeur.

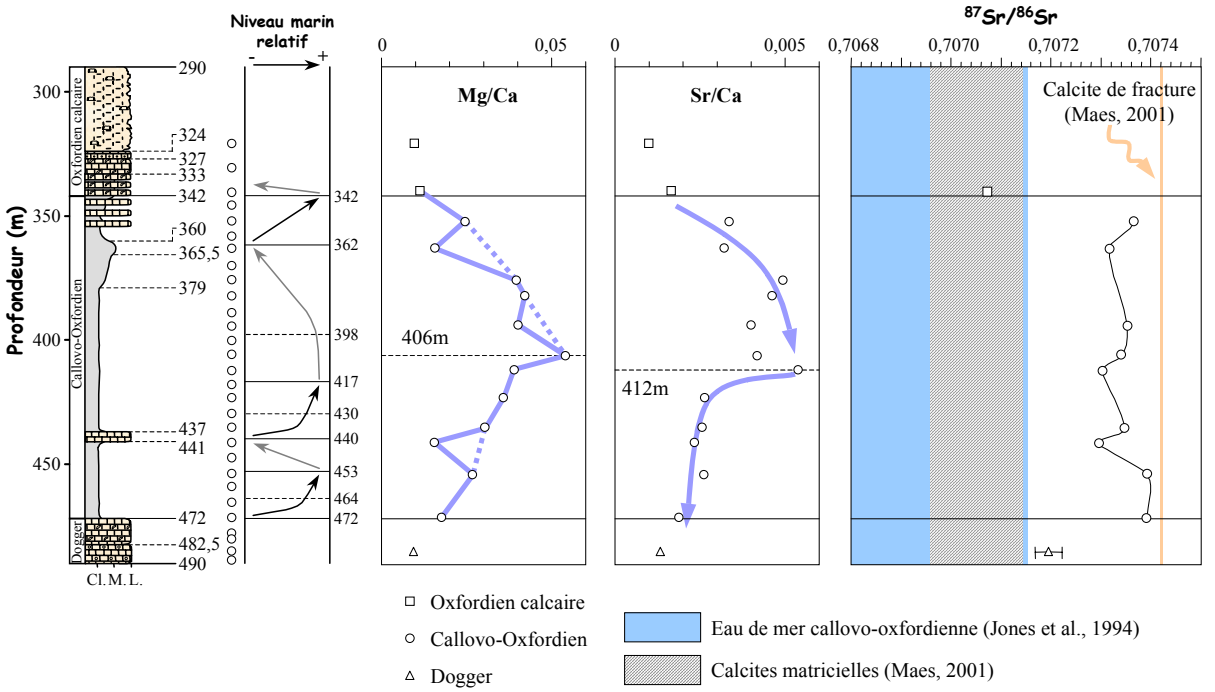


Figure III-15 : Variations des rapports élémentaires (ppm/ppm) Mg/Ca et Sr/Ca et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les lessivats à l'acide dilué (HCl 1N) en fonction de la profondeur. Les données sur les calcites de Maes (2001) ont été obtenues par lixiviation à HAc (acide acétique) de la roche provenant de différents forages ANDRA.

De la même manière, les rapports isotopiques en Sr des calcites de ces fissures peuvent être interprétés comme reflétant ces circulations secondaires. D'un autre côté, les épisodes de dissolution/recristallisation des calcites matricielles, du fait qu'elles aient conservées la signature primaire de l'eau de mer, indiquent qu'ils se sont sans doute produits durant une diagenèse très précoce.
Par ailleurs, l'utilisation d'un rapport eau/roche plus faible a permis, et ce malgré des teneurs en Ca extrêmement pénalisantes, de déterminer les teneurs en TR pour la quasi-totalité des échantillons, exception faite des encaissants calcaires. Ces teneurs sont très faibles et globalement 100 fois inférieures à celles des PAAS (Tableau III-5 et Figure III-16). Malgré ces faibles teneurs, les profils des spectres sont très homogènes. Ils montrent un enrichissement en TRl très marqué ($2,19<(La/Yb)_{pn}<5,74$), ainsi qu'une anomalie négative en Ce et une anomalie positive en Gd. L'anomalie en Gd pourrait être due à un artefact analytique. En effet, le Gd est encadré par deux TR très faiblement concentrées, qui sont à la limite de détection dans le cas des lixiviats, ce qui augmente considérablement l'erreur analytique. Le fait de normaliser les valeurs ramène les rapports dans le même ordre de grandeur, mais ne prend pas en compte l'erreur sur les deux voisins de Gd, qui sont certainement sous-estimés. Ce problème ne se pose pas pour Ce car les quatre premières TR (La, Ce, Pr et Nd) sont en quantités suffisantes et équivalentes (quelques dizaines à centaines de ng/g). L'anomalie en Ce n'est donc pas un artefact, mais la signature de l'eau de mer avec laquelle les carbonates se sont formés à l'équilibre (cf. paragraphe 1-3 chap. III). Etant données les faibles teneurs en TR des carbonates, il est peu vraisemblable qu'ils soient responsables des caractéristiques des TR de la roche totale. Cependant, on observe (1) que l'enrichissement en TRl est plus marqué en haut de la séquence et tend à diminuer vers le bas, ce qui pourrait expliquer le léger enrichissement en TRl des roches totales dans la partie supérieure de la séquence (Figure III-10), (2) la parfaite

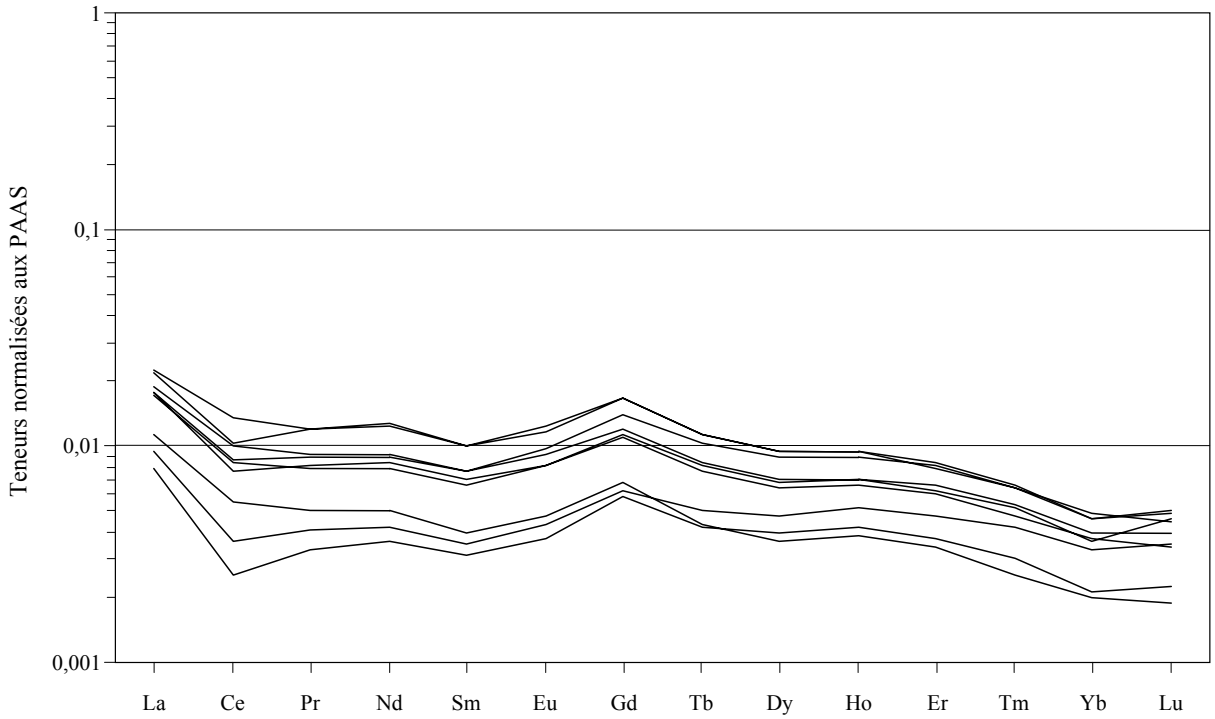


Figure III-16 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des lessivats à l'acide dilué. Seuls les spectres complets sont représentés (de 376 à 454m).

Tableau III-5 : Teneurs en TR (en ng/g, sauf ΣREE en µg/g) des lessivats à l'acide dilué (sld = sous la limite de détection). Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn}, $(La/Yb)_{pn}$ correspondent respectivement à l'anomalie en Ce et en Eu et au facteur d'enrichissement, normalisés par rapport aux PAAS.

n° éch.	Prof.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
HTM 1716	321	sld	sld	sld	sld	<1	sld	<1	sld	<1	sld	sld	sld	sld	sld	-	-	-	-
HTM 2089	340	<1	sld	<1	sld	<1	<1	<1	sld	<1	sld	sld	sld	<1	sld	-	-	-	-
HTM 781	352	68	37	4	16	2	1	3	<1	2	1	1	sld	1	sld	-	0,40	1,29	5,74
HTM 2618	363	56	26	3	13	1	1	3	<1	2	<1	1	sld	1	sld	-	0,35	1,31	4,53
HTM 875	376	680	605	72	282	39	9	51	6	30	7	17	2	10	1	1,81	0,55	0,92	4,81
HTM 906	382	681	692	78	298	42	10	55	7	33	7	19	2	11	2	1,94	0,62	0,97	4,50
HTM 957	394	435	436	44	169	22	5	32	3	17	4	10	1	6	1	1,18	0,63	0,92	5,75
HTM 1004	406	852	1061	105	413	55	13	77	9	44	9	23	3	14	2	2,68	0,73	0,92	4,63
HTM 1030	412	722	785	80	307	42	11	64	8	42	9	23	3	13	2	2,11	0,67	0,96	4,11
HTM 1078	423	661	673	69	266	37	9	53	6	31	7	18	2	10	2	1,85	0,64	0,94	4,75
HTM 1127	435	364	288	36	141	19	5	29	4	22	5	13	2	9	2	9,39	0,50	0,94	2,91
HTM 1151	441	300	201	29	124	17	4	27	3	19	4	11	1	6	1	7,47	0,41	0,89	3,66
HTM 80633	454	838	825	107	434	56	13	77	9	44	9	24	3	13	2	2,45	0,56	0,96	4,77
HTM 2350	472	12	8	1	5	1	sld	1	sld	1	sld	<1	sld	<1	sld	-	0,44	-	2,19
HTM 2648	485	3	1	sld	1	sld	sld	<1	sld	<1	sld	sld	sld	sld	sld	-	-	-	-

corrélation entre les anomalies négatives en Ce de la roche totale et des lessivats à l'acide, donc des carbonates, ce qui suggère une forte contribution de ces derniers à la géochimie globale des TR (Figure III-17). Ceci pourrait signifier que les carbonates peuvent imprimer leur signature biogénique, et ce malgré de très faibles teneurs en TR, sur l'ensemble de la roche totale, dans des conditions particulières (absence de phases accessoires riches en TR, pas d'anomalies remarquables dans les autres minéraux majeurs). Dans le cas présent, il semblerait donc que le comportement des TR au sein de la cible soit essentiellement contrôlé par celui des TR dans les carbonates, principalement pour l'anomalie en Ce. L'anomalie positive en Eu présente en haut de la séquence (Tableau III-5) est certainement due à l'incertitude de mesure pour les très basses teneurs en TR en limite de détection. En effet, à partir du moment où les teneurs dans la cible augmentent sensiblement, l'anomalie disparaît ($Eu^*_{pn} \approx$ 0,9-1) et demeure constante dans le reste de la séquence.

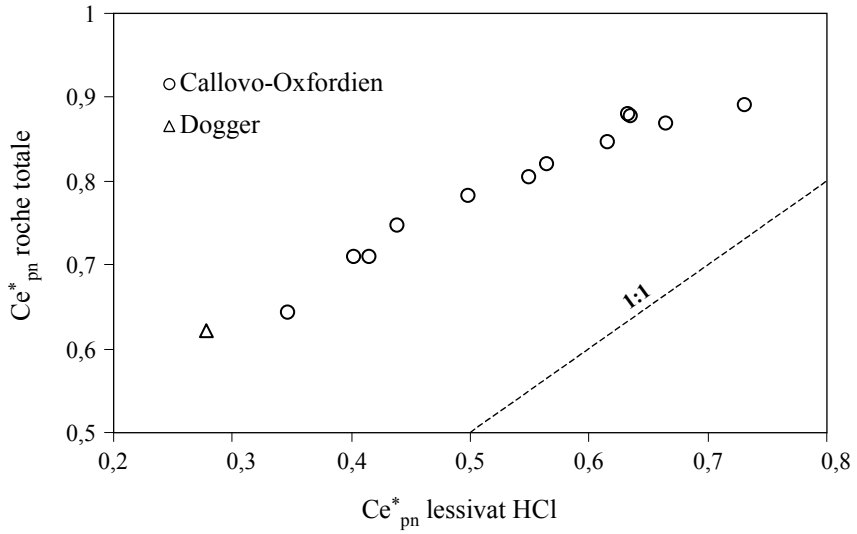


Figure III-17 : Corrélation entre les anomalies en Ce dans la roche totale et dans les lessivats à l'acide dilué.

2-3. Eaux de désagrégation

La technique de désagrégation utilisée dans cette étude consiste à faire subir des cycles successifs de gel et de dégel à des fragments de roches plongés dans de l'eau distillée (cf. chapitre II). Avant l'extraction de la fraction argileuse, les eaux de désagrégation ont été récupérées par sédimentation, filtrées à 0,45µm et analysées par ICP-AES et MS pour les éléments majeurs et en traces.
Contrairement aux lessivats à l'eau et à l'acide, les quantités de roches et de solution au début de l'expérience n'ont pas été systématiquement déterminées. Les teneurs en solution ont donc été corrigées d'un coefficient correspondant à un rapport eau – roche de 1,066 (160g d'eau pour environ 150g de roche). Les évolutions des teneurs en fonction de la profondeur ne sont donc pas strictement comparables à celles des lessivages à l'eau. Par contre, en considérant la contribution de chaque élément à la somme des éléments majeurs en solution (Tableau III-6), on discerne deux parties au sein de la séquence cible comme dans le cas des lixiviations à l'eau : la partie supérieure de 346 à 412m et la partie inférieure de 418 à 472m. Na est relâché préférentiellement dans la partie supérieure de la séquence, alors que Ca est prédominant dans la partie inférieure. Ca reste tout de même l'élément majeur en solution dans toute la séquence. La contribution moins importante de Na dans le haut de la séquence comparée à celle observée dans le cas des lessivats à l'eau pour les mêmes niveaux peut s'expliquer par le fait que dans le cas des lixiviations, le matériel de départ est broyé puis tamisé à 63µm, limitant la contribution des carbonates détritiques de taille granulométrique supérieure.
Comme le montre la figure III-18, Ca est plus présent dans les eaux de désagrégation que dans les lessivats à l'eau, puisque la plupart des points viennent se placer au dessus de la droite de contribution égale dans les lessivats et les eaux de désagrégation. Au contraire, la contribution de Na dans les eaux de

Tableau III-6 : Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des eaux de désagrégation.

n° éch.	Prof. (m)	Si	Mg	Ca	Na	K	Sr
HTM 2089	340	1	19	45	28	7	-
HTM 2660	346	1	16	34	37	10	2
HTM 781	352	1	20	43	29	6	2
HTM 2618	363	-	17	**59**	19	3	1
HTM 80577	370	1	15	33	40	8	1
HTM 938	389	-	19	39	34	7	1
HTM 984	400	-	13	27	**49**	9	1
HTM 1004	406	-	19	42	30	7	1
HTM 1030	412	-	15	31	41	11	1
HTM 1057	418	-	19	44	27	8	1
HTM 1078	423	-	21	**48**	23	7	1
HTM 1104	429	-	26	40	24	8	1
HTM 1127	435	-	19	32	37	10	2
HTM 1151	441	-	18	**58**	18	5	1
HTM 1171	447	-	19	44	28	8	2
HTM 80633	454	-	17	**49**	25	7	1
HTM 1213	459	-	19	**46**	26	7	1
HTM 80755	465	-	16	**56**	22	5	1
HTM 2350	472	-	16	**59**	17	7	1
HTM 2637	478	-	6	89	2	1	1
HTM 2642	480	-	24	65	7	3	1
HTM 2648	485	-	7	89	3	1	-
Moy. cible entre 346 et 412m		-	17	39	35	8	1
Moy. cible entre 418 et 472m		-	19	48	25	7	1
Moy. cible totale		-	18	44	29	7	1

En gras apports supérieurs à $45\%_p$

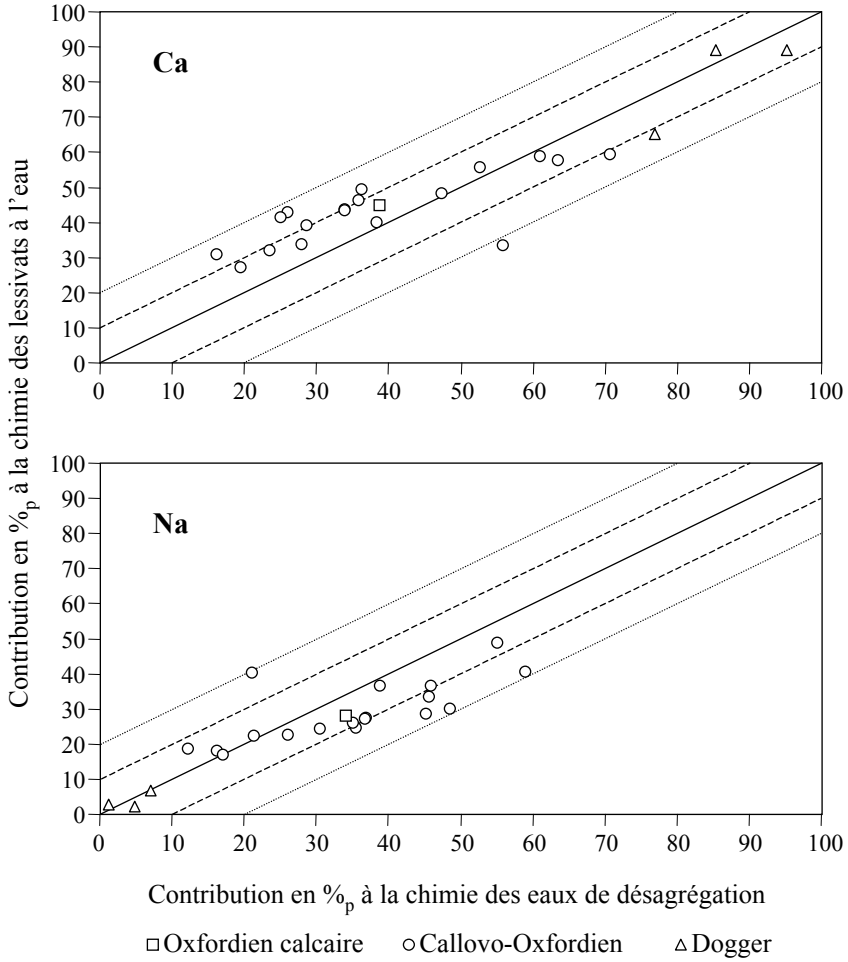


Figure III-18 : Corrélation entre les contributions en ‰$_p$ de Ca (en haut) et de Na (en bas) dans les eaux de désagrégation et les lessivats à l'eau distillée. Sont représentées également la droite de corrélation 1:1 (trait plein) et les droites d'écart à cette corrélation à ± 10% (pointillés longs) et à ± 20% (pointillés courts).

désagrégation est plus faible. Cependant, les corrélations entre ces contributions sont acceptables, la quasi-totalité des points se situant dans le domaine délimité par les droites à ± 20% d'écart à la corrélation 1:1, ce qui est faible considérant l'incertitude sur la normalisation des teneurs des eaux de désagrégation.

3. SYNTHESE

La séquence cible du Callovo-Oxfordien de l'est du Bassin de Paris consiste en un mélange à peu près équipolaire de quartz, de carbonates (calcite) et d'argiles et ne peut être considérée comme une argilite s.s. mais plutôt comme une marne. Etant donnée l'importance des minéraux argileux dans la plus majeure partie de la séquence, le terme d'argilites silto-carbonatées semble donc être le plus adéquat à ce type de roche. Les variations lithologiques et minéralogiques permettent de distinguer deux sous-séquences correspondantes à des profondeurs de 340-385m et 385-472m, la dernière étant caractérisée par une sédimentation plus argileuse. La chimie des éléments majeurs est en relation avec ces variations minéralogiques : SiO_2 – aluminosilicates et quartz, Fe - minéraux argileux et pyrite, Mg et Ca –

carbonates, K, Ba, Rb et Zr – minéraux argileux. Le rapport K/Rb permet en outre de distinguer deux zones pour lesquelles les minéraux argileux sont légèrement différents (340-412m et 418-470m).
Les variations lithologiques ont également influencé l'environnement chimique du milieu de dépôt. La partie supérieure de la séquence est caractérisée par des fluides poraux plus sodiques (340-412m), alors que les fluides de la partie inférieure (418-470m) sont légèrement plus calciques. Le rapport K/Rb confirme le caractère saumuré de ces fluides et les grandes variations de ce rapport entre 340 et 375m soulignent l'influence de la lithologie sur leur chimie. Cependant, cette composition a pu être modifiée par des échanges avec les minéraux constitutifs de la roche, et plus particulièrement les carbonates lors de la diagenèse précoce (dissolution/ recristallisation). Ces phénomènes de dissolution/recristallisation des carbonates peuvent être mis en évidence par l'étude couplée des variations de certains éléments en traces (Zn, Mn, Mg, Sr, Fe) dans ces minéraux (Pingitore, 1978). Ici, les teneurs en Fe sont fortement influencées par la présence quasi-permanente de pyrite et ne peuvent donc pas être utilisées. De la même manière, les variations des teneurs en Sr sont à écarter puisque les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les lessivats à HCl (censés refléter la composition chimique des phases carbonatées) ont montré que d'autres phases contribuaient à la signature en Sr de ces lessivats. Par contre, les spectres des teneurs en Mn et Zn et du rapport Mg/Ca en fonction de la profondeur sont très caractéristiques, avec des valeurs maximales au centre de la cible et minimales vers les épontes (Figures III-14 et III-15). Mn^{2+}, Zn^{2+} et Mg^{2+} sont caractérisés par des coefficients de partage très contrastés vis-à-vis de la calcite ($D_{Calcite}^{M^{2+}}$ >>1 pour Mn^{2+}, Zn^{2+} et <<1 pour Mg^{2+}) (Reeder *et al.*, 1983). Ainsi, lors de la transformation calcite/calcite en équilibre avec une phase fluide, les calcites recristallisées doivent s'enrichir en Mn^{2+} et Zn^{2+} et s'appauvrir en Mg^{2+}, que le système soit considéré clos ou ouvert (ce paramètre n'a d'influence que si le processus de diagenèse s'étend dans le temps en modifiant les rapports élémentaires dans le fluide). Les variations observées dans cette étude sont en contradiction avec ce mécanisme puisque les teneurs en Mn^{2+}, Zn^{2+} et Mg^{2+} varient de la même manière. Pour expliquer de telles variations, il faut donc considérer que outre cette diagenèse des carbonates, qui a été mise en évidence dans la séquence lors d'études pétrographiques préalables (Clauer *et al.*, 2001), la chimie du fluide poral initial soit différente au départ. Yusta *et al.* (1991) ont montré que les carbonates, formés dans des environnements peu profonds, ont des teneurs en Mn et Sr plus faibles que les carbonates de la même séquence formés dans des tranches d'eau plus importantes. De la même manière, on peut supposer que les variations observées dans notre cas sont induites par des variations de profondeur de dépôt, ce qui semble être très probable lorsqu'on les compare aux variations du niveau marin relatif (Figures III-14 et III-15).
D'autre part, l'étude comparée des spectres de terres rares de la roche totale et des lessivats à l'acide dilué indique une influence limitée des conditions d'oxydo-réduction lors de cette diagenèse précoce. Le milieu a du être faiblement réducteur pour permettre la formation de la pyrite framboïdale de diamètre pouvant atteindre 15µm (planche photo A 3-4), ce qui traduit son origine diagénétique (Pierret *et al.*, 2000). On retrouve également cette pyrite sous forme euhédrique en remplissage d'organismes ou de cavités fossiles et précédant la formation de calcite secondaire, ou encore le long de discontinuités (planche photo B 4 et 6). Les carbonates ont tout de même conservé la signature de l'eau de mer (anomalie négative en Ce) et contribue d'une manière non négligeable à celle de la roche totale. Ces modifications

diagénétiques (formation de pyrite, dissolution/recristallisation des carbonates) a dû être rapide puisque les caractéristiques principales du fluide poral initial ont été conservées.

En conclusion de ce chapitre, les variations du niveau marin relatif semble avoir influencé les caractéristiques lithologiques, minéralogiques et géochimiques de la roche totale et de certaines phases minérales. Il est ainsi possible de distinguer trois grandes zones de réaction (interactions roches – fluides poraux pendant la diagenèse) au sein des argilites callovo-oxfordiennes du Bassin de Paris :

- Entre 342 et 380m de profondeur : fluides variés, alternances minéralogiques,
- Entre 380 et 412m : saumures sodiques,
- Entre 418 et 472 m : saumures plus calciques.

CHAPITRE IV

Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

Différentes fractions ont été extraites selon les échantillons pour une série d'analyses complètes (minéralogie, géochimie élémentaire et isotopique (K-Ar, Rb-Sr, O, H), microscopie électronique, spectroscopie infrarouge,…). Le tableau récapitulatif de toutes les analyses réalisées en fonction des fractions extraites de chaque échantillon est donné en annexe. Les résultats seront présentés pour chaque méthode pour toutes les fractions analysées.

1. MINERALOGIE

La fraction argileuse dans la cible représente entre 20 et 40% (exception faite des passages plus carbonatés) de la composition minéralogique de la roche totale (Figure IV-1a). Observées au MEB, les argiles se présentent le plus souvent sous une forme en flocon, remplissant les espaces entre les gros grains détritiques de calcites et de quartz. (Planche photo C). Le cortège argileux déterminé sur 22 fractions inférieures à 2µm (<2µm), est composé essentiellement d'illite et d'interstratifiés illite-smectite, accompagnée de chlorite et/ou kaolinite (Figure IV-1b). La partie inférieure de la séquence (489-412m) est caractérisée par la prédominance d'I/S très illitiques (I>80%) et par la diminution progressive de kaolinite. A partir de 412m, la tendance s'inverse et les interstratifiés illite/smectite deviennent la phase argileuse majeure. Ils sont également plus smectitiques (S>60%). La kaolinite disparaît et les teneurs en chlorite et en illite diminuent fortement. La première hypothèse était que ce changement minéralogique très marqué pouvait provenir d'une modification diagénétique qui transforme progressivement les minéraux gonflants en minéraux illitiques par fixation du potassium, libéré dans les séquences par l'altération des feldspaths, phénomène observé dans de nombreux cas (Perry et Hower, 1970 ; Awwiler, 1993 ; Furlan *et al.*, 1996 ; Clauer *et al.*, 1999). Cependant, d'autres auteurs ont supposé (Pellenard *et al.*, 1999), considérant que le

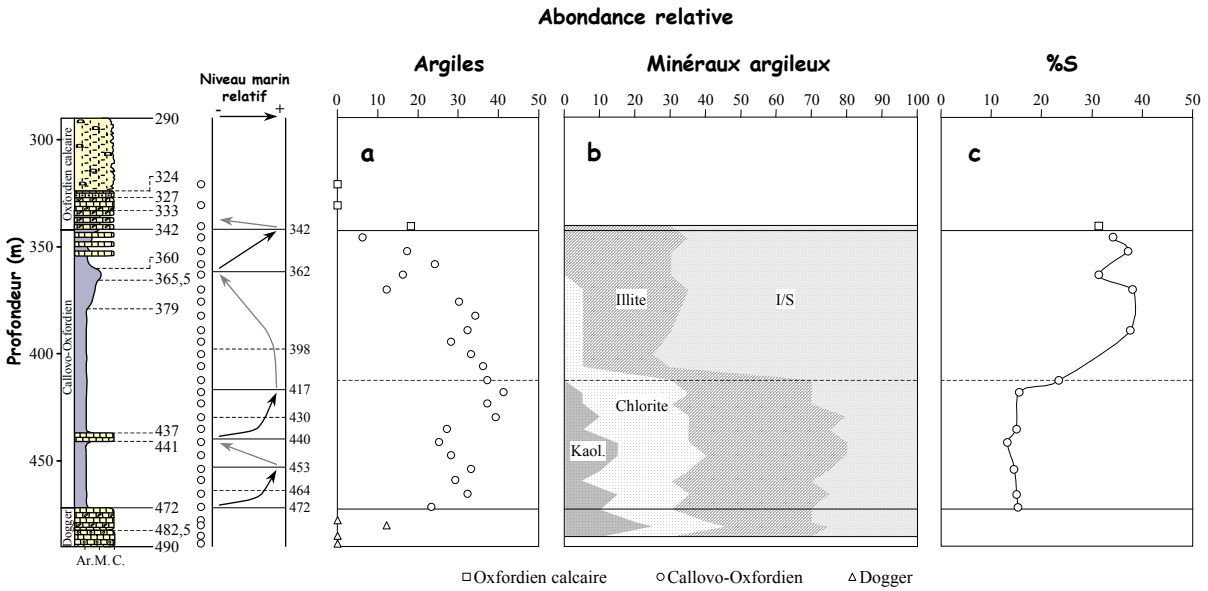


Figure IV-1 : Evolution de la teneur en argiles (a), de la composition minéralogique semi-quantitative de la fraction <2µm (b) et de la proportion de minéraux gonflants (%S) dans les I/S (c) en fonction de la profondeur. La variation du niveau marin relatif est également reportée.

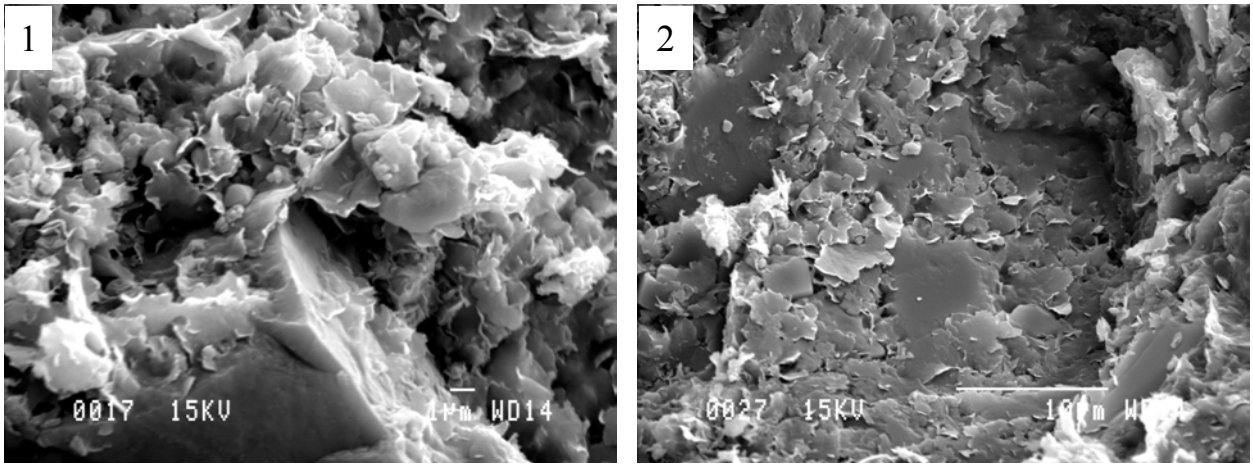


Planche photo C (images MEB ES). HTM 2089 (340m) : morphologie en flocons des particules argileuses.

changement minéralogique observé dans le cas présent est trop brusque, qu'il s'agit plutôt d'une modification des apports détritiques dans le Bassin parisien au Callovo-Oxfordien, liée à des variations eustatiques et tectoniques (cf. paragraphe 1-1 chap. I). Cette seconde hypothèse paraît être la plus probable.
La composition minéralogique de la fraction plus fine (<0,2µm) est globalement similaire à celle de la fraction plus grossière, sans enrichissement notoire d'une phase minérale argileuse au détriment d'une autre. Les seules différences sont la diminution de la kaolinite et de la chlorite, généralement enrichies dans la fraction résiduelle 0,2-2µm, ainsi que la diminution voire la disparition du quartz, présent dans les échantillons non désagrégés au cryostat (broyés au mortier en agate). L'observation de quartz dans ces échantillons valide donc l'emploi du cryostat pour diminuer au maximum les contributions détritiques de minéraux plus grossiers pouvant être réduits à des tailles plus petites suite à un broyage trop prononcé.
Les spectres de DRX des fractions <0,2µm séchées à l'air (Normal) ou saturées à l'Ethylène-Glycol (Glycol) ont été comparés à des spectres élaborés à partir du code de calcul NEWMOD© (Reynolds, 1985) pour essayer de déterminer une composition plus précise des familles d'interstratifiés I/S présentes dans les échantillons. Cette méthode permet notamment de quantifier la teneur relative en minéraux gonflants (ex. dans Clauer *et al.*, 1997b). Les minéraux smectitiques dans la fraction argileuse de la partie supérieure de la séquence cible représentent environ 30 à 40% des I/S et seulement 11 à 13% à partir de 418m de profondeur dans le forage HTM102 (Figure IV-1c et Tableau IV-1). Cette variation passe par un intermédiaire de 23% à 412 m de profondeur. Ces valeurs semblent faibles par rapport à celles énoncées au départ sur la fraction <2µm (S>60%). Cela s'explique par la présence de familles plus ou moins complexes d'I/S nécessaires à la modélisation des spectres par NEWMOD©. Les valeurs représentées en figure IV-1c sont des valeurs moyennes des teneurs en smectites dans tous les I/S, y compris les I/S très illitiques (S<10%). La figure IV-2 illustre pour deux échantillons ce problème de familles d'I/S (tous les diagrammes DRX sont donnés en annexe).

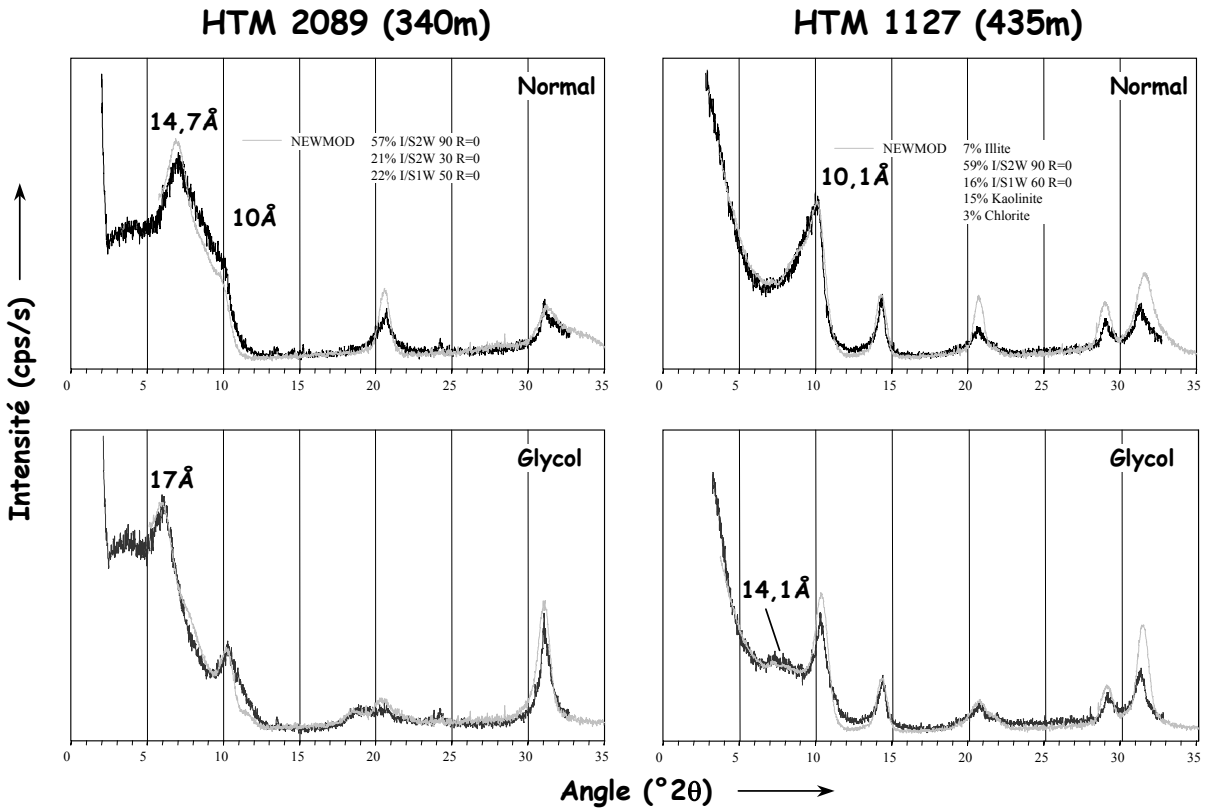


Figure IV-2 : Comparaison des spectres naturels normal (séché à l'air) et saturé à l'éthylène-glycol de deux échantillons du forage HTM102 avec des spectres théoriques obtenus par NEWMOD© (représentés en fonction de 2θ). Il est nécessaire dans la plupart des cas de remplacer le pôle « illite » par un I/S très illitique (S<10%) afin d'expliquer la légère diminution du pic à 10Å après le traitement au glycol. Ceci a pour conséquence de faire diminuer la valeur de %S dans I/S, malgré la présence d'I/S très smectitique (S=70% dans HTM2089 par ex. pour un %S voisin seulement de 30%).

2. CRISTALLOCHIMIE

2-1. Analyses STEM

Afin de vérifier la complexité de la composition des minéraux argileux dans les échantillons, des analyses cristallochimiques ponctuelles ont été effectuées à l'aide d'un STEM Philips CM12 équipé d'un détecteur EDS pour l'analyse chimique. Quatre échantillons ont été sélectionnés pour suivre la variation verticale de la chimie des argiles. Afin de permettre des temps de comptage suffisants, les analyses ont été réalisées sur la fraction la plus grossière, constituée de particules plus volumineuses qui peuvent résister au faisceau électronique pendant un temps suffisant. Cependant, cette fraction est également enrichie en minéraux illitiques par rapport aux autres fractions. A partir des données brutes, les formules structurales ont pu être recalculées en fixant le nombre d'oxygène à 22 ou 28 suivant le minéral argileux analysé. Les résultats ont été reportés dans un diagramme CMP (Hower et Mowatt, 1966). Sur ce diagramme ont également été reportés certains pôles argileux (d'après Meunier et Velde, 1989). De même, les différentes familles argileuses identifiées par Roubeuf (2000) sur un niveau particulier du forage HTM102 (HTM 1001, 404m) par microsonde électronique et par STEM ont été matérialisées sur le diagramme CMP (Figure IV-3).

Tableau IV-1 : Résultats de la simulation des spectres par NEWMOD©.

n° éch.	Prof.	Assemblage NEWMOD©	%S [(a)]
HTM 2089	340	57% IS2 90 R=0 + 21% IS2 30 R=0 + 22%IS1 50 R=0	31,4 (59,8)
HTM 2660	346	54%IS2 90 R=0 + 29%IS2 30 R=0 + 17%IS1 50 R=0	34,2 (62,6)
HTM 781	352	44%IS2 90 R=0 + 48%IS2 40 R=0 + 8%IS1 50 R=0	37.2 (58,6)
HTM 2618	363	52%IS2 90 R=0 + 22%IS2 40 R=0 + 26%IS2 50 R=0	31,4 (54,6)
HTM 80577	370	41%IS2 90 R=0 + 46%IS2 40 R=0 + 12%IS1 50 R=0	37,7 (57,9)
HTM 938	389	5%Illite + 45%IS2 90 R=0 + 20%IS2 50 R=0 + 28%IS2 20 R=0 + 2%kaol.	30,5 (49,2)
HTM 1030	412	20%Illite + 36%IS2 90 R=0 + 20%IS2 60 R=0 + 20%IS1 45 R=0 + 2%kaol. + 2%chlorite	22,6 (29,7)
HTM 1057	418	15%Illite + 34%IS2 90 R=0 + 27%IS2 80 R=0 + 7%IS1 40 R=0 + 12%kaol. + 5%chlorite	13,0 (19,1)
HTM 1127	435	7%Illite + 59%IS2 90 R=0 + 16%IS1 60 R=0 + 15%kaol. + 3%chlorite	12,3 (16,4)
HTM 1151	441	12%Illite + 59%IS2 90 R=0 + 13%IS1 60 R=0 + 12%kaol. + 4%chlorite	11,1 (15,4)
HTM 80633	454	17%Illite + 40%IS2 90 R=0 + 11%IS2 85 R=0 + 12%IS1 50 R=0 + 15%kaol. + 5%chlorite	11,7 (18,5)
HTM 80755	465	8%Illite + 56%IS2 90 R=0 + 10%IS2 80 R=0 + 10%IS1 50 R=0 + 12%kaol. + 4%chlorite	12,6 (16,6)
HTM 2350	472	10%Illite + 51%IS2 90 R=0 + 17%IS1 60 R=0 + 17%kaol. + 5%chlorite	11,9 (17,5)

(a) La 1ère valeur donne le %S global de tous les I/S présents. Entre parenthèses, la valeur représente le %S en ne prenant en compte les I/S90 qu'en présence d'Illite.

La dispersion des points est très large et variable selon les échantillons. On remarque tout d'abord la présence systématique d'une population phengitique, correspondant certainement à l'illite-mica identifié par DRX. On retrouve également (notamment pour l'échantillon HTM 2089) les familles d'I/S ainsi que la biotite identifiées par Roubeuf (2000), à l'exception des « smectites K ». Les I/S dans ce cas correspondent à un mélange entre illite s.s. et montmorillonite basse ou haute charge. Cependant, on peut noter l'évolution en profondeur de ces I/S vers un pôle

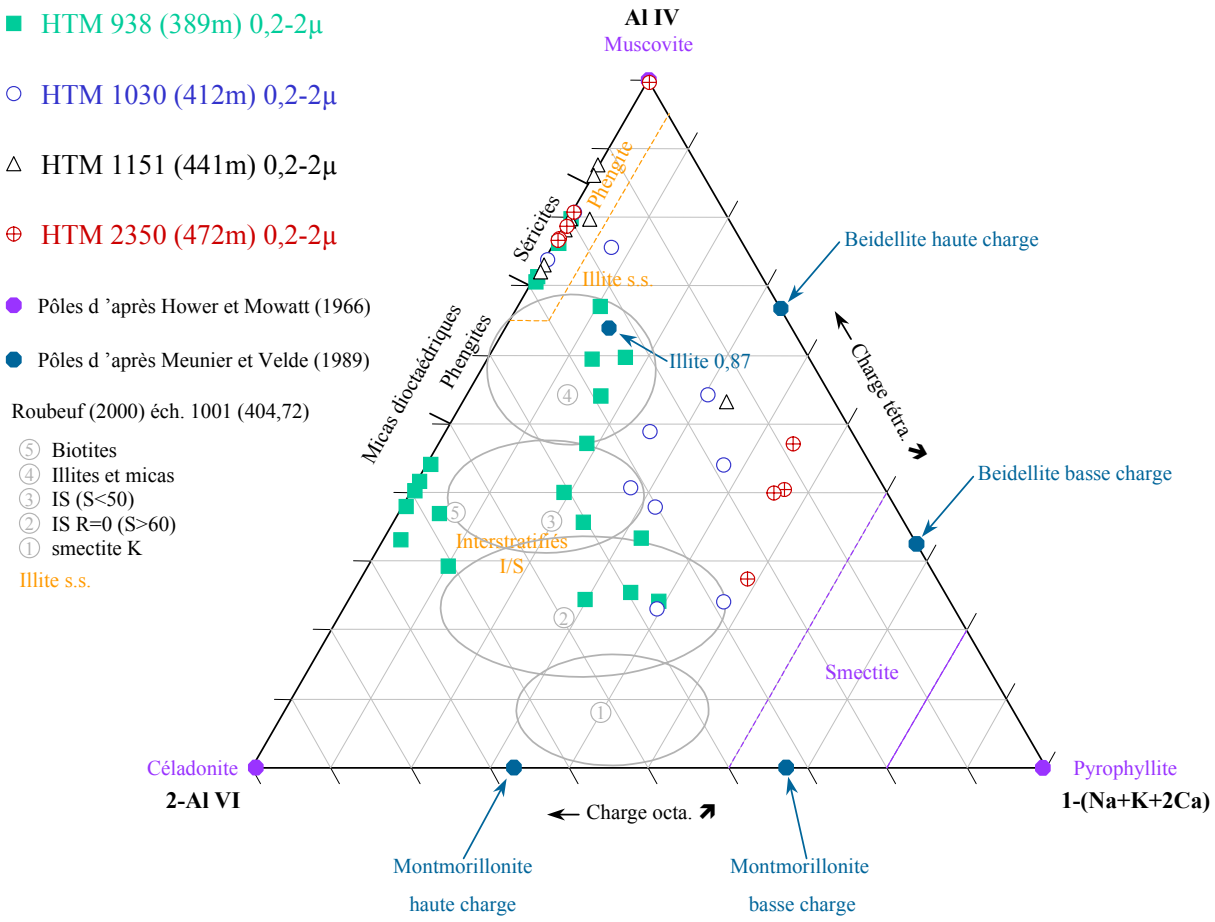


Figure IV-3 : Diagramme CMP de quatre échantillons de la fraction 0,2-2µm de la cible argileuse.

beidellite (déficit de charge tétraédrique plutôt qu'octaédrique). Toutefois, le nombre de points expérimentaux pour les échantillons plus profonds est très faible car la fraction 0,2-2µm est caractérisée dans ces échantillons par une prédominance des illites avec une très faible proportion d'I/S (cf. spectres DRX en annexe).

2-2. Spectroscopie IRTF

Cette méthode va permettre de préciser l'environnement chimique de certains groupements dans le réseau cristallin (notamment celui des OH) et de vérifier si celui-ci varie en fonction de la profondeur et de la taille granulométrique. L'analyse a porté sur 13 fractions inférieures à 0,2µm du forage HTM102 et sur 3 fractions 0,2-2µm (liste en annexe).

2-2-1. Spectres d'absorption des IR en fonction de la profondeur (fraction <0,2µm)

La présentation des spectres a été scindée en deux figures pour une meilleure lisibilité (Figures IV-4 a et b, détaillées par zone spectrale dans la figure IV-5). Les spectres IR des échantillons du haut de la séquence (Figure IV-4a et 5) confirment les résultats de DRX, c'est-à-dire absence de kaolinite (les trois bandes majeures d'absorption des groupements hydroxyles de la kaolinite (3700, 3655, 3620 cm^{-1}) n'apparaissent pas dans l'OH stretching) et très faible présence et/ou absence de chlorite (en quantité plus importante, la chlorite est identifiable par un large bombement aux alentours de 3400 cm^{-1}). Par contre, le domaine des OH stretching indique la présence d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique avec un bande large vers 3625 cm^{-1} (Al_2OH stretching d'une montmorillonite dioctaédrique se situe aux alentours de 3630 cm^{-1}, présentant une bande relativement évasée d'après Farmer (1974)). La bande large est due à la présence d'autres bandes, de moindres intensités, dues à d'autres environnements chimiques de type Al-OH-M, M_1-OH-M_2, etc…
Les bandes dans le domaine des OH bending confirment la présence prédominante d'Al dans l'octaèdre (bande à 915 cm^{-1} de Al_2OH dans la plupart des argiles dioctaédriques), accompagné de Mg en moindre mesure (835 cm^{-1} = Al-Mg-OH dans une montmorillonite). On notera la faible teneur en Fe dans l'octaèdre puisque aucun épaulement significatif vers 900 cm^{-1} n'est observé (dues aux vibrations Al-OH-Fe).
Ces premières observations permettent donc de définir l'espèce prédominante dans la fraction <0,2µm entre 340 et 412m comme étant un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique avec majoritairement Al en position octaédrique. Il s'agit plus probablement d'un minéral de type smectitique à cause de la position concordante des bandes avec ceux d'une montmorillonite et de l'absence de bande à 755 cm^{-1}, signe distinctif d'une illite par rapport à une montmorillonite (Russel et Fraser , 1994), exception faite de l'échantillon HTM 1030 (412m) qui semble montrer un léger épaulement vers 755 cm^{-1}. Les micas détritiques ne jouent pas un rôle prépondérant car leur grande taille ne permettent pas la transmission des rayonnement IR (réflexion) et c'est pourquoi ils n'apparaissent pas sur les spectres.
L'échantillon HTM 781 (352m) présente également une forte contribution du quartz dans la fraction fine. Il se manifeste par un doublet caractéristique autour de 800 cm^{-1} (Farmer, 1974 ; Russel et Fraser, 1994) et par une forte augmentation de l'intensité de la bande à 1090 cm^{-1} correspondant à la déformation de la liaison Si-O.

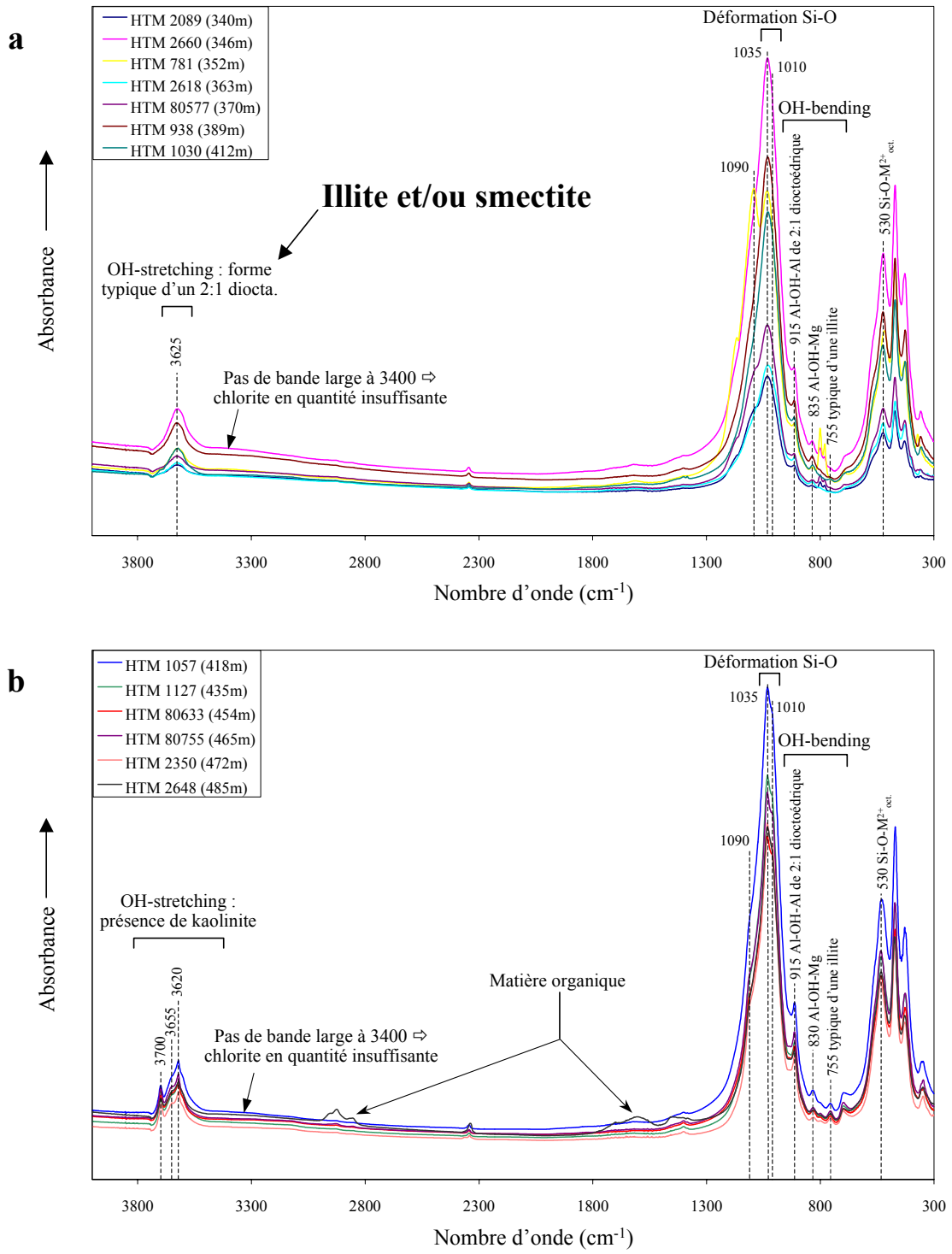


Figure IV-4 : Variations de la position des bandes d'absorption des IR en fonction de la profondeur pour la fraction inférieure à 0,2 µm. a. de 340 à 412 m – b. de 418 à 485 m.

L'un des faits les plus remarquables est la stabilité de la position des bandes des spectres en fonction de la profondeur, ce qui traduit une forte homogénéité cristallochimique des espèces minérales présentes dans la fraction fine.
Dans la partie inférieure de la séquence (Figure IV-4b), de 418 à 485m, les spectres d'absorption sont très semblables à ceux de la partie supérieure (Figure IV-4a). On

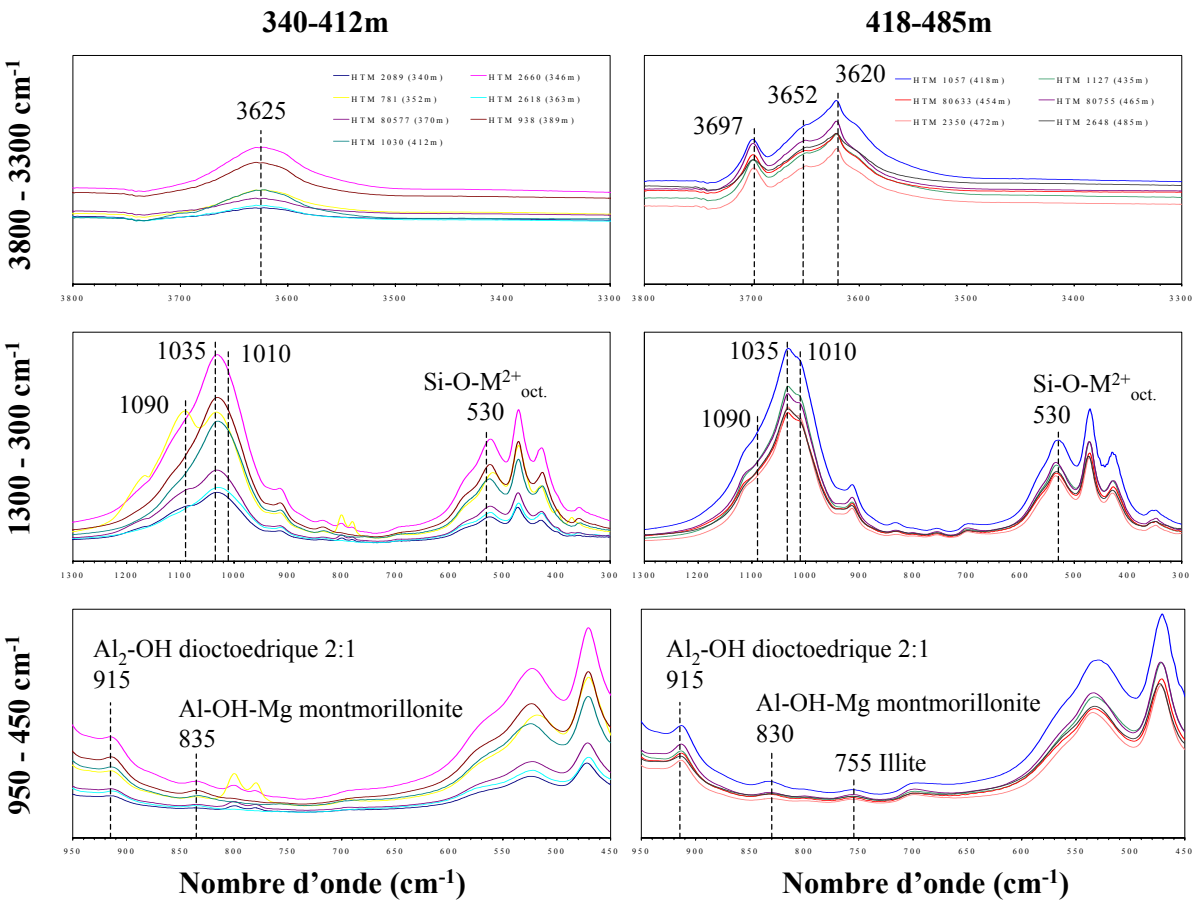


Figure IV-5 : Détails des variations de la position des bandes d'absorption (de haut en bas : 3800-3300, 1300-300 et 950-450 cm^{-1}) de 340 à 412 m (à gauche) et de 418 à 485 m (à droite).

notera l'apparition de la kaolinite identifiable dans le domaine des OH stretching par les trois bandes caractéristiques à 3697, 3652 et 3620 cm^{-1} (Farmer, 1974), qui se superposent à la bande à 3620 cm^{-1} du phyllosilicate 2:1 observé précédemment. De plus, on remarque la présence maintenant systématique d'une bande à 755 cm^{-1}, ce qui traduit une augmentation des teneurs en illite dans la fraction inférieure à 0,2 µm, ainsi que l'accentuation de la bande à 915 cm^{-1} de Al_2OH, due à la présence de la kaolinite. Par ailleurs, la kaolinite donne aussi deux bandes de réseau à 794 et 755 cm^{-1} d'intensités équivalentes. Sur les spectres (Figure IV-5), la bande à 755 cm^{-1} est beaucoup plus intense et traduit bien la présence de l'illite. D'autre part, la bande Al-OH-Mg tend à passer à 830 cm^{-1} dans les spectres d'illite (A. Decarreau, communication personnelle), ce qui s'observe sur tous les spectres des figures IV-4b et 5, confirmant l'augmentation du caractère illitique de ces échantillons.
Comme dans le haut de la séquence, les positions des autres bandes d'absorption varient très peu ce qui confirme la continuité de la stabilité cristallochimique des minéraux argileux T-O-T, et ce malgré une minéralogie légèrement modifiée (apparition de kaolinite et augmentation des teneurs en illite, confirmées par la DRX). Il faut également noter l'absence de chlorite alors que les DRX l'ont identifié. Ceci peut venir du fait, qu'en diffraction des RX, la différenciation entre la chlorite et la kaolinite est très délicate, surtout en présence d'un minéral gonflant majoritaire et diffractant vers 14Å. De ce fait, il est très probable que les teneurs en chlorite aient été surestimées par DRX.

2-2-2. Spectres d'absorption en fonction de la taille granulométrique

Pour étudier d'éventuelles variations dans les spectres d'absorption en fonction de la taille des particules, des déterminations de spectres ont été réalisées sur la fraction plus grossière (0,2–2µm) de trois échantillons de HTM102 (Figure IV-6). En fait, les spectres sont extrêmement similaires d'une fraction à une autre. La seule différence réside simplement dans le fait que la fraction plus grossière est beaucoup plus riche en quartz par rapport à la fraction fine. Là encore, on peut constater une cristallochimie remarquablement constante des minéraux argileux, quelle que soit la fraction étudiée.
Les datations K-Ar de ces mêmes fractions (voir paragraphe 4-1 même chap.) ont montré que la fraction fine était très enrichie en particules authigènes par rapport à la fraction plus grossière, dont les valeurs K-Ar suggèrent une forte contamination par du matériel détritique. Ces différents résultats pourraient signifier que les particules argileuses authigènes, du fait d'une cristallochimie très proche de celles du matériel détritique, se seraient formées à partir de ce dernier dans un environnement clos, ce qui est très envisageable dans ce système sédimentaire très peu perméable.

2-2-3. Conclusions

La méthode de spectrométrie IR confirme donc les précédents résultats obtenus par DRX et renseigne en plus sur la cristallochimie des particules argileuses :

- apparition de la kaolinite à 418 m ;
- smectite dioctaédrique alumineuse (montmorillonite) prépondérante en haut de la séquence (au-dessus de 412m) ;
- illite plus abondante dans la partie profonde de la séquence (418-485 m)

De plus, elle a permis de mettre en évidence une cristallochimie extrêmement homogène des feuillets T-O-T en fonction de la profondeur, et ce quelles que soient la composition minéralogique et la taille granulométrique des fractions analysées. Ce dernier résultat permet de supposer que les modifications diagénétiques des particules argileuses se sont produites dans des conditions de système clos.

3. GEOCHIMIE ELEMENTAIRE

Tous les résultats des analyses des éléments majeurs et en traces dans les différentes fractions sont donnés en annexe. Ce sont ces valeurs qui sont ensuite reprises dans les tableaux et figures présentés ci-dessous.

3-1. Eléments majeurs

Les analyses en éléments majeurs pour les différentes fractions ont été reportées dans deux diagrammes triangulaires distincts : le premier reporte les teneurs en Al, Fe et Mg (Figure IV-7), en considérant que ces cations sont censés représenter la composition chimique des feuillets octaédriques des minéraux argileux (exception faite d'Al qui se retrouve également en substitution de Si dans les tétraèdres). Dans le deuxième diagramme sont reportées les teneurs en Ca, Na et K (Figure IV-8) qui sont représentatifs de la composition chimique de l'espace interfoliaire. Le phosphore

et les autres métaux (Ti et Mn notamment) ne sont pas représentés car présents en très faibles teneurs (cf. tableaux en annexe). La distinction faite pour chacun de ces diagrammes repose également sur le fait que les fractions argileuses extraites sont « pures », i.e. débarrassées des phases carbonatées et des sels adsorbés sur leurs surfaces (cf. paragraphe 2-2 chap. II). Ce mode de représentation triangulaire permet

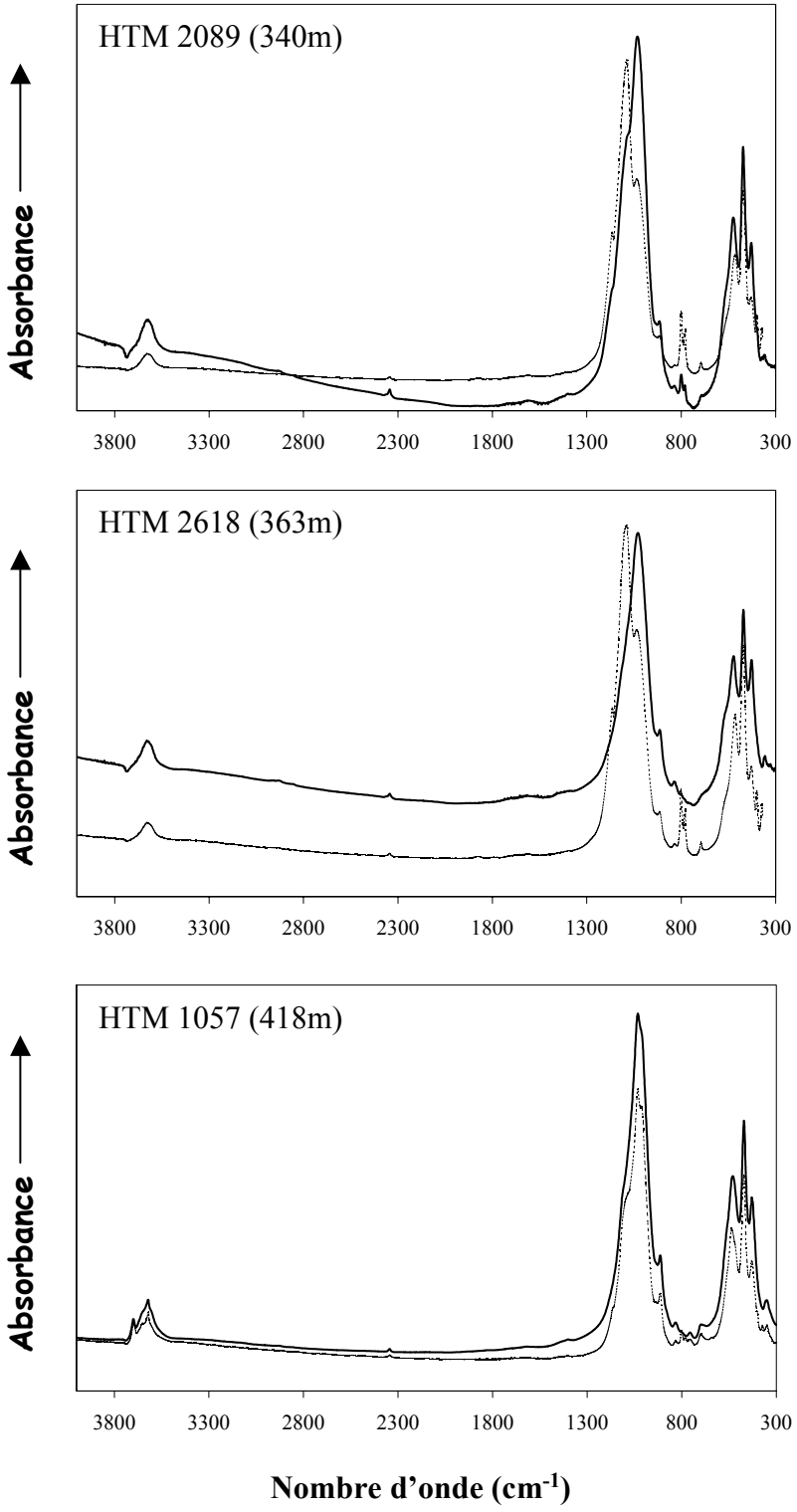


Figure IV-6 : Spectres d'absorption des IR de trois échantillons pour la fraction <0,2µm (trait plein) et la fraction 0,2-2µm (trait pointillé).

de visualiser rapidement les évolutions de la composition chimique des phyllosilicates présents dans la fraction argileuse du forage HTM102. Dans le cas des cations octaédriques (et tétraédriques pour Al), la composition chimique est remarquablement semblable dans les différentes fractions granulométriques, avec des proportions en Al_2O_3 variant de 65 à 80%, en Fe_2O_3 comprises entre 10 et 25% et en MgO n'excédant jamais 15%. Malgré le fait que Al se retrouve à la fois dans l'octaèdre et le tétraèdre, il demeure le cation octaédrique dominant. De même, la présence de kaolinite dans les échantillons les plus profonds ne modifie que légèrement la distribution des cations dans le diagramme triangulaire, se traduisant par l'étalement des points vers le pôle Al_2O_3. Seul l'échantillon HTM 2648, provenant de l'encaissant inférieur calcaire (Dogger) montre un comportement distinct vis-à-vis des autres échantillons de la séquence mais également suivant la fraction granulométrique considérée. En effet, l'octaèdre est beaucoup plus ferrifère (jusqu'à 55% de Fe_2O_3 dans la fraction 0,2-2µm). De même, la fraction la plus fine (<0,2µm) ne montre cet enrichissement en Fe_2O_3 que dans une moindre mesure par rapport aux fractions <2µm et 0,2-2µm. D'un point de vue minéralogique, la fraction <2µm se distingue peu vis-à-vis des autres (Figure IV-1b). Par contre, la fraction <0,2µm montre la disparition de l'assemblage kaolinite-chlorite et une concentration préférentielle des I/S alors que la fraction résiduelle 0,2-2µm est fortement enrichie en kaolinite, illite et chlorite, mais ne présente quasiment plus de I/S. Ces variations ne permettent pourtant pas d'expliquer les teneurs élevées en fer de cet échantillon. Ce dernier est caractérisé par une très faible teneur en minéraux argileux dans la roche totale puisqu'ils ne sont pas détectés aux DRX (Tableau III-1), et outre la

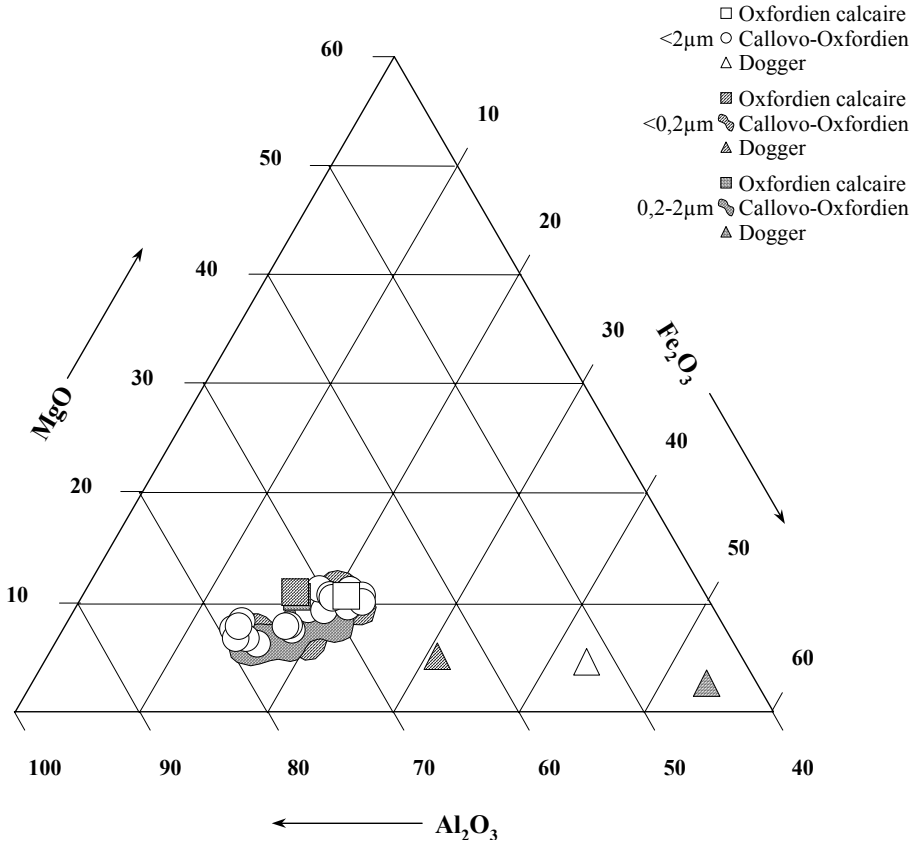


Figure IV-7 : Diagramme triangulaire Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (en $\%_{po}$) des différentes fractions argileuses (forage HTM102).

calcite dominante, les autres phases minérales en présence sont la pyrite et le gypse. De plus, lors de l'extraction de la phase argileuse, une présence de matière organique a été détectée dans cet échantillon. Ces deux facteurs ont pu favoriser des teneurs en fer plus élevées que la normale, mais cette hypothèse reste à confirmer.

Dans l'interfoliaire, la composition chimique, toujours très semblable selon les différentes fractions granulométriques, s'étire selon un axe défini par des teneurs relatives en sodium constantes aux alentours de 5% (Figure IV-8), vers le pôle potassium avec des teneurs relatives qui vont de 70% pour le haut de la séquence (de 340 à 394m) jusqu'à 95% pour les niveaux plus en profondeur (de 412 à 485m). Cette évolution corrobore la minéralogie des argiles avec une présence plus marquée de minéraux illitiques en bas de séquence, avec une rupture nette entre 394 et 412m de profondeur quelle que soit la fraction considérée. Les teneurs relatives en Ca quant à elles s'échelonnent entre 5 et 30% environ. La fraction <0,2µm semble moins riche en K_2O et/ou plus riche en CaO que la fraction résiduelle 0,2-2µm. De plus, la fraction <0,2µm de l'échantillon de l'encaissant carbonaté supérieur (HTM 2089) se distingue du reste de la séquence par des teneurs relatives plus élevées en sodium (≈12%). D'une manière générale, le rapport K/Ca est plus élevé dans la fraction 0,2-2µm alors que le rapport K/Na est plus élevé dans la fraction <0,2µm.

Dans tous les cas, ces variations chimiques entre les différentes populations granulométriques sont faibles et ne permettent pas de les distinguer, et leur confèrent une grande homogénéité chimique.

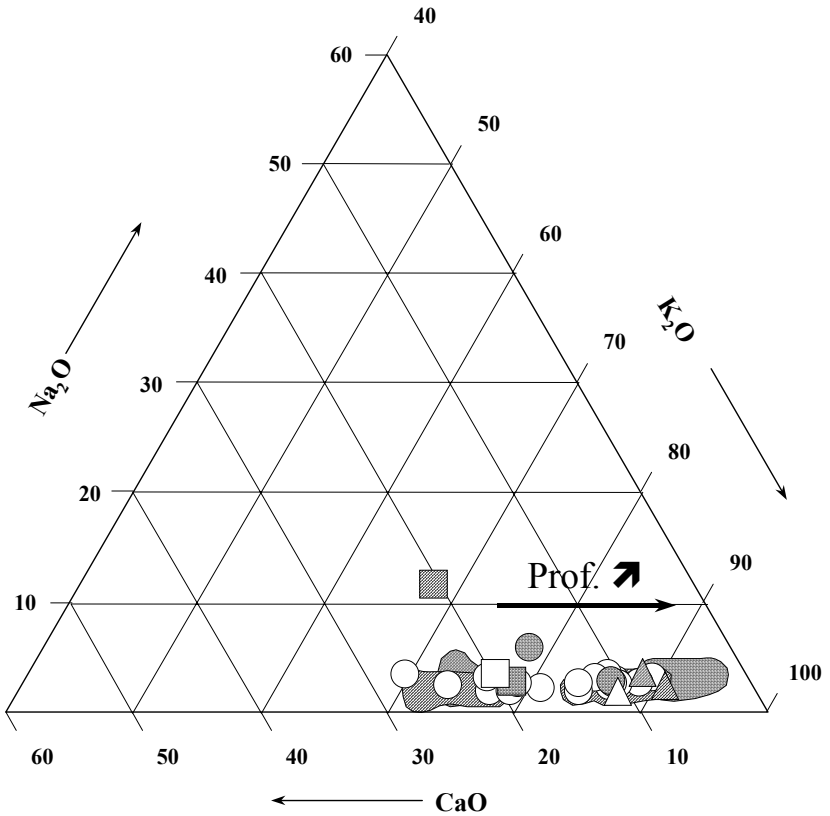


Figure IV-8 : Diagramme triangulaire Na_2O-CaO-K_2O (en $\%_{po}$) des différentes fractions argileuses (forage HTM102). La légende des figurés est donnée en Figure IV-7.

3-2. Eléments en traces

Les éléments traces ne renseignent pas directement sur la géochimie des particules argileuses car leurs variations sont moins bien contraintes du fait que beaucoup de ces éléments se trouvent soit dans le système cristallin, soit adsorbés sur les particules argileuses. Néanmoins, l'évolution de certains de ces éléments, notamment Sr, Ba ou U (Figure IV-9), en fonction de la profondeur et de la fraction granulométrique considérée, est intéressante.
Par exemple, Sr montre une augmentation globale des teneurs de 50ppm environ à 90-120ppm suivant la fraction considérée. Cette évolution est marquée par d'importantes fluctuations notamment à 363m de profondeur, niveau pour lequel les teneurs en Sr sont remarquablement élevées (de 184ppm pour la fraction <2µm jusqu'à 242ppm pour la fraction <0,2µm). Ce niveau a, par ailleurs, déjà été identifié par de fortes teneurs en Sr dans la roche totale (cf. chapitre III). Pourtant, la corrélation assez nette entre cette augmentation des teneurs en Sr dans la roche totale et dans les fractions argileuses ne peut être simplement interprétée, du fait d'une inadéquation des teneurs. En effet, la valeur en Sr dans la roche totale est de 657ppm alors que dans la fraction <2µm par exemple, elle n'est que de 184ppm. Un rapide calcul massique pondéré par la composition minéralogique, en considérant que les lessivats en HCl reflètent la composition des carbonates, que la fraction <2µm représente les argiles, et que le quartz ne contienne rien d'autre que Si, montre un déficit en teneurs de 35 à 90% par rapport à la roche totale suivant les éléments considérés, les valeurs les plus élevées correspondant à Sr et Ca (déficit de respectivement 82 et 90% par rapport à la roche totale). Ceci peut donc signifier plusieurs choses : (1) les hypothèses de calcul ne sont pas fondées et/ou (2) une phase minérale accessoire n'est pas prise en compte. Dans le premier cas, les

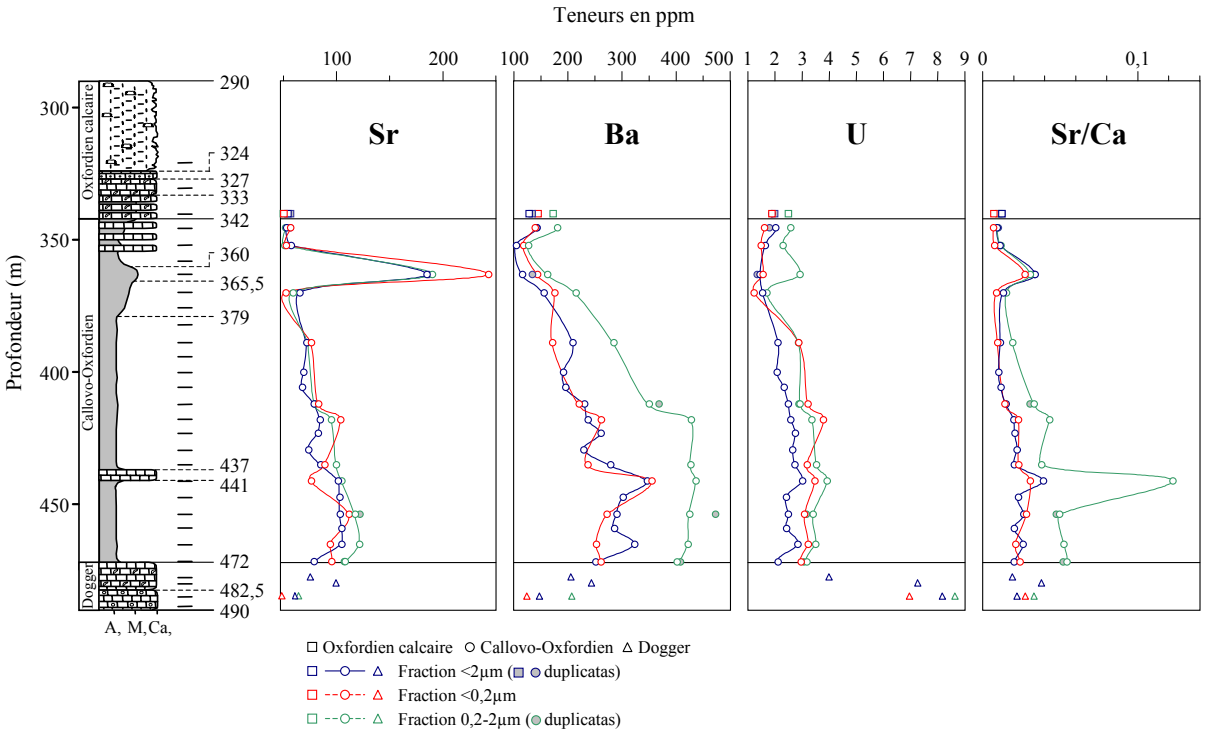


Figure IV-9 : Evolution en fonction de la profondeur des teneurs (en ppm) de Sr, Ba et U et du rapport Sr/Ca (en ppm/ppm) dans les différentes fractions granulométriques (forage HTM102).

lessivats à HCl ne seraient donc pas représentatifs de tous les carbonates présents, et ceci pourrait notamment expliquer le déficit plus important pour les éléments comme Ca ou Sr. De même, lors de l'extraction des argiles, ne sont pas prises en compte les particules argileuses de taille supérieure à 2µm (micas détritiques par exemple), ce qui pourrait également fausser le bilan. Par contre, la seule présence d'une phase accessoire ne peut permettre d'expliquer le déficit calculé. En effet, en considérant que cette phase « X » représente 5% du cortège minéral de la roche totale (ce qui correspond à l'incertitude sur la détermination minéralogique semi-quantitative), la composition géochimique qui en résulterait serait absolument impossible.
De même que pour Sr, Ba montre un augmentation des teneurs depuis le haut de la séquence (100-180ppm) jusqu'à la base (250-440ppm), cette augmentation étant plus marquée dans la fraction 0,2-2µm. Cette dernière se différencie également des autres de par son enrichissement systématique en Ba. Les micas sont connus comme les porteurs principaux du Ba avec les feldspaths, essentiellement par substitution avec K et Ca. Il est assez évident, dans le cas présent, que l'augmentation du Ba dans la séquence est du à l'augmentation de la fraction illitique dans le cortège argileux. L'enrichissement du Ba dans la fraction 0,2-2µm confirmerait donc l'observation déjà faite d'un point de vue minéralogique que celle-ci est plus enrichie par rapport à la fraction fine en minéraux illitiques.
Contrairement à tout ce qui a été observé avant, U ne montre pas dans les fractions argileuses de grandes variations, les teneurs restant comprises entre 1,45 et 3,01, 1,23 et 3,79, 1,71 et 3,92 respectivement pour les fractions <2µm, <0,2µm et 0,2-2µm. Toutefois, il semblerait que U s'enrichisse très faiblement dans la fraction 0,2-2µm. Les teneurs en U sont par contre beaucoup plus élevées dans l'encaissant inférieur.
Dans la Figure IV-9, l'évolution du rapport Sr/Ca dans les argiles en fonction de la profondeur a également été reportée. Celui-ci augmente en fonction de la profondeur, du fait de l'augmentation des teneurs en Sr (Figure IV-9) et de la diminution des teneurs en Ca (Figure IV-8). De plus, ce rapport est marqué par deux fortes augmentations à 363m et à 441m. Ces variations n'ont pas la même origine. La première à 363m, est due à une augmentation des teneurs en Sr dans la phase argileuse (Figure IV-9). La deuxième à 441m de profondeur est par contre due à une diminution des teneurs en Ca dans cet échantillon. Ce niveau correspond aux minces passées calcaires observées auparavant, qui montraient une géochimie différente de l'ensemble de la séquence : anomalie en Ce élevée et enrichissement en TRI dans la roche totale reflétant la signature marine des carbonates, présence de pyrite (certainement responsable de la disponibilité de l'U dans les lessivats à l'eau) et rapport Mg/Ca de la fraction soluble à l'acide dilué plus faible, avec des valeurs se rapprochant plus de celles de carbonates de type plate-forme interne comme celles des encaissants calcaires. Il semble évident que la plupart de ces caractéristiques minéralogiques et géochimiques témoignent plus d'un changement eustatique (diminution du niveau marin relatif traduit par un changement de sédimentation et donc d'environnement géochimique).

3-3. Les Terres Rares

Les spectres de terres rares des fractions argileuses sont caractérisés par un enrichissement en TRI et TRL et/ou un appauvrissement en TRM (**T**erres **R**ares

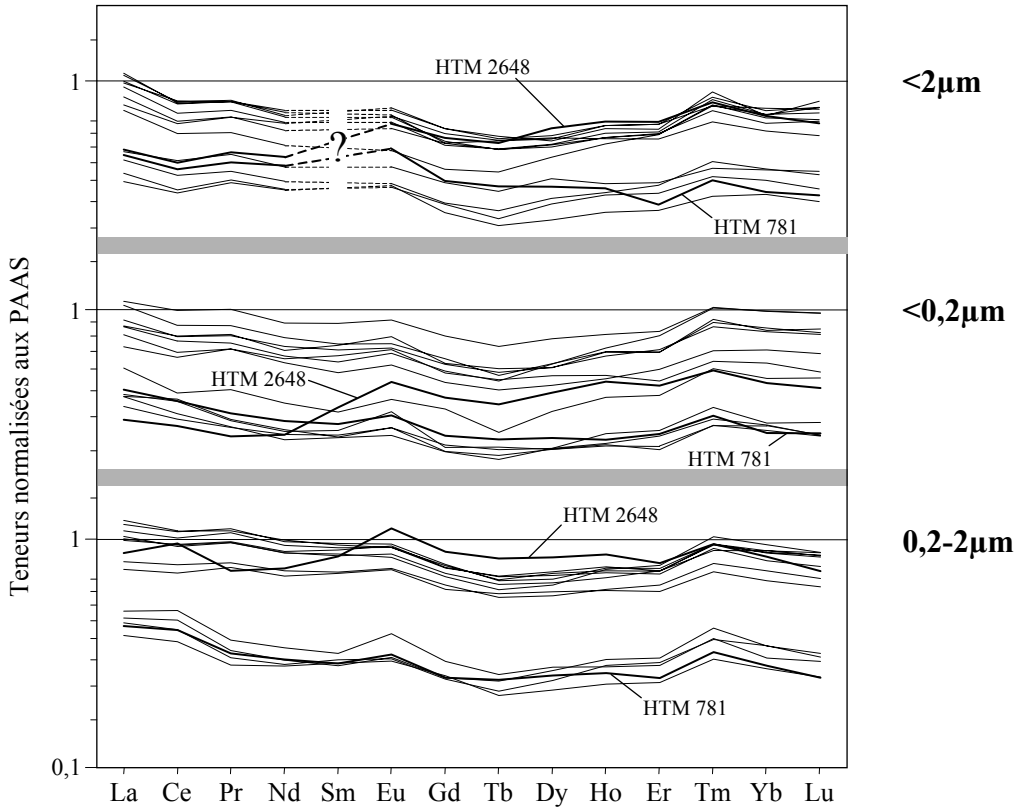


Figure IV-10 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des fractions argileuses.

Moyennes) ce qui leur confèrent un aspect concave (Figure IV-10). Comme pour la plupart des éléments (notamment Sr, Ba, U), les teneurs en TR augmentent avec la profondeur, avec un décrochement net à partir de 389m, visible notamment pour la fraction 0,2-2µm (Figure IV-10 : les spectres aux teneurs les plus faibles correspondent aux échantillons compris entre 340 et 370m de profondeur). Cependant, elles restent toujours inférieures à 1 (teneurs normalisées par rapport aux PAAS). Les terres rares ne montrent pas d'anomalies en Ce et en Eu comme dans le cas de la roche totale. Comme dans le cas du Sr, le même type de calcul de bilan montre un déficit général en TR dans nos différentes phases, comparées aux teneurs de la roche totale (Michel, 2000). Là encore, les mêmes hypothèses quant à l'origine de ce déficit ont été proposées. L'échantillon HTM 2648 se distingue des autres par un enrichissement en TRL, notamment dans la fraction <0,2µm et <2µm ($(La/Yb)_{pn}\approx0,7$). Ce fractionnement est probablement dû à la présence de matière organique, relativement plus présente dans cet échantillon.

4. K-Ar

4-1. Fractions granulométriques (<0,2 ; 0,2-2 ; <2µm) des argiles de la cible

Des datations systématiques sur toutes les fractions granulométriques ont été réalisées dans le but d'estimer une époque de diagenèse des particules argileuses. Les valeurs K-Ar sont comprises entre 195 et 263Ma pour la fraction <2µm, ce qui reste bien supérieur à l'âge stratigraphique compris entre 160Ma pour la base du

Callovien et 146Ma pour le sommet de l'Oxfordien (d'après Odin, 1994). Les valeurs K-Ar des fractions <0,2µm et 0,2-2µm viennent se placer de part et d'autre de celles de la fraction <2µm, respectivement entre 174 et 236Ma et entre 213 et 292Ma (Figure IV-11 et Tableau IV-2). Ces valeurs supérieures à l'âge stratigraphique s'expliquent par la contribution d'une phase détritique potassique dans les différentes fractions argileuses (cf. références citées dans chapitre II). La droite isochrone obtenue avec tous les échantillons traduit plutôt un phénomène de mélange entre deux populations de particules d'âge différent (Clauer et Chaudhuri, 1995). Cependant la diminution systématique des valeurs K-Ar de la fraction la plus fine par rapport à la fraction <2µm confirme la présence d'une population néoformée. En effet, par définition, les particules authigènes vont préférentiellement se former dans les fractions les plus fines, dans lesquelles les interactions eau-roche sont les plus importantes. Il est donc attendu que ce soit dans les fractions les plus fines que l'on trouve l'âge le plus jeune. Cependant dans le cas présent, l'âge de la fraction <0,2µm reste supérieur à l'âge stratigraphique traduisant, même dans cette fraction, la prédominance de matériel détritique. On peut cependant remarquer que la différence des âges entre la fraction <0,2µm et la fraction à 0,2-2µm n'est pas due à une variation des teneurs en K_2O, sensiblement équivalentes dans les deux cas, mais à des teneurs en $^{40}Ar_{rad}$ plus élevées dans la fraction plus grossière (Figure IV-11). On peut d'ores et déjà supposer que le matériel présent dans les deux fractions est semblable d'un point de vue teneurs en K_2O, mais qu'il est plus vieux dans la fraction plus grossière (accumulation d'Ar radiogénique).

Cette phase authigène a été également mise en évidence par des observations au MET (Planche photo D) sur les fractions les plus fines. Elle est représentée par des lattes sub-automorphes, soit en croissance sur des particules détritiques plus ou moins floconneuses (certaines identifiées au STEM comme des illites), soit empilées les unes sur les autres, formant dans les deux cas des angles de 60 et 120°. Cette morphologie est typique de particules argileuses néoformées (Holtzapffel et Chamley, 1986 et références citées) qui ont déjà été mises en évidence dans

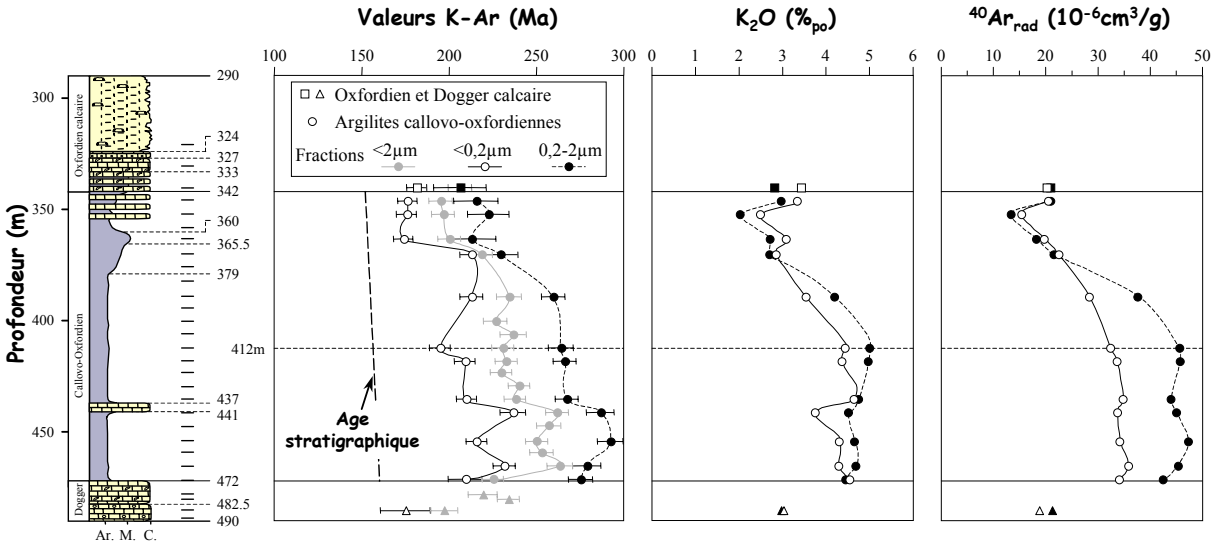


Figure IV-11 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses en fonction de la profondeur (forage HTM102). Les valeurs K-Ar (à gauche) sont systématiquement supérieures à l'âge stratigraphique compris entre 160 et 152Ma (en pointillés). Les variations des teneurs en K_20 et en $^{40}Ar_{rad}$ dans les fractions <0,2µm (figurés vides) et 0,2-2µm (figurés pleins) sont également reportées en fonction de la profondeur.

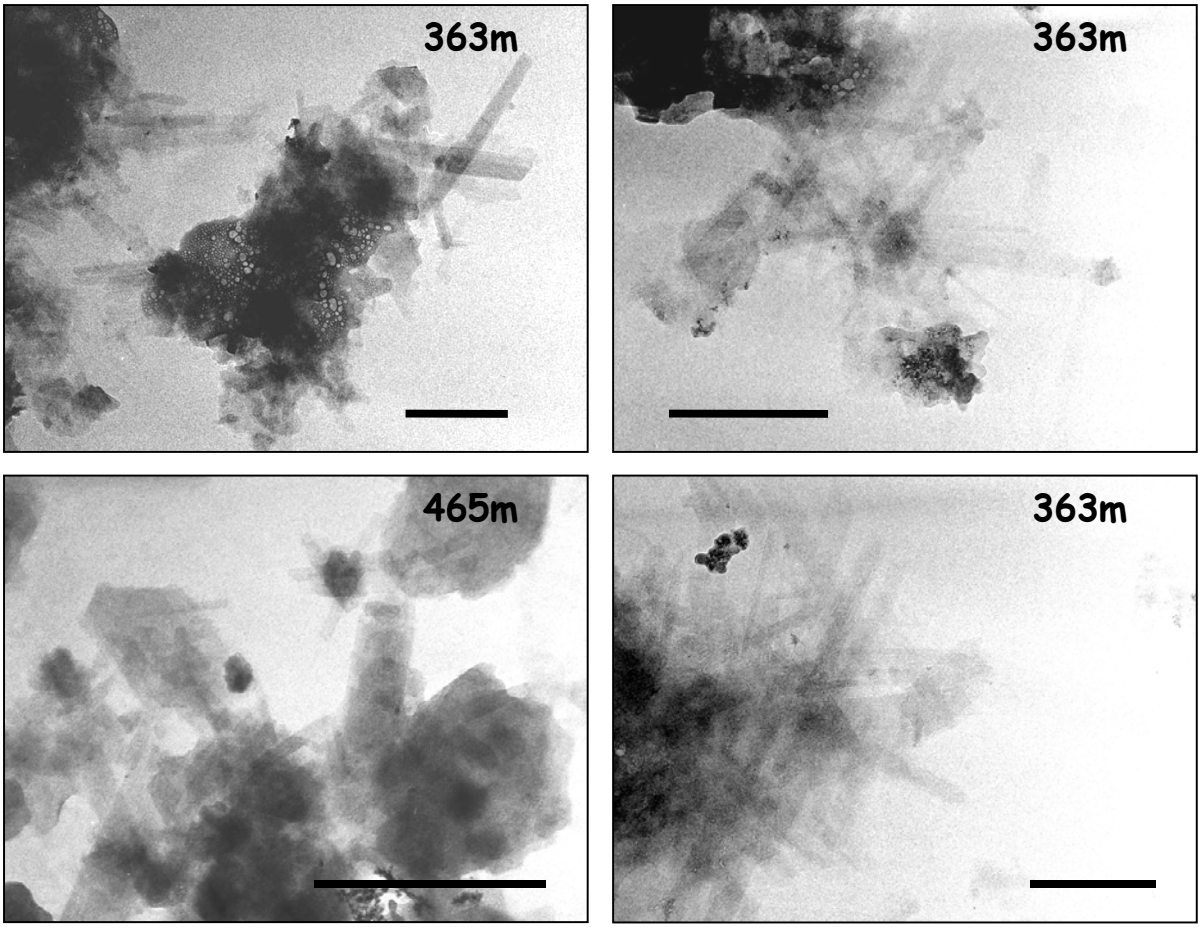


Planche photo D : Photos au MET de la fraction <0,2µm à différentes profondeurs. On distingue les lattes néoformées en croissance sur les particules détritiques ou en amas. Barre échelle : 0,5 µm.

d'autres niveaux du Bassin parisien (Mossmann, 1987). Des études récentes sur la même séquence sédimentaire ont également permis d'observer cette morphologie en lattes dans ces argilites (Decarreau *et al.*, 2000 ; Roussel, 2001).

4-2. Particules fondamentales (<0,02 ; 0,02-0,05 ; 0,05-0,2µm)

Les datations sur les fractions les plus fines (dans ce cas <0,2µm), extraites par les méthodes classiques, ont donc mis en évidence la présence d'un matériel authigène sans pouvoir pour autant préciser son époque de cristallisation, à cause de la présence systématique de matériel détritique fin. Il a donc fallu diminuer encore les tailles granulométriques des fractions pour tenter de séparer matériel authigène et détritique. Eberl et Srodon (non publié) ont récemment mis au point une technique d'extraction permettant de séparer différentes tailles de particules correspondant à quelques dizaines de feuillets élémentaires de ce que l'on appelle les particules fondamentales. Il convient néanmoins, avant de présenter les résultats obtenus sur de telles fractions, d'expliquer ce que représentent les particules fondamentales et leur importance dans l'étude des minéraux argileux.

4-2-1. Historique des particules fondamentales

La structure de la plupart des argiles est très semblable dans le plan ab. C'est pourquoi le principe de différenciation des particules argileuses repose essentiellement sur l'analyse de préparations orientées qui favorisent les réflexions 00l (suivant l'axe c) qui sont caractéristiques de chaque famille de minéraux argileux (Moore et Reynolds, 1989). Cependant, de nombreuses controverses existent encore sur le concept d'épaisseur des particules, directement contrôlé par le nombre de couches ou d'unités structurales le long de cet axe. En effet, les analyses MET

Tableau IV-2 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses du Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris.

Fraction	n° éch.	Prof. (m)	K_2O (‰po)	^{40}Ar rad (10^{-6} cm^3/g STP)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($x10^6$)	Age en Ma (± 2σ)
<2µm	HTM 2089	340	2,41	16,98	69,51	969,01	0,053	**206,3** (6,5)
	HTM 2660	346	3,01	19,97	64,09	822,91	0,044	**195,0** (6,5)
	HTM 781	352	1,89	12,64	68,42	935,80	0,053	**196,5** (6,4)
	HTM 2618	363	2,37	16,16	69,70	975,19	0,055	**200,0** (6,3)
	HTM 80577	370	2,61	19,52	80,00	1477,35	0,087	**218,3** (6,1)
	HTM 938	389	3,90	31,43	76,15	1239,17	0,065	**234,2** (6,6)
	HTM 984	400	3,83	29,78	74,65	1165,56	0,062	**226,5** (6,5)
	HTM 1004	406	3,93	31,99	71,42	1034,03	0,050	**236,4** (7,1)
	HTM 1030	412	4,59	36,39	77,45	1310,16	0,071	**230,6** (6,3)
	HTM 1057	418	4,62	36,91	81,08	1561,51	0,087	**232,3** (6,1)
	HTM 1078	423	4,75	37,47	80,81	1539,85	0,087	**229,6** (6,1)
	HTM 1104	429	4,56	37,71	84,49	1904,65	0,107	**239,9** (6,1)
	HTM 1127	435	4,75	38,92	86,77	2233,10	0,130	**237,8** (5,9)
	HTM 1151	441	4,49	40,72	89,37	2780,30	0,150	**261,5** (6,4)
	HTM 1171	447	4,50	40,04	86,15	2133,01	0,114	**256,9** (6,4)
			4,47	39,73	86,87	2250,22	0,121	**256,6** (6,4)
	HTM 80633	454	4,59	39,67	85,70	2065,84	0,113	**250.0** (6,3)
	HTM 1213	459	4,54	39,71	83,91	1836,58	0,097	**252,8** (6,5)
	HTM 80755	465	4,43	40,44	82,13	1653,78	0,082	**263,1** (6,9)
	HTM 2350	472	4,61	35,6	84,61	1919,79	0,116	**225,0** (5,7)
			4,54	35,55	85,39	2021,90	0,121	**228,1** (5,8)
	HTM 2637	478	3,70	27,75	55,13	658,63	0,027	**219,1** (8,3)
	HTM 2642	480	4,33	34,84	87,25	2317,33	0,138	**233,8** (5,8)
	HTM 2648	485	3,18	21,32	55,52	664,27	0,030	**196,9** (7,4)
<0,2µm	HTM 2089	340	3,30	20,27	72,62	1079,29	0,070	**181,2** (5,4)
	HTM 2660	346	3,45	20,54	69,66	973,81	0,063	**175,9** (5,4)
	HTM 781	352	2,59	15,39	68,43	935,98	0,060	**175,6** (5,6)
	HTM 2618	363	3,37	19,82	68,90	950,08	0,061	**173,8** (5,4)
	HTM 80577	370	3,09	22,48	76,41	1252,80	0,073	**212,7** (6,1)
	HTM 938	389	3,90	28,36	73,60	1119,46	0,063	**212,6** (6,2)
				27,80	67,98	923,00	0,048	**208,6** (6,5)
	HTM 1030	412	4,90	32,45	76,20	1241,85	0,079	**194,6** (5,4)
	HTM 1057	418	4,72	33,67	78,89	1400,08	0,085	**209,0** (5,6)
	HTM 1127	435	4,87	34,88	80,81	1540,21	0,096	**209,6** (5,5)
	HTM 1151	441	4,16	33,84	74,38	1153,62	0,058	**236,4** (6,8)
	HTM 80633	454	4,64	34,23	78,82	1395,14	0,082	**215,5** (5,8)
	HTM 80755	465	4,51	35,89	79,37	1432,66	0,079	**231,5** (6,2)
	HTM 2350	472	4,78	34,18	46,26	549,88	0,020	**209,2** (9,3)
	HTM 2648	485	3,19	18,87	25,70	397,72	0,010	**174,8** (13,7)
0,2-2µm	HTM 2089	340	2,81	19,77	28,06	410,76	0,009	**206,0** (14,9)
	HTM 2660	346	2,96	21,81	35,21	456,08	0,012	**215,3** (12,5)
	HTM 781	352	2,01	15,32	39,61	489,30	0,014	**222,3** (11,6)
	HTM 2618	363	2,70	19,64	31,25	429,84	0,01	**212,7** (13,9)
	HTM 80577	370	2,69	21,18	51,33	607,16	0,022	**229,2** (9,6)
	HTM 938	389	4,19	37,67	84,63	1922,02	0,100	**259,4** (6,6)
	HTM 1030	412	4,99	45,68	78,10	1349,48	0,063	**263,8** (7,1)
	HTM 1057	418	4,95	45,73	88,42	2552,43	0,134	**266,0** (6,5)
	HTM 1127	435	4,75	44,09	86,74	2228,51	0,114	**267,2** (6,6)
	HTM 1151	441	4,50	45,02	82,16	1656,60	0,075	**286,5** (7,5)
	HTM 80633	454	4,64	47,39	87,77	2416,07	0,114	**292,0** (7,2)
	HTM 80755	465	4,67	45,38	77,20	1296,18	0,057	**278,8** (7,7)
	HTM 2350	472	4,44	42,52	85,51	2039,85	0,100	**275,1** (6,9)

ont montré d'une manière générale la présence de fines particules argileuses de 10-20Å d'épaisseur, soit 1-2 unités structurales, alors que l'analyse du même matériel par DRX indiquait un nombre d'unités N par cristal (généralement équivalent à l'épaisseur de la particule), de 5-15 (Nadeau *et al.*, 1984a). Dans le cas des DRX, on suppose que la diffraction 00l est principalement induite par les particules épaisses (5<N<15) et que les particules de très faible épaisseur (quelques feuillets élémentaires) ne participent pas ou peu à la diffraction 00l. Cependant, McHardy *et al.* (1982) ont évoqué un phénomène de diffraction interparticulaire pour expliquer le comportement gonflant à l'éthylène glycol d'un échantillon argileux qui, au MET, ne semble constitué que de feuillets illitiques très fins. Ils expliquent le caractère interstratifié de leur échantillon sur les spectres de DRX par l'adsorption des molécules d'éthylène glycol sur les interfaces comprises entre les particules illitiques fines dans les agrégats. A partir de cette observation, Nadeau *et al.* (1984 a et b) a prouvé expérimentalement ce phénomène en mélangeant différentes populations de particules (IS R1 à 50%I , épaisseur des particules ≈ 2nm et une bentonite 100%S, épaisseur des particules ≈ 1nm) dont le réarrangement des couches en fonction des proportions des deux pôles validait le concept de particules fondamentales et de diffraction interparticulaire. Ainsi, dans l'esprit des auteurs, le terme « particules fondamentales » désignent les plus petites particules argileuses physiquement séparables (particules de smectites et d'illites de 1 et 2 nm d'épaisseur respectivement). Srodon *et al.* (2000) conserve ce terme en précisant que les particules fondamentales se présentent généralement sous la forme de blocs (« Mac Ewan crystallites ») et que leur présence en tant qu'entité isolée au MET est le résultat de la préparation (gonflement infini osmotique dans les interfoliaires hydratés). Nadeau (1985, 1987) a établi par la suite plusieurs relations entre les dimensions de ces particules fondamentales qu'il relie à différents mécanismes de croissances cristallines. A partir du modèle des particules fondamentales (Figure IV-12), Nadeau *et al.* (1985) et Nadeau et Bain (1986) ont opposé un nouveau mécanisme d'illitisation des smectites pendant la diagenèse au mécanisme feuillet par feuillet proposé par Hower *et al.* (1976), pour lequel les feuillets de smectites se transformeraient en feuillets d'illites par compaction du système cristallin sur le K adsorbé au cours de la diagenèse (dissolution des feldspaths). Ces auteurs ont proposé, en effet, que l'illite dans les shales se forme à partir du fluide après dissolution des feuillets de smectites, comme c'est le cas dans les grès. Il s'agirait alors non plus d'une transformation mais d'une réaction de dissolution/cristallisation. Suite à ce modèle, de nombreuses études se sont focalisées sur le type de mécanismes de nucléation et de croissance cristalline lors de ces modifications, essentiellement à partir de la distribution des tailles de cristaux (CSD) (par ex., Eberl et Srodon, 1988 ; Inoue *et al.*, 1988 ; Eberl *et al.*, 1990, 1998 a et b ; Srodon *et al.*, 2000). La méthode K-Ar a par ailleurs été employée pour essayer d'améliorer les connaissances dans ce domaine (Clauer *et al.*, 1997a ; Srodon *et al.*, soumis).
Toutes ces études ont été réalisées principalement sur des échantillons dépourvus de minéraux détritiques (essentiellement des bentonites). Ce type d'analyse est donc peu envisageable dans le cas de la présente étude. Néanmoins, l'identification de telles particules et la possibilité offerte actuellement de pouvoir les séparer ont ouvert dans le cadre de ce travail des perspectives d'atteindre les âges de formation de la population authigène identifiée au MET (quel que soit le mécanisme de formation envisagé). Quatre fractions <2µm ont donc été envoyées à l'institut de Géologie de Krakow (Pologne) sous forme de pâtes humides (HTM 938, 1151, 80633, 2350) pour l'extraction des particules fondamentales. Les échantillons ont été traités selon le

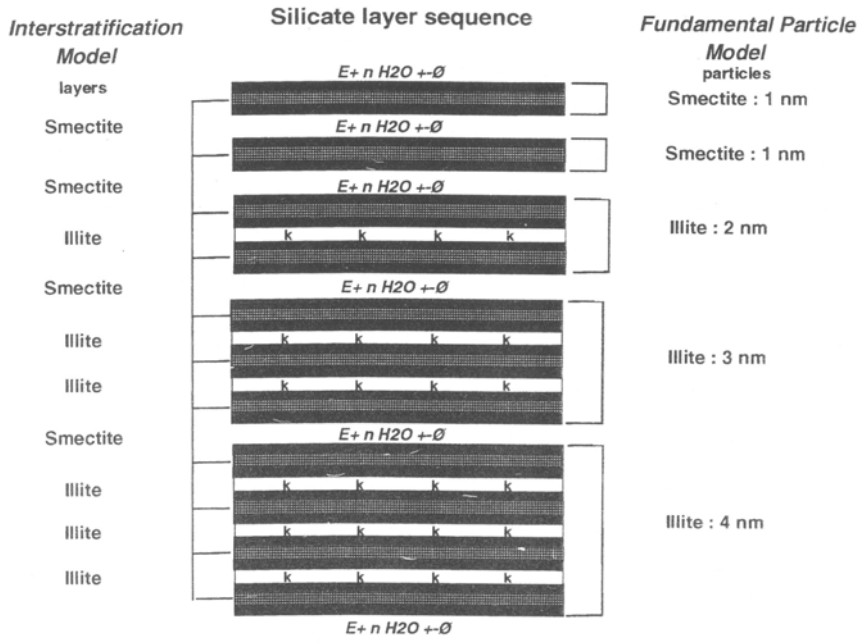


FIG. 3. Silicate layer sequence of illite-smectite based on interstratification within MacEwan crystallites (left) and the fundamental particle model (right). Two to one (2:1) silicate layers are represented by two tetrahedral sheets (black) joined by one octahedral sheet (stippled). Exchangeable cations, water, or organic molecules such as ethylene glycol are indicated by E + nH_2O ± ∅ , and planes of non-exchangeable cations within fundamental illite particles or interstratified illite layers are represented by 'k's. Note that a single 2:1 silicate layer is identical to an elementary smectite particle according to the fundamental particle model, but not to a smectite layer in the interstratification model where the octahedral sheets are taken as the layer boundaries (modified after Nadeau & Bain, 1986; and G. Brown, pers. comm.).

Figure IV-12 : Comparaison des modèles d'interstratification (MacEwan crystallites) et des particules fondamentales (extrait de Nadeau, 1999).

protocole établi par Jackson (1975) pour enlever les carbonates, la matière organique et les oxydes de Fe. Lors de la décarbonatation, les échantillons sont chauffés avec de l'acide acétique, le pH étant tamponné par addition d'acétate de sodium (dans le protocole de décarbonatation utilisé au CGS, l'échantillon est auto-tamponné par le Ca libéré à partir des carbonates par ajout successif de HCl 10%). Ainsi, les cations échangeables ou adsorbés sur les particules argileuses sont remplacés par Na. Les excès de solution électrolytique sont retirés par centrifugation, puis par dialyse. Les échantillons sont alors remis en suspension diluée (1g/l), afin d'assurer le gonflement osmotique des cristaux interstratifiés et ainsi de concentrer les particules fondamentales de différentes épaisseurs dans différentes fractions granulométriques (Srodon, communication personnelle). Ces fractions sont obtenues au moyen d'une centrifugeuse à grande vitesse et à débit continu (Srodon et Clauer, 2001) permettant de séparer des fractions plus fines que 0,02µm. Par la suite, la distinction sera faite entre « fraction argileuse » de la cible (fractions <0,2µm ; 0,2-2µm ; <2µm) et « particules fondamentales » (fractions <0,02µm ; 0,02-0,05µm ; 0,05-0,2µm).

4-2-2. Résultats minéralogiques et géochimiques

Les analyses DRX de ces fractions distinguent l'échantillon HTM 938 (389m) des trois autres. Celui-ci correspond à un mélange d'illite et d'I/S sans chlorite ni

kaolinite. Les I/S sont désordonnés avec 50%S (basé sur la présence du pic à 17Å et position du pic 003 à 15,95°2θ). Les trois autres échantillons sont très semblables, ils contiennent tous beaucoup de kaolinite et d'illite et une faible quantité d'I/S ordonnés R1. Ces I/S contiennent respectivement 30%S (pic à 16,65°2θ), 30-40%S (pics à 16,65 et 32,70°2θ) et 25-30%S (pics à 7,12 et 16,65°2θ) pour les échantillons HTM 1151 (441m), 80633 (454m) et 2350 (472m). Les observations au MET confirment la présence abondante de lattes dans tous les échantillons (Planche photo E). On

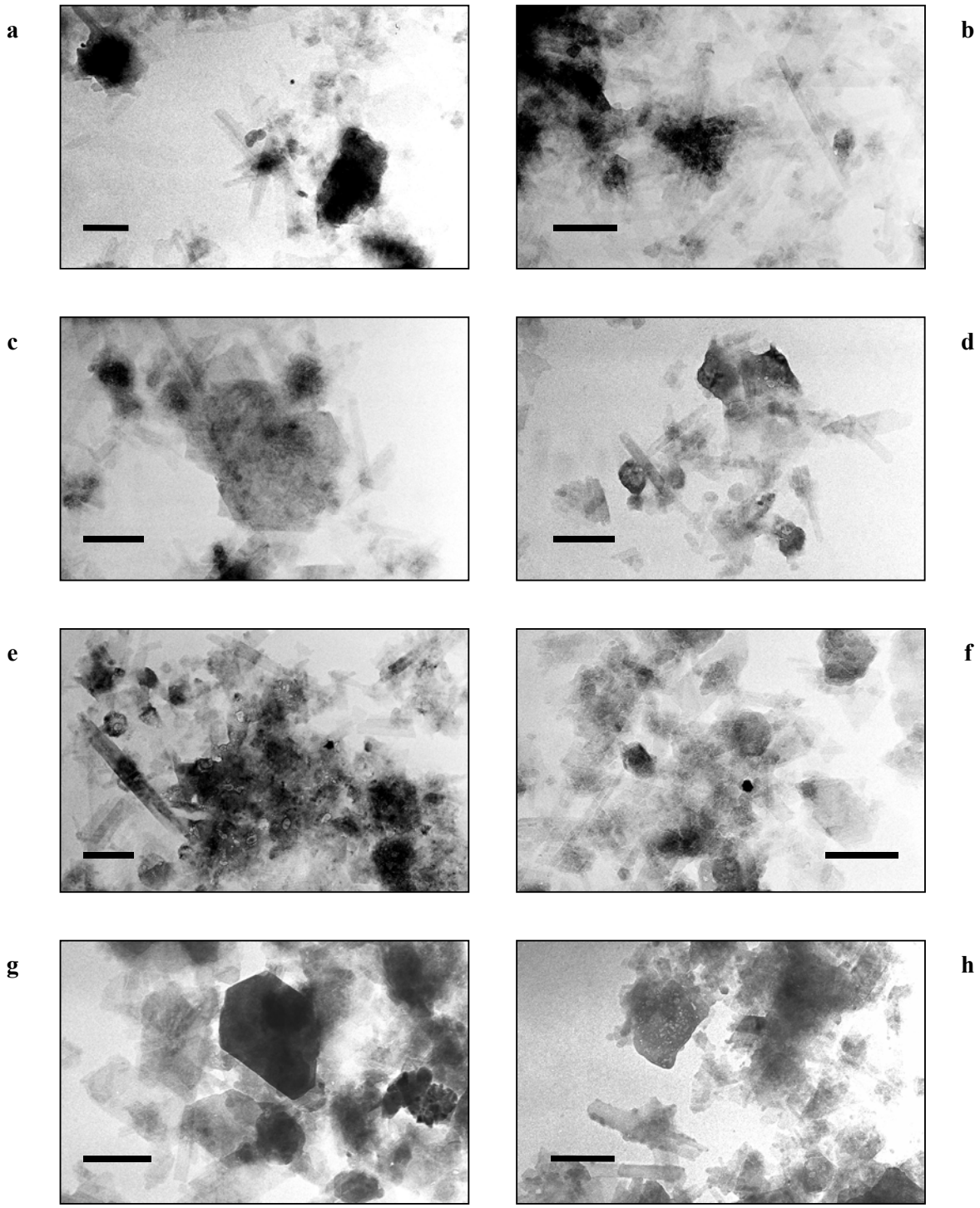


Planche photo E : Photos au MET des particules fondamentales. (a, b, c) : HTM 938 <0,02µm. (d, e) : HTM 80633 <0,02µm. (f) : HTM 1151 <0,02µm. (g, h) : HTM 2350 0,02-0,05µm. Barre échelle : 0,2µm.

retrouve également des particules floconneuses très fines, pouvant être assimilées à des smectites, d'autres aux bords plus réguliers (illites ?). La présence de kaolinite a également été mise en évidence (Planche photo E, g).
Les analyses géochimiques ont été reportées dans les mêmes diagrammes triangulaires que ceux utilisés pour les fractions argileuses de la cible (Figure IV-13). Les résultats globaux sont donnés en annexe. D'un côté, les remplissages tétra- et octaédriques sont très homogènes et comparables à ceux de la fraction argileuse de la cible, avec une légère différence pour l'échantillon le moins profond (389m) sensiblement moins alumineux (même phénomène dans la cible). Par contre les teneurs en K et en Na sont très variables selon la fraction granulométrique, ce qui n'est pas le cas dans la cible argileuse (Figure IV-13). Cette variation est due au fait que préalablement à l'extraction des particules fondamentales, l'échantillon est saturé en Na par échange cationique avec une solution d'acétate de Na. Ainsi, cet échange sera d'autant plus important que l'échantillon sera riche en feuillets gonflants (les échantillons au départ ont des faibles teneurs en Na, cf. paragraphe 3-1 chap. IV). Ainsi, les variations de teneurs observées peuvent être considérées comme reflétant la proportion de feuillets gonflants. On observe ainsi que d'une manière générale, les fractions les plus grossières (0,05-0,2µm) sont celles qui présentent les teneurs en Na les plus élevées, donc probablement plus smectitiques que les fractions les plus fines. Cependant, la fraction <0,02µm de l'échantillon HTM 80633 (454m) fait exception à cette règle avec des teneurs en Na représentant plus de 90% du remplissage de l'espace interfoliaire.

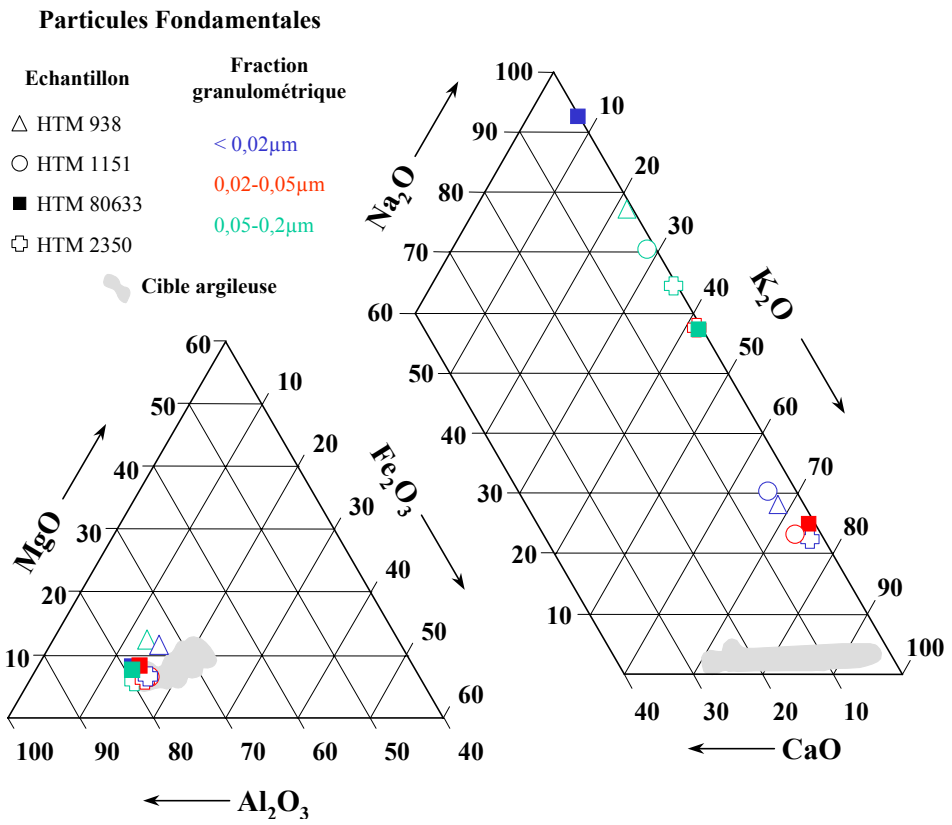


Figure IV-13 : Compositions chimiques des particules fondamentales reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite). Les symboles distinguent chaque échantillon et les couleurs chaque fraction granulométrique (domaine grisé : cible argileuse, figures IV-7&8).

4-2-3. Résultats K-Ar

L'échange cationique observé auparavant n'affecte pas les résultats K-Ar, Clauer *et al.* (1993) ayant montré qu'il n'y avait pas de départ préférentiel de $^{40}Ar_{rad}$ par rapport à ^{40}K, après traitement des fractions argileuses avec différents réactifs (acides ou résine échangeuses de cations). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV-3, dans lequel il est visible qu'un nombre important de duplicatas a été réalisé. Ces valeurs ont de plus été reportées en fonction de la profondeur, le long de la séquence et comparées à celles obtenues pour la fraction argileuse (Figure IV-14). Les âges sont compris entre 154,9 ± 4,6 et 174,3 ± 5,4 Ma, 166,5 ± 6,6 et 174,6 ± 5,3 Ma, 184,5 ± 7 et 278,9 ± 9,9 Ma pour les fractions <0,02µm, 0,02-0,05µm et 0,05-0,2µm respectivement. Ces valeurs sont égales ou supérieures à l'âge stratigraphique théorique, notamment pour la fraction la plus « grossière » (0,05-0,2µm). Ces âges ponctuels renseignent peu sur la formation de ces particules car ils sont variables d'un échantillon et d'une fraction à l'autre. Cependant, reportés dans un diagramme isochrone (Figure IV-15), les points expérimentaux correspondant aux différentes fractions granulométriques fournissent des âges de 162 ± 2 Ma et de 178 ± 1 Ma (fractions <0,02µm et 0,02-0,05µm respectivement). Les ordonnées à l'origine, proches de la composition isotopique actuelle de l'atmosphère de 295,5[1] (Nier, 1950), ainsi que les bonnes corrélations suggèrent que ces valeurs K-Ar peuvent être considérées comme des âges. Si l'âge de 162 Ma peut être interprété comme un âge de formation syn-sédimentaire des particules les plus fines, la signification de l'âge à 178 Ma n'est pas aussi triviale. Comme dans les paragraphes

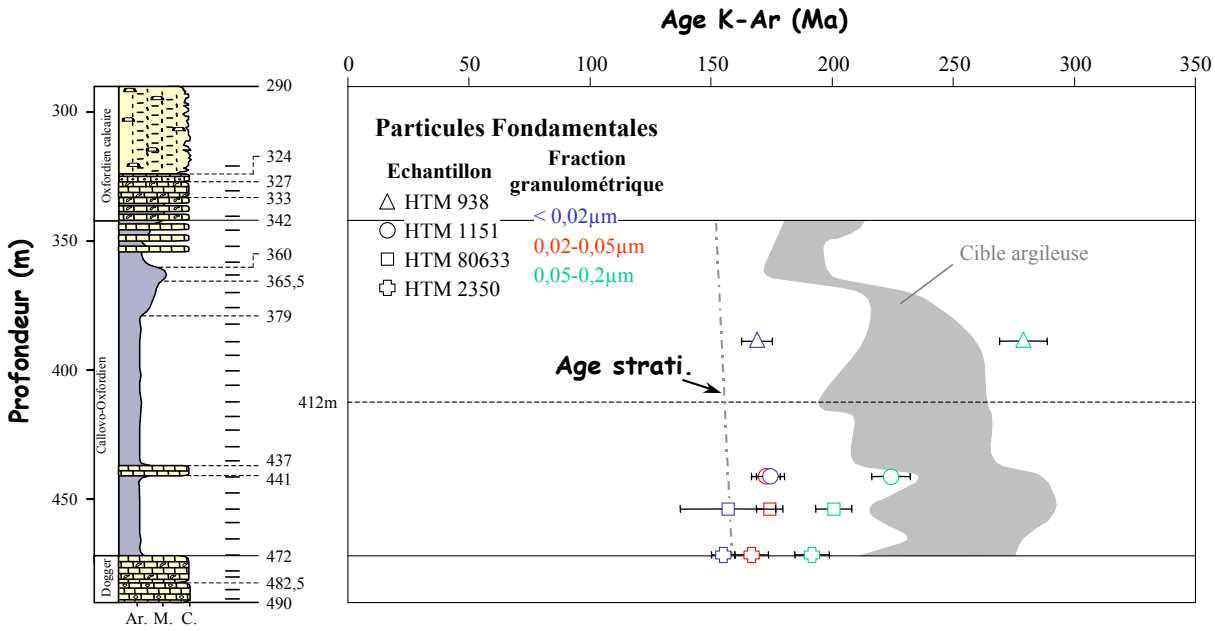


Figure IV-14 : Valeurs K-Ar des particules fondamentales en fonction de la profondeur. La zone grisée correspond aux variations des valeurs K-Ar des fractions granulométriques de la cible (Figure IV-11).

[1] On considère que pour des roches vieilles de quelques centaines de millions d'années, cette composition a peu varié, même s'il est vrai qu'il est impossible de contraindre la composition isotopique de Ar atmosphérique dans le temps, celle-ci dépendant de la désintégration de ^{40}K dans la croûte et le manteau et du temps de diffusion de cet Ar vers l'atmosphère.

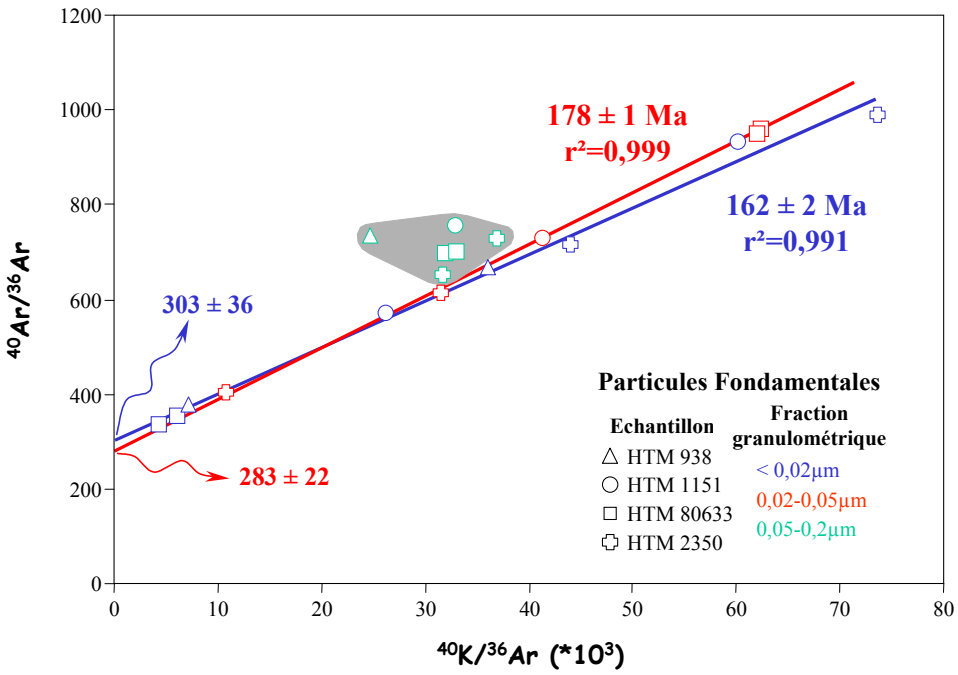


Figure IV-15 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar$ en fonction de $^{40}K/^{36}Ar$ pour les fractions <0,02µm et 0,02-0,05µm des particules fondamentales, la fraction 0,05-0,2µm ne présentant pas de corrélation.

précédents, on peut supposer que cette valeur reflète un mélange entre deux populations d'âge différent. Cependant, la proximité des points expérimentaux indique que dans un tel cas les minéraux impliqués sont proches (K/Ar similaires) et les paragénèses d'époques voisines. D'un autre côté, en considérant ces valeurs comme des âges « vrais », on peut penser que la fraction la plus fine représente les germes (nucléation) de nouvelles particules (génération 2 : 160Ma) à partir d'un matériel plus ancien (génération 1 : 180Ma). Toutefois, cette hypothèse nécessite

Tableau IV-3 : Résultats K-Ar sur particules fondamentales.

Fraction	n° éch.	Prof. (m)	K_2O (%po)	^{40}Ar rad (10^{-6} cm^3/g STP)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ (x10^6)	Age en Ma (± 2σ)
<0,02µm	HTM 938	389	**3,49**	19,92	55,82	669	0,036	**168,9** (6,4)
				21,24	21,03	374	0,007	**179,5** (17,2)
	HTM 1151	441	**4,27**	25,18	68,44	936	0,060	**174,3** (5,4)
				25,03	48,39	573	0,026	**173,2** (7,4)
	HTM 80633	454	**1,68**	8,85	12,22	337	0,004	**158,1** (26,0)
				8,89	16,24	353	0,006	**157,1** (19,5)
	HTM 2350	472	**4,67**	24,65	58,74	716	0,044	**156,7** (5,5)
				24,35	70,21	992	0,074	**154,9** (4,6)
0,02-0,05µm	HTM 1151	441	**4,33**	25,28	59,62	732	0,041	**172,6** (6,0)
	HTM 80633	454	**4,41**	25,98	69,00	953	0,062	**174,0** (5,3)
				26,06	69,32	963	0,062	**174,6** (5,3)
	HTM 2350	472	**4,08**	22,95	51,99	615	0,031	**166,5** (6,6)
				22,89	26,88	404	0,011	**166,1** (12,5)
0,05-0,2µm	HTM 938	389	**3,24**	31,52	59,68	733	0,025	**278,9** (9,9)
	HTM 1151	441	**3,50**	26,96	60,84	755	0,033	**224,4** (7,8)
	HTM 80633	454	**4,08**	28,43	57,69	698	0,032	**204,1** (7,4)
				27,94	57,94	703	0,033	**200,8** (7,2)
	HTM 2350	472	**3,98**	25,92	59,51	730	0,037	**191,5** (6,7)
				24,93	54,84	654	0,032	**184,5** (7,0)

que le fractionnement granulométrique sépare parfaitement deux populations argileuses présentant des tailles de particules différentes et qu'aucune croissance cristalline (Oswald ripening) ne se soit produite par la suite. Cela paraît très improbable et il faut donc privilégier l'explication d'un mélange entre deux familles d'argiles très proches en compositions et en âges. L'absence de corrélation pour la fraction 0,05-0,2µm soutiendrait plutôt cette hypothèse. La valeur à 162 Ma serait alors un âge minimum de formation des particules les plus fines, mélangées avec des particules légèrement plus anciennes mais très proches en caractéristiques.

5. EXPERIENCES DE LAVAGE DES PARTICULES ARGILEUSES

La méthode de lavage des particules argileuses (cf. chapitre II pour le protocole) a été appliquée à huit fractions <0,2µm et aux différentes fractions de particules fondamentales avec deux objectifs : (1) étudier les phases minérales solubles à l'acide, intimement liées aux minéraux argileux et (2) établir des relations de genèse entre ces phases solubles et les phases résiduelles argileuses. Cette deuxième approche est essentielle car elle va permettre d'utiliser le chronomètre Rb-Sr sur les couples lessivat-résidu (ex. dans Zwingmann *et al.*, 1999), et de pouvoir confirmer (ou nuancer) les valeurs K-Ar.
Les tableaux de résultats sont donnés en annexe. Dans la suite, on désignera par fraction argileuse les fractions <0,2µm, 0,2-2µm et <2µm et par particules fondamentales les fractions <0,02µm, 0,02-0,05µm et 0,05-0,2µm.

5-1. La fraction argileuse <0,2µm

5-1-1. Compositions en éléments majeurs et en traces

La chimie des lessivats et des résidus a été normalisée par rapport à la fraction non-traitée afin de mettre en évidence les mobilités des éléments lors du lessivage (Figure IV-16 a et b). Les lessivats sont enrichis en Ca, P, Sr, Fe, Mn pour les éléments majeurs et en Pb, Cu, Co, Th, U, Ba pour les éléments en traces. Les phases mises en solution sont donc principalement une phase carbonatée et/ou phosphatée, ainsi que des oxy-hydroxydes de Fe et Mn. L'appauvrissement marqué en Ti peut s'expliquer par la précipitation de rutile dans la solution, qui a fixé Ti et entraîné Al expliquant ainsi la légère diminution des teneurs dans les lessivats alors qu'aucune variation n'est observée dans les résidus. Mises à part ces deux exceptions, les variations de teneurs dans les résidus sont parfaitement anti-corrélées avec celles des lessivats, seules les amplitudes de ces variations ne sont pas proportionnelles. Ceci peut s'expliquer par le fait que les quantités de matière en solution sont très faibles comparées à celles du matériel de départ (2-10mg en solution pour 50-170mg au départ, soit en moyenne environ 5‰$_p$ en solution). Lorsque les teneurs sont ramenées en µg d'élément par gramme d'échantillon, la précision sur celles des lessivats est moins bonne entraînant de plus grandes fluctuations. De plus, le spectre de l'échantillon HTM 80755 (465m) présente des variations élémentaires similaires à celles des autres échantillons mais 30% plus faibles. Ce phénomène peut s'expliquer par une perte de matériel solide lors du lessivage, cet échantillon bouclant très mal entre les poids de départ, des résidus et du matériel en solution.

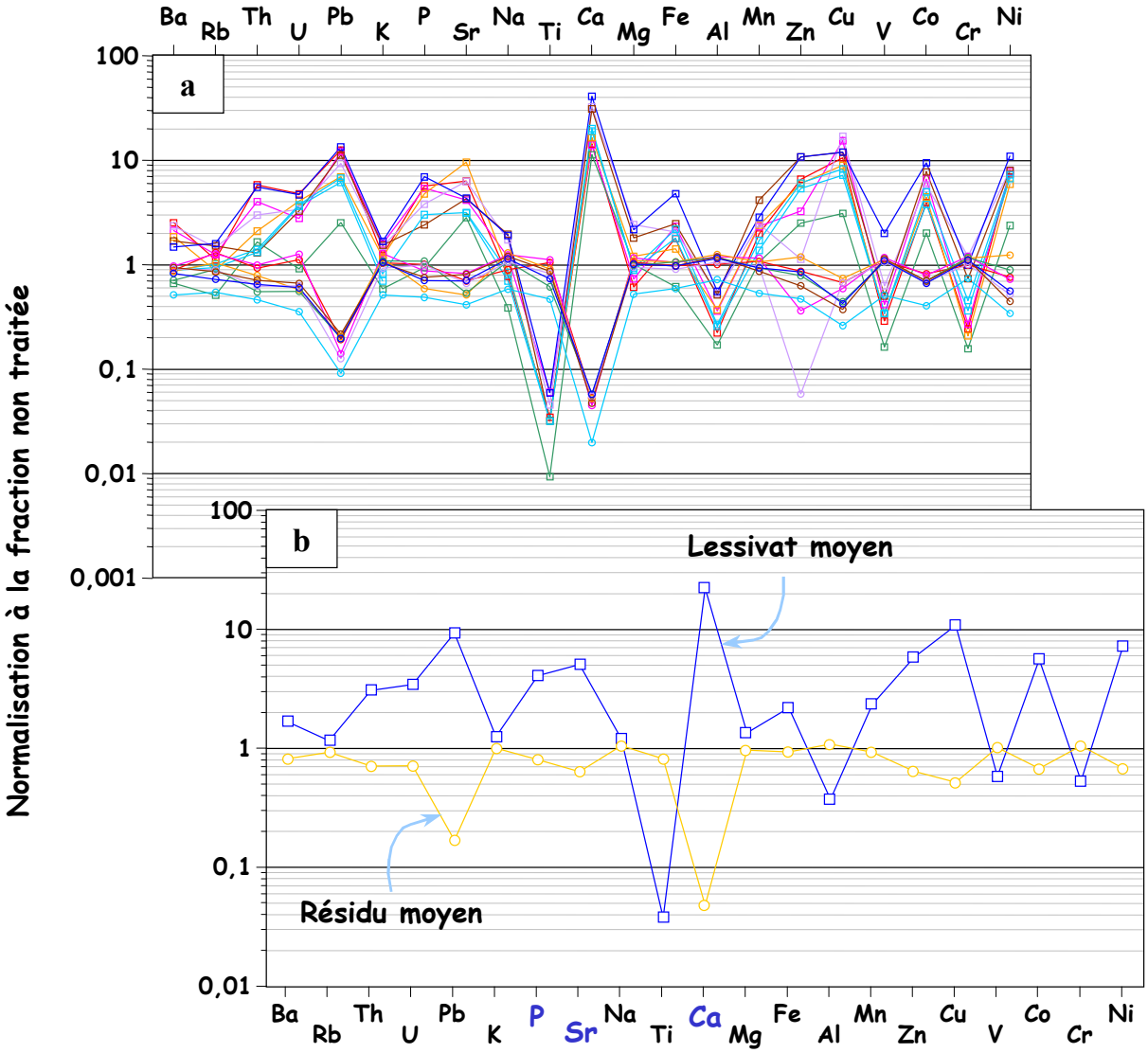


Figure IV-16 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des résultats des expériences de lixiviations à HCl dilué (1N). (a) Fractions <0,2µm. (b) Valeurs moyennes des lessivats et résidus des fractions <0,2µm. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante.

5-1-2. Terres Rares

Les spectres de Terres Rares normalisées par rapport à la fraction non-traitée des lessivats (Figure IV-17) se présentent sous une forme concave typique de la forme de spectres de TR d'une phase phosphatée (Grandjean-Lécuyer *et al.*, 1993 ; Ohr *et al.*, 1994). De même, l'anomalie négative en Ce (cf. tableau en annexe) serait le témoignage de la signature du fluide avec lequel elle se serait formée. Cette signature est typique d'une eau d'origine marine. Ces observations ainsi que l'enrichissement du lessivat en Ca, P et Sr permettent de conclure que la phase prédominante dans les lessivats, outre les oxydes de Fe et Mn, est un phosphate qui se serait formé en équilibre avec un fluide de signature marine.
Les résidus présentent des spectres de TR similaires, appauvris par rapport à la fraction non traitée à l'exception du La et du Ce. Seuls deux échantillons présentent un enrichissement en TRL (HTM 2660 et 80577 respectivement situés à 346 et 363m de profondeur). Ces deux échantillons se caractérisent essentiellement par des

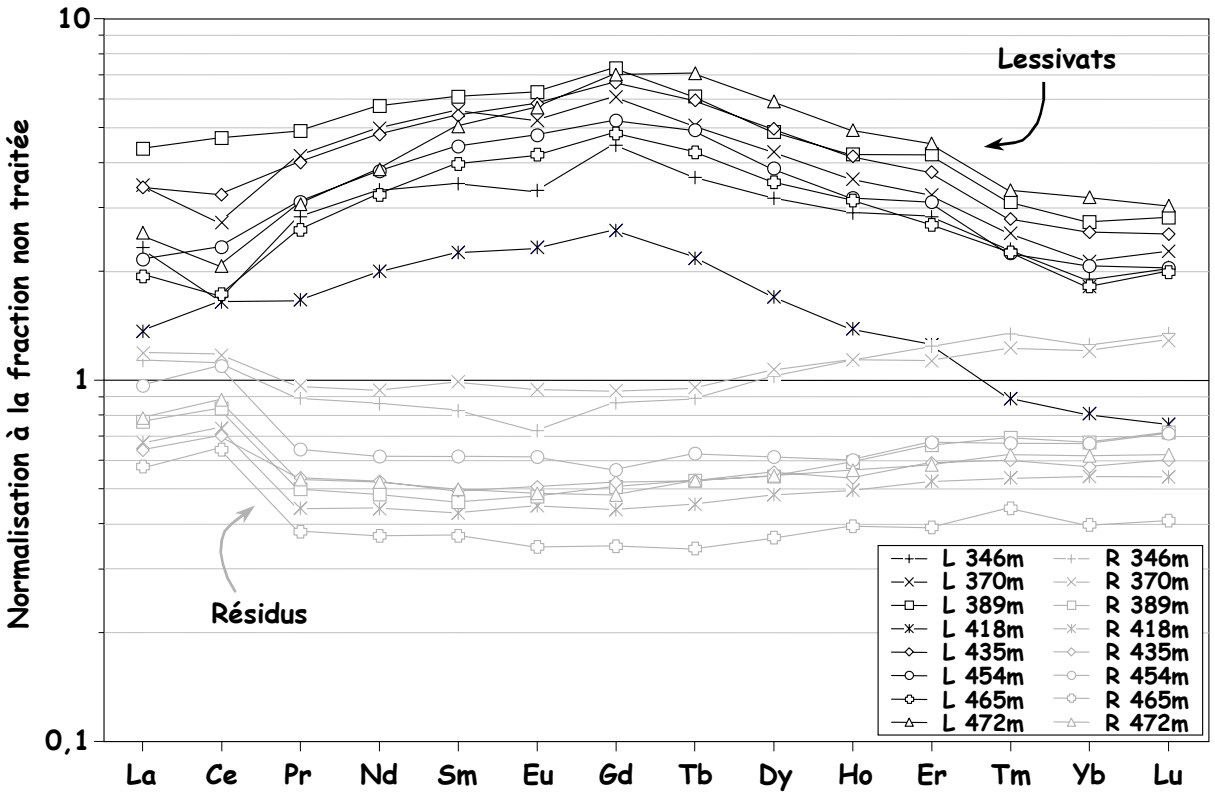


Figure IV-17 : Spectres de terres rares des lessivats et des résidus, normalisés à la fraction non-traitée correspondante (fractions <0,2µm). La forme concave des lessivats est similaire à celle de spectres de phosphates. Légende : L= lessivat, R = Résidu, xxx m = profondeur de l'échantillon.

teneurs en TR dans la fraction non-traitée deux à trois fois plus faibles que dans le reste des échantillons (68ppm par rapport à 120-180ppm) et une absence d'anomalie en Ce, car non significative dans l'erreur de mesure.

5-1-3. Résultats Rb-Sr

Reporté dans un diagramme isochrone Rb-Sr, l'alignement entre les lessivats, les résidus et la fraction non-traitée n'est pas une droite isochrone, mais traduit plutôt un mélange (Figure IV-18). En effet, l'âge déduit de la pente de l'alignement est légèrement trop vieux (188 Ma). Cependant, en regardant attentivement l'alignement des lessivats, on peut distinguer deux comportements :

- Les points correspondant à la partie supérieure de la séquence (entre 346 et 418m) s'alignent suivant une droite sans signification d'âge (264 Ma) mais dont l'ordonnée à l'origine est comparable à la composition isotopique de l'eau de mer callovo-oxfordienne (Jones *et al.*, 1994 ; Maes, 2001). Cet alignement pourrait être interprété comme une droite de mélange entre une phase carbonatée formée à l'équilibre avec l'eau de mer (ou avec un fluide très proche) lors de la sédimentation et une phase non identifiée, plus radiogénique, correspondant probablement à la contribution des minéraux argileux et plus particulièrement des feuillets smectitiques, lieux privilégiés d'échanges cationiques.
- Les points correspondant aux échantillons situés dans la partie inférieure de la séquence (ente 418 et 472m) s'alignent suivant une pente équivalente à un âge

d'approximativement 95 Ma (± 30 Ma). On peut interpréter cette valeur Rb-Sr comme étant un âge de formation d'une phase soluble à HCl, capable de fixer Rb et donc de produire du $^{87}Sr_{rad}$, pour permettre une datation. Cette phase pourrait correspondre aux phosphates identifiés à partir des analyses chimiques. Ces phosphates se seraient formés à partir d'un fluide plus évolué que l'eau de mer contemporaine ($^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,710$), enrichi en Sr radiogénique durant les interactions avec les minéraux, notamment les minéraux argileux. Si cette observation s'avérait exacte, cela signifierait qu'une circulation post-sédimentaire de fluides dans la séquence a pu précipiter des phases carbonatées et phosphatées. Pour essayer de confirmer cela, les mêmes expériences de lixiviation ont été réalisées sur les particules fondamentales, qui ont peut-être enregistrer plus précisément cet événement.

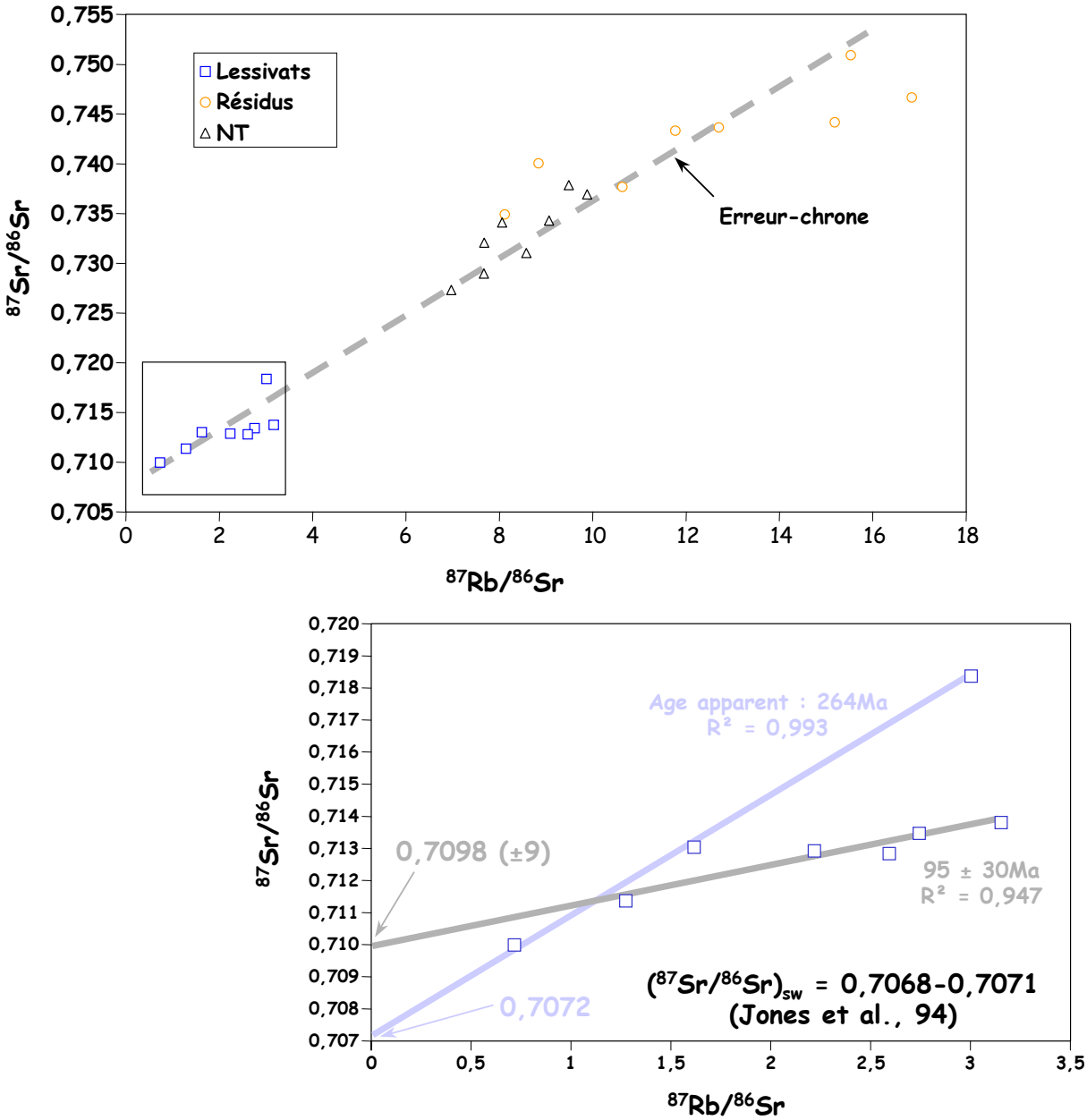


Figure IV-18 : Données Rb-Sr des lessivats, résidus et fractions non-traitées reportées dans un diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$ (fractions <0,2µm).

5-2. Les particules fondamentales

5-2-1. Géochimie

Les résultats géochimiques obtenus sur ces fractions sont beaucoup plus dispersés et du même coup moins reproductibles d'un échantillon à l'autre. Ceci est dû en tout premier lieu aux quantités différentes de matériel de départ : pour certaines fractions, notamment les plus fines, la rareté du matériel a obligé à réaliser ces expériences sur 20 mg d'échantillon environ, ce qui induit une grande erreur sur les quantités d'éléments qui passent en solution. Cependant, les variations des éléments d'une fraction et d'un échantillon à l'autre sont comparables et les valeurs moyennes de tous les échantillons sont représentatives de ces variations. Seules ces dernières ont donc été reportées et commentées (Figure IV-19). D'une manière générale, les comportements des éléments et des phases solubles à HCl sont similaires entre la fraction <0,2µm de la cible (en grisé) et les particules fondamentales. On observe en effet un enrichissement du lessivat (et un appauvrissement réciproque du résidu) en Ca, P, Pb, Mn, Co, Cu lié à la mise en solution de carbonates. Cependant, à la différence de la fraction argileuse, les lessivats des particules fondamentales sont fortement enrichis en Na et appauvris en Sr et Zn (et inversement les résidus). Les teneurs en Na s'expliquent par le fait que les particules fondamentales ont été saturées en Na lors de la préparation des échantillons (par échange cationique dans l'espace interfoliaire et par adsorption sur les surfaces des particules). Lors du lavage à HCl, Na est donc préférentiellement mis en solution. En poursuivant ce raisonnement, le fait que le lessivat se retrouve appauvri en Sr et Zn par rapport à ce qui a été observé pour les fractions <0,2µm, indique que ces éléments proviendraient essentiellement de l'interfoliaire et non pas des carbonates comme supposé auparavant, et qu'ils auraient été remplacés dans le cas des particules fondamentales par Na. Ce phénomène ne s'observe pas dans le cas de K, ce qui suppose que ces échanges ont lieu dans les espaces interfoliaires dans lesquels les cations sont les moins fixés, i.e. ceux des feuillets smectitiques. Cette évolution des

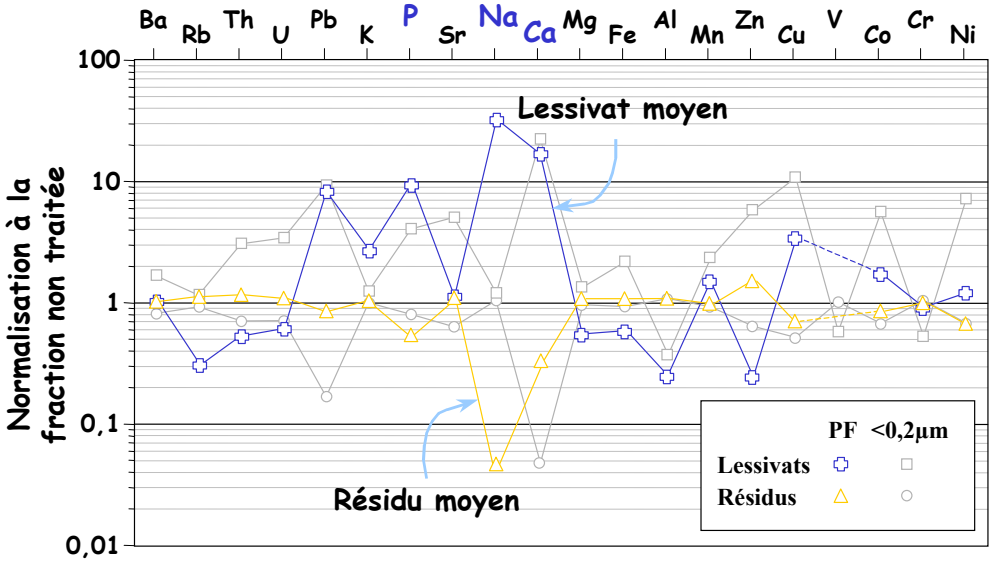


Figure IV-19 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des compositions chimiques moyennes des lessivats et résidus, obtenues après lixiviation à HCl dilué (1N) sur les particules fondamentales. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante. Les résultats obtenus pour la fraction <0,2µm (Figure IV-16) sont également reportés (figurés grisés).

remplissages octaédriques et interfoliaires suivant les différents traitements (saturation Na et lavage HCl) peut être mise en évidence dans les diagrammes triangulaires utilisés jusqu'à présent (Figure IV-20). Dans le diagramme Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3, la chimie des résidus est identique à celles des fractions avant lixiviation, confirmant le fait que le lavage n'affecte pas les cations octa- et tétraédriques des feuillets argileux. Par contre, les lessivats montrent un enrichissement systématique en Fe (et en Mg pour l'échantillon HTM 938 <0,02µm) probablement dû à la mise en solution d'oxydes de Fe (et de carbonates à Mg). Ce départ est toutefois minime car il n'affecte pas la chimie des résidus. Les plus grandes variations sont observées dans le diagramme CaO-Na_2O-K_2O reflétant les cations interfoliaires. Après la saturation en Na (qui s'est substitué aux divers cations dans les feuillets gonflants), le remplissage interfoliaire était représenté par un mélange entre Na et K (feuillets smectitiques saturés en Na et feuillets illitiques). Le lavage à HCl dilué de ces particules provoque une ségrégation entre les résidus qui se caractérisent par un remplissage exclusivement potassique et les lessivats dont la chimie traduit une contribution essentiellement sodique (Figure IV-20). Ces comportements confirment donc que lors de la lixiviation, ce sont les feuillets gonflants qui échangent préférentiellement avec la solution alors que les feuillets illitiques sont peu affectés.
Les diagrammes de terres rares de ces échantillons sont difficilement exploitables, notamment en ce qui concerne les lessivats (concentrations trop proches des limites de détection). On peut cependant noter que les spectres des résidus sont semblables à ceux des fractions non-traitées correspondantes, à l'exception d'une anomalie négative en Eu. Même si cette anomalie ne se retrouve pas dans le lessivat (théoriquement positive) du fait d'une trop grande imprécision, on peut supposer que la phase soluble doit être caractérisée par une anomalie positive en Eu, sans pour autant pouvoir en préciser son origine.

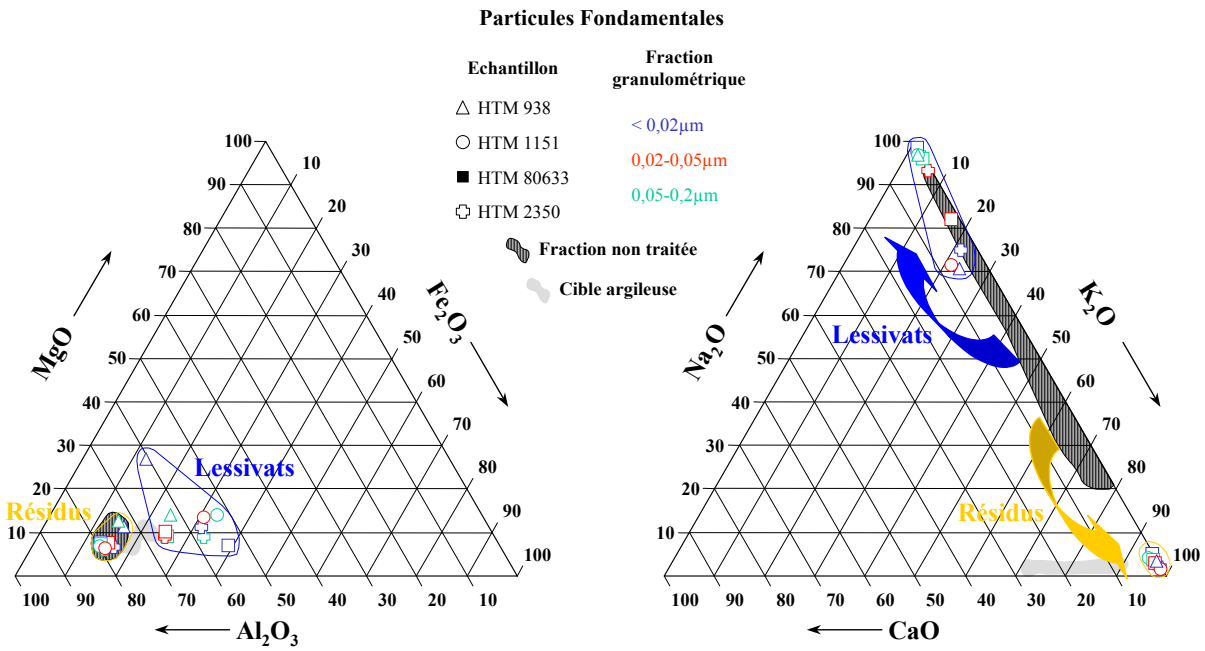


Figure IV-20 : Compositions chimiques des particules fondamentales reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite), après saturation Na (domaine hachuré) et après lavage HCl (Résidus : domaine orange et lessivats : domaine bleu). Les symboles distinguent chaque échantillon et les couleurs chaque fraction granulométrique (domaine grisé : cible argileuse, figures IV-7&8).

5-2-2. Comportement du système Rb-Sr

Les résultats Rb-Sr obtenus sur les lessivats, résidus et fractions non traitées des échantillons de particules fondamentales ont été reportés dans un diagramme de mélange $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de 1/Sr (Faure, 1986). Les résidus et les fractions non-traitées, à l'exception des échantillons HTM 938 et 80633 (<0,02µm), s'alignent suivant deux droites distinctes, alors que les lessivats ont des valeurs 1/Sr extrêmement dispersées, même en tenant compte de l'erreur sur les valeurs absolues des concentrations en Sr (Figure IV-21). L'alignement des résidus indique qu'il s'agit d'un mélange mécanique entre deux pôles, le premier faiblement radiogénique et riche en Sr, et le deuxième plus radiogénique avec des teneurs plus faibles en Sr. Ces pôles ne peuvent correspondre qu'à des feuillets illitiques de signatures isotopiques différentes. L'alignement des fractions non traitées implique que dans ces dernières, ce sont les signatures des résidus par rapport à celles des lessivats qui sont prépondérantes, car le départ de Sr lié à la fraction soluble ne modifie pas l'alignement correspondant au mélange mécanique. De plus, bien que les pentes des droites de mélange varient légèrement du fait du départ de Sr dans

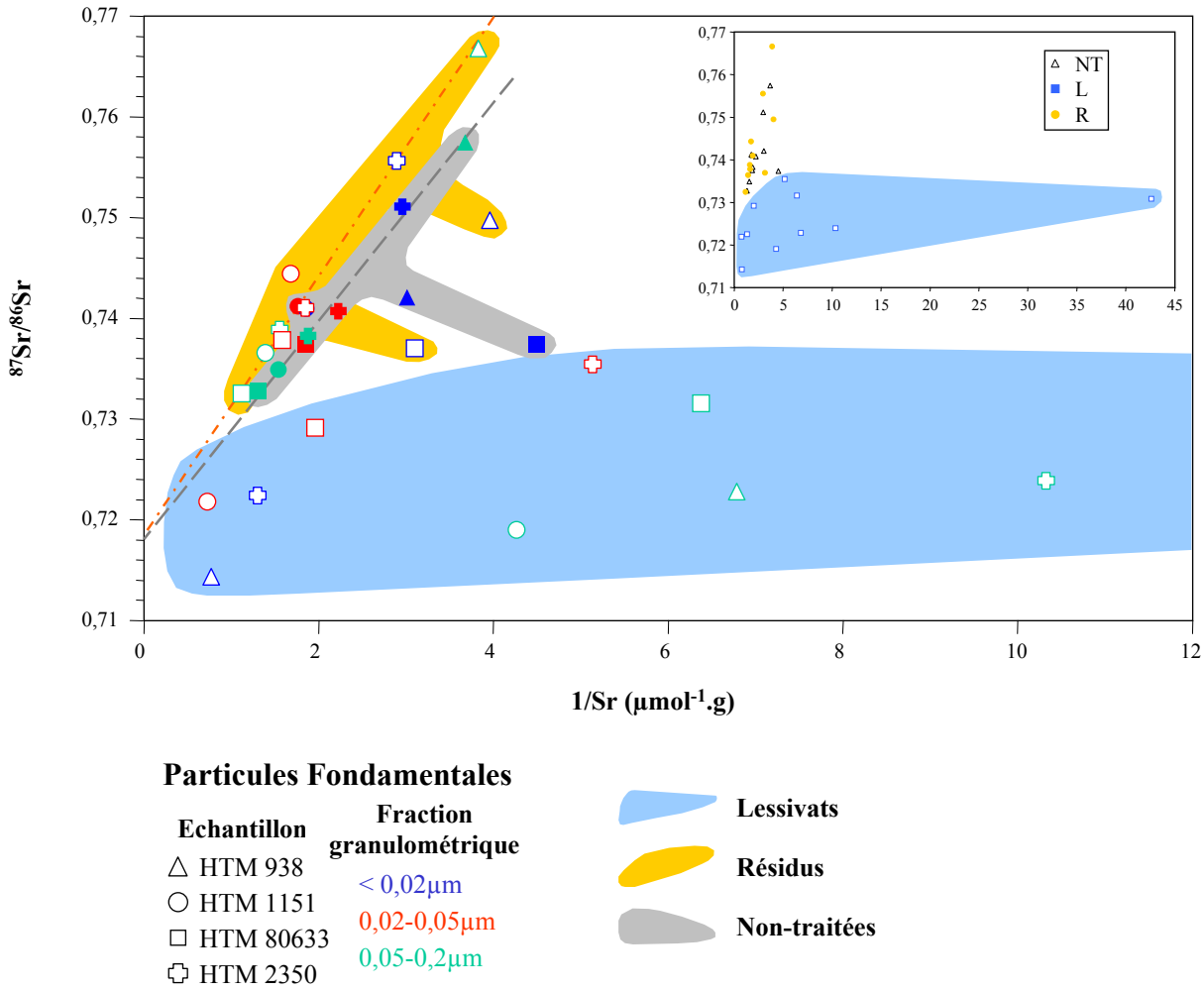


Figure IV-21 : Diagramme de mélange $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de 1/Sr. La distinction est faite par échantillon (forme du figuré) et par fraction granulométrique (couleur du figuré). Les lessivats, résidus et fractions non-traitées sont regroupés par zone de couleur. Pour éviter la confusion entre les résidus et les fractions non-traitées, proches sur le diagramme, les figurés des fractions non-traitées on été représentés par des figurés pleins.

les lessivats, les intercepts à l'origine restent à peu près constants, aux alentours de 0,718-0,719. Le lavage des particules ne modifie donc qu'un seul des deux pôles de mélange (le plus radiogénique) par départ en quantité variable dans la fraction soluble de Sr moins radiogénique. Le pôle moins radiogénique est par contre très peu affecté par le lavage.

Les deux échantillons qui ne sont pas concernés par le mélange montrent des comportements antinomiques lors du lavage à HCl. Le lessivat de l'échantillon HTM 938 (<0,02µm) est caractérisé par le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ le plus faible (0,71437) et une teneur en Sr parmi les plus élevées (117ppm). Ce comportement est sans doute à mettre en relation avec la minéralogie particulière de cet échantillon (présence d'I/S R0). Par contre, l'échantillon HTM 80633 (<0,02µm) est fortement marqué par des teneurs en Sr en solution très faibles (≈ 2ppm), sans modification conséquente du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Or, cette même fraction est également marquée par un important échange avec Na lors de la saturation des échantillons (cf. Figure IV-13), attribuée à la présence de feuillets smectitiques. Dans les deux cas, il est donc possible de relier les comportements de ces échantillons avec la présence de feuillets gonflants, qui est directement corrélée aux teneurs en Na dans les fractions. Dans les lessivats, les teneurs en Na sont inversement corrélées avec celles en Sr, notamment pour les fractions <0,02 et 0,02-0,05µm (Figure IV-22a). Par contre, les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ de ces mêmes fractions sont d'autant plus radiogéniques qu'il y a Na en solution (Figure IV-22b). Ces variations ne peuvent s'expliquer que par un mélange entre la contribution des feuillets de smectites et les carbonates intimement liés aux particules argileuses. Bien que ce mélange explique les variations des teneurs en Sr dans les lessivats, les deux seuls pôles ne sont pas responsables des variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les lessivats, les fractions 0,05-0,2µm s'écartant de ce modèle (Figure IV-22b).

La conclusion essentielle est que lors du lavage HCl des particules fondamentales, la saturation en Na met en évidence la contribution des cations interfoliaires sur la signature isotopique en Sr des lessivats.

Pour tracer ces échanges, la solution saturante devrait être caractérisée par un rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ et une concentration en Sr connus, ce qui permettrait d'identifier ce pôle dans les mélanges observés dans les phases solubles.

D'autre part, cette contribution permettrait d'expliquer les variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats obtenus dans le cas de la fraction <0,2µm (Figure IV-18), par

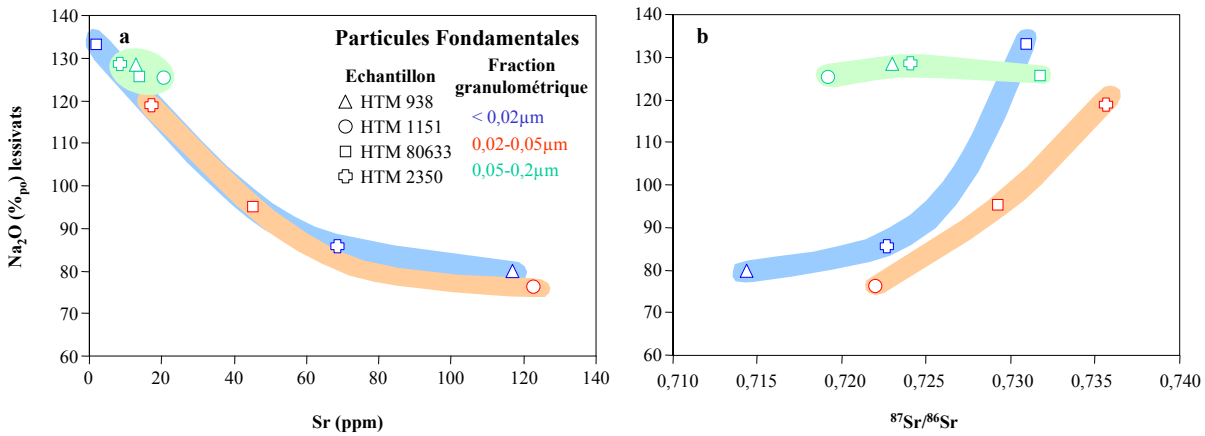


Figure IV-22 : Corrélations dans les lessivats entre les teneurs en Na_2O et (a) les teneurs en Sr et (b) le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Dans les fractions <0,02 et 0,02-0,05µm, les fortes teneurs en Na_2O correspondent aux teneurs en Sr les plus faibles et aux rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus radiogéniques.

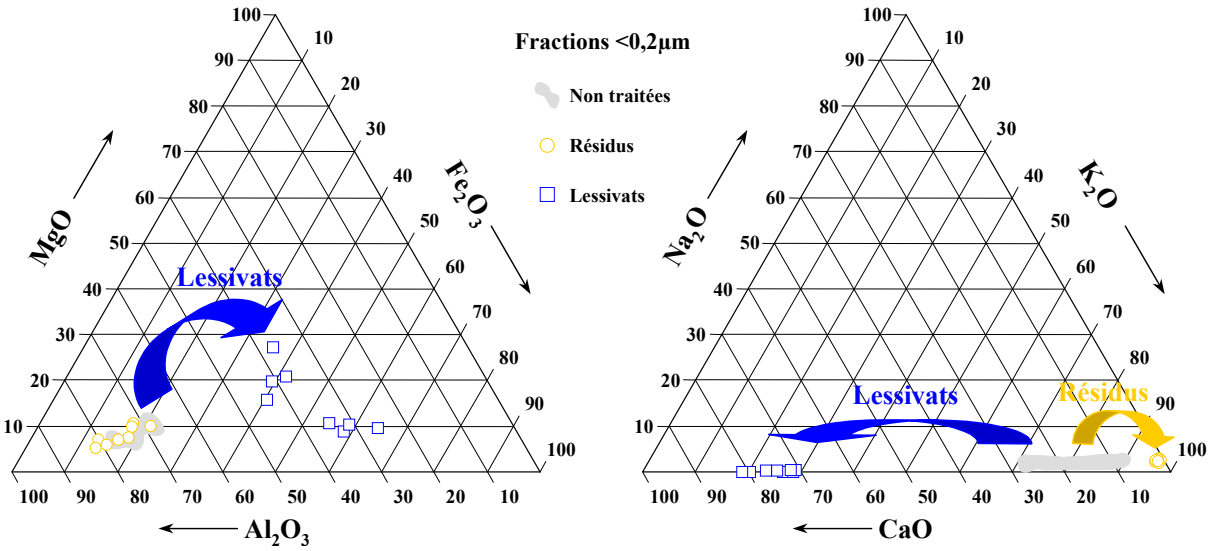


Figure IV-23 : Compositions chimiques des fractions <0,2µm reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite) avant (domaine grisé) et après lavage HCl (Résidus et lessivats).

un apport de Sr radiogénique provenant des feuillets smectitiques, plus nombreux dans la partie supérieure de la séquence. Ainsi, l'alignement observé pour les points compris entre 346 et 418m de profondeur, et qui donne un âge apparent de 264 Ma, pourrait correspondre à un mélange entre un Sr provenant d'une phase formée en équilibre avec l'eau de mer de l'époque (carbonates et/ou phosphates) et le Sr provenant de l'espace interfoliaire des smectites (dans ce cas, non saturées avec Na). De même, l'alignement obtenu pour les échantillons de la partie inférieure de la séquence, et qui donne un âge apparent de 95 Ma interprété comme un âge de formation d'une phase phosphatée, pourrait également s'interpréter comme un mélange entre une phase pauvre en Sr mais plus radiogénique que l'eau de mer de l'époque, avec un réservoir en Sr correspondant à la contribution des feuillets smectitiques, même si ceux-ci sont en moins grand nombre, invalidant de ce fait la notion d'âge de formation à 95Ma. Comme dans le cas des particules fondamentales, cette contribution des cations interfoliaires peut être mise en évidence dans les mêmes diagrammes triangulaires (Figure IV-23). Les lessivats s'enrichissent par rapport à la fraction non traitée correspondante en Fe, Mg et Ca provenant des oxydes, des carbonates et de l'interfoliaire. Les espaces interfoliaires résiduels sont exclusivement potassiques et correspondent aux feuillets illitiques.
Il devient ainsi délicat d'interpréter la valeur à 95Ma comme un âge de formation sans au préalable identifier la contribution des feuillets smectitiques dans la composition isotopique en Sr des lessivats.

6. LE NIVEAU BENTONITIQUE A 351,41M

6-1. Rappels

Une bentonite est, par définition, une roche argileuse constituée essentiellement de smectite sans distinction d'origine (Grim et Guven, 1978). Cependant, de plus en plus d'auteurs ont tendance à restreindre ce terme à des dépôts sédimentaires

smectitiques issus de l'altération de cendres volcaniques dans un environnement aqueux. De par son origine (dépôts de cendres), la bentonite est théoriquement exempte de matériel détritique. Dans le cas où ces smectites n'ont pas subi d'altérations post-sédimentaires (illitisation par ex.), l'étude chronométrique d'une telle roche peut donc nous fournir des informations chronostratigraphiques (Toulkeridis *et al.*, 1998 ; Srodon et Clauer, 2001).
Ce niveau a été mis en évidence au sein du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris par Pellenard (1998), qui avait détecté dans la séquence un niveau argileux centimétrique plus smectitique à 351,41m de profondeur (forage HTM102). L'origine volcanique de ce niveau a été confirmée par la présence de zircons, d'apatite, de quartz automorphes et de minéraux ferro-magnésiens ; de plus, la courbe d'analyse thermique différentielle de ce matériel correspondrait à celles de deux smectites, une beidellite ferrifère probablement détritique et une smectite d'origine volcanique (Pellenard *et al.*, 1999 et références citées).
L'échantillon est parvenu à Strasbourg sous forme de poudre déjà broyée. La méthode de désagrégation au cryostat n'a donc pas été employée dans le cas présent. Différentes fractions granulométriques (<0,2 ; 0,2-0,4 ; 0,4-1 et 1-2µm) ont été séparées de la fraction <2µm par ultracentrifugation (cf. chapitre Méthodes). Des études minéralogiques par diffraction des RX, des analyses géochimiques, des mesures K-Ar et des expériences de lixiviations pour permettre l'application du chronomètre Rb-Sr ont été réalisées sur chacune de ces fractions.

6-2. Minéralogie, cristallochimie, géochimie élémentaire

6-2-1. Minéralogie

La fraction <2µm est caractérisée par la présence abondante d'un matériel smectitique présentant un pic de diffraction aux alentours de 15Å qui gonfle à 17Å après saturation à l'éthylène glycol. A la base du pic, on peut distinguer un pic à 10Å traduisant la présence de matériel plus illitique ou micacé au sein de ce niveau. De plus, la kaolinite est bien marquée par la présence des pics à 3,58Å et 7,17Å sur le spectre « Normal », ce dernier se déplaçant à 10,4Å après traitement à l'hydrazine. Lors du fractionnement granulométrique, l'illite et la kaolinite s'enrichissent dans les fractions les plus grossières, alors que la fraction la plus fine (<0,2µm) est quasiment mono-minérale et exclusivement smectitique (Figure IV-24). Le programme de calcul NEWMOD© indique qu'il ne s'agit pas d'une smectite *s.s.* mais d'un mélange d'interstratifiés I/S, le premier très riche en feuillets gonflants (S=80%) expliquant la plus grande largeur de pic et le second plus riche en feuillets illitiques (S=40%), qui permet de reconstruire l'évasement observé du pic d(001) de l'I/S (Figure IV-24 et Tableau IV-4) sur le spectre théorique. Cependant, on peut observer une légère dérive de la position du pic d(001) dans la fraction la plus fine depuis la valeur 16,95Å vers une valeur légèrement plus faible. Afin de ne conserver uniquement que deux familles d'interstratifiés I/S, cette variation n'a pas été prise en compte par NEWMOD©. De plus, les intensités des pics d(002), d(003) et d(004) dans le cas des échantillons naturels sont systématiquement plus faibles que celles des spectres théoriques voire nulles. En fait, dans le cas des smectites naturelles, ces réflexions ne sont pas toujours observables (Holtzapffel, 1985) et le code de calcul NEWMOD© ne prend pas en compte cette variabilité naturelle et fait donc systématiquement apparaître ces réflexions dans les simulations.

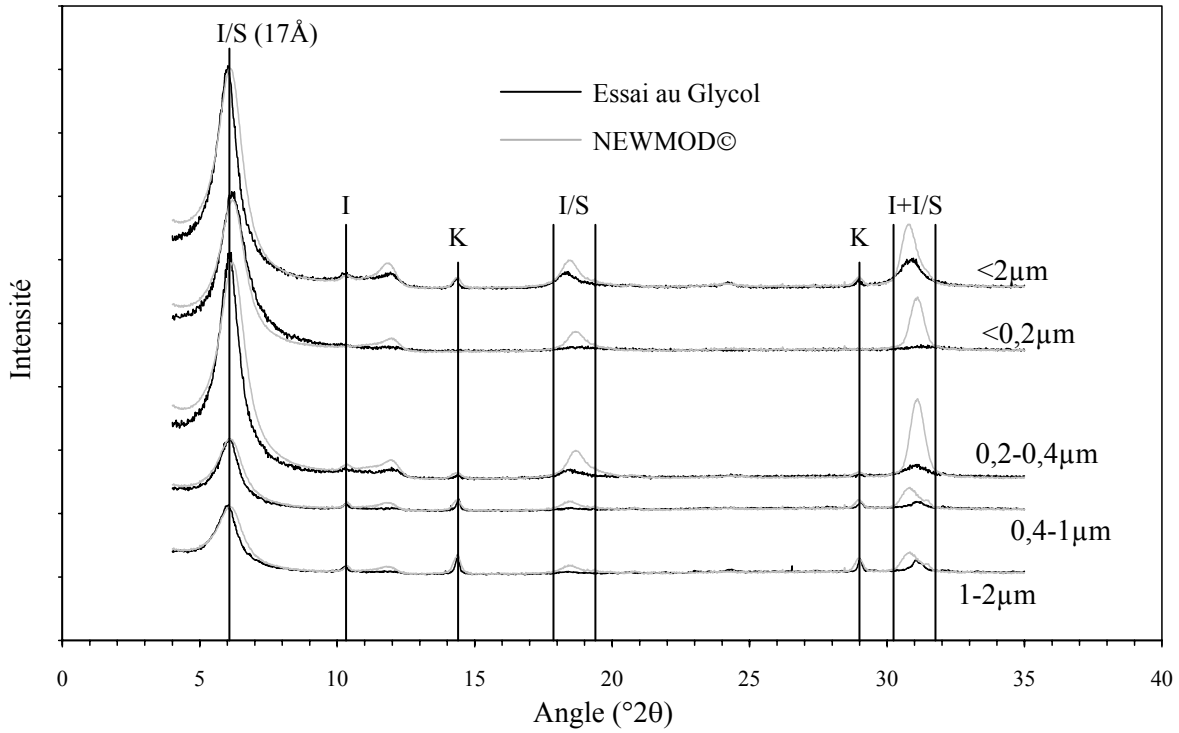


Figure IV-24 : Spectres de DRX pour les différentes fractions granulométriques de bentonite. Comparaison avec les décompositions RX obtenues avec NEWMOD© (I/S : Illite/Smectite - I : Illite - K : Kaolinite).

6-2-2. Cristallochimie

Les quatre fractions granulométriques ont été systématiquement observées au MET afin de contrôler l'efficacité des séparations. La fraction la plus fine apparaît globalement sous forme de fines particules agglomérées, d'aspect généralement mal défini. Plus on augmente la taille granulométrique et plus les particules deviennent grossières et éparpillées. Toutes les préparations sont également polluées par la présence de sels (contenus dans l'eau de préparation) sur la plupart des échantillons, perturbant ainsi les analyses chimiques effectuées par EDS. Pour éviter cette contamination, les éléments S et Cl ont été systématiquement mesurés et les analyses comportant ces éléments ont été rejetées.
La morphologie des particules est relativement homogène (Planche photo F). Les

Tableau IV-4 : Composition des spectres théoriques obtenus avec NEWMOD©. Dans chaque cas, les I/S sont identiques (Ns=14 - d(001)=9,98 ;15,2 ;16,9Å - K=0,5 - Fe=0,2 - cation interfoliaire Ca). La composition chimique a été déduite des analyses réalisées sur les fractions granulométriques (cf. paragraphe suivant).

Fraction	Assemblage NEWMOD©	%S
<0,2µ	**75% I/S 20 + 25% I/S 60**	70,0
0,2-0,4µ	**65% I/S 20 + 30% I/S 60 + 3% Illite** Ns=30 + **2% Kaolinite** Ns=40	65,3
0,4-1µ	**59% I/S 20 + 28% I/S 60 + 5% Illite** Ns=50 + **8% Kaolinite** Ns=50	63,5
1-2µ	**55% I/S 20 + 27% I/S 60 + 5% Illite** Ns=50 + **13% Kaolinite** Ns=50	63,0
<2µ	**72% I/S 20 + 22% I/S 60 + 3% Illite** Ns=30 + **3% Kaolinite** Ns=50	68,5

particules les plus fines sont généralement à bords diffus et peu ou mal cristallisées (pas de diffraction ou empilement turbostratique). Les particules plus grossières présentent des morphologies plus anguleuses.
Les analyses particulaires ont été reportées dans le diagramme CMP (Figure IV-25). Les valeurs représentatives de la fraction <0,2µm montrent une grande variabilité de composition liée au fait que ces particules très fines ne supportent pas de façon homogène le faisceau d'électrons pendant le temps de comptage. Mis à part un échantillon très proche du pôle illite 0,87 défini par Meunier et Velde (1989), les échantillons viennent se placer dans le domaine des smectites et plus particulièrement dans celui proche du pôle Montmorillonite basse charge défini par les mêmes auteurs.
La formule structurale moyenne (M sur la figure IV-25) déduite à partir de ces analyses (11 oxygènes par ½-maille) est :

$$(Si_{3,86}Al_{0,14})(Al_{1,57}Mg_{0,38}Fe_{0,18}Ti_{0,01})(K_{0,22}Na_{0,04}Ca_{0,02})0_{10}(OH)_2.$$

Le faible déficit de charge de la structure (montmorillonite basse charge) est compensé dans l'espace interfoliaire essentiellement par K. Ce remplissage est pour le moins surprenant car les smectites ont plutôt tendance à fixer des cations hydratés

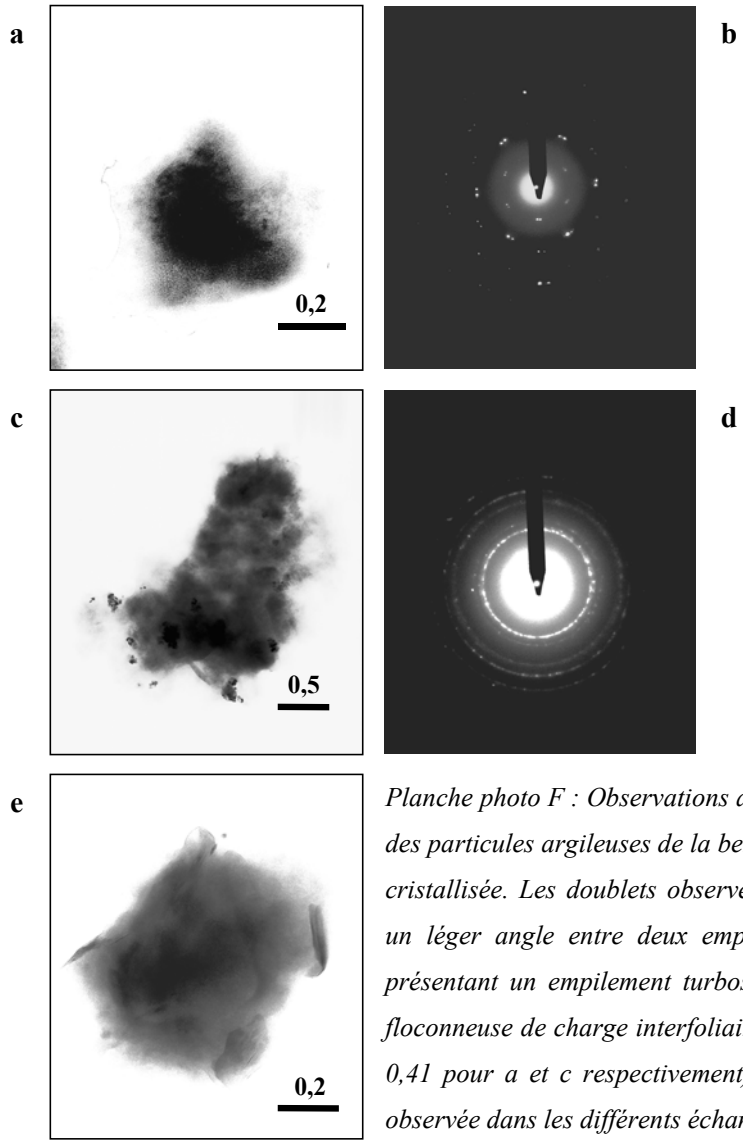


Planche photo F : Observations au MET des morphologies des smectites K des particules argileuses de la bentonite. (a et b) Smectite floconneuse bien cristallisée. Les doublets observés en diffraction peuvent être attribués à un léger angle entre deux empilements. (c et d) Smectite floconneuse présentant un empilement turbostratique (le plus commun). (e) Smectite floconneuse de charge interfoliaire plus faible (K = 0,25 pour K = 0,57 et 0,41 pour a et c respectivement). Aucune morphologie en lattes n'a été observée dans les différents échantillons. Barre échelle en µm.

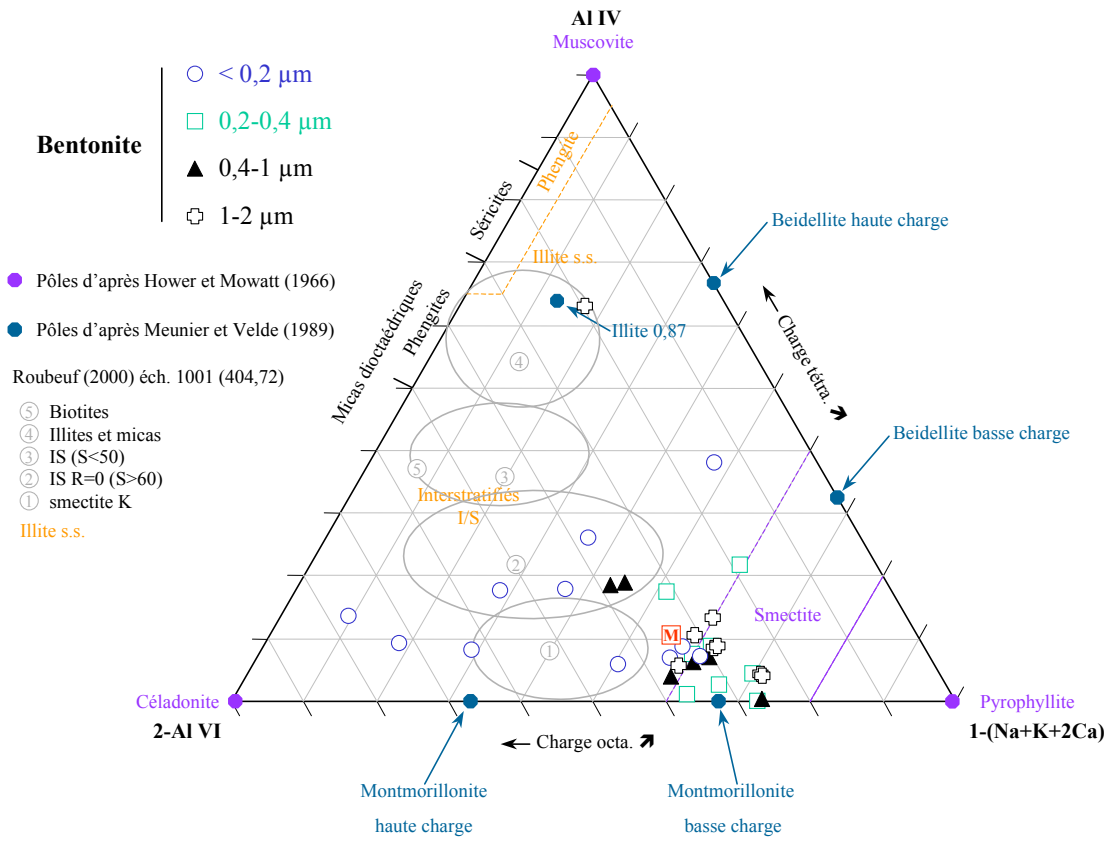


Figure IV-25 : Diagramme Céladonite-Muscovite-Pyrophyllite (d'après Hower et Mowatt, 1966) des fractions granulométriques du niveau de bentonite (351,41m, forage HTM102) à partir des analyses au STEM.

(de type Ca^{2+} ou Na^{+}) et témoigne donc d'un environnement de formation caractérisé par la présence de potassium.

6-2-3. Géochimie élémentaire

6-2-3-1. Eléments majeurs et en traces

Les résultats de l'analyse géochimique des fractions granulométriques sont donnés dans le tableau IV-5. Les données en éléments majeurs confirment le caractère smectitique dioctaédrique des fractions argileuses avec une prédominance de Al par rapport à Fe et Mg, et des teneurs en Ca plus élevées que dans le reste de la séquence argileuse. De plus, on remarque sur la figure IV-26 la bonne corrélation entre la taille granulométrique et les teneurs en K_2O : les teneurs les plus élevées se retrouvent dans les fractions les plus grossières, confirmant l'augmentation de feuillets illitiques dans ces dernières, également mis en évidence par l'augmentation des teneurs en Ba, Rb et U. Cette observation était attendue pour les deux premiers éléments mais le fait que U suive la même tendance indique qu'il est dans cet horizon bentonitique lié aux particules illitiques. La fraction la plus fine montre par contre la teneur en CaO la plus élevée (1,66%$_{po}$) pour celle en K_2O la plus faible (1,92%$_{po}$). Les données géochimiques de cette fraction, considérée comme monominérale, ont permis de déterminer une formule structurale pour la bentonite

(donnée pour une ½ maille) :

$$(Si_{3,77}Al_{0,23})(Al_{1,43}Mg_{0,39}Fe_{0,20}Ti_{0,08})(K_{0,17}Ca_{0,13})0_{10}(OH)_2.$$

Cette formule structurale est proche de celle déterminée à partir des analyses *in situ*. Elle diffère cependant par un taux de substitution tétraédrique plus important et par un remplissage de l'espace interfoliaire plus calcique. Ceci peut s'expliquer par la prise en compte des minéraux de type illite, non identifiés par les DRX, mais également par la présence de minéraux porteurs de Ca associés aux particules argileuses dans l'analyse de la chimie de la fraction <0,2µm.

Les teneurs en Zr et Sr sont par contre très homogènes quelle que soit la fraction considérée, mais supérieures à celles observées dans cette zone de la séquence (teneurs moyennes de 70-100 et 50ppm respectivement). Les teneurs très élevées en Zr peuvent s'expliquer par une remobilisation lors de la formation de la smectite, à partir de minéraux primaires issus du volcanisme (apatite, zircon, monazite). Ainsi, Zr ne peut être considéré dans ce cas comme un élément immobile. De plus, les teneurs en V diminuent alors que la taille granulométrique augmente. Dans un magma, V se trouve sous la forme V^{3+} et suit Fe^{3+} (rayons ioniques voisins : 0,61 et 0,64Å respectivement) dans sa formation minérale : magnétite, pyroxène, amphibole et biotite (Wedepohl *et al.*, 1972). Ainsi, lors de l'altération des cendres volcaniques, Fe et V devrait avoir le même comportement. Or, les teneurs entre les deux sont inversement corrélées, ce qui suppose un comportement différentiel lors de l'altération du matériel volcanique. Christidis (1998) a observé sur des profils d'altérations d'andésites et d'ignimbrites que V restait généralement immobile sauf si l'altération était très poussée et que Fe s'accumulait dans le profil (enrichissement en Fe). Cette accumulation traduirait alors des conditions réductrices, conditions souvent observées par l'auteur lors de la formation de bentonite (Christidis et Dunham, 1993, 1997 ; Christidis et Scott, 1997). Les teneurs en Fe dans la fraction la plus fine sont toutefois inférieures à celles des argilites associées à ce niveau (3,29%$_{po}$ contre 4,99-6,87%$_{po}$). Ainsi, les teneurs en Fe dans les fractions les plus grossières pourraient être induites par la présence de matière issue de l'encaissant argileux.

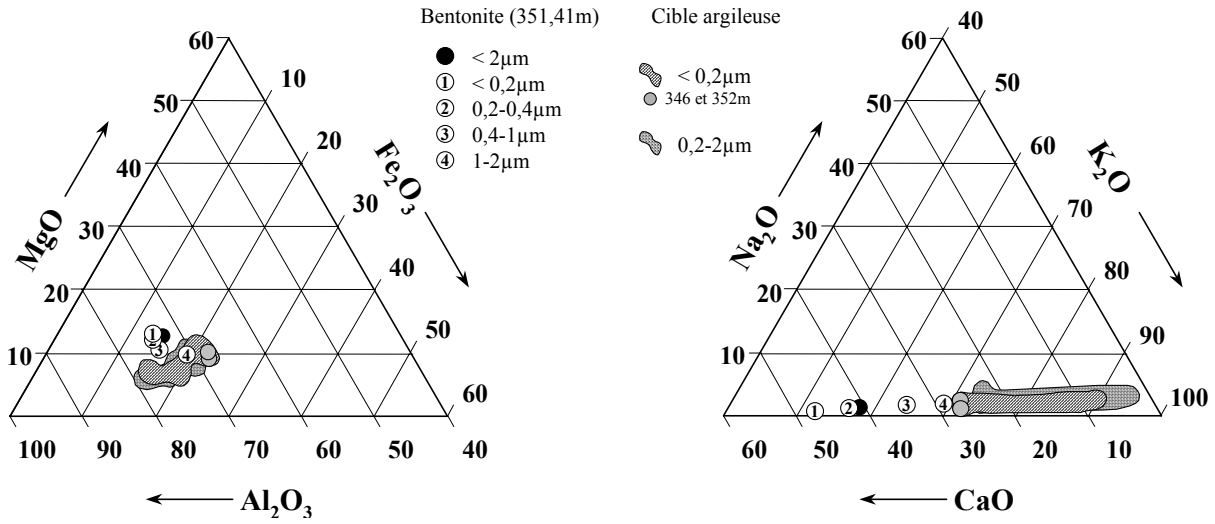


Figure IV-26 : Diagrammes Al_2O_3–MgO–Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite) des fractions granulométriques du niveau de bentonite (351,41m, forage HTM102) comparées à celles de la cible argileuse du même forage.

6-2-3-2. Terres Rares

Les spectres de TR normalisés par rapport aux chondrites (Figure IV-27) montrent un enrichissement marqué en TRl (**T**erres **R**ares **l**égères) par rapport aux TRL (**T**erres **R**ares **L**ourdes), sans anomalie remarquable en Ce ou Eu. Comparés aux spectres des PAAS et des échantillons d'argilites analysées les plus proches (HTM 2660 et HTM 781 respectivement à 346 et 352m de profondeur), le fractionnement en TRL est plus marqué dans la bentonite. On observe également par rapport aux PAAS un anomalie positive en Eu, plus marquée dans le niveau volcanogénique ($Eu^*_{pn}\approx1,33$) que dans l'encaissant argileux quelle que soit la fraction considérée ($Eu^*_{pn}\approx1,13$). En fait, il ne s'agit pas d'une anomalie positive mais de l'absence d'une anomalie négative en Eu par rapport aux chondrites. En effet, les shales sont censées refléter la composition chimique de la croûte continentale supérieure (McLennan, 1989), et dans ce cas, l'anomalie en Eu est associée au piégeage de cet élément par le plagioclase lors de différenciation intracrustale (Taylor et McLennan, 1985). Pour la même raison, on retrouve fréquemment cette anomalie dans les roches volcanogéniques issues d'un magma évolué i.e. pour lequel la différentiation a eu lieu (Wray, 1995 ; Clayton *et al.*, 1996 ; Meunier *et al.*, 1999 ; Berry, 1999). Un magma originel peu évolué pourrait donc expliquer la faible anomalie en Eu par rapport aux chondrites dans la bentonite. Cependant, cette caractéristique s'observe sur toute la séquence et est plus marquée ($Eu^*_{pn}\approx1,25$ en moyenne) dans le niveau caractérisé par une présence accrue de matière organique (HTM 2648, 489m), donc probablement soumis à des conditions plus réductrices. Ainsi, ce léger enrichissement en Eu aurait pu intervenir dans les premiers mètres de sédiments, lorsque le milieu est devenu réducteur.

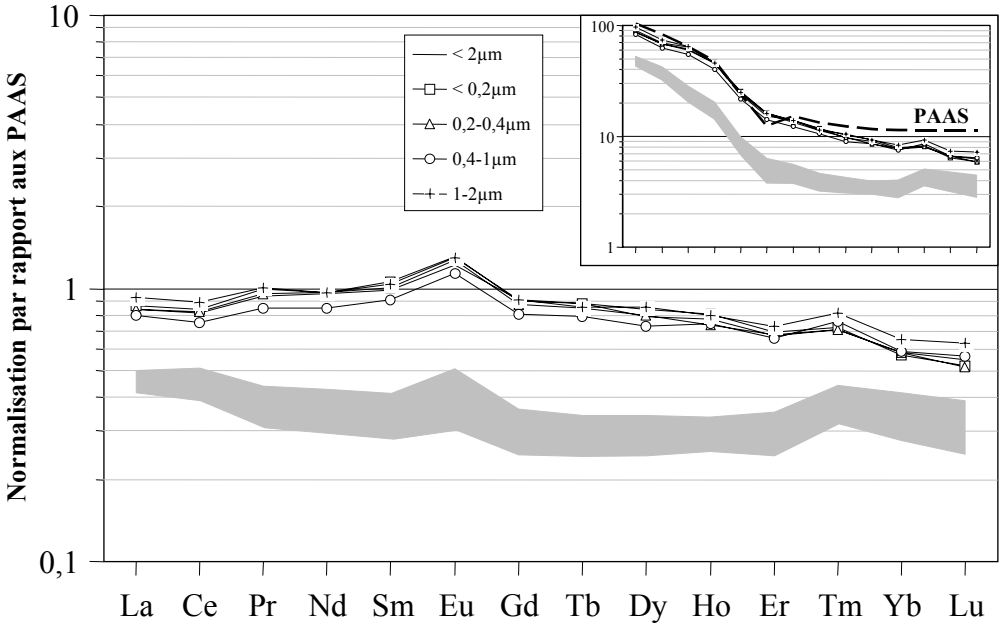


Figure IV-27 : Spectres de terres rares des fractions granulométriques de la bentonite normalisés par rapport aux PAAS. En encadré, mêmes échantillons ainsi que les PAAS (pointillés gras) normalisés aux chondrites. Le cadre grisé correspond aux échantillons HTM 2660 (346m) et HTM 781 (352m), encadrant le niveau de bentonite pour les fractions <0,2µm, 0,2-2µm et <2µm. (PAAS et CHON de Lipin et McKay, 1989).

Tableau IV-5 : Compositions chimiques (majeurs, traces et TR) des fractions granulométriques de la bentonite (351,41m, forage HTM102). Les teneurs en éléments majeurs sont exprimées en poids d'oxydes ($\%_{po}$) et celles en éléments traces et en terres rares en ppm. Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement l'anomalie en Ce, en Eu et le facteur d'enrichissement, les teneurs étant normalisées par rapport aux PAAS. sld = sous la limite de détection, nd = non déterminé.

	<2µm[a]	<0,2µm[a]	0,2-0,4µm[a]	0,4-1µm	1-2µm		<2µm	<0,2µm	0,2-0,4µm	0,4-1µm	1-2µm
SiO_2	53,00	54,40	54,10	56,53[b]	57,21[b]	**La**	31,89	33,01	32,08	30,39	35,45
Al_2O_3	18,30	20,30	20,30	18,35	16,87	**Ce**	64,98	66,83	65,22	59,69	71,03
MgO	3,29	3,77	3,44	2,75	2,47	**Pr**	8,27	8,81	8,42	7,50	8,86
CaO	1,57	1,74	1,59	1,29	1,06	**Nd**	32,26	32,80	32,75	28,57	32,66
Fe_2O_3	3,60	3,50	3,60	3,67	4,53	**Sm**	5,49	5,85	5,60	5,02	5,73
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	**Eu**	1,32	1,42	1,38	1,23	1,40
TiO_2	1,78	1,56	1,77	1,87	2,15	**Gd**	4,25	4,21	4,07	3,76	4,22
Na_2O	0,06	0,04	0,06	0,08	0,09	**Tb**	0,68	0,68	0,66	0,61	0,66
K_2O	2,22	1,92	2,12	2,43	2,55	**Dy**	3,68	3,92	3,73	3,42	3,98
P_2O_5	0,07	0,09	0,06	sld	sld	**Ho**	0,77	0,80	0,73	0,73	0,79
						Er	1,92	1,96	1,93	1,88	2,07
Rb	88,02	81,54	89,20	96,82	90,58	**Tm**	0,29	0,29	0,29	0,31	0,33
Sr	90,45	83,46	83,25	82,69	85,60	**Yb**	1,65	1,60	1,65	1,65	1,83
V	180,90	186,55	186,09	165,37	140,99	**Lu**	0,24	0,23	0,22	0,24	0,27
Ba	85,43	58,91	97,94	144,70	191,34						
Zr	322,1	313,6	327,9	305,7	331,5	**ΣTR**	157,7	162,4	158,7	145,0	169,3
Th	16,75	16,77	16,37	16,45	17,92						
U	3,74	3,28	3,85	4,15	4,75	**Ce^*_{pn}**	0,94	0,94	0,93	0,92	0,95
Y	21,3	22,8	21,8	20,9	23,4	**Eu^*_{pn}**	1,29	1,35	1,36	1,33	1,34
Nb	144,1	121,9	148,6	nd	nd	**$(La/Yb)_{pn}$**	1,43	1,52	1,44	1,36	1,43
Ta	11,7	9,8	11,6	nd	nd						

(a) Les teneurs en éléments majeurs (sauf K) et en Zr, Y, Nb, Ta ont été mesurées après dissolution par fusion alcaline.
(b) Teneurs déduites de la somme des éléments en solution corrigée des teneurs en eau.

6-2-3-3. Affinité magmatique

La composition chimique de la bentonite est en relation étroite avec le chimisme initiale du magma dont elle dérive. Malgré les modifications que les cendres ont pu subir pendant le transport éolien et la sédimentation (tri mécanique ou sédimentaire, interactions avec l'eau de mer, diagenèse précoce et d'enfouissement), l'utilisation de diagrammes de discrimination permet de déterminer l'origine magmatique de la bentonite. Parmi les plus utilisés, celui de Winchester et Floyd (1977) permet de faire cette distinction en ne considérant que des rapports élémentaires, et non des concentrations absolues, pour des éléments réputés immobiles (Zr, Ti, Nb, Y). Cependant, Clayton *et al.* (1996) préconise une utilisation prudente de ce type de diagramme pour deux raisons principales : (1) ces éléments peuvent être contenus dans des minéraux accessoires tels la monazite pour Y et le zircon pour Zr, qui peuvent provenir de l'encaissant lors de remaniements sédimentaires ; (2) la condition d'immobilité pour Ti et Y n'est pas toujours totalement vérifiée (Morton et Knox, 1990). Ce deuxième point a été confirmé par Christidis (1998) qui a montré un appauvrissement en Y lors de la formation d'une bentonite à partir d'une ignimbrite et d'une lave andésitique, entraînant l'augmentation du rapport Nb/Y vers un pôle plus alcalin que le pôle originel (Figure IV-28 a). Ainsi, pour l'auteur, le diagramme de Winchester et Floyd (1977) serait fiable pour déterminer la caractère basique du magma originel mais plus aléatoire pour le caractère alcalin.
De plus, nous ne considérons dans notre étude que la fraction fine de la bentonite (<2µm). Certaines phases accessoires ne sont donc pas prise en compte dans les bilans chimiques. Ceci peut poser des problèmes quant à l'interprétation des variations des teneurs en certains éléments traces. Pour essayer de contourner ce

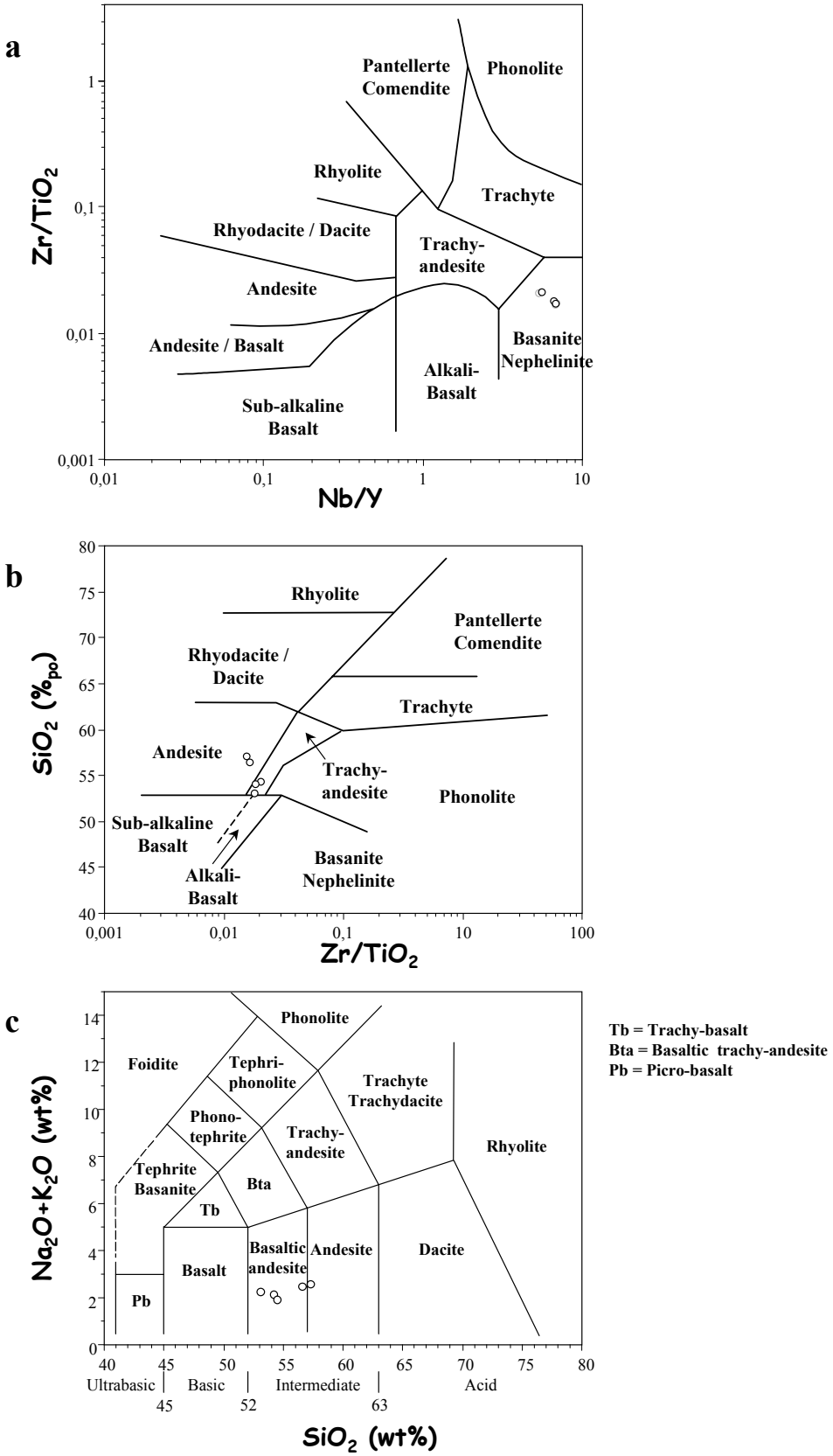


Figure IV-28 : Diagrammes de discrimination magmatique : (a) Zr/TiO_2 en fonction de Nb/Y (Winchester et Floyd, 1977, fig. 6) – (b) SiO_2 en fonction de Zr/TiO_2 (Winchester et Floyd, 1977, fig. 2) – (c) Na_2O+K_2O en fonction de SiO_2 (Le Maitre, 1989).

problème, différents diagrammes de discrimination (Winchester et Floyd, 1977 fig. 2 et 6 ; Le Maitre, 1989) ont été utilisés afin de vérifier l'homogénéité des résultats obtenus (Figure IV-28 a,b,c). Dans deux des trois diagrammes (Figure IV-28 b et c), les échantillons viennent se placer dans le domaine des andésites, alors que dans le diagramme de Winchester et Floyd (1977) (Figure IV-28 a), les points viennent se placer dans le domaine de magmas plus alcalins. Or, on vient de voir que le déplacement vers un pôle plus alcalin pouvait être induit par le départ de Y lors de l'altération des cendres volcaniques et donc biaiser l'interprétation de ce diagramme. Par contre le rapport Zr/TiO_2 est de l'ordre de grandeur de celui de roches andésitiques à andésites basaltiques (Figure IV-28 b). De plus, les laves andésitiques et les bentonites qui en dérivent sont souvent caractérisées par l'absence d'anomalie en Eu (exemples dans Christidis, 1998), bien que celle observée dans le cas présent ait pu être accentuée par des conditions réductrices.
Tous ces éléments amènent donc à penser que cette bentonite proviendrait de l'altération d'un matériel volcanique probablement andésitique à basaltique. Le volcanisme andésitique est le plus souvent associé au contexte de marges actives (zones de subduction). Au Callovo-Oxfordien, il n'existe qu'une zone de volcanisme d'arrière arc en relation avec la subduction de la Téthys, mais cette zone se situe à l'Ouest du Bassin parisien, au-delà de l'emplacement actuel de la Grèce. Cette source semble relativement lointaine pour être responsable du dépôt de cendres dans le bassin de Paris. Par contre, cette période est caractérisée par l'ouverture du bassin de la Mer du Nord (rifting avec volcanisme basique). Cette activité tectonique est responsable de la plupart des dépôts de bentonites jurassiques et crétacées observés en Angleterre et en Irlande du Nord (Jeans *et al.*, 2000). Les points expérimentaux obtenus dans cette étude sont également proches des domaines des basaltes, et donc cette origine volcanique ne peut pas être écartée. Etant donné l'étendue de ces dépôts dans les bassins avoisinants celui de la Mer du Nord, il est plus que probable que la bentonite observée dans le forage HTM102 dérive de cendres issues du volcanisme associé au stade de rifting en Mer du Nord, ce qui rejoint les premières conclusions de Pellenard *et al.* (1999).

6-3. Résultats K-Ar

L'abondance en smectites dans toutes les fractions induit dans la bentonite des teneurs en K plus faibles que celles observées pour les échantillons à proximité de ce niveau (Figure IV-26). Seule la fraction la plus grossière a une composition chimique proche de celle de la cible argileuse. De même, les âges obtenus sont plus jeunes, entre 139,8 et 177,8Ma de la fraction la plus fine à la plus grossière (Tableau IV-6). Dans ce cas aussi, l'alignement dans le diagramme isochrone $^{40}K/^{36}Ar$ en fonction de $^{40}Ar/^{36}Ar$ n'est qu'un artéfact dû à un mélange entre deux populations d'âge différent. Ceci confirme que l'augmentation de l'âge dans les fractions les plus grossières est due à une contribution détritique, probablement l'illite identifiée par DRX. La présence d'illite dans cet horizon a dû être causée par l'activité organique qui par bioturbation a pu remanier le matériel volcanogénique en le mélangeant à du matériel détritique déjà en place. Cette hypothèse avait déjà été proposée par Pellenard (1998) pour expliquer la présence de smectite détritique (beidellite) dans ce niveau et confirmerait les observations faites pour les variations des teneurs en Fe.

Tableau IV-6 : Résultats K-Ar sur la bentonite (forage HTM102).

n° éch.	Prof. (m)	Fraction	K_2O (%po)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($x10^6$)	^{40}Ar rad (10^{-6} cm^3/g)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	Age en Ma (± 2σ)
Bentonite	351,41	< 2µm	2,22	826,07	0,060	10,77	64,23	**144,6** (4,9)
				920	0,069	11,05	67,89	**148,1** (4,8)
		< 0,2µm	1,92	898,65	0,071	8,99	67,12	**139,8** (4,6)
			1,95	725.73	0,051	8,99	59,28	**137,7** (5,0)
		0,2-0,4µm	2,12	1177,68	0,091	11,31	74,91	**158,4** (4,7)
			2,14	890.83	0,062	11,26	66,83	**156,4** (5,1)
		0,4-1µm	2,43	1357,54	0,098	14,46	78,23	**175,8** (5,0)
		1-2µm	2,55	1309,20	0,093	15,35	77,43	**177,8** (5,1)

L'âge obtenu pour la fraction la plus fine (139,8 ± 4,6 Ma) est inférieur aux âges proposés par Odin (1994), qui situe l'Oxfordien entre 154 et 146 Ma, alors que le niveau de bentonite se situe aux alentours de la transition Oxfordien Inférieur - Oxfordien Moyen, soit aux environs de 152-150 Ma. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cet âge plus jeune : (1) Illitisation des smectites lors de l'enfouissement. Ce mécanisme post-sédimentaire est depuis longtemps étudié (Burst, 1959 ; Dunoyer de Ségonzac, 1970 ; Perry et Hower, 1970 ; Hower *et al.*, 1976 ; Ahn et Peacor, 1986 ; Sucha *et al.*, 1993, Frey et Robinson, 1999) et se traduit par la transformation lors de l'enfouissement des feuillets gonflants en feuillets illitiques par fixation du K^+. Cependant, l'illitisation des smectites ne se produit généralement qu'à partir de températures de l'ordre de 70°C (Sucha *et al.*, 1993) alors que la séquence n'a pas subi d'élévation de température supérieure à 50°C (cf. introduction). (2) Perte de $^{40}Ar_{rad}$ durant la diagenèse. Ce phénomène, bien que possible, paraît peu probable. Clauer *et al.* (1993) ont en effet montré que des lixiviations avec différents réactifs (HCl 1N, NH_4Cl 1N, acétone, acides humiques, résine échangeuse de cations et NH_4-EDTA) sur une illite diagénétique n'ont pas entraîné le départ préférentiel de $^{40}Ar_{rad.}$. (3) Néoformation de smectite lors de la diagenèse précoce : l'altération des cendres volcaniques est un processus syn-sédimentaire qui débute à l'interface eau-sédiment et se poursuit pendant la diagenèse précoce (Clayton *et al.*, 1996). Ainsi, la formation de smectite a pu se prolonger pendant le début de l'enfouissement. La valeur K-Ar indiquerait alors que ces modifications post-sédimentaires ont duré au moins une dizaine de millions d'années.

6-4. Lixiviation des argiles à l'acide dilué

Comme dans le cas des fractions <0,2µm et des particules fondamentales, la méthode de lavage à l'acide dilué (HCl 1N) a été appliquée sur les fractions granulométriques de la bentonite. Bien qu'approximativement le même poids d'échantillon au départ ait été utilisé dans les deux expériences (50-150mg), une faible quantité de matériel a été mise en solution durant la lixiviation de la bentonite. Les poids de départ et d'arrivée étaient trop proches pour qu'on puisse estimer cette quantité. Il a donc fallu recalculer le poids d'échantillon en solution à partir de la somme des éléments mesurés dans le lessivat. Cependant, ce calcul sous-estime le poids réel (non prise en compte des anions, perte de matériel pendant le transvasement…). A partir des données des fractions <0,2µm de la cible, on a pu estimer que ce type de calcul ne prenait en compte que 30% environ de la quantité

de matériel réellement en solution. Ainsi, le poids d'échantillon dans le cas des fractions granulométriques de la bentonite a été corrigé d'un facteur 3,4 pour améliorer le calcul des teneurs (Données en annexe). Les mobilités des éléments chimiques durant la lixiviation sont mises en évidence dans la Figure IV-29.
On observe un comportement homogène dans les lessivats ou dans les résidus de tous les éléments quelle que soit la fraction considérée. Les variations des teneurs dans les lessivats semblent chaotiques mais il faut considérer que les calculs des teneurs sont entachés d'une grande erreur ce qui peut expliquer en tous les cas une partie des amplitudes de ces variations. Afin de leur donner une réelle signification, ces variations doivent être anti-corrélées entre le lessivat et le résidu. Ainsi, comme dans le cas des lavages des fractions <0,2µm, les lessivats sont enrichis essentiellement en Ca et Sr et dans une moindre mesure en P. Cela laisse donc supposer que les phases solubles à HCl dilué intimement liées aux particules argileuses de la bentonite sont essentiellement des carbonates, avec la présence possible de phosphates. D'autre part, on retrouve les mêmes éléments traces en excès dans cette phase soluble : Mn, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, TR (Figure IV-30). Les quatre premiers ont des coefficients de distribution vis-à-vis de la calcite largement supérieur à 1 (Reeder *et al.*, 1983) et peuvent donc se retrouver enrichis dans les carbonates par rapport à la phase fluide à partir de laquelle ils précipitent. Leur présence dans le lessivat peut donc être associée à la mise en solution des carbonates liés aux particules argileuses. Pb et Ni ne sont pas réellement associés aux carbonates même si ceux-ci peuvent en contenir. Ces éléments peuvent être simplement adsorbés sur la surface du matériel argileux. Par contre, les teneurs en TR sont souvent contrôlées par la présence (ou l'absence) de certaines phases minérales accessoires notamment les phosphates. La présence de P dans les lessivats peut donc expliquer simplement une partie de l'enrichissement en TR, car les teneurs en P sont faibles et les spectres de TR ne sont pas caractéristiques de

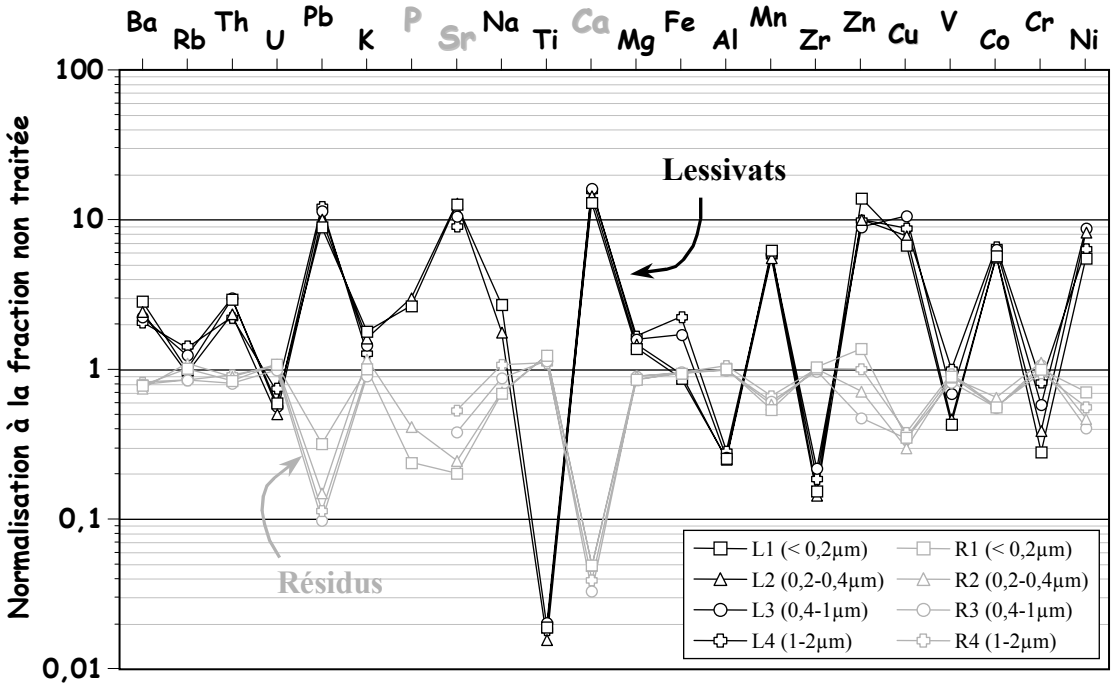


Figure IV-29 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des résultats des expériences de lixiviations à HCl dilué (1N) des fractions granulométriques de la bentonite. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante.

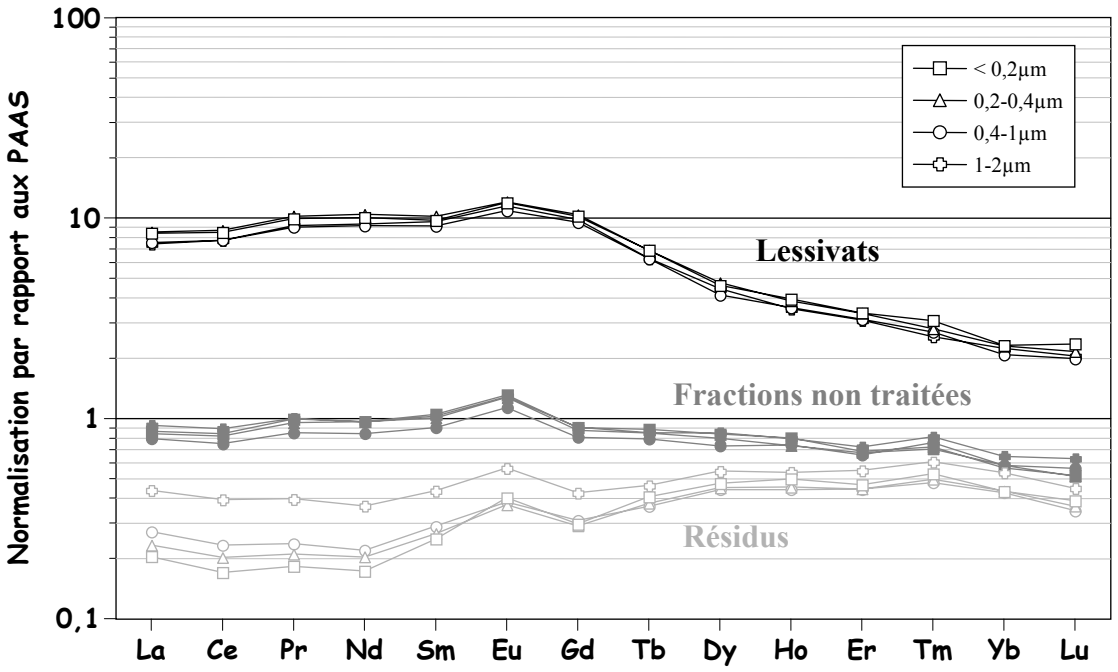


Figure IV-30 : Spectres de terres rares des résidus et des lessivats comparés à ceux des fractions non traitées. Les teneurs sont normalisées par rapport aux PAAS.

ceux d'un minéral phosphaté. En tenant compte de l'incertitude sur les teneurs, il apparaît que la phase soluble est enrichie en TRl alors que le résidu argileux montre un appauvrissement en ces mêmes TR comparativement à la fraction non-traitée. De plus, dans le cas des résidus, cet appauvrissement est d'autant plus faible que la fraction est grossière. En supposant que la phase lessivée se soit formée à l'équilibre avec le fluide à partir duquel elle a précipité (cas des carbonates ou des phosphates), ce dernier serait alors caractérisé par un enrichissement en TRl ou un appauvrissement en TRL. L'origine de ce fractionnement reste indéterminée mais peut faire intervenir la matière organique ou bien des phases accessoires caractérisées par un fractionnement en TRL (zircon ou allanite par exemple). Comme la fraction la plus jeune (i.e. la plus riche en matériel néoformé) semble enregistrer ce fractionnement (appauvrissement en TRl plus marqué), il est probable que la formation de ces phases (phases solubles et minéral argileux) soit contemporaine.

Pour essayer de mettre en évidence cette « simultanéité », le chronomètre Rb-Sr a été utilisé. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-7. Les incertitudes pour le calcul des teneurs liées au problème de variations des poids ne s'appliquent pas dans ce cas car on ne considère pas les valeurs brutes de chaque élément mais le rapport Rb/Sr, ce qui permet de s'affranchir du poids des échantillons. D'une manière générale, les lessivats sont caractérisés par un rapport Rb/Sr faible (fortes teneurs en Sr) et un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ peu radiogénique et homogène (0,7081-0,7089), alors que les résidus ont des rapports Rb/Sr et $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevés et plus variés. Reportés dans un diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$ (Figure IV-31), on retrouve cette variabilité pour les résidus alors que les points expérimentaux représentant les lessivats sont très regroupés. Les âges lessivats-résidus (L-R) calculés pour chaque fraction, varient entre 138 ± 7 Ma et 219 ± 12 Ma de la fraction la plus fine à la plus grossière. Les ordonnées à l'origine sont beaucoup plus homogènes comprises entre 0,70729 (± 12.10^{-5}) et 0,70778 (± 4.10^{-5}). Les âges L-R

Tableau IV-7 : Résultats Rb-Sr dans les lessivats (L) et les résidus (R) de la bentonite.

Fraction		$^{87}Rb/^{86}Sr$ (± 5%)	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (± 2σ × 10^5)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ [a]	Age L-R[a] (Ma)	Age K-Ar (Ma ± 2σ)
<0,2µm	L1	0,23	0,70808 (1)	0,70762 ± 4.10^{-5}	138 ± 7	139,8 ± 4,6
	R1	13,07	0,73336 (2)			
0,2-0,4µm	L2	0,24	0,70831 (1)	0,70778 ± 4.10^{-5}	151 ± 8	158,4 ± 4,7
	R2	12,19	0,73394 (5)			
0,4-1µm	L3	0,40	0,70885 (1)	0,70768 ± 5.10^{-5}	204 ± 11	175,8 ± 5,0
	R3	7,08	0,72824 (1)			
1-2µm	L4	0,48	0,70879 (1)	0,70729 ± 12.10^{-5}	219 ± 12	177,8 ± 5,1
	R4	4,59	0,72162 (1)			

(a) L'ordonnée à l'origine $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ et l'âge lessivat-résidu (Age L-R) sont calculés à partir du code de calcul ISOPLOT (Ludwig, 1991).

sont très proches des âges K-Ar obtenus pour les fractions granulométriques les plus fines (<0,2µm et 0,2-0,4µm) et plus élevés pour les fractions plus grossières (0,4-1µm et 1-2µm). Cette méthode confirme donc l'âge obtenu pour la fraction la plus fine et interprété précédemment comme un âge de formation de la smectite durant la diagenèse précoce. Ceci implique donc que la phase soluble à HCl et le résidu argileux soient co-génétiques, donc formés à partir d'un même fluide. Ce fluide est caractérisé par un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ voisin de 0,7076, légèrement plus évolué que l'eau de mer au Callovo-Oxfordien (0,7068<$^{87}Sr/^{86}Sr$<0,7072 d'après Jones *et al.*, 1994). Ces valeurs ont par ailleurs été confirmées par l'étude des carbonates associés aux argiles dans le Callovo-Oxfordien par Maes (2001).

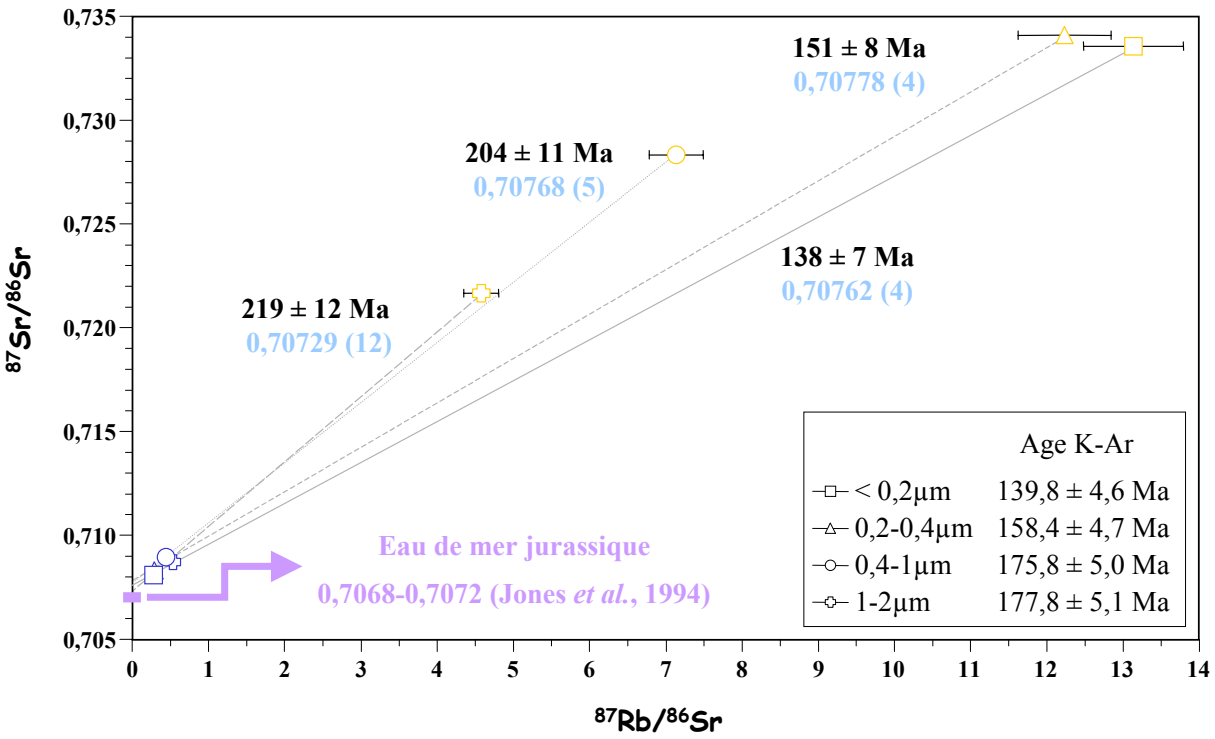


Figure IV-31 : Diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr = f(^{87}Rb/^{86}Sr)$ des lessivats (en bleu) et résidus (en orange) des fractions granulométriques de la bentonite. Les âges lessivats-résidus et les ordonnées à l'origine (en bleu clair) ont été calculés avec ISOPLOT (Ludwig, 1991). Les âges K-Ar sont également reportés à titre de comparaison.

Le ^{87}Sr radiogénique a pu s'enrichir dans la phase fluide au cours de la diagenèse lors de l'altération de minéraux détritiques, dans un environnement isolé des apports de l'eau de mer (système fermé). Dans le cas contraire, l'ordonnée à l'origine aurait une composition voisine de celle de l'eau de mer.
L'augmentation des âges L-R dans les fractions plus grossières est probablement due à la présence d'illite détritique.

6-5. Conclusions

Le niveau bentonitique dans le Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris fournit un repère chronostratigraphique. Provenant certainement du volcanisme associé au rifting en Mer du Nord, il est caractérisé par une minéralogie contrastée par rapport à la séquence argileuse encaissante. En effet, ce niveau est plus smectitique, la fraction la plus fine étant caractérisée par la présence majoritaire d'un I/S très smectitique (« smectite »), alors que les autres fractions montrent la présence de kaolinite et d'illite. Cette illite provient probablement de l'encaissant par remobilisation mécanique due à la bioturbation, facilitée par la faible épaisseur du niveau de bentonite alors que la smectite provient certainement de l'altération des cendres volcaniques lors de leur dépôt en domaine marin. La kaolinite peut provenir de la combinaison de ces deux phénomènes. Ces origines sont confirmées par les datations K-Ar et Rb-Sr qui indiquent que la smectite est formée lors d'une diagenèse précoce (âge de 140Ma). L'augmentation des âges quand l'illite est présente démontre son origine détritique. Les valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ initial indique en outre que la smectite s'est formé à partir d'un fluide légèrement plus évolué que l'eau de mer contemporaine, en accord avec un mécanisme diagénétique post-sédimentaire.

7. LES STYLOLITES

Les stylolites se présentent sous la forme de colonnettes qui s'interpénètrent dans les roches calcaires et marno-calcaires essentiellement. Elles dessinent des joints irréguliers marqués généralement par la présence de matière organique. Ces surfaces soulignent des zones préférentielles de dissolution-recristallisation sous l'action d'une contrainte. Les stylolites observées dans les différents forages sont orientées dans le plan de stratification et dérivent donc de la compaction (Figure IV-32).
L'intérêt d'étudier de telles structures est de déterminer si la pression pourrait jouer un rôle sur la néoformation des argiles, en plus de l'élévation de température, facteur toujours admis comme prédominant dans les phénomènes de diagenèse. En effet, des travaux précurseurs dans les grès et shales de la Mer du Nord tendraient à montrer que de fortes pressions de fluides dans ces séquences induiraient l'illitisation des particules argileuses (Clauer, communication personnelle). Ainsi, sept joints stylolitiques ont été séparés de l'encaissant par S. Buschaert (Université Henri Poincaré, Nancy) dans différents niveaux calcaires des forages HTM102 (6 échantillons) et EST203 (1 échantillon), ce dernier étant localisé sur le site du laboratoire. La fraction argileuse (<2µm) a été extraite de ces joints par sédimentation après un traitement HCl 10% pour éliminer toute trace de carbonates. Lors de l'extraction, la matière organique a formé une pellicule peu dense à la

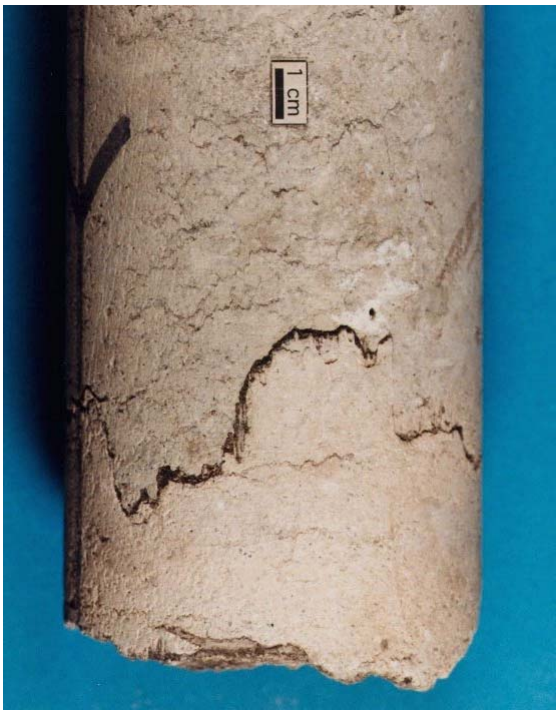


Figure IV-32 : Exemple de stylolites dans les calcaires oxfordiens. Echantillon HTM 2159 (135,4m), forage HTM102.

surface du bécher, sans action sur le processus de sédimentation (pas d'utilisation d'H_2O_2).

7-1. Minéralogie des argiles

Le cortège argileux est relativement homogène malgré des profondeurs d'échantillonnage très variables. On peut distinguer deux cortèges argileux principaux en fonction des teneurs en kaolinite (Tableau IV-8). Le premier est caractérisé par une quantité importante de kaolinite avec de l'illite (HTM 225, 274, 2159) ou des I/S (HTM 2186 et 2755), alors que dans le second cortège la kaolinite n'est présent qu'en traces (HTM 1709 et EST 3198). Dans ce dernier cas, l'illite et les I/S ont sont en quantités équivalentes. Quel que soit l'échantillon considéré, les I/S se matérialisent sur les spectres de DRX par un large épaulement sur le pic à 10Å

Tableau IV-8 : Abondances relatives des minéraux argileux dans les stylolites.

	Prof. (m)	Etage	Illite	Interstratifiés I/S	Kaolinite	Chlorite
HTM 225	87,5	Oxfordien sup.	**xxx**	**xx**	**xx**	**tr**
HTM 274	115,80	"	**xxx**	**xx**	**xx**	**tr**
HTM 1709	312,5	"	**xxx**	**xxx**	**tr**	**-**
HTM 2159	135,4	"	**xxx**	**xx**	**xx**	**tr**
HTM 2186	484,82	Bathonien	**xx**	**xxx**	**xx**	**tr**
HTM 2755	148,25	Oxfordien sup.	**xx**	**xxx**	**xx**	**tr**
EST 3198	398,61	"	**xxx**	**xxx**	**tr**	**-**

xx ≈ 20-35% -xxx ≈ 40-55% - tr = traces ≤ 5%

vers les petits angles, induit par la présence de plusieurs familles d'I/S rendant difficile leur quantification. Il n'apparaît pas dans ces fractions de pics caractéristiques du quartz ou de feldspaths pouvant interférer par la suite avec les résultats (notamment les valeurs K-Ar).

7-2. Géochimie élémentaire

D'un point de vue géochimique, ces échantillons sont également très homogènes (Tableau IV-9), quel que soit le cortège argileux considéré. Ainsi, les stylolites riches en kaolinite ne se distinguent pas des autres que ce soit dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO ou dans un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (Figure IV-33). De plus, on remarque que les points expérimentaux viennent se placer dans le domaine des fractions argileuses du Callovo-Oxfordien argileux du Bassin de Paris, et plus particulièrement dans celui correspondant aux particules les plus illitiques : dans les deux cas, K est le cation interfoliaire majeur (85 à 95% du remplissage). Ces données ne confirment donc pas les résultats de DRX puisque les effets attendus de dilution des teneurs par la kaolinite ne sont pas observés. De plus, les I/S seraient également très illitiques. Cette observation est confirmée par les teneurs en Ba et les rapports K/Rb, de l'ordre de ceux retrouvés dans la partie inférieure de la séquence et associés dans ces séries aux phyllosilicates riches en K_2O.
Les spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS (Figure IV-34) montrent un appauvrissement général pour les TR à l'exception de La. Les teneurs les plus faibles sont observées pour les échantillons sans kaolinite (figurés noirs). Par contre, les autres échantillons ont également des teneurs faibles en TR par rapport aux PAAS (figurés blancs) mais ils sont surtout caractérisés par un appauvrissement variable en TRL, plus marqué pour les échantillons plus riches en illites. Cette variation est certainement due à la présence de matière organique qui fixe généralement les TRL et peut donc influencer leurs distributions. Mis à part cette variation, les spectres sont très similaires.

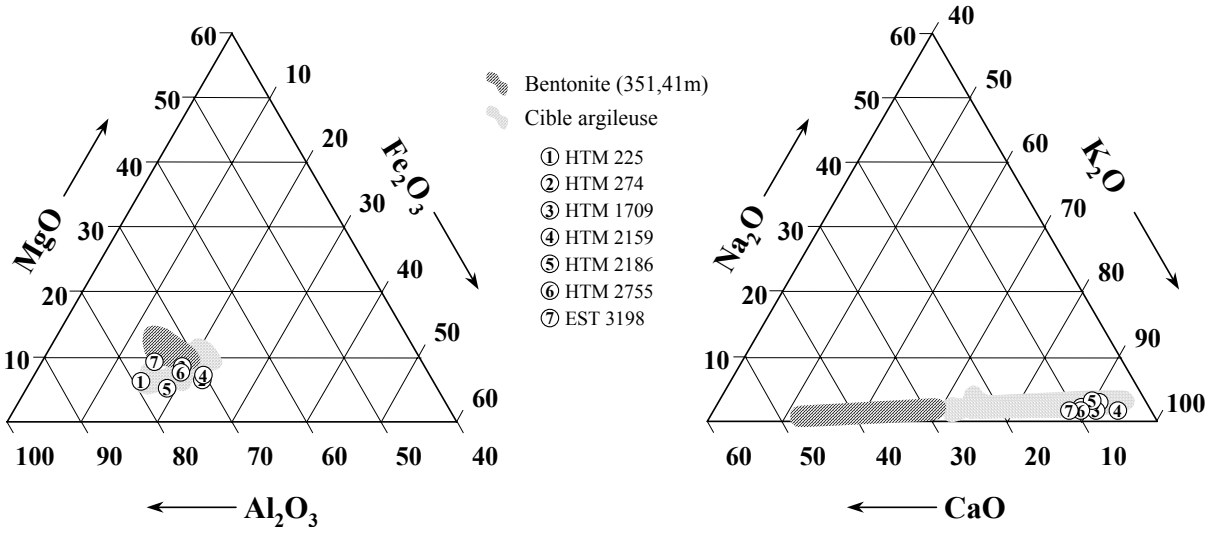


Figure IV-33 : Représentation dans des diagrammes Al_2O_3–MgO–Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite) des variations de compositions géochimiques des fractions argileuses des stylolites, du niveau de bentonite et de la cible argileuse du Callovo-Oxfordien.

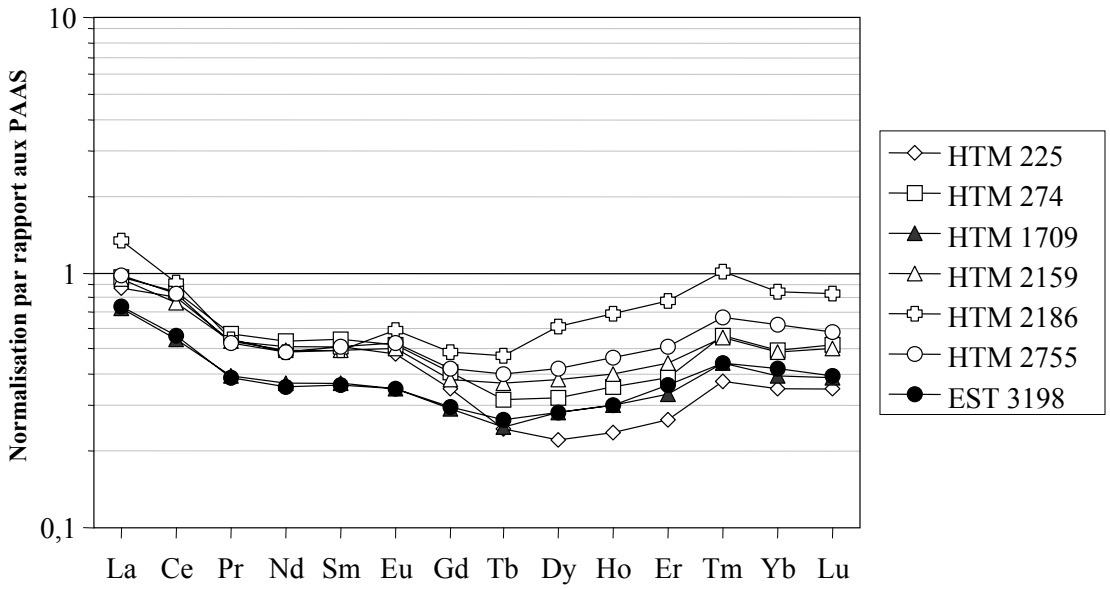


Figure IV-34 : Spectres de terres rares normalisés à celui des PAAS des fractions argileuses de stylolites.

Tableau IV-9 : Compositions chimiques de la fraction <2µm des stylolites (majeurs en $\%_{po}$ et traces en ppm).

	HTM 225	HTM 274	HTM 1709	HTM 2159	HTM 2186	HTM 2755	EST 3198
Prof. (m) →	87,5	115,8	312,5	135,4	484,82	148,25	398,61
Al_2O_3	22,77	21,73	19,95	22,65	24,74	22,61	21,10
MgO	1,93	2,18	2,46	2,50	1,87	2,53	2,74
CaO	0,29	0,44	0,35	0,20	0,31	0,46	0,52
Fe_2O_3	4,20	6,88	5,23	7,19	6,02	5,89	4,09
MnO	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
TiO_2	0,66	0,86	0,71	0,81	1,01	0,78	0,84
Na_2O	0,16	0,13	0,10	0,10	0,17	0,11	0,11
K_2O	4,31	4,41	4,35	4,38	4,11	4,47	4,26
Rb	269,66	260,29	246,53	239,95	184,14	233,47	236,40
Sr	116,31	111,34	84,49	117,10	155,87	96,01	78,27
V	203,37	163,07	427,46	316,52	377,36	480,24	218,98
Ba	449,22	436,67	280,20	421,83	340,12	290,36	258,49
Zr	89,29	94,69	84,20	108,80	167,71	130,07	99,54
Th	5,22	6,14	4,82	5,43	8,81	7,68	5,37
U	6,98	4,96	12,28	12,11	9,72	3,57	11,35
Sr/Ca	0,056	0,036	0,034	0,083	0,069	0,030	0,021
K/Rb	123	135	149	149	184	155	145
La	32,99	36,70	27,68	35,89	50,99	37,01	28,28
Ce	63,77	67,36	43,83	61,06	72,35	65,89	44,79
Pr	4,74	5,07	3,47	4,76	4,83	4,67	3,43
Nd	17,47	18,32	12,48	16,68	16,41	16,57	12,11
Sm	2,86	3,06	2,05	2,77	2,77	2,87	2,00
Eu	0,52	0,57	0,38	0,55	0,64	0,58	0,38
Gd	1,63	1,91	1,36	1,78	2,26	1,97	1,38
Tb	0,19	0,24	0,19	0,29	0,36	0,31	0,20
Dy	1,04	1,51	1,31	1,78	2,86	1,98	1,32
Ho	0,23	0,35	0,30	0,40	0,68	0,46	0,30
Er	0,75	1,10	0,95	1,27	2,22	1,45	1,04
Tm	0,15	0,23	0,18	0,23	0,41	0,27	0,18
Yb	0,98	1,40	1,11	1,38	2,39	1,75	1,18
Lu	0,15	0,23	0,17	0,22	0,36	0,25	0,17
ΣTR	127,47	138,03	95,45	129,04	159,54	136,02	96,76
Ce^*_{pn}	1,10	1,07	0,95	1,01	0,95	1,07	0,97
Eu^*_{pn}	1,12	1,10	1,06	1,16	1,20	1,14	1,08
$(La/Yb)_{pn}$	2,48	1,94	1,84	1,92	1,57	1,56	1,77

Il est donc fort difficile de faire chimiquement une différence entre ces stylolites, ceci malgré une distribution spatiale et minéralogique assez large.

7-3. Résultats K-Ar

Les valeurs K-Ar sont comprises entre 200 ± 5,3 Ma et 262,6 ± 8,8 Ma (Tableau IV-10). Elles sont systématiquement supérieures à l'âge de sédimentation et ne permettent pas de dater directement d'éventuelles cristallisations secondaires de phyllites potassiques pendant la compaction. Aucune corrélation significative n'est observée entre les variations des valeurs K-Ar et les teneurs en K_2O ou les abondances minérales. Les stylolites ne peuvent donc pas, dans le cas présent, nous indiquer des époques de cristallisation due à la compaction.

7-4. Synthèse

Les données obtenues sur les stylolites des forages de l'Est du Bassin de Paris montrent que la fraction argileuse est composée d'illite, d'interstratifiés I/S et de kaolinite, cette dernière en quantités très variables. La chimie indique que ces argiles sont essentiellement alumino-potassiques et ce quelle que soit la teneur en kaolinite. Celle-ci n'influe que sur les teneurs en TR, les plus faibles étant observées pour les échantillons dépourvus de kaolinite. Les valeurs K-Ar sont toujours supérieures à l'âge stratigraphique et traduisent la présence de minéraux argileux détritiques. Ceci indique donc que les dissolutions lors de la formation de stylolites n'affectent pas ou très peu le matériel argileux en place dans les séquences. Ceci expliquerait également l'homogénéité du signal géochimique des argiles dans les stylolites, qui comme dans le cas du Callovo-Oxfordien serait surtout influencé par les apports détritiques dans le bassin.

8. SYNTHESE DU CHAPITRE IV

Les résultats obtenus sur les différentes fractions granulométriques extraites à partir de la fraction <2µm permettent de distinguer deux grands ensembles dans la séquence :

- la partie inférieure, entre 480 et 418m de profondeur : l'assemblage minéral varie peu d'une fraction à l'autre et est essentiellement constitué par de l'illite et des interstratifiés illite/smectite très illitiques, de la kaolinite et de la chlorite en quantités variables. Les feuillets illitiques contrôlent les principales caractéristiques

Tableau IV-10 : Résultats K-Ar obtenus sur la fraction <2µm des stylolites.

n° éch.	Prof. (m)	K_2O ($\%_{po}$)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($x10^6$)	^{40}Ar rad (10^{-6} cm^3/g STP)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	Age en Ma (± 2σ)
HTM 225	87,5	4,31	780,24	0,029	39,26	62,13	**262,6** (8,8)
HTM 274	115,80	4,41	1374,66	0,073	36,16	78,50	**238,1** (6,5)
HTM 1709	312,5	4,35	1187,27	0,071	30,39	75,11	**204,7** (5,8)
HTM 2159	135,4	4,38	1495,09	0,085	34,30	80,24	**228,0** (6,1)
HTM 2186	484,82	4,11	1699,63	0,114	28,01	82,61	**200,0** (5,3)
HTM 2755	148,25	4,47	1751,92	0,102	35,52	83,13	**231,1** (6,0)
EST 3198	398,61	4,26	1666,90	0,098	33,03	82,27	**225,9** (5,9)

géochimiques de ces fractions (notamment les teneurs en K, Ca, Na, Rb, Sr, TR).

- La partie supérieure, entre 412 et 340m de profondeur : les minéraux argileux sont essentiellement des interstratifiés illite/smectite très gonflants avec de l'illite. La kaolinite disparaît et la chlorite est en quantité plus faible que dans la partie inférieure. Les caractéristiques géochimiques ne sont que légèrement modifiées par la présence des feuillets gonflants.

Comme dans le cas de la roche totale, la minéralogie qui est principalement héritée des apports détritiques dans le bassin (illite, chlorite et kaolinite provenant des massifs anciens à l'érosion, smectites provenant de l'océan Atlantique Nord en cours d'ouverture), contrôle les signatures géochimiques des fractions fines du Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris. Ces apports détritiques masquent totalement les contributions du matériel argileux authigène formé lors de la diagenèse. Seules la diminution systématique des valeurs K-Ar pour les tailles granulométriques les plus fines et les observations au MET ont pu permettre de s'assurer de l'existence de néoformations argileuses. Même dans les fractions les plus petites que l'on puisse extraire (<0,02µm), les valeurs K-Ar ne peuvent être interprétées que comme des âges mélanges entre deux populations. Cependant, le niveau de bentonite dans la séquence, de part son origine volcanogénique, n'est pas contaminé par des minéraux détritiques comme dans le reste de la séquence, et les datations K-Ar et Rb-Sr sur lessivat-résidu mettent en évidence une formation de particules argileuses pendant au moins une dizaine de millions d'années après le dépôt (âge proche de 140Ma). Ainsi, malgré la nature du matériel altéré sensiblement différente (cendres volcaniques transformées en smectites plus minéraux accessoires), cette bentonite est le seul véritable témoin des modifications diagénétiques dans la séquence pour ce qui est de leur datation. Même si la diagenèse dans les niveaux de bentonites intervient légèrement plus tard que dans les séquences hôtes (Clauer *et al*., 1997a), la faible épaisseur du niveau considéré ici (1-2 centimètres) n'a pas dû permettre son isolation significative du milieu environnant. Ceci est confirmé par le fait que les smectites et les phases solubles liées aux particules argileuses, sont caractérisées par un apport en K et en Ca, pouvant provenir des circulations de fluides pendant la diagenèse (dissolution/recristallisation des carbonates pour Ca et altération des feldspaths pour K). Ces fluides sont également caractérisés par une signature isotopique en Sr plus radiogénique que l'eau de mer de l'époque, confirmant le fait que les phases solubles à HCl formées étaient isolées de l'interface eau-sédiment.

Les résultats obtenus sur le niveau de bentonite deviennent alors essentiels dans l'interprétation des valeurs K-Ar du reste de la séquence. En effet, en supposant que les âges obtenus pour cette fraction représentent l'âge des minéraux argileux diagénétiques, il est possible de reconstruire l'évolution des valeurs K-Ar en les assimilant à des mélanges avec un pôle détritique caractéristique des minéraux apportés dans le bassin. Cependant, ces variations ne peuvent s'expliquer par un simple mélange bipolaire détritique/authigène, car dans la figure IV-35, les valeurs K-Ar reportées en fonction des pourcentages de feuillets illitiques déduits des décompositions des spectres de DRX par NEWMOD© se placent de manière erratique. Ce type de diagramme est couramment utilisé pour mettre en évidence des mélanges entre pôles afin de déduire les âges de néoformation (Mossmann, 1991 ; Pevear, 1992, 1999 ; Srodon, 1999a, 2000 ; Ylagan *et al*., 2000), en faisant l'hypothèse d'un mélange entre une illite détritique et une phase smectitique ou interstratifiée illite/smectite néoformée. Suivant le modèle (linéaire ou non), l'extrapolation des points expérimentaux vers l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'âge des minéraux authigènes ; à l'opposé, l'extrapolation vers le pôle 100% illitique

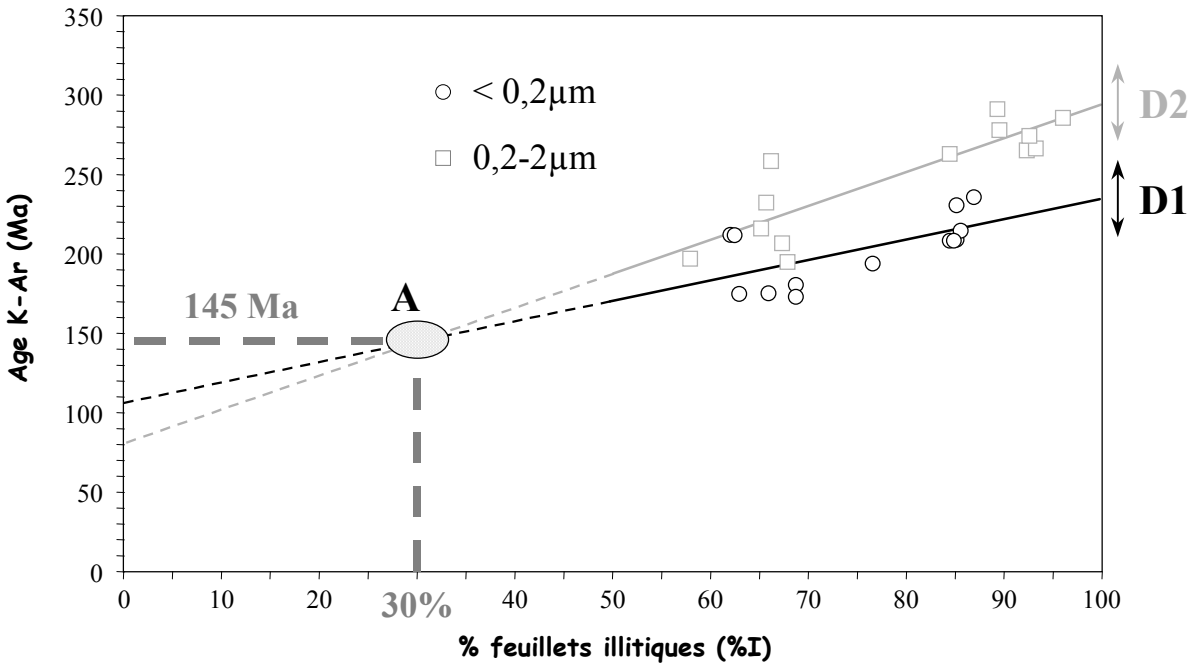


Figure IV-35 : Valeurs K-Ar en fonction du pourcentage de feuillets illitiques (%I) déduit des décompositions NEWMOD© pour les fractions <0,2µm et 0,2-2µm du forage HTM102. Quel que soit le mélange envisagé, il faut au moins trois pôles (ici A, D1 et D2) pour permettre d'expliquer les variations des points expérimentaux dans ce type de diagramme, dont un pôle diagénétique proche de celui de la bentonite.

fournit des indications sur l'âge moyen du matériel détritique. Clauer et Chaudhuri (2001) ont proposé par ailleurs différents cas de figure pouvant être observés dans des échantillons naturels et qui mettent en évidence la possibilité de mélanges plus complexes que les modèles théoriques à deux pôles (diminution des âges du matériel détritique due à l'enfouissement, plusieurs apports détritiques d'âges différents, différentes phases de néoformation). Ils suggèrent alors que l'interprétation systématique d'un mélange bipolaire n'est pas toujours justifiée.

Dans la présente étude, si les valeurs K-Ar résultaient d'un mélange entre deux pôles, les points expérimentaux entre les fractions <0,2µm et 0,2-2µm auraient dû se placer selon une même tendance générale. Or quel que soit le modèle de mélange envisagé (mélange linéaire dans le diagramme IAA de Pevear (1992) ou incurvé suivant les différences de teneurs en K entre les deux pôles (Srodon, 1999a)), il est indispensable d'identifier un troisième pôle pour expliquer les variations des âges K-Ar.

Cependant, le pôle authigène (A), obtenu par extrapolation linéaire des points représentatifs des fractions <0,2 et 0,2-2µm, semble pouvoir correspondre aux caractéristiques définies pour la bentonite (140Ma pour %I=30), et conforte l'hypothèse que ce niveau a enregistré les dernières modifications diagénétiques. De plus, il semble nécessaire, pour expliquer la dispersion des points, d'envisager la présence de deux pôles détritiques (D1 et D2), ce qui avait déjà été mis en évidence par analyse des variations des teneurs en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ dans la cible (paragraphe 4-1 chap. IV).

Par ailleurs, tous ces modèles reposent sur l'hypothèse que le matériel détritique soit systématiquement l'illite. Or, le Callovo-Oxfordien du Bassin parisien est caractérisé par des apports détritiques d'illites et de smectites, et rend l'interprétation de tels

mélanges impossible suivant les modèles classiques. Pour essayer d'identifier ces pôles, il faut donc utiliser une approche qui ne repose pas sur la seule connaissance de la minéralogie des particules détritiques, mais sur des critères moins spécifiques. Les variations en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ dans la cible ayant permis de distinguer différentes sources d'apports détritiques, ce sont ces paramètres qui serviront à modéliser les variations des âges K-Ar. De plus, ces trois paramètres sont reliés par l'équation de désintégration du ^{40}K, ce qui restreint ainsi un degré de liberté du système, i.e. c'est un système à trois équations pour uniquement deux inconnues.
La démarche de calcul du modèle utilisé dans ce travail est la suivante :

- On pose l'âge et la teneur en K_2O des différents pôles (pour le pôle authigène, les valeurs sont proches de celles de la bentonite soient 140Ma et ≈ 2 $\%_{po}$). Les teneurs en $^{40}Ar_{rad}$ sont calculées à partir de l'équation :

$$^{40}Ar_{rad} = {}^{40}K \frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda}(e^{(\lambda_\varepsilon+\lambda_\beta)t} - 1)$$

- Les âges de mélanges entre ces différents pôles sont ensuite calculés deux-à-deux à partir des teneurs en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$, déduites des équations de mélange :

$$\begin{cases} {}^{40}Ar_{rad\ Mélange} = f^* \, {}^{40}Ar_{rad\ (Pôle\ 1)} + (1-f)\, {}^{40}Ar_{rad\ (Pôle\ 2)}, \ f = \text{fraction de pôle 1} \\ K_2O_{\ Mélange} = f^* \, K_2O_{\ (Pôle\ 1)} + (1-f)\, K_2O_{\ (Pôle\ 2)} \end{cases}$$

Et donc Age K-Ar $_{Mélange}$ = $\frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{^{40}Ar_{rad\ Mélange}}{^{40}K_{Mélange}}\frac{\lambda}{\lambda_\varepsilon}+1\right]$

- Les différentes courbes de mélanges (dues à l'utilisation de l'équation de désintégration de K dans laquelle apparaît un logarithme) sont ensuite reportées dans les diagrammes $^{40}Ar_{rad}$ et K_2O en fonction des âges K-Ar. Les points expérimentaux des différentes fractions granulométriques de tous les échantillons (bentonite, particules fondamentales, cible argileuse) sont également reportés dans le diagramme. Pour valider les hypothèses faites sur les teneurs en K_2O et les âges des pôles, il faut que tous les points se situent dans l'espace délimité par les différentes courbes de mélange entre les pôles dans les deux diagrammes. L'intérêt de ces types de diagrammes est que si on fait varier l'âge d'un pôle sans faire varier le K_2O (ou vice-versa), les teneurs en $^{40}Ar_{rad}$ vont varier et ne correspondront plus à celles des points expérimentaux. Ce sont donc les couples K_2O/Age K-Ar des pôles qui vont être déterminants et pas un âge ou une teneur en K_2O.

- Une fois les valeurs expérimentales encadrées par les différentes courbes de mélange, il est possible de calculer la contribution de chacun des pôles (mélange à trois pôles : A = pôle authigène, D1 et D2 = pôles détritiques) pour chaque point à partir des équations suivantes :

$$\begin{cases} {}^{40}Ar_{rad\ Mesuré} = a * {}^{40}Ar_{rad}(A) + b^* \, {}^{40}Ar_{rad}(D1) + c^* \, {}^{40}Ar_{rad}(D2) \\ K_2O_{\ Mesuré} = a^* \, K_2O(A) + b^* \, K_2O(D1) + c^* \, K_2O(D2) \\ a+b+c = 1 \end{cases}$$

où a, b et c représentent les contributions respectives des pôles A (authigène), D1 et D2 (détritiques).
Un exemple de ce type de calcul est donné en figure IV-36 pour une composition de pôle fixée (pôle A : 138Ma/1,7$\%_{po}$, D1 : 150Ma/5$\%_{po}$ et D2 : 320Ma/5$\%_{po}$). D'une manière générale, les teneurs en K_2O et les âges des pôles peuvent varier assez largement mais les meilleurs ajustements des points expérimentaux sont obtenus

pour :

- Pôle A : K_2O = 1,7-1,9 $\%_{po}$; âge = 130-140Ma,
- Pôle D1 : K_2O = 5$\%_{po}$; âge = 150-180Ma,
- Pôle D2 : K_2O = 5-8 $\%_{po}$; âge = 250-340Ma.

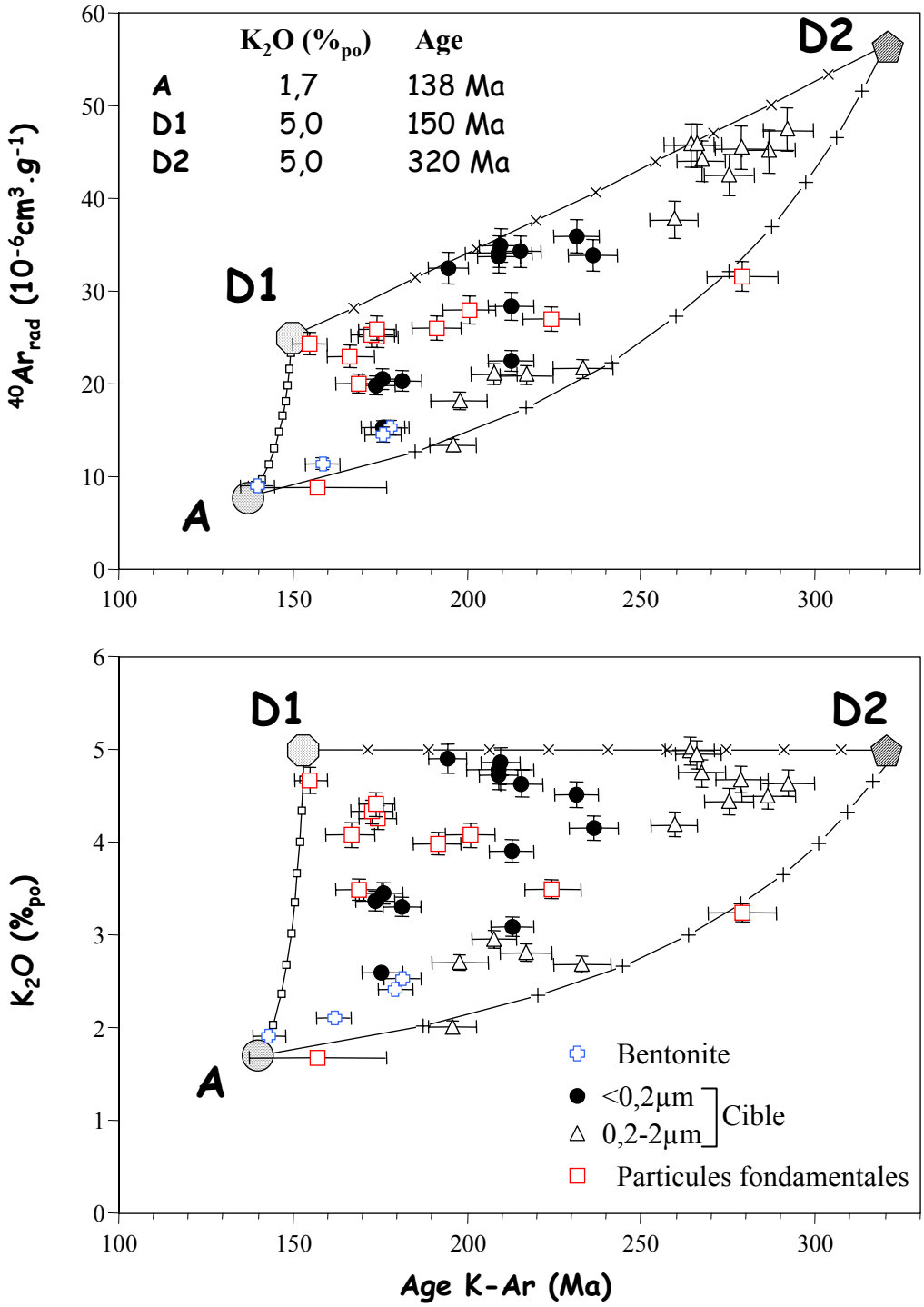


Figure IV-36 : Exemple de modélisation des variations des âges K-Ar des différentes fractions granulométriques des échantillons du forage HTM102 (bentonite, particules fondamentales, cible argileuse). Les différents pôles sont reliés par les courbes de mélanges calculées à partir du mélange de composition en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ de chaque pôle. Les figurés sur les courbes représentent les fractions de mélange de 10 à 90% (de gauche à droite).

Ces variations ont toutefois été contraintes suivant différents critères : les teneurs en K_2O du pôle D1 ont été délibérément limitées à $5\%_{po}$ afin d'éviter de faire intervenir deux pôles riches en K. En effet, le pôle D1, dont les âges sont de l'ordre de ceux de matériel pouvant provenir du démantèlement de massifs plutoniques anciens, présentent des teneurs en K_2O comprises entre 5 et $8\%_{po}$ qui peuvent être interprétées comme l'apport de micas détritiques dans le bassin. De même, les valeurs utilisées pour le pôle A sont demeurées proches de celles définies pour la bentonite (âge de 140Ma pour des teneurs en K_2O de $1{,}9\%_{po}$).
Ainsi, il est possible de déterminer différentes identités pour chacun des pôles. Le pôle A pourrait correspondre à un matériel faiblement illitique (interstratifiés illite/smectite riches en smectite ?) formé au cours de la diagenèse précoce (130-140Ma, soit 10 à 30Ma après l'époque de dépôt). Le pôle D2, comme évoqué précédemment, peut être interprété comme reflétant les minéraux détritiques (micas ?) issus du démantèlement des massifs anciens (Massif de Londres-Brabant, Massif Central, Massif Armoricain). Le pôle D1 est le plus délicat à identifier, mais il pourrait correspondre à des apports de matériel plus récent et relativement riche en K_2O (illites ?) dans le bassin. Deux sources peuvent être envisagées : (1) les apports océaniques de l'Atlantique Nord, mais ces apports sont caractérisés par la présence abondante de smectites, ce qui ne peut expliquer les fortes teneurs en K_2O ; (2) des apports correspondant à un matériel identique à D2 remanié, pendant le transfert vers le bassin, le transport, la sédimentation ou un épisode pédogénétique. Bien que Hurley *et al*. (1963) aient montré que le système K-Ar restait globalement inchangé pendant le transport et la sédimentation dans les océans profonds, Clauer (1981) a prouvé par l'étude de biotites différemment altérées, que le système K-Ar pouvait être modifié par la perte non linéaire de potassium et d'argon (cf. Clauer et Chaudhuri, 1995).
Les contributions des trois pôles ont été reportées en fonction de la profondeur pour la fraction <0,2µm (Figure IV-37). Les valeurs de ces contributions sont extrêmement variables en fonction des couples teneurs en K_2O/Age fixés pour chaque pôle. Cependant, les fluctuations en fonction de la profondeur sont toujours les mêmes et sont donc interprétables. Tout d'abord, les apports provenant du démantèlement des massifs anciens (pôle D2) diminuent régulièrement dans le temps. Ainsi, la partie inférieure de la séquence (412-472m) est caractérisée par la présence abondante de matériel provenant du pôle D2 auquel vient s'ajouter une contribution importante du pôle D1. A partir de 412m, la contribution du pôle A augmente rapidement au détriment des apports du pôle D1 ; les minéraux argileux authigènes constituent alors plus de la moitié du cortège argileux dans la fraction <0,2µm du Callovo-Oxfordien du Bassin parisien. Ce résultat est conforté par les observations au MET qui ont mis en évidence la présence systématique de lattes dans les échantillons provenant de cette partie de la séquence alors que l'observation de ces morphologies était plus rare dans les échantillons de la partie inférieure. Dans la partie terminale de l'Oxfordien, les apports détritiques D2 diminuent une nouvelle fois et deviennent un apport mineur dans le bassin. Toutes les variations observées peuvent être aisément mises en relation avec les fluctuations du niveau marin relatif et donc avec les types de sédimentation dans le bassin. En effet, la néoformation de minéraux argileux est plus importante durant les périodes de bas niveau marin relatif, et réciproquement plus faible pendant les périodes de haut niveau marin relatif. Les apports de matériel de type D1 sont inversement corrélés avec les variations des contributions du pôle authigène et la relation avec le niveau marin relatif est opposée à celle observée dans le cas du pôle A. Les variations de deuxième ordre du

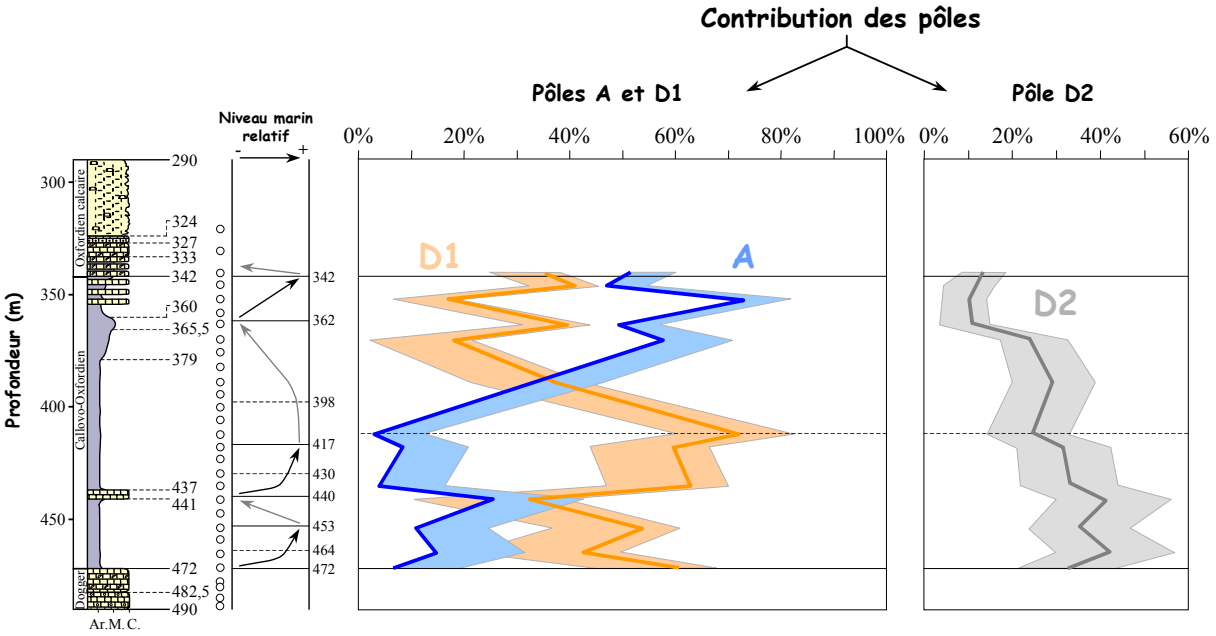


Figure IV-37 : Variations temporelles des contributions des pôles A (authigène), D1 et D2 (détritiques) déterminées à partir des équations de mélange pour la fraction <0,2µm. Les zones coloriées représentent les variations des contributions de chacun des pôles en fonction des teneurs en K_2O et des âges leur étant attribués. La ligne pleine dans ces zones correspond aux contributions calculées pour l'exemple de la figure IV-36 (pôle A : 138Ma/1,7%$_{po}$, D1 : 150Ma/5%$_{po}$ et D2 : 320Ma/5%$_{po}$). Noter les corrélations des ces variations avec celles du niveau marin relatif.

troisième pôle D2 sont semblables à celles observées pour le pôle A dans la partie inférieure de la séquence mais sont plus difficiles à corréler avec les variations du niveau marin relatif dans la partie supérieure.

Les périodes de haut niveau marin relatif correspondent à un apport important de smectites dans le Bassin de Paris (Debrabant *et al*., 1992) et plus généralement dans les sédiments de l'Atlantique Nord et de la Téthys Occidentale (Chamley, 1997). Ces périodes de haut niveau marin résultent notamment de l'augmentation des taux d'expansion océanique et de subduction, et donc d'une augmentation des flux de chaleur depuis l'asthénosphère vers la lithosphère, corrélée avec des climats chauds et souvent humides sur les continents. Ces conditions sont notamment réunies à partir du Jurassique supérieur (époque de sédimentation de la présente étude) et favorisent la formation ou les apports de smectites dans les océans (Chamley, 1997). Toutefois, dans le cas présent, les périodes de haut niveau marin sont caractérisées par l'abondance de matériel détritique, mais la minéralogie des fractions est plutôt illitique et le taux de néoformation faible.

Les périodes de bas niveau marin relatif sont mises en évidence dans la séquence par des modifications de faciès lithologiques (passées calcaires entre 437 et 441m de profondeur, alternances de carbonates/marnes/argilites entre 342 et 379m de profondeur) par rapport aux périodes de haut niveau marin qui se caractérisent par la présence abondante d'argiles. Ces modifications peuvent être corrélées avec la variation de la position de la ligne de rivage, ce qui a une influence indirecte sur les apports dans les bassins (granoclassement depuis le rivage vers le centre du bassin) et sur la tranche d'eau. Etant donné que le site se situe dans un bassin relativement restreint, ces variations peuvent être relativement rapides par rapport à un domaine océanique ouvert. Ce phénomène explique probablement les différences observées

entre cette étude et les études réalisées par Holtzapffel *et al*. (1985) et Holtzapffel et Chamley (1986) qui avaient établi que l'élaboration de smectites diagénétiques lattées à partir de smectites détritiques dans le domaine Atlantique était favorisée par une microperméabilité réduite (peu d'argiles fibreuses et/ou de particules carbonatées), des échanges avec le milieu interstitiel importants (du fait de la présence de smectites) et des vitesses de sédimentation faibles à moyennes. Dans la présente étude, le taux de néoformation est fortement corrélé avec l'abondance de particules carbonatées (et inversement avec des teneurs en argiles plus faibles) (Figure IV-37). Pour pouvoir expliquer cette différence, il convient de distinguer une nouvelle fois les parties inférieure et supérieure de la séquence :

- La partie inférieure (412-472m) est caractérisée par un apport détritique important et peu de matériel néoformé à l'exception du niveau carbonaté témoin d'une diminution du niveau marin relatif. Dans ce cas, la formation de matériel néoformé a pu être favorisée par la modification de la chimie du milieu interstitiel induite par la présence abondante de carbonates (fluide enrichi en Ca provenant de la dissolution/précipitation des carbonates). Cette chimie particulière a été mise en évidence par l'étude des lavages à HCl dilué des roches totales (cf. paragraphe 2-2 chap. III) ;
- La partie supérieure (342-412m) est par contre le siège d'importantes formations de particules argileuses diagénétiques (peu potassiques), notamment dans sa partie terminale caractérisée par des faciès de faible profondeur de plus en plus nombreux. L'apport de matériel ancien est également le plus faible, et est alors associé à des entrées de smectites provenant de l'Atlantique Nord en cours d'ouverture (cf. paragraphe 1-1 chap. I). Ainsi, les transformations diagénétiques ont, dans ce cas, pu être favorisées par la chimie du milieu interstitiel mais également par le fait que le matériel détritique n'est plus essentiellement constitué d'illites mais également de smectites.

En résumé, la formation de minéraux argileux authigènes semble dans le cas présent influencée par la chimie du fluide interstitiel (présence de minéraux carbonatés, source de Ca) et la minéralogie des particules détritiques (smectites). Cette observation valide l'utilisation du chronomètre Rb-Sr après lavage des particules argileuses car il semble que la formation de minéraux argileux puisse être associée à la recristallisation de carbonates ou phosphates formés en équilibre avec le fluide interstitiel. Cette méthode donne des résultats très satisfaisants pour la bentonite car la fraction la plus fine est dépourvue de matériel détritique. L'âge L-R est ainsi proche de celui obtenu par la méthode K-Ar et l'ordonnée à l'origine indique que le fluide était probablement légèrement plus évolué que l'eau de mer de l'époque. L'interprétation devient plus délicate dans le cas des échantillons de la cible argileuse car celle-ci est caractérisée par des contributions de matériel détritique. De plus, lors du lessivage des particules argileuses, les feuillets smectitiques peuvent aussi contribuer à la signature isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats, et s'additionner à celle des phases solubles à HCl dilué. Ainsi, les deux alignements obtenus pour les lessivats à HCl de la fraction <0,2µm de la cible argileuse (cf. figure IV-18) ont été interprétés comme reflétant un mélange entre ces deux pôles, différenciés par une contribution des espaces interfoliaires des minéraux argileux, variable en fonction de le teneur en feuillets de smectites. Les échantillons provenant de la partie supérieure de la séquence, plus smectitiques, s'alignent suivant une droite interprétée comme un mélange entre les feuillets smectitiques radiogéniques et un fluide proche de celui de l'eau de mer au Callovo-Oxfordien. Dans la partie inférieure, la contribution des feuillets smectitiques diminue (I/S

illitiques) et l'alignement des points se déplace suivant une pente plus faible, d'âge apparent 95Ma et d'intercept à l'origine 0,7098. Cette valeur Rb-Sr peut être difficilement interprétée comme un âge de formation d'une phase soluble à HCl, liée aux particules argileuses et ayant incorporée du Rb et du Sr pour permettre l'évolution du rapport Rb/Sr au cours du temps, car la signature isotopique des feuillets de smectites, même si elle est réduite, doit probablement s'ajouter à celle de cette phase soluble. Cette contribution a été mise en évidence par l'étude des lessivats à HCl des particules fondamentales pour lesquels la signature en Sr était fortement dépendante de la composition minéralogique des interstratifiés illite/smectite. Par contre, les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des résidus de ces mêmes particules semblaient peu affectés par ce type de traitement et s'alignaient suivant une droite dans un diagramme de mélange $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$ entre deux pôles illitiques. Le système Rb-Sr est donc dans ce cas plus simple et restreint pour la plupart des résidus à un mélange entre différents feuillets illitiques. Les âges K-Ar de ces fractions granulométriques ont également été interprétés en terme de mélange entre des pôles probablement illitiques (les feuillets de smectites ayant été échangés avec Na, il ne contiennent plus de K) proches en âges (cf. paragraphe 4-2-3 chap. IV). En combinant les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des résidus avec les âges K-Ar déterminés pour chaque échantillon et pour chaque fraction, il est possible de recalculer les compositions isotopiques à l'origine de chacun de ces échantillons (Tableau IV-11 et Figure IV-38). A l'exception des points qui s'écartent de la droite de mélange (HTM 938 et 80633 <0,02µm, HTM 1151 0,02-0,05µm, figure IV-21), les intercepts à l'origine sont compris entre 0,7097 et 0,7131, dont 6 sur les 7 se rangent dans un intervalle plus restreint (0,7097-0,7111). Ces valeurs sont similaires à celle obtenue lors de l'extrapolation de la droite de mélange des lessivats de la fraction

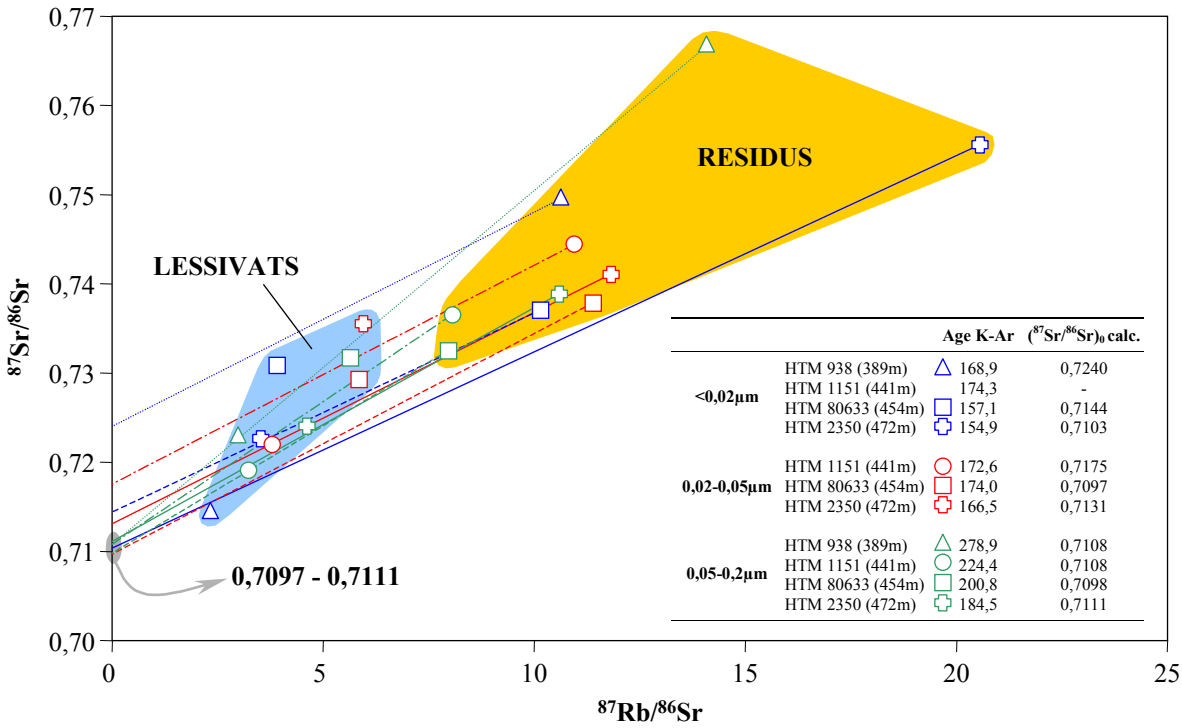


Figure IV-38 : Lessivats et résidus des lavages à HCl dilué des particules fondamentales dans un diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$. Les droites ont des pentes calculées à partir des âges K-Ar de chaque échantillon et permettent de déterminer les $^{87}Sr/^{86}Sr$ à l'origine.

Tableau IV-11 : Calcul à partir des âges K-Ar du rapport initial $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ des résidus de lavage à HCl dilué des particules fondamentales.

Fraction	n° éch.	Prof. (m)	Age K-Ar (Ma ± 2σ)	$(^{87}Rb/^{86}Sr)_{rés.}$	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{rés.}$ (± 2σ × 10^5)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ [a] calc.
<0,02µm	HTM 938	389	168,9 (6,4)	10,65	0,749567 (9)	0,7240
	HTM 1151	441	174,3 (5,4)	nd	nd	-
	HTM 80633	454	157,1 (19,5)	10,14	0,737051 (12)	0,7144
	HTM 2350	472	154,9 (4,6)	20,56	0,755600 (12)	0,7103
0,02-0,05µm	HTM 1151	441	172,6 (6,0)	10,95	0,744417 (10)	0,7175
	HTM 80633	454	174,0 (5,3)	11,40	0,737862 (9)	0,7097
	HTM 2350	472	166,5 (6,6)	11,82	0,741072 (10)	0,7131
0,05-0,2µm	HTM 938	389	278,9 (9,9)	14,10	0,766713 (12)	0,7108
	HTM 1151	441	224,4 (7,8)	8,06	0,736532 (9)	0,7108
	HTM 80633	454	200,8 (7,2)	7,96	0,732532 (9)	0,7098
	HTM 2350	472	184,5 (7,0)	10,58	0,738862 (9)	0,7111

rés. = résidus, calc. = calculé, nd = non déterminé
(a) Calculé à partir de l'équation (11) définie dans la paragraphe 8-3-1 chap. II en prenant t = âge K-Ar

<0,2µm (0,7098 ± 0,0009). Ce résultat montre que les feuillets d'illites des particules fondamentales ont probablement ré-équilibré leur Sr lors d'un échange avec une phase fluide de $^{87}Sr/^{86}Sr$ voisin de 0,710. Il faut donc envisager que des fluides aient circulé après la période de dépôt sans avoir visiblement affecté les minéraux argileux par des recristallisations. Les indices de ces circulations existent mais sont difficiles à isoler et seules les phases solubles à l'acide dilué et intimement liées aux particules argileuses ont pu les enregistrer. Cependant, la complexité du système étudié dans le cas présent empêche de distinguer nettement ces perturbations post-sédimentaires. Seules les fractions argileuses de la partie inférieure (du moins les lessivats) de la séquence semblent avoir été soumises à des interactions avec ce fluide, alors que les fractions argileuses de la partie supérieure indiquent que le fluide associé était peu différent de l'eau de mer à l'époque du dépôt. Ce résultat est confirmé par l'étude des lessivats de la bentonite qui montre que les smectites se sont formées en équilibre avec un fluide proche de cette eau de mer et qu'elles n'ont pas enregistré de circulations plus tardives.

Ces circulations de fluides ont par ailleurs été mises en évidence par l'étude de calcite de fracture dans les mêmes séquences. Ces fractures, peu nombreuses dans le Callovo-Oxfordien, ont essentiellement été étudiées dans le Dogger et l'Oxfordien calcaires qui encadrent la séquence argileuse. Par exemple, Buschaert (2001) a étudié les signatures isotopiques de ces calcites ($\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$) par microsonde ionique et met en évidence une paragenèse tardive de calcites en équilibre avec un fluide d'origine météorique. L'auteur a supposé que le fait que ces fluides se retrouvent de part et d'autre de la séquence et même dans la séquence argileuse, ils ne pouvaient provenir que de circulations à grande échelle par l'intermédiaire de discontinuités majeures, notamment le fossé de Gondrecourt, actif lors de la distension oligocène. Il n'a cependant pas de repère chronologique pour permettre de caler cette paragenèse avec cet événement tectonique. De plus, Lecocq *et al.* (2001), par l'étude de terres rares également à la sonde ionique sur le même type de matériel, a mis en évidence deux différents types de spectres, l'un typique de shales et l'autre plus exotique, ce qui appuie encore l'hypothèse de circulation tardive de fluides dans cette séquence.

Les résultats présentés ici ne permettent pas de montrer aussi clairement la présence de ces circulations, mais leurs existences amènent à penser que l'âge obtenu sur les lessivats (95 ± 30 Ma), malgré l'incertitude résultant des nombreuses

hypothèses émises, est un résultat préliminaire sur l'époque de ces circulations. Cet âge correspond dans l'incertitude à la période crétacée. Le Crétacé est caractérisé à sa base par des dépôts argilo-sableux, très aquifères, dont l'eau se perd au niveau du contact lithostratigraphique argiles/calcaires portlandien par l'intermédiaire de pertes, de dolines et de gouffres. L'eau profite ensuite des discontinuités verticales à sub-verticales pour s'infiltrer plus profondément dans les calcaires (Devos *et al*., 1999). Cependant, plusieurs interrogations demeurent : (1) les pertes au niveau du contact argiles/calcaires ne se produisent que lors du recul par érosion de la couche crétacée, mettant ce contact à l'affleurement. Cette érosion est-elle contemporaine du Crétacé pour permettre d'expliquer les âges obtenus ou s'est-elle développée plus tardivement ? (2) Existait-il à cette époque des discontinuités majeures recoupant entièrement les séquences de l'est du Bassin de Paris ? Il est peu vraisemblable que ces deux conditions soient effectivement remplies au Crétacé et cette hypothèse doit être écartée. Il est par contre possible que les circulations observées par Buschaert (2001) et celles supposées dans notre cas ne soient pas contemporaines, car dans le premier cas ces circulations affectent un ensemble régional, alors que celles supposées dans la présente étude ont pu être plus localisées.

9. CONCLUSIONS

L'étude des minéraux argileux a donc permis de montrer que la plupart des caractéristiques de la séquence (minéralogie, cristallochimie, géochimie élémentaire et isotopique), sont induites par les apports détritiques dans le bassin, comme ce qui avait déjà été observé par l'étude des roches totales.
Cependant, le niveau repère de bentonite dans le forage HTM102, de part son origine et sa nature minéralogique, a fourni des renseignements sur la diagenèse des minéraux argileux en limitant sa durée à environ 10-20Ma. A partir de ce résultat, il a été possible de déterminer la contribution de cette diagenèse argileuse dans la séquence en reconstruisant les variations des âges apparents K-Ar dans les différentes fractions granulométriques extraites de la fraction argileuse. La néoformation d'argiles, probablement smectitiques, a été plus importante dans la partie supérieure de la séquence dû certainement à la minéralogie des minéraux argileux primaires et à la chimie du milieu interstitiel fortement influencée par la diagenèse des carbonates. De plus, l'étude du comportement du système Rb-Sr semble indiquer que la séquence (et notamment la partie inférieure) a été soumise à des interactions avec un fluide interstitiel, plus évolué que le fluide diagénétique à partir duquel se sont formées les smectites précédemment citées, et que ces interactions pouvaient avoir eu lieu il y 60-130Ma. Cette fourchette est très large et ne permet pas de pouvoir identifier de mécanismes principaux responsables de ces circulations.

PARTIE III : Le site du Gard

Chapitre V : Résultats sur roches totales des siltites du Gard

Chapitre VI : Etude des minéraux argileux du site du Gard

CHAPITRE V

Résultats sur roches totales des siltites du Gard

Des études comparables à celles menées dans le cas du site de Meuse/Haute-Marne ont été réalisées sur la série vraconienne du Gard (minéralogie, géochimie, lavage à l'eau et à l'acide dilué de la roche totale). Là encore, il s'agit de déterminer l'influence de la lithologie sur les propriétés minéralogiques et géochimiques des siltites.

2. RESULTATS MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES

2-1. Minéralogie

La minéralogie des roches totales est relativement homogène, la plupart des points analytiques se situant entre la zone des marnes siliceuses et des silexites marneuses, ce qui confirme la prédominance du quartz détritique dans la série (Figure V-1). Dans la cible, les proportions de quartz varient de 15 à 87% et plus généralement de 38 à 63%. Les carbonates et les argiles se répartissent équitablement la partie restante avec des proportions respectives de 8 à 29% et de 13 à 28%. Les autres minéraux présents en faibles proportions sont la dolomite, la pyrite, les feldspaths potassiques, les plagioclases. Un échantillon contient des traces de gypse. Dans certains niveaux, la dolomite peut atteindre des teneurs supérieures ou égales à 10% (Tableau V-1). Les encaissants gréseux sont comme attendu caractérisés par des proportions de quartz plus élevées, entre 54 et 95%, la valeur la plus faible correspondant à un échantillon plus carbonaté (MAR 17297 - 507m). On peut également distinguer trois échantillons plus riches en calcite (43-68%) au sein de la cible. La calcite constitue le ciment carbonaté sous forme de bioclastes, de cristaux automorphes (calcite I), de bioclastes épigénisés (calcite II) ou de ciment xénomorphe tardif (calcite III). Cette paragénèse s'accompagne également de la formation de dolomite, d'ankérite et plus rarement de sidérite (Cathelineau *et al.*, 2001). Ces niveaux traduisent certainement une sédimentation plus carbonatée

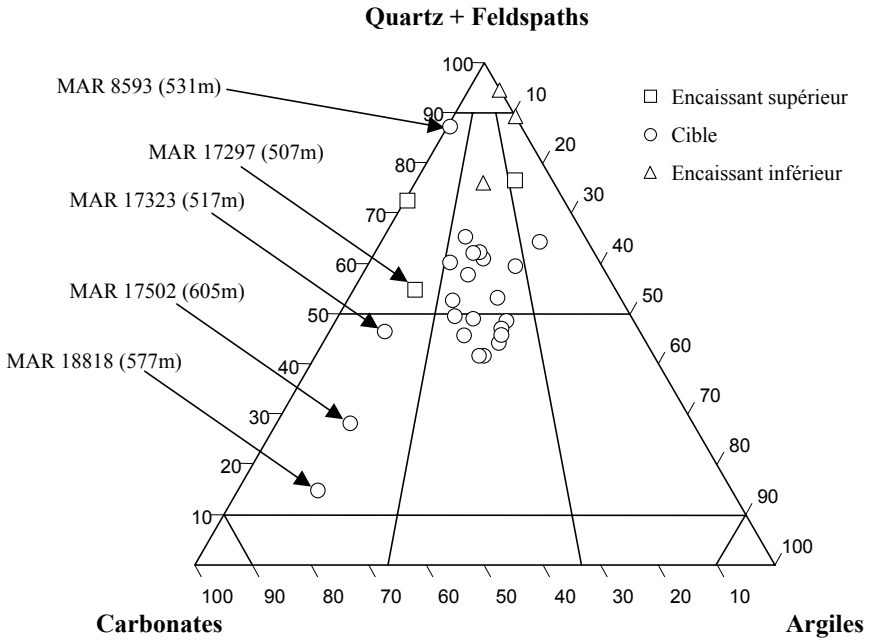


Figure V-1 : Diagramme triangulaire Quartz+feldspaths/carbonates/argiles des échantillons du forage MAR501 (légende figure III-1).

Tableau V-1 : Composition minéralogique semi-quantitative roche totale du Vraconien du site du Gard et de ses encaissants gréseux (forage MAR 501).

n° éch.	Prof. (m)	Pourcentage minéralogique semi-quantitatif (%)							
		Calcite	Quartz	Argiles	Dolomite	Pyrite	F. K.	Plagio.	Gypse
MAR 17282	495	25	73	-	2	-	-	-	-
MAR 17290	499	6	72	16	-	2	2	-	2
MAR 17297	507	30	54	10	4	-	1	1	-
MAR 17306	510	12	56	25	2	3	2	-	-
MAR 17323	517	43	45	9	1	-	2	-	-
MAR 17341	524	19	63	13	1	3	1	-	-
MAR 8593	531	12	87	-	-	1	-	-	-
MAR 17376	538	19	44	28	4	3	-	2	-
MAR 17400	544	17	57	18	2	3	2	1	-
MAR 17430	551	18	49	24	2	4	2	1	-
MAR 17454	557	24	45	22	2	4	2	1	-
MAR 17486	565	26	47	17	2	3	4	1	-
MAR 17494	571	27	39	27	2	3	2	-	-
MAR 18818	577	68	15	13	1	2	-	1	-
MAR 18858	584	24	38	27	4	3	2	-	2
MAR 18870	591	26	46	19	3	3	2	1	-
MAR 18891	598	26	43	22	3	4	1	1	-
MAR 17502	605	58	28	12	-	2	-	-	-
MAR 17521	612	22	40	28	2	5	2	1	-
MAR 17543	618	20	43	28	1	4	4	-	-
MAR 18970	625	21	44	28	2	3	2	-	-
MAR 18986	632	22	54	17	1	3	2	1	-
MAR 17576	640	23	57	13	2	3	2	-	-
MAR 17581	647	19	58	16	1	3	2	1	-
MAR 17602	653	21	42	28	2	4	2	1	-
MAR 17588	659	9	59	17	10	3	2	-	-
MAR 17622	664	4	62	26	4	3	1	-	-
MAR 18945	667	-	75	11	12	2	-	-	-
MAR 18926	680	-	88	10	-	1	1	-	-
MAR 18918	695	-	95	5	-	-	-	-	-

et seront désignés par la suite comme les niveaux C1, C2 et C3 (MAR 17323, MAR 18818, MAR 17502 respectivement). L'échantillon MAR 8593 (531m) est, par contre, caractérisé par un enrichissement en quartz (87%) accompagné par de la calcite et des traces de pyrite, et par la disparition des minéraux argileux. Ce niveau correspond probablement à un banc de grès fins, proche de ceux rencontrés dans les encaissants gréseux (par exemple, MAR 17282 – 495m). Ce niveau sera identifié Q1.

2-2. Géochimie élémentaire

La composition chimique en éléments majeurs des roches totales est en parfait accord avec la composition minéralogique. Les quatre niveaux particuliers sont mis en évidence principalement par les variations des teneurs en SiO_2 et en CaO (Figure V-2a et tableaux en annexe), en relation avec les abondances respectives du quartz et de la calcite. Ces variations ont pour effet de diluer toutes les autres teneurs, à l'exception de Sr (Figure V-2b), associé à Ca dans la calcite. La présence de dolomite dans l'encaissant inférieur se traduit par une augmentation des teneurs en MgO.

La partie supérieure de la cible (508-540m) est marquée par d'importantes fluctuations des teneurs en éléments majeurs et en traces en relation avec

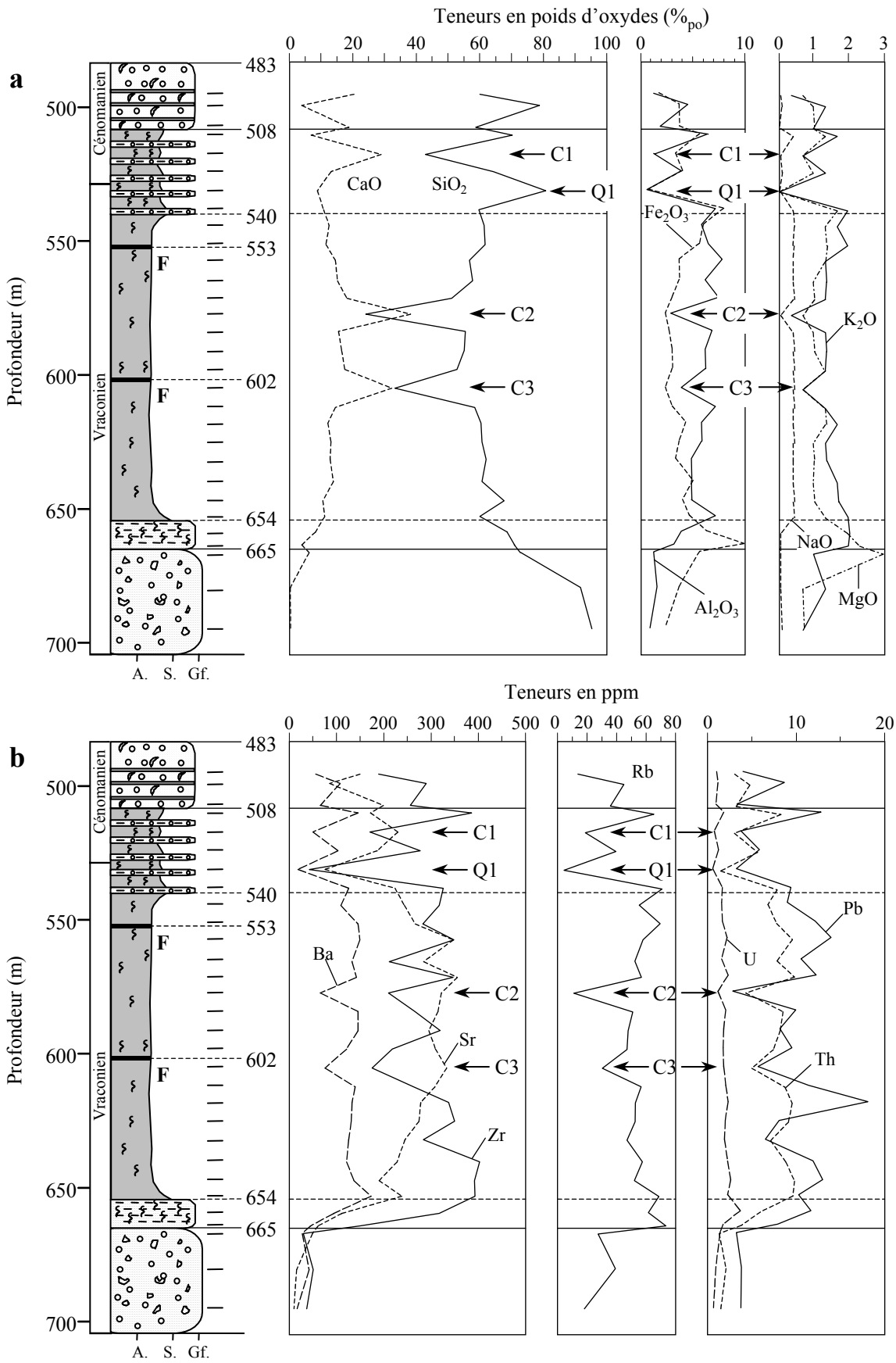


Figure V-2 : Evolutions des teneurs en éléments majeurs et en traces en fonction de la profondeur dans le forage MAR501. (a) Eléments majeurs (en poids d'oxydes). (b) Eléments en traces (en ppm).

l'alternance lithologique de niveaux plus argileux et plus silteux. De même, la partie inférieure (654-665m de profondeur), bien que faisant partie de la CSM, correspond à un niveau de grès argileux et diffère donc minéralogiquement et géochimiquement de la cible argileuse proprement dite. Celle-ci est donc, pour des raisons d'homogénéité, restreinte aux couches comprises entre 540 et 654m de profondeur dans le forage MAR501. Dans cette zone, à l'exception des deux niveaux calcitiques (C2 et C3), les variations des teneurs en éléments majeurs sont relativement faibles : SiO_2 = 58,8 ± 2,1‰$_{po}$; CaO = 14,0 ± 1,2‰$_{po}$; Al_2O_3 = 6,3 ± 0,5‰$_{po}$; MgO = 1,1 ± 0,1‰$_{po}$; Fe_2O_3 = 3,9 ± 0,5‰$_{po}$; K_2O = 1,5 ± 0,1‰$_{po}$; MnO, TiO_2, Na_2O, P_2O_5 < 1‰$_{po}$ (intervalle de confiance 95%). De la même manière, les variations des teneurs en éléments en traces sont également faibles : Sr = 277,9 ± 22,8 ppm ; Ba = 136,7 ± 7,6 ppm ; Zr = 314,8 ± 30,4 ppm ; Rb = 55,0 ± 3,4 ppm ; Pb = 11,0 ± 1,4 ppm ; Th = 8,6 ± 0,5 ppm ; U = 2,0 ± 0,2 ppm. Seuls Fe_2O_3, P_2O_5, Zr et Pb montrent des variations relatives plus importantes, en relation avec des phases minérales accessoires (pyrite, zircon (Orberger *et al*., 2001), apatite ?).
Les rapports élémentaires ne présentent pas non plus de fluctuations marquées : K/Rb = 229 ± 8 ; Rb/Sr = 0,20 ± 0,02 ; Ba/Rb = 2,5 ± 0,1 ; Ba/U = 68 ± 4 ; Ba/Th = 16 ± 1 ; Th/U = 4,2 ± 0,1 ; Ca/Sr = 363 ± 14 ; Ca/Mg = 14,8 ± 1,2 ; Fe/Mg = 3,9 ± 0,3. Ces résultats confirment l'homogénéité de la couche silteuse de Marcoule (exception faite des niveaux à calcite) et indiquent une absence de fractionnement dû à des circulations de fluides dans la séquence (pas de fractionnement notable entre éléments de solubilités différentes). Ils rejoignent en outre les conclusions obtenues sur cette même séquence par l'étude des couples Rb/Sr et U/Pb (Verdoux, 1997 ; Leclerc, 1999 ; Lancelot, 1999) et des déséquilibres de l'U (Chabaux *et al*., 1998).
Cette homogénéité géochimique est confirmée par l'allure des spectres de terres rares normalisés par rapport aux chondrites (Figure V-3), typique de celles de roches sédimentaires (enrichissement en terres rares légères et anomalie négative en Ce). Les teneurs en terres rares sont cependant plus faibles que celle rencontrées classiquement (exemple des PAAS). Normalisés par rapport à ces mêmes PAAS (Figure V-4), les profils pour la cible sont très homogènes et plats, et confirment l'absence d'anomalies supplémentaires à celles observées classiquement dans une roche sédimentaire (Figure V-5). Les seules variations des teneurs sont reliées à la présence de minéraux (quartz, calcite) qui diluent les teneurs totales des terres rares dans la roche. Ce phénomène est confirmé par les teneurs les plus faibles observées dans les bancs C1, C2, C3, Q1 et dans les encaissants gréseux (Figure V-4). Les spectres dans les grès supérieurs sont également plats alors que dans les grès inférieurs, ils présentent un appauvrissement en terres rares lourdes. Ces niveaux gréseux sont aquifères et la stabilité croissante de complexes avec les TR de numéro atomique croissant (Hoyle *et al*., 1984) pourrait expliquer le départ préférentiel dans l'aquifère des terres rares lourdes.
Mis à part les phénomènes de dilution, les teneurs en terres rares dans la séquence sont influencées essentiellement par la présence de minéraux accessoires (corrélation entre ΣTR et [Zr]) et celle de minéraux argileux (corrélation entre ΣTR et [Al_2O_3] ou pourcentage de minéraux argileux). Ces observations confirment les résultats obtenus par Orberger *et al*. (2001).

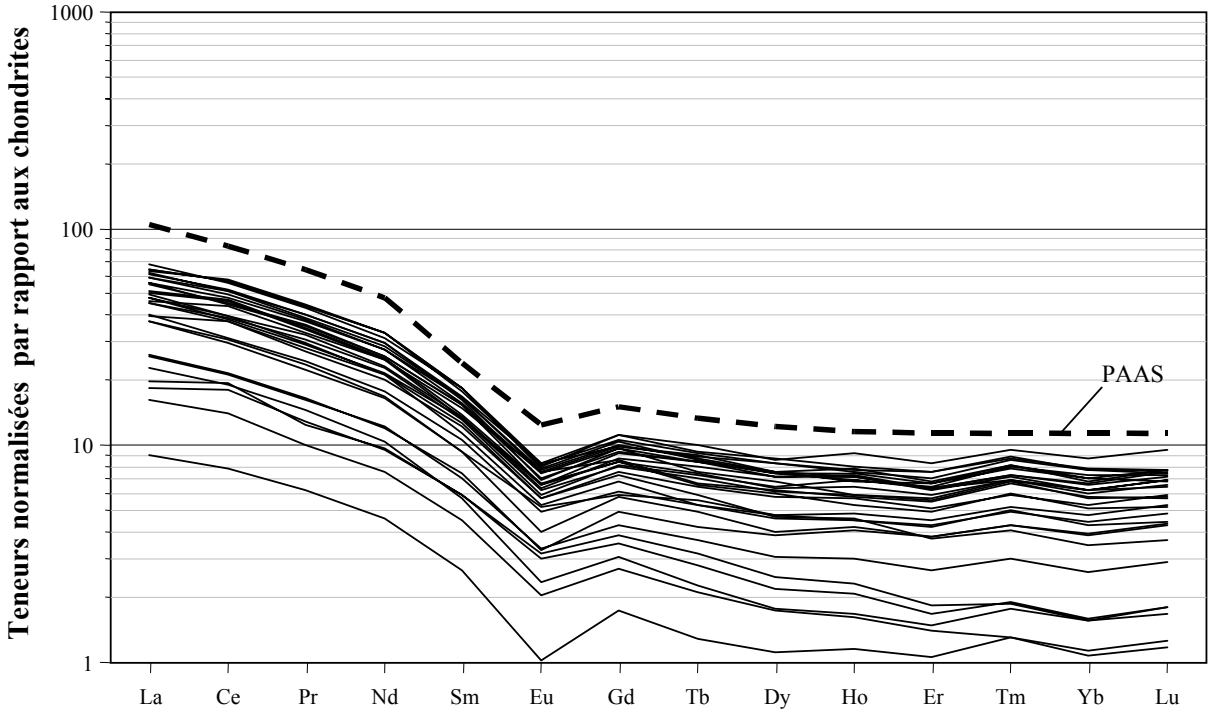


Figure V-3 : Spectres de terres rares des siltites du Gard et de leurs encaissants gréseux normalisés par rapport aux chondrites (forage MAR501).

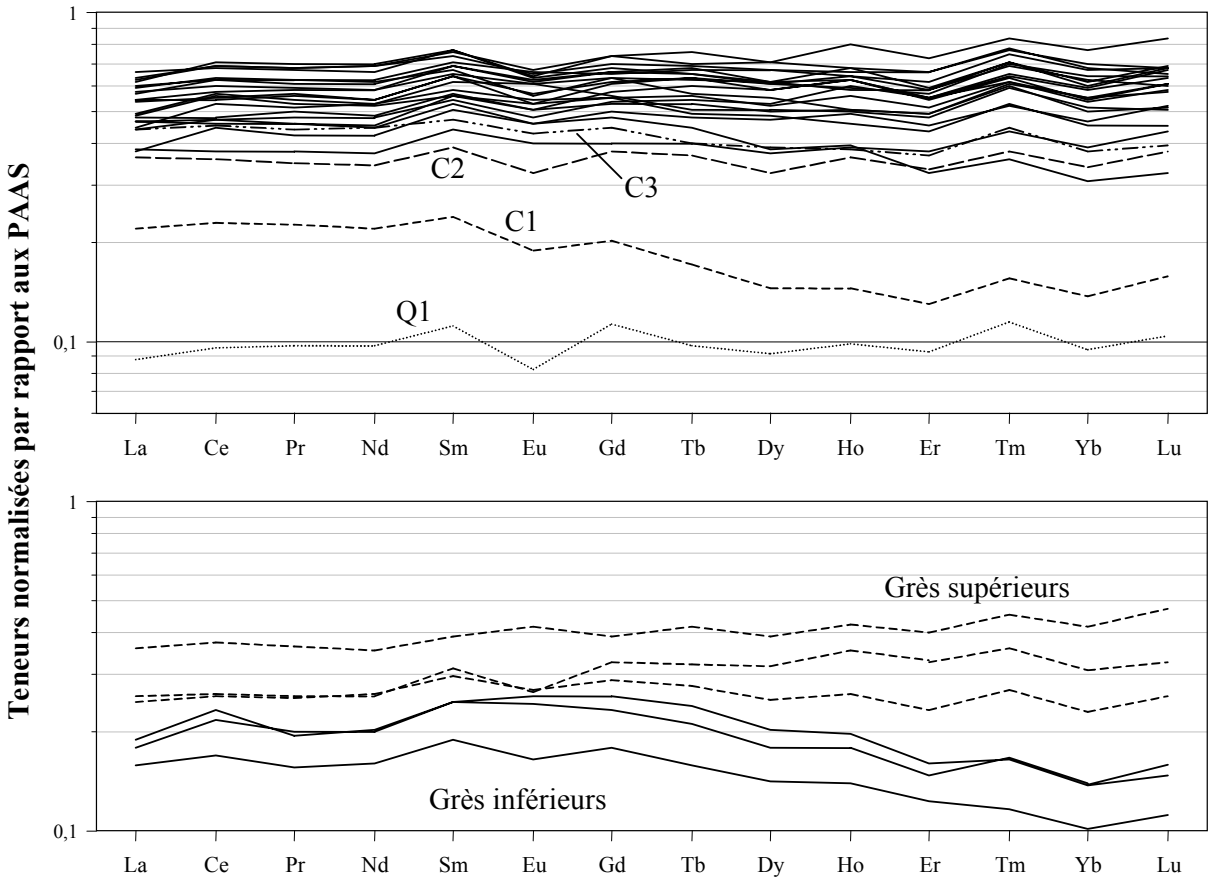


Figure V-4 : Spectres de terres rares des siltites du Gard (en haut) et de leurs encaissants gréseux (en bas) normalisés par rapport aux PAAS (forage MAR501).

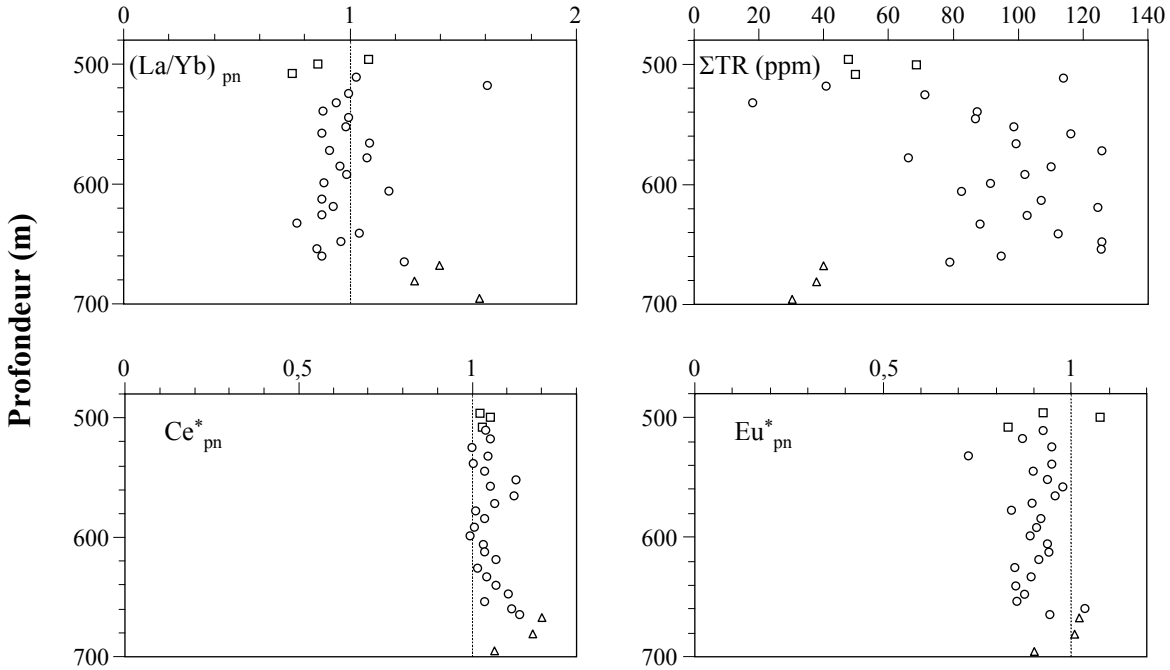


Figure V-5 : De gauche à droite et de haut en bas : facteur d'enrichissement $(La/Yb)_{pn}$, teneurs en terres rares (ΣTR), anomalies en Ce et en Eu (Ce^*_{pn} et Eu^*_{pn}), en fonction de la profondeur, des roches totales dans le forage MAR501. Ces paramètres ont été déterminés à partir des teneurs normalisées par rapport aux PAAS (pn).

3. LESSIVAGES A L'EAU DISTILLEE ET A L'ACIDE DILUE

3-1. Lessivage à l'eau distillée

La somme des éléments libérés en solution varie suivant les échantillons, entre 140 et 1460µg par gramme d'échantillon (µg/g), soit 0,01 à 0,15‰$_p$ de l'échantillon de départ (Tableau V-2). Parmi ces variations, trois échantillons des encaissants gréseux se caractérisent par les apports les plus importants (985-1460µg/g) et le niveau C1 par les plus faibles (140µg/g). Ces quatre échantillons mis à part, les apports en solution sont restreints à des teneurs comprises entre 290 et 510µg/g, soit 0,02-0,05‰$_p$ de l'échantillon de départ ; le cation majoritairement libéré dans ce cas est Na (110-455µg/g), puis K (26-98µg/g) et Ca (2-70µg/g). Na représente en moyenne, entre 540 et 654m de profondeur, 85 à 90‰$_p$ des apports cationiques en solution (80 et 83‰$_p$ pour C2 et C3 respectivement). Dans le reste de la séquence, les contributions sont très variables, et bien que Na reste le plus souvent le cation majoritaire, les apports en Ca et K deviennent plus importants voire prépondérants, notamment dans les grès cénomaniens (Tableau V-3).
Comme dans le cas du site de Meuse/Haute-Marne, le rapport K/Rb indique que les phases mises en solution pourraient correspondre à un fluide de type saumure (1200 < K/Rb < 1600, figure V-6). Ce rapport présente cependant de grandes variations qui ne sont pas uniquement dues aux différences lithologiques (par exemple Q1, C2 et C3). En considérant le rapport K/Na, ces variations s'estompent probablement du fait que Na soit le cation majeur, et l'évolution globale de ce rapport correspond *grosso modo* aux variations du niveau marin relatif (cf. figure I-9). Par contre, le rapport U/Th, mettant en relation deux éléments aux solubilités contrastées, présentent des

Tableau V-2 : Compositions chimiques des lessivats à l'eau distillée des siltites du Gard (en grisé encaissants gréseux). sld = sous la limite de détection.

n° éch.	Prof. (m)	W/R (poids)	Teneurs en µg/g										Teneurs en ng/g									
			Σmajeurs	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Na	K	Sr	Ba	Rb	Co	Zr	Mo	Sb	Cs	Pb	Th	U
MAR 17282	495	3,3	1107,83	4,74	0,18	133,47	805,94	1,304	0,079	85,75	72,97	3,39	70,7	127,1	10,5	8,7	16,1	3,8	3,5	13,9	23,1	6,0
MAR 17290	499	3,3	1461,75	5,75	0,05	178,19	889,23	0,792	0,060	217,68	161,15	8,86	60,5	180,7	18,0	4,3	12,7	1,9	2,6	10,1	8,3	1,9
MAR 17297	507	3,3	287,29	9,51	0,05	10,72	31,95	0,040	0,003	136,82	97,56	0,64	58,9	104,6	3,9	13,4	7,4	1,4	2,3	12,6	4,6	1,7
MAR 17306	510	3,3	413,88	5,68	0,04	10,08	40,44	0,067	0,007	278,87	77,67	1,03	11,1	52,8	1,1	1,7	6,0	1,4	0,8	9,0	2,8	1,8
MAR 17323	517	3,3	139,32	6,83	0,06	2,86	11,96	0,046	0,003	66,44	50,93	0,20	sld	32,3	sld	sld	2,9	0,6	sld	9,2	1,4	sld
MAR 17341	524	3,4	356,03	7,71	0,05	7,86	30,70	0,067	0,010	242,26	66,53	0,84	3,0	44,0	0,6	sld	4,3	1,8	0,7	8,6	2,1	1,5
MAR 8593	531	3,3	236,09	10,36	0,02	7,60	69,56	0,070	0,010	109,91	37,83	0,73	2,0	50,1	4,5	5,4	9,8	3,0	2,7	10,8	22,3	2,4
MAR 17376	538	3,3	350,44	6,78	0,03	1,77	5,79	0,077	0,007	297,62	38,17	0,20	sld	24,8	1,0	2,4	5,3	1,5	0,7	9,5	7,0	1,7
MAR 17400	544	3,3	357,47	10,92	0,02	1,70	5,67	0,080	0,007	302,33	36,54	0,20	sld	23,1	0,9	0,9	5,6	1,9	sld	11,1	3,9	2,8
MAR 17430	551	3,3	371,40	9,25	0,19	1,70	7,66	0,137	0,007	317,28	34,99	0,18	sld	22,9	0,7	1,1	5,5	2,3	0,8	9,2	3,0	2,9
MAR 17454	557	3,3	357,73	9,27	0,03	1,57	4,68	0,090	0,007	311,94	30,00	0,15	sld	20,8	1,1	0,6	7,1	2,0	0,7	12,4	2,4	3,2
MAR 17486	565	3,3	364,81	10,56	0,04	1,23	3,62	0,100	0,007	318,92	30,23	0,10	sld	20,2	0,8	0,8	8,5	2,3	0,7	12,5	2,1	3,4
MAR 17494	571	3,3	357,17	14,93	0,19	1,26	4,62	0,093	0,007	307,77	28,20	0,10	54,2	33,6	2,5	12,0	11,1	3,7	2,8	13,0	3,3	4,0
MAR 18818	577	3,3	249,31	15,45	0,68	1,10	5,88	0,096	0,007	200,43	25,61	0,06	510,8	151,2	23,2	102,2	9,1	6,3	19,5	35,8	11,6	7,6
MAR 18858	584	3,3	358,00	13,22	0,05	1,25	3,87	0,084	0,007	313,55	25,87	0,09	sld	18,5	0,8	sld	8,9	2,7	0,6	9,9	1,4	2,8
MAR 18870	591	3,3	367,62	13,47	0,03	1,48	5,20	0,087	0,007	319,99	27,26	0,11	sld	20,1	sld	4,7	7,8	2,3	sld	9,5	1,3	3,5
MAR 18891	598	3,3	441,54	13,21	0,05	1,13	4,15	sld	sld	395,35	27,54	0,11	4,2	37,2	3,9	8,6	16,1	5,8	3,8	13,3	23,1	7,1
MAR 17502	605	3,3	329,97	15,70	7,67	0,86	4,16	0,003	0,003	275,52	25,98	0,07	sld	27,0	1,5	2,2	7,0	3,3	1,4	15,7	8,0	4,1
MAR 17521	612	3,3	455,44	13,65	0,07	1,37	6,12	0,003	0,003	403,08	31,00	0,16	6,1	29,9	4,9	3,9	12,6	3,9	2,1	10,8	5,9	5,0
MAR 17543	618	3,4	513,86	10,68	0,05	1,79	6,73	0,030	0,003	455,17	39,22	0,20	sld	27,3	0,7	sld	8,6	2,8	sld	10,7	3,4	3,5
MAR 18970	625	3,3	405,00	13,70	0,05	0,75	2,62	0,010	sld	357,36	30,43	0,07	sld	24,8	0,9	0,7	8,3	2,4	1,1	10,7	2,9	3,5
MAR 18986	632	3,3	383,64	11,75	0,03	1,00	4,34	sld	0,003	332,22	34,19	0,11	sld	24,0	0,6	sld	7,2	2,5	0,7	8,2	1,9	3,2
MAR 17576	640	3,4	418,09	10,27	0,04	1,25	5,33	0,017	sld	359,76	41,32	0,12	sld	26,9	sld	sld	7,9	2,5	0,7	8,9	2,1	3,9
MAR 17581	647	3,4	368,91	13,71	0,06	0,62	1,93	0,007	0,003	320,94	31,59	0,05	sld	21,8	0,7	sld	7,8	2,6	sld	9,0	1,5	3,1
MAR 17602	653	3,3	446,50	9,92	0,04	1,35	5,13	0,003	sld	391,93	37,99	0,14	sld	27,7	sld	sld	6,2	2,5	0,7	8,4	1,7	2,4
MAR 17588	659	3,6	385,56	10,00	0,07	1,58	5,47	0,018	0,004	317,84	50,45	0,12	sld	36,9	1,2	sld	7,2	3,9	sld	11,4	1,6	26,7
MAR 17622	664	3,3	330,18	11,77	0,04	0,81	2,76	0,003	sld	269,59	45,15	0,05	sld	47,7	3,4	6,7	11,3	6,0	3,3	12,5	22,5	6,1
MAR 18945	667	3,4	320,37	9,58	0,17	1,98	5,26	0,154	sld	248,82	54,33	0,08	13,3	52,3	2,4	7,0	9,4	3,7	2,6	13,4	9,6	20,8
MAR 18926	680	3,3	985,64	9,35	0,03	113,09	180,64	0,036	0,069	441,60	237,23	3,59	69,0	198,7	36,2	9,7	7,3	1,3	2,7	12,0	7,2	0,6
MAR 18918	695	3,3	333,28	11,17	0,40	1,55	3,04	0,686	0,003	262,47	53,90	0,06	26,6	47,2	1,7	8,2	12,5	2,0	2,1	11,7	4,1	1,1

Tableau V-3 : Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des lessivats à l'eau distillée (en gras >20$\%_p$).

n° éch.	Prof. (m)	Si	Al	Mg	Ca	Na	K	Sr
MAR 17282	495	-	-	12	**73**	8	7	-
MAR 17290	499	-	-	12	**61**	15	11	1
MAR 17297	507	3	-	4	11	**48**	**34**	-
MAR 17306	510	1	-	2	10	**67**	19	-
MAR 17323 (C1)	517	5	-	2	9	**48**	**37**	-
MAR 17341	524	2	-	2	9	**68**	19	-
MAR 8593 (Q1)	531	4	-	3	**29**	**47**	16	-
MAR 17376	538	2	-	1	2	**85**	11	-
MAR 17400	544	3	-	-	2	**85**	10	-
MAR 17430	551	2	-	-	2	**85**	9	-
MAR 17454	557	3	-	-	1	**87**	8	-
MAR 17486	565	3	-	-	1	**87**	8	-
MAR 17494	571	4	-	-	1	**86**	8	-
MAR 18818 (C2)	577	6	-	-	2	**80**	10	-
MAR 18858	584	4	-	-	1	**88**	7	-
MAR 18870	591	4	-	-	1	**87**	7	-
MAR 18891	598	3	-	-	1	**90**	6	-
MAR 17502 (C3)	605	5	2	-	1	**83**	8	-
MAR 17521	612	3	-	-	1	**89**	7	-
MAR 17543	618	2	-	-	1	**89**	8	-
MAR 18970	625	3	-	-	1	**88**	8	-
MAR 18986	632	3	-	-	1	**87**	9	-
MAR 17576	640	2	-	-	1	**86**	10	-
MAR 17581	647	4	-	-	1	**87**	9	-
MAR 17602	653	2	-	-	1	**88**	9	-
MAR 17588	659	3	-	-	1	**82**	13	-
MAR 17622	664	4	-	-	1	**82**	14	-
MAR 18945	667	3	-	1	2	**78**	17	-
MAR 18926	680	1	-	11	18	**45**	**24**	-
MAR 18918	695	3	-	-	1	**79**	16	-

variations identiques à celles observées pour le rapport K/Rb, et notamment une diminution brutale à 571-577m (proche de C2) et 598m de profondeur (proche de la faille à 602,5m). Bien que des travaux minéralogiques et géochimiques plus détaillés de ces zones semblent nécessaires, on peut imaginer que des circulations de fluides (secondaires ?) puissent entraîner un fractionnement de ces rapports, notamment par le départ préférentiel de U plus soluble que Th, dans le cas du rapport U/Th. Cette interprétation est néanmoins nuancée par l'aspect dissymétrique de ces variations, car si ces zones jouaient effectivement le rôle de drains préférentiels, des variations identiques seraient attendues de part et d'autre.

3-2. Lessivage à l'acide dilué

Des lessivages à l'acide dilué (HCl 1N) ont été réalisés sur un nombre plus restreint d'échantillons à la suite des expériences de lixiviations à l'eau. Dans ce cas, le rapport eau/roche voisin de 3,3 est conservé, le résidu du lessivage à l'eau est repris avec 100g environ d'HCl. La suite du protocole est identique à celui utilisé dans le cas de l'eau distillée. Les résultats sont recalculés par µg en solution par gramme d'échantillon avant lessivage. Cette valeur correspond au poids d'échantillon au départ moins la somme des éléments mis en solution lors du lessivage à l'eau.
Les cations les plus abondamment libérés (Tableau V-4) sont Ca (29,1-52,8mg/g), 30 à 70 fois plus concentré que Mg (0,25-8,4mg/g) et Fe (0,115-7,6mg/g). Les cations

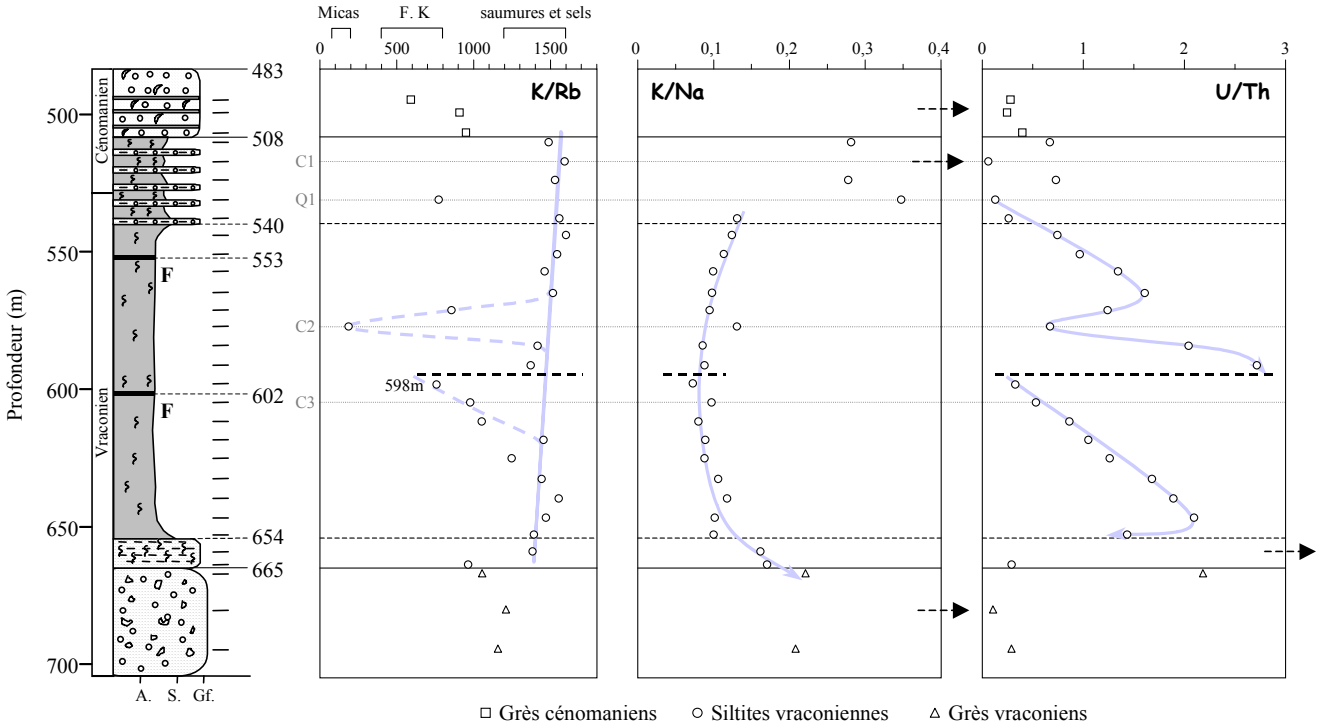


Figure V-6 : Evolution en fonction de la profondeur des rapports K/Rb, K/Na et U/Th (ppm/ppm) dans les lessivats à l'eau distillée (forage MAR501). Les flèches indiquent les points hors graphique. Les niveaux Q1 et C1, C2 et C3 sont également signalés.

secondaires sont Na, K et Sr. Les principales phases qui passent en solution après lavage à HCl dilué sont les carbonates (calcite et dolomite pour Ca, Mg, Fe), la pyrite (Fe) et les phyllosilicates (Na, K, Si, Al). Les autres phases minérales ne doivent pas ou très faiblement intervenir dans la chimie du fluide car présentes en traces dans la roche. Les quantités de matière mises en solution sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre et dépendantes des teneurs en Ca.

La valeur du rapport K/Rb, comprise entre 1000 et 1400 (Figure V-7), indique cependant que les phyllosilicates ne sont pas responsables des variations observées, car le rapport typique de ces minéraux est beaucoup plus faible (100 < K/Rb micas < 200). Dans ce cas, il faut envisager que K n'est pas associé à une phase minérale, mais adsorbé sur les particules. Le rapport Mg/Ca ne varie pas en fonction de la profondeur et indique que la chimie globale des carbonates est homogène dans toute la séquence argileuse du Gard. Seul l'échantillon des grès vraconiens montre un rapport Mg/Ca beaucoup plus élevé, en relation avec la grande proportion de dolomite dans celui-ci (cf. tableau V-1). Contrastant avec ces faibles variations, le rapport U/Th montre un fractionnement très important. D'une part, le rapport est beaucoup plus élevé que dans la roche totale car U est un élément trace qui peut intégrer le réseau cristallin de la calcite, au contraire de Th. D'autre part, l'évolution de ce rapport en fonction de la profondeur n'est pas sans rappeler les variations observées dans les lessivats à l'eau pour ce même rapport (Figure V-6) : une augmentation jusqu'à 591m et une diminution brutale sous la zone comprise entre 598 et 612m. Le nombre restreint d'échantillons limite cette corrélation et un pas d'échantillonnage plus resserré autour de cette zone, qui comprend la brèche de faille à 602,5m, pourrait sans doute apporter des informations plus précises sur ces variations. En supposant cependant qu'une circulation de fluide

Tableau V-4 : Compositions chimiques (majeurs, traces, terres rares) et isotopiques ($^{87}Sr/^{86}Sr$) des lessivats à l'acide dilué des siltites du Gard et de leurs encaissants 'engrosé). Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn}, $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement l'anomalie en Ce et en Eu et le facteur d'enrichissement, normalisés par rapport aux PAAS (pn). nd = non déterminé.

n° éch.	Prof. (m)	W/R (poids)	Teneurs en µg/g											Teneurs en ng/g								
			Σmajeurs	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Na	K	Sr	Ba	Rb	Co	Zr	Mo	Sb	Cs	Pb	Th	U
MAR 17282	495	3,3	54406,4	19,34	1,97	599,79	52794,3	809,56	63,58	18,35	42,28	57,29	0,9	91,3	248,1	1,7	2,9	1,4	1,4	23,6	4,4	64,3
MAR 17290	499	3,3	36205,7	278,29	378,90	1162,83	32689,1	1071,37	18,29	144,28	371,06	91,54	2,5	577,1	7146,2	58,1	1,8	2,3	6,4	1730,1	254,7	121,4
MAR 17297	507	3,3	47711,2	28,97	3,25	680,23	45590,7	986,16	74,21	64,70	205,37	77,61	1,1	166,6	183,2	2,5	1,6	0,6	0,5	14,7	3,7	38,8
MAR 17306	510	3,3	50261,6	67,50	3,64	943,08	48007,2	297,82	40,37	321,97	414,29	165,67	2,2	359,7	983,4	2,8	1,3	2,1	2,1	94,9	1,7	44,9
MAR 17323	517	3,2	49270,2	14,56	4,21	410,82	46929,5	1643,27	42,05	29,44	136,83	59,62	0,4	79,7	126,2	3,9	1,0	0,3	0,4	10,5	1,1	45,4
MAR 17341	524	3,3	49756,3	29,45	2,34	588,93	47876,6	635,78	47,18	205,89	262,68	107,45	1,0	258,1	304,0	0,6	1,2	0,4	1,2	31,6	3,2	52,4
MAR 8593	531	3,3	52830,1	24,51	2,98	252,69	51690,2	629,25	68,22	30,83	60,28	71,10	0,4	81,6	166,3	2,1	2,3	2,5	0,5	12,8	2,4	65,4
MAR 17430	551	3,3	46840,6	57,09	1,33	766,70	44501,0	114,17	33,19	750,43	428,82	187,92	1,1	388,6	948,5	2,7	1,5	0,3	1,5	20,9	1,3	64,7
MAR 17494	571	3,3	47915,9	58,71	1,00	713,13	45467,2	237,49	29,52	877,65	376,80	154,40	1,6	347,4	553,4	1,9	3,0	4,0	1,5	7,0	1,3	75,0
MAR 18870	591	3,3	45245,8	50,15	1,66	670,89	42869,7	358,69	28,23	785,80	345,41	135,36	2,6	283,9	506,7	1,6	2,5	3,9	1,2	7,6	0,9	69,1
MAR 17521	612	3,3	45536,8	47,65	2,32	651,91	43045,4	332,57	26,47	931,21	352,10	147,13	1,2	294,4	528,0	4,7	6,0	6,0	3,2	9,2	5,6	67,1
MAR 18986	632	3,3	46459,3	46,43	3,34	611,25	44116,4	357,40	26,05	783,27	376,10	138,98	1,2	327,9	494,5	0,9	1,6	0,5	1,5	16,5	1,5	76,5
MAR 17602	653	3,3	44839,4	53,72	3,30	626,24	42214,3	173,04	24,06	1123,60	474,62	146,54	1,5	405,7	531,2	2,4	1,9	5,1	1,8	36,8	1,3	57,9
MAR 18945	667	3,4	46645,9	389,33	225,99	8392,84	29091,4	7594,64	102,05	292,33	511,92	45,43	0,1	359,5	466,2	6,2	3,7	0,4	0,7	31,5	3,5	9,3

n° éch.	Prof. (m)	Teneurs en ng/g															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (± 2σ×10^5)
		ΣTR	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
MAR 17282	495	49,5	22,4	16,3	1,4	4,1	0,5	0,4	1,0	0,3	0,9	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,59	2,55	2,34	nd
MAR 17290	499	7739,0	1097,6	3471,9	391,0	1651,7	361,7	79,3	305,9	38,6	177,0	29,1	70,3	8,6	49,5	6,7	1,27	1,12	1,64	nd
MAR 17297	507	40,7	14,5	14,8	1,5	5,6	1,2	0,3	1,0	0,1	0,7	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,65	1,33	2,81	*0,70757* (3)
MAR 17306	510	3719,7	879,9	1850,6	154,1	573,4	78,8	17,2	83,5	8,6	37,7	6,8	16,4	1,9	9,3	1,4	1,12	1,00	6,96	0,70762 (2)
MAR 17323	517	57,5	15,7	25,1	2,3	9,0	1,5	0,4	1,6	0,2	0,7	0,2	0,4	0,1	0,2	0,1	0,89	1,16	4,66	0,70750 (1)
MAR 17341	524	1185,0	358,8	546,6	43,8	154,2	20,0	4,9	23,5	3,0	12,0	3,2	7,3	1,5	4,9	1,4	0,93	1,06	5,39	0,70757 (1)
MAR 8593	531	104,0	30,8	41,0	4,1	14,9	2,4	1,1	3,1	0,7	1,9	0,8	1,3	0,5	0,9	0,6	0,78	1,84	2,43	*0,70762* (5)
MAR 17430	551	1302,3	362,9	644,9	48,0	173,3	20,2	4,3	23,9	2,5	10,1	2,2	5,3	0,7	3,4	0,6	1,05	0,92	7,88	*0,70755* (4)
MAR 17494	571	439,9	157,2	194,4	13,9	47,3	5,3	1,5	7,9	1,0	4,4	1,2	3,1	0,6	1,9	0,5	0,85	1,08	6,04	0,70756 (1)
MAR 18870	591	734,9	252,6	331,7	23,8	87,4	8,4	2,0	12,8	1,3	6,1	1,5	3,8	0,5	2,5	0,5	0,86	0,93	7,33	0,70755 (1)
MAR 17521	612	417,9	165,6	178,1	12,2	41,2	3,8	0,9	7,4	0,7	3,1	0,9	2,0	0,3	1,4	0,3	0,79	0,80	8,47	0,70754 (2)
MAR 18986	632	955,7	283,7	442,6	35,3	129,9	16,3	3,3	20,8	1,9	9,6	1,9	5,2	0,7	3,5	0,7	0,93	0,85	5,97	nd
MAR 17602	653	1976,5	511,2	991,9	76,3	278,7	33,9	7,3	39,3	3,6	15,9	3,1	8,3	0,9	5,4	0,8	1,10	0,94	7,05	0,70760 (2)
MAR 18945	667	13112,6	2929,4	5940,9	497,0	2225,1	358,6	82,7	451,6	51,8	268,4	57,9	151,9	16,4	71,2	9,5	1,03	0,97	3,04	nd

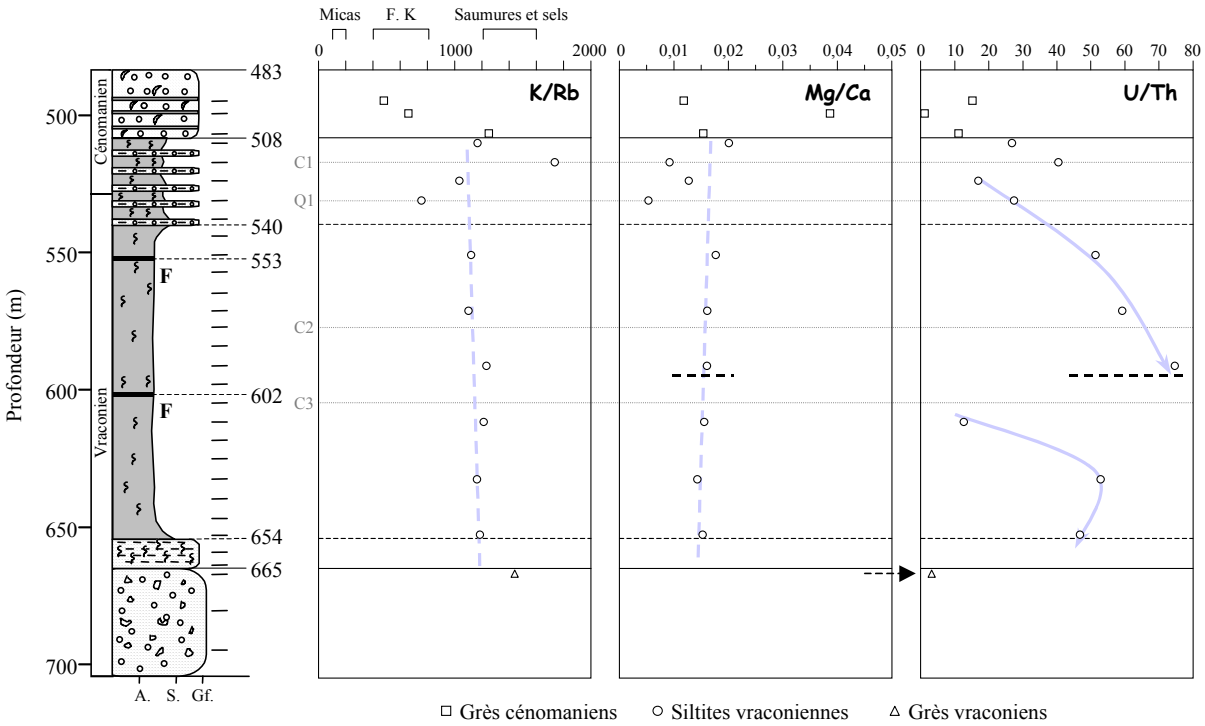


Figure V-7 : Evolution en fonction de la profondeur des rapports K/Rb, Mg/Ca et U/Th (ppm/ppm) dans les lessivats à l'acide dilué (forage MAR501). Les flèches indiquent les points hors graphique. Les niveaux Q1 et C1, C2 et C3 sont également signalés.

soit à l'origine du départ de U sous cette zone, cela signifierait dans le cas du lessivage à l'acide que les phases carbonatées ont enregistré cet événement, le départ de U se reflétant par des rapports U/Th plus faibles que dans le reste de la séquence. L'étude de ces deux éléments dans l'environnement de la faille serait donc utile pour pouvoir confirmer ou infirmer ce processus.

Les teneurs en terres rares ont également pu être analysées dans ces lessivats : elles sont 10 à 10^4 fois moins concentrées que celles des PAAS (Figure V-8). Deux échantillons provenant des encaissants gréseux cénomaniens, ainsi que le niveau Q1, présentent les valeurs les plus faibles. A l'opposé, un échantillon provenant des grès cénomaniens et celui correspondant aux grès vraconiens montrent les teneurs les plus élevées. Les teneurs des échantillons correspondant à la cible argileuse se répartissent entre ces deux extrêmes sans corrélation apparente avec la profondeur. L'allure des spectres est cependant similaire, caractérisée par un appauvrissement en TRL ($4,7 < (La/Yb)_{pn} < 8,5$), et sans anomalie remarquable en Ce (Tableau V-4).

De par cette caractéristique, les spectres diffèrent de ceux observés dans le cas des lavages à HCl des argilites du site de Meuse/Haute-Marne, dont l'anomalie en Ce avait été attribuée à la formation de carbonates à partir d'un fluide proche en composition de l'eau de mer. Ainsi, la signature des carbonates (ou plus exactement des lessivats HCl) du site du Gard suggèrerait que ceux-ci se sont formés à partir d'un fluide différent d'une eau de mer classique caractérisée par une anomalie négative en Ce.

Ce résultat est important car il permet de définir une autre caractéristique du fluide diagénétique. En effet, les isotopes du Sr montrent que les carbonates des marnes gargasiennes et des siltites vraconiennes, extraits par attaque ménagée à l'acide acétique, sont plus radiogéniques que l'eau de mer de l'époque (Lancelot, 1999 ;

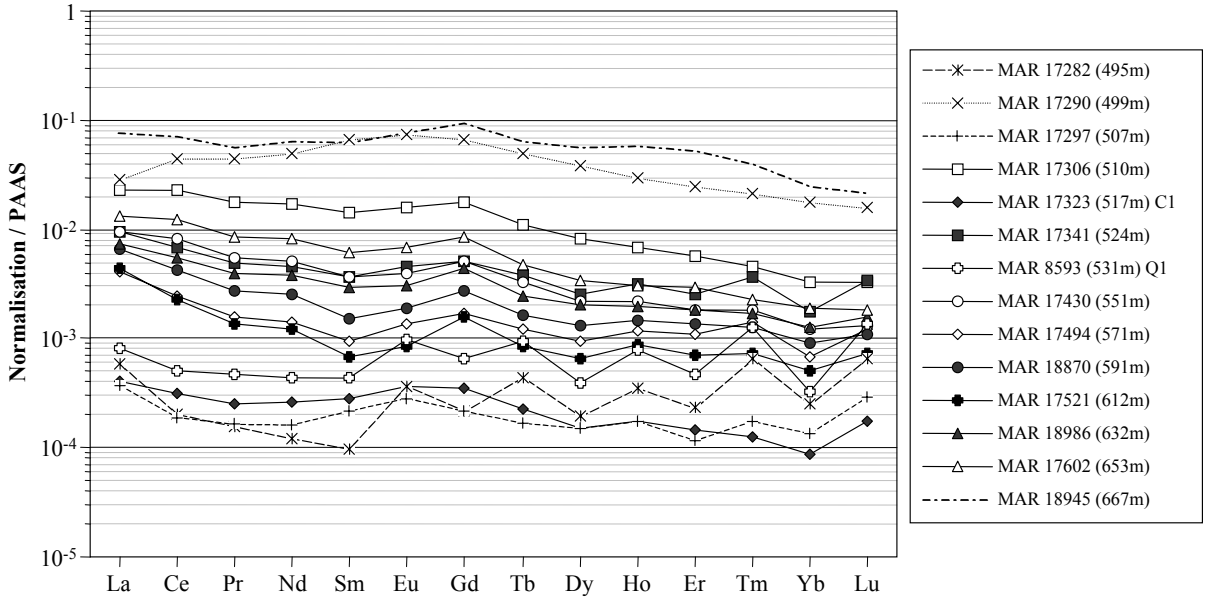


Figure V-8 : Spectres de terres rares des lessivats HCl normalisés aux PAAS. Les lignes pointillées correspondent aux encaissants gréseux.

figure V-9), ce caractère étant attribué à l'origine diagénétique de cette phase carbonatée dissoute. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenus dans cette étude par le lavage des roches totales avec HCl dilué sont plus élevés (Figure V-9, tableau V-4), avec des valeurs comprises entre 0,70750 $\pm$ 1.10^{-5} et 0,70762 $\pm$ 5.10^{-5} (2σ). Cette augmentation, comme dans le cas du site de Meuse/Haute-Marne, est attribuée à l'apport de Sr radiogénique par d'autres phases minérales lors du lessivage (micas, feldspaths, minéraux argileux).
Le fluide diagénétique est donc caractérisé par un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus radiogénique et une absence d'anomalie négative en Ce par rapport à l'eau de mer, par interaction avec les minéraux présents dans la roche.

4. CONCLUSIONS

Les siltites du Gard sont caractérisées par une grande homogénéité géochimique et minéralogique. Seuls quelques bancs à lithologie contrastée viennent interrompre la monotonie de la séquence (trois niveaux à calcite C1, C2 et C3 et un niveau à quartz Q1). Le fluide diagénétique est de type saumure à Na et K et ne montre pas de modifications majeures en fonction de la profondeur. Il est caractérisé par une composition isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus radiogénique que l'eau de mer de l'époque et par l'absence d'anomalie en Ce. Cette signature a probablement été acquise lors d'interactions avec les phases minérales présentes dans la roche qui ont libéré du Sr radiogénique et des TR. L'étude de certains éléments en traces semble souligner la présence de drains préférentiels qui ont remobilisé les éléments les plus solubles et particulièrement U. Le niveau C2 est probablement le témoin d'un environnement chimique différent à l'origine de ces variations. Par contre, celles observées dans la zone aux alentours de 600m de profondeur pourraient être reliées à l'épisode de fracturation dans le forage MAR501, relié à l'extension oligocène dans ce secteur (Verdoux, 1997). Un échantillonnage plus resserré est cependant nécessaire pour

confirmer l'impact de ces circulations sur les signatures géochimiques de certains éléments de la roche totale. En effet, les traceurs classiques utilisés jusqu'à présent (notamment le Sr) ont montré que la calcite secondaire formée pendant cet épisode distensif avait une signature isotopique très proche de celles des carbonates diagénétiques dans la séquence. Cet outil ne semble donc pas le mieux adapté pour le suivi des modifications géochimiques induites par les circulations tardives dans les siltites du Gard. D'autres traceurs pourraient apporter des renseignements complémentaires, et plus particulièrement les déséquilibres de l'U, puisque cet élément semble avoir été remobilisé durant cet épisode. Bien que ce type d'étude soit réservé au suivi de perturbations récentes, il semblerait utile de vérifier le fractionnement induit lors du fonctionnement de la faille dans les roches totales et les phases minérales séparées dans l'environnement immédiat de la zone broyée.

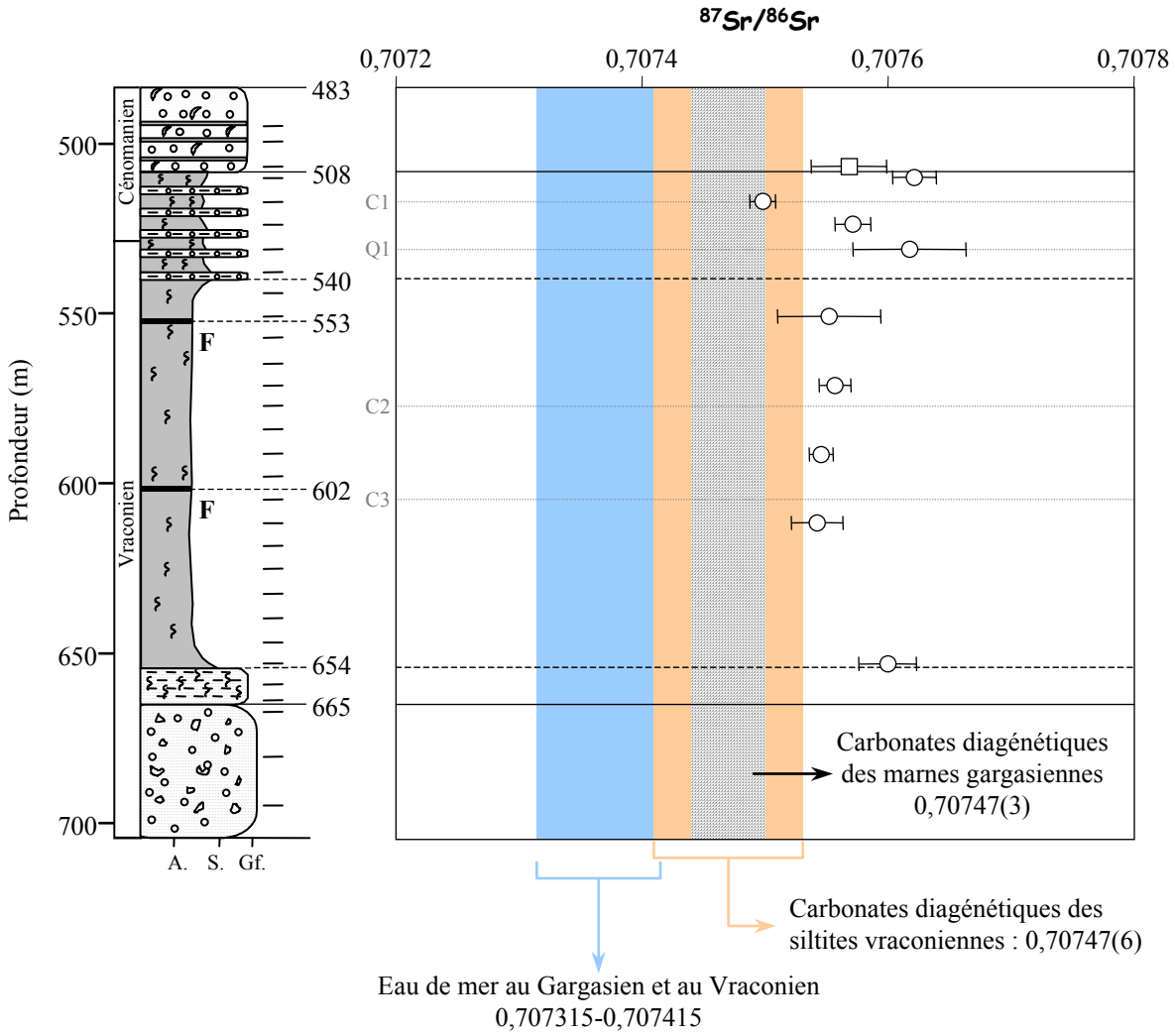


Figure V-9 : Evolution des compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats à HCl dilué en fonction de la profondeur. Les compositions isotopiques de l'eau de mer au Gargasien et au Vraconien (Lancelot, 1999 et références citées) ont également été reportées. Ces valeurs sont par ailleurs en accord avec les données obtenues sur les carbonates extraits de roches de même âge à l'affleurement dans le secteur (Rousset, 1998). Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des carbonates diagénétiques extraits par attaque ménagée des marnes gargasiennes et des siltites vraconiennes (Lancelot, 1999) ont également été reportés et sont plus radiogéniques que l'eau de mer contemporaine.

CHAPITRE VI

Etude des minéraux argileux du site du Gard

Les minéraux argileux des siltites du Gard ont été extraits par sédimentation après désagrégation au cryostat. Pour les raisons invoquées en introduction (abandon du site du Gard), cette partie a été beaucoup moins développée que celle consacrée au site de Meuse/Haute-Marne. Les méthodes utilisées ont été limitées aux études minéralogiques, géochimiques élémentaires et isotopiques (K-Ar, O et H par V. Lavastre (IPGP)). Cette étude a été appliquée à deux types de matériel précis : les glauconites syn-sédimentaires et les minéraux argileux extraits de la fracture à 602,5m de profondeur. Le tableau récapitulatif de l'ensemble des analyses réalisées en fonction des fractions extraites de chaque échantillon est donné en annexe. Les résultats seront présentés par méthode pour toutes les fractions analysées.

1. MINERALOGIE

La fraction argileuse représente entre 13 et 28% (exception faite des niveaux C1, C2, C3 et Q1) de la composition minéralogique de la roche totale (Figure VI-1). Le cortège argileux déterminé sur 21 fractions <2µm est composé essentiellement d'interstratifiés illite/smectite très smectitiques (S>60%) représentant entre 55 et 80% des minéraux argileux présents dans la séquence (Figure VI-1).

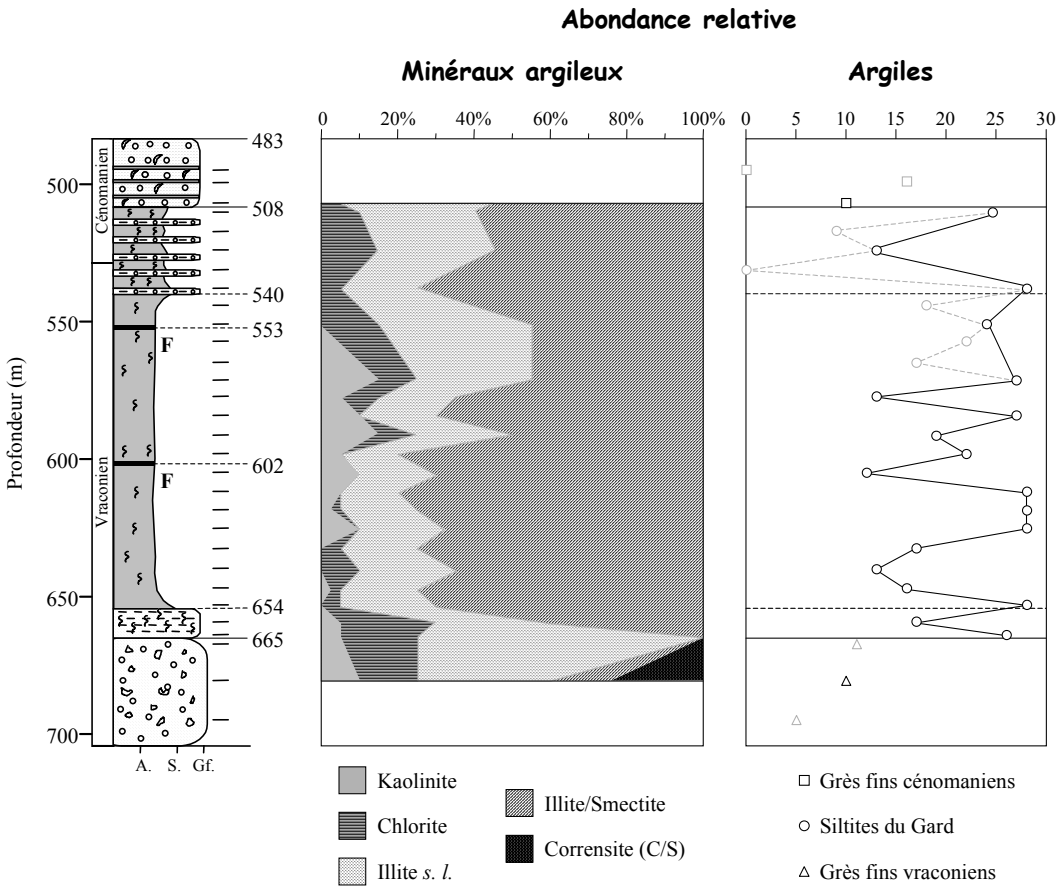


Figure VI-1 : Evolution de la composition minéralogique semi-quantitative de la fraction <2µm (à gauche) et des teneurs en argiles (à droite) en fonction de la profondeur (forage MAR501). Dans le diagramme de droite, les points en grisé correspondent aux échantillons dont la fraction argileuse n'a pas été extraite et donc non prise en compte dans le diagramme de gauche.

Les autres minéraux argileux sont l'illite *s.l.* (micas, illite *s.s.*, glauconite), la kaolinite et accessoirement la chlorite. La présence de corrensite (interstratifié régulier chlorite/smectite) a par ailleurs été détectée dans les grès vraconiens. L'illite est d'une manière générale en quantités plus importantes dans les encaissants gréseux, mais ces teneurs peuvent être biaisées par la présence de glauconite. Bien que celle-ci soit présente généralement sous la forme de grains macroscopiques dans les niveaux grèseux (Leclerc, 1999 ; Roubeuf, 2000), elle peut être intégrée dans la fraction <2µm. C'est notamment le cas pour l'échantillon MAR 17622 (664m) dont la couleur verte laisse suspecter sa présence. La glauconite ne peut être distinguée de l'illite *s.s.* dans les diagrammes orientés, car les deux minéraux ont des réflexions d00l communes. Le paramètre b (observation de la raie d060) permet néanmoins de les distinguer. La mesure de ce paramètre par DRX nécessite la préparation d'un poudre <2µm désorientée. Le spectre de diffraction montre la présence probable de glauconite et d'illite dans cet échantillon (Figure VI-2). Par contre, la cible argileuse entre 540 et 654m est exempte de ce minéral et illite *s.l.* désigne alors illite *s.s.* et micas.

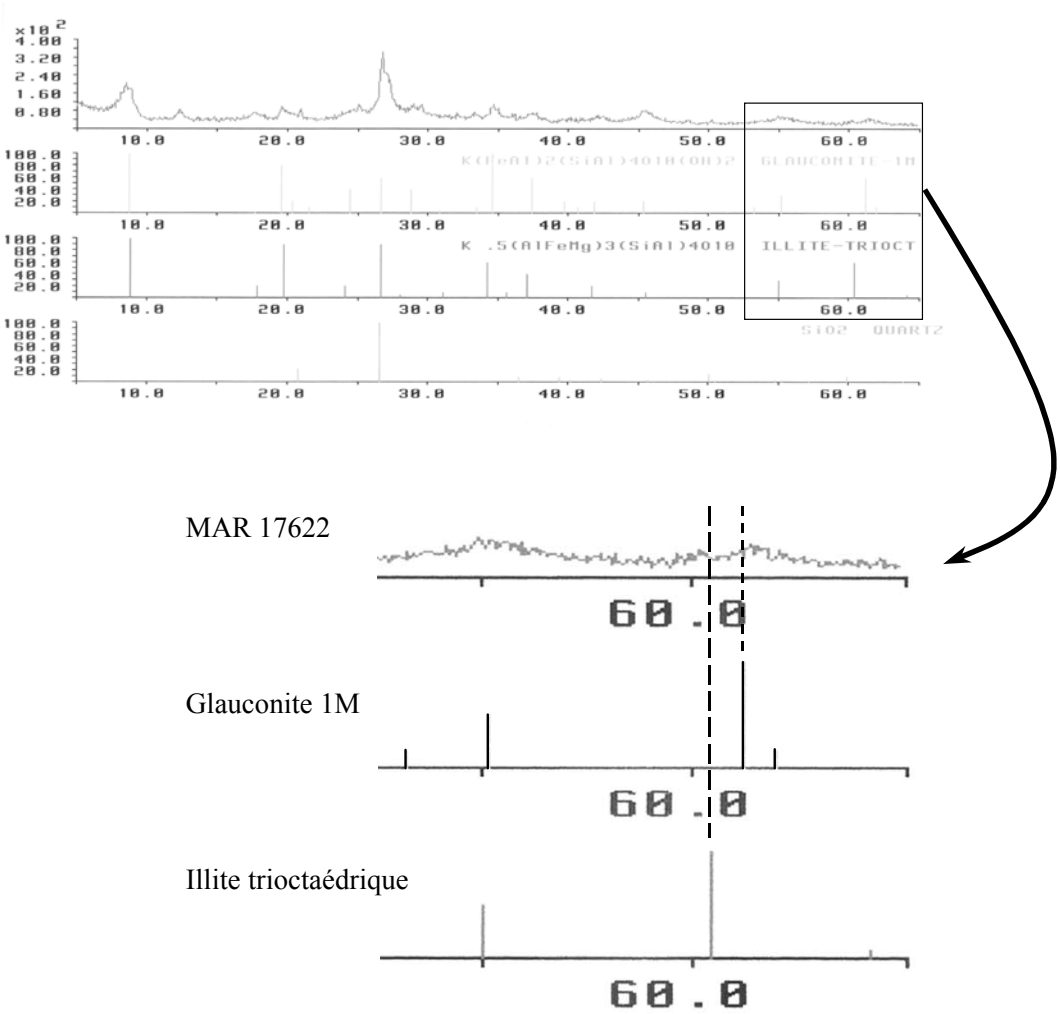


Figure VI-2 : (Haut) Spectre DRX (°2θ Cu) de la fraction <2µm désorientée de l'échantillon MAR 17622 (664m) comparé aux pics de diffraction de la glauconite et l'illite (fichiers ASTM). (Bas) Sur l'agrandissement de la zone voisine de d060 (≈ 1,5Å), les deux pics peuvent être attribués à l'illite et à la glauconite, indiquant que ces minéraux coexistent dans la fraction argileuse de cet échantillon.

Dans la plupart des cas, les interstratifiés illite/smectite sont caractérisés par un empilement régulier des couches, ce qui se traduit dans les diagrammes DRX par l'apparition dans les petits angles de raies correspondant à des surstructures (cf. paragraphe 1-2-6 chap. II). Dans le cas présent, il s'agit de réflexions à 24Å (10Å+14Å) et 27Å (10Å+17Å) sur des échantillons séchés à l'air (normal) et saturés à l'éthylène-glycol. Les pourcentages de feuillets gonflants ont été déterminés à partir de la position des raies comprises entre 15,4-17,6 °2θ Cu et 26-26,8 °2θ Cu (Srodon, 1980 figure 8). Ils sont supérieurs à 60% (≈ 60 – 100 %S) sauf pour deux échantillons qui présentent des valeurs plus faibles, dues à une imprécision sur les raies 15,4-17,6 °2θ Cu mal définies dans les deux cas, ce qui biaise la détermination des pourcentages de feuillets de smectites. Les teneurs les plus importantes sont obtenues pour les échantillons compris entre 598 et 640m (80 < %S < 100).
Le quartz est présent en quantités variables mais non négligeables dans la quasi-totalité des échantillons. Un fractionnement granulométrique a été réalisé sur huit échantillons (<0,2µm et 0,2-2µm). D'une manière générale, les fractions les plus fines sont enrichies en I/S smectitiques et présentent des teneurs plus faibles en kaolinite et chlorite. Au contraire, les fractions résiduelles (0,2-2µm) montrent des teneurs plus élevées en illite, kaolinite, chlorite et quartz. Dans la fraction <0,2µm, le quartz n'est présent que dans les échantillons à 507 et 571m.
Il est intéressant de remarquer qu'il n'existe pas de corrélation entre les variations de teneurs en argiles dans la roche totale et la composition du cortège argileux.

2. CRISTALLOCHIMIE

Des analyses au microscope électronique à transmission équipé d'un système EDS (STEM) ont été réalisées sur différentes fractions <0,2µm. Comme dans le cas de la Haute-Marne, les valeurs ont été reportées dans un diagramme CMP (Hower et Mowatt, 1966) et comparées aux domaines définis par analyse à la microsonde de Roubeuf (2000) sur l'échantillon MAR 06646 (690m, forage MAR203)(Figure VI-3). Ces domaines correspondraient à un pôle illite, un pôle glauconite et un pôle proche des smectites, toujours caractérisées par de fortes teneurs en K. Entre ces trois domaines, les points expérimentaux correspondraient à des minéraux interstratifiés illite/smectite et glauconite/smectite riches en feuillets smectitiques, confirmant les premières observations réalisées sur la minéralogie des argiles (ERM, 1995 a et b). Indifférenciables par DRX, ils se distinguent essentiellement par des variations de teneurs en Fe et Mg dans les sites octaédriques des illites (ou glauconites). Dans la présente étude, les points expérimentaux se répartissent largement dans l'ensemble du diagramme. Cette dispersion peut s'expliquer en premier lieu par la petite taille des particules analysées (fraction <0,2µm) peu stables lors du bombardement électronique. On retrouve cependant les différents domaines définis par Roubeuf (2000) d'une manière moins précise. Dans le même diagramme, les domaines de répartition de charge par formules structurales (en équivalents pour 22 valences négatives) de différents minéraux argileux ont également été reportés (Duplay, 1982 d'après Weaver et Pollard, 1973) et démontrent l'étendue des variations possibles de charge structurale pour chaque minéral. Cependant, la plupart des points se situe dans les domaines des smectites (beidellites et montmorillonites) et des interstratifiés illite/montmorillonite. L'étalement des points est dû à des teneurs en Fe variables dans les feuillets (0,1-0,9 atomes par demi-maille). D'autres points se situent également dans le domaine des glauconites indiquant la présence de ce type de

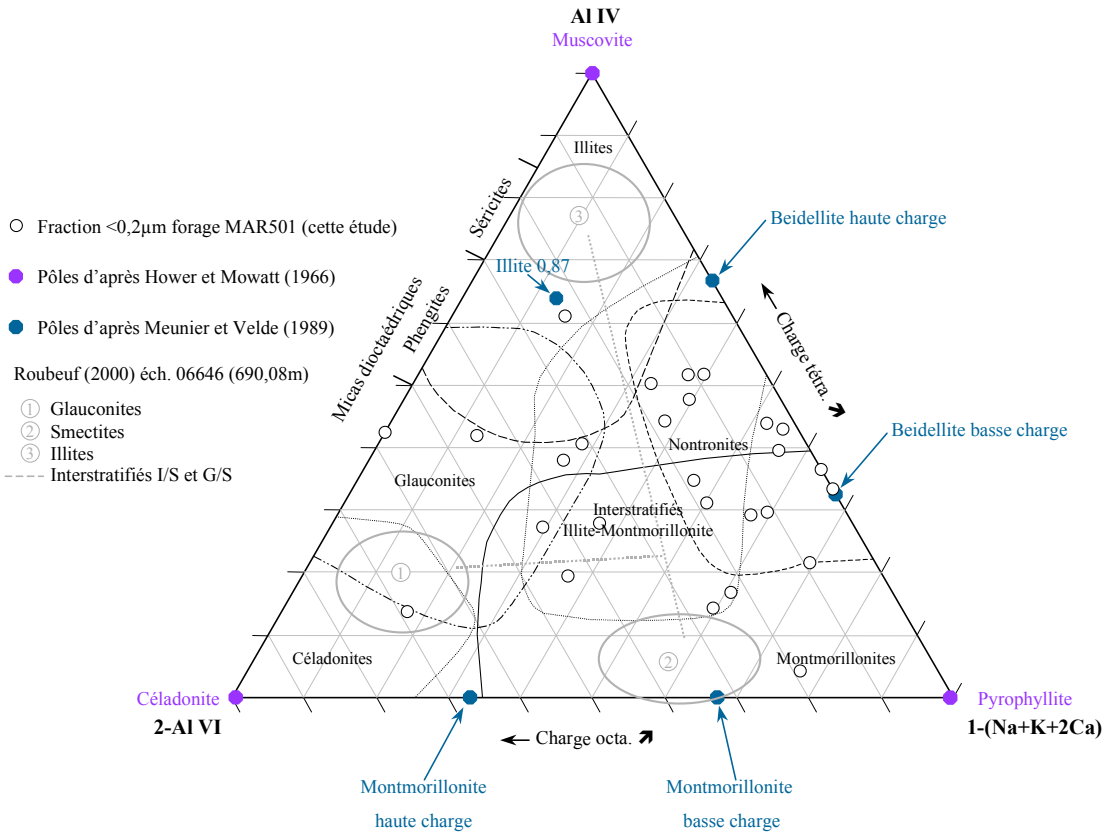


Figure VI-3 : Diagramme CMP de la fraction <0,2µm (forage MAR501). Les domaines de répartition des charges (en équivalents pour 22 valences négatives) dans les formules structurales d'illites, de glauconites, de céladonites, d'interstratifiés illite/montmorillonite et de smectites sont extraits de Duplay (1982) d'après Weaver et Pollard (1973).

feuillet dans les fractions fines. Le résultat principal de cette étude est que, contrairement à ce qui a été observé auparavant (Roubeuf, 2000 ; Cathelineau *et al.*, 2001), les teneurs en Fe font apparaître la présence d'un déficit localisé dans l'octaèdre, plus proche d'un pôle beidellite que d'un pôle montmorillonite. Ces interprétations doivent cependant être confirmées par des mesures étendues à toutes les fractions granulométriques pour avoir la certitude de la présence de ces feuillets dans les fractions argileuses.

3. GEOCHIMIE ELEMENTAIRE

Tous les résultats des analyses des éléments majeurs et en traces dans les différentes fractions sont donnés en annexe. Ce sont ces valeurs qui sont ensuite reprises dans les tableaux et figures présentés ci-dessous.

3-1. Eléments majeurs

Les analyses en éléments majeurs des 21 échantillons de la fraction <2µm ont été reportées dans les diagrammes triangulaires utilisés jusqu'à présent dans ce travail (Figure VI-4 a et b).

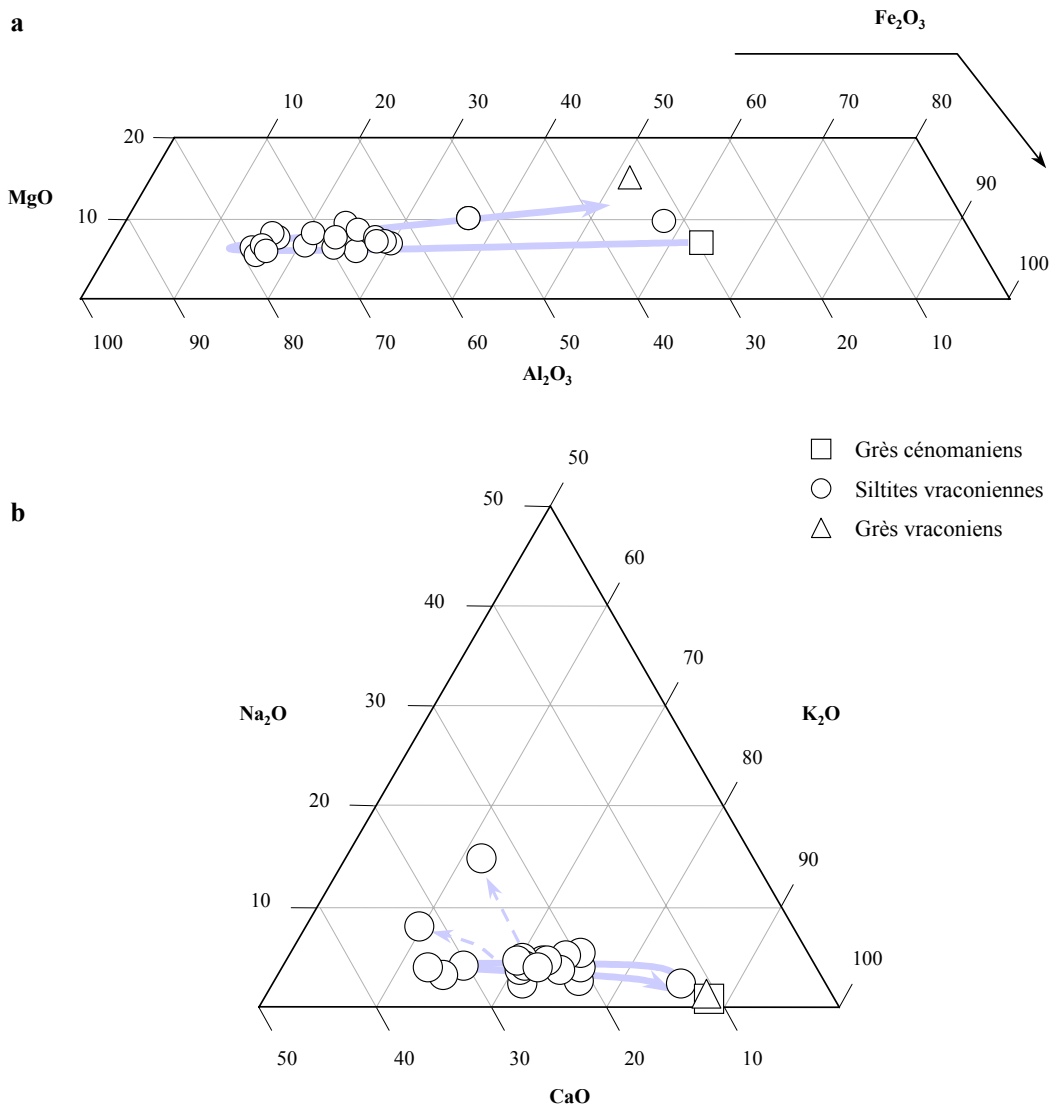


Figure VI-4 : Diagrammes triangulaires Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (a) et CaO-Na_2O-K_2O (b) de la fraction <2µm (forage MAR501).

La minéralogie des fractions argileuses a montré que les phyllosilicates de la cible sont essentiellement de type T-O-T. Ces minéraux doivent donc être responsables de la signature chimique globale des fractions argileuses. Ainsi, la géochimie des éléments majeurs confirme le caractère dioctaédrique de ces argiles déjà observé lors des analyses au STEM. Al représente 60 à 80% en proportion des éléments pouvant occuper ces sites cristallographiques (en l'occurrence Fe et Mg). Cette tendance s'inverse dans les grés encaissants et les grès argileux (654-665m) où Fe devient le cation majeur au détriment de Al avec des proportions de Fe comprises entre 38 et 63% (Figure VI-4a). De même, les teneurs en Mg augmentent régulièrement à partir de 653m, ce qui explique l'évolution des points dans le diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO en fonction de la profondeur (représentée par la flèche dans la figure VI-4a).
Ces observations confirment donc la forte présence de glauconites dans ces niveaux, caractérisées par rapport aux illites « classiques » par des substitutions importantes de Al^{3+} par Fe^{3+} et Mg^{2+} dans l'octaèdre. Les fortes teneurs en K_2O dans ces mêmes niveaux confirment ces observations (Figure VI-4b). En combinant ces

paramètres, la figure VI-5 montre que pour des valeurs de Fe_2O_3 + MgO < 8%$_{po}$, les teneurs en K_2O sont constantes autour de 1,8-1,9%$_{po}$, et lorsque les valeurs de Fe_2O_3 + MgO augmentent, les teneurs en K_2O augmentent également de façon plus ou moins linéaire. Ce seuil à 8%$_{po}$ peut donc être considéré comme un critère déterminant de la présence de glauconites dans les échantillons.
K est donc, avec des proportions comprises entre 60 et 80% (à l'exception des niveaux à glauconites), le cation interfoliaire majeur. Les proportions de Na sont faibles, autour de 5% et celles de Ca varient entre 20 et 40%. Deux échantillons se distinguent de la séquence par des teneurs plus élevées en Na (MAR 17576 - 640m) et en Ca (MAR 17521 - 612m). Ces deux exceptions mises à part, on observe une diminution des teneurs en K_2O depuis les épontes vers le centre de la séquence avec les teneurs les plus faibles vers 600m de profondeur (K_2O = 1,64%$_{po}$ à 598m). Cette évolution est matérialisée par la flèche pleine sur la figure VI-4b.
Les teneurs en éléments majeurs pour les 8 fractions <0,2µm et 0,2-2µm ont également été reportées dans ces diagrammes triangulaires (Figure VI-6 a et b) et sont comparées avec les teneurs des échantillons correspondants de la fraction <2µm. Les variations entre chaque fraction sont faibles dans les deux cas et peuvent être interprétées dans ce cas comme résultantes d'un effet de dilution par les phases accessoires (quartz, kaolinite et chlorite) plus présentes dans la fraction résiduelle (0,2-2µm).

3-2. Eléments en traces

Les éléments en traces les plus abondants sont Ba, Rb, V, Cr, Zr et Sr avec des teneurs allant de plusieurs dizaines à centaines de ppm (Tableau VI-1). Ces teneurs sont assez variables le long de la séquence, mais ces variations sont restreintes si on ne tient pas compte des niveaux gréseux (encaissants et grès de la CSM). Le rapport K/Rb est remarquablement constant avec des valeurs moyennes comprises entre 162,1 ± 5,8 ppm et 171,6 ± 4,9 ppm suivant la fraction considérée, caractéristiques des rapports des micas. Ainsi, les teneurs en Rb sont principalement contrôlées par les minéraux argileux de type illite ou interstratifiés illite/smectite. Les bonnes corrélations observées entre Rb et V, Cr, Pb et U permettent de conclure que ces minéraux sont également responsables des fortes teneurs de ces éléments dans les fractions argileuses. Seul Ba semble être influencé par d'autres phases minérales. La nette diminution des teneurs en Ba observée dans la fraction la plus fine amène à penser que ces phases se concentrent préférentiellement dans les fractions plus grossières (contamination des échantillons par des feldspaths ?). Le nombre restreint d'échantillons pour ces deux fractions limite cependant l'interprétation de telles variations. Mis à part Ba, les variations des éléments traces ne semblent pas ou peu influencées par le fractionnement granulométrique, ce qui est confirmé par la stabilité des rapports élémentaires à l'exception du rapport U/Th dans les niveaux de grès à la base de la séquence (Figure VI-7a). Dans ces niveaux, les teneurs en U et Th augmentent dans la fraction grossière (Figure VI-7b). Cette augmentation est par ailleurs corrélée avec des teneurs plus élevées en P_2O_5, en Y (cf. tableaux en annexe) et en TR (Figure VI-9). Ces variations confirment donc que la fraction grossière s'enrichit en minéraux lourds accessoires, probablement la tourmaline (Orberger et Pagel, 2000) et des phosphates (monazite, apatite), mais pas le zircon car les teneurs en Zr ne montrent pas de fluctuations dans ces niveaux entre les différentes fractions granulométriques. La présence d'apatite expliquerait

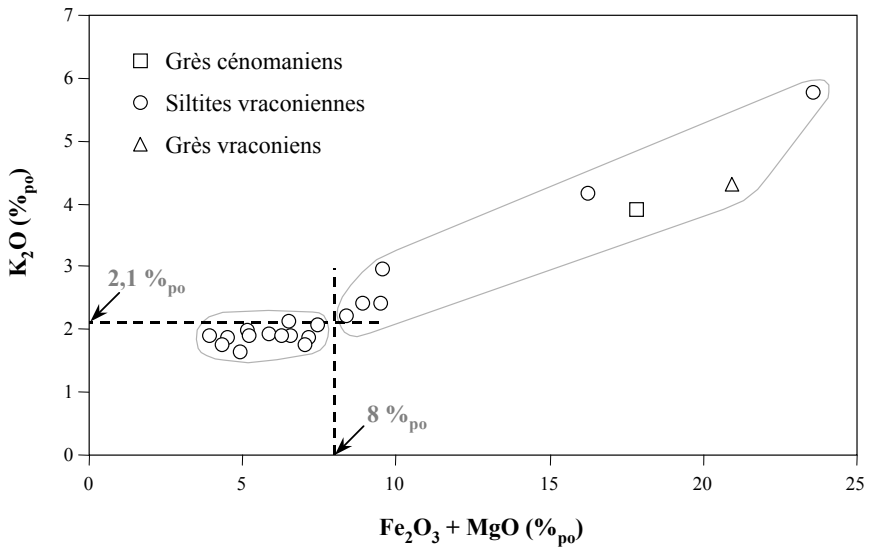


Figure VI-5 : Corrélations entre les teneurs en Fe_2O_3+MgO et les teneurs en K_2O dans la fraction <2µm (forage MAR501).

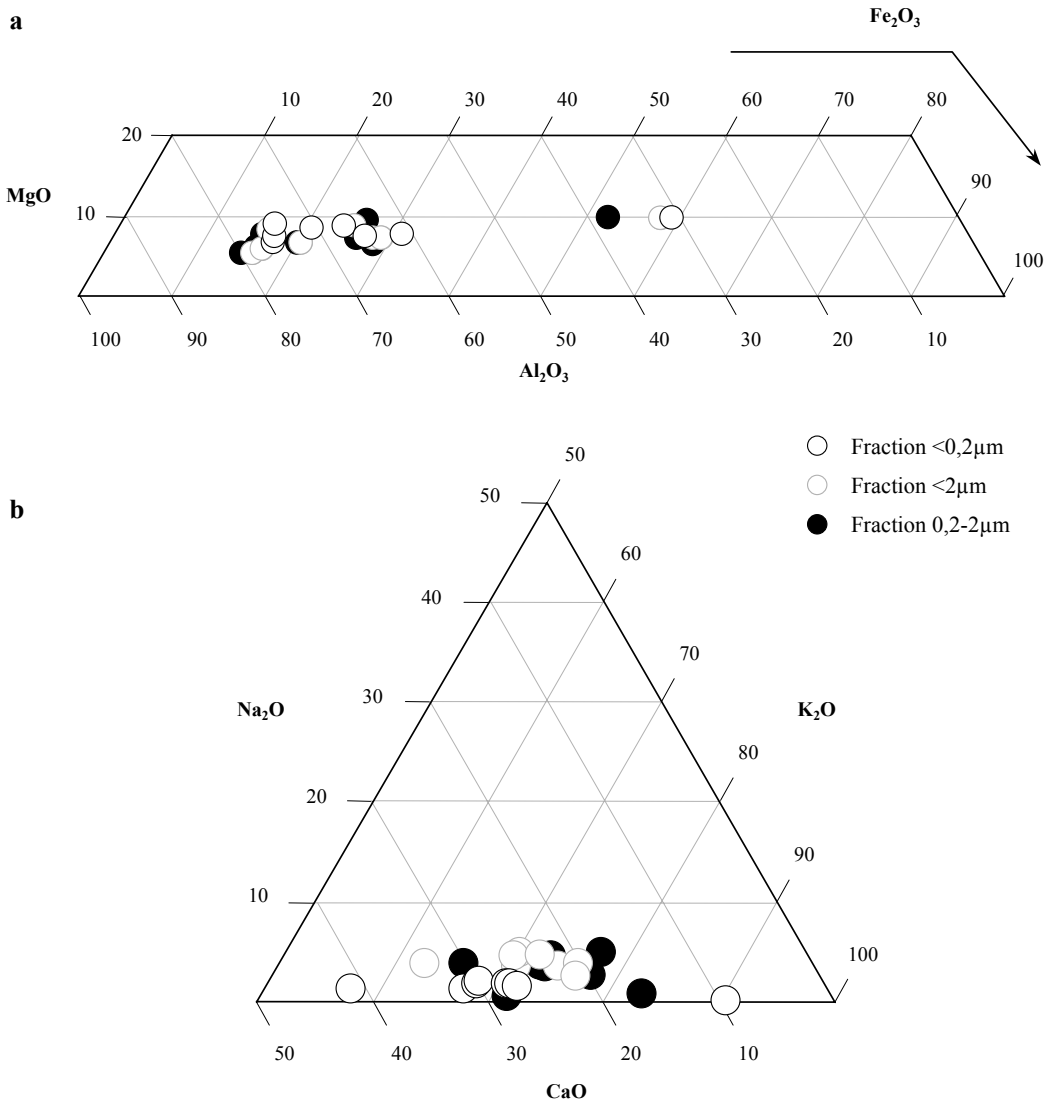


Figure VI-6 : Diagrammes triangulaires Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (a) et CaO-Na_2O-K_2O (b) des fractions <0,2µm et 0,2-2µm comparées à la fraction <2µm (forage MAR501).

Tableau VI-1 : Teneurs en éléments traces et rapports élémentaires moyens (ppm et ppm/ppm) dans la séquence du Gard (forage MAR501).

Fraction			Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Cr	Sc	Mg/Ca	Fe/Mg	Sr/Ca ($\times 10^{-2}$)	K/Rb	U/Th
<2µm	a	ξ (n=21)	66,0	193,3	86,6	124,4	11,6	7,5	1,9	107,7	18,2	102,2	8,8	2,5	3,7	1,3	165,4	0,24
		±	5,7	20,8	9,1	19,8	1,6	0,8	0,3	14,4	2,0	16,5	0,6	0,6	0,7	0,2	5,6	0,04
		ΔX/ξ	17%	22%	21%	32%	28%	21%	33%	27%	22%	32%	14%	51%	39%	28%	7%	35%
	b	ξ (n=17)	68,1	194,7	89,7	104,5	11,0	7,5	1,7	94,3	18,1	87,2	8,7	2,0	3,2	1,3	162,1	0,21
		±	3,5	11,2	8,9	7,5	1,1	0,7	0,1	5,7	1,3	10,7	0,6	0,1	0,4	0,2	5,8	0,03
		ΔX/ξ	10%	12%	20%	14%	21%	19%	16%	12%	14%	25%	14%	14%	23%	28%	7%	27%
0,2-2µm	a	ξ (n=8)	68,4	184,8	106,1	114,7	20,7	8,2	2,0	107,6	19,8	89,1	8,7	2,2	3,5	1,5	171,6	0,24
		±	8,6	14,0	12,2	43,6	6,0	2,1	0,7	29,8	3,1	25,4	1,6	0,3	0,9	0,4	4,9	0,02
		ΔX/ξ	25%	15%	23%	76%	58%	53%	69%	55%	32%	57%	36%	29%	48%	47%	6%	20%
	b	ξ (n=7)	68,9	183,2	104,0	92,9	19,4	7,2	1,6	95,0	18,4	78,2	8,3	2,2	3,2	1,6	169,8	0,23
		±	9,8	15,7	13,3	9,7	6,3	1,1	0,1	19,3	2,0	15,7	1,6	0,3	0,6	0,3	4,0	0,02
		ΔX/ξ	29%	17%	26%	21%	65%	31%	15%	41%	22%	40%	38%	31%	39%	42%	5%	18%
<0,2µm	a	ξ (n=8)	50,6	107,9	91,6	143,7	35,6	7,7	1,4	151,2	13,0	123,5	11,8	2,4	3,4	0,7	164,1	0,21
		±	2,5	20,7	9,0	50,1	7,5	1,5	0,1	27,5	1,4	19,6	1,1	0,7	1,0	0,1	6,0	0,07
		ΔX/ξ	10%	38%	20%	70%	42%	40%	18%	36%	21%	32%	18%	57%	60%	33%	7%	67%
	b	ξ (n=7)	51,0	116,5	93,8	118,5	37,7	8,3	1,5	138,6	13,4	113,9	11,9	2,1	3,0	0,7	163,5	0,18
		±	2,7	13,9	9,2	8,9	7,2	1,0	0,2	14,0	1,2	5,6	1,2	0,2	0,6	0,1	6,8	0,02
		ΔX/ξ	11%	24%	20%	15%	38%	24%	21%	20%	18%	10%	20%	19%	40%	31%	8%	25%

ξ = valeur moyenne (n : nombre d'échantillons) - ± = intervalle de confiance à 95% (IC) - ΔX/ξ = écart relatif en % (2*IC/ξ × 100)
a = tous les échantillons – b = sans les encaissants et les niveaux gréseux (entre 510 et 653m de profondeur)

également la variation du rapport Mg/Ca qui augmente fortement dans la fraction la plus fine (enrichissement en Ca dans la fraction grossière) (Figure VI-7b).
Les teneurs en terres rares dans les différentes fractions granulométriques sont relativement proches de celles des roches totales. De même, elles présentent un spectre de TR similaire à celui des PAAS lorsque les teneurs sont normalisées par rapport aux chondrites (Figure VI-8), c'est-à-dire un enrichissement en TRl, avec une anomalie négative en Eu et sans anomalie notable en Ce. L'anomalie en Eu n'est pas calculable pour la plupart des échantillons car les teneurs en Sm ont été effacées par le logiciel de l'ICP-MS lors de l'acquisition des données. Les teneurs en TR ont également été normalisées par rapport aux PAAS et comparées entre les différentes fractions granulométriques (Figure VI-9). Les spectres sont globalement similaires dans chaque fraction pour tous les échantillons. Comme mentionné auparavant, l'échantillon du niveau de grès à la base de la séquence est caractérisé par un enrichissement en TR dans la fraction grossière, alors que la fraction fine montre un appauvrissement réciproque, confirmant la présence de minéraux accessoires riches en TR dans la fraction résiduelle. On peut généraliser cette tendance par le fait que les teneurs en TR, ainsi que l'enrichissement en TRl dans tous les échantillons de la fraction 0,2-2µm, sont supérieures à celles des fractions <0,2µm et <2µm. Bien que la monazite soit caractérisée par un enrichissement en TRl, elle ne correspond pas à l'unique candidat pour expliquer cette augmentation car elle est également caractérisée par une forte anomalie en Eu par rapport aux PAAS (McLennan, 1989) que l'on ne retrouve pas dans les autres échantillons. D'autres minéraux accessoires doivent donc également être pris en compte. Par contre, le zircon ne semble pas intervenir car ce minéral est caractérisé par un

enrichissement en TRL par rapport aux PAAS (McLennan, 1989), ce qui n'est pas le cas dans ce travail, confirmant ainsi les conclusions obtenues par l'étude des variations des teneurs en Zr.

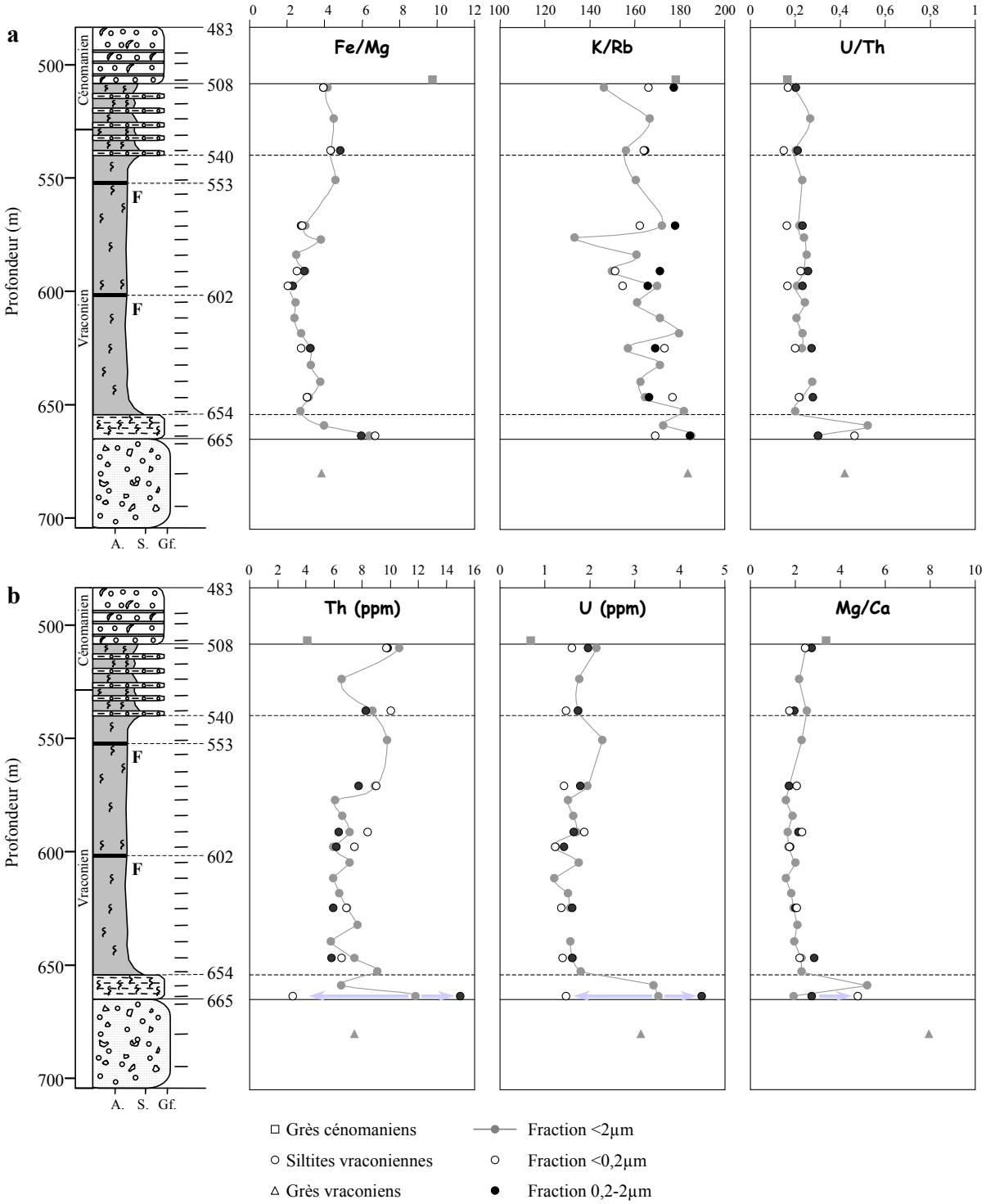


Figure VI-7 : Evolution en fonction de la profondeur (a) des rapports Fe/Mg, K/Rb et U/Th (ppm/ppm) et (b) des teneurs en Th et U (ppm) et du rapport Mg/Ca (ppm/ppm) pour les différentes fractions granulométriques des argiles de la séquence du Gard (forage MAR501).

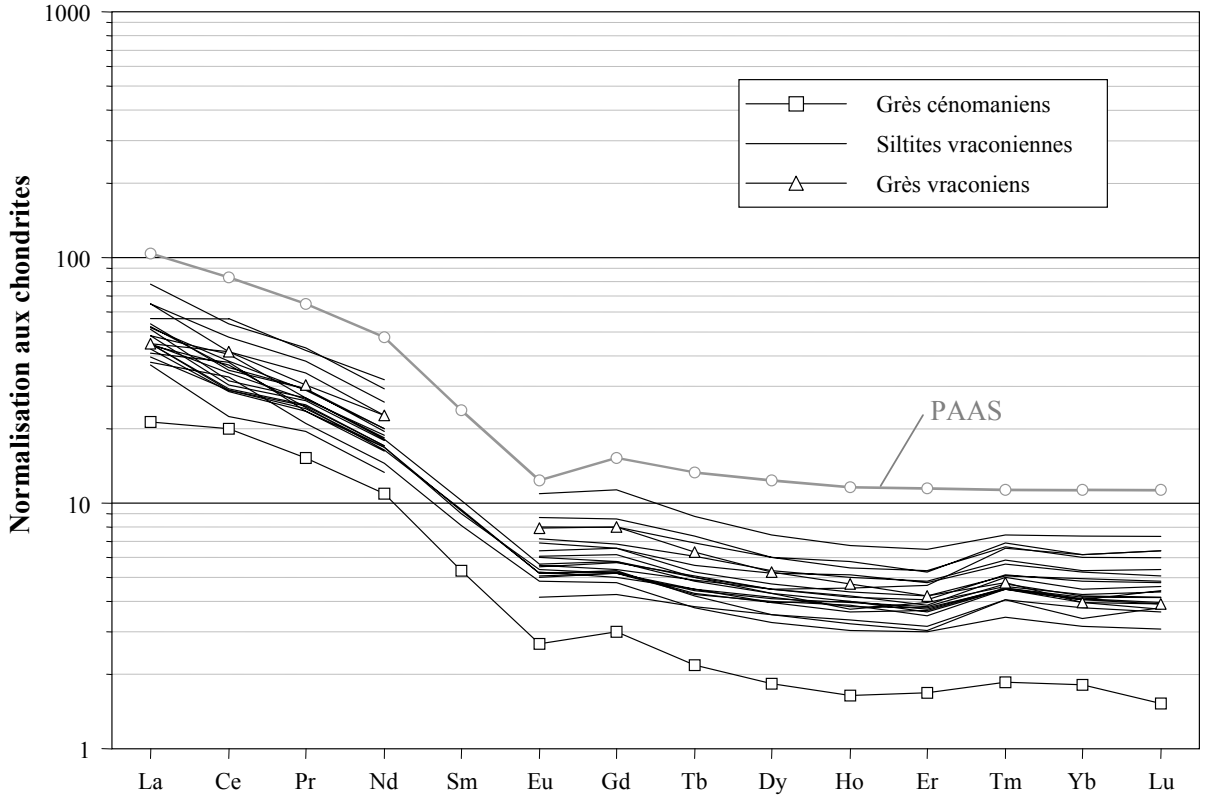


Figure VI-8 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux chondrites de la fraction <2µm (forage MAR501). Le spectre correspondant aux PAAS a également été reporté pour comparaison. Les spectres sont similaires bien que les argiles de la séquence du Gard présentent des teneurs plus faibles que celles des PAAS. Les grès cénomaniens sont caractérisés par les teneurs en terres rares les plus faibles.

4. RESULTATS K-Ar

Comme dans le cas des sédiments de la Meuse/Haute-Marne, la méthode de datation K-Ar a été appliquée sur les fractions argileuses afin d'estimer une époque de diagenèse. Le matériel dans ce cas est tout à fait adéquat pour cette méthode car essentiellement constitué de minéraux potassiques.

Les valeurs K-Ar sont supérieures à l'âge stratigraphique de 100Ma ; elles sont comprises entre 104,0 ± 3,3 et 236,2 ± 9,7 Ma pour la fraction <2µm, entre 98,9 ± 4,3 et 176,3 ± 9,5 Ma, et entre 140,6 ± 4,2 et 233,8 ± 7,0 Ma pour les fractions <0,2µm et 0,2-2µm (Tableau VI-2 et figure VI-10). Les valeurs les plus faibles sont observées dans chaque fraction pour les échantillons provenant des niveaux de grès encaissants et en base de séquence (654-665m). La fraction <0,2µm de l'échantillon MAR 17622 (664) fournit un âge de 98,9Ma, proche de l'âge stratigraphique théorique. Cet échantillon a par ailleurs été caractérisé auparavant par la présence de glauconite dans les fractions argileuses, qui est considérée dans ce forage comme syn-sédimentaire à diagénétique précoce par des études pétrographiques (Orberger et Pagel, 2000 ; Cathelineau *et al*., 2001). Ce caractère a été confirmé par les datations K-Ar réalisées au CGS sur des grains de glauconites séparés de la matrice argilo-gréseuse par S. Leclerc dans différents niveaux sédimentaires du bassin du Sud-Est ; les âges obtenus sont systématiquement en accord avec l'âge stratigraphique et confirment l'origine syn-sédimentaire à diagénétique précoce de la glauconite (Leclerc, 1999).

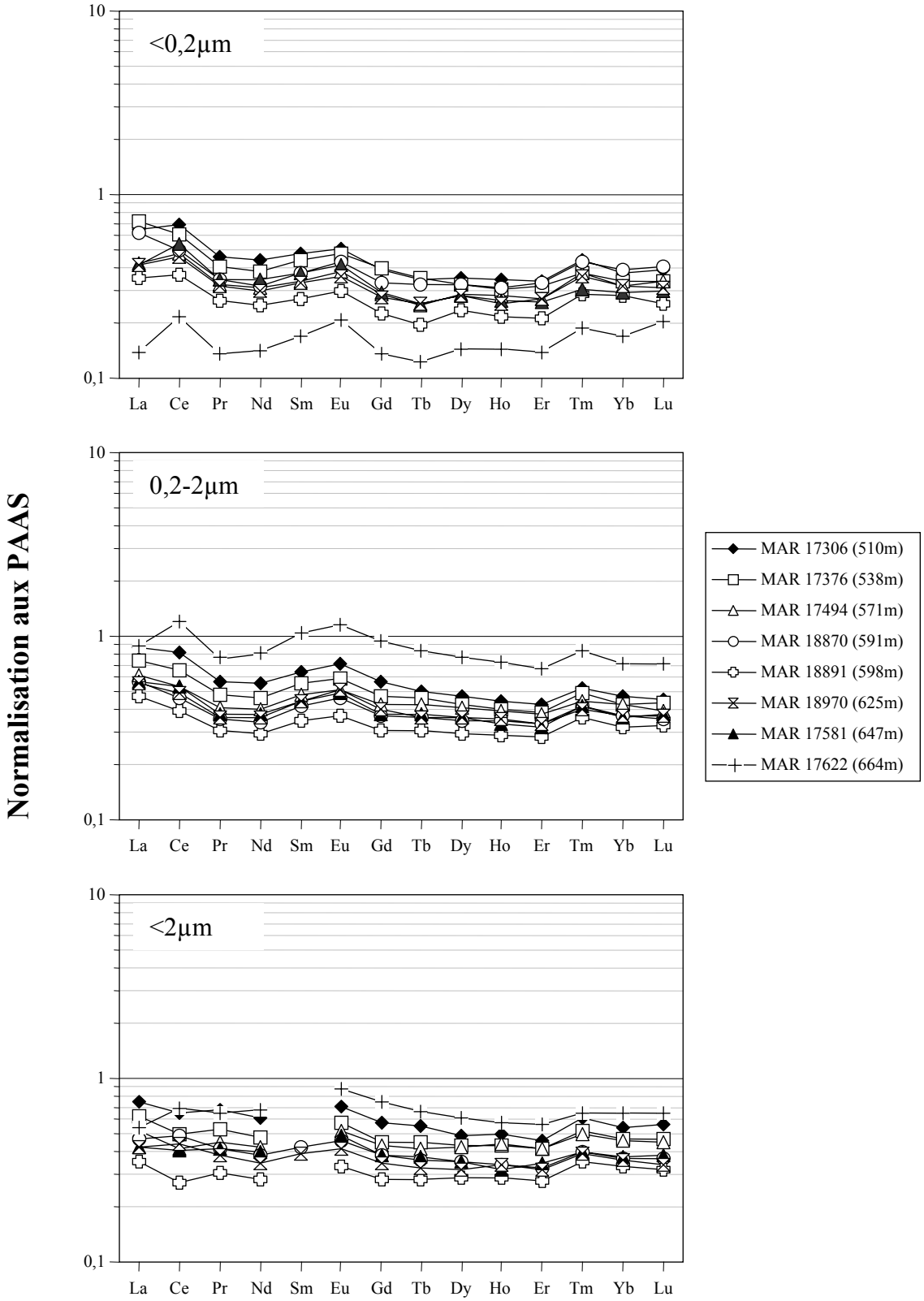


Figure VI-9 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des fractions 0,2-2µm, <2µm et <0,2µm (forage MAR501). Les terres rares dans l'échantillon MAR 17622 (664m) sont enrichies dans la fraction 0,2-2µm et appauvries dans la fraction <0,2µm, traduisant la concentration des minéraux accessoires riches en terres rares dans la fraction grossière.

A l'exception des niveaux à glauconites, les âges obtenus pour les siltites du Gard sont systématiquement plus élevés que l'âge attendu. La fraction <0,2µm présente les âges les plus jeunes autour de 140-150Ma, peu variables même en tenant compte du nombre restreint d'échantillon. Seul l'échantillon MAR18870 (591m) présente une valeur K-Ar plus élevée, et ce quelle que soit la fraction considérée. En revanche, les variations des valeurs K-Ar dans les fractions 0,2-2µm et <2µm sont plus importantes et contrastent avec la stabilité des teneurs en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ dans les différentes fractions le long de la séquence (Figure VI-10). On retrouve cependant l'augmentation des teneurs en K_2O dans les niveaux de grès, accompagnée d'une augmentation des teneurs en $^{40}Ar_{rad}$. Comme dans le cas de la Haute-Marne, les valeurs K-Ar reflètent un mélange de particules de différentes générations. Ce mélange est mis en évidence dans un diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ (Figure VI-11) par un alignement des points des différentes

Tableau VI-2 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses du Vraconien du site du Gard (forage MAR501).

Fraction	n° éch.	Prof. (m)	K_2O (‰po)	$^{40}Ar_{rad}$ (10^{-6} cm^3/g STP)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($\times 10^6$)	Age en Ma (± 2σ)
<2µm	MAR 17297	507	4,21	14,53	65,82	864,60	0,091	**104,0** (3,3)
	MAR 17306	510	2,48	18,28	53,72	638,55	0,026	**215,4** (8,7)
	MAR 17341	524	1,87	12,03	53,96	641,88	0,030	**189,3** (7,5)
	MAR 17376	538	2,20	14,48	46,45	551,85	0,022	**193,4** (8,8)
	MAR 17430	551	1,93	15,70	52,04	616,13	0,022	**236,2** (9,7)
	MAR 17494	571	1,98	14,10	15,32	348,94	0,004	**208,5** (30,3)
	MAR 18818	577	2,10	12,87	68,73	945,07	0,059	**180,8** (5,8)
	MAR 18858	584	1,81	13,90	56,26	675,56	0,027	**223,8** (8,6)
	MAR 18870	591	1,83	14,83	56,24	675,28	0,026	**235,4** (9,0)
	MAR 18891	598	1,67	11,31	59,04	721,48	0,035	**198,9** (7,3)
	MAR 17502	605	1,84	14,23	57,95	702,81	0,016	**225,3** (8,4)
	MAR 17521	612	1,81	12,19	60,15	741,49	0,037	**197,7** (7,1)
	MAR 17543	618	1,91	12,82	64,53	833,06	0,044	**197,1** (6,7)
	MAR 18970	625	1,93	14,55	60,27	743,68	0,033	**220,0** (7,9)
	MAR 18986	632	2,14	13,86	56,52	679,62	0,033	**190,6** (7,2)
	MAR 17576	640	2,44	15,31	39,62	489,42	0,017	**184,9** (9,7)
	MAR 17581	647	2,20	13,34	48,24	570,90	0,025	**178,9** (7,8)
	MAR 17602	653	2,91	19,23	54,12	644,02	0,029	**194,2** (7,6)
	MAR 17588	659	4,26	22,75	48,15	569,94	0,028	**158,5** (6,8)
	MAR 17622	664	5,85	25,58	50,30	595,00	0,038	**130,7** (5,3)
				24,94	43,02	518,56	0,029	**127,6** (6,1)
	MAR 18926	680	4,73	19,25	54,57	650,48	0,048	**122,1** (4,6)
			4,58	18,31	55,56	664,90	0,051	**120,0** (4,5)
<0,2µm	MAR 17306	510	2,40	11,56	29,66	420,07	0,014	**143,6** (9,9)
	MAR 17376	538	2,51	12,67	27,79	409,23	0,012	**150,2** (11,1)
	MAR 17494	571	2,13	10,58	30,04	422,38	0,014	**147,9** (10,0)
	MAR 18870	591	2,39	14,27	38,96	484,07	0,018	**176,3** (9,5)
	MAR 18891	598	1,93	9,66	32,04	434,80	0,015	**149,0** (9,6)
	MAR 18970	625	2,38	11,88	39,69	489,97	0,022	**148,6** (7,7)
	MAR 17581	647	2,81	13,37	30,52	425,29	0,015	**141,9** (9,6)
	MAR 17622	664	7,00	22,93	47,00	557,55	0,044	**98,9** (4,3)
0,2-2µm	MAR 17306	510	2,32	14,87	66,95	893,98	0,052	**188,7** (6,2)
	MAR 17376	538	2,06	14,60	60,91	756,00	0,036	**207,6** (7,4)
	MAR 17494	571	1,80	13,66	66,30	876,91	0,042	**221,3** (7,4)
	MAR 18870	591	1,69	13,60	76,66	1265,81	0,067	**233,8** (7,0)
	MAR 18891	598	1,68	11,17	66,87	892,00	0,050	**195,4** (6,5)
	MAR 18970	625	1,76	12,57	76,00	1231,44	0,073	**209,0** (6,3)
	MAR 17581	647	1,90	13,05	62,30	783,92	0,039	**201,4** (7,1)
	MAR 17622	664	5,92	27,89	68,93	951,03	0,077	**140,6** (4,2)

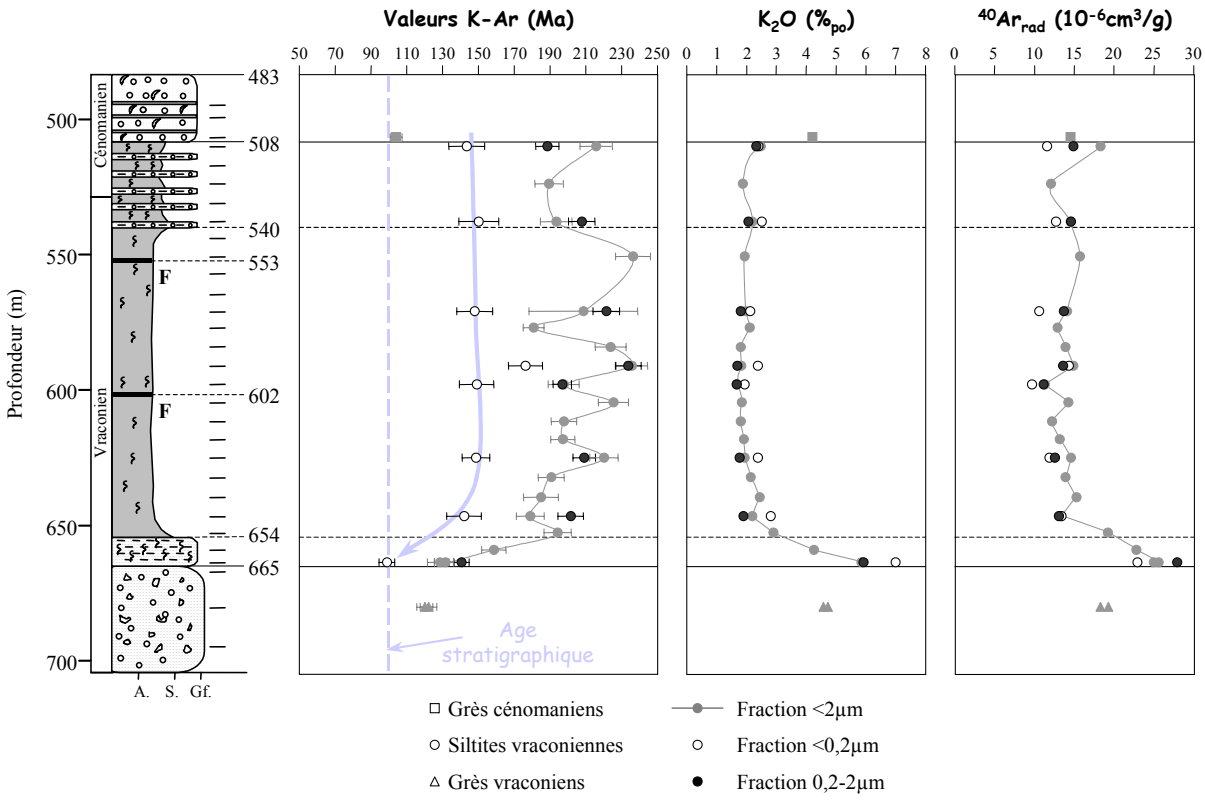


Figure VI-10 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses en fonction de la profondeur (forage MAR501). Les valeurs K-Ar (à gauche) sont systématiquement supérieures à l'âge stratigraphique de 100Ma, à l'exception des niveaux gréseux pour lesquels les valeurs sont proches. Les variations des teneurs en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ dans les différentes fractions sont également reportées en fonction de la profondeur.

fractions dont la pente n'a pas de signification chronologique (âge apparent de 211Ma). Les fractions 0,2-2µm et <0,2µm se répartissent de part et d'autre des fractions <2µm le long de cette droite, ce qui est interprété comme un enrichissement des phases détritiques dans la fraction grossière résiduelle. Les échantillons correspondants aux niveaux riches en glauconites s'écartent de cette alignement suivant une tendance sub-parallèle à la droite de référence pour 100Ma. La glauconite constitue donc un autre pôle dans ce diagramme, caractérisé par des teneurs élevées en K_2O et faiblement radiogénique.

Le diagramme isochrone peut être considéré dans ce cas comme un diagramme de mélange tel qu'il est défini par Faure (1986). Bien que l'alignement obtenu renvoie à un âge géologiquement impossible, l'ordonnée à l'origine est proche de celle attendue dans le cas d'une isochrone (Ar atmosphérique). Dans le cas d'un mélange classique, l'alignement fournit en règle générale un intercept avec l'axe des ordonnées négatif (Figure 1.13 cas A dans Clauer et Chaudhuri, 1995). En se basant sur le principe de l'interprétation schématique de ces auteurs qui considèrent le mélange de deux phases minérales d'âge différent, plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'intercept obtenu dans la présente étude (Figure VI-12) :

- Cas 1 : la paragénèse 1 (détritique) est caractérisée par des teneurs en K_2O supérieures à celles de la paragénèse 2 (néoformée). Les âges isochrones A1 et A2 sont par contre proches. L'intercept à l'origine de la droite de mélange entre ces deux populations (Ar_0) est positive mais strictement inférieure à celle de Ar

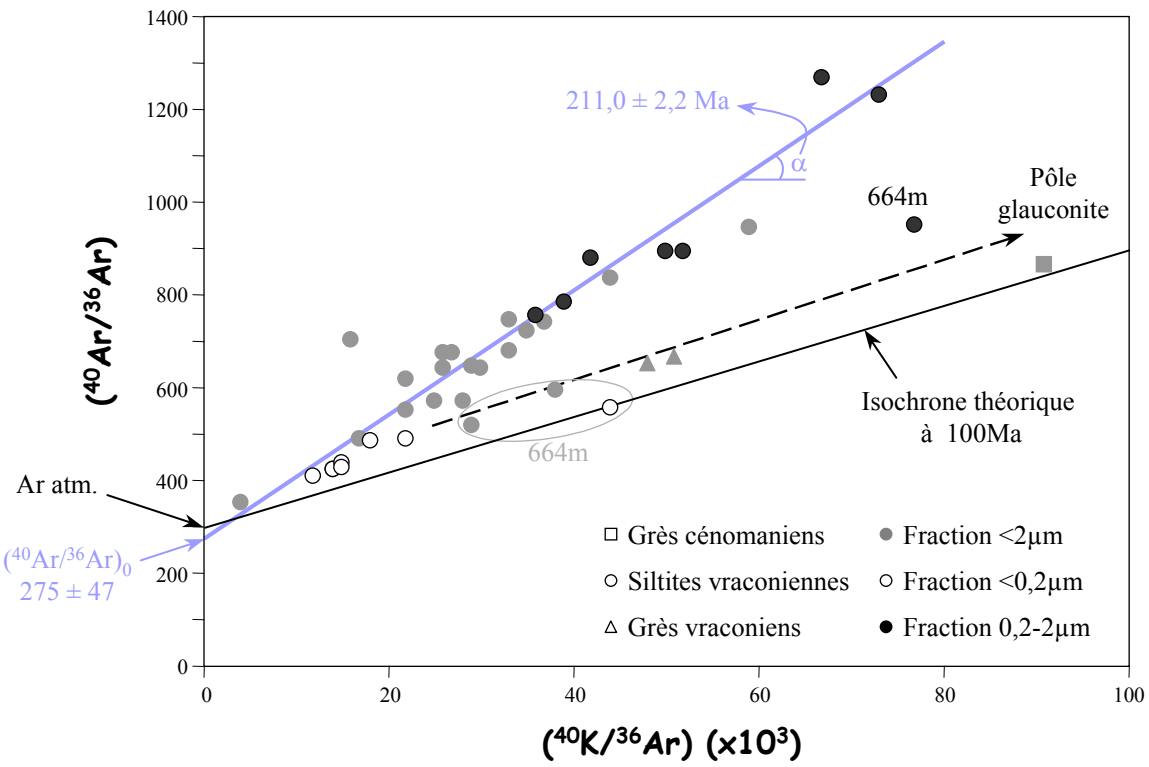


Figure VI-11 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ pour les différentes fractions argileuses de la séquence du Gard (forage MAR501). Les points s'alignent selon une droite de mélange dont la pente fournit un âge apparent sans signification et une ordonnée à l'origine proche de la valeur atmosphérique. Les échantillons caractérisés par la présence de glauconites s'écartent de cet alignement suivant une pente proche de l'isochrone à 100Ma.

atmosphérique (Ar_{atm}). Ar_0 tendra vers Ar_{atm} si les teneurs en K_2O sont différentes et les âges A1 et A2 proches. Cette hypothèse paraît peu vraisemblable dans le cas présent car les fractions <0,2µm et 0,2-2µm ne présentent pas de variations conséquentes de leurs teneurs en K_2O.

- Cas 2 : ce cas est proche du précédent si ce n'est que cette fois les teneurs en K_2O sont semblables. Pour que Ar_0 soit proche de Ar_{atm}, il faut obligatoirement que les âges A1 et A2 soient peu différents. Ce cas avait déjà été envisagé pour expliquer les âges isochrones obtenus pour les particules fondamentales dans le Callovo-Oxfordien du site de Meuse/Haute-Marne (cf. paragraphe 4-2-3 chap. IV).

- Cas 3 : la paragenèse 2 est caractérisée par un enrichissement en $^{40}Ar_{rad}$ lors de sa formation, ce qui se traduit graphiquement par un déplacement de l'isochrone vers le haut du diagramme ($Ar_i > Ar_{atm}$). Ce cas est fréquent pour les minéraux formés en système fermé à partir d'un fluide enrichi en $^{40}Ar_{rad}$ lors de l'altération des minéraux détritiques. Ar est alors piégé dans la séquence et peut être intégré dans la structure cristalline d'un minéral authigène. La position de Ar_0 est alors indépendante des teneurs en K_2O et des âges des deux populations. Par contre, il sera systématiquement supérieur à Ar_{atm}, ce qui est le cas dans les échantillons étudiés ici en tenant compte de l'incertitude sur la valeur de l'intercept à l'origine (275 ± 47).

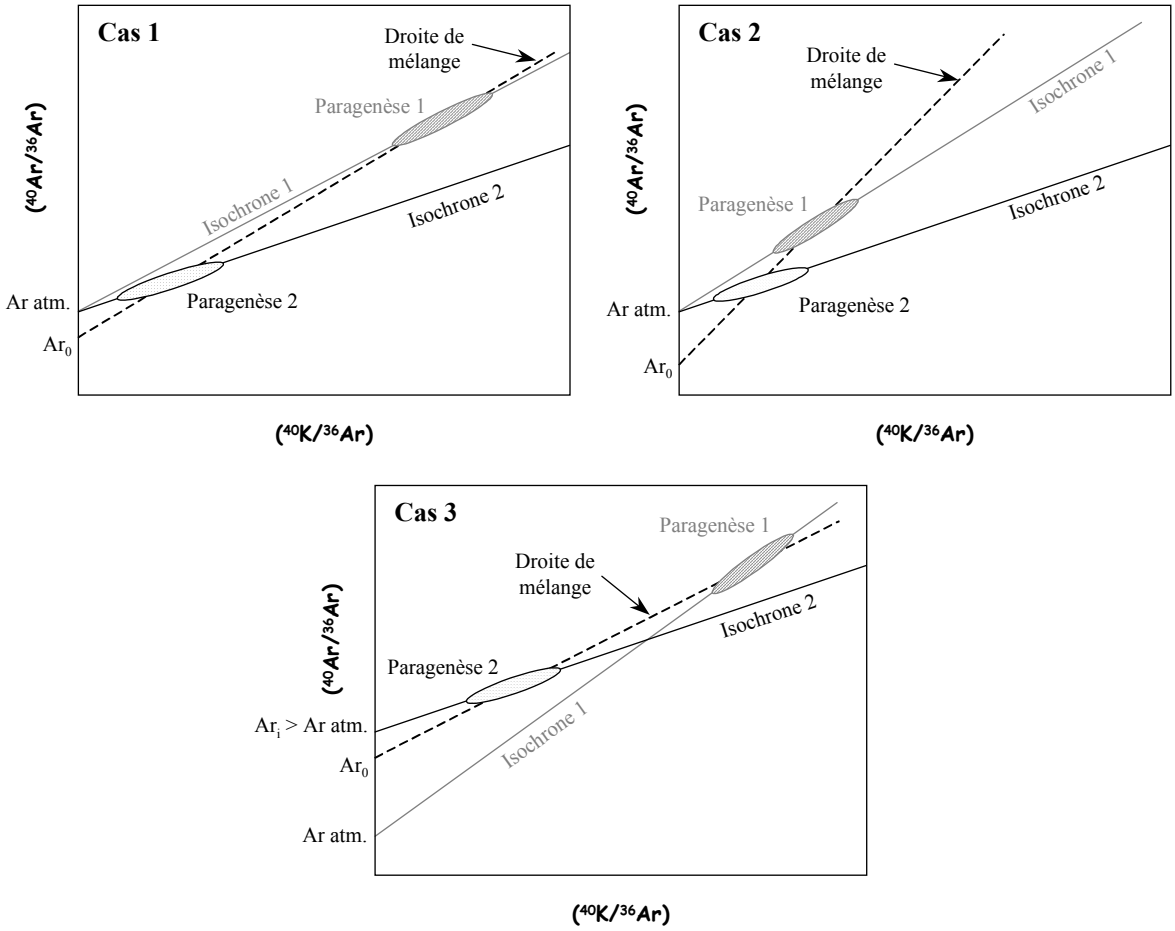


Figure VI-12 : Droites de mélanges théoriques avec des intercepts à l'origine positives dans des diagrammes isochrones. Dans chaque cas, la droite résulte du mélange de minéraux appartenant à deux paragénèses d'âges différents (paragénèses 1 et 2 d'âges définis par les isochrones 1 et 2 respectivement). Ar_0 désigne l'intercept à l'origine de la droite de mélange. Ar_{atm} désigne le rapport atmosphérique et Ar_i la composition isotopique initiale en Ar des paragénèses 1 et 2 lorsque celle-ci diffère de celle de l'atmosphère. Voir texte pour les détails de chaque cas.

Un quatrième cas, dérivé du précédent, peut également être envisagé en supposant que la paragénèse 1 est également caractérisée par un enrichissement en $^{40}Ar_{rad}$ lors de sa formation. Ce cas extrême, bien que possible, est peu envisageable dans cette étude, car les apports détritiques proximaux (le forage MAR 501 est situé en bordure du Bassin du Sud-Est) proviennent essentiellement du démantèlement du Massif Central et il est peu probable que des réorganisations pré-sédimentaires aient pu s'effectuer en système fermé pour permettre un enrichissement conséquent en $^{40}Ar_{rad}$. Ce cas n'a donc pas été retenu. Ainsi, seuls les cas 2 et 3 peuvent expliquer la position de l'intercept de la droite de mélange définie par l'alignement des fractions argileuses des siltites du Gard. Le cas 2 semble néanmoins le plus probable car il n'entraînerait pas de variations importantes des teneurs en K_2O et $^{40}Ar_{rad}$ entre les différents échantillons, comme observé ici. Il est également possible que le cas réel corresponde à un cas intermédiaire entre ces deux cas extrêmes.

5. ETUDE DES GLAUCONITES

Les résultats précédents ont montré que les échantillons dans lesquels la glauconite était présente avaient des âges proches de l'âge stratigraphique théorique du Vraconien. Leclerc (1999) avait pu proposer un âge K-Ar moyen sur 5 glauconites séparées de 95,8 ± 5,9 Ma pour cet étage. Dans la même étude, l'auteur a pu également mettre en évidence en couplant les analyses K-Ar à la méthode Rb-Sr, que certaines glauconites avaient été sujettes à des rééquilibrages avec le milieu environnant lors de leur formation et durant la diagenèse, conduisant à une dispersion des points dans un diagramme isochrone Rb-Sr, interprétée comme un mélange ternaire dont un des pôles est représenté par les glauconites authigènes datées précédemment. Ces résultats rejoignent les interprétations faites ci-dessus sur les variations des valeurs K-Ar dans le diagramme isochrone équivalent. Ces premières conclusions justifiaient donc qu'une étude complémentaire soit menée sur les modifications sédimentaires et diagénétiques enregistrées par ces glauconites. Ce travail a été initialisé au CGS par S. Leclerc à la suite de sa thèse sur les glauconites qu'elles avaient séparées, et complété dans le cadre de ce travail. Les résultats présentés par la suite sont donc une synthèse des études réalisées au CGS sur ce matériel, en précisant cependant que la première partie de ces résultats a été acquise par S. Leclerc et reprise dans ce mémoire.
Avant de présenter ces résultats, il est important de lever l'ambiguïté sur les termes glauconite et glauconie. Le terme glauconite adopté ici repose sur la distinction faite par Odin et Matter (1981) qui le restreignent à un minéral de type mica de couleur vert sombre, en « pellets » ou non, avec des teneurs en K_2O supérieure à $6\%_{po}$. Le terme glauconie désigne alors le même minéral pauvre en K_2O ($<6\%_{po}$). Suivant le mécanisme de formation retenu (cf. paragraphe 1-2-2 chap. II), le terme de glauconie correspondrait alors à un mélange continu entre un pôle glauconite et un pôle smectitique pauvre en K_2O. Les teneurs en K_2O des minéraux étudiés dans ce travail les classent dans la famille des glauconites (Leclerc, 1999).
L'étude a été réalisée sur 6 fractions de glauconites (Tableau VI-3) triées au séparateur magnétique vertical puis sous une binoculaire avec une aiguille montée par S. Leclerc à Montpellier. Elles proviennent de cinq échantillons prélevés dans le Vraconien (BAG 28, 114, 115, 47 et 91) et d'un échantillon prélevé dans le Cénomanien (BAG 83) à différentes profondeurs dans les forages MAR 202 et 203. Chaque fraction initiale (désignée par **NT**) est passée aux ultrasons avec de l'eau distillée pendant 5 minutes, excepté l'échantillon BAG 47 qui a subi un passage de 11 minutes. Le surnageant (désigné par **S** par la suite) est récupéré pour analyses minéralogiques, géochimiques et isotopiques (K-Ar). La fraction résiduelle après ultrasonage (grains de glauconite épurés désignés par **G**) est séchée avant de subir des analyses identiques.

Tableau VI-3 : Liste des glauconites étudiées (forage MAR 202/203).

Echantillon	Etage	Profondeur (m)
BAG 114	Vraconien	468,3
BAG 28	”	468,5
BAG 115	”	498,2
BAG 47	”	790,2
BAG 91	”	795,5
BAG 83	Cénomanien	435,0

5-1. Etude minéralogique

5-1-1. Etude au MEB (Données S. Leclerc)

L'étude qualitative et quantitative au MEB permet d'observer la morphologie des grains de glauconites, leurs compositions et leurs homogénéités chimiques avant et après traitement aux ultrasons.
Les tailles de grains sont variables pour une même fraction et d'une fraction à l'autre ; elles varient entre 100 et 600µm. Les morphologies sont également contrastées, depuis la forme typique en grain arrondi (rond ou ovale) à d'autres formes plus variées (Planche photo G). Les grains présentent fréquemment des fentes de rétraction à remplissage argileux ou calcique, et des cristaux de pyrite, calcite, quartz et plus rarement dolomite, sont disséminés sur la surface des grains. Après traitements aux ultrasons, certains de ces minéraux sont encore « incrustés » sur la surface, intimement liés aux défauts des grains (Planche photo H). Cette observation indique donc que le traitement aux ultrasons n'est pas suffisant pour purifier les glauconites et qu'il faut alors envisager un traitement supplémentaire pour éliminer ces minéraux (lavage à l'acide dilué par exemple).
Les analyses semi-quantitatives de plusieurs grains de glauconite en section polie ne montrent pas de variations importantes entre les grains et dans le grain lui-même (Tableau VI-4). Cette dernière observation est confirmée par les analyses réalisées le long de 2 transects qui ne montrent pas de variations majeures des teneurs en éléments majeurs (Figure VI-13).

5-1-2. Diffraction des rayons X

Deux séries de lames orientées ont été réalisées par échantillon pour la fraction G et le surnageant S afin de mettre en évidence d'éventuelles variations minéralogiques lors du traitement aux ultrasons. La fraction G a été préalablement broyée et

Tableau VI-4 : Analyses semi-quantitatives au MEB (en %) des grains de glauconites. En grisé sont indiquées les analyses réalisées en bordure de grains, les autres étant réalisées au cœur du grain.

Echantillon	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca
BAG 47 grain a	1	54,7	7,4	24,7	4,4	8,3	0,2
	2	57,1	7,0	23,3	4,5	8,0	0,0
	3	54,1	7,2	25,1	4,6	9,0	0,0
	4	54,2	7,9	25,3	4,3	8,3	0,0
	5	56,6	8,1	22,9	4,4	8,1	0,0
	6	54,8	7,4	24,3	4,8	8,8	0,0
	7	55,7	7,4	23,9	4,3	8,6	0,2
	8	56,9	6,6	24,4	3,6	8,0	0,3
BAG 47 grain b	1	56,0	8,9	22,1	4,5	8,2	0,4
	2	57,0	9,7	20,4	4,5	8,2	0,1
	3	56,9	10,0	20,0	4,8	7,8	0,2
	4	56,4	10,0	21,0	4,7	7,3	0,3
	5	56,6	9,2	21,0	4,5	8,5	0,0
	6	57,5	8,2	21,7	4,1	8,3	0,3
BAG 28	1	55,0	6,2	28,3	3,1	7,3	0,1
	2	60,6	12,7	18,3	2,4	6,0	0,0
	3	54,9	6,0	28,6	2,6	7,7	0,1
	4	55,4	6,0	27,8	3,3	7,3	0,3
	5	52,8	6,1	30,8	2,4	7,7	0,2
	6	54,4	6,9	28,3	2,4	7,7	0,0

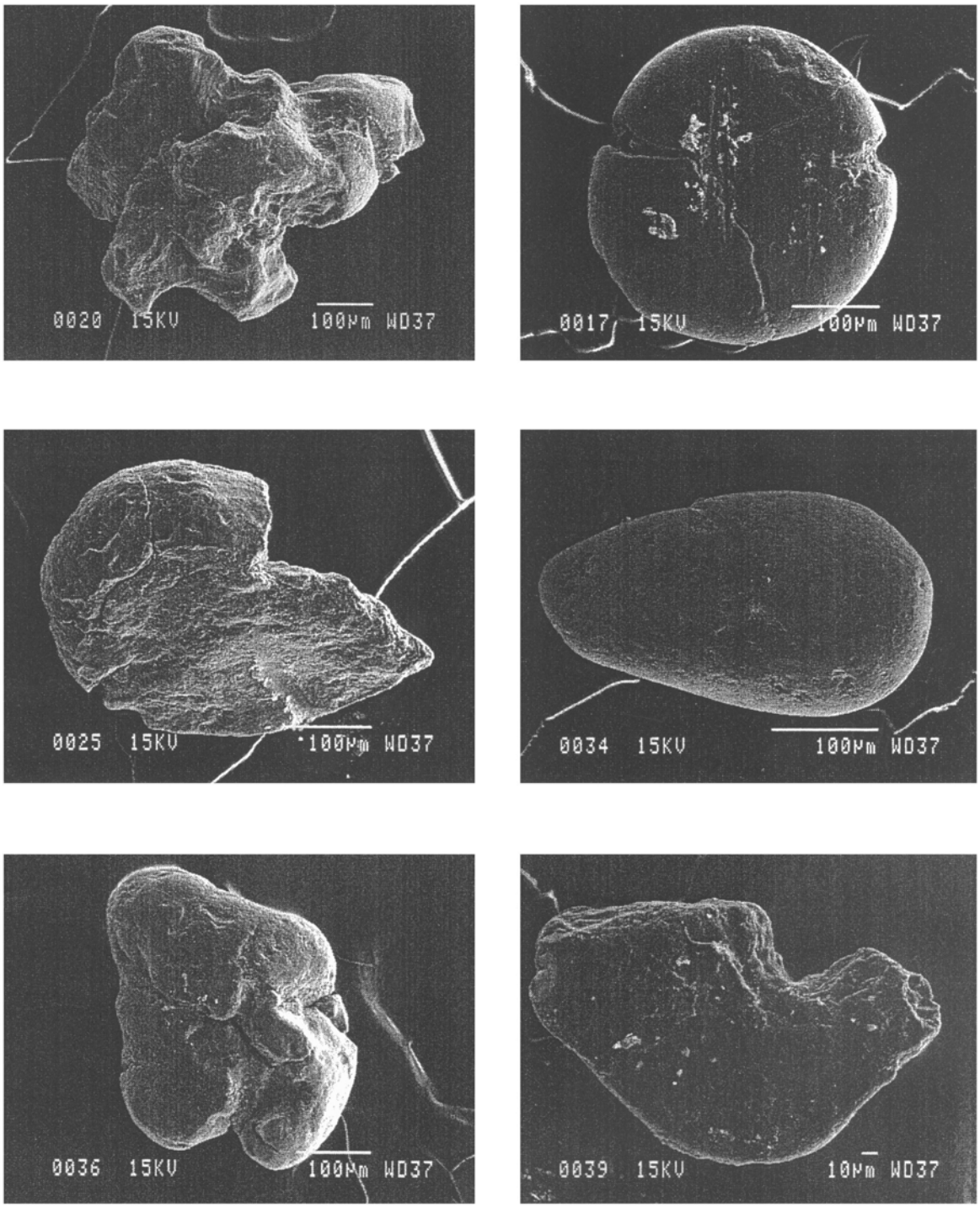


Planche photo G : Différentes formes de grains de glauconite observées au MEB (ES). Certains présentent des fentes de rétraction en surface.

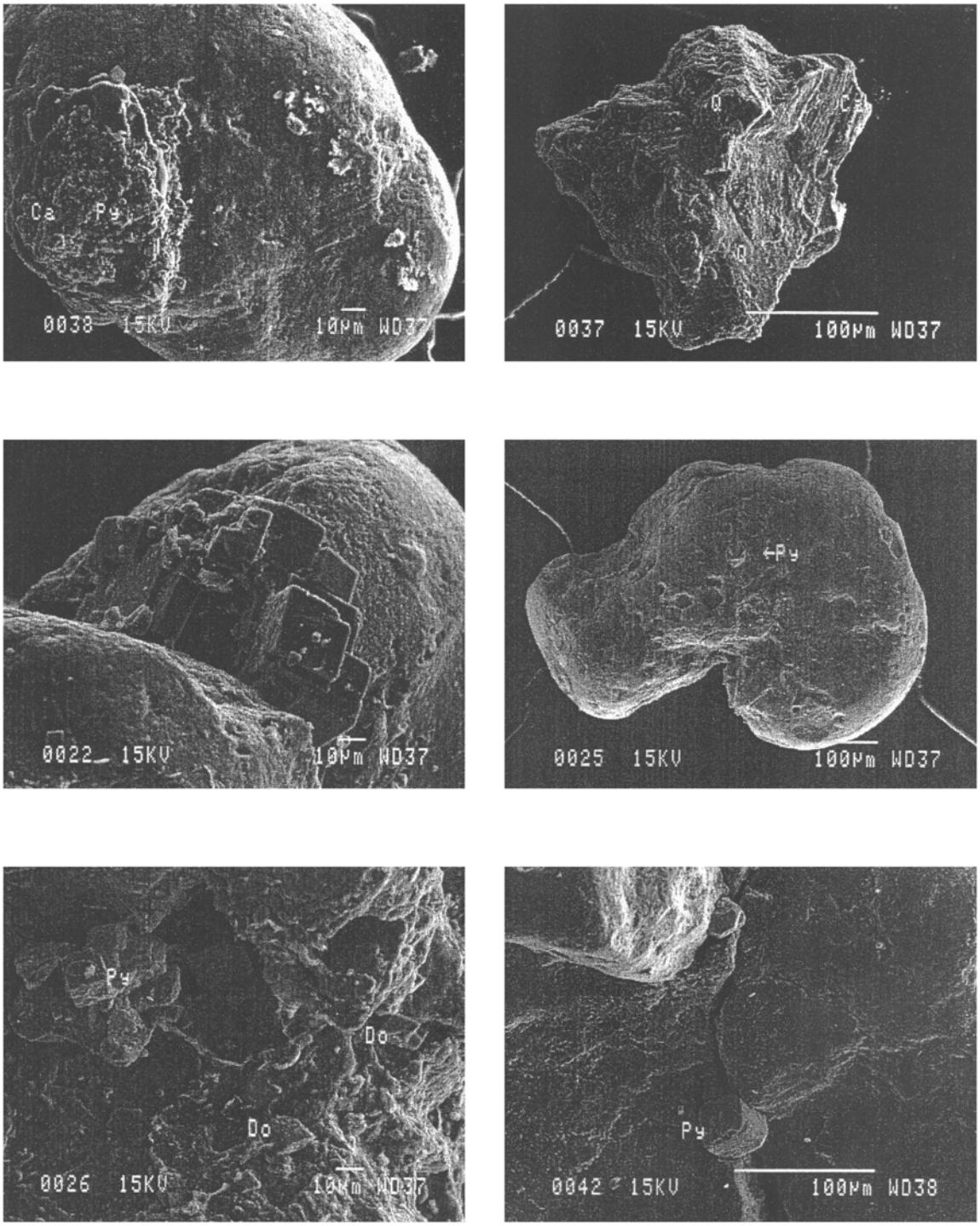


Planche photo H : Grains de glauconite observés au MEB (ES) après traitement aux ultrasons. On peut distinguer la présence de cristaux de pyrite (Py), de calcite (Ca), de quartz (Q) et de dolomite (Do).

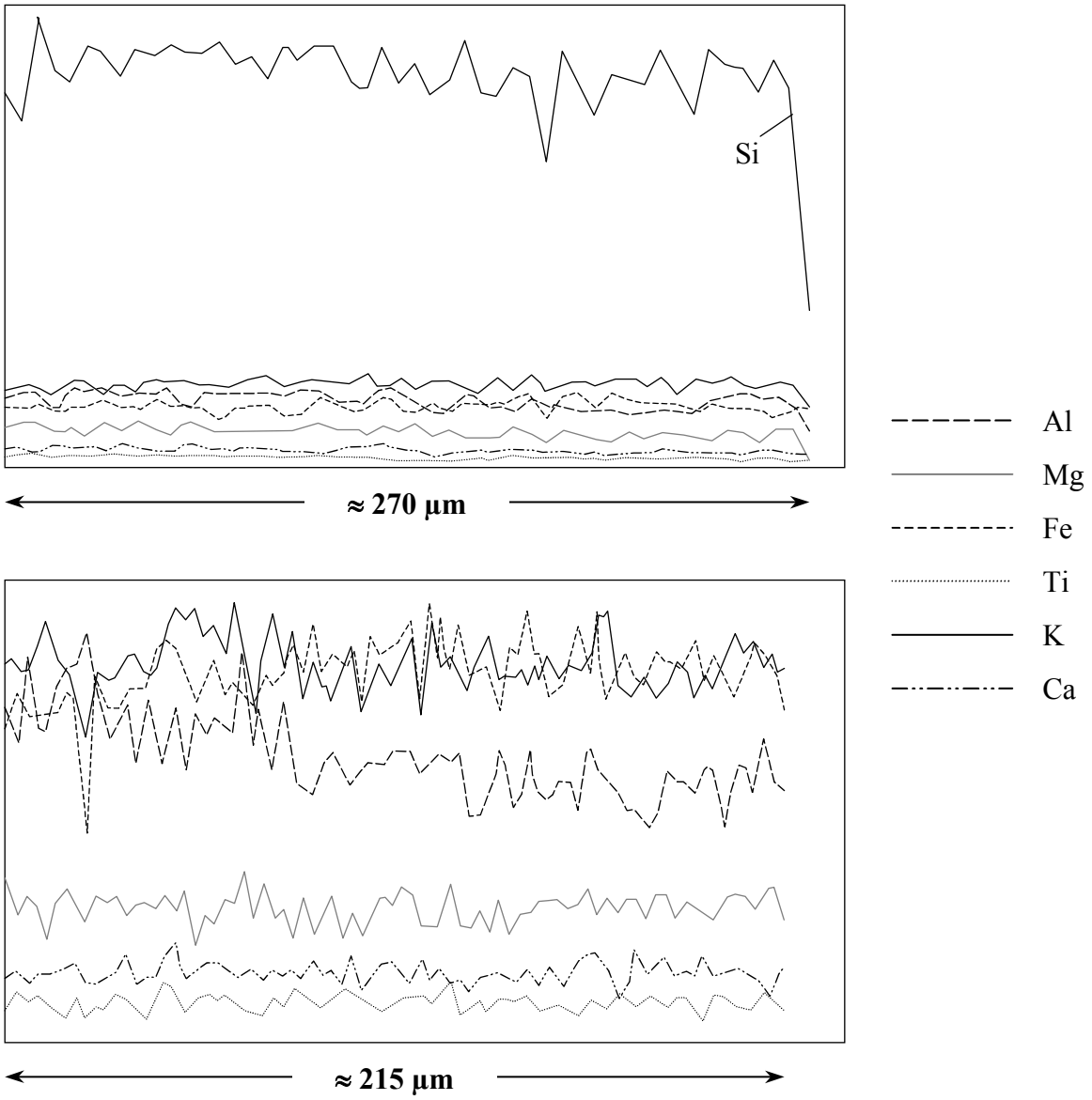


Figure VI-13 : Profils d'évolution des teneurs en éléments majeurs analysées au MEB le long de transects sur sections polies. (haut) BAG 47 grain c. (bas) BAG 28.

remise en suspension dans de l'eau distillée pour faciliter le dépôt sur la lame de verre.
Les spectres DRX ne mettent pas en évidence la présence de minéraux dans le surnageant autres que des micas qui correspondent certainement à des feuillets glauconitiques arrachés à la surface du grain ou encore à des feuillets argileux illitiques en remplissages des fentes observées au MEB.

5-2. Géochimie des fractions

Les variations des teneurs en éléments majeurs sont faibles entre les grains G et le surnageant S séparé par ultrasons, ce qui confirme les observations par DRX. Les surnageants peuvent cependant se distinguer des grains par une diminution des

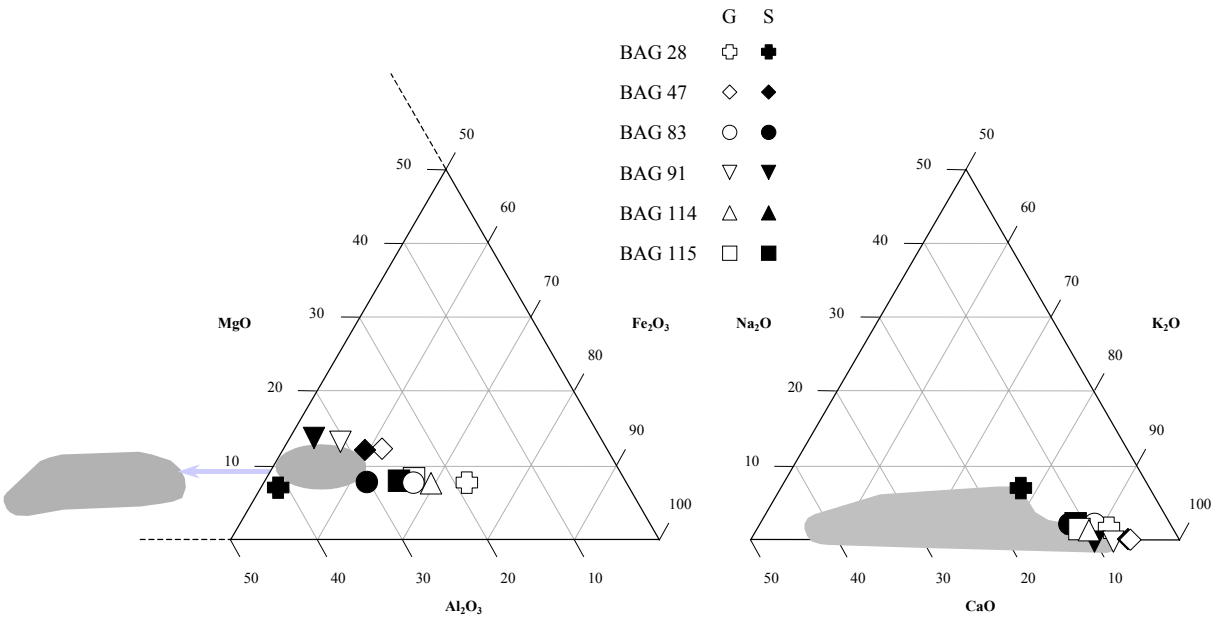


Figure VI-14 : Evolution des compositions chimiques en éléments majeurs entre les grains de glauconites (G) et le surnageant (S) récupéré après traitement aux ultrasons, reportées dans des diagrammes Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite). Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fractions S et G. Le domaine des fractions argileuses du forage MAR501 est reporté en grisé (cf. figure VI-6).

teneurs en Fe_2O_3, concomitante avec une augmentation des teneurs en Al_2O_3 (Tableau VI-5). Ces légères variations se traduisent dans le diagramme triangulaire Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3 par un déplacement vers la gauche du diagramme des échantillons S par rapport à G (Figure VI-14), et plus particulièrement vers le domaine des fractions argileuses des siltites pour les glauconites extraites du Vraconien (BAG 28, 83, 114, 115). L'échantillon BAG 28 est celui qui présente par ailleurs les plus grandes variations entre G et S en Al_2O_3 (rapport de 2 entre G et S), mais également en K_2O (Figure VI-14). En effet, la plupart des points se situent dans le diagramme CaO-Na_2O-K_2O à proximité du pôle 100% K_2O et se confondent avec les points des fractions argileuses caractérisées par la présence de glauconite (extrémité du domaine en grisé sur la figure VI-14). Seule la fraction S de l'échantillon BAG 28 se différencie par une augmentation des teneurs en Na_2O et CaO (Tableau VI-5). Ces variations se retrouvent au niveau des rapports élémentaires Fe/Mg et Ca/Mg qui diminuent et augmentent respectivement entre G et S, alors qu'ils sont conservatifs dans le cas des autres échantillons.
Les éléments en traces sont pour la plupart enrichis dans la fraction S (notamment Ba, Zr, Rb, Pb, Th, U, TR et Sr dans une moindre mesure). Le rapport K/Rb diminue systématiquement dans cette même fraction du fait du départ préférentiel de Rb : $(K/Rb)_S$ = 162-209, alors que $(K/Rb)_G$ = 233-279. Par contre, le rapport U/Th augmente dans la fraction S (excepté pour l'échantillon BAG 28 pour lequel le rapport est constant), confirmant le caractère plus mobile de U par rapport à Th.
Les teneurs en TR montrent également un enrichissement généralisé dans la fraction S. Les teneurs restent néanmoins très faibles, notamment dans la fraction G (Tableau VI-5). Ainsi, cette caractéristique ajoutée au fait que peu de matériel ait été récupéré dans le surnageant après traitement aux ultrasons explique les formes

Tableau VI-5 : Compositions chimiques (éléments majeurs, en traces et terres rares) des fractions de glauconite (forage MAR 202/203). Les rapports élémentaires sont exprimés en ppm/ppm. Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement les anomalies en Ce et en Eu et le facteur d'enrichissement calculés à partir des teneurs normalisées par rapport aux PAAS.

n° éch. (Prof. - m)		Teneurs en ‰po									Teneurs en ppm													Fe/Mg	Ca/Mg	Sr/Ca ($\times 10^{-2}$)	U/Th	K/Rb
		Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Zn	Sc					
BAG 28	G	6,57	2,90	0,53	26,06	0,002	0,04	0,15	6,58	sld	207,0	9,00	54,0	219,3	4,97	0,83	0,18	99,0	5,40	8,51	58,5	85,5	9,0	10,4	0,22	5,5	0,22	249
(468,5)	S	13,68	2,53	0,84	17,19	sld	0,28	0,42	4,39	0,11	210,5	70,18	70,2	225,2	30,43	4,86	1,12	70,2	10,53	15,67	175,4	105,3	3,5	7,9	0,40	3,5	0,23	162
BAG 47	G	8,68	4,31	0,42	20,26	0,005	0,08	0,02	6,99	0,08	54,9	4,99	69,9	235,9	1,75	0,95	0,34	254,5	7,98	12,50	289,4	74,9	13,5	5,5	0,12	1,8	0,36	246
(790,2)	S	9,51	4,21	0,45	19,94	0,005	0,10	0,03	7,16	0,11	68,9	4,60	55,2	312,2	3,04	1,80	0,93	243,6	5,97	15,17	317,1	82,7	11,0	5,5	0,13	2,2	0,52	190
BAG 83	G	8,59	2,89	0,58	23,30	0,004	0,07	0,17	5,90	sld	121,4	9,71	68,0	202,9	5,82	1,45	0,18	116,5	7,28	12,50	97,1	43,7	10,7	9,4	0,24	2,9	0,12	241
(435,0)	S	10,02	2,77	0,68	20,51	0,000	0,14	0,16	5,08	0,02	139,9	23,31	93,2	229,9	14,62	2,26	0,44	23,3	20,98	15,93	116,6	46,6	2,3	8,6	0,29	2,9	0,19	184
BAG 91	G	10,20	4,68	0,57	18,61	0,004	0,07	0,01	6,79	0,20	89,3	4,25	55,3	241,7	1,18	1,91	0,68	212,5	10,62	12,33	250,7	59,5	10,6	4,6	0,15	2,2	0,36	233
(795,5)	S	11,02	4,74	0,73	17,32	sld	0,10	0,04	6,73	0,39	105,0	13,12	65,6	287,9	3,61	4,14	2,62	183,7	22,31	12,88	301,8	52,5	6,6	4,2	0,18	2,0	0,63	194
BAG 114 (468,3)	G	8,07	2,88	0,76	24,70	0,002	0,07	0,12	6,88	0,05	139,4	9,61	72,1	190,0	4,19	1,70	0,17	115,3	8,65	8,76	81,7	52,9	12,0	10,0	0,31	2,6	0,10	301
BAG 115	G	8,33	3,03	0,77	22,93	0,002	0,07	0,13	6,25	0,06	159.0	9,63	62,6	191,1	2,99	1,05	0,11	101,2	5,30	6,68	106,0	53,0	9,2	8,8	0,30	2,9	0,11	272
(498,2)	S	9,46	3,05	0,73	23,40	sld	0,12	0,17	5,79	0,05	165,5	23,64	94,6	229,9	7,67	1,42	0,28	47,3	26,00	9,04	94,6	141,8	7,1	8,9	0,28	3,2	0,20	209

n° éch. (Prof. - m)		Teneurs en ppm															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTR			
BAG 28	G	1,38	5,90	0,40	1,92	0,48	0,10	0,22	0,02	0,24	0,05	0,08	0,01	0,05	0,01	10,86	1,77	1,46	1,68
(468,5)	S	12,22	35,12	2,91	11,23	1,65	0,37	1,45	0,20	1,22	0,20	0,59	0,10	0,62	0,10	67,99	1,36	1,14	1,32
BAG 47	G	2,77	9,84	0,73	3,11	0,57	0,14	0,38	0,05	0,40	0,08	0,15	0,02	0,11	0,02	18,36	1,58	1,45	1,79
(790,2)	S	3,83	13,48	1,13	4,72	0,89	0,21	0,79	0,11	0,57	0,11	0,25	0,03	0,18	0,03	26,33	1,51	1,19	1,56
BAG 83	G	2,39	8,82	0,57	2,29	0,33	0,08	0,17	0,01	0,15	0,03	0,05	0,01	0,04	0,01	14,94	1,73	1,48	2,40
(435,0)	S	4,86	14,62	1,17	4,34	0,73	0,14	0,56	0,09	0,24	0,04	0,13	0,02	0,21	0,01	27,16	1,44	1,07	9,10
BAG 91	G	12,84	38,05	2,82	11,86	2,38	0,57	1,77	0,25	1,34	0,25	0,53	0,06	0,32	0,05	73,08	1,40	1,30	3,13
(795,5)	S	15,70	51,13	4,40	17,13	3,21	0,74	2,75	0,38	1,91	0,35	0,80	0,10	0,51	0,07	99,19	1,46	1,18	2,48
BAG 114 (468,3)	G	3,24	13,48	0,94	3,93	0,85	0,18	0,51	0,06	0,39	0,06	0,15	0,02	0,07	0,01	23,90	1,80	1,28	2,67
BAG 115	G	1,44	5,50	0,38	1,57	0,32	0,07	0,11	0,01	0,13	0,03	0,05	0,01	0,05	0,01	9,67	1,71	1,66	1,65
(498,2)	S	2,68	7,80	0,66	2,10	0,21	0,07	0,21	0,02	0,15	0,03	0,15	0,01	0,13	0,01	14,23	1,45	1,61	4,29

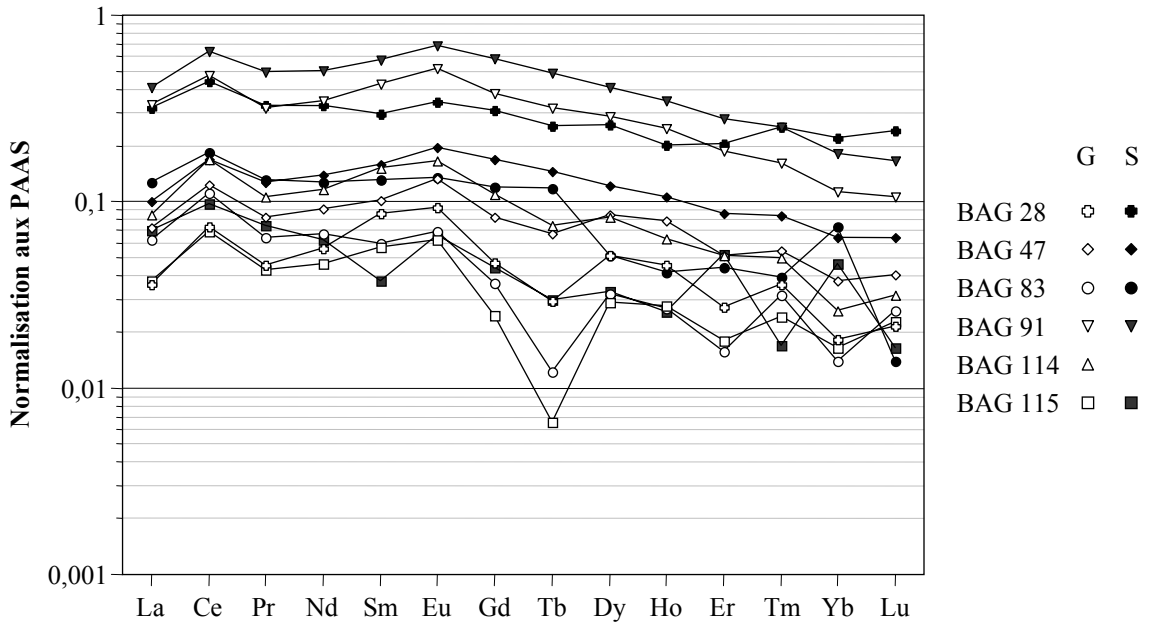


Figure VI-15 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des grains de glauconites (G) et des surnageants (S) récupérés après traitement aux ultrasons. Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fractions S et G.

« hachées » des spectres des TR normalisés par rapport aux PAAS, particulièrement pour les échantillons à faibles teneurs en TR (Figure VI-15). Mis à part ces échantillons, les spectres de TR sont caractérisés par un enrichissement en TRl, une anomalie positive en Ce bien marquée dans tous les échantillons et une anomalie positive en Eu essentiellement dans les grains. Les anomalies de ces deux éléments étant théoriquement induites par des conditions d'oxydo-réduction antinomiques, il faut obligatoirement invoquer un processus de formation à deux étapes des grains de glauconites. En reprenant le processus déjà exposé dans le paragraphe 1-2-2 chap. II, il est relativement facile d'expliquer la présence de ces deux anomalies : la première condition nécessite la formation ou la présence d'un précurseur riche en Fe (diffèrent selon les auteurs : cf. Odin et Matter, 1981 et Odom, 1984). La corrélation entre les teneurs en Fe_2O_3 et l'anomalie en Ce permettent de penser que lors de la formation de la smectite Fe en conditions oxydantes, Ce a pu être intégré dans la structure. La formation du mica glauconieux à partir de ce précurseur (deuxième étape) dans un microenvironnement réducteur a pu alors favoriser l'intégration de Eu dans le système cristallin, permettant d'expliquer l'anomalie positive en Eu. Cathelineau *et al*. (2001) ont supposé que ce potentiel d'oxydo-réduction (conditions réductrices) pouvait être induit par la dégradation par voie microbienne de la matière organique dans le cas du site du Gard. La matière organique est théoriquement caractérisée par un enrichissement en TRL, comme évoqué précédemment dans ce travail. Or, les fractions présentent dans le cas présent un enrichissement en TRl. Il faut alors envisagé que les TRL aient été remobilisées lors de la formation du mica. Cette hypothèse est confortée par la bonne corrélation positive entre les teneurs en Y et surtout en Th (éléments réputés immobiles) dans les grains avec le facteur d'enrichissement : plus les teneurs en Y et Th sont élevées et plus le rapport $(La/Yb)_{pn}$ augmente. On peut ainsi imaginer que pendant la formation du grain, les TRL plus stables en solution sous forme complexée, ne sont pas intégrées dans le système cristallin et quittent le milieu.

Les TR peuvent alors être considérées dans le cas présent comme un traceur complémentaire du mécanisme de formation des glauconites.
En résumé, le traitement aux ultrasons ne semble pas modifier significativement les signatures géochimiques des glauconites. La phase principale en suspension dans le surnageant peut être assimilée à des feuillets de glauconites arrachés en périphérie du grain. Seuls les éléments en traces montrent des comportements variables suivant les échantillons et les fractions. Ils peuvent être mis en relation avec des micro-milieux de formations variables induisant des adsorptions différentielles sur les grains et des compositions chimiques des glauconites moins homogènes. Cependant, le rapport K/Rb et les teneurs en Al_2O_3 de la fraction en suspension semblent tendre vers les valeurs des minéraux argileux du Vraconien, ce qui peut être interprété comme la mise en solution des argiles intimement liées aux grains (notamment en remplissage des fentes de rétraction). Les faibles variations des teneurs en Fe_2O_3, MgO et CaO entre grain et surnageant n'indiquent pas, par contre, de départ de la pyrite, de la calcite ou de la dolomite confirmant alors les observations au MEB. Seule l'évolution des teneurs en Ca dans l'échantillon BAG 28 pourrait indiquer le départ de calcite, bien que les teneurs en Fe, Al et Mg indiqueraient plutôt une forte contribution de minéraux argileux.
En conclusion, dans le but de purifier les grains de glauconites d'une manière réelle, un traitement supplémentaire doit absolument être envisagé. Le lavage à HCl dilué, qui a déjà été largement appliqué dans ce travail, semble être une méthode adaptée.

5-3. Etude K-Ar

Les résultats précédents ont montré que dans le cas de certains échantillons, le traitement aux ultrasons a permis de retirer au moins une partie des argiles mélangées aux grains de glauconites. Pour permettre d'évaluer l'efficacité de ce traitement, des analyses K-Ar ont donc été réalisées sur les grains et la fraction mise en solution associée, et comparées aux résultats obtenus par Leclerc (1999) sur ces mêmes glauconites non traitées (Tableau VI-6).
Reportés dans un diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ (Figure VI-16), les points s'alignent le long d'une droite ayant une ordonnée à l'origine à 246 ± 51 et dont la pente fournit un âge de 102 ± 1 Ma (déterminée à partir des valeurs fournies par une régression linéaire de type moindres carrés). En recalculant cet âge avec une ordonnée à l'origine fixée à 295,5 (rapport atmosphérique), la valeur obtenue est alors de 95,9 ± 0,2 Ma (programme ISOPLOT, Ludwig, 1991) tout en conservant un bon alignement (coefficient de corrélation de 0,988 contre 0,991 dans le cas précédent). Cet âge est en accord avec celui proposé par Leclerc (1999) de 95,8 ± 5,9 Ma, à partir des 5 glauconites non traitées du Vraconien (BAG 06, 114, 28, 115 et 47). Ces données confirment que le surnageant est essentiellement constitué par des feuillets de glauconites, du fait que les points s'alignent sur ce que l'on peut considérer comme une isochrone, mais également du fait de la faible dispersion des âges K-Ar absolus de chaque fraction (Tableau VI-6). De plus, le surnageant de l'échantillon BAG 28 fournit l'âge le plus élevé (110,2 ± 4,3 Ma), ce qui confirme la contamination de cet échantillon par les minéraux argileux plus anciens constituant le cortège de la fraction fine de la séquence du Gard.
Par ailleurs, Leclerc (1999) n'avait pas observé de variations d'âge entre les échantillons du Vraconien et ceux provenant du Cénomanien. Cependant, les données obtenues pour les grains de glauconites après ultrasonage permettent de

Tableau VI-6 : Résultats K-Ar sur glauconites du Gard (forage MAR 202/203).

n° éch.	Prof. (m)		K_2O (‰po)	$^{40}Ar_{rad}$ (10^{-6} cm^3/g STP)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($\times 10^3$)	Age en Ma (± 2σ)
BAG 83	435,0	NT[(a)]	6,24	19,86	66,27	876 ±4	101,1 ± 0,7	**96,1** (3,0)
		S	5,49	16,13	58,38	710 ±6	78,2 ± 0,5	**88,9** (3,1)
		G	6,10	19,03	68,02	924 ±4	111,3 ± 0,5	**94,3** (2,9)
BAG 06	466,5	NT[(a)]	6,68	19,58	70,80	1012 ±10	135,5 ± 1,9	**88,7** (2,6)
BAG 114	468,3	NT[(a)]	6,19	21,17	70,44	1000 ±7	114,1 ± 1,0	**103,1** (3,0)
		G	6,72	21,14	73,24	1104 ±10	141,9 ± 1,4	**95,0** (2,7)
BAG 28	468,5	NT[(a)]	6,98	20,68	63,87	818 ±3	97,7 ± 0,5	**89,6** (2,9)
		S	4,96	18,18	52,79	626 ±11	50,0 ± 1,5	**110,2** (4,3)
		G	6,96	21,33	68,39	935 ±3	115,3 ± 0,4	**92,6** (2,8)
BAG 115	498,2	NT[(a)]	6,40	21,30	67,59	912 ±3	102,6 ± 0,5	**100,4** (3,1)
		S	6,01	18,10	68,77	946 ±20	119,7 ± 5,3	**91,1** (2,7)
		G	6,50	20,32	72,58	1078 ±2	138,1 ± 0,3	**94,4** (2,7)
BAG 47	790,2	NT[(a)]	7,89	24,74	78,64	1383 ±14	192,3 ± 2,6	**94,7** (2,5)
		S	7,52	23,31	74,86	1175 ±23	157,3 ± 4,0	**93,7** (2,6)
		G	7,39	25,03	84,76	1939 ±5	267,1 ± 0,6	**102,1** (2,5)
BAG 91	795,5	S	7,14	21,79	67,95	922 ±7	113,8 ± 0,6	**92,2** (2,8)
		G	7,43	24,14	85,28	2008 ±16	290,0 ± 2,7	**98,0** (2,4)

NT = Glauconite non traitée (grains initiaux) – G = grains après traitement ultrasons – S = Surnageant après traitement ultrasons.
(a) Données Leclerc (1999).

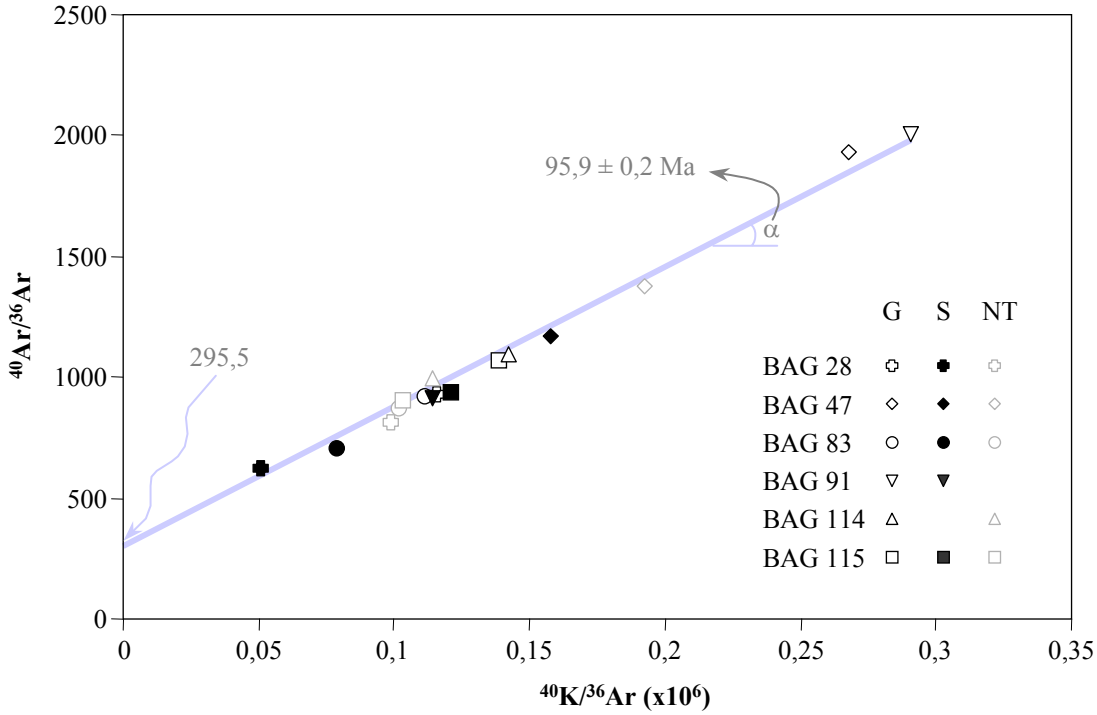


Figure VI-16 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f(^{40}K/^{36}Ar)$ pour les glauconites avant et après traitement aux ultrasons (NT et G) et le surnageant récupéré après traitement (S) (Forage MAR202/203).

distinguer deux évolutions des valeurs K-Ar en fonction de la profondeur :

- les 4 échantillons vraconiens et cénomaniens compris dans la partie supérieure de la séquence (435-498,2m) ont des âges compris entre 92,6 ± 2,8 et 95,0 ± 2,7 Ma, l'âge isochrone calculé à partir du programme ISOPLOT (Ludwig, 1991) est de 94,7 ± 0,3 Ma (ordonnée à l'origine fixée à 295,5) ;
- les deux échantillons prélevés plus en profondeur (790,2 et 795,5m) ont des âges compris entre 98,0 ± 2,4 et 102,1 ± 2,5 Ma, soit un âge isochrone de 100,7 ± 4,5 Ma (avec ISOPLOT).

Ces résultats permettent d'affiner la valeur de l'âge proposé par Leclerc à 94,7 ± 0,3 Ma, obtenu par calcul isochrone. D'autre part, il est également possible de calculer un taux de sédimentation en affectant aux deux échantillons extrêmes les valeurs déterminées ci-dessus. La valeur obtenue de 60cm/10000ans est inférieure à celle déterminée à partir d'études biostratigraphiques à 1,4m/10000ans (Mouroux et Brulhet, 1999). La précision de la valeur obtenue dans ce travail est essentiellement contrôlée par l'incertitude sur l'âge des échantillons les plus profonds. En effet, en calculant ce taux avec les deux valeurs de 100,7 ± 4,5 Ma (soient 96,2 et 105,2Ma), les valeurs obtenues oscillent entre 30 et 240cm/10000ans ! Pour améliorer ce calcul, il faudrait réduire l'incertitude sur cet âge.

6. LA FRACTURE A 601,5m DE PROFONDEUR

Le forage MAR501, contrairement aux autres forages de l'ANDRA (MAR 401, 402, 202 et 203), a été réalisé avec deux objectifs principaux (Lebon, 1999) : (1) vérifier l'extension latérale de la CSM, notamment vers la bordure occidentale du Bassin du Sud-Est, et (2) recouper la zone de failles de direction N20 du secteur de Bagnols-sur-Cèze. Dans le premier cas, le forage MAR501 a indiqué une diminution d'épaisseur de la CSM et une augmentation des teneurs en quartz du fait de la proximité du Massif Central, à mesure que l'on approche de la bordure du bassin (ANDRA, 1996). Par ailleurs, le forage a recoupé deux fractures majeures à 553,4 et 601,5m de profondeur (cf. figure I-9). Cette dernière, d'une trentaine de centimètres d'ouverture, était totalement colmatée par un remplissage argileux. On retrouve dans cette brèche des morceaux d'encaissants (clastes), ainsi que des minéralisations secondaires dans la matrice argileuse (notamment calcite, pyrite, célestine en aiguilles, barytine). Des fentes de tension colmatées par un remplissage essentiellement calcitique (± pyrite) sont également observées de part et d'autre de la fracture dans la roche encaissante (Verdoux, 1997 ; Lancelot, 1999 ; Buschaert 2001).

Cette fracture a été abondamment étudiée à l'aide de différents traceurs isotopiques (C, O, Sr, Pb sur roches totales ou sur phases minérales séparées, cf. Verdoux, 1997 ; Lancelot, 1999 ; Buschaert 2001) pour évaluer les modifications induites par ces paléocirculations majeures et leurs extensions dans la séquence. Les principaux résultats ont montré que la séquence n'était affectée par ces circulations que dans la proche périphérie de la fracture. Les isotopes en Sr soulignent l'origine locale du matériel par remobilisation notamment du stock Sr provenant des calcites diagénétiques et marines de la matrice de l'encaissant (Verdoux, 1997 ; Lancelot, 1999). De plus, l'étude par les isotopes du plomb des pyrites cubiques authigènes ont permis d'estimer une époque de formation durant la fin de la compression pyrénéenne et plus probablement au début de l'extension oligocène (Verdoux, 1997), par différence d'environ 50 Ma des signatures en Pb des pyrites cubiques, par

rapport aux pyrites framboïdales diagénétiques de la séquence, dans un modèle d'évolution de la composition isotopique du Pb (Verdoux, 1997 ; Lancelot, 1999). Les analyses en C et O des calcites de fractures soulignent également l'origine locale du matériel, ces signatures étant proches de celles des calcites matriciels de la séquence (Buschaert, 2001). De plus, ces études semblent indiquer que du matériel provenant des phyllites de la CSM intervient également dans ces signatures.
L'objectif du présent travail est de mettre en évidence les modifications minéralogiques et géochimiques du matériel argileux qui auraient pu être induites par ces paléocirculations, et dans ce cas essayer de situer une période pendant laquelle elles ont pu avoir lieu. Pour ce faire, un échantillonnage a été réalisé sur cette fracture envoyée à Strasbourg par le laboratoire de géochimie isotopique de Montpellier, avec l'accord de l'ANDRA (Figure VI-17). Deux clastes de roches encaissantes (RT_f 1 et 2) ainsi que la matrice argileuse qui les entoure (G_f 1 et 2) ont été extraits mécaniquement de la fracture. De plus, un échantillon de roche totale se situant à proximité du toit de la gouge (RT_s 1) a également été prélevé afin de vérifier si d'éventuelles modifications verticales ont pu avoir lieu. Ces échantillons ont alors été broyés au moyen d'un mortier en agate et la fraction <2µm a été extraite par sédimentation (cf. paragraphe 2-2 chap. II). Une fraction plus fine a été extraite ensuite par ultracentrifugation. En raison de faibles quantités de matériel, la fraction <0,2µm n'a pas toujours pu être récupérée, et dans ce cas les analyses ont porté sur la fraction <0,4µm. Dans la suite du texte, la fraction la plus fine sera systématiquement désignée sous la forme <0,x µm, quelle que soit la taille des particules récupérées (<0,2 ou <0,4µm). Des analyses minéralogiques (DRX), géochimiques (éléments majeurs et en traces, TR) et isotopiques (K-Ar) ont donc été réalisées sur les fractions <2µm et <0,x µm de ces échantillons. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur les fractions argileuses des deux échantillons de la séquence du Gard encadrant la fracture et étudiés précédemment dans ce travail. Il s'agit des échantillons MAR 18891 à 598m de profondeur (fractions <2µm et <0,2µm) et MAR 17502 à 605m (fraction <2µm).

6-1. Minéralogie des argiles

Le cortège argileux est très proche de celui observé dans la séquence cible (Tableau VI-7). Il consiste essentiellement en des interstratifiés illite/smectite smectitiques accompagnés de micas (illites *s.l.*) et accessoirement de kaolinite et chlorite. Le quartz présent de façon ubiquiste dans les fractions <2µm disparaît dans la fraction

Tableau VI-7 : Compositions minéralogiques semi-quantitative (%) des fractions de la fracture (forage MAR 501).

Echantillon	Prof. (m)	Fraction <2µm				Fraction <0,x[a]µm			
		Kaolinite	Chlorite	Illite	I/S	Kaolinite	Chlorite	Illite	I/S
Gf 1	601,50	5	0	20	75	5	0	20	75
Gf 2	601,56	5	0	20	75	0	0	20	80
RTf 1	601,50	0	0	20	80	0	0	30	70
RTf 2	601,56	10	5	30	55	10	0	20	70
RTs 1	601,27	10	0	30	60	0	0	25	75
MAR 18891	598	tr	tr	20	80	tr	tr	20	80
MAR 17502	605	10	0	20	70	-	-	-	-

(a) x = 4 pour G_f 1 et RT_f 1 et x=2 pour les autres échantillons.
tr = traces.

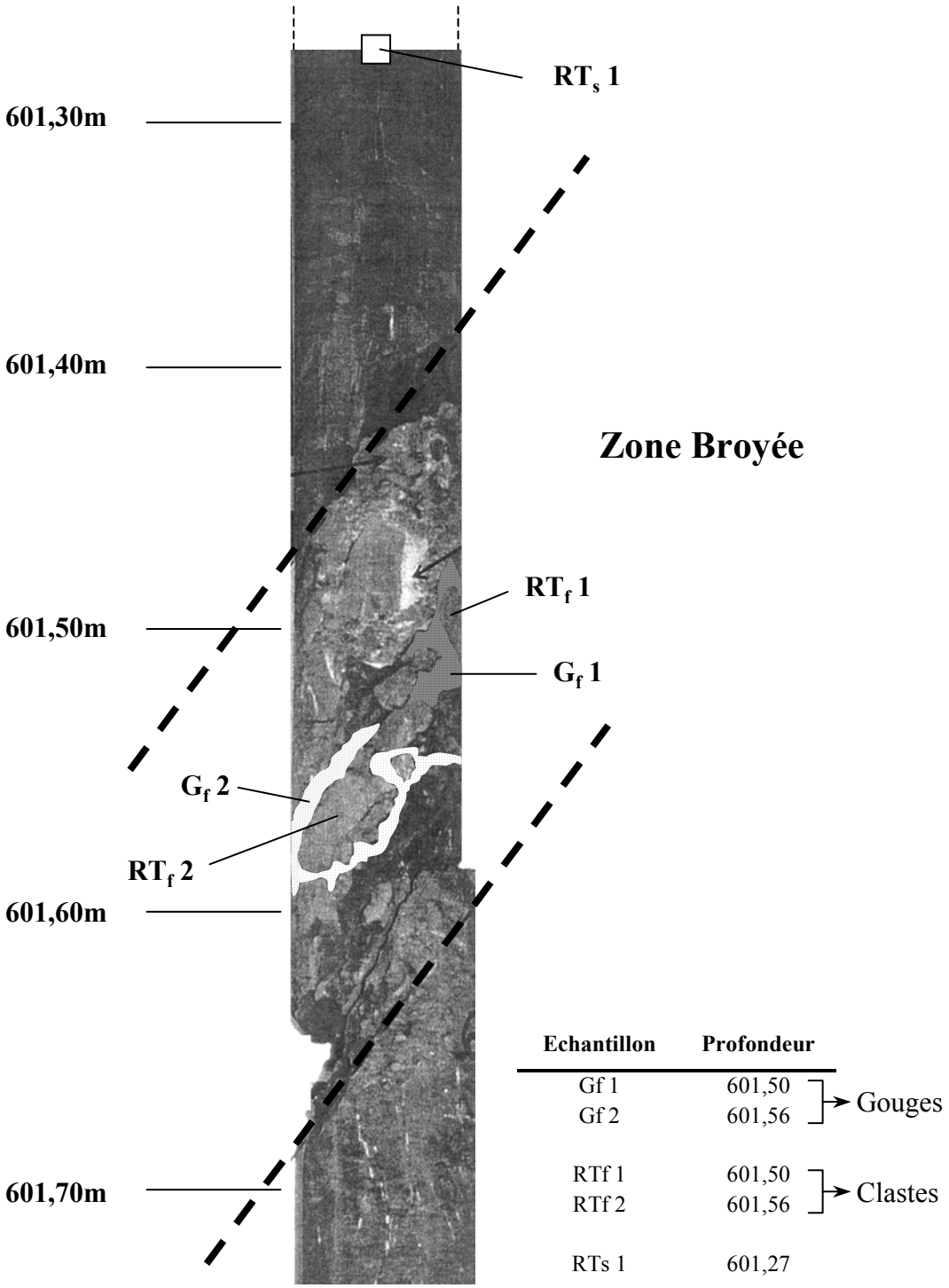


Figure VI-17 : Vue d'ensemble des carottes 11234-K57 et 11235-K57 correspondant à la zone de fracture reconnue à 601,45m dans le forage MAR501 (d'après Verdoux, 1997). La localisation des 5 échantillons étudiés a été reportée. RT_f 1 et 2 correspondent à des clastes de la roche encaissante repris dans la zone broyée. G_f 1 et 2 représentent les ciments argileux autour des ces clastes. RT_s 1 désigne l'échantillon de roche totale prélevé hors de la zone broyée.

la plus fine. C'est la seule différence observée entre ces deux fractions, le cortège argileux restant inchangé. D'un point du vue minéralogique, les fractions argileuses de la fracture ne se distinguent donc pas du reste de la séquence.

6-2. Géochimie élémentaire

Les teneurs en éléments majeurs, en éléments en traces et en TR sont données dans le tableau VI-8. Pour mettre en évidence d'éventuelles modifications géochimiques dans ces fractions argileuses, les teneurs ont été normalisées par rapport aux valeurs moyennes de chacun de ces éléments représentatives de ces fractions dans la siltite du Gard. Ces moyennes ont été calculées avec les échantillons appartenant à la zone homogène de la séquence (entre 540 et 654m de profondeur dans le forage MAR501) pour chacune des deux fractions (<2µm et <0,2µm). Les teneurs normalisées par rapport à cette référence sont ensuite reportées dans des diagrammes équivalents à ceux utilisés pour les spectres de TR, mais étendus à tous les éléments en distinguant les éléments majeurs, les éléments en traces et les TR (Figure VI-18).
Les spectres ne présentent pas de variations importantes entre les différents échantillons et entre les fractions granulométriques. Chaque groupe élémentaire est considéré plus en détail.

- **Eléments majeurs (Figure VI-18 a et b)**

Les fractions <2µm de G_f 1 et RT_f 1 se distinguent des autres échantillons par un appauvrissement en CaO non observé dans le cas des fractions non perturbées par la fracturation (Figure VI-18 a). Cet appauvrissement se retrouve dans la fraction <0,x µm de tous les échantillons comparés à la fraction argileuse de l'encaissant (MAR 18891, figure VI-18 b). Les autres fluctuations s'expliquent par les variations géochimiques locales de la séquence par rapport à la valeur moyenne, puisqu'elles sont identiques dans tous les échantillons.

- **Eléments en traces (Figure VI-18 c et d)**

Les échantillons G_f 1 et RT_f 1 se distinguent à nouveau par un fort enrichissement en Sr et plus faible en Ba dans les deux fractions granulométriques. G_f 2 présente également un enrichissement en Sr, de moindre ampleur que celui observé pour les deux autres échantillons. L'appauvrissement en CaO dans ces derniers combiné avec cet enrichissement en Sr se traduit par des rapports Sr/Ca 110 à 190 fois supérieurs aux rapports moyens de la siltite (Tableau VI-8 et Tableau VI-1). Ce facteur varie entre 8 et 16 dans le cas de G_f 2. Les plus fortes teneurs et augmentations sont toujours observées dans la matrice argileuse plutôt que dans le claste correspondant, même si les variations sont similaires entre les deux types d'échantillon. Les valeurs de Sr/Ca excluent la seule influence de calcite. Par contre, la célestine authigène (sulfate de Sr $SrSO_4$) observée en aiguilles dans la matrice pourrait expliquer de telles valeurs. Cette hypothèse est confortée par le fait que ce minéral est plus résistant aux acides que la calcite (Verdoux, 1997) et n'est donc pas forcément éliminé lors de la décarbonatation des échantillons préalablement à l'extraction de la fraction argileuse.
Un enrichissement en plomb global est également observé dans les fractions <0,x µm, mais il est plus marqué dans les échantillons de la gouge ou à proximité de celle-ci par rapport à l'échantillon situé à plus de 2m de la fracture. Les rapports

Tableau VI-8 : Compositions chimiques (éléments majeurs en $\%_{po}$, éléments en traces et TR en ppm, rapports élémentaires en ppm/ppm) des fractions <2 et <0,x µm des échantillons de la fracture du Gard à 601,5m de profondeur (Forage MAR501). Les fractions correspondantes des échantillons à proximité de cette fracture sont également reportées.

n° éch.		Prof. (m)	Eléments majeurs ($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)												
			Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Cr	Zn	Cu	Sc
Fraction <2µm																								
G_f 1		601.50	15,26	1,74	0,40	4,16	0,003	0,40	0,10	1,88	-	9245	633,6	76,03	84,12	10,03	4,72	0,93	101,37	9,12	70,96	45,62	-	8,62
RT_f 1		601.50	12,46	1,53	0,38	4,33	0,002	0,29	0,09	1,64	-	5626	462,0	57,75	70,29	8,88	2,92	0,77	86,62	7,70	57,75	43,31	-	4,81
G_f 2		601.56	15,97	1,64	0,79	3,66	0,002	0,40	0,10	1,85	-	647,6	202,7	69,20	94,72	9,32	4,91	1,08	103,81	8,90	54,37	34,60	-	8,40
RT_f 2		601.56	18,40	1,71	0,82	4,53	0,003	0,50	0,10	1,93	-	64,64	159,1	144,21	89,94	9,77	4,58	1,24	114,37	12,43	79,56	39,78	-	10,94
RT_s 1		601.27	14,80	1,70	0,76	4,49	0,002	0,40	0,09	1,86	-	64,13	142,0	77,87	88,15	11,18	4,61	1,08	96,20	11,45	45,81	142,01	-	8,70
MAR 18891		598	15,07	1,76	0,88	3,19	0,002	0,32	0,12	1,64	0,05	67,15	158,3	81,53	80,15	8,05	5,98	1,20	86,33	16,79	71,94	33,57	19,18	6,71
MAR 17502		605	14,22	1,28	0,54	2,65	0,003	0,50	0,15	1,89	0,07	72,92	184,7	97,23	97,59	10,06	7,15	1,73	87,51	20,90	77,78	34,03	14,58	7,29
Fraction <0,xµm																								
G_f 1	<0,4	601.50	17,47	2,12	0,59	6,13	0,007	0,31	0,06	2,13	-	3983	538,1	104,82	94,88	265,3	6,53	1,19	90,85	19,57	97,83	293,50	125,79	9,08
RT_f 1	<0,4	601.50	16,95	2,12	0,59	7,08	0,004	0,25	-	2,08	-	3347	466,1	-	92,41	299,7	4,14	0,44	-	50,85	-	-	-	-
G_f 2	<0,2	601.56	18,80	2,42	0,72	5,96	0,005	0,27	0,05	2,24	-	588,2	212,2	67,50	100,52	201,8	5,39	1,05	106,08	12,05	106,08	125,36	77,15	7,23
RT_f 2	<0,2	601.56	19,68	2,10	0,65	6,80	0,005	0,33	0,07	2,18	-	82,01	133,3	138,39	105,17	103,0	5,84	1,42	102,51	13,84	102,51	215,27	66,63	7,18
RT_s 1	<0,2	601.27	17,56	2,35	0,62	8,29	0,005	0,23	-	2,19	-	51,28	128,2	76,92	95,70	152,0	5,47	0,97	102,56	16,67	102,56	179,49	102,56	-
MAR 18891	<0,2	598	21,12	2,74	1,34	4,62	0,003	0,26	0,06	1,86	-	48,66	97,3	82,73	100,19	34,06	7,49	1,19	126,52	11,19	116,79	87,59	-	10,71

n° éch.		Prof. (m)	Terres rares (ppm)														K/Rb	Sr/Ca ($x10^{-2}$)	U/Th
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Fraction <2µm																			
G_f 1		601,50	12,71	28,09	2,27	8,46	1,50	0,36	0,98	0,17	1,13	0,22	0,61	0,12	0,71	0,10	186	323,1	0,20
RT_f 1		601,50	10,59	23,53	1,90	6,87	1,33	0,28	0,83	0,13	0,87	0,19	0,53	0,09	0,55	0,09	193	209,7	0,27
G_f 2		601,56	13,89	30,87	2,52	9,19	1,63	0,35	1,12	0,17	1,24	0,25	0,67	0,12	0,75	0,12	162	11,5	0,22
RT_f 2		601,56	15,53	32,55	2,60	9,67	1,73	0,39	1,31	0,21	1,33	0,30	0,84	0,16	1,10	0,15	178	1,1	0,27
RT_s 1		601,27	13,58	30,61	2,51	9,15	1,58	0,36	1,15	0,17	1,20	0,26	0,69	0,13	0,78	0,12	175	1,2	0,23
MAR 18891		598	13,40	21,45	2,67	9,50	-	0,36	1,30	0,22	1,34	0,28	0,78	0,14	0,93	0,14	169	1,1	0,20
MAR 17502		605	17,61	29,13	3,56	12,74	-	0,48	1,76	0,29	1,69	0,35	1,01	0,18	1,18	0,18	160	1,9	0,24
Fraction <0,xµm																			
G_f 1	<0,4	601,50	15,91	28,28	2,35	9,03	1,71	0,40	1,34	0,22	1,35	0,27	0,78	0,13	0,87	0,13	186	94,9	0,18
RT_f 1	<0,4	601,50	17,70	32,86	2,67	10,45	1,78	0,30	1,36	0,21	1,38	0,25	0,74	0,08	0,65	0,08	187	79,0	0,11
G_f 2	<0,2	601,56	13,97	24,43	2,02	7,55	1,46	0,32	1,06	0,18	1,08	0,23	0,67	0,12	0,72	0,12	185	11,5	0,19
RT_f 2	<0,2	601,56	17,02	27,37	2,23	8,18	1,54	0,33	1,21	0,20	1,31	0,28	0,83	0,14	0,93	0,14	172	1,8	0,24
RT_s 1	<0,2	601,27	14,26	25,77	2,09	7,97	1,53	0,33	1,08	0,18	1,06	0,23	0,68	0,11	0,71	0,12	190	1,2	0,18
MAR 18891	<0,2	598	13,43	28,95	2,32	8,45	1,50	0,32	1,05	0,15	1,09	0,22	0,61	0,12	0,79	0,11	154	0,5	0,16

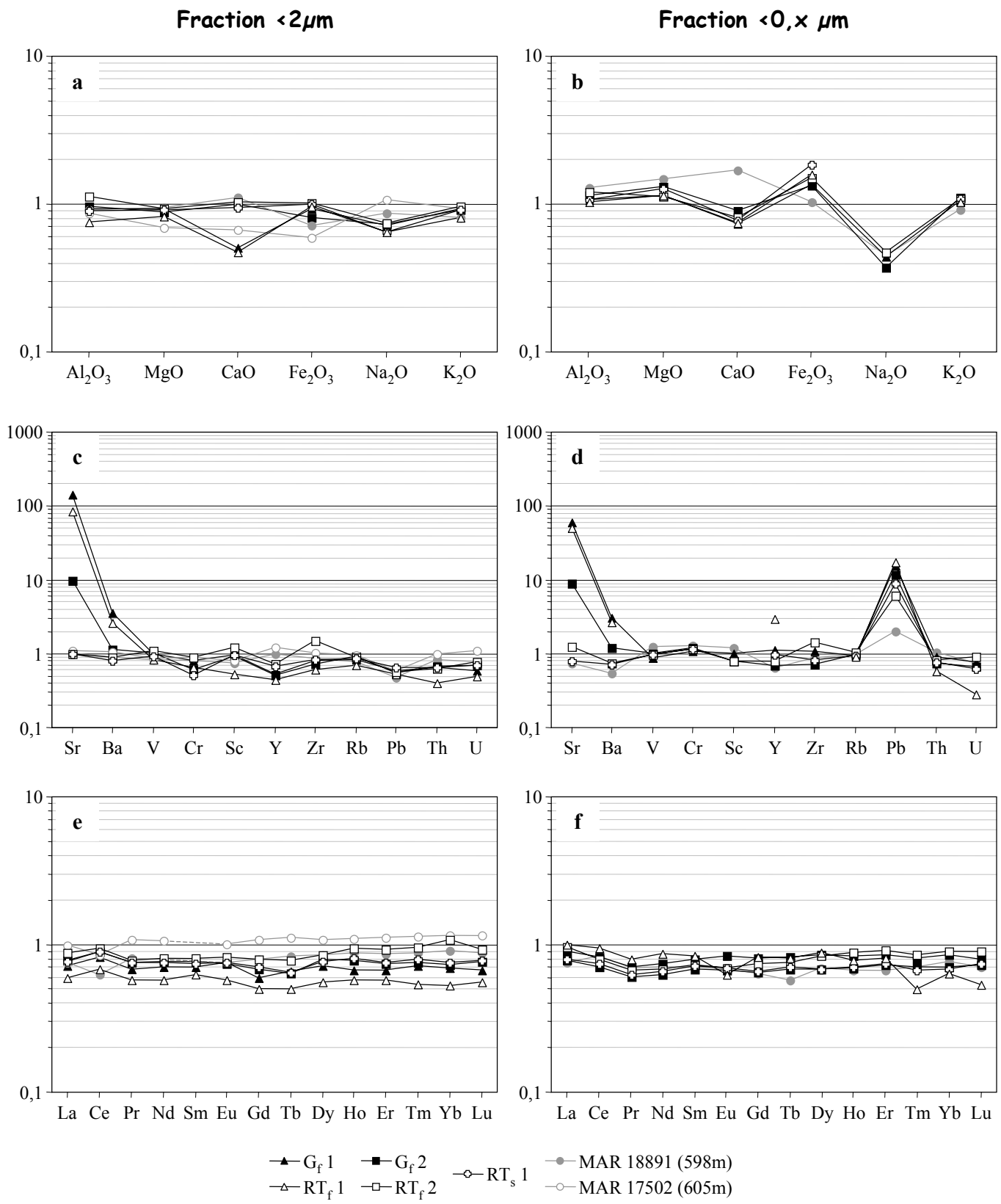


Figure VI-18 : Spectres des éléments majeurs (a et b), des éléments en traces (c et d) et des TR (e et f) dans les fractions <2µm (a, c, e) et <0,x µm (b, d, f) des échantillons de la fracture à 601,5m (forage MAR501) et des deux échantillons de la séquence argileuse de Marcoule encadrant cette fracture. Les teneurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne élémentaire dans chaque fraction des échantillons de la cible compris entre 540 et 654m de profondeur.

isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$ ont montré que les pyrites de fractures sont plus radiogéniques que les pyrites diagénétiques disséminées dans la couche silteuse de Marcoule, suggérant qu'un transfert de Pb a pu se produire dans la périphérie de la gouge et des fentes de tension (Verdoux, 1997 ; Lancelot, 1999 ; Buschaert, 2001). Ce transfert a pu être enregistré préférentiellement dans les fractions les plus fines des fractions argileuses, plus réactives que les fractions grossières correspondantes (Dequincey, 2001).

- **Terres rares (Figure VI-18 e et f)**

Quels que soient la fraction et l'échantillon considérés, les spectres de TR sont monotones et plats. Aucun enrichissement et/ou anomalie significatifs ne sont observés. Ce résultat est primordial car il montre que les TR, considérées comme des analogues naturels des actinides (notamment les transuraniens), ne sont pas mobilisées lors de paléocirculations importantes au sein de la séquence du Gard et qu'elles conservent strictement les caractéristiques de la roche initiale. Les minéraux porteurs de ces éléments (phyllosilicates, minéraux accessoires) ne sont pas ou peu affectés par ces fluides secondaires.
L'échantillon RT_f 1 semble cependant présenter certaines variations en Eu, Tm, Yb, Lu. Ces fluctuations peuvent s'expliquer par les faibles quantités de matériel mis en solution et donc des concentrations en solution proches de la limite de détection des appareils de mesure utilisés, ce qui accentue l'erreur analytique. Pour la même raison, plusieurs éléments en traces n'ont pas pu être analysés car sous la limite de détection (Figure VI-18 d).
Les variations pouvant être induites dans les fractions argileuses par les paléocirculations de fluides au travers de cette fracture se résument donc à un enrichissement marqué en Sr, Ba et Pb dans certains échantillons. Il semble que ces variations n'impliquent pas de réorganisations de phyllosilicates mais traduisent la présence de certains minéraux authigènes tels que célestine, barytine et pyrite, associés aux particules argileuses dans ces fractions granulométriques. Des études complémentaires doivent être réalisées sur ces échantillons afin de pouvoir séparer ces minéraux des phyllosilicates, notamment des lixiviations spécifiques qui ne détériorent pas les minéraux argileux.

6-3. Résultats K-Ar

Les résultats K-Ar sont donnés dans le tableau VI-9. Les âges obtenus, compris entre 171,3 ± 10,3 et 186,2 ± 15,3 Ma pour la fraction <2µm et entre 120,2 ± 3,8 et 162,1 ± 6,5 Ma pour la fraction <0,x µm, sont supérieurs à l'âge stratigraphique. Les âges obtenus pour la fraction la plus fine sont systématiquement inférieurs à ceux de la fraction plus grossière.
Reportés dans un diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$, les points s'alignent selon une droite dont la pente fournit un âge de 115Ma et une ordonnée à l'origine $(^{40}Ar/^{36}Ar)_0$ de 358 (Figure VI-19). Ces valeurs sont sans signification chronologique et l'alignement doit donc être interprété comme un mélange, comme dans le cas des fractions argileuses de la séquence du Gard (Figure VI-11). La droite de mélange de ces fractions a également été reportée sur la figure VI-19 (en pointillés). Les fractions <2µm de la fracture se trouvent dans les environs de l'intersection des deux droites de mélange et peuvent donc appartenir indifféremment à l'une ou à l'autre. Par contre les fractions fines de la fracture s'écartent de cette tendance le long de la

Tableau VI-9 : Résultats K-Ar des échantillons extraits de la fracture à 601,5m de profondeur (Forage MAR501).

n° éch.		Prof. (m)	K_2O (%po)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}K/^{36}Ar$ ($x10^{-6}$)	$^{40}Ar_{rad}$ (10^{-6} cm^3/g)	$^{40}Ar_{rad}$ (%)	Age en Ma (± 2σ)
Fraction <2µm								
G_f 1		601,50	1,91	382,34	0,008	11,39	22,71	**176,2** (15,7)
G_f 2		601,56	1,93	392,12	0,008	12,20	24,64	**186,2** (15,3)
RT_f 1		601,50	1,68	450,27	0,015	9,73	34,37	**171,3** (10,3)
RT_f 2		601,56	2,06	468,81	0,016	12,75	36,97	**182,5** (10,2)
RT_s 1		601,27	1,93	534,24	0,022	11,52	44,69	**176,4** (8,3)
MAR 18891		598	1,67	721,48	0,035	11,31	59,04	**198,9** (7,3)
MAR 17502		605	1,84	702,81	0,016	14,23	57,95	**225,3** (8,4)
Fraction <0,xµm								
G_f 1	< 0,4	601,50	2,15	626,78	0,037	10,66	52,85	**147,7** (5,9)
G_f 2	< 0,2	601,56	2,22	569,03	0,031	10,85	48,07	**145,6** (6,4)
RT_f 1	< 0,4	601,50	2,49	932,51	0,088	9,97	68,31	**120,2** (3,8)
RT_f 2	< 0,2	601,56	2,21	629,55	0,034	12,09	53,06	**162,1** (6,5)
RT_s 1	< 0,2	601,27	2,35	727,16	0,050	11,29	59,36	**143,2** (5,6)
MAR 18891	< 0,2	598	1,93	434,8	0,015	9,66	32,04	**149,0** (9,6)

droite de mélange de pente, et donc d'âge apparent, plus faible, vers des valeurs plus radiogéniques. Ces fractions ne sont pas caractérisées par des variations minéralogiques ou géochimiques majeures. Ces valeurs plus radiogéniques ne peuvent pas s'expliquer par la formation d'un matériel potassique qui aurait accumulé beaucoup de $^{40}Ar_{rad}$ au cours du temps. Le mécanisme qui peut expliquer ce phénomène pourrait être la diffusion d'Ar total dans la proximité de la fracture. Elle entraînerait l'augmentation du rapport $^{40}K/^{36}Ar$ sans apport de K et pourrait aussi induire une augmentation du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ si on considère que $^{40}Ar_{rad}$ est fixé à l'intérieur de la structure cristalline. Si ce mécanisme s'avérait exact, il serait intéressant de déterminer l'extension de cette diffusion par rapport à la fracture.

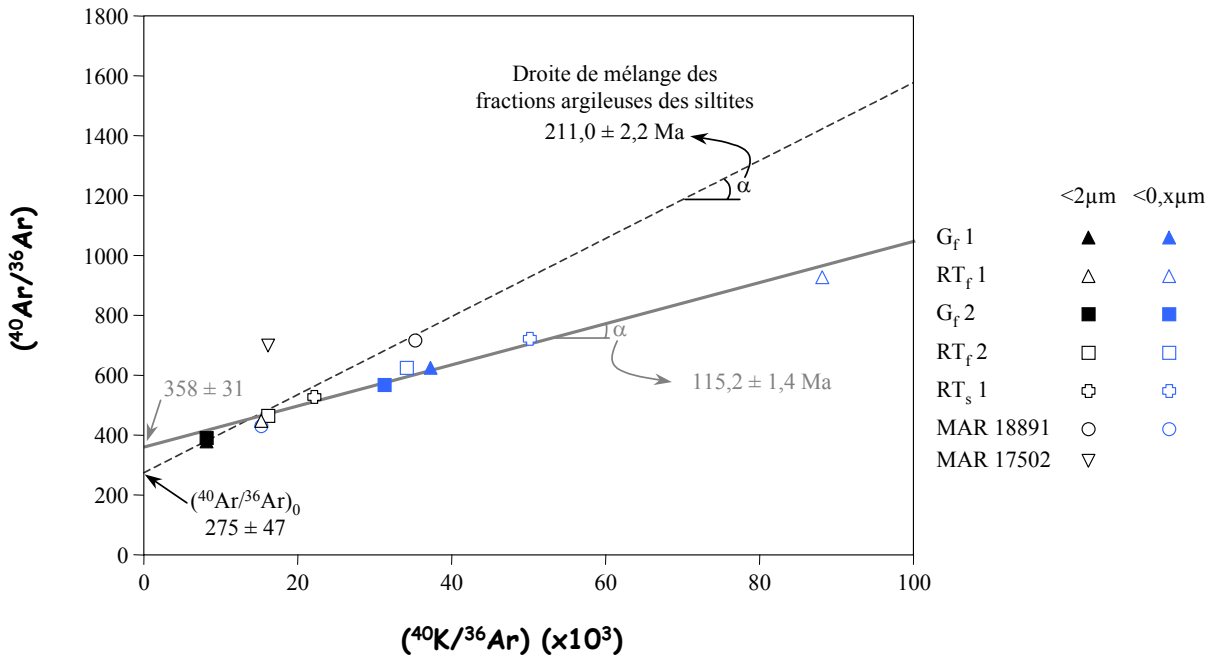


Figure VI-19 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ des fractions argileuses extraites de la fracture. Les points des fractions <0,x µm s'alignent suivant une droite de mélange différente de celle observée dans les fractions argileuses de la séquence du Gard.

6-4. Conclusions

Malgré une fracturation importante par laquelle des paléofluides ont pu circuler facilement, le matériel argileux de la cible ne semble pas avoir été notablement perturbé. La minéralogie reste inchangée et les seules variations géochimiques observées peuvent être reliées à la présence de minéralisations secondaires dans la fracture (célestine, barytine et pyrite notamment) et se traduisent par un enrichissement en Sr, Ba et Pb des fractions argileuses. Les résultats K-Ar indiquent que le mélange observé dans la séquence du Gard de deux populations d'âge différent est légèrement modifié. L'hypothèse de diffusion d'Ar dans les fractions les plus fines dans le voisinage de la fracture permettrait d'expliquer ces variations, mais ce mécanisme reste purement hypothétique et demande à être confirmé.

7. SYNTHESE DU CHAPITRE VI

Les résultats obtenus dans cette étude sur les fractions argileuses du site du Gard ont démontré la grande homogénéité minéralogique et géochimique au sein de la séquence. Les minéraux argileux principaux sont les interstratifiés illite/smectite très smectitiques, dont la conservation était déjà un premier indice de faible degré de diagenèse. Les épontes des siltites du Gard sont caractérisées par des niveaux gréseux plus riches en illite *s.l.* (micas, illite *s.s.* et glauconite). Cette différence minéralogique explique les variations géochimiques observées dans ces mêmes niveaux, plus concentré en Fe, Mg et K, par rapport au reste de la séquence argileuse. Ainsi, à partir de teneurs en Fe_2O_3 + MgO voisines de 8%$_{po}$, les teneurs en K_2O augmentent fortement et traduisent la présence de glauconite. Sous cette limite, elles sont constantes, aux alentours de 1,9%$_{po}$ et reflètent principalement la contribution des interstratifiés illite/smectite et des illites. Ces minéraux sont également responsables des teneurs élevées en Rb, V, Cr, Pb et U. On retrouve dans les fractions granulométriques grossières une concentration de phases minérales mineures, notamment les feldspaths et le quartz, indiquant que l'extraction des fractions les plus fines est nécessaire pour améliorer les résultats analytiques. Dans les niveaux gréseux, on observe également une concentration de minéraux accessoires qui influent sur la géochimie des éléments en traces, et particulièrement U, Th, Y, TR, P, laissant supposer que ces phases minérales correspondent à des phosphates.
Les résultats K-Ar montrent que les valeurs obtenues sont induites par un mélange à trois pôles ; deux de ces pôles correspondent à deux générations de minéraux argileux, la première reflétant les apports détritiques dans le bassin et la seconde probablement les argiles néoformées lors de la diagenèse, cette dernière se concentrant préférentiellement dans la fraction la plus fine. Il faut cependant distinguer deux types de minéraux authigènes dans cette seconde population. En effet, les échantillons caractérisés par la présence de glauconite présentent des âges plus faibles proches de l'âge stratigraphique théorique et qui s'écartent de la droite de mélange suivant une droite de pente proche de la valeur de ce dernier. Il est apparu intéressant d'étudier séparément ces grains de glauconite. Ils se présentent sous différentes morphologies de compositions chimiques homogènes. Les datations K-Ar confirment leur origine syn-sédimentaire à diagénétique précoce et permettent d'affiner l'âge proposé par Leclerc (1999) pour le Vraconien à une valeur de 94,7 ± 0,3, déterminé sur 4 grains de glauconite. La deuxième population de minéraux

néoformés dans la séquence pourrait correspondre aux interstratifiés illite/smectite et glauconite/smectite dont l'origine diagénétique a été mise en évidence par Cathelineau *et al*. (2001) à partir des observations pétrographiques et cristallochimiques.

Par ailleurs, le forage MAR501 recoupe à 601,5m de profondeur une fracture colmatée par un remplissage bréchique composé de clastes de la roche encaissante flottant dans une matrice argilo-carbonatée. Cette étude montre de manière indiscutable que les circulations à travers ce système fracturé n'ont pas engendré de modifications minéralogiques et géochimiques majeures dans la séquence, mais ont essentiellement remanié du matériel argileux en place. Les seuls effets visibles sur la chimie des fractions argileuses sont des enrichissements en Sr, Ba et Pb en relation avec les minéralisations secondaires de minéraux non argileux (célestine, pyrite, barytine) intimement liés avec les phyllosilicates dans les fractions granulométriques. Il est également possible que ces circulations aient entraîné une diffusion d'Ar dans les particules les plus fines mais ce phénomène reste à confirmer.

En résumé, la séquence argileuse du Gard, dans sa partie homogène entre 540 et 654m de profondeur dans le forage MAR501, présente des caractéristiques minéralogiques et cristallochimiques exceptionnellement constantes, dues à une sédimentation rapide et une bioturbation intense. Comme dans le cas des argilites de l'Est du Bassin de Paris, l'existence d'un niveau repère (dans le cas du Gard les grès à glauconites) a permis de bien caler stratigraphiquement la séquence lithologique dans le Vraconien. De plus, l'absence de réaction des minéraux argileux lors de circulations majeures post-sédimentaires de fluides est un argument en faveur des caractéristiques recherchées en matière de stockage de déchets nucléaires. L'apparente immobilité entre gouge et roche encaissante des TR en particulier, met en valeur les propriétés de barrière naturelle de cette séquence argileuse.

CONCLUSIONS GENERALES

Plusieurs objectifs avaient été fixés au départ de ce travail ; ils s'agissaient d'étudier voire de quantifier les transferts de matière induits par la diagenèse dans les séquences argileuses imperméables de l'Est du Bassin de Paris et du Gard. L'essentiel de la réduction de la porosité dans les deux séries était bien connu, principalement lié à une diagenèse précoce des carbonates et plus particulièrement de la calcite qui colmatait la porosité primaire intergranulaire lors de processus de dissolution/recristallisation. Pour répondre à ces objectifs, le présent travail s'est voulu à la fois novateur et classique : novateur (1) par le fait que le matériel pris en compte pour déterminer les effets de la diagenèse dans ces systèmes tamponnés par les carbonates sont des minéraux argileux, et (2) par l'étude des effets d'une diagenèse extrêmement discrète puisque les températures atteintes ne dépassaient pas 50°C. Classique car l'étude de ces mêmes minéraux est depuis longtemps appliquée aux problèmes de traçage de la diagenèse dans des contextes plus favorables (enfouissement plus important ou porosité plus marquée). Ainsi, il était essentiel de suivre les modifications minéralogiques, géochimiques et isotopiques des argiles dans le contexte doublement particulier des deux sites : une faible perméabilité et porosité suite à la diagenèse précoce des carbonates, et des faibles températures d'enfouissement (<50°C dans les deux cas). Enfin, une autre originalité de cette étude a été de coupler de manière systématique l'étude des minéraux argileux à celles des roches totales et des phases solubles associées pour comparer les évolutions des phyllosilicates et des carbonates en fonction de leur milieu de dépôt, notamment de leur environnement géochimique.

Relation entre apports détritiques et diagenèse

Les séquences du Gard et de la Meuse/Haute-Marne ont conservé l'essentiel des signatures minéralogiques et géochimiques des apports détritiques dans le bassin. La préservation des feuillets gonflants dans les structures argileuses, que ce soit dans la bentonite et la partie supérieure des argilites du Callovo-Oxfordien ou dans l'ensemble de la séquence du Gard (interstratifiés illite/smectite riches en smectite), confirme le faible degré thermique de la diagenèse, l'illitisation des smectites ne débutant normalement qu'à partir de 70°C environ (Sucha et al., 1993). L'autre paramètre important pour l'activation de ce processus est le transfert de matière et notamment la quantité de K disponible pour permettre la transformation de smectite en illite. Bien que l'apport de K ait été suffisant pendant la diagenèse précoce pour former de la glauconite, les interstratifiés illite/smectite formés à la même période n'ont pas intégré ce K, ce qui confirme bien que la température doit être, au moins pendant les premiers temps de la diagenèse, le facteur limitant de l'évolution de ces minéraux. Les transformations minéralogiques argileuses ont donc été limitées dans ces deux séquences rendant délicate l'estimation des époques auxquelles elles ont pu avoir lieu. Les outils classiques (K-Ar et Rb-Sr) se sont avérés inutilisables du fait de la présence de matériel détritique dans toutes les fractions granulométriques. Cependant la présence dans chaque séquence de marqueurs chronostratigraphiques ont permis de proposer des âges de recristallisations diagénétiques. Ainsi, dans le site du Gard, les grains de glauconites formés précocement permettent de proposer un âge précis de 94,7 $\pm$ 0,3 Ma pour les dépôts sédimentaires du Vraconien dans le Bassin du Sud-Est. Le niveau de bentonite dans le Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris, exempt de matériel détritique de part son origine volcanique, a permis d'envisager, à partir d'un modèle simple basé sur

l'évolution des âges K-Ar dans les différentes fractions argileuses, une durée d'environ 20Ma pour l'épisode diagénétique post-sédimentaire. Ces résultats ont permis en outre de corréler les intensités de cette diagenèse avec les variations lithologiques. Il apparaît que la diagenèse est favorisée en périodes de bas niveau marin relatif et permet alors la formation de minéraux smectitiques. Les variations de l'environnement géochimique pendant ces périodes, probablement à l'origine de ces transformations, se retrouvent également dans la chimie des fluides et dans les types d'éléments adsorbés sur les particules et extraits par lixiviation. Ces modifications ne semblent se faire que dans des volumes de roches restreints. Les « boîtes » réactives sont limitées au proche environnement des niveaux correspondants à ces périodes de bas niveau marin, ce que confirment les faibles extensions des circulations de fluides au sein du Callovo-Oxfordien. Les variations géochimiques mises en évidence au sein des argilites de l'Est du Bassin parisien peuvent donc être considérées comme autant de sous-systèmes réactifs non connectés entre eux.
En conclusion, les limites lithologiques ou les niveaux différenciés au sein de la séquence peuvent être considérés comme des zones réactives préférentielles, non pas parce qu'elles jouent le rôle de drains pour les fluides diagénétiques, mais parce qu'elles sont caractérisées par des environnement chimiques différents qui peuvent être favorables à certaines transformations minéralogiques, notamment dans le cas des minéraux argileux. En revanche, les minéraux carbonatés, qui constituent un produit majeur des remobilisations diagénétiques, ne peuvent enregistrer ces variations locales et fournissent des signatures chimiques globalement homogènes à l'échelle de la séquence.

Circulations ou migrations de fluides : une réalité

Bien que les résultats précédents concluent à un découplage des circulations ou migrations de fluides dans les différents niveaux de la séquence, des études précédentes ont mis en évidence des paléocirculations dans des fractures à colmatage calcique au sein du Callovo-Oxfordien (Buschaert, 2001 ; Lecocq, 2001). Ces joints tectoniques sont rares dans les argilites mais beaucoup plus fréquents dans les encaissants carbonatés et semblent indiquer que des circulations se sont produites pendant des périodes tectoniques actives majeures (distension oligocène par exemple). Bien que des travaux supplémentaires soient nécessaires (notamment en ce qui concerne le protocole de lavage des fractions argileuses), les premiers résultats fournis ici suggèrent que les minéraux argileux, et plus précisément les phases et éléments intimement adsorbés à ceux-ci, ont enregistré les interactions avec ces fluides. Cependant, la période proposée pour ces circulations reste très imprécise, entre 60 et 130Ma ; elle ne concorde pas avec les époques envisagées par ailleurs, et souffre encore de nombreuses incertitudes sur les significations des signatures notamment en Sr dues à des artéfacts analytiques en particulier sur les phases d'extraction.
A l'opposé, les paléocirculations probablement oligocènes (Verdoux, 1997) au sein des siltites du Gard se traduisent par la présence de gouges argileuses décimétriques dans le forage MAR501. Les études précédentes sur ces fractures colmatées ont conclu à une origine locale du matériel de remplissage (Lancelot, 1999 ; Buschaert, 2001). Ces conclusions sont confirmées par l'étude des minéraux argileux extraits d'une de ces fractures, et qui correspondent à du matériel encaissant remanié. De plus, l'absence de remobilisation des terres rares, considé-

rées comme des analogues naturels des actinides contenues dans ces minéraux confirment le caractère stable de la séquence quant à la migration de radionucléides intégrés dans le réseau cristallin. La propriété de fixation de ces éléments par les feuillets gonflants des argiles, qui constituent un des mécanismes envisagés pour restreindre leur mobilité dans l'environnement naturel, et leur rétention dans ces mêmes sites lors d'événements tectoniques majeurs, confirment les capacités de confinement de ces séquences « exceptionnelles », selon le terme de P. Lebon (1999), et en font un objet adéquat dans un concept de stockage souterrain.

Les perspectives de ce travail

Sans vouloir entrer dans un débat qui dépasse le cadre de cette recherche, il est évident que les conclusions du présent travail font de ces séquences argileuses des candidates potentielles pour accueillir un tel stockage. Dans cette éventualité, il semble primordial de développer des études plus appliquées au comportement de ce matériel dans un concept de stockage. C'est déjà l'objectif de nombreuses études menées par l'ANDRA, plus particulièrement par comparaison entre des modélisations d'interactions eaux/roches et des études pluridisciplinaires sur des analogues naturels (roches argileuses soumises pendant des temps géologiques à des circulations de fluides hyperalcalins provenant de l'altération de niveaux sus-jacents et pouvant représenter les fluides qui circulent dans une séquence argileuse après interaction avec les bétons de confinement). Cependant, l'opportunité offerte aux chercheurs par la construction du laboratoire souterrain va permettre de s'affranchir des artéfacts liés aux prélèvements d'échantillons par carottage pendant lesquels la roche est mis en contact avec un fluide de forage. De même, les délais de stockage des carottes à l'air libre seront réduits voire supprimés (prélèvement sous atmosphère contrôlée) ce qui limitera les modifications de la roche par oxydation (oxydation de la pyrite en gypse par exemple). Ces conditions de prélèvement ont par ailleurs déjà été testées sur des sites analogues (Mont-Terri en Suisse et Tournemire dans l'Aveyron) et ont donné des résultats prometteurs en ce qui concerne les études géochimiques et l'identification des eaux de formation.
Ainsi, la perspective d'obtention par cette technique de prélèvement d'échantillons non perturbés permet d'envisager de nombreuses suites à ce travail. Ainsi, il serait intéressant de travailler sur un tronçon de carotte avec un pas d'échantillonnage restreint pour essayer d'évaluer l'extension des « boîtes réactives » identifiées précédemment et de quantifier les transferts de matière associés. De plus, ces échantillons permettraient d'améliorer la connaissance sur le comportement du Sr dans les phyllosilicates et dans les phases solubles associées. Dans le cas présent, les résultats ont montré que l'absence de contrôle de certains paramètres empêchaient la détermination avec certitude de la source du Sr récupéré au cours du lessivage dans la fraction soluble (Sr ambiant, Sr interfoliaire, Sr carbonates ?). Le contrôle géochimique des phases argileuses extraites par saturation avec un fluide marqué permettrait d'estimer les différentes contributions et donc de corriger les résultats obtenus non seulement pour le Sr, mais aussi pour d'autres traceurs géochimiques comme par exemple les isotopes de U ou les terres rares (Sm-Nd). Outre l'aspect fondamental de ce type de travaux, cette méthode pourrait être réutilisée sur des échantillons de la Meuse/Haute-Marne ou de la fracture du Gard, afin de proposer un âge plus réaliste que celui obtenu sur les fractions argileuses des argilites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **AHN J. H. et PEACOR D. R.** (1986) Transmission and analytical electron microscopy of smectite-to-illite transition. *Clays and Clay Minerals,* 34, 2, 165-179.

[2] **AMOURIC M. et OLIVES J.** (1991) Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *European Journal of Mineralogy,* 3, 831-835.

[3] **ANDRA** (1996) Chap. II : renseignements d'ordre géologique et géophysique disponibles quant au caractère favorable des formations à étudier. *Rapport ANDRA - ANDRA/DIR/96/1138*, 52p.

[4] **AWWILER D. N. et MACK L. E.** (1991) Diagenetic modification of Sm-Nd model ages in Tertiary sandstones and shales, Texas Gulf Coast. *Geology,* 19, 311-314.

[5] **AWWILLER D. N.** (1993) Illite/smectite formation and potassium mass transfer during burial diagenesis of mudrocks: a study from the Texas Gulf Coast Paleocene-Eocene. *Journal of Sedimentary Petrology,* 63, 3, 501-512.

[6] **AWWILLER D. N.** (1994) Geochronology and mass transfer in Gulf Coast mudrocks (south-central Texas, U.S.A.): Rb-Sr, Sm-Nd and REE systematics. *Chemical Geology,* 116, 61-84.

[7] **AYTOUGOUGDAL M., BOIRON M. C. et CATHELINEAU M.** (1996) Paleothermicité des calcaires de l'est de la France : forage de la Haute-Marne (Cirfontaine-en-Ornois). *Rapport ANDRA - B RP 0CRE 96-005*, 48p.

[8] **BAILEY S. W.** (1980) Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clay Minerals,* 15, 85-93.

[9] **BERRY R. W.** (1999) Eocene and Oligocene Otay-type waxy bentonites of San Diego County and Baja California: chemistry, mineralogy, petrology and plate tectonic implications. *Clays and Clay Minerals,* 47, 1, 70-83.

[10] **BETHKE C. M. et ALTANER S. P.** (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays and Clay Minerals,* 34, 136-145.

[11] **BIRCK J.L.** (1979) Chronologie primitive des objets planétaires différenciés. *Thèse d'état, Université Paris VII*, 280p.

[12] **BIRCK J.L.** (1986) Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology,* 56, 73-83.

[13] **BOFINGER V. M., COMPSTON W. et GULSON B. L.** (1970) A Rb-Sr study of the lower Silurian State Circle shale, Canberra, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 34, 433-445.

[14] **BOFINGER V. M., COMPSTON W. et VERNON M. J.** (1968) The application of acid leaching to the Rb-Sr dating of a middle Ordovician shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 32, 823-833.

[15] **BOLES J. R. et FRANKS S. G.** (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology,* 49, 1, 55-70.

[16] **BONHOMME M., THUIZAT R., PINAULT Y., CLAUER N., WENDLING R. et WINKLER R.** (1975) Méthode de datation potassium-argon. Appareillage et technique. *Note Technique de l'Institut de Géologie de Strasbourg,* 3, 53p.

[17] **BRGM** (1994) Carte géologique de la France au 1/1000000ème.

[18] **BRINDLEY G. W. et BROWN G.** (1980) Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society, London*, 495p.

[19] **BROS R., STILLE P., GAUTHIER-LAFAYE F., WEBER F. et CLAUER N.** (1992) Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay materials: an example from the Francevillian sedimentary series (Gabon). *Earth and Planetary Science Letters,* 113, 207-218.

[20] **BUATIER M. D., PEACOR D. R. et O'NEIL J. R.** (1992) Smectite-illite transition in Barbados accretionary wedge sediments: TEM and AEM evidence for dissolution/crystallisation at low temperature. *Clays and Clay Minerals,* 40, 65-80.

[21] **BURST J. F.** (1959) Post diagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays and Clay Minerals,* 6, 327-341.

[22] **BURST J. F.** (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *American Association for Petroleum Geologists Bulletin,* 53, 73-93.

[23] **BUSCHAERT S.** (2001) Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures : exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard,

Est). *Thèse Université Henri Poincaré, Nancy*, 260p.

[24] **CATHELINEAU M., BUSCHAERT S., ROUBEUF V., MOSSER-RUCK R., BOIRON M. C., FLECK S., ELIE M. et LANDAIS P.** (2001) Diagenèse des sédiments du site Est et du Gard : chronologie relative de la formation des minéraux argileux, paléothermicité et milieux de dépôt. *Rapport final - Action 98/IV du GdR FORPRO*, 19p.

[25] **CHABAUX F., CLAUER N. et ARANYOSSY J. F.** (1998) Site Gard. Etude des éléments en traces U-Th-Ba, des terres rares et du déséquilibre radioactif $^{238}U/^{234}U$ dans les séries sédimentaires de Marcoule. *Rapport ANDRA - C RP OCGS 98-001*, 24p.

[26] **CHAHI A., CLAUER N., TOULKERIDIS T. et BOUABDELLI M.** (1999) Rare-earth elements as tracers of the genetic relationship between smectite and palygorskyte in marine phosphorites. *Clay Minerals,* 34, 419-427.

[27] **CHAMLEY H.** (1989) Clay sedimentology. *Springer, Berlin Heidelberg New York*, 623p.

[28] **CHAMLEY H.** (1997) Clay mineral sedimentation in the ocean. *In: H. Paquet and N. Clauer (Eds), Soils and Sediments, Mineralogy and Geochemistry, Springer,* Chap. 13, 269-302.

[29] **CHAUDHURI S. et BROOKINS D. G.** (1979) The Rb-Sr systematics in acid-leached clay minerals. *Chemical Geology,* 24, 231-241.

[30] **CHRISTIDIS G. E.** (1998) Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals,* 46, 4, 379-399.

[31] **CHRISTIDIS G. E. et DUNHAM A. C.** (1993) Compositional variations in smectites: part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals,* 28, 255-273.

[32] **CHRISTIDIS G. E. et DUNHAM A. C.** (1997) Compositional variations in smectites: part II. Alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals,* 32, 253-270.

[33] **CHRISTIDIS G. E. et SCOTT P. W.** (1997) The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean Islands of Milos and Kimolos, Greece. *Mineral Deposita,* 32, 271-279.

[34] **CLAUER N.** (1976) Géochimie isotopique du strontium des milieux sédimentaires. Application à la géochronologie de la couverture du craton ouest-africain. *Memoire Sciences Géologiques, Strasbourg*, 256p.

[35] **CLAUER N.** (1981) Strontium and argon isotopes in naturally weathered biotites, muscovites and feldspars. *Chemical Geology,* 31, 325-334.

[36] **CLAUER N.** (1982) Strontium isotopes of tertiary phillipsites from the southern Pacific: timing of the geochemical evolution. *Journal of Sedimentary Petrology,* 52, 3, 1003-1009.

[37] **CLAUER N. et CHAUDHURI S.** (1995) Clays in crustal environments. Isotope tracing and dating. *Berlin, Springer-Verlag*, 358p.

[38] **CLAUER N. et CHAUDHURI S.** (2001) Extracting K-Ar ages from shales: the analytical evidence. *Clay Minerals,* 36, 227-235.

[39] **CLAUER N. et FURLAN S.** (1995) Les variations $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans des réservoirs du champ de Peciko (Indonésie). *Rapport scientifique*, 18p.

[40] **CLAUER N., BUSCHAERT S., CATHELINEAU M., DISNAR J. R., DUPLAY J., ELIE M., GERAUD Y., HENRY J. P., JAVOY M., LANDAIS P., LAVASTRE V., LIEWIG N., MARTY B., ORBERGER B., PAGEL M., RAYNAUD S. et ROUSSET D.** (2001) Evolution diagénétique des formations argileuses très imperméables de l'Est et du Gard. *Rapport final - Action 98/IV du GdR FORPRO,* 34p.

[41] **CLAUER N., CHAUDHURI S., KRALIK M. et BONNOT-COURTOIS C.** (1993) Effects of experimental leachings on Rb-Sr and K-Ar isotopic systems and REE contents of diagenetic illite. *Chemical Geology,* 103, 1-16.

[42] **CLAUER N., GIBLIN P. et LUCAS J.** (1984) Sr and Ar isotope studies of detrital smectites from the Atlantic Ocean (DSDP, Legs 43, 48 and 50). *Isotope Geoscience,* 2, 141-151.

[43] **CLAUER N., HOFFERT M. et KARPOFF A. M.** (1982) The Rb-Sr isotope system as an index of origin and diagenetic evolution of southern Pacific red clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 46, 2659-2664.

[44] **CLAUER N., KEPPENS E. et STILLE P.** (1992a) Sr isotopic constraints on the process of glauconitization. *Geology,* 20, 133-136.

[45] **CLAUER N., O'NEIL J. R., BONNOT-COURTOIS C. et HOLTZAPFFEL T.** (1990) Morphological, chemical, and isotopic evidence for an early diagenetic evolution of detrital smectites in marine sediments. *Clays and Clay Minerals,* 38, 33-46.

[46] **CLAUER N., RINCKENBACH T., WEBER F., SOMMER F., CHAUDHURI S. et O'NEIL J. R.** (1999) Diagenetic evolution of clay minerals in oil-bearing Neogene sandstones and associated shales, Mahakam delta basin, Kalimantan, Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 83, 1, 62-87.

[47] **CLAUER N., SAVIN S. M. et CHAUDHURI S.** (1992b) Isotopic compositions of clay minerals as indicators of the timing and conditions of sedimentation and burial diagenesis. *In: Clauer and Chaudhuri (eds), Isotopic signatures and sedimentary records, Lecture Notes in Earth Sciences 43. Springer, Berlin Heidelberg New York*, 239-286.

[48] **CLAUER N., SRODON J., FRANCU J. et SUCHA V.** (1997a) K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. *Clay Minerals,* 32, 181-196.

[49] **CLAUER N., STILLE P., KEPPENS E. et O'NEIL J. R.** (1992c) Le mécanisme de la glauconitisation : apports de la géochimie isotopique du strontium, du néodyme et de l'oxygène de glauconies récentes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 315, Série II, 321-327.

[50] **CLAUER N., WEBER F., GAUTHIER-LAFAYE F., TOULKERIDIS T. et SIZUN J. P.** (1997b) Mineralogical, geochemical (REE), and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, $\delta^{18}O$) evolution of clay minerals from faulted, carbonate-rich, passive paleomargin of southeastern Massif Central, France. *Journal of Sedimentary Research,* 67, 5, 923-934.

[51] **CLAYTON T., FRANCIS J. E., HILLIER S. J., HODSON F., SAUNDERS R. A. et STONE J.** (1996) The implications of reworking on the mineralogy and chemistry of Lower Carboniferous K-bentonites. *Clay Minerals,* 31, 377-390.

[52] **Collectif** (1978) Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons X. *Note Technique de l'Institut de Géologie de Strasbourg,* 1, 33p.

[53] **CRASQUIN S. (Coord.)** (2000) Explanatory notes. *Atlas peri-Tethys, Paris*.

[54] **CULLERS R. L., CHAUDHURI S., KILBANE N. et KOCH R.** (1979) Rare earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 43, 1285-1302.

[55] **DALRYMPLE G. B. et LANPHERE M. A.** (1969) Potassium-argon dating: principles, techniques and applications to geochronology. *W. H. Freeman and Company*, 258p.

[56] **DANIELS E. J. et ALTANER J. P.** (1990) Clay mineral authigenesis in coal and shale from the anthracite region, Pennsylvania. *American Mineralogist,* 75, 7-8, 825-839.

[57] **DEBRABANT P., CHAMLEY H., DECONINCK J. F., RECOURT P. et TROUILLER A.** (1992) Clay sedimentology, mineralogy and chemistry of Mesozoic sediments drilled in the northern Paris Basin. *Scientific Drilling,* 3, 138-152.

[58] **DEBRAND-PASSARD S., ENAY R., RIOULT M. (Coord.), CARIOU M., MARCHAND D. et MENOT J. C.** (1980) Jurassique supérieur. *In: Megnien C. et Megnien F., Synthèse géologique du bassin de Paris, vol. II : Stratigraphie et paléogéographie, Mém. BRGM,* 101, 195-252.

[59] **DECARREAU A., PETIT S., RIGHI D. et PROUST D.** (2000) Etude expérimentale des réactions entre argiles de stockage français et des eaux cimentaires. *Rapport ANDRA - D RP 1UPT 99-001*, 38p.

[60] **DEQUINCEY O.** (2001) Apport des déséquilibres ^{238}U-^{234}U-^{230}Th à l'étude minéralogique et géochimique des profils d'altérations : cas de deux profils latéritiques africains. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg,* 186p.

[61] **DEVOS A., JAILLET S. et GAMEZ P.** (1999) Structures tectoniques et contraintes de cheminement des eaux dans les aquifères karstiques du barrois (Lorraine/Champagne, France). *Geodinamica Acta,* 12, 249-257.

[62] **DUGUE O.** (1990) Transits argileux à l'ouest du bassin Anglo-Parisien, au Callovo-Oxfordien : discrimination des apports armoricains et externes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 311, série II, 159-165.

[63] **DUGUE O.** (1991) Comportement d'une bordure de massifs anciens et cortèges de minéraux

argileux : l'exemple de la bordure occidentale du bassin Anglo-Parisien au Callovo-Oxfordien. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, palaeoecology,* 81, 323-346.

[64] **DUNOYER DE SEGONZAC G.** (1970) The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology,* 15, 281-346.

[65] **DUPLAY J.** (1982) Populations de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique. *Thèse Université de Poitiers, Poitiers*, 110p.

[66] **EBERL D. D. et SRODON J.** (1988) Ostwald ripening and interparticle diffraction effects for illite crystals. *American Mineralogist,* 73, 1335-1345.

[67] **EBERL D. D., DRITS V. A. et SRODON J.** (1998a) Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *American Journal of Science,* 298, 499-533.

[68] **EBERL D. D., NUESCH R., SUCHA V. et TSIPURSKY S.** (1998b) Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays and Clay Minerals,* 46, 1, 89-97.

[69] **EBERL D. D., SRODON J., KRALIK M., TAYLOR B. E. et PETERMAN Z. E.** (1990) Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. *Science,* 248, 474-477.

[70] **EHRENBERG S. N. et NADEAU P. H.** (1989) Formation of diagenetic illite in sandstones of the Garn Formation, Haltenbanken area, Mid-Norwegian continental shelf. *Clay Minerals,* 24, 233-253.

[71] **ELIE M. et LANDAIS P.** (1996) Détermination de la paléotempérature du Callovo-Oxfordien de la Haute-Marne. *Rapport ANDRA - B RP 0CRE 96-003*, 14p.

[72] **ERM** (1995a) Echantillons d'argiles du forage MAR 203. Etude minéralogique approfondie. *Rapport ANDRA - B RP 0 ERM 95 010 /A*, 95p.

[73] **ERM** (1995b) Gard rhodanien. Reconnaissance géologique. Forages MAR501&MAR203. Composition minéralogique de la couche argileuse et des formations sous jacentes. *Rapport ANDRA - B RP 0 ERM 96 005 /A*, 80p.

[74] **FARMER V.C.** (1974) The layer silicates. *In: The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, London,* 331-363.

[75] **FAURE G.** (1986) Principles of isotope geology. *2nd edition Wiley, New York,* 589p.

[76] **FREY M. et ROBINSON D.** (1999) Low-grade metamorphism. *Blackwell Sciences Ltd (editor)*, 313p.

[77] **FURLAN S.** (1994) Transferts de matière au cours de la diagenèse d'enfouissement dans le bassin du delta de la Mahakam (Indonésie). Un nouveau concept pour le mécanisme de l'illitisation. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 190p.

[78] **FURLAN S., CLAUER N., CHAUDHURI S. et SOMMER F.** (1996) K transfer during burial diagenesis in the Mahakam Delta Basin (Kalimantan, Indonesia). *Clays and Clay Minerals,* 44, 2, 157-169.

[79] **GAUDETTE H. E., GRIM R. E. et METZGER C. E.** (1966) Illite, a model based of the sorption behaviour of cesium. *American Mineralogist,* 51, 1649-1656.

[80] **GOODMAN B.A.** (1994) Molecular spectroscopy: introduction and general principles. *In: Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods by M.J. Wilson, Published by Chapman & Hall, London*, 1-10.

[81] **GRANDJEAN-LECUYER P., FEIST R. et ALBAREDE F.** (1993) Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 57, 11, 2507-2514.

[82] **GRIM R. E. et GUVEN N.** (1978) Bentonites - Geology, Mineralogy, Properties and Uses. *Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam*, *24.*

[83] **HOLTZAPFFEL T.** (1985) Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord,* 12, 136p.

[84] **HOLTZAPFFEL T. et CHAMLEY H.** (1986) Les smectites lattées du domaine atlantique depuis le Jurassique supérieur : gisement et signification. *Clay Minerals,* 21, 133-148.

[85] **HOLTZAPFFEL T., BONNOT-COURTOIS C., CHAMLEY H. et CLAUER N.** (1985) Héritage et diagenèse du domaine sédimentaire nord-atlantique (Crétacé, Paléogène). *Bulletin de la Société Géologique de France,* 8, 1, 25-33.

[86] **HOWER J. et MOWATT T. C.** (1966) The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist,* 51, 825-857.

[87] **HOWER J., ESLINGER E. V., HOWER M. E. et PERRY E. A.** (1976) Mecanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin,* 87, 725-737.

[88] **HOYLE J., ELDERFIELD H., GLEDHILL A. et GREAVES M.** (1984) The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 48, 143-149.

[89] **HURLEY P. M., CORMIER R. F., HOWER J., FAIRBAIRN H. W. et PINSON W. H.** (1960) Reliability of glauconite for age measurements by K-Ar and Rb-Sr methods. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 44, 1793-1808.

[90] **HURLEY P. M., HEEZEN B. C., PINSON W. H. et FAIRBAIRN H. W.** (1963) K-Ar age values in pelagic sediments of the North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 27, 393-399.

[91] **INOUE A., VELDE B., MEUNIER A. et TOUCHARD G.** (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *American Mineralogist,* 73, 1325-1334.

[92] **JACKSON M. L.** (1975) Soil chemical analysis. *Advanced Courses, 2nd edition, 10th printing, Published by the author, Madison, WI*.

[93] **JEANS C. V., WRAY D. S., MERRIMAN R. J. et FISHER M. J.** (2000) Volcanogenic clays in Jurassic and Cretaceous strata of England and the North sea Basin. *Clay Minerals,* 35, 25-55.

[94] **JONES C. E., JENKYNS H. C., COE A. L. et HESSELBO S. P.** (1994) Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 58, 14, 3061-3074.

[95] **KISCH H. J.** (1980) Illite crystallinity and coal rank associated with lowest grade metamorphism of the Taveyanne greywacke in the Helvetic zone of Swiss Alps. *Eclogae Geologicae Helvetiae,* 73, 753-777.

[96] **KRALIK M.** (1984) Effects of cation-exchange treatment and acid-leaching on the Rb-Sr system of illite from Fithian, Illinois. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 48, 527-533.

[97] **KUBLER B.** (1964) Les argiles indicateurs du métamorphisme. *Revue de l'Institut Français du Pétrole,* 19, 1093-1113.

[98] **KUBLER B.** (1966) La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. *Colloque sur les étages tectoniques, Université de Neuchatel, A la Baconnière, Neuchâtel, Suisse*, 105-122.

[99] **LANCELOT J.** (1999) Discussion de l'évolution des isotopes radiogéniques dans la couche silteuse de Marcoule en domaines non fracturés et fracturés. *In: Etude du Gard Rhodanien, Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bagnols-sur-Cèze, 20-21 octobre 1997*, 139-166.

[100] **LANDAIS P. et ELIE M.** (1999) Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. *In: Etude de l'est du bassin Parisien, Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, 27 et 28 octobre 1997*, 35-61.

[101] **LE MAITRE R. W. (editor)** (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms. *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 193p.

[102] **LE NINDRE Y. M. et DONSIMONI M.** (1997) Caractérisation lithologique des formations argileuses callovo-oxfordiennes dans les forages HTM102, MSE101 et EST103/104. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, 27 et 28 octobre 1997*, 21.

[103] **LEBON P.** (1999) La couche silteuse de Marcoule : des propriétés exceptionnelles. *In: Etude du Gard Rhodanien, Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bagnols-sur-Cèze, 20-21 octobre 1997*, 3-12.

[104] **LECLERC S.** (1999) Contribution de la méthode Rb/Sr à la démonstration de la qualité de confinement de la couche silteuse de Marcoule (Gard Rhodanien). *Thèse Université Montpellier II, Montpellier*, 208p.

[105] **LECOCQ D., RAIMBAULT L. et FORETTE M. C.** (2001) Characterization of paleofluid transfer by SIMS analyses of trace elements in fracture calcite. *Migration '01: 8th International Conference on: "Chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere", J. conf. Abs*, 88.

[106] **LEE M., ARONSON J. L. et SAVIN S. M.** (1989) Timing and conditions of Permian Rotligendes sandstone diagenesis, southern North Sea: K/Ar and oxygen isotope data. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 73, 195-215.

[107] **LEFRANCOIS A., MARCHAND D., BEAUDOIN B., CHAMLEY H. et TROUILLER A.** (1996) Contexte géodynamique au passage Callovo-Oxfordien dans le NNE du bassin Parisien. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 323, série II, 229-235.

[108] **LIEWIG N., CLAUER N. et SOMMER F.** (1987) Rb-Sr and K-Ar dating of clay diagenesis in Jurassic sandstone oil reservoir, North Sea. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 71, 1467-1474.

[109] **LIPIN B. R. et McKAY G. A. (editors)** (1989) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy,* 21, 352p.

[110] **LUDWIG K. R.** (1991) ISOPLOT: a plotting and regression program for radiogenic-isotope data. *USGS - Open-file report 91*, 39p.

[111] **MAES P.** (2001) Signification des signatures isotopiques en Sr des eaux porales et des paléofluides sur discontinuités des formations argileuses très imperméables (Mont-Terri, Tournemire et Bure). *Journée des Doctorants ANDRA, 21 juin 2001, Paris*, 30-57.

[112] **MASSE J. P.** (2000) Explanatory notes. *Atlas peri-Tethys, Paris*.

[113] **MASUDA H., PEACOR D. R. et DONG H.** (2001) Transmission electron microscopy study of conversion of smectite to illite in mudstones of the Nankai Trough: contrast with coeval bentonites. *Clays and Clay Minerals,* 49, 2, 109-118**.**

[114] **McHARDY W. J., WILSON M. J. et TAIT J. M.** (1982) Electron microscope and X-ray diffraction studies of filamentous illitic clay from sandstones of the Magnus Field. *Clay Minerals,* 17, 23-39.

[115] **McLENNAN S. M.** (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *In : Lipin B. R. and McKay G. A. editors, Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements, Reviews in Mineralogy,* 21, 169-200.

[116] **MENDEZ SANTIZO J., GAUTHIER-LAFAYE F., LIEWIG N., CLAUER N. et WEBER F.** (1991) Existence d'un hydrothermalisme tardif dans le bassin de Lodève (Hérault). Arguments paléothermométriques et géochronologiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 312, série II, 739-745.

[117] **MERMET J. M. et POUSSEL E.** (1999) Couplage plasma induit par haute-fréquence-spectrométrie de masse. *Techniques de l'Ingénieur,* P4, P2 720, 11p.

[118] **MEUNIER A. et VELDE B.** (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist,* 74, 1106-1112.

[119] **MEUNIER A., PROUST D. et MOREAU P.** (1999) Geological significance of two smectite-rich beds from Lower Cenomanian sediments, northern Aquitaine basin, France. *Bulletin de la Société Géologique de France,* 170, 6, 873-882.

[120] **MICHEL P.** (2000) Comparaison des spectres de terres rares dans les fractions carbonatées : cas d'une séquence sédimentaire argileuse, site de Bure (Meuse). *Mémoire de maîtrise, Université Louis Pasteur, Strasbourg,* 20p.

[121] **MOORE D. M. et REYNOLDS R. C. Jr** (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Oxford Univ. Press, Oxford*, 332p.

[122] **MORETTO R. et METTRAUX M.** (1997) Diagenèses précoces dans les carbonates de l'Oxfordien Moyen/Supérieur (forages HTM102 et MSE101) : incidence sur la porosité. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, 27 et 28 octobre 1997*, 29-30.

[123] **MORTON A. C. et KNOX R. W. O'B.** (1990) Geochemistry of late Palaeocene and early Eocene tephras from the North Sea Basin. *Journal of Geological Society of London,* 147, 425-437.

[124] **MORTON J. P. et LONG L. E.** (1980) Rb-Sr dating of paleozoic glauconite from the Llano region, central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 44, 663-672.

[125] **MOSSMANN J. R.** (1987) Conditions physico-chimiques d'évolution de réservoirs gréseux. Approche pétrologique, minéralogique et isotopique. Applications aux grès rhétiens du bassin de Paris. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 124p.

[126] **MOSSMANN J. R.** (1991) K-Ar dating of authigenic illite-smectite clay material: application to complex mixtures of mixed-layer assemblages. *Clay Minerals,* 26, 189-198.

[127] **MOUROUX B. et BRULHET J.** (1999) La démarche scientifique de l'ANDRA : site du Gard. *In: Etude du Gard Rhodanien, Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bagnols-sur-Cèze, 20-21 octobre 1997*, 13-33.

[128] **NADEAU P. H.** (1985) The physical dimensions of fundamental clay particles. *Clay Minerals,* 20, 499-514.

[129] **NADEAU P. H.** (1987) Relationship between the mean area, volume and thickness for dispersed particles of kaolinites and micaceous clays and their application to surface area and ion exchange properties. *Clay Minerals,* 22, 351-356.

[130] **NADEAU P. H.** (1999) Fundamental particles: an informal history. *Clay Minerals,* 34, 185-191.

[131] **NADEAU P. H. et BAIN D. C.** (1986) Composition of some smectites and diagenetic illite clays and implications for their origin. *Clays and Clay Minerals,* 34, 455-464.

[132] **NADEAU P. H., TAIT J. M., McHARDY W. J. et WILSON M. J.** (1984a) Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals,* 19, 67-76.

[133] **NADEAU P. H., WILSON M. J., McHARDY W. J. et TAIT J. M.** (1985) The nature of some illitic clays from bentonites and sandstones: implications for the conversion of smectite to illite during diagenesis. *Mineralogical Magazine,* 49, 393-400.

[134] **NADEAU P. H., WILSON M. J., McHARDY W. J. et TAIT J. M.** (1984b) Interstratified XRD as fundamental particles. *Science,* 225, 923-925.

[135] **NIER A. O.** (1950) A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review,* 77, 789-793.

[136] **ODIN G. S. et MATTER A.** (1981) De glauconarium origine. *Sedimentology,* 28, 611-641.

[137] **ODIN G.S.** (1994) Geological Time scale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 318, série II, 59-71.

[138] **ODIN G.S. et BONHOMME M. G.** (1982) Argon behaviour in clays and glauconies during preheating experiments. *In: Numerical Dating In Stratigraphy, (G. S. Odin, editor) John Wiley, New York,* 333-343.

[139] **ODOM I. E.** (1984) Glauconite and celadonite minerals. *Reviews in Mineralogy,* 13, 545-572.

[140] **OHR M., HALLIDAY A. N. et PEACOR D. R.** (1991) Sr and Nd isotopic evidence for punctuated clay diagenesis, Texas Gulf Coast. *Earth and Planetary Science Letters,* 105, 110-126.

[141] **OHR M., HALLIDAY A. N. et PEACOR D. R.** (1994) Mobility and fractionation of rare earth elements in argillaceous sediments: implications for dating diagenesis and low-grade metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 58, 289-312.

[142] **ORBERGER B. et PAGEL M.** (2000) Diagenetic evolution of Cretaceous siltstones from drill core MAR501 (South-Eastern France). *Journal of Geochemical Exploration,* 69-70, 115-118.

[143] **ORBERGER B., PAGEL M. et MICHELOT J. L.** (2001) Fluid-rock interaction in siltstones: origine of exceptional mechanical properties. *Rapport final - Action 98/IV du GdR FORPRO*, 4p.

[144] **PELLENARD P. E.** (1998) Biostratigraphie, sédimentologie et minéralogie à haute résolution des dépôts du Callovo-Oxfordien à l'Est du bassin de Paris. *Mémoire DEA G2S - Université de Lille*, 52p.

[145] **PELLENARD P., DECONINCK J. F., MARCHAND D., THIERRY J., FORTWENGLER D. et VIGNERON G.** (1999) Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovo-Oxfordien moyen dans l'est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 328, série II, 807-813.

[146] **PERRY E. et HOWER J.** (1970) Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals,* 18, 165-177.

[147] **PERRY E. A.** (1974) Diagenesis and the K-Ar dating of shales and clay minerals. *Geological Society of America Bulletin,* 85, 827-830.

[148] **PEVEAR D. R.** (1992) Illte age analysis, a new tool for basin thermal history analysis. *In: Proceeding of the 7th International Symposium Water-Rock Interactions (Y. K. Kharaka & A. S. Maest, editors), Park City, Utah*, 1251-1254.

[149] **PEVEAR D. R.** (1999) Illite and hydrocarbon exploration. *Proceeding of the National Academy of Sciences USA,* 96, 3440-3446.

[150] **PIERRET M. C., BLANC G. et CLAUER N.** (2000) Sur l'origine de la pyrite framboïdale dans les sédiments de la fosse Suakin (mer Rouge). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* 330, 31-38.

[151] **PINGITORE N. E. Jr** (1978) The behaviour of Zn^{2+} and Mn^{2+} during carbonate diagenesis: theory and applications. *Journal of Sedimentary Petrology,* 48, 3, 799-814.

[152] **REEDER R. J., BISCHOFF W. D., BISHOP F. C., CARLSON W. D., ESSENE E. J., GOLDSMITH J. R., LOIJENS M., WOLLAST R., McKENZIE F. T., SCHOONMAKER J., MORSE J. W., SPEER J. A., VEIZER J. et WENK H. R.** (1983) Carbonates: mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy,* 11, 399p.

[153] **REUTER A.** (1987) Implications of K-Ar ages of whole-rock and grain-size fractions of metapelites and intercalated metatuffs within an anchizonal terrane. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 97, 105-115.

[154] **REYNOLDS R.C.** (1985) NEWMOD© a computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layer clays. *R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, N.H. 03755, U.S.A*.

[155] **ROUBEUF V.** (2000) Interactions entre fluides et sédiments argileux naturels : étude expérimentale dans des conditions simulant un stockage souterrain de déchets radioactifs. *Thèse Université Henri Poincaré, Nancy,* 371p.

[156] **ROUSSEL T.** (2001) Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde alcaline issue d'une matrice cimentaire à travers l'argilite du site du laboratoire Meuse Haute-Marne. *Thèse INPL, Nancy,* 260p.

[157] **ROUSSET D.** (1998) Caractérisation par les isotopes du Sr et par les éléments majeurs et en traces des eaux de surface du bassin versant de la Cèze (Gard Rhodanien). Relations avec les roches encaissantes et les activités anthropiques. *Mémoire de DEA, Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 30p.

[158] **RUSSEL J. D. et FRASER A. R.** (1994) Infrared methods. *In: Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods by M.J. Wilson, Published by Chapman & Hall, London*, 11-61.

[159] **SALAH S.** (2000) Weathering processes at the natural nuclear reactor of Bangombé (Gabon). Identification and geochemical modeling of the retention and migration mechanisms of uranium and rare earth elements. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 333p.

[160] **SAMUEL J., ROUAULT R. et BESNUS Y.** (1985) Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analusis,* 13, 312-317.

[161] **SCHALTEGGER U., STILLE P., RAIS N., PIQUE A. et CLAUER N.** (1994) Neodymium and strontium isotopic dating of diagenesis and low-grade metamorphism of argillaceous sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 58, 1471-1481.

[162] **SCOLARI G., LILLE R. et GIOT D.** (1973) Nomenclature et classification des roches sédimentaires (roches détritiques terrigènes et roches carbonatées). *Bulletin BRGM section IV,* 2, 57-132.

[163] **SPEARS D. A., KANARIS-SOTIRIOU R., RILEY N. et KRAUSE P.** (1999) Namurian bentonites in the Pennine Basin, UK - origin and magmatic affinities. *Sedimentology,* 46, 385-401.

[164] **SRODON J.** (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals,* 28, 6, 401-411.

[165] **SRODON J.** (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays and Clay Minerals,* 32, 5, 337-349.

[166] **SRODON J.** (1999a) Extracting K-Ar ages from shales: a theoritical test. *Clay Minerals,* 33, 375-378.

[167] **SRODON J.** (1999b) Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives. *Clay Minerals,* 34, 27-37.

[168] **SRODON J.** (2000) Reply to discussion of "Extracting K-Ar ages from shales: a theoritical test". *Clay Minerals,* 35, 605-608.

[169] **SRODON J. et CLAUER N.** (2001) Diagenetic history of Lower Paleozoic sediments in Pomerania (northern Poland), traced across the Teisseyre-Tornquist tectonic zone using mixed-layer illite-smectite. *Clay Minerals,* 36, 15-27.

[170] **SRODON J., CLAUER N. et EBERL D. D.** (Soumis) Interpretation of K-Ar dates of illitic clays from sedimentary rocks aided by modelling.

[171] **SRODON J., EBERL D. D. et DRITS V. A.** (2000) Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism. *Clays and Clay Minerals,* 48, 4, 446-458.

[172] **STEIGER R. H. et JAGER E.** (1977) Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters,* 36, 359-362.

[173] **STILLE P. et CLAUER N.** (1994) The process of glauconitization: chemical and isotopic evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 117, 253-262.

[174] **SUCHA V., KRAUS I., GERTHOFFEROVA H., PETES J. et SEREKOVA M.** (1993) Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. *Clay Minerals,* 28, 243-253.

[175] **TAYLOR S. R. et McLENNAN S. M.** (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution. *Blackwell, Oxford*, 312p.

[176] **THIERRY J.** (2000) Explanatory notes. *Atlas peri-Tethys, Paris*.

[177] **THIERRY J. (Coord.), CARIOU E., DUBOIS P., FILY G., GABILLY J., LAURIN B., LE ROUX J., LORENZ J., RIOULT M. et YAPAUDJIAN L.** (1980) Jurassique moyen. *In: Megnien C. et Megnien F., Synthèse géologique du bassin de Paris, vol. II : Stratigraphie et paléogéographie, Mém. BRGM,* 101, 125-193.

[178] **TOULKERIDIS T., CLAUER N., CHAUDHURI S. et GOLDSTEIN S. L.** (1998) Multimethod (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd) dating of bentonite minerals from the eastern United States. *Basin Research,* 10, 261-270.

[179] **TRICCA A.** (1997) Mécanismes de transport des métaux lourds dans les eaux de surface et souterraines. Aspects géochimiques et isotopiques. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 234p.

[180] **VERDOUX P.** (1997) Contribution des systématiques Rb/Sr et U/Pb à la caractérisation des circulations et des paléocirculations de fluides en domaine continental entre 0 et 2000m de profondeur. Conséquences sur les ressources en eaux et le stockage des déchets radioactifs. *Thèse Université Montpellier II, Montpellier*, 342p.

[181] **WEAVER C. E. et POLLARD L. D.** (1973) The chemistry of clay minerals. *Developments in sedimentology, Elsevier, Sci. Publ. Co., Amsterdam Oxford New York,* 15, 213p.

[182] **WEBER F. et LARQUE P.** (1973) Mise au point d'une méthode d'analyse minéralogique quantitative par diffraction des rayons X. Application au dosage du quartz, des feldspaths et des carbonates dans les roches sédimentaires et les profils d'altération. *Analusis,* 2, 15-29.

[183] **WEDEPOHL K. H., CORRENS C. W., SHAW D. W., TUREKIAN K. K. et ZEMANN J.** (1972) Hanbook of geochemistry. *Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag.,* vol. II-4 K(36)-Ba(56).

[184] **WILSON M. J.** (1987) Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. *Proceeding of the International Clay Conference, Denver,* 8, 167-173.

[185] **WILSON M. J.** (1999) The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals,* 34, 7-25.

[186] **WINCHESTER J. A. et FLOYD P. A.** (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical geology,* 20, 325-343.

[187] **WRAY D. S.** (1995) Origin of clay-rich beds in Turonian chalks from Lower Saxony, Germany - a rare-earth element study. *Chemical Geology,* 119, 161-173.

[188] **YLAGAN R. F., PEVEAR D. R. et VROLIJK P. J.** (2000) Discussion of "Extracting K-Ar ages from shales: a theoritical test". *Clay Minerals,* 35, 599-604.

[189] **YUSTA I., HERRERO J. M. et VELASCO F.** (1991) Sr/Ca, Mg/Ca and Mn/Fe distribution patterns in Urgonian carbonates from western Biscay (Spain). *Geogaceta,* 10, 100-103.

[190] **ZUTHER M., BROCKAMP O. et CLAUER N.** (2000) Composition and origin of clay minerals in Holocene sediments from the south-eastern North Sea. *Sedimentology,* in press.

[191] **ZWINGMANN H., CLAUER N. et GAUPP R.** (1999) Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, $\delta^{18}O$) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 18, 2805-2823.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Production française d'électricité en 1973 et 1992.
Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire (document COGEMA modifié).
Figure 3 : Les trois voies de recherches définies par la loi Bataille (document ANDRA).
Figure 4 : Sites susceptibles d'accueillir en 1998 un laboratoire souterrain.

Chapitre I : Présentation des sites (Meuse/Haute-Marne et Gard)

Figure I-1 : Paléogéographie péri-téthysienne au Callovien moyen (extrait de Atlas peri-Tethys, Crasquin S. (Coord.), 2000).
Figure I-2 : Essai de reconstitution des gradients d'apports de smectites et de kaolinite sur la bordure est-armoricaine au Callovo-Oxfordien. Différenciation des apports externes et internes (Dugué, 1991). Sm=smectites, K= kaolinite.
Figure I-3 : Carte de situation et localisation du site d'étude (données ANDRA 1996 modifiées, d'après données BRGM 1994).
Figure I-4 : Coupe géologique du Nord-Est de la Haute-Marne (extrait de Roubeuf, 2000). La localisation approximative de la coupe est donnée en figure I-3.
Figure I-5 : Log stratigraphique simplifié du forage HTM102 (modifié d'après données ANDRA 1996) et localisation des échantillons.
Figure I-6 : Paléogéographie péri-téthysienne au Cénomanien supérieur (extrait de Atlas peri-Tethys, Crasquin S. (Coord.), 2000).
Figure I-7 : Carte de situation et localisation du site d'étude du Gard (Extrait de Roubeuf, 2000).
Figure I-8 : Coupes géologiques N-S des secteurs est et ouest du canton de Bagnols-sur-Cèze (modifiées de Roubeuf, 2000).
Figure I-9 : Log stratigraphique simplifié du forage MAR501 (modifié d'après données ANDRA 1996) et localisation des échantillons.

Chapitre II : Description du matériel et des méthodes

Figure II-1 : Représentation schématique des structures cristallines de minéraux argileux de type 1:1 (a) et 2:1 (b) montrant les relations entre couches octa- et tétraédriques et les espaces interfoliaires (extrait de Clauer et Chaudhuri, 1995). L'équidistance d entre deux feuillets est également matérialisée.
Figure II-2 : Signification du Reichweite. Considérons deux minéraux différents A et B constitués de feuillets élémentaires et formons un minéral à partir du mélange de A et B. Le minéral de gauche (A>B) est dit désordonné (R0) car la probabilité que le voisin de A soit un autre feuillet A n'est pas nulle (pAA>0). Dans le minéral de droite (A<<B), cette probabilité devient nulle (sur la représentation schématique, les voisins de A sont toujours des feuillets B). On dit que le minéral est ordonné (R>0).
Figure II-3 : Schéma de principe du cryostat et cycle de température programmé. Les échantillons sont réduits en dés et mis dans une bouteille en polyéthylène remplie d'eau distillée. L'ensemble est conditionné dans un sac scellé pour éviter le contact avec la solution antigel du cryostat. Une fois le cryostat plein (une vingtaine de bouteilles), des cycles successifs de gel et de dégel sont obtenus par le système de refroidissement au fréon et la résistance chauffante ; l'agitation continue garantissant une bonne homogénéité des températures dans la solution antigel.
Figure II-4 : Réponse type d'une molécule di- ou tri-atomique à un rayonnement infrarouge (d'après Goodman, 1994).
Figure II-5 : Diagramme optique du spectromètre IRTF.
Figure II-6 : Protocole schématique de lixiviation à l'eau distillée de la roche totale.
Figure II-7 : Schéma de désintégration de ^{40}K. ① - capture électronique avec émission d'un rayon γ, ② - capture électronique sans émission d'un rayon γ, ③ - émission d'un positron, et ④ - émission β. Est également indiqué le pourcentage de ^{40}K qui se désintègre pour chaque mode (d'après Dalrymple et Lanphere, 1969).
Figure II-8 : Diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$. Au départ, les minéraux sont co-

génétiques. Ils ont la même composition isotopique. Par contre, les minéraux n'intègrent pas de la même façon Rb et Sr et le rapport Rb/Sr varie d'un échantillon à l'autre, expliquant l'étalement des points le long de l'axe des abscisses. A partir de la fermeture du système, le ^{87}Rb se désintègre en $^{87}Sr_{rad}$ ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ↗ et $^{87}Rb/^{86}Sr$↘ suivant une pente –1 car un atome de Rb donne un atome de Sr). L'alignement actuel nous donne l'âge du système depuis sa fermeture et sa composition isotopique initiale.

Chapitre III : Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne

Figure III-1 : Diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths/ Carbonates/Argiles (d'après Scolari et al., 1973). Par rapport à Scolari et al., le pôle Silexite n'est pas représenté par la silice mais par toutes les phases silicatées, minéraux argileux non compris (Quartz+Feldspaths). Dans le pôle carbonate, sont prises en compte calcite et dolomite.

Figure III-2 : Diagramme triangulaire Quartz+feldspaths/carbonates/argiles des échantillons du forage HTM102 (légende en figure III-1).

Figure III-3 : Evolutions des teneurs en éléments majeurs et en traces en fonction de la profondeur. a. éléments majeurs (teneurs exprimées en poids d'oxyde). b. éléments en traces (en ppm).

Figure III-4 : Corrélation minéraux argileux-teneurs en K_2O (légende figurés en figure III-2).

Figure III-5 : Evolutions des rapports élémentaires (ppm/ppm) en fonction de la profondeur.

Figure III-6 : Spectres de terres rares roche totale normalisés aux chondrites – forage HTM102.

Figure III-7 : Spectres de terres rares roche totale normalisés aux PAAS – forage HTM102.

Figure III- 8 : Evolution des teneurs en TR en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

Figure III-9 : Evolution de Ce^*_{pn} en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

Figure III-10 : Evolution du facteur d'enrichissement $(La/Yb)_{pn}$ en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-5).

Figure III-11 : Corrélation entre Ce^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$. Voir texte pour explication (légende figurés en figure III-5).

Figure III-12 : Variations des teneurs en Si, Na et U dans les lixiviats à l'eau distillée en fonction de la profondeur.

Figure III-13 : Variations du rapport K/Rb en fonction de la profondeur (légende figurés en figure III-12)

Figure III-14 Variations de teneurs en Mn, Zn et Pb (µg/g) dans les lixiviats à l'acide dilué en fonction de la profondeur.

Figure III-15 : Variations des rapports élémentaires (ppm/ppm) Mg/Ca et Sr/Ca et du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les lessivats à l'acide dilué (HCl 1N) en fonction de la profondeur. Les données sur les calcites de Maes (2001) ont été obtenues par lixiviation à HAc (acide acétique) de la roche provenant de différents forages ANDRA.

Figure III-16 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des lessivats à l'acide dilué. Seuls les spectres complets sont représentés (de 376 à 454m).

Figure III-17 : Corrélation entre les anomalies en Ce dans la roche totale et dans les lessivats à l'acide dilué.

Figure III-18 : Corrélation entre les contributions en $\%_p$ de Ca (en haut) et de Na (en bas) dans les eaux de désagrégation et les lessivats à l'eau distillée. Sont représentées également la droite de corrélation 1:1 (trait plein) et les droites d'écart à cette corrélation à ± 10% (pointillés longs) et à ± 20% (pointillés courts).

Chapitre IV : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

Figure IV-1 : Evolution de la teneur en argiles (a), de la composition minéralogique semi-quantitative de la fraction <2µm (b) et de la proportion de minéraux gonflants (%S) dans les I/S (c) en fonction de la profondeur. La variation du niveau marin relatif est également reportée.

Figure IV-2 : Comparaison des spectres naturels normal (séché à l'air) et saturé à l'éthylène-glycol de deux échantillons du forage HTM102 avec des spectres théoriques obtenus par NEWMOD© (représentés en fonction de 2θ). Il est nécessaire dans la plupart des cas de remplacer le pôle « illite » par un I/S très illitique (S<10%) afin d'expliquer la légère diminution du pic à 10Å après le traitement au glycol. Ceci a pour conséquence de faire diminuer la valeur de %S dans I/S, malgré la présence d'I/S très smectitique (S=70% dans HTM2089 par ex. pour un %S voisin seulement de 30%).

Figure IV-3 : Diagramme CMP de quatre échantillons de la fraction 0,2-2µm de la cible argileuse.

Figure IV-4 : Variation de la position des bandes d'absorption des IR en fonction de la profondeur pour la fraction inférieure à 0,2 µm. a. de 340 à 412 m – b. de 418 à 485 m.
Figure IV-5 : Détails des variations de la position des bandes d'absorption (de haut en bas : 3800-3300, 1300-300 et 950-450 cm^{-1}) de 340 à 412 m (à gauche) et de 418 à 485 m (à droite).
Figure IV-6 : Spectres d'absorption des IR de trois échantillons pour la fraction <0,2µm (trait plein) et la fraction 0,2-2µm (trait pointillé).
Figure IV-7 : Diagramme triangulaire Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (en $\%_{po}$) des différentes fractions argileuses (forage HTM102).
Figure IV-8 : Diagramme triangulaire Na_2O-CaO-K_2O (en $\%_{po}$) des différentes fractions argileuses (forage HTM102). La légende des figurés est donnée en Figure IV-7.
Figure IV-9 : Evolution en fonction de la profondeur des teneurs (en ppm) de Sr, Ba et U et du rapport Sr/Ca (en ppm/ppm) dans les différentes fractions granulométriques (forage HTM102).
Figure IV-10 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des fractions argileuses.
Figure IV-11 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses en fonction de la profondeur (forage HTM102). Les valeurs K-Ar (à gauche) sont systématiquement supérieures à l'âge stratigraphique compris entre 160 et 152Ma (en pointillés). Les variations des teneurs en K_20 et en $^{40}Ar_{rad}$ dans les fractions <0,2µm (figurés vides) et 0,2-2µm (figurés pleins) sont également reportées en fonction de la profondeur.
Figure IV-12 : Comparaison des modèles d'interstratification (MacEwan crystallites) et des particules fondamentales (extrait de Nadeau, 1999).
Figure IV-13 : Compositions chimiques des particules fondamentales reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite). Les symboles distinguent chaque échantillon et les couleurs chaque fraction granulométrique (domaine grisé : cible argileuse, figures IV-7&8).
Figure IV-14 : Valeurs K-Ar des particules fondamentales en fonction de la profondeur. La zone grisée correspond aux variations des valeurs K-Ar des fractions granulométriques de la cible (Figure IV-11).
Figure IV-15 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar$ en fonction de $^{40}K/^{36}Ar$ pour les fractions <0,02µm et 0,02-0,05µm des particules fondamentales, la fraction 0,05-0,2µm ne présentant pas de corrélation.
Figure IV-16 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des résultats des expériences de lixiviations à HCl dilué (1N). (a) Fraction <0,2µm. (b) Valeurs moyennes des lessivats et résidus des fractions <0,2µm. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante.
Figure IV-17 : Spectres de terres rares des lessivats et des résidus, normalisés à la fraction non-traitée correspondante (fractions <0,2µm). La forme concave des lessivats est similaire à celle de spectres de phosphates. Légende : L= lessivat, R = Résidu, xxx m = profondeur de l'échantillon
Figure IV-18 : Données Rb-Sr des lessivats, résidus et fractions non-traitées reportées dans un diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$ (fractions <0,2µm).
Figure IV-19 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des compositions chimiques moyennes des lessivats et résidus, obtenues après lixiviation à HCl dilué (1N) sur les particules fondamentales. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante. Les résultats obtenus pour la fraction <0,2µm (Figure IV-16) sont également reportés (figurés grisés).
Figure IV-20 : Compositions chimiques des particules fondamentales reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite), après saturation Na (domaine hachuré) et après lavage HCl (Résidus : domaine orange et lessivats : domaine bleu). Les symboles distinguent chaque échantillon et les couleurs chaque fraction granulométrique (domaine grisé : cible argileuse, figures IV-7&8).
Figure IV-21 : Diagramme de mélange $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de 1/Sr. La distinction est faite par échantillon (forme du figuré) et par fraction granulométrique (couleur du figuré). Les lessivats, résidus et fractions non-traitées sont regroupés par zone de couleur. Pour éviter la confusion entre les résidus et les fractions non-traitées, proches sur le diagramme, les figurés des fractions non-traitées on été représentés par des figurés pleins.
Figure IV-22 : Corrélations dans les lessivats entre les teneurs en Na_2O et (a) les teneurs en Sr et (b) le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Dans les fractions <0,02 et 0,02-0,05µm, les fortes teneurs en Na_2O correspondent aux teneurs en Sr les plus faibles et aux rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus radiogéniques.
Figure IV-23 : Compositions chimiques des fractions <0,2µm reportées dans un diagramme Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (à gauche) et un diagramme CaO-Na_2O-K_2O (à droite) avant (domaine grisé) et après lavage HCl (résidus et lessivats).

Figure IV-24 : Spectres de DRX pour les différentes fractions granulométriques de bentonite. Comparaison avec les décompositions RX obtenues avec NEWMOD© (I/S : Illite/Smectite - I : Illite - K : Kaolinite).
Figure IV-25 : Diagramme Céladonite-Muscovite-Pyrophyllite (d'après Hower et Mowatt, 1966) des fractions granulométriques du niveau de bentonite (351,41m, forage HTM102) à partir des analyses au STEM.
Figure IV-26 : Diagrammes Al_2O_3–MgO–Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite) des fractions granulométriques du niveau de bentonite (351,41m, forage HTM102) comparées à celles de la cible argileuse du même forage.
Figure IV-27 : Spectres de terres rares des fractions granulométriques de la bentonite normalisés par rapport aux PAAS. En encadré, mêmes échantillons ainsi que les PAAS (pointillés gras) normalisés aux chondrites. Le cadre grisé correspond aux échantillons HTM 2660 (346m) et HTM 781 (352m), encadrant le niveau de bentonite pour les fractions <0,2µm, 0,2-2µm et <2µm. (PAAS et CHON de Lipin et McKay, 1989).
Figure IV-28 : Diagrammes de discrimination magmatique : (a) Zr/TiO_2 en fonction de Nb/Y (Winchester et Floyd, 1977, fig. 6) – (b) SiO_2 en fonction de Zr/TiO_2 (Winchester et Floyd, 1977, fig. 2) – (c) Na_2O+K_2O en fonction de SiO_2 (Le Maitre, 1989).
Figure IV-29 : Représentation sous forme d'un « spider diagram » des résultats des expériences de lixiviations à HCl dilué (1N) des fractions granulométriques de la bentonite. Les teneurs sont normalisées par rapport à la fraction non-traitée correspondante.
Figure IV-30 : Spectres de terres rares des résidus et des lessivats comparés à ceux des fractions non traitées. Les teneurs sont normalisées par rapport aux PAAS.
Figure IV-31 : Diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr = f(^{87}Rb/^{86}Sr)$ des lessivats (en bleu) et résidus (en orange) des fractions granulométriques de la bentonite. Les âges lessivats-résidus et les ordonnées à l'origine (en bleu clair) ont été calculés avec ISOPLOT (Ludwig, 1991). Les âges K-Ar sont également reportés à titre de comparaison.
Figure IV-32 : Exemple de stylolites dans les calcaires oxfordiens. Echantillon HTM 2159 (135,4m), forage HTM102.
Figure IV-33 : Représentation dans des diagrammes Al_2O_3–MgO–Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite) des variations de compositions géochimiques des fractions argileuses des stylolites, du niveau de bentonite et de la cible argileuse du Callovo-Oxfordien.
Figure IV-34 : Spectres de terres rares normalisés à celui des PAAS des fractions argileuses de stylolites.
Figure IV-35 : Valeurs K-Ar en fonction du pourcentage de feuillets illitiques (%I) déduit des décompositions NEWMOD© pour les fractions <0,2µm et 0,2-2µm du forage HTM102. Quel que soit le mélange envisagé, il faut au moins trois pôles (ici A, D1 et D2) pour permettre d'expliquer les variations des points expérimentaux dans ce type de diagramme, dont un pôle diagénétique proche de celui de la bentonite.
Figure IV-36 : Exemple de modélisation des variations des âges K-Ar des différentes fractions granulométriques des échantillons du forage HTM102 (bentonite, particules fondamentales, cible argileuse). Les différents pôles sont reliés par les courbes de mélanges calculées à partir du mélange de composition en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ de chaque pôle. Les figurés sur les courbes représentent les fractions de mélange de 10 à 90% (de gauche à droite).
Figure IV-37 : Variations temporelles des contributions des pôles A (authigène), D1 et D2 (détritiques) déterminées à partir des équations de mélange pour la fraction <0,2µm. Les zones coloriées représentent les variations des contributions de chacun des pôles en fonction des teneurs en K_2O et des âges leur étant attribués. La ligne pleine dans ces zones correspond aux contributions calculées pour l'exemple de la figure IV-36 (pôle A : 138Ma/1,7%$_{po}$, D1 : 150Ma/5%$_{po}$ et D2 : 320Ma/5%$_{po}$). Noter les corrélations des ces variations avec celles du niveau marin relatif.
Figure IV-38 : Lessivats et résidus des lavages à HCl dilué des particules fondamentales dans un diagramme isochrone $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $^{87}Rb/^{86}Sr$. Les droites ont des pentes calculées à partir des âges K-Ar de chaque échantillon et permettent de déterminer les $^{87}Sr/^{86}Sr$ à l'origine.

Chapitre V : Résultats sur roches totales des siltites du Gard

Figure V-1 : Diagramme triangulaire Quartz+feldspaths/carbonates/argiles des échantillons du forage MAR501 (légende figure III-1).
Figure V-2 : Evolutions des teneurs en éléments majeurs et en traces en fonction de la profondeur dans le forage MAR501. (a) Eléments majeurs (en poids d'oxydes). (b) Eléments en traces (en ppm).

Figure V-3 : Spectres de terres rares des siltites du Gard et de leurs encaissants gréseux normalisés par rapport aux chondrites (forage MAR501).
Figure V-4 : Spectres de terres rares des siltites du Gard (en haut) et de leurs encaissants gréseux (en bas) normalisés par rapport aux PAAS (forage MAR501).
Figure V-5 : De gauche à droite et de haut en bas : facteur d'enrichissement $(La/Yb)_{pn}$, teneurs en terres rares (ΣTR), anomalies en Ce et en Eu (Ce^*_{pn} et Eu^*_{pn}), en fonction de la profondeur, des roches totales dans le forage MAR501. Ces paramètres ont été déterminés à partir des teneurs normalisées par rapport aux PAAS (pn).
Figure V-6 : Evolution en fonction de la profondeur des rapports K/Rb, K/Na et U/Th (ppm/ppm) dans les lessivats à l'eau distillée (forage MAR501). Les flèches indiquent les points hors graphique. Les niveaux Q1 et C1, C2 et C3 sont également signalés.
Figure V-7 : Evolution en fonction de la profondeur des rapports K/Rb, Mg/Ca et U/Th (ppm/ppm) dans les lessivats à l'acide dilué (forage MAR501). Les flèches indiquent les points hors graphique. Les niveaux Q1 et C1, C2 et C3 sont également signalés.
Figure V-8 : Spectres de terres rares des lessivats HCl normalisés aux PAAS. Les lignes pointillées correspondent aux encaissants gréseux.
Figure V-9 : Evolution des compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des lessivats à HCl dilué en fonction de la profondeur. Les compositions isotopiques de l'eau de mer au Gargasien et au Vraconien (Lancelot, 1999 et références citées) ont également été reportées. Ces valeurs sont par ailleurs en accord avec les données obtenues sur les carbonates extraits de roches de même âge à l'affleurement dans le secteur (Rousset, 1998). Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des carbonates diagénétiques extraits par attaque ménagée des marnes gargasiennes et des siltites vraconiennes (Lancelot, 1999) ont également été reportés et sont plus radiogéniques que l'eau de mer contemporaine.

Chapitre VI : Etude des minéraux argileux du site du Gard

Figure VI-1 : Evolution de la composition minéralogique semi-quantitative de la fraction <2µm (à gauche) et des teneurs en argiles (à droite) en fonction de la profondeur (forage MAR501). Dans le diagramme de droite, les points en grisé correspondent aux échantillons dont la fraction argileuse n'a pas été extraite et donc non prise en compte dans le diagramme de gauche.
Figure VI-2 : (Haut) Spectre DRX (°2θ Cu) de la fraction <2µm désorientée de l'échantillon MAR 17622 (664m) comparé aux pics de diffraction de la glauconite et l'illite (fichiers ASTM). (Bas) Sur l'agrandissement de la zone voisine de d060 (≈ 1,5Å), les deux pics peuvent être attribués à l'illite et à la glauconite, indiquant que ces minéraux coexistent dans la fraction argileuse de cet échantillon.
Figure VI-3 : Diagramme CMP de la fraction <0,2µm (forage MAR501). Les domaines de répartition des charges (en équivalents pour 22 valences négatives) dans les formules structurales d'illites, de glauconites, de céladonites, d'interstratifiés illite/montmorillonite et de smectites sont extraits de Duplay (1982) d'après Weaver et Pollard (1973).
Figure VI-4 : Diagrammes triangulaires Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (a) et CaO-Na_2O-K_2O (b) de la fraction <2µm (forage MAR501).
Figure VI-5 : Corrélations entre les teneurs en Fe_2O_3+MgO et les teneurs en K_2O dans la fraction <2µm (forage MAR501).
Figure VI-6 : Diagrammes triangulaires Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO (a) et CaO-Na_2O-K_2O (b) des fractions <0,2µm et 0,2-2µm comparées à la fraction <2µm (forage MAR501).
Figure VI-7 : Evolution en fonction de la profondeur (a) des rapports Fe/Mg, K/Rb et U/Th (ppm/ppm) et (b) des teneurs en Th et U (ppm) et du rapport Mg/Ca (ppm/ppm) pour les différentes fractions granulométriques des argiles de la séquence du Gard (forage MAR501).
Figure VI-8 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux chondrites de la fraction <2µm (forage MAR501). Le spectre correspondant aux PAAS a également été reporté pour comparaison. Les spectres sont similaires bien que les argiles de la séquence du Gard présentent des teneurs plus faibles que celles des PAAS. Les grès cénomaniens sont caractérisés par les teneurs en terres rares les plus faibles.
Figure VI-9 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des fractions 0,2-2µm, <2µm et <0,2µm (forage MAR501). Les terres rares dans l'échantillon MAR 17622 (664m) sont enrichies dans la fraction 0,2-2µm et appauvries dans la fraction <0,2µm, traduisant la concentration des minéraux accessoires riches en terres rares dans la fraction grossière.
Figure VI-10 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses en fonction de la profondeur (forage

MAR501). Les valeurs K-Ar (à gauche) sont systématiquement supérieures à l'âge stratigraphique de 100Ma, à l'exception des niveaux gréseux pour lesquels les valeurs sont proches. Les variations des teneurs en K_2O et en $^{40}Ar_{rad}$ dans les différentes fractions sont également reportées en fonction de la profondeur.

Figure VI-11 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ pour les différentes fractions argileuses de la séquence du Gard (forage MAR501). Les points s'alignent selon une droite de mélange dont la pente fournit un âge apparent sans signification et une ordonnée à l'origine proche de la valeur atmosphérique. Les échantillons caractérisés par la présence de glauconites s'écartent de cet alignement suivant une pente proche de l'isochrone à 100Ma.

Figure VI-12 : Droites de mélanges théoriques avec des intercepts à l'origine positives dans des diagrammes isochrones. Dans chaque cas, la droite résulte du mélange de minéraux appartenant à deux paragénèses d'âges différents (paragénèses 1 et 2 d'âges définis par les isochrones 1 et 2 respectivement). Ar_0 désigne l'intercept à l'origine de la droite de mélange. Ar_{atm} désigne le rapport atmosphérique et Ar_i la composition isotopique initiale en Ar des paragénèses 1 et 2 lorsque celle-ci diffère de celle de l'atmosphère. Voir texte pour les détails de chaque cas.

Figure VI-13 : Profils d'évolution des teneurs en éléments majeurs analysées au MEB le long de transects sur sections polies. (haut) BAG 47 grain c. (bas) BAG 28.

Figure VI-14 : Evolution des compositions chimiques en éléments majeurs entre les grains de glauconites (G) et le surnageant (S) récupéré après traitement aux ultrasons, reportées dans des diagrammes Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3 (à gauche) et CaO-Na_2O-K_2O (à droite). Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fractions S et G. Le domaine des fractions argileuses du forage MAR501 est reporté en grisé (cf. figure VI-6).

Figure VI-15 : Spectres de terres rares normalisés par rapport aux PAAS des grains de glauconites (G) et des surnageants (S) récupérés après traitement aux ultrasons. Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fractions S et G.

Figure VI-16 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ pour les glauconites avant et après traitement aux ultrasons (NT et G) et le surnageant récupéré après traitement (S) (Forage MAR202/203).

Figure VI-17 : Vue d'ensemble des carottes 11234-K57 et 11235-K57 correspondant à la zone de fracture reconnue à 601,45m dans le forage MAR501 (d'après Verdoux, 1997). La localisation des 5 échantillons étudiés a été reportée. RT_f 1 et 2 correspondent à des clastes de la roche encaissante repris dans la zone broyée. G_f 1 et 2 représentent les ciments argileux autour des ces clastes. RT_s 1 désigne l'échantillon de roche totale prélevé hors de la zone broyée.

Figure VI-18 : Spectres des éléments majeurs (a et b), des éléments en traces (c et d) et des TR (e et f) dans les fractions <2µm (a, c, e) et <0,x µm (b, d, f) des échantillons de la fracture à 601,5m (forage MAR501) et des deux échantillons de la séquence argileuse de Marcoule encadrant cette fracture. Les teneurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne élémentaire dans chaque fraction des échantillons de la cible compris entre 540 et 654m de profondeur.

Figure VI-19 : Diagramme isochrone $^{40}Ar/^{36}Ar = f\ (^{40}K/^{36}Ar)$ des fractions argileuses extraites de la fracture. Les points des fractions <0,x µm s'alignent suivant une droite de mélange différente de celle observée dans les fractions argileuses de la séquence du Gard.

Liste des Tableaux

Chapitre I : Présentation des sites (Meuse/Haute-Marne et Gard)

Tableau I-1 : Perméabilités du Callovo-Oxfordien et des encaissants calcaires (Forage HTM102, Données ANDRA 1996)

Tableau I-2 : Capacité d'échange cationique du Callovo-Oxfordien <2µ (Données ANDRA 1996).

Tableau I-3 : Liste des échantillons sélectionnés (en grisé, échantillons des encaissants) – Forage HTM102.

Tableau I-4 : Valeurs de perméabilité de la CSM.

Tableau I-5 : Liste des échantillons sélectionnés (en grisé, échantillons des encaissants) – Forage MAR501.

Chapitre II : Description du matériel et des méthodes

Tableau II-1 : Classification des phyllosilicates (Bailey, 1980).
Tableau II-2 : Les différents types de smectites (Holtzapffel, 1985).
Tableau II-3 : Abondances des isotopes du potassium

Chapitre III : Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne

Tableau III-1 : Composition minéralogique semi-quantitative roche totale du Callovo-Oxfordien du site de M/HM (forage HTM102) et de ses encaissants calcaires (en grisé).
Tableau III-2 : Composition chimique (en µg/g) des lessivats à l'eau distillée (sld = sous la limite de détection)
Tableau III-3: Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des lessivats à l'eau distillée.
Tableau III-4: Composition chimique (en µg/g) des lessivats à l'acide dilué (sld = sous la limite de détection).
Tableau III-5 : Teneurs en TR (en ng/g, sauf ΣREE en µg/g) des lessivats à l'acide dilué (sld = sous la limite de détection). Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn}, $(La/Yb)_{pn}$ correspondent respectivement à l'anomalie en Ce et en Eu et au facteur d'enrichissement normalisés par rapport au PAAS.
Tableau III-6 : Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des eaux de désagrégation.

Chapitre IV : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

Tableau IV-1 : Résultats de la simulation des spectres par NEWMOD©.
Tableau IV-2 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris.
Tableau IV-3 : Résultats K-Ar sur particules fondamentales.
Tableau IV-4 : Composition des spectres théoriques obtenus avec NEWMOD©. Dans chaque cas, les I/S sont identiques (Ns=14 - d(001)=9,98 ;15,2 ;16,9Å - K=0,5 - Fe=0,2 - cation interfoliaire Ca). La composition chimique a été déduite des analyses réalisées sur les fractions granulométriques (cf. paragraphe suivant).
Tableau IV-5 : Compositions chimiques (majeurs, traces et TR) des fractions granulométriques de la bentonite (351,41m, forage HTM102). Les teneurs en éléments majeurs sont exprimées en poids d'oxydes ($\%_{po}$) et celles en éléments traces et en terres rares en ppm. Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement l'anomalie en Ce, en Eu et le facteur d'enrichissement, les teneurs étant normalisées par rapport aux PAAS. sld = sous la limite de détection, nd = non déterminé.
Tableau IV-6 : Résultats K-Ar sur la bentonite (forage HTM102).
Tableau IV-7 : Résultats Rb-Sr dans les lessivats (L) et les résidus (R) de la bentonite.
Tableau IV-8 : Abondances relatives des minéraux argileux dans les stylolites.
Tableau IV-9 : Compositions chimiques de la fraction <2µm des stylolites (majeurs en $\%_{po}$ et traces en ppm).
Tableau IV-10 : Résultats K-Ar obtenus sur la fraction <2µm des stylolites.
Tableau IV-11 : Calcul à partir des âges K-Ar du rapport initial $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ des résidus de lavage à HCl dilué des particules fondamentales.

Chapitre V : Résultats sur roches totales des siltites du Gard

Tableau V-1 : Composition minéralogique semi-quantitative roche totale du Vraconien du site du Gard et de ses encaissants gréseux (forage MAR 501).
Tableau V-2 : Compositions chimiques des lessivats à l'eau distillée des siltites du Gard (en grisé encaissants gréseux). sld = sous la limite de détection.
Tableau V-3 : Contribution en $\%_p$ de chaque cation à la chimie des lessivats à l'eau distillée (en gras >20$\%_p$).
Tableau V-4 : Compositions chimiques (majeurs, traces, terres rares) et isotopiques ($^{87}Sr/^{86}Sr$) des lessivats à l'acide dilué des siltites du Gard et de leurs encaissants (en grisé). Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn}, $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement l'anomalie en Ce et en Eu et le facteur d'enrichissement, normalisés par rapport aux PAAS (pn). nd = non déterminé.

Chapitre VI : Etude des minéraux argileux du site du Gard

Tableau VI-1 : Teneurs en éléments traces et rapports élémentaires moyens (ppm et ppm/ppm) dans la séquence du Gard (forage MAR501).
Tableau VI-2 : Résultats K-Ar sur les fractions argileuses du Vraconien du site du Gard (forage MAR501).
Tableau VI-3 : Liste des glauconites étudiées (forage MAR 202/203).
Tableau VI-4 : Analyses semi-quantitatives au MEB (en %) des grains de glauconites. En grisé sont indiquées les analyses réalisées en bordure de grains, les autres étant réalisées au cœur du grain.
Tableau VI-5 : Compositions chimiques (éléments majeurs, en traces et terres rares) des fractions de glauconite (forage MAR 202/203). Les rapports élémentaires sont exprimés en ppm/ppm. Ce^*_{pn}, Eu^*_{pn} et $(La/Yb)_{pn}$ désignent respectivement les anomalies en Ce et en Eu et le facteur d'enrichissement calculés à partir des teneurs normalisées par rapport aux PAAS.
Tableau VI-6 : Résultats K-Ar sur glauconites du Gard (forage MAR 202/203).
Tableau VI-7 : Compositions minéralogiques semi-quantitative (%) des fractions de la fracture (forage MAR 501).
Tableau VI-8 : Compositions chimiques (éléments majeurs en $\%_{po}$, éléments en traces et TR en ppm, rapports élémentaires en ppm/ppm) des fractions <2 et <0,x µm des échantillons de la fracture du Gard à 601,5m de profondeur (Forage MAR501). Les fractions correspondantes des échantillons à proximité de cette fracture sont également reportées.
Tableau VI-9 : Résultats K-Ar des échantillons extraits de la fracture à 601,5m de profondeur (Forage MAR501).

Planches photos

Chapitre III : Résultats sur roches totales des argilites de Meuse/Haute-Marne

Planche photo A (images MEB ES). (1) HTM 2089 (340m) : Quartz altéré entouré d'argiles. (2-4) HTM 80572 (358m) : pyrite enchâssée dans du gypse (altération probable de la pyrite), recouvrant un feldspath altéré. (3) HTM 2618 (363m) : pyrites framboïdales. (5) HTM 2618 (363m) : petits grains de quartz automorphes. (6) HTM 80572 (358m) : silice biogénique.
Planche photo B (1-4 images MEB ES ; 5-6 images MEB ER sur surfaces polies). (1-2) HTM 2618 (363m) : calcite néoformée (1) et calcite à bordures très altérées (2). (3) HTM 2089 (340m) : dolomite néoformée. (4) HTM 80572 (358m) : calcite secondaire de forme annulaire avec remplissage central de pyrite. Les empreintes de la pyrite dans la calcite indique que la pyrite est antérieure. (5-6) HTM 1072 (422m) : présence de carbonates polyphasés (Cn) et de calcites altérées (Ca), pyrites en veines (Pv) et framboïdales (Pf), organismes fossiles carbonatés (Of).

Chapitre IV : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

Planche photo C (images MEB ES). HTM 2089 (340m) : morphologie en flocons des particules argileuses.
Planche photo D : Photos au MET de la fraction <0,2µm à différentes profondeurs. On distingue les lattes néoformées en croissance sur les particules détritiques ou en amas. Barre échelle : 0,5 µm.
Planche photo E : Photos au MET des particules fondamentales. (a, b, c) : HTM 938 <0,02µm. (d, e) : HTM 80633 <0,02µm. (f) : HTM 1151 <0,02µm. (g, h) : HTM 2350 0,02-0,05µm. Barre échelle : 0,2µm.
Planche photo F : Observations au MET des morphologies des smectites K des particules argileuses de la bentonite. (a et b) Smectite floconneuse bien cristallisée. Les doublets observés en diffraction peuvent être attribués à un léger angle entre deux empilements. (c et d) Smectite floconneuse présentant un empilement turbostratique (le plus commun). (e) Smectite floconneuse de charge interfoliaire plus faible (K = 0,25 pour K = 0,57 et 0,41 pour a et c respectivement). Aucune morphologie en lattes n'a été observée dans les différents échantillons. Barre échelle en µm.

Chapitre VI : Etude des minéraux argileux du site de Meuse/Haute-Marne

Planche photo G : Différentes formes de grains de glauconite observées au MEB (ES). Certains présentent des fentes de rétraction en surface.
Planche photo H : Grains de glauconite observés au MEB (ES) après traitement aux ultrasons. On peut distinguer la présence de cristaux de pyrite (Py), de calcite (Ca), de quartz (Q) et de dolomite (Do).

ANNEXES

Sommaire des annexes

Annexe i : Listes des fractions extraites
Tableaux récapitulatifs des analyses

Annexe ii : Spectres DRX
Résultats NEWMOD© sur échantillons saturés à l'éthylène-glycol

Annexe iii : Chimie roches totales
Chimie des fractions argileuses
Chimie des particules fondamentales
Chimie Lessivat-Résidu-Non Traité
- Fractions <0,2µm
- Particules fondamentales
- Bentonite

ANNEXE i

Listes des fractions extraites

Liste des fractions argileuses extraites – forage HTM102

Liste des fractions argileuses extraites – forage MAR501

Tableau récapitulatif des analyses par fractions granulométriques - Forage HTM102

Tableau récapitulatif des analyses par fractions granulométriques - Forage MAR501

Liste des fractions argileuses extraites – forage HTM102

n° éch.	Prof. (m)	RT	<2µm	<0,2µm	0,2-2µm	<0,02µm	0,02-0,05µm	0,05-0,2µm
HTM 1716	321	x						
HTM 80613	331	x						
HTM 2089	340	x	x	x	x			
HTM 2660	346	x	x	x	x			
HTM 781	352	x	x	x	x			
HTM 80572	358	x						
HTM 2618	363	x	x	x	x			
HTM 80577	370	x	x	x	x			
HTM 875	376	x						
HTM 906	382	x						
HTM 938	389	x	x	x	x	x		x
HTM 957	394	x						
HTM 984	400	x	x					
HTM 1004	406	x	x					
HTM 1030	412	x	x	x	x			
HTM 1057	418	x	x	x	x			
HTM 1078	423	x	x					
HTM 1104	429	x	x					
HTM 1127	435	x	x	x	x			
HTM 1151	441	x	x	x	x	x	x	x
HTM 1171	447	x	x					
HTM 80633	454	x	x	x	x	x	x	x
HTM 1213	459	x	x					
HTM 80755	465	x	x	x	x			
HTM 2350	472	x	x	x	x	x	x	x
HTM 2637	478	x	x					
HTM 2642	480	x	x					
HTM 2648	485	x	x	x	x			
HTM 2653	489	x						

Liste des fractions argileuses extraites – forage MAR501

n° éch.	Prof. (m)	RT	Fraction <2µm	Fraction <0,2µm	Fraction 0,2-2µm
MAR 17282	495	x			
MAR 17290	499	x			
MAR 17297	507	x	x		
MAR 17306	510	x	x	x	x
MAR 17323	517	x			
MAR 17341	524	x	x		
MAR 8593	531	x			
MAR 17376	538	x	x	x	x
MAR 17400	544	x			
MAR 17430	551	x	x		
MAR 17454	557	x			
MAR 17486	565	x			
MAR 17494	571	x	x	x	x
MAR 18818	577	x	x		
MAR 18858	584	x	x		
MAR 18870	591	x	x	x	x
MAR 18891	598	x	x	x	x
MAR 17502	605	x	x		
MAR 17521	612	x	x		
MAR 17543	618	x	x		
MAR 18970	625	x	x	x	x
MAR 18986	632	x	x		
MAR 17576	640	x	x		
MAR 17581	647	x	x	x	x
MAR 17602	653	x	x		
MAR 17588	659	x	x		
MAR 17622	664	x	x	x	x
MAR 18945	667	x			
MAR 18926	680	x	x		
MAR 18918	695	x			

Tableau récapitulatif des analyses par fractions granulométriques

Forage HTM102

n° éch.	Prof. (m)	Fraction <2µm			Fraction <0,2µm									Fraction 0,2-2µm					
		DRX	Chimie	K-Ar	DRX	NEWMOD©	Chimie	K-Ar	Rb-Sr	Lavage HCl (chimie+Rb-Sr)	MET	STEM	IRTF	DRX	NEWMOD©	Chimie	K-Ar	MET	IRTF
HTM 2089	340	x	x	x	x	x	x	x					x	x	x	x	x		x
HTM 2660	346	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		
HTM 781	352	x	x	x	x	x	x	x					x	x	x	x	x		
HTM 2618	363	x	x	x	x	x	x	x			x		x	x	x	x	x		x
HTM 80577	370	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		
HTM 938	389	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
HTM 984	400	x	x	x															
HTM 1004	406	x	x	x															
HTM 1030	412	x	x	x	x	x	x	x			x		x	x	x	x	x		
HTM 1057	418	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
HTM 1078	423	x	x	x															
HTM 1104	429	x	x	x															
HTM 1127	435	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		
HTM 1151	441	x	x	x	x	x	x	x			x	x		x	x	x	x	x	x
HTM 1171	447	x	x	x															
HTM 80633	454	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x		
HTM 1213	459	x	x	x															
HTM 80755	465	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		
HTM 2350	472	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
HTM 2637	478	x	x	x															
HTM 2642	480	x	x	x															
HTM 2648	485	x	x	x	x		x	x					x	x		x			

Tableau récapitulatif des analyses par fractions granulométriques

Forage MAR501

n° éch.	Prof. (m)	Fraction <2µm			Fraction <0,2µm				Fraction 0,2-2µm		
		DRX	Chimie	K-Ar	DRX	Chimie	K-Ar	MET	DRX	Chimie	K-Ar
MAR 17297	507	x	x	x							
MAR 17306	510	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 17341	524	x	x	x							
MAR 17376	538	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 17430	551	x	x	x							
MAR 17494	571	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 18818	577	x	x	x							
MAR 18858	584	x	x	x							
MAR 18870	591	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 18891	598	x	x	x	x	x	x		x	x	x
MAR 17502	605	x	x	x							
MAR 17521	612	x									
MAR 17543	618	x	x	x							
MAR 18970	625	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 18986	632	x	x	x							
MAR 17576	640	x	x	x							
MAR 17581	647	x	x	x	x	x	x		x	x	x
MAR 17602	653	x	x	x							
MAR 17588	659	x	x	x							
MAR 17622	664	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR 18926	680	x	x	x							

ANNEXE ii

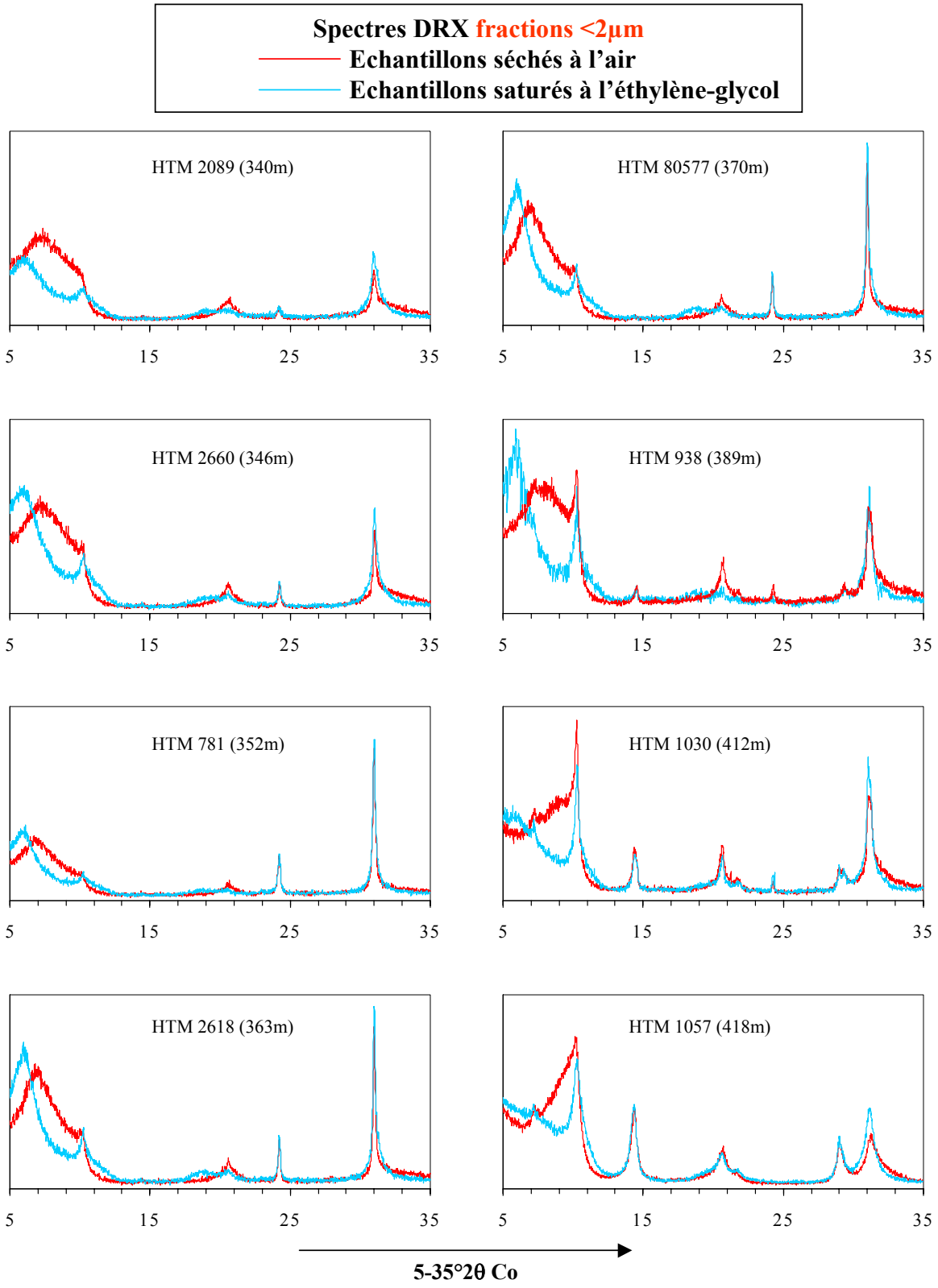
Spectres DRX et résultats NEWMOD© sur échantillons saturés à l'éthylène-glycol

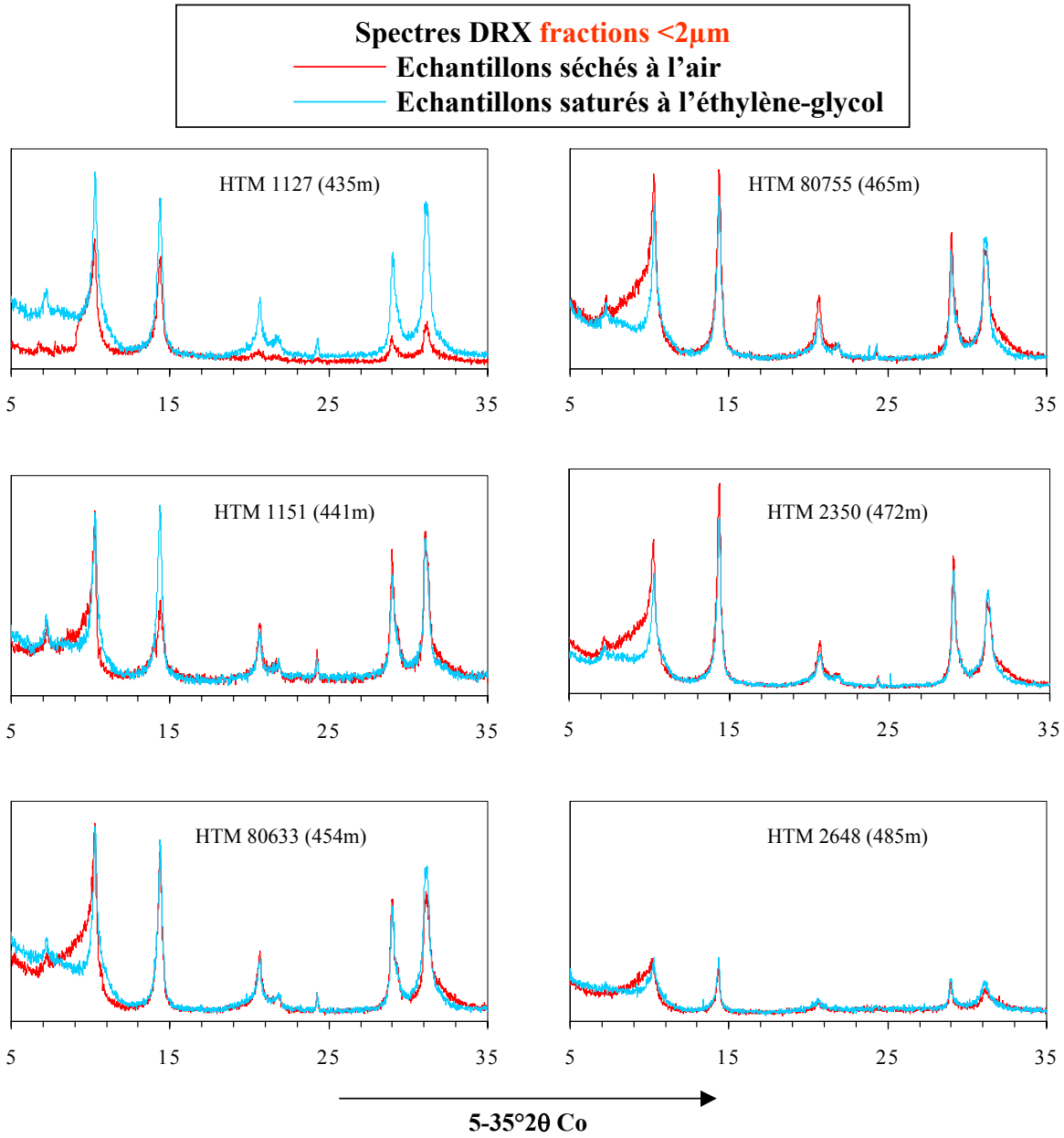
Spectres DRX de la fraction <2µm (normal et glycol) – forage HTM102

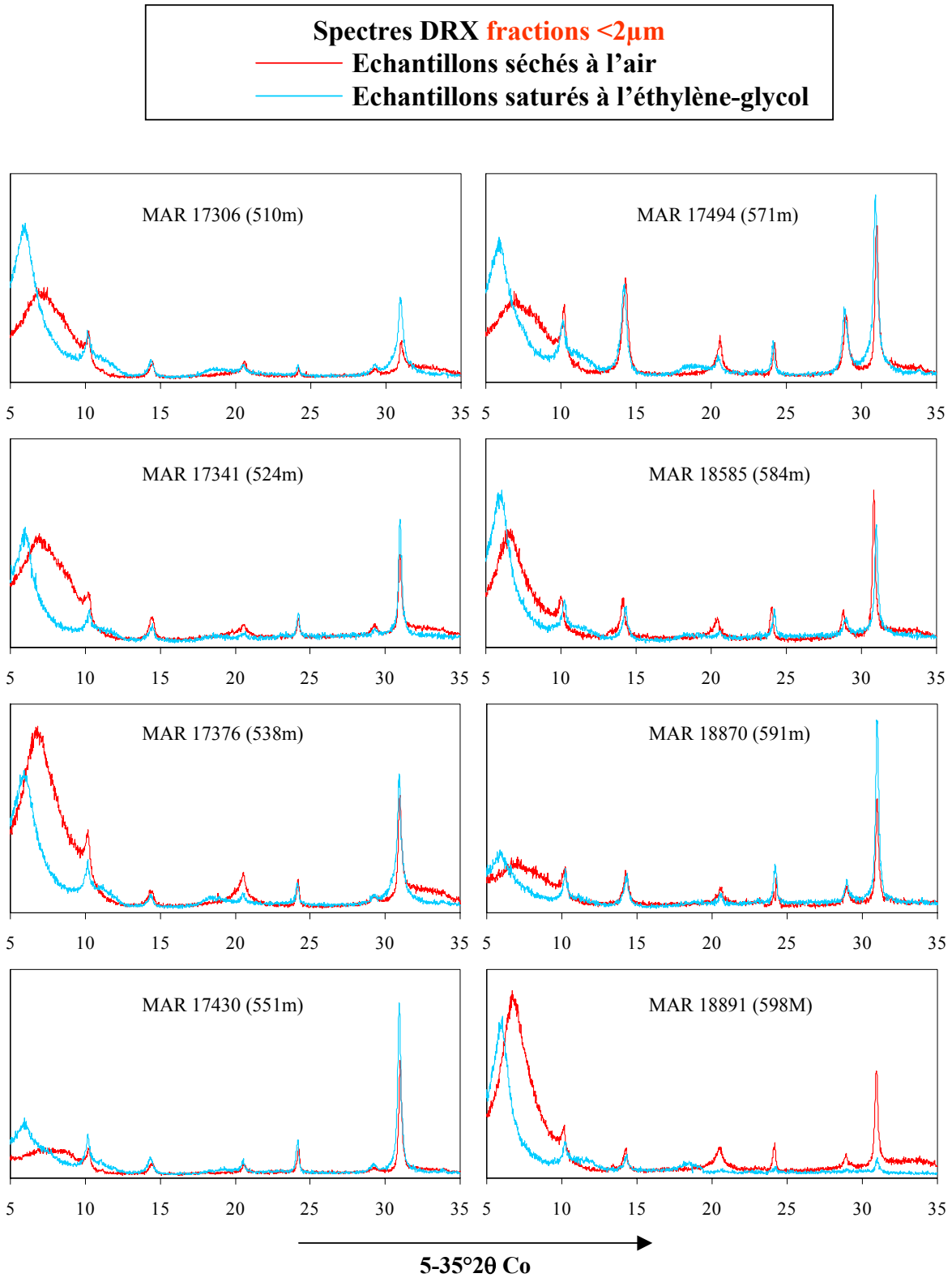
Spectres DRX de la fraction <2µm (normal et glycol) – forage MAR501

Résultats NEWMOD© sur fractions <0,2µm saturées à l'éthylène-glycol forage HTM102

Résultats NEWMOD© sur fractions 0,2-2µm saturées à l'éthylène-glycol forage HTM102


Spectres DRX fractions <2µm
Echantillons séchés à l'air
Echantillons saturés à l'éthylène-glycol
HTM 2089 (340m)
HTM 80577 (370m)
HTM 2660 (346m)
HTM 938 (389m)
HTM 781 (352m)
HTM 1030 (412m)
HTM 2618 (363m)
HTM 1057 (418m)
5
15
25
35
5-35°2θ Co

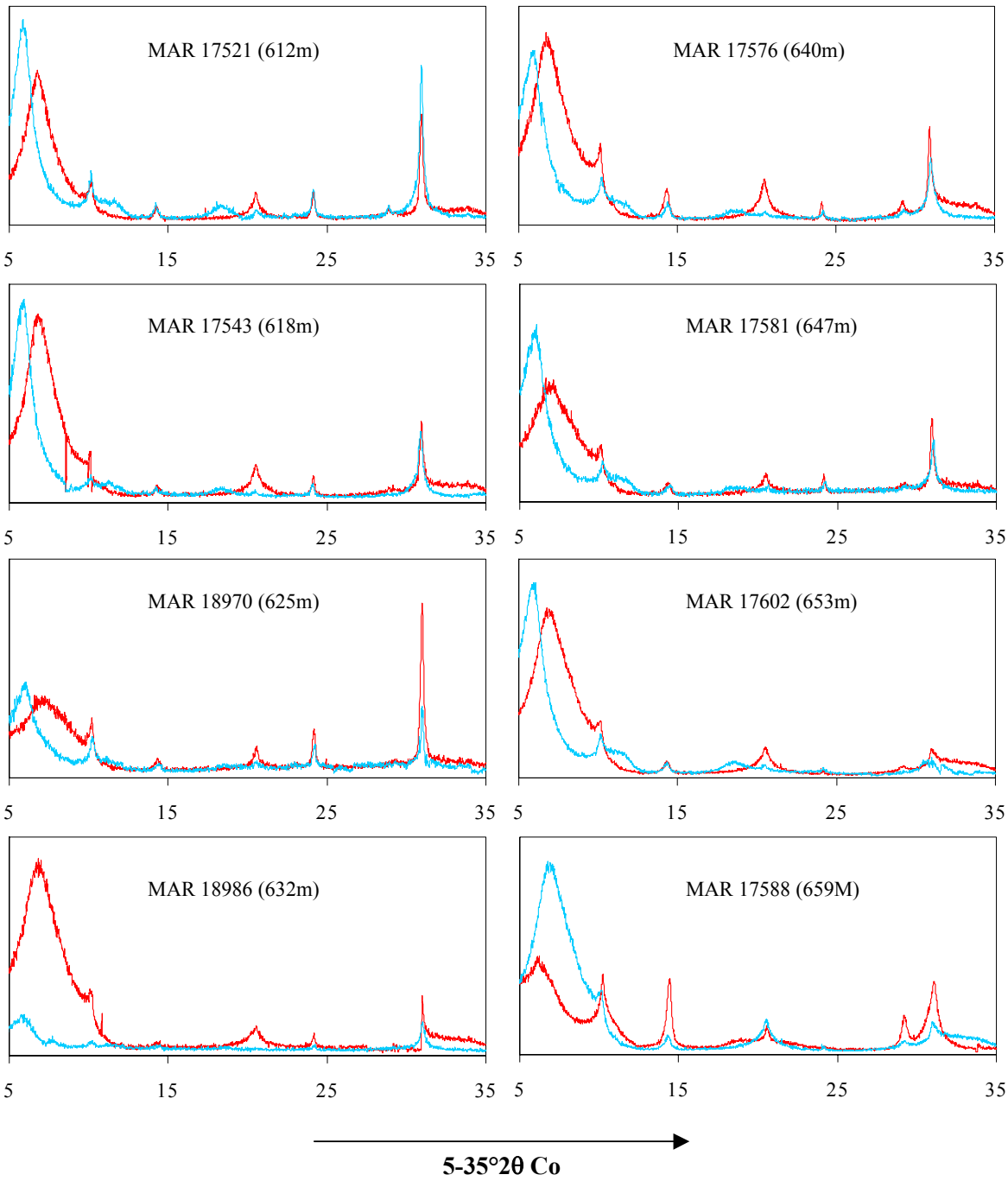

Spectres DRX fractions <2µm
Echantillons séchés à l'air
Echantillons saturés à l'éthylène-glycol
HTM 1127 (435m)
HTM 80755 (465m)
HTM 1151 (441m)
HTM 2350 (472m)
HTM 80633 (454m)
HTM 2648 (485m)
5
15
25
35
5-35°2θ Co

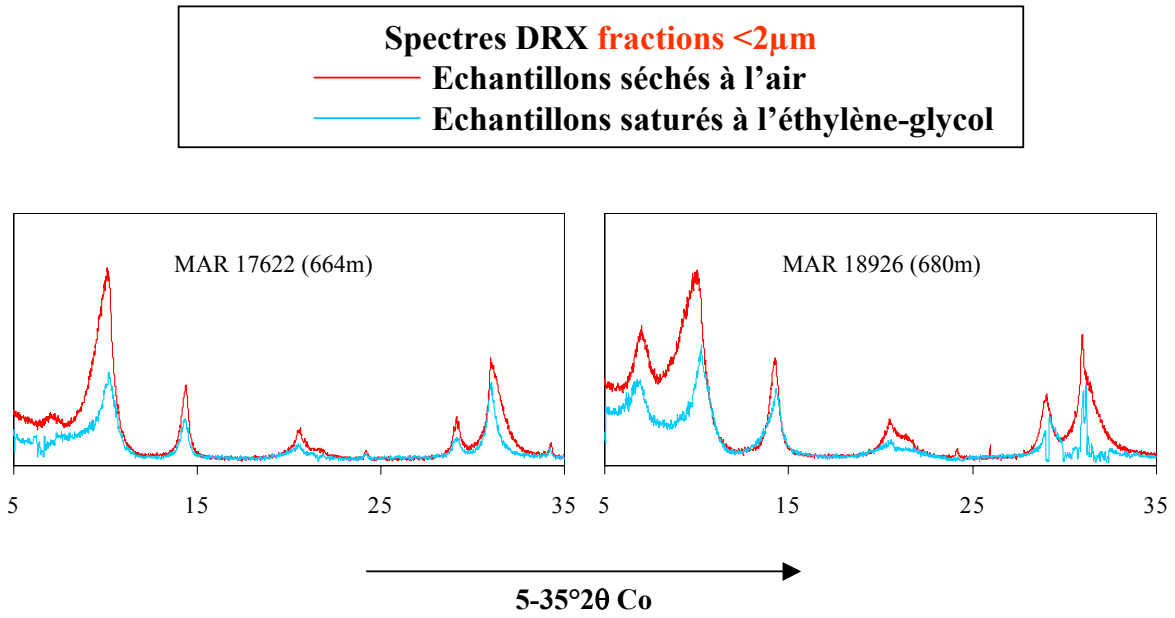

Spectres DRX fractions <2µm
Echantillons séchés à l'air
Echantillons saturés à l'éthylène-glycol
MAR 17306 (510m)
MAR 17494 (571m)
MAR 17341 (524m)
MAR 18585 (584m)
MAR 17376 (538m)
MAR 18870 (591m)
MAR 17430 (551m)
MAR 18891 (598M)
5 10 15 20 25 30 35
5-35°2θ Co

Spectres DRX fractions <2µm

Echantillons séchés à l'air

Echantillons saturés à l'éthylène-glycol

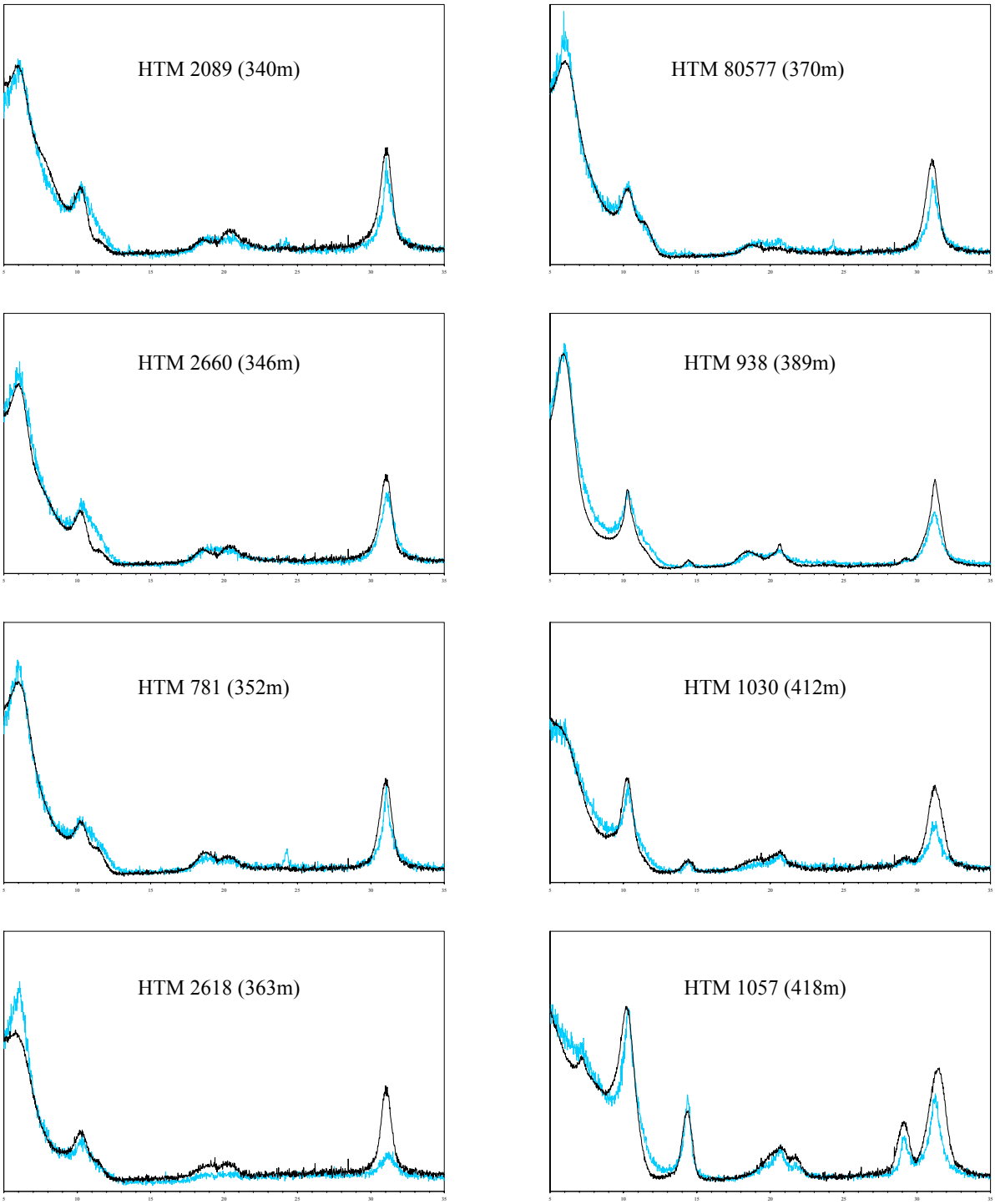



Spectres DRX fractions <2µm
Echantillons séchés à l'air
Echantillons saturés à l'éthylène-glycol
MAR 17622 (664m)
MAR 18926 (680m)
5
15
25
35
5
15
25
35
5-35°2θ Co

Spectres DRX fractions <0,2µm

Echantillons saturés au glycol

NEWMOD©

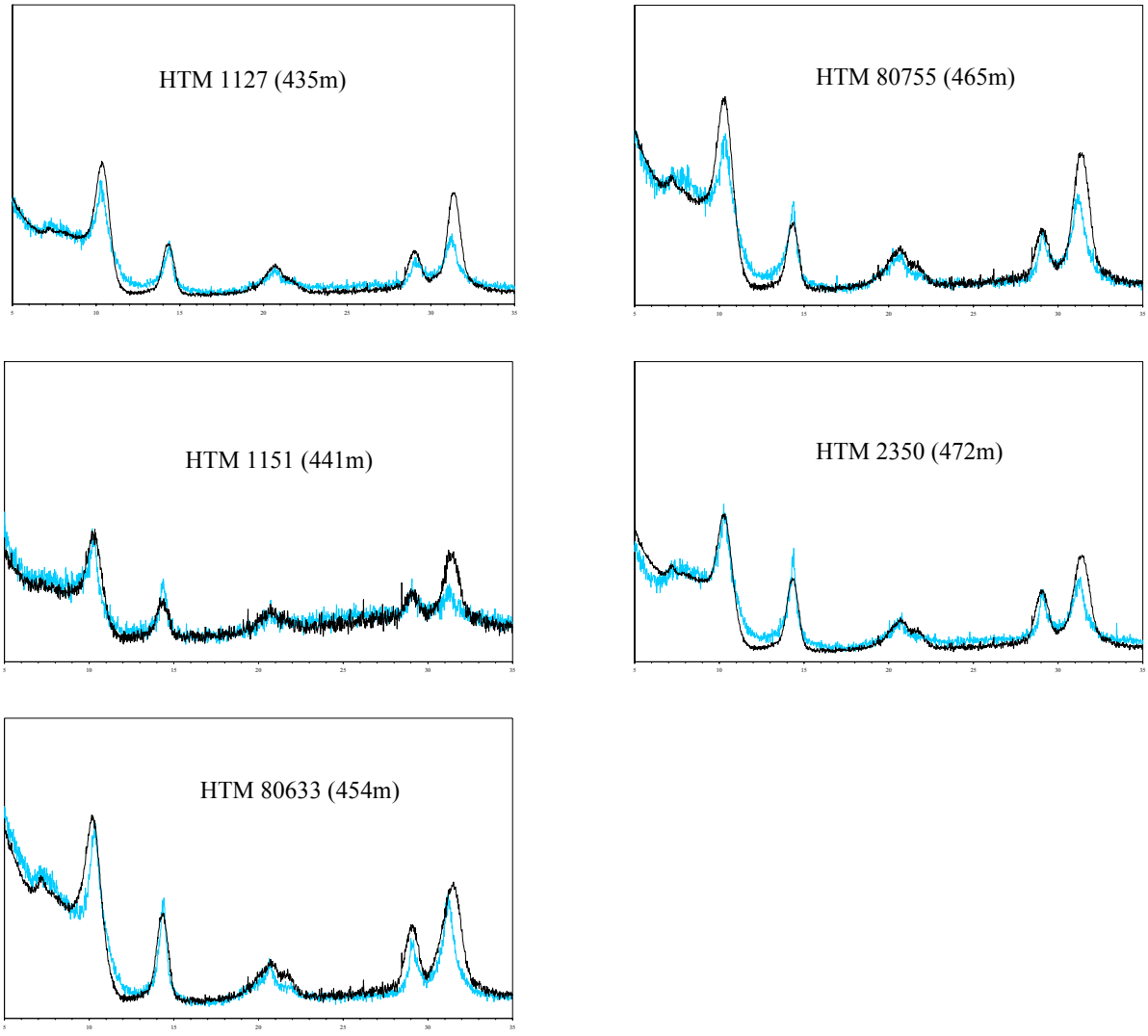


5-35°2θ Co

Spectres DRX fractions <0,2µm

Echantillons saturés au glycol

NEWMOD©

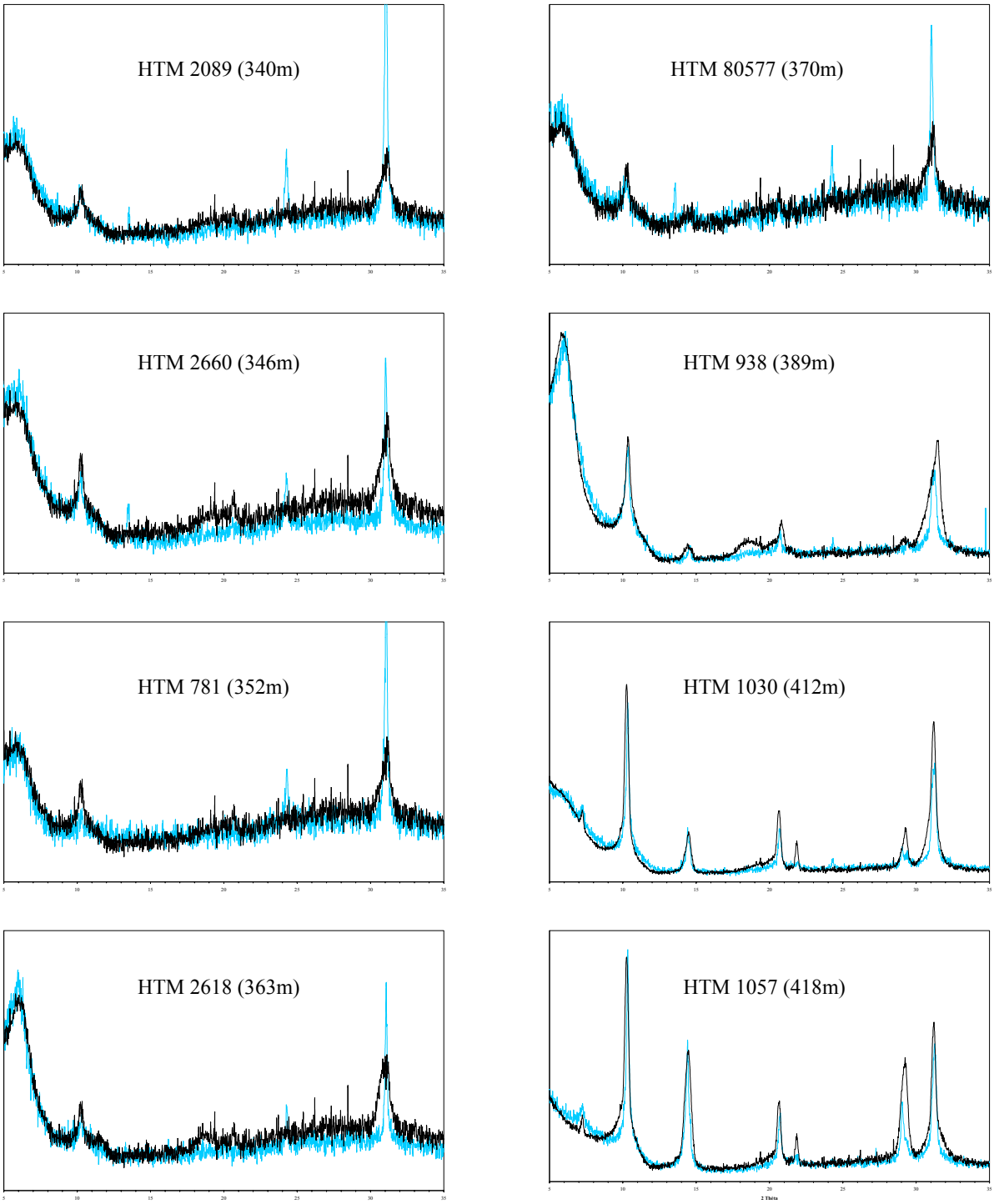


5-35°2θ Co

Spectres DRX fractions 0,2-2µm

Echantillons saturés au glycol

NEWMOD©

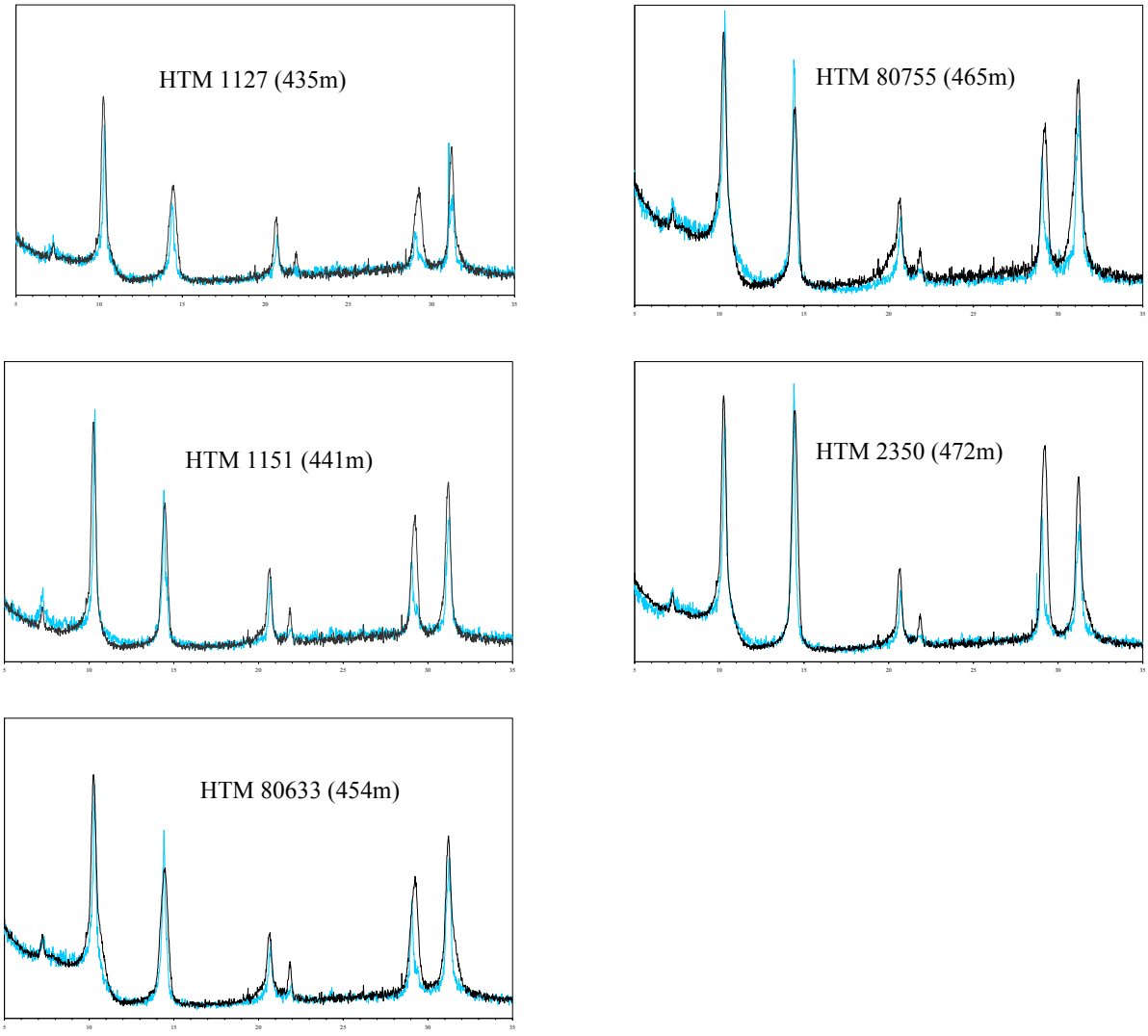


5-35°2θ Co

Spectres DRX fractions 0,2-2µm

Echantillons saturés au glycol

NEWMOD©



5-35°2θ Co

ANNEXE iii
Analyses chimiques

Tableau I : Roches totales HTM102

Tableau II : Roches totales MAR501

Tableau III : Fractions argileuses HTM102

Tableau IV : Fractions argileuses MAR501

Tableau V : Particules fondamentales HTM102

Tableau VI : Lessivat-Résidu-Non traitée après lavage à l'acide dilué de la fraction <0,2µm - forage HTM102

Tableau VII : Lessivat-Résidu-Non traitée après lavage à l'acide dilué des particules fondamentales - forage HTM102

Tableau VIII : Lessivat-Résidu-Non traitée après lavage à l'acide dilué des fractions argileuses de la bentonite - forage HTM102

Tableau IX : Résultats Rb-Sr (teneurs en ppm) des lessivats, résidus et fractions non traitées de la fraction <0,2µm après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

Tableau X : Résultats Rb-Sr (teneurs en ppm) des lessivats, résidus et fractions non traitées des particules fondamentales après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

Tableau I : Compositions chimiques des roches totales de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

n° éch.	Prof. (m)	Perte1000	Eléments majeurs ($\%_{po}$)										Eléments en traces (ppm)													
			SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Zn	Cu	Sc
HTM 1716	321	42,47	1,7	0,4	0,80	54,37	0,2	0,003	0,01	0,03	0,13	0,01	295	5	3	4,4	0,46	0,30	1,74	8	6,3	1	7	2	4	0,5
HTM 80613	331	40,78	4,2	1,1	1,06	52,23	0,4	0,006	0,04	0,04	0,33	0,02	289	12	8	9,7	0,59	0,63	1,59	12	8,7	1	8	2	3	0,9
HTM 2089	340	36,64	13,5	1,4	0,81	47,33	0,5	0,010	0,08	0,06	0,41	0,03	462	21	22	14,2	1,17	1,06	0,61	13	9,8	2	14	4	4	1,3
HTM 2660	346	36,22	14,7	1,4	0,80	45,92	0,6	0,021	0,09	0,05	0,43	0,03	303	29	36	14,5	2,05	1,43	1,14	16	6,7	2	16	4	4	1,2
HTM 781	352	20,61	46,4	4,0	2,46	22,15	1,8	0,017	0,28	0,17	1,19	0,02	290	75	89	41,4	4,73	4,13	1,14	46	14,0	6	40	13	3	3,7
HTM 80572	358	17,94	47,9	7,5	2,24	18,46	3,1	0,020	0,53	0,21	1,91	0,08	565	152	105	74,8	5,34	7,00	1,73	94	17,7	9	58	19	11	6,3
HTM 2618	363	20,23	47,1	3,9	1,03	25,34	1,8	0,014	0,22	0,18	1,04	0,04	657	90	73	43,5	11,10	3,56	0,89	35	12,8	4	38	428	10	3,4
HTM 80577	370	27,34	31,1	3,9	1,03	34,00	1,6	0,024	0,22	0,19	1,01	0,03	324	84	79	35,5	4,38	3,46	0,96	30	11,1	4	30	9	7	3,1
HTM 875	376	15,83	49,2	8,8	1,89	16,67	3,1	0,022	0,54	0,37	2,30	0,04	344	179	162	86,6	10,98	7,59	1,88	82	19,5	10	76	49	8	8,4
HTM 906	382	15,07	48,4	10,2	2,30	15,29	3,6	0,028	0,58	0,38	2,75	0,04	345	197	155	97,3	13,07	8,00	1,90	84	18,1	12	70	58	10	9,4
HTM 938	389	15,40	48,7	10,4	3,11	14,77	4,2	0,040	0,56	0,44	2,72	0,07	464	200	149	95,2	14,82	7,50	1,68	88	17,5	11	62	151	11	9,1
HTM 957	394	14,94	50,9	9,4	2,26	15,31	3,1	0,032	0,56	0,44	2,48	0,06	338	195	158	87,4	9,97	7,67	1,80	76	18,8	11	61	61	7	8,4
HTM 984	400	15,56	48,9	10,3	2,28	15,81	3,9	0,032	0,61	0,45	2,66	0,05	330	196	147	95,4	11,38	7,60	1,62	82	18,0	11	62	60	10	9,5
HTM 1004	406	14,35	49,2	11,0	2,56	14,41	4,4	0,036	0,64	0,44	3,04	0,08	307	215	159	107,8	22,85	8,31	1,94	97	21,2	20	69	187	13	10,4
HTM 1030	412	17,42	42,9	12,1	2,56	17,09	4,5	0,042	0,63	0,33	3,08	0,07	382	192	133	120,9	12,72	7,90	1,81	107	20,6	14	68	68	17	10,7
HTM 1057	418	13,19	50,2	15,1	2,48	10,39	5,1	0,035	0,81	0,28	3,27	0,08	276	237	173	143,1	18,12	10,25	2,22	131	23,3	18	96	105	23	11,9
HTM 1078	423	17,19	42,8	13,1	2,34	16,25	5,2	0,037	0,70	0,25	2,87	0,08	341	217	155	121,5	13,47	8,34	1,94	117	23,4	16	84	94	22	11,5
HTM 1104	429	16,95	42,6	14,1	2,63	14,58	4,9	0,039	0,76	0,27	3,14	0,10	284	23	154	135,4	13,84	9,10	2,15	127	26,0	17	93	76	25	12,8
HTM 1127	435	23,21	32,0	9,8	2,32	24,53	3,9	0,032	0,55	0,21	2,21	0,04	339	167	127	92,5	7,43	6,79	1,53	84	21,7	12	65	48	18	8,8
HTM 1151	441	21,94	33,7	10,1	1,39	23,89	5,0	0,020	0,52	0,23	2,08	0,16	346	199	119	94,9	25,17	7,03	2,01	84	30,6	10	81	67	14	9,4
HTM 1171	447	14,02	52,2	10,8	1,54	13,00	3,4	0,021	0,66	0,28	2,54	0,07	237	278	204	105,4	14,73	6,83	1,78	83	22,6	11	88	40	15	9,0
HTM 80633	454	14,36	49,9	13,2	1,79	13,10	4,1	0,022	0,72	0,24	2,89	0,09	263	258	183	118,9	16,45	8,65	2,03	103	25,0	13	97	43	18	11,0
HTM 1213	459	15,35	48,4	11,3	1,70	14,63	3,4	0,019	0,69	0,25	2,60	0,08	251	246	186	114,2	13,12	8,03	1,94	94	24,1	12	89	48	15	9,8
HTM 80755	465	19,47	40,2	12,5	1,76	19,64	4,0	0,018	0,63	0,23	2,32	0,07	337	208	136	103,3	12,60	7,47	2,03	91	23,6	11	84	43	13	10,1
HTM 2350	472	27,96	23,7	7,3	1,16	34,36	3,6	0,027	0,44	0,13	1,41	0,24	272	102	104	66,1	13,45	8,40	1,46	365	22,9	8	142	22	12	8,4
HTM 2637	478	42,60	1,2	0,4	0,64	54,24	0,9	0,035	0,01	0,04	0,06	0,02	378	8	5	2,3	0,99	1,54	0,25	21	22,6	1	7	6	6	1,8
HTM 2642	480	37,89	7,9	3,1	1,32	47,51	1,8	0,037	0,12	0,09	0,45	0,02	413	29	38	17,5	4,51	5,65	0,87	76	18,9	12	42	9	8	5,8
HTM 2648	485	42,19	0,7	0,3	0,66	54,63	0,8	0,023	0,00	0,05	0,06	0,00	505	4	3	1,6	0,77	0,99	0,76	12	12,0	1	6	4	5	1,4
HTM 2653	489	42,21	0,6	0,2	0,70	54,61	0,9	0,020	0,00	0,03	0,03	0,01	360	3	2	1,1	0,56	0,56	0,55	9	8,1	1	8	2	2	0,8

Tableau I (suite)

n° ech	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
HTM 1716	321	5,09	2,75	0,66	2,58	0,48	0,10	0,41	0,07	0,43	0,11	0,25	0,04	0,23	0,03	13,23	0,31	1,07	1,67
HTM 80613	331	7,47	6,05	1,09	4,27	0,77	0,16	0,71	0,11	0,76	0,17	0,42	0,06	0,38	0,06	22,48	0,45	1,01	1,44
HTM 2089	340	11,01	10,39	1,79	6,91	1,20	0,26	1,00	0,16	0,93	0,21	0,55	0,07	0,46	0,07	35,00	0,51	1,11	1,77
HTM 2660	346	9,21	11,14	1,70	6,55	1,11	0,22	0,93	0,14	0,81	0,17	0,45	0,07	0,45	0,07	33,04	0,63	1,04	1,50
HTM 781	352	23,09	31,90	4,40	16,70	2,75	0,57	2,26	0,36	2,03	0,45	1,18	0,18	1,08	0,16	87,11	0,71	1,08	1,58
HTM 80572	358	28,32	43,64	5,50	20,55	3,67	0,75	2,81	0,47	2,53	0,56	1,34	0,23	1,45	0,21	112,01	0,79	1,10	1,44
HTM 2618	363	16,85	20,98	3,21	11,96	2,17	0,45	1,74	0,29	1,65	0,34	0,89	0,13	0,85	0,12	61,64	0,64	1,08	1,46
HTM 80577	370	16,36	25,40	3,35	13,30	2,29	0,44	1,84	0,30	1,63	0,34	0,81	0,14	0,87	0,14	67,22	0,77	1,02	1,39
HTM 875	376	30,28	49,43	6,62	24,66	4,35	0,84	3,31	0,57	3,17	0,67	1,78	0,29	1,74	0,27	127,97	0,81	1,05	1,28
HTM 906	382	27,33	46,77	5,79	22,05	3,94	0,80	3,03	0,51	2,91	0,63	1,67	0,27	1,67	0,24	117,62	0,85	1,10	1,21
HTM 938	389	26,84	47,75	5,97	22,29	4,12	0,81	3,10	0,53	2,93	0,62	1,63	0,27	1,74	0,25	118,85	0,87	1,07	1,14
HTM 957	394	28,56	51,34	6,37	23,89	4,34	0,89	3,37	0,56	3,16	0,69	1,78	0,30	1,83	0,29	127,37	0,88	1,10	1,15
HTM 984	400	27,44	48,77	6,00	22,02	4,22	0,80	3,08	0,54	3,05	0,64	1,71	0,27	1,71	0,26	120,51	0,88	1,04	1,18
HTM 1004	406	31,21	55,94	6,72	24,85	4,65	0,92	3,59	0,62	3,48	0,76	2,01	0,32	2,05	0,31	137,41	0,89	1,06	1,13
HTM 1030	412	30,60	52,94	6,47	23,71	4,38	0,88	3,44	0,58	3,30	0,70	1,87	0,31	1,88	0,29	131,35	0,87	1,07	1,20
HTM 1057	418	35,42	64,12	7,49	27,57	4,99	1,01	3,90	0,66	3,86	0,83	2,27	0,37	2,35	0,36	155,17	0,91	1,07	1,11
HTM 1078	423	31,92	55,53	6,67	24,36	4,39	0,89	3,56	0,60	3,41	0,74	1,94	0,31	2,02	0,30	136,66	0,88	1,06	1,17
HTM 1104	429	33,71	61,45	7,25	26,76	4,96	1,02	4,01	0,66	3,80	0,81	2,13	0,35	2,23	0,33	149,47	0,91	1,08	1,12
HTM 1127	435	29,84	45,93	6,07	22,21	3,89	0,80	3,08	0,52	3,06	0,65	1,76	0,28	1,80	0,27	120,15	0,78	1,09	1,23
HTM 1151	441	40,73	58,69	8,72	33,24	6,00	1,23	4,72	0,77	4,29	0,89	2,28	0,35	2,08	0,33	164,29	0,71	1,09	1,44
HTM 1171	447	31,63	49,94	6,71	24,65	4,40	0,89	3,34	0,57	3,29	0,71	1,86	0,31	1,90	0,29	130,50	0,79	1,09	1,23
HTM 80633	454	35,83	59,41	7,71	29,00	5,11	0,98	3,86	0,66	3,79	0,82	2,11	0,35	2,33	0,34	152,28	0,82	1,04	1,14
HTM 1213	459	34,96	56,48	7,57	28,48	4,95	0,98	3,70	0,63	3,56	0,79	2,08	0,34	2,12	0,32	146,96	0,80	1,08	1,22
HTM 80755	465	34,50	53,30	7,22	27,80	5,05	1,00	3,82	0,62	3,60	0,76	2,08	0,30	2,01	0,32	142,38	0,77	1,07	1,27
HTM 2350	472	21,08	31,53	4,39	16,54	3,08	0,67	2,73	0,51	3,11	0,70	1,79	0,30	1,84	0,28	88,56	0,75	1,09	0,85
HTM 2637	478	14,84	16,96	2,66	10,68	2,43	0,57	2,35	0,40	2,34	0,51	1,20	0,17	0,95	0,14	56,20	0,59	1,13	1,15
HTM 2642	480	17,56	28,90	3,73	14,23	2,90	0,61	2,40	0,41	2,38	0,50	1,33	0,20	1,22	0,17	76,54	0,81	1,10	1,06
HTM 2648	485	8,47	10,79	1,67	7,15	1,52	0,33	1,50	0,25	1,42	0,30	0,72	0,11	0,67	0,10	35,00	0,62	1,04	0,94
HTM 2653	489	5,52	7,41	1,14	4,74	1,01	0,22	0,98	0,16	0,90	0,20	0,49	0,07	0,44	0,06	23,34	0,65	1,02	0,94

Tableau II : Compositions chimiques des roches totales de la séquence du Gard (forage MAR501)

n° éch.	Prof. (m)	Perte 1000	Eléments majeurs ($\%_{po}$)										Eléments en traces (ppm)													
			SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Zn	Cu	Sc
MAR 17282	495	15,45	60,2	1,3	0,65	20,55	1,6	0,025	0,21	0,05	0,47	0,01	149	56	188	13,9	4,0	3,1	1,1	20	8,3	4	14	9	0	1,4
MAR 17290	499	4,69	79,0	4,6	0,88	4,11	3,6	0,005	0,36	0,11	1,32	0,01	85	107	289	45,1	8,7	4,8	1,2	56	12,9	8	45	51	3	5,1
MAR 17297	507	15,42	58,7	1,9	0,96	18,86	3,7	0,032	0,20	0,08	1,05	0,01	198	65	255	35,9	3,3	3,3	1,0	30	11,1	4	27	10	0	3,0
MAR 17306	510	7,41	70,4	6,6	1,30	7,01	5,7	0,009	0,50	0,19	1,79	0,02	172	145	386	65,4	12,8	8,3	1,8	67	17,2	11	57	41	2	7,0
MAR 17323	517	22,93	42,8	1,2	0,59	28,90	3,2	0,028	0,12	0,05	0,67	0,02	229	50	170	19,1	3,8	3,1	0,8	23	4,7	3	16	8	0	1,5
MAR 17341	524	11,68	64,5	3,9	0,87	13,25	4,0	0,018	0,31	0,14	1,21	0,02	186	103	276	39,7	5,8	5,7	1,2	44	12,1	6	36	16	1	4,0
MAR 8593	531	7,08	81,0	0,7	0,10	8,99	0,7	0,014	0,06	0,01	0,16	0,00	76	18	42	4,4	3,2	1,5	0,6	8	3,2	2	6	2	0	0,7
MAR 17376	538	10,74	59,8	7,4	1,58	10,80	7,9	0,012	0,48	0,31	2,04	0,02	223	126	325	70,9	9,4	7,8	1,7	66	16,1	10	60	30	4	7,8
MAR 17400	544	11,60	61,3	5,8	1,30	12,55	5,8	0,012	0,42	0,28	1,76	0,04	243	109	317	55,5	9,0	6,8	1,6	55	14,2	9	50	34	3	6,4
MAR 17430	551	10,52	61,7	6,6	1,35	11,63	5,7	0,014	0,47	0,34	1,82	0,02	265	145	282	69,5	12,2	7,8	1,7	65	15,0	10	54	45	3	6,8
MAR 17454	557	13,79	56,9	8,0	1,22	14,57	3,5	0,012	0,53	0,34	1,46	0,04	346	150	348	57,9	13,9	9,6	2,2	61	19,0	10	52	39	5	7,3
MAR 17486	565	13,79	57,8	6,3	1,06	15,09	3,7	0,012	0,42	0,32	1,41	0,05	283	133	211	52,5	10,6	7,8	1,6	48	13,9	9	41	35	4	6,2
MAR 17494	571	16,70	51,2	7,6	1,07	18,24	2,9	0,015	0,58	0,33	1,32	0,03	355	142	346	56,7	12,3	9,9	2,4	51	18,3	10	49	38	4	6,9
MAR 18818	577	30,53	24,2	3,0	0,59	38,21	2,2	0,024	0,25	0,07	0,29	0,03	321	65	210	11,1	2,9	4,3	1,2	21	10,7	4	23	21	7	2,8
MAR 18858	584	14,56	55,5	6,9	1,03	15,64	2,8	0,013	0,52	0,40	1,29	0,05	314	145	265	51,1	10,0	8,5	2,1	43	18,5	8	38	40	9	6,2
MAR 18870	591	14,82	55,0	6,2	1,05	16,52	2,9	0,011	0,51	0,37	1,29	0,03	294	145	319	47,8	8,2	8,2	1,9	40	17,0	7	38	34	6	5,8
MAR 18891	598	15,76	52,7	6,4	1,16	17,52	2,9	0,011	0,47	0,42	1,22	0,06	309	121	218	47,0	9,5	7,4	1,8	42	17,3	8	38	40	14	5,9
MAR 17502	605	26,30	33,2	3,9	0,76	32,43	2,4	0,027	0,30	0,21	0,75	0,03	332	76	174	30,5	5,7	5,0	1,8	27	11,0	6	23	25	4	3,6
MAR 17521	612	13,86	58,5	7,2	1,20	14,64	3,0	0,011	0,57	0,39	1,44	0,04	307	140	262	56,6	11,4	8,7	2,1	50	16,2	9	41	35	4	6,4
MAR 17543	618	11,92	60,3	6,1	1,18	12,24	4,3	0,010	0,53	0,33	1,54	0,04	278	132	337	52,9	18,1	9,6	2,3	47	16,2	13	40	31	5	5,8
MAR 18970	625	12,41	60,7	6,1	1,06	13,31	3,6	0,011	0,54	0,45	1,47	0,07	274	131	349	52,8	8,1	9,2	2,0	45	17,1	8	46	31	10	5,7
MAR 18986	632	11,89	62,1	4,8	0,94	12,86	3,4	0,010	0,40	0,33	1,43	0,11	244	126	283	47,1	6,5	7,1	1,9	42	16,7	6	38	35	6	4,8
MAR 17576	640	12,52	60,6	4,9	1,11	13,91	4,9	0,012	0,47	0,24	1,74	0,10	228	122	402	57,6	11,9	8,9	2,3	42	12,9	8	38	30	2	5,0
MAR 17581	647	9,99	67,5	4,8	1,01	10,71	4,1	0,012	0,54	0,25	1,68	0,05	190	137	391	52,1	13,0	9,8	2,6	49	14,7	10	41	32	6	5,5
MAR 17602	653	11,06	60,0	7,4	1,45	11,12	4,5	0,011	0,67	0,37	1,84	0,03	238	173	392	68,5	10,3	9,7	2,3	54	22,3	11	57	44	14	7,2
MAR 17588	659	8,63	68,5	4,1	1,93	8,38	6,3	0,013	0,38	0,16	2,01	0,24	110	94	317	61,6	11,7	6,0	3,7	57	13,4	9	45	34	4	4,8
MAR 17622	664	5,87	71,0	3,3	2,32	4,09	9,9	0,009	0,19	0,16	2,11	0,28	60	44	149	73,5	7,9	3,8	1,8	69	11,1	7	63	36	5	4,0
MAR 18945	667	9,03	72,8	1,4	3,00	6,22	5,5	0,018	0,05	0,12	0,92	0,22	49	28	29	27,6	3,3	1,3	1,4	31	5,7	3	30	24	5	1,7
MAR 18926	680	1,01	91,7	1,7	0,64	0,20	3,6	0,002	0,08	0,15	1,22	0,13	15	42	50	39,2	3,8	2,1	1,0	32	4,9	5	39	20	3	1,8
MAR 18918	695	0,60	95,5	0,9	0,60	0,20	2,3	0,001	0,05	0,11	0,57	0,12	10	17	37	18,4	3,8	1,5	0,7	19	3,8	4	20	16	7	0,8

Tableau II (suite)

n° éch.	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Eb	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
MAR 17282	495	9,38	20,32	2,22	8,76	1,64	0,29	1,32	0,21	1,17	0,26	0,66	0,11	0,64	0,11	47,10	1,02	0,92	1,08
MAR 17290	499	13,65	29,72	3,21	11,91	2,17	0,45	1,80	0,32	1,81	0,42	1,13	0,18	1,18	0,20	68,17	1,05	1,08	0,85
MAR 17297	507	9,71	20,79	2,27	8,61	1,73	0,28	1,51	0,25	1,48	0,35	0,94	0,15	0,97	0,17	49,21	1,03	0,83	0,74
MAR 17306	510	22,85	49,61	5,35	20,54	3,81	0,67	3,07	0,50	2,87	0,61	1,57	0,26	1,65	0,29	113,65	1,04	0,92	1,02
MAR 17323	517	8,33	18,24	1,98	7,44	1,32	0,20	0,94	0,13	0,68	0,14	0,37	0,06	0,38	0,07	40,28	1,05	0,87	1,60
MAR 17341	524	14,67	30,21	3,34	12,71	2,43	0,43	1,87	0,31	1,75	0,38	1,07	0,17	1,09	0,19	70,62	1,00	0,95	0,99
MAR 8593	531	3,35	7,53	0,85	3,29	0,62	0,09	0,53	0,07	0,43	0,10	0,26	0,05	0,26	0,04	17,47	1,04	0,73	0,93
MAR 17376	538	17,74	36,64	4,03	15,27	3,11	0,57	2,57	0,43	2,42	0,55	1,46	0,25	1,50	0,25	86,79	1,00	0,95	0,87
MAR 17400	544	17,65	37,63	4,06	15,14	2,92	0,49	2,31	0,37	2,22	0,49	1,28	0,21	1,32	0,23	86,31	1,03	0,90	0,99
MAR 17430	551	18,50	44,53	4,67	17,75	3,10	0,55	2,45	0,41	2,34	0,50	1,39	0,24	1,40	0,22	98,05	1,13	0,93	0,97
MAR 17454	557	22,52	50,23	5,50	21,10	3,92	0,72	3,05	0,52	3,14	0,66	1,87	0,31	1,91	0,28	115,73	1,05	0,97	0,87
MAR 17486	565	18,80	44,90	4,77	17,98	3,22	0,58	2,57	0,38	2,28	0,46	1,24	0,21	1,28	0,20	98,86	1,12	0,96	1,08
MAR 17494	571	24,03	54,77	5,99	23,31	4,22	0,72	3,43	0,54	3,32	0,67	1,88	0,31	1,96	0,29	125,44	1,06	0,90	0,91
MAR 18818	577	13,81	28,54	3,07	11,68	2,15	0,35	1,77	0,29	1,53	0,36	0,95	0,15	0,95	0,16	65,77	1,01	0,84	1,07
MAR 18858	584	21,76	47,25	5,21	19,84	3,80	0,66	3,05	0,52	2,88	0,67	1,69	0,29	1,69	0,29	109,59	1,03	0,92	0,95
MAR 18870	591	20,62	43,13	4,89	18,31	3,55	0,61	2,86	0,49	2,73	0,62	1,57	0,25	1,55	0,26	101,43	1,00	0,91	0,98
MAR 18891	598	18,24	37,94	4,42	16,49	3,13	0,55	2,68	0,46	2,73	0,61	1,55	0,26	1,53	0,26	90,85	0,99	0,89	0,88
MAR 17502	605	16,78	36,10	3,87	15,05	2,63	0,46	2,07	0,31	1,82	0,38	1,04	0,18	1,06	0,17	81,93	1,03	0,93	1,17
MAR 17521	612	20,77	45,81	5,11	19,74	3,63	0,65	2,95	0,48	2,89	0,58	1,65	0,28	1,76	0,26	106,56	1,03	0,94	0,87
MAR 17543	618	23,70	54,46	5,96	23,35	4,08	0,71	3,26	0,53	3,13	0,64	1,76	0,30	1,89	0,29	124,07	1,06	0,91	0,92
MAR 18970	625	20,44	43,46	4,97	18,45	3,54	0,57	2,82	0,49	2,83	0,63	1,67	0,29	1,73	0,30	102,18	1,01	0,85	0,87
MAR 18986	632	16,84	37,44	4,25	16,14	3,02	0,52	2,48	0,42	2,48	0,59	1,57	0,26	1,63	0,27	87,90	1,04	0,89	0,76
MAR 17576	640	21,64	49,50	5,50	20,96	3,72	0,60	2,96	0,44	2,59	0,50	1,41	0,25	1,54	0,25	111,84	1,07	0,85	1,04
MAR 17581	647	23,43	56,13	6,12	23,67	4,24	0,68	3,18	0,50	2,82	0,59	1,62	0,28	1,81	0,28	125,33	1,10	0,87	0,96
MAR 17602	653	25,02	53,89	5,93	22,21	4,26	0,69	3,41	0,59	3,29	0,79	2,07	0,34	2,17	0,36	125,01	1,03	0,85	0,85
MAR 17588	659	17,05	41,71	4,51	17,81	3,42	0,66	2,61	0,39	2,36	0,50	1,36	0,24	1,44	0,22	94,27	1,11	1,04	0,87
MAR 17622	664	14,50	35,59	3,71	14,40	2,80	0,50	2,22	0,34	1,78	0,39	0,93	0,14	0,87	0,14	78,31	1,13	0,94	1,24
MAR 18945	667	7,23	18,50	1,72	6,87	1,36	0,28	1,19	0,18	0,95	0,20	0,46	0,07	0,38	0,06	39,44	1,20	1,02	1,39
MAR 18926	680	6,77	17,23	1,77	6,77	1,37	0,26	1,07	0,16	0,84	0,18	0,42	0,07	0,39	0,07	37,36	1,17	1,01	1,28
MAR 18918	695	6,01	13,38	1,37	5,39	1,04	0,18	0,83	0,12	0,66	0,14	0,35	0,05	0,28	0,05	29,85	1,06	0,90	1,57

Tableau III : Compositions chimiques des fractions argileuses de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

Fraction <2µm

n° éch.	Prof. (m)	Eléments majeurs ($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)												
		Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Cu	Sc
HTM 2089	340	12,25	1,99	0,62	3,82	0,007	0,48	0,12	2,10	0,02	53,4	126,2	77,6	137,5	17,89	4,73	1,88	111,6	10,67	6,86	116,5	14,56	7,28
		13,25	2,06	0,65	3,84	0,007	0,53	0,11	2,30	<0,01	55,6	131,5	101,1	142,6	18,01	5,14	1,98	136,5	15,17	6,40	126,4	nd	7,58
HTM 2660	346	15,74	2,50	0,81	5,20	0,009	0,57	0,09	2,79	0,02	52,0	140,4	93,6	196,5	20,16	5,67	2,02	192,4	10,40	8,39	161,2	nd	9,88
		17,33	2,47	0,80	5,04	0,008	0,62	0,11	2,95	<0,01	55,4	141,1	110,8	179,8	18,08	5,38	1,80	216,6	14,11	7,50	171,3	nd	12,09
HTM 781	352	10,02	1,64	0,72	3,31	0,005	0,42	0,11	1,78	0,01	56,6	102,9	66,9	110,9	13,48	6,39	1,63	133,7	8,74	8,51	108,0	15,43	6,69
HTM 2618	363	12,06	2,07	0,77	3,74	0,006	0,36	0,09	1,94	0,01	184,2	114,5	59,7	130,4	26,48	4,55	1,45	119,5	7,96	10,88	124,4	4,98	8,96
		13,40	2,16	0,78	3,85	0,005	0,39	0,11	2,25	<0,01	185,7	132,6	70,7	126,8	22,29	4,18	1,34	154,7	13,26	9,08	132,6	nd	8,40
HTM 80577	370	13,75	1,99	0,70	4,32	0,009	0,46	0,13	2,41	0,01	64,7	154,2	84,6	159,5	15,31	5,14	1,55	119,4	9,95	9,01	129,4	4,98	8,96
HTM 938	389	19,94	3,26	0,90	5,21	0,015	0,62	0,15	3,86	0,07	71,0	208,1	108,8	194,9	13,10	10,60	2,11	170,3	19,87	nd	132,5	23,65	12,30
HTM 984	400	20,30	3,13	0,94	5,56	0,014	0,68	0,12	3,54	0,07	68,2	190,0	107,2	180,0	16,53	9,15	2,07	170,5	20,94	nd	151,0	4,87	11,69
HTM 1004	406	20,36	3,25	0,81	5,74	0,017	0,69	0,14	3,86	0,07	66,9	195,8	114,6	200,7	18,53	11,18	2,33	191,0	21,97	nd	152,8	4,78	11,94
HTM 1030	412	21,97	3,05	0,74	6,04	0,018	0,80	0,14	4,31	0,08	77,9	228,9	126,6	236,0	15,48	8,94	2,49	204,6	22,41	nd	160,7	9,74	12,66
HTM 1057	418	24,47	3,33	0,59	6,24	0,018	0,79	0,15	4,47	0,08	83,5	235,6	137,5	228,1	13,26	10,57	2,58	216,0	23,56	nd	171,8	nd	14,24
HTM 1078	423	25,28	2,79	0,56	6,06	0,020	0,83	0,17	4,36	0,09	81,7	259,5	129,8	239,9	13,47	10,36	2,75	221,1	23,07	nd	173,0	9,61	13,46
HTM 1104	429	24,59	2,68	0,46	5,84	0,018	0,81	0,16	4,22	0,08	73,0	228,7	131,4	240,7	12,93	9,34	2,65	223,8	22,87	nd	180,1	9,73	13,14
HTM 1127	435	25,23	2,77	0,58	5,94	0,019	0,86	0,18	4,54	0,08	84,1	277,1	138,6	253,9	11,48	9,79	2,73	193,0	23,75	nd	173,2	14,84	13,36
HTM 1151	441	25,98	2,38	0,36	4,84	0,017	0,79	0,19	4,32	0,08	100,6	345,0	129,4	234,1	18,52	7,05	3,01	206,0	23,96	nd	220,4	4,79	15,33
HTM 1171	447	25,43	2,62	0,63	4,30	0,014	0,74	0,19	4,18	0,09	102,1	301,4	121,5	232,0	11,43	8,54	2,41	184,7	23,82	nd	213,9	9,72	14,10
HTM 80633	454	25,53	2,86	0,55	4,47	0,013	0,82	0,18	4,30	0,08	102,6	288,4	127,1	241,5	10,52	8,51	2,48	205,3	21,99	nd	210,2	9,78	14,66
HTM 1213	459	25,49	2,73	0,72	4,44	0,013	0,76	0,17	4,35	0,11	104,2	284,1	127,8	233,0	16,63	9,70	2,42	194,1	24,62	nd	203,6	4,73	14,68
HTM 80755	465	26,17	2,45	0,56	4,65	0,013	0,82	0,20	4,33	0,08	103,9	321,6	133,6	256,4	10,35	8,53	2,84	193,0	21,77	nd	207,8	14,84	14,35
HTM 2350	472	26,73	2,35	0,55	5,42	0,013	0,79	0,16	4,24	0,09	78,1	248,8	151,2	224,3	10,93	10,12	2,12	1375,6	24,88	nd	687,8	4,88	13,66
HTM 2637	478	24,09	2,04	0,55	7,06	0,012	0,54	0,13	3,49	0,15	74,5	203,6	139,0	174,4	70,29	8,18	3,98	531,3	30,78	nd	213,5	29,79	10,43
HTM 2642	480	26,45	2,37	0,36	4,92	0,013	0,95	0,14	4,21	0,10	98,8	241,1	211,6	199,6	21,76	13,96	7,26	575,8	33,46	nd	349,4	19,69	12,80
HTM 2648	485	17,97	1,60	0,39	14,73	0,018	0,46	0,08	2,93	0,13	60,2	145,6	140,6	165,4	54,29	7,72	8,18	326,3	23,09	37,62	266,1	20,08	12,55

Tableau III (suite) Fractions <2µm

n° éch.	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
HTM 2089	340	15,06	26,58	3,26	11,38	1,86	0,37	1,35	0,19	1,35	0,31	0,92	0,15	1,03	0,15	64,0	0,89	1,11	1,07
HTM 2660	346	17,23	30,73	3,55	12,33	2,02	0,38	1,37	0,21	1,43	0,32	1,00	0,18	1,17	0,17	72,1	0,92	1,09	1,09
HTM 781	352	18,06	32,68	3,89	14,47	2,27	0,55	1,70	0,27	1,61	0,34	0,82	0,15	0,92	0,14	77,9	0,90	1,32	1,45
HTM 2618	363	13,84	25,82	3,17	11,30	1,77	0,38	1,24	0,18	1,15	0,26	0,78	0,13	0,90	0,13	61,1	0,92	1,20	1,14
HTM 80577	370	18,75	35,59	4,21	14,28	2,28	0,46	1,67	0,25	1,75	0,35	1,02	0,17	1,15	0,17	82,1	0,96	1,10	1,20
HTM 938	389	30,03	51,83	6,11	22,16	nd	0,76	2,74	0,43	2,63	0,55	1,59	0,27	1,70	0,25	121,0	0,88	-	1,30
HTM 984	400	30,26	49,56	5,88	20,53	nd	0,62	2,29	0,35	2,27	0,52	1,47	0,26	1,61	0,25	115,9	0,86	-	1,39
HTM 1004	406	34,58	59,22	6,54	23,05	nd	0,79	2,99	0,47	2,73	0,59	1,73	0,30	1,95	0,30	135,2	0,90	-	1,31
HTM 1030	412	32,49	53,00	6,13	20,56	nd	0,67	2,48	0,39	2,41	0,56	1,67	0,30	1,84	0,29	122,8	0,88	-	1,30
HTM 1057	418	37,41	64,99	7,16	25,19	nd	0,81	2,88	0,43	2,70	0,63	1,84	0,31	2,13	0,32	146,8	0,91	-	1,30
HTM 1078	423	35,28	60,17	6,88	23,88	nd	0,87	2,78	0,49	2,66	0,68	1,88	0,42	2,15	0,40	138,5	0,90	-	1,21
HTM 1104	429	30,54	53,31	6,15	20,90	nd	0,67	2,58	0,40	2,63	0,59	1,70	0,32	1,99	0,32	122,1	0,91	-	1,13
HTM 1127	435	38,02	63,03	7,17	24,70	nd	0,77	2,49	0,42	2,60	0,63	1,84	0,34	2,08	0,33	144,4	0,88	-	1,35
HTM 1151	441	35,83	57,44	6,55	22,37	nd	0,71	2,43	0,39	2,47	0,58	1,70	0,34	2,01	0,33	133,2	0,87	-	1,32
HTM 1171	447	37,37	59,85	7,27	26,00	nd	0,82	2,87	0,43	2,62	0,59	1,78	0,31	1,93	0,31	142,2	0,83	-	1,43
HTM 80633	454	41,26	63,63	7,13	23,55	nd	0,75	2,54	0,39	2,46	0,56	1,67	0,32	1,94	0,29	146,5	0,86	-	1,57
HTM 1213	459	42,69	66,84	8,10	28,28	nd	0,89	3,07	0,44	2,73	0,61	1,78	0,32	1,96	0,30	158,0	0,83	-	1,61
HTM 80755	465	40,42	64,35	7,27	23,94	nd	0,82	2,87	0,44	2,55	0,61	1,75	0,36	1,98	0,35	147,7	0,87	-	1,50
HTM 2350	472	28,36	46,72	5,23	17,75	nd	0,54	1,92	0,31	2,17	0,53	1,66	0,31	2,01	0,31	107,8	0,89	-	1,04
HTM 2637	478	28,04	39,42	4,58	16,23	nd	0,67	2,40	0,43	2,78	0,68	2,03	0,36	2,16	0,31	100,1	0,78	-	0,96
HTM 2642	480	40,38	61,72	7,52	24,31	nd	1,56	4,11	1,24	4,51	1,62	3,34	1,22	3,43	1,03	156,0	0,83	-	0,87
HTM 2648	485	19,06	34,88	4,30	15,78	2,97	0,70	2,62	0,41	2,90	0,66	1,89	0,33	1,98	0,28	88,7	0,90	1,19	0,71

Tableau III (suite) Fractions <0,2µm et 0,2-2µm

n° éch.	Prof. (m)r	Eléments majeurs ($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)												
		Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Cu	Sc
Fraction <0,2µm																							
HTM 2089	340	20,11	3,19	1,01	4,63	0,010	0,51	0,58	3,44	0,07	49,3	142,9	103,5	200,1	76,64	5,42	1,88	192,2	15,28	9,27	182,4	78,86	10,35
HTM 2660	346	21,87	3,25	1,15	6,87	0,010	0,61	0,11	3,34	0,04	56,0	137,3	122,1	175,4	61,91	5,06	1,61	269,6	19,84	10,79	239,1	35,61	11,70
HTM 781	352	16,18	2,61	0,96	4,99	0,009	0,46	0,09	2,50	0,06	51,6	116,2	81,8	154,6	59,19	8,21	1,49	193,6	14,20	10,47	154,9	34,42	8,61
		17,10	2,70	1,03	5,18	0,008	0,45	0,11	2,70	-	49,6	121,3	88,3	169,0	70,48	9,80	1,74	193,1	14,89	11,07	171,0	44,13	8,83
HTM 2618	363	20,57	3,49	1,25	5,84	0,011	0,39	0,07	3,10	0,05	242,0	142,0	94,7	173,4	104,66	5,76	1,56	215,7	21,04	15,48	226,2	52,60	9,47
		20,47	3,35	1,17	5,23	0,008	0,36	0,05	3,40	-	243,9	130,7	78,4	191,3	125,17	7,16	1,70	191,6	18,29	16,28	200,3	-	10,45
HTM 80577	370	19,32	2,82	0,82	5,35	0,009	0,41	0,09	2,86	0,04	51,6	173,5	103,2	176,5	71,15	4,58	1,23	187,6	20,17	10,45	168,9	32,83	10,32
HTM 938	389	19,67	3,49	1,12	5,60	0,016	0,51	0,11	3,55	0,06	75,3	170,7	85,3	199,7	54,74	9,24	2,87	190,8	8,53	15,36	150,6	25,10	14,06
HTM 1030	412	21,75	3,21	0,82	7,07	0,019	0,79	0,14	4,44	0,16	82,2	219,2	137,0	257,5	104,56	8,69	3,21	219,2	2,74	16,94	137,0	136,99	10,96
HTM 1057	418	23,23	3,00	0,63	6,23	0,020	0,91	0,13	4,34	0,04	103,0	260,1	147,2	248,2	66,56	12,76	3,79	235,5	19,14	17,57	161,9	29,44	18,16
		24,79	2,93	0,63	5,81	0,018	0,46	0,11	4,38	-	73,7	184,3	119,8	240,6	30,38	9,22	2,24	221,2	24,88	15,18	175,1	-	16,59
HTM 1127	435	25,97	2,89	0,53	6,48	0,018	0,73	0,14	4,64	0,04	88,1	235,1	122,4	289,3	88,61	9,12	3,18	205,7	18,12	18,11	186,1	24,49	17,63
HTM 1151	441	24,56	2,32	0,35	6,64	0,015	0,37	0,14	3,76	0,06	75,2	353,6	105,3	255,3	122,53	4,44	3,47	203,2	12,79	15,35	240,8	37,62	12,79
HTM 80633	454	24,92	2,69	0,56	4,78	0,015	0,77	0,14	4,31	0,05	111,1	270,4	130,4	294,8	62,41	9,22	3,09	202,8	16,42	12,81	212,5	28,97	17,87
HTM 80755	465	24,89	2,40	0,62	4,86	0,011	0,58	0,14	4,30	0,04	93,4	250,6	122,9	260,1	65,48	7,03	3,22	201,5	15,23	10,90	216,2	29,48	15,72
HTM 2350	472	26,15	2,38	0,55	5,73	0,013	0,85	0,13	4,55	0,07	94,4	258,4	169,0	280,2	62,02	13,50	2,96	1520,9	19,38	16,64	685,9	24,85	16,40
HTM 2648	485	19,47	1,75	0,25	9,39	0,014	0,29	0,08	3,04	0,19	47,7	122,5	163,4	136,7	98,70	6,32	6,96	354,0	31,99	21,83	313,1	54,46	7,49
Fraction 0,2-2µm																							
HTM 2089	340	15,63	2,36	0,67	3,66	0,007	0,42	0,12	2,70	<0,01	48,8	170,9	87,9	178,9	60,57	4,47	2,49	151,4	15,14	7,49	151,4	34,18	10,25
HTM 2660	346	17,08	2,37	0,78	4,60	0,009	0,51	0,12	2,87	<0,01	51,1	178,9	97,1	194,3	88,78	4,75	2,58	214,7	12,27	8,17	148,3	56,24	10,74
HTM 781	352	11,65	1,69	0,61	3,26	0,006	0,38	0,13	1,94	<0,01	50,2	125,5	75,3	117,1	59,27	5,89	2,30	145,6	13,05	7,23	105,4	35,14	9,04
HTM 2618	363	15,75	2,57	0,87	4,16	0,006	0,32	0,10	2,49	<0,01	189,2	160,8	71,0	147,7	93,95	4,06	2,91	160,8	12,30	10,69	160,8	37,84	9,46
HTM 80577	370	15,55	1,96	0,54	3,83	0,008	0,40	0,22	2,80	<0,01	58,1	213,2	77,5	154,2	57,62	4,04	1,71	145,3	12,60	8,33	116,3	48,45	11,14
HTM 938	389	18,72	2,76	0,52	5,54	0,018	0,83	0,17	3,98	0,02	72,1	283,7	91,3	202,0	28,55	9,29	2,85	173,1	15,38	13,23	120,2	24,04	14,90
HTM 1030	412	21,40	2,58	0,33	6,40	0,025	0,94	0,17	4,36	0,05	78,5	348,4	98,1	245,8	46,65	8,34	2,92	176,6	17,17	15,50	142,3	14,72	16,68
		22,97	2,54	0,37	6,49	0,024	1,02	0,19	4,96	0,05	79,2	366,3	133,7	256,3	47,55	8,45	2,89	207,9	18,81	14,10	143,6	0,00	16,83
HTM 1057	418	24,02	2,63	0,31	5,98	0,025	1,02	0,17	4,52	0,03	94,2	426,4	119,0	250,5	61,89	10,75	3,35	198,3	20,33	18,06	163,6	29,75	19,34
HTM 1127	435	25,18	2,52	0,37	6,01	0,025	1,08	0,18	4,31	0,04	98,9	425,3	123,6	302,4	120,16	10,89	3,52	183,0	22,26	21,96	192,9	54,40	15,83
HTM 1151	441	24,80	2,18	0,12	6,01	0,022	0,92	0,19	4,08	0,05	103,9	435,2	133,5	254,8	100,02	8,23	3,92	187,9	21,76	13,76	197,8	14,84	18,30
HTM 80633	454	24,67	2,27	0,33	4,86	0,020	1,06	0,19	4,01	0,05	116,7	422,9	131,3	269,1	65,30	10,36	3,41	179,9	21,39	13,00	179,9	19,45	16,53
		28,24	2,34	0,36	4,80	0,019	1,17	0,20	4,52	<0,01	121,0	470,6	156,9	270,7	59,27	9,79	3,16	219,6	25,10	11,34	170,3	31,38	19,72
HTM 80755	465	25,60	2,10	0,32	4,87	0,017	0,93	0,18	4,20	0,04	120,8	420,5	135,3	306,4	51,52	10,16	3,50	174,0	20,30	13,60	198,2	9,67	15,95
HTM 2350	472	26,27	2,09	0,28	5,30	0,018	1,09	0,18	4,07	0,05	107,1	399,0	155,7	267,9	64,89	13,34	3,18	1026,8	19,46	17,26	481,8	24,33	17,52
		29,32	2,11	0,29	5,52	0,018	1,20	0,19	4,37	<0,01	106,3	405,1	182,3	256,3	62,92	12,91	3,08	1113,9	23,80	15,10	481,0	0,00	18,23
HTM 2648	485	19,12	1,41	0,27	23,38	0,025	0,62	0,13	2,81	0,27	63,2	205,4	205,4	142,8	195,42	9,12	8,63	442,3	33,18	56,90	252,8	0,00	14,22

Tableau III (suite) Fractions <0,2µm et 0,2-2µm

n° éch.	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
Fraction <0,2µm																			
HTM 2089	340	16,00	28,06	2,73	9,21	1,54	0,31	1,12	0,17	1,17	0,29	0,85	0,15	0,90	0,14	62,6	0,97	1,10	1,31
HTM 2660	346	16,37	31,82	2,90	10,00	1,66	0,39	1,17	0,20	1,15	0,25	0,73	0,13	0,88	0,12	67,8	1,06	1,31	1,37
HTM 781	352	17,11	31,87	3,13	11,10	1,77	0,37	1,32	0,21	1,29	0,27	0,82	0,14	0,82	0,13	70,3	0,99	1,15	1,55
HTM 2618	363	14,52	26,59	2,71	9,72	1,58	0,33	1,13	0,18	1,15	0,26	0,70	0,13	0,84	0,12	60,0	0,97	1,17	1,27
HTM 80577	370	16,02	32,54	2,94	10,16	1,55	0,33	1,20	0,19	1,16	0,26	0,80	0,14	0,89	0,12	68,3	1,09	1,14	1,34
HTM 938	389	26,47	49,53	5,97	20,84	3,51	0,73	2,48	0,38	2,42	0,51	1,40	0,24	1,66	0,23	116,4	0,93	1,16	1,18
HTM 1030	412	32,54	61,41	6,92	22,64	3,90	0,83	2,72	0,43	2,62	0,65	1,87	0,37	2,30	0,36	139,5	0,98	1,19	1,04
HTM 1057	418	41,83	79,61	8,89	29,78	4,87	0,98	3,59	0,54	3,51	0,78	2,31	0,42	2,79	0,42	180,3	0,98	1,10	1,11
HTM 1127	435	34,63	61,08	6,85	23,56	3,71	0,74	2,70	0,41	2,64	0,62	1,92	0,34	2,27	0,34	141,8	0,92	1,10	1,13
HTM 1151	441	21,33	34,54	3,97	13,34	1,99	0,44	1,72	0,23	1,69	0,41	1,21	0,22	1,42	0,22	82,7	0,87	1,12	1,11
HTM 80633	454	40,11	68,42	7,57	25,76	3,95	0,77	2,86	0,40	2,73	0,65	1,87	0,36	2,36	0,35	158,1	0,91	1,08	1,26
HTM 80755	465	29,79	52,01	5,97	19,99	2,96	0,62	2,25	0,35	2,20	0,50	1,57	0,27	1,89	0,28	120,7	0,92	1,14	1,16
HTM 2350	472	32,41	58,36	6,34	21,37	3,29	0,70	2,52	0,38	2,72	0,68	2,20	0,41	2,80	0,42	134,6	0,95	1,15	0,86
HTM 2648	485	12,69	24,81	2,48	9,69	2,08	0,52	1,93	0,30	2,04	0,48	1,33	0,22	1,35	0,20	60,13	0,99	1,23	0,69
Fraction 0,2-2µm																			
HTM 2089	340	16,38	31,77	2,66	9,56	1,64	0,32	1,14	0,17	1,12	0,28	0,82	0,15	0,96	0,13	67,1	1,07	1,11	1,26
HTM 2660	346	17,13	35,07	2,86	9,98	1,55	0,33	1,15	0,18	1,24	0,29	0,86	0,16	0,95	0,14	71,9	1,13	1,15	1,33
HTM 781	352	15,81	31,72	2,77	10,04	1,58	0,34	1,15	0,19	1,18	0,26	0,70	0,13	0,78	0,11	66,8	1,08	1,18	1,49
HTM 2618	363	14,43	28,18	2,47	9,38	1,58	0,31	1,17	0,16	1,02	0,23	0,67	0,12	0,76	0,11	60,6	1,04	1,09	1,40
HTM 80577	370	18,44	38,55	3,18	11,30	1,75	0,41	1,35	0,20	1,28	0,27	0,80	0,15	0,84	0,13	78,7	1,13	1,26	1,61
HTM 938	389	28,06	56,14	6,60	23,26	3,91	0,79	2,80	0,44	2,74	0,59	1,67	0,29	1,84	0,27	129,4	0,98	1,12	1,13
HTM 1030	412	30,27	61,22	6,92	24,58	3,96	0,80	2,92	0,43	2,63	0,60	1,78	0,32	2,04	0,29	138,7	1,00	1,11	1,10
HTM 1057	418	37,47	74,95	8,56	29,83	4,94	1,00	3,48	0,53	3,23	0,70	2,00	0,37	2,26	0,33	169,6	1,00	1,14	1,23
HTM 1127	435	41,29	80,09	9,37	31,63	5,06	0,99	3,46	0,53	3,34	0,75	2,06	0,38	2,45	0,37	181,8	0,98	1,11	1,24
HTM 1151	441	39,02	73,42	8,47	29,45	4,67	0,93	3,28	0,49	3,01	0,67	2,07	0,36	2,50	0,36	168,7	0,95	1,11	1,15
HTM 80633	454	44,00	85,24	9,74	32,86	5,29	1,02	3,59	0,51	3,12	0,74	2,12	0,38	2,43	0,36	191,4	0,98	1,11	1,33
HTM 80755	465	45,82	85,92	9,57	33,38	5,20	0,99	3,55	0,51	3,29	0,72	2,05	0,38	2,50	0,38	194,3	0,96	1,08	1,35
HTM 2350	472	38,12	74,66	8,50	29,29	4,75	0,89	3,17	0,46	2,94	0,73	2,17	0,41	2,65	0,38	169,1	0,99	1,08	1,06
HTM 2648	485	32,99	75,74	6,39	25,14	4,65	1,20	4,08	0,63	3,88	0,85	2,22	0,38	2,35	0,31	160,8	1,16	1,29	1,04

Tableau IV : Compositions chimiques des fractions argileuses de la séquence du Gard (forage MAR501)

n° éch.	Prof. (m)	Eléments majeurs ($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)													Rapports élémentaires (ppm/ppm)				
		Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Cr	Zn	Cu	Sc	Mg/Ca	Fe/Mg	Sr/Ca ($*10^{-2}$)	K/Rb	U/Th
Fraction <2µm																												
MAR 17297	507	7,45	1,91	0,48	15,95	0,007	0,21	0,07	3,91	0,04	25,04	70,1	65,10	182,4	5,20	4,14	0,65	115,2	3,00	140,2	-	-	7,01	3,4	9,7	0,7	178	0,16
MAR 17306	510	17,21	2,10	0,72	7,41	0,004	0,31	0,14	2,40	0,07	68,23	214,4	92,59	136,8	13,19	10,66	2,11	97,5	20,96	126,7	48,73	19,49	10,72	2,5	4,1	1,3	146	0,20
MAR 17341	524	12,25	1,49	0,59	5,69	0,002	0,35	0,14	1,87	0,09	62,59	187,8	77,03	93,7	8,75	6,56	1,74	110,7	16,37	43,3	33,70	19,26	6,74	2,2	4,4	1,5	166	0,27
MAR 17376	538	14,70	1,79	0,60	6,61	0,004	0,50	0,13	2,22	0,08	63,11	184,5	82,52	118,5	9,61	8,79	1,72	97,1	19,42	111,7	67,96	19,42	9,22	2,5	4,3	1,5	156	0,20
MAR 17430	551	13,53	1,35	0,50	5,23	0,004	0,45	0,16	1,91	0,07	76,74	220,6	95,92	98,9	15,87	9,82	2,25	86,3	19,66	81,5	43,17	19,18	8,63	2,3	4,5	2,1	160	0,23
MAR 17494	571	17,45	1,48	0,73	3,71	0,002	0,18	0,16	1,99	0,07	77,37	222,4	67,70	96,2	10,52	8,93	1,91	77,4	19,34	91,9	53,19	29,01	9,19	1,7	2,9	1,5	172	0,21
MAR 18818	577	15,99	1,66	0,89	5,36	0,004	0,49	0,10	1,74	0,02	55,47	151,3	131,11	108,8	14,81	6,11	1,50	100,9	10,09	110,9	-	5,04	11,09	1,6	3,7	0,9	133	0,25
MAR 18858	584	15,15	1,46	0,66	3,06	0,003	0,20	0,13	1,86	0,06	73,86	206,8	64,01	96,4	8,81	6,61	1,62	68,9	17,73	54,2	34,47	14,77	8,86	1,9	2,4	1,6	160	0,25
MAR 18870	591	15,72	1,23	0,63	3,10	0,005	0,62	0,14	1,76	0,02	78,62	206,4	113,02	97,9	12,50	7,15	1,67	83,5	20,64	73,7	93,37	4,91	9,34	1,7	2,9	1,8	149	0,23
MAR 18891	598	15,07	1,76	0,88	3,19	0,002	0,32	0,12	1,64	0,05	67,15	158,3	81,53	80,2	8,05	5,98	1,20	86,3	16,79	71,9	33,57	19,18	6,71	1,7	2,1	1,1	169	0,20
MAR 17502	605	14,22	1,28	0,54	2,65	0,003	0,50	0,15	1,89	0,07	72,92	184,7	97,23	97,6	10,06	7,15	1,73	87,5	20,90	77,8	34,03	14,58	7,29	2,0	2,4	1,9	160	0,24
MAR 17521	612	17,21	1,96	1,05	3,90	0,004	0,45	0,28	1,94	0,02	69,84	160,2	90,39	94,2	10,30	6,00	1,19	102,7	15,61	94,5	57,52	20,54	8,22	1,6	2,3	0,9	171	0,20
MAR 17543	618	15,25	1,89	0,88	4,37	0,003	0,21	0,14	1,89	0,06	67,93	184,4	72,78	87,8	7,93	6,39	1,49	97,0	17,95	67,9	38,82	24,26	7,76	1,8	2,7	1,1	179	0,23
MAR 18970	625	13,71	1,39	0,61	3,82	0,005	0,59	0,14	1,89	0,04	78,49	193,6	109,89	100,7	11,56	6,96	1,55	94,2	19,88	83,7	31,40	5,23	8,37	1,9	3,2	1,8	156	0,22
MAR 18986	632	14,31	1,75	0,71	4,78	0,003	0,18	0,14	2,13	0,07	63,38	224,3	63,38	103,7	8,94	7,70	-	87,8	16,58	82,9	34,13	24,38	8,78	2,1	3,2	1,3	171	0,00
MAR 17576	640	16,13	2,10	0,92	6,82	0,005	0,52	0,62	2,42	0,06	61,07	178,1	106,87	123,9	14,19	5,81	1,55	106,9	18,32	101,8	55,98	10,18	8,65	1,9	3,8	0,9	162	0,27
MAR 17581	647	14,35	2,03	0,76	5,43	0,003	0,26	0,12	2,08	0,09	58,14	213,2	82,36	105,1	11,76	7,49	1,60	106,6	16,96	87,2	43,60	14,53	7,75	2,3	3,1	1,1	164	0,21
MAR 17602	653	19,12	2,93	1,09	6,65	0,003	0,32	0,13	2,96	0,08	63,08	218,3	97,04	135,6	10,92	9,11	1,77	111,6	21,35	121,3	53,37	14,56	10,67	2,3	2,6	0,8	181	0,19
MAR 17588	659	18,41	3,74	0,61	12,52	0,004	0,38	0,14	4,15	0,09	43,97	332,2	107,47	200,1	17,79	6,54	3,38	180,8	21,98	166,1	87,93	29,31	11,72	5,2	3,9	1,0	172	0,52
MAR 17622	664	11,15	3,66	1,60	19,95	0,062	0,14	0,25	5,76	0,41	86,66	134,8	38,52	259,2	21,62	11,84	3,49	158,9	26,48	197,4	72,22	24,07	9,63	1,9	6,3	0,8	185	0,29
MAR 18926	680	10,40	4,92	0,52	16,01	0,005	0,25	0,10	4,30	0,30	72,71	213,3	82,40	195,1	10,72	7,50	3,10	203,6	21,33	160,0	101,79	-	7,76	8,0	3,8	2,0	183	0,41
Fraction 0,2-2µm																												
MAR 17306	510	17,48	2,07	0,64	6,87	0,008	0,48	0,10	2,49	-	62,59	173,33	101,11	116,9	35,79	9,86	1,93	115,6	15,89	110,7	52,96	33,70	10,59	2,7	3,9	1,4	177	0,20
MAR 17376	538	14,24	1,51	0,66	6,20	0,005	0,54	0,11	2,06	-	63,60	205,48	102,74	104,5	18,04	8,32	1,71	83,2	16,14	83,2	29,35	24,46	11,25	1,9	4,8	1,4	164	0,20
MAR 17494	571	16,79	1,48	0,74	3,42	0,008	0,61	0,03	1,88	-	96,76	203,19	120,95	88,1	13,77	7,77	1,75	101,6	18,87	77,4	29,03	24,19	7,74	1,7	2,7	1,8	177	0,23
MAR 18870	591	13,14	0,99	0,39	2,42	0,003	0,53	0,12	1,70	-	71,67	200,67	76,45	82,5	17,34	6,38	1,60	71,7	19,11	52,6	33,44	33,44	8,60	2,1	2,8	2,6	171	0,25
MAR 18891	598	14,56	1,56	0,75	2,98	0,003	0,41	0,11	1,64	-	68,63	147,06	93,14	82,4	12,57	6,20	1,39	78,4	18,63	73,5	29,41	39,22	5,88	1,8	2,2	1,3	165	0,23
MAR 18970	625	12,35	1,24	0,52	3,35	0,003	0,44	0,12	1,70	-	63,45	175,70	102,49	83,7	12,60	5,99	1,59	73,2	16,59	53,7	29,28	29,28	8,78	2,0	3,1	1,7	169	0,26
MAR 17581	647	12,59	2,00	0,60	5,14	0,004	0,48	0,11	1,85	-	55,61	176,95	131,45	92,4	25,67	5,85	1,59	141,6	23,76	96,1	40,44	30,33	5,56	2,8	3,0	1,3	166	0,27
MAR 17622	664	13,81	3,75	1,16	19,01	0,008	0,43	0,09	5,92	0,49	65,26	195,78	120,48	267,5	29,77	15,02	4,45	195,8	29,12	165,7	115,46	60,24	11,55	2,7	5,9	0,8	184	0,30
Fraction <0,2µm																												
MAR 17306	510	20,09	2,47	0,86	8,22	0,007	0,38	0,07	2,30	-	57,66	100,91	110,52	115,2	56,19	9,74	1,57	149,0	14,90	110,5	115,33	-	13,46	2,4	3,9	0,9	166	0,16
MAR 17376	538	18,23	2,50	1,22	9,14	0,006	0,36	0,07	2,59	-	53,19	120,89	72,53	131,7	39,44	10,07	1,45	120,9	14,51	116,1	77,37	33,85	12,09	1,7	4,2	0,6	163	0,14
MAR 17494	571	23,11	2,25	0,93	5,29	0,003	0,36	0,08	2,12	-	48,05	105,72	96,11	108,8	27,83	9,01	1,39	134,6	12,01	120,1	67,28	-	12,97	2,1	2,7	0,7	162	0,15
MAR 18870	591	22,73	2,45	0,90	5,18	0,004	0,43	0,08	2,34	-	52,76	153,48	95,92	128,8	42,63	8,41	1,84	119,9	15,83	110,3	86,33	23,98	9,11	2,3	2,5	0,8	151	0,22
MAR 18891	598	21,12	2,74	1,34	4,62	0,003	0,26	0,06	1,86	-	48,66	97,32	82,73	100,2	34,06	7,49	1,19	126,5	11,19	116,8	87,59	-	10,71	1,7	2,0	0,5	154	0,16
MAR 18970	625	20,38	2,60	1,06	5,99	0,002	0,34	0,08	2,39	-	49,12	117,88	98,23	114,7	29,23	6,92	1,35	147,4	12,77	122,8	78,59	-	11,79	2,1	2,8	0,7	173	0,19
MAR 17581	647	19,60	2,75	1,07	7,07	0,003	0,36	0,09	2,75	-	47,80	119,50	100,38	129,7	34,63	6,58	1,38	172,1	12,91	100,4	81,26	23,90	13,38	2,2	3,0	0,6	176	0,21
MAR 17622	664	11,10	3,71	0,66	21,15	0,003	0,11	0,05	6,51	0,11	47,85	47,85	76,56	320,5	20,54	3,12	1,43	239,2	10,05	191,4	81,34	-	10,53	4,8	6,6	1,0	169	0,46

Tableau IV (suite)

n° éch.	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTR			
Fraction <2µm																			
MAR 17297	507	7,89	19,27	2,08	7,80	1,22	0,23	0,91	0,13	0,70	0,14	0,42	0,07	0,45	0,06	41,36	1,13	1,04	1,30
MAR 17306	510	28,61	51,08	5,90	20,63	nd	0,76	2,64	0,42	2,29	0,49	1,30	0,24	1,52	0,24	116,15	0,92	-	1,39
MAR 17341	524	18,82	30,07	3,64	13,05	nd	0,44	1,59	0,25	1,56	0,33	0,95	0,17	1,04	0,16	72,07	0,83	-	1,34
MAR 17376	538	23,71	39,41	4,62	16,07	nd	0,62	2,09	0,35	2,02	0,43	1,19	0,21	1,31	0,20	92,24	0,87	-	1,33
MAR 17430	551	23,81	45,41	5,21	18,36	nd	0,69	2,45	0,40	2,30	0,46	1,33	0,24	1,49	0,23	102,39	0,96	-	1,18
MAR 17494	571	19,79	33,19	3,99	14,32	nd	0,55	2,00	0,32	1,96	0,43	1,19	0,20	1,30	0,19	79,44	0,86	-	1,13
MAR 18818	577	14,48	27,65	3,32	11,97	2,10	0,47	1,58	0,25	1,51	0,33	0,86	0,16	0,98	0,14	65,80	0,94	1,20	1,09
MAR 18858	584	16,32	27,74	3,43	12,16	nd	0,49	1,64	0,28	1,69	0,35	0,95	0,18	1,11	0,17	66,52	0,86	-	1,09
MAR 18870	591	17,72	38,39	3,65	12,86	2,37	0,49	1,77	0,28	1,64	0,34	0,92	0,16	1,03	0,16	81,77	1,11	1,14	1,27
MAR 18891	598	13,40	21,45	2,67	9,50	nd	0,36	1,30	0,22	1,34	0,28	0,78	0,14	0,93	0,14	52,51	0,83	-	1,06
MAR 17502	605	17,61	29,13	3,56	12,74	nd	0,48	1,76	0,29	1,69	0,35	1,01	0,18	1,18	0,18	70,17	0,85	-	1,10
MAR 17521	612	13,79	31,36	2,90	10,36	1,88	0,41	1,44	0,22	1,24	0,26	0,74	0,12	0,77	0,12	65,61	1,15	1,19	1,31
MAR 17543	618	16,43	27,41	3,41	12,11	nd	0,46	1,53	0,26	1,51	0,31	0,91	0,16	1,01	0,15	65,65	0,85	-	1,20
MAR 18970	625	16,06	35,10	3,38	11,70	2,18	0,45	1,60	0,25	1,50	0,34	0,90	0,16	1,00	0,15	74,75	1,12	1,13	1,18
MAR 18986	632	15,53	27,14	3,23	11,51	nd	0,44	1,58	0,26	1,58	0,32	0,93	0,16	1,00	0,17	63,85	0,89	-	1,15
MAR 17576	640	14,94	35,61	3,22	11,99	2,14	0,45	1,62	0,24	1,34	0,28	0,75	0,14	0,84	0,14	73,72	1,18	1,14	1,31
MAR 17581	647	16,27	32,24	3,63	13,44	nd	0,52	1,78	0,29	1,64	0,31	0,97	0,16	1,05	0,16	72,47	0,97	-	1,14
MAR 17602	653	19,09	36,14	3,96	14,25	nd	0,60	1,99	0,30	1,78	0,37	1,04	0,18	1,22	0,18	81,11	0,96	-	1,15
MAR 17588	659	19,23	34,26	4,01	13,91	nd	0,53	1,87	0,29	1,69	0,39	1,16	0,23	1,52	0,24	79,34	0,92	-	0,93
MAR 17622	664	20,64	54,19	5,77	22,64	nd	0,95	3,47	0,51	2,83	0,57	1,61	0,26	1,81	0,28	115,53	1,17	-	0,84
MAR 18926	680	16,33	39,65	4,15	16,16	nd	0,69	2,46	0,37	2,00	0,40	1,04	0,17	0,97	0,15	84,52	1,12	-	1,24
Fraction <0,2-2µm																			
MAR 17306	510	33,34	65,17	5,02	18,69	3,53	0,76	2,65	0,39	2,21	0,44	1,21	0,21	1,33	0,20	135,18	1,09	1,17	1,84
MAR 17376	538	27,94	51,86	4,20	15,68	3,06	0,64	2,21	0,36	2,01	0,40	1,10	0,20	1,20	0,19	111,03	1,04	1,15	1,71
MAR 17494	571	23,50	42,32	3,60	13,43	2,66	0,56	1,98	0,33	1,90	0,39	1,08	0,18	1,20	0,17	93,30	1,00	1,14	1,45
MAR 18870	591	21,40	36,53	3,12	11,56	2,32	0,50	1,73	0,28	1,63	0,34	0,94	0,17	1,03	0,15	81,72	0,97	1,17	1,53
MAR 18891	598	18,07	31,34	2,69	9,96	1,92	0,40	1,44	0,24	1,39	0,29	0,80	0,15	0,90	0,14	69,72	0,98	1,12	1,49
MAR 18970	625	21,36	38,62	3,20	12,18	2,44	0,55	1,86	0,28	1,68	0,35	0,96	0,16	1,04	0,16	84,84	1,01	1,21	1,52
MAR 17581	647	21,45	42,12	3,32	12,64	2,43	0,53	1,74	0,29	1,69	0,33	0,91	0,17	1,01	0,16	88,79	1,08	1,21	1,57
MAR 17622	664	33,79	95,91	6,57	27,21	5,82	1,24	4,40	0,64	3,59	0,71	1,91	0,34	2,01	0,31	184,45	1,41	1,16	1,24
Fraction <0,2µm																			
MAR 17306	510	24,61	54,18	4,05	15,00	2,64	0,55	1,83	0,27	1,65	0,34	0,95	0,18	1,05	0,17	107,46	1,20	1,18	1,74
MAR 17376	538	27,11	48,04	3,56	13,05	2,46	0,51	1,84	0,27	1,52	0,31	0,90	0,15	0,96	0,15	100,84	1,04	1,14	2,08
MAR 17494	571	16,24	37,94	2,86	10,55	1,87	0,41	1,33	0,19	1,35	0,28	0,77	0,15	0,90	0,15	74,99	1,24	1,22	1,34
MAR 18870	591	23,91	39,28	3,06	10,83	2,06	0,46	1,55	0,25	1,53	0,31	0,95	0,17	1,09	0,18	85,63	0,99	1,22	1,62
MAR 18891	598	13,43	28,95	2,32	8,45	1,50	0,32	1,05	0,15	1,09	0,22	0,61	0,12	0,79	0,11	59,11	1,16	1,22	1,25
MAR 18970	625	15,67	36,47	2,84	10,16	1,82	0,39	1,28	0,20	1,32	0,25	0,77	0,14	0,89	0,13	72,32	1,24	1,19	1,30
MAR 17581	647	15,96	42,93	3,07	11,69	2,06	0,45	1,37	0,20	1,31	0,26	0,74	0,12	0,83	0,13	81,13	1,38	1,25	1,42
MAR 17622	664	5,27	17,12	1,20	4,74	0,93	0,22	0,64	0,10	0,67	0,14	0,39	0,08	0,47	0,09	32,07	1,55	1,36	0,82

Tableau V : Compositions chimiques des particules fondamentales de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

n° éch.	Prof. (m)	Eléments majeurs ($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)												
		Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Zn	Sc
Fraction <0,02µm																							
HTM 938	389	20,77	3,37	0,18	4,16	0,009	0,31	1,42	3,32	0,10	29,06	96,9	62,95	123,5	9,71	3,49	1,05	198,5	0,97	5,11	121,1	295,4	11,14
HTM 1151	441	25,00	2,31	0,24	4,40	0,011	0,28	1,93	4,05	0,07	47,17	146,8	78,62	185,0	19,22	2,93	1,47	241,1	1,57	8,50	251,6	204,4	12,58
HTM 80633	454	9,35	0,99	0,05	1,56	0,003	0,09	21,47	1,52	sld	19,47	42,8	35,05	74,5	5,46	1,10	0,33	97,4	2,73	9,49	85,7	58,4	5,84
HTM2350	472	25,17	2,36	0,11	4,99	0,008	0,39	1,43	4,64	sld	29,62	103,7	83,91	197,2	16,19	4,72	0,68	1890,4	0,49	16,58	765,1	98,7	11,35
Fraction 0,02-0,05µm																							
HTM 1151	441	23,96	2,32	0,22	4,89	0,012	0,29	1,41	4,26	0,07	49,93	144,8	64,90	206,4	29,64	3,66	1,70	219,7	4,99	10,77	294,6	209,7	13,98
HTM 80633	454	24,74	2,72	0,05	4,45	0,009	0,26	1,47	4,21	0,05	47,39	118,5	66,35	219,2	11,42	3,47	1,09	222,7	4,74	19,27	251,2	85,3	14,22
HTM 2350	472	22,19	1,96	0,06	4,29	0,008	0,37	5,50	3,88	0,05	39,45	128,2	78,90	184,7	12,14	4,62	0,98	1449,7	4,44	16,03	734,7	78,9	11,83
Fraction 0,05-0,2µm																							
HTM 938	389	15,64	2,69	0,14	2,67	0,006	0,31	10,90	3,01	sld	23,84	119,2	66,76	101,9	8,25	3,86	1,47	109,7	5,72	4,24	71,5	76,3	7,15
HTM 1151	441	19,68	1,91	0,14	3,37	0,010	0,42	8,85	3,42	sld	57,11	181,7	93,46	169,0	24,70	5,89	2,32	150,6	10,90	8,76	202,5	98,7	12,98
HTM 80633	454	22,53	2,29	0,04	3,80	0,009	0,45	5,42	3,87	0,05	67,40	163,7	81,85	208,8	12,80	4,91	1,63	192,6	8,67	17,47	211,8	53,0	13,96
HTM 2350	472	22,15	1,81	0,06	3,92	0,008	0,40	7,11	3,76	sld	46,64	144,6	83,96	171,9	10,85	4,82	1,18	1361,9	6,06	17,65	671,6	65,3	11,19

n° éch.	Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
Fraction <0,02µm																			
HTM 938	389	14,61	28,70	2,09	7,19	1,17	0,25	0,82	0,11	0,94	0,23	0,67	0,12	0,73	0,12	57,76	1,15	1,22	1,47
HTM 1151	441	16,01	27,40	1,94	6,54	1,02	0,23	0,61	0,10	0,91	0,20	0,68	0,14	0,90	0,14	56,83	1,06	1,37	1,31
HTM 80633	454	6,84	11,44	0,74	2,47	0,31	0,07	0,16	sld	0,30	0,07	0,25	0,05	0,30	0,05	23,05	1,08	1,52	1,70
HTM2350	472	8,64	14,53	0,96	3,02	0,44	0,09	0,24	sld	0,55	0,14	0,51	0,11	0,68	0,11	30,02	1,10	1,28	0,94
Fraction 0,02-0,05µm																			
HTM 1151	441	18,66	35,25	2,58	8,78	1,38	0,30	1,06	0,17	1,13	0,27	0,84	0,16	1,07	0,16	71,80	1,12	1,17	1,29
HTM 80633	454	20,84	36,08	2,45	7,90	1,11	0,23	0,84	0,14	0,95	0,23	0,73	0,14	0,90	0,14	72,68	1,10	1,10	1,71
HTM 2350	472	14,06	26,92	1,98	6,50	1,00	0,22	0,76	0,12	0,91	0,23	0,79	0,16	1,01	0,15	54,82	1,14	1,21	1,03
Fraction 0,05-0,2µm																			
HTM 938	389	12,17	26,66	2,02	6,95	1,17	0,23	0,89	0,15	1,04	0,25	0,71	0,13	0,87	0,12	53,35	1,22	1,06	1,03
HTM 1151	441	29,03	63,44	4,66	15,89	2,40	0,48	1,72	0,28	1,78	0,42	1,26	0,23	1,54	0,23	123,35	1,23	1,12	1,39
HTM 80633	454	29,65	54,96	3,93	12,85	2,00	0,38	1,39	0,22	1,49	0,37	1,14	0,21	1,34	0,20	110,13	1,13	1,08	1,63
HTM 2350	472	19,09	39,55	2,95	10,39	1,71	0,43	1,32	0,21	1,35	0,31	0,98	0,18	1,21	0,17	79,85	1,17	1,35	1,17

Tableau VI : Compositions chimiques des lessivats, résidus et fractions non traitées de la fraction <0,2µm après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

n° éch.		Prof. (m)	Eléments majeurs($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)											
			Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Rb	Sr	V	Ba	Zr	Th	U	Pb	Zn	Cu	Co	Cr
HTM 2660	L	346	4,80	1,95	16,35	12,04	0,02	0,02	0,09	4,08	0,23	193,6	348,9	76,8	342,5	nd	28,95	7,57	764,5	889,9	371,3	42,01	57,6
HTM 80577	L	370	6,86	2,03	11,36	12,34	0,02	0,02	0,11	4,47	0,22	218,5	211,0	76,7	364,5	nd	18,21	3,37	851,0	722,5	498,7	68,48	44,8
HTM 938	L	389	7,18	4,13	18,24	7,85	0,04	0,02	0,09	4,17	0,26	173,5	715,2	64,7	311,4	nd	19,13	11,51	375,3	561,0	222,0	67,57	30,8
HTM 1057	L	418	3,92	2,99	7,08	3,78	0,02	0,01	0,05	2,51	0,04	125,4	287,6	37,8	170,0	nd	20,78	3,41	166,0	350,6	90,3	34,91	25,2
HTM 1127	L	435	13,77	6,91	17,13	13,13	0,04	0,03	0,24	6,87	0,17	416,3	544,2	127,6	544,2	nd	26,91	10,65	816,3	1726,2	408,2	103,36	221,1
HTM 80633	L	454	12,62	4,77	17,02	11,66	0,06	0,02	0,26	6,53	0,13	443,1	467,9	100,3	447,9	nd	11,77	9,95	691,4	1129,7	340,9	98,19	153,7
HTM 80755	L	465	6,60	2,18	11,60	10,47	0,02	0,02	0,12	3,49	0,13	259,9	290,4	67,3	218,9	nd	9,70	11,96	438,0	412,5	239,9	53,56	96,8
HTM 2350	L	472	14,32	5,10	22,32	27,18	0,04	0,05	0,25	7,51	0,48	439,6	403,7	2988,3	377,6	nd	73,74	13,63	821,0	1054,7	293,0	155,61	670,6
HTM 2660	R	346	21,76	3,38	0,06	6,64	0,01	0,63	0,10	3,43	0,04	225,5	38,7	284,2	119,4	90.8	4,64	1,78	11,7	117,7	23,5	8,75	233,7
HTM 80577	R	370	22,70	3,24	0,04	5,53	0,01	0,46	0,11	3,62	0,04	221,5	42,1	216,3	166,5	80.4	4,49	1,53	9,9	80,4	19,1	8,18	201,0
HTM 938	R	389	24,31	3,75	0,06	5,88	0,02	0,46	0,13	4,04	0,03	205,8	38,3	211,3	145,4	79.6	7,15	1,64	11,1	111,8	18,4	10,44	171,5
HTM 1057	R	418	26,94	2,92	0,04	6,51	0,02	0,55	0,13	4,64	0,05	221,6	54,4	247,6	181,8	101.6	6,95	2,08	13,0	110,2	12,9	12,12	187,5
HTM 1127	R	435	27,34	2,70	0,03	5,78	0,02	0,59	0,15	4,26	0,04	253,3	57,6	216,0	212,4	95.4	5,62	1,97	11,1	88,2	16,2	12,19	185,4
HTM 80633	R	454	29,13	2,70	0,03	4,60	0,01	0,66	0,16	4,41	0,04	248,0	88,4	228,6	250,0	100.6	6,45	2,02	13,4	65,5	10,7	8,86	233,2
HTM 80755	R	465	17,69	1,23	0,01	2,82	0,01	0,27	0,08	2,18	0,02	139,6	37,9	101,7	127,5	45.5	3,19	1,13	5,9	31,9	7,6	4,37	157,8
HTM 2350	R	472	29,62	2,38	0,03	5,49	0,01	0,62	0,15	4,74	0,05	200,9	65,7	1643,4	211,1	130.3	8,63	1,76	12,0	83,0	10,4	10,87	749,6
HTM 2660	NT	346	21,87	3,25	1,15	6,87	0,01	0,61	0,11	3,34	0,04	175,4	56,0	269,6	137,3	122.1	5,06	1,61	61,9	137,3	35,6	10,79	239,1
HTM 80577	NT	370	19,32	2,82	0,82	5,35	0,01	0,41	0,09	2,86	0,04	176,5	51,6	187,6	173,6	103.2	4,58	1,23	71,2	225,1	32,8	10,45	168,9
HTM 938	NT	389	19,67	3,49	1,12	5,60	0,02	0,51	0,11	3,55	0,06	199,7	75,3	190,8	170,7	85.3	9,24	2,87	54,7	95,4	25,1	15,36	150,6
HTM 1057	NT	418	23,23	3,00	0,63	6,23	0,02	0,91	0,13	4,34	0,04	248,2	103,0	235,5	260,1	147.2	12,76	3,79	66,6	142,3	29,4	17,57	161,9
HTM 1127	NT	435	25,97	2,89	0,53	6,48	0,02	0,73	0,14	4,64	0,04	289,3	88,2	205,7	235,1	122.4	9,12	3,18	88,6	1542,6	24,5	18,11	186,1
HTM 80633	NT	454	24,92	2,69	0,56	4,78	0,01	0,77	0,14	4,31	0,05	294,8	111,1	202,8	270,4	130.4	9,22	3,09	62,4	106,2	29,0	12,81	212,5
HTM 80755	NT	465	24,89	2,40	0,62	4,86	0,01	0,58	0,14	4,30	0,04	260,1	93,4	201,5	250,6	122.9	7,03	3,22	65,5	68,8	29,5	10,90	216,2
HTM 2350	NT	472	26,15	2,38	0,55	5,73	0,01	0,85	0,13	4,55	0,07	280,2	94,4	1520,9	258,5	169,0	13,50	2,96	62,0	99,4	24,9	16,64	685,9

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau VI (suite)

n° éch.		Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
HTM 2660	L	346	38,15	53,04	8,20	33,58	5,81	1,29	5,28	0,71	3,70	0,74	2,07	0,29	1,67	0,25	154,78	0,67	1,10	1,69
HTM 80577	L	370	55,70	89,05	12,33	50,79	8,68	1,74	7,31	0,96	5,00	0,94	2,62	0,35	1,89	0,28	237,63	0,76	1,03	2,17
HTM 938	L	389	116,22	232,61	29,28	120,01	21,48	4,57	18,19	2,36	11,82	2,18	5,91	0,76	4,56	0,66	570,60	0,91	1,09	1,88
HTM 1057	L	418	57,23	131,73	14,79	59,36	10,98	2,27	9,35	1,19	6,00	1,08	2,92	0,37	2,24	0,32	299,82	1,05	1,06	1,89
HTM 1127	L	435	118,59	199,67	27,51	113,10	20,11	4,30	18,06	2,47	13,13	2,61	7,23	0,96	5,84	0,86	534,44	0,79	1,06	1,50
HTM 80633	L	454	86,79	160,17	23,66	97,81	17,56	3,68	15,02	1,98	10,55	2,09	5,84	0,81	4,89	0,71	431,57	0,82	1,07	1,31
HTM 80755	L	465	58,96	89,32	15,53	65,39	11,80	2,61	10,94	1,49	7,83	1,58	4,26	0,61	3,43	0,56	274,31	0,68	1,08	1,27
HTM 2350	L	472	83,14	121,26	19,51	82,13	16,63	4,00	17,75	2,70	16,14	3,34	9,98	1,39	9,00	1,28	388,25	0,68	1,10	0,68
HTM 2660	R	346	18,66	35,61	2,59	8,66	1,37	0,28	1,02	0,17	1,18	0,29	0,90	0,17	1,10	0,16	72,16	1,14	1,12	1,25
HTM 80577	R	370	19,16	38,46	2,83	9,55	1,53	0,31	1,12	0,18	1,24	0,30	0,91	0,17	1,07	0,16	76,99	1,17	1,12	1,32
HTM 938	R	389	20,36	41,43	2,99	10,07	1,62	0,35	1,26	0,20	1,31	0,31	0,93	0,17	1,12	0,17	82,26	1,19	1,15	1,34
HTM 1057	R	418	27,93	58,91	3,92	13,21	2,09	0,44	1,57	0,24	1,69	0,38	1,21	0,22	1,51	0,23	113,56	1,25	1,14	1,37
HTM 1127	R	435	22,20	42,94	3,68	12,39	1,84	0,37	1,41	0,22	1,47	0,34	1,13	0,21	1,31	0,20	89,70	1,08	1,09	1,25
HTM 80633	R	454	38,76	75,09	4,87	15,89	2,44	0,47	1,62	0,25	1,68	0,39	1,26	0,24	1,58	0,25	144,79	1,20	1,12	1,82
HTM 80755	R	465	16,97	33,77	2,28	7,42	1,10	0,22	0,78	0,12	0,80	0,20	0,61	0,12	0,75	0,11	65,27	1,21	1,09	1,67
HTM 2350	R	472	25,52	51,56	3,37	11,17	1,65	0,34	1,22	0,20	1,48	0,38	1,28	0,26	1,73	0,26	100,43	1,23	1,14	1,09
HTM 2660	NT	346	16,37	31,82	2,90	10,00	1,66	0,39	1,17	0,20	1,15	0,25	0,73	0,13	0,88	0,12	67,75	1,06	1,31	1,37
HTM 80577	NT	370	16,02	32,54	2,94	10,16	1,55	0,33	1,20	0,19	1,16	0,26	0,80	0,14	0,89	0,12	68,30	1,09	1,14	1,34
HTM 938	NT	389	26,47	49,53	5,97	20,84	3,51	0,73	2,48	0,38	2,42	0,51	1,40	0,24	1,66	0,23	116,38	0,93	1,16	1,18
HTM 1057	NT	418	41,83	79,61	8,89	29,78	4,87	0,98	3,59	0,54	3,51	0,78	2,31	0,42	2,79	0,42	180,31	0,98	1,10	1,11
HTM 1127	NT	435	34,63	61,08	6,85	23,56	3,71	0,74	2,70	0,41	2,64	0,62	1,92	0,34	2,27	0,34	141,80	0,92	1,10	1,13
HTM 80633	NT	454	40,11	68,42	7,57	25,76	3,95	0,77	2,86	0,40	2,73	0,65	1,87	0,36	2,36	0,35	158,15	0,91	1,08	1,26
HTM 80755	NT	465	29,79	52,01	5,97	19,99	2,96	0,62	2,25	0,35	2,20	0,50	1,57	0,27	1,89	0,28	120,65	0,92	1,14	1,16
HTM 2350	NT	472	32,41	58,36	6,34	21,37	3,29	0,70	2,52	0,38	2,72	0,68	2,20	0,41	2,80	0,42	134,61	0,95	1,15	0,86

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau VII : Compositions chimiques des lessivats, résidus et fractions non traitées des particules fondamentales après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

n° éch.		Prof. (m)	Eléments majeurs($\%_{po}$)									Eléments en traces (ppm)											
			Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sr	Ba	Zr	Rb	Pb	Th	U	V	Y	Co	Cr	Zn
HTM 938 <0,02µm	R	389	19,01	3,11	sld	4,09	0,009	0,20	0,13	3,22	sld	22,1	77,4	66,3	167,2	-	4,24	1,12	154,7	14,37	5,90	121,6	88,4
HTM 80633 <0,02µm	R	454	14,28	1,49	sld	2,31	0,004	0,14	0,13	2,14	sld	28,3	56,6	61,3	131,7	12,3	2,09	0,56	113,1	9,43	10,22	122,6	9,4
HTM 2350 <0,02µm	R	472	25,08	2,39	0,01	5,18	0,008	0,37	0,13	4,89	sld	30,3	111,2	91,0	226,8	7,3	5,72	0,73	1903,3	7,28	14,89	859,6	78,9
HTM 1151 0,02-0,05µm	R	441	24,28	2,19	sld	4,40	0,010	0,17	0,08	3,68	sld	52,3	157,0	125,6	214,3	20,9	3,73	1,64	198,9	32,44	9,73	230,3	73,3
HTM 80633 0,02-0,05µm	R	454	23,98	2,60	0,02	4,45	0,008	0,27	0,16	4,18	0,02	55,3	118,9	94,3	206,2	7,6	3,43	1,06	209,0	11,07	14,43	223,4	55,3
HTM 2350 0,02-0,05µm	R	472	24,31	2,21	0,03	4,48	0,008	0,41	0,16	4,01	sld	47,4	134,8	123,9	180,5	7,6	5,12	1,04	1541,4	17,13	11,43	699,6	69,2
HTM 938 0,05-0,2µm	R	389	17,07	3,08	sld	3,21	0,006	0,13	0,11	3,15	sld	22,9	68,7	126,0	112,9	11,1	4,59	1,69	103,1	41,24	3,75	57,3	103,1
HTM 1151 0,05-0,2µm	R	441	20,84	1,93	0,04	3,38	0,010	0,16	0,17	3,34	sld	62,9	173,1	133,7	158,4	11,8	6,00	2,38	141,6	31,46	7,16	204,5	94,4
HTM 80633 0,05-0,2µm	R	454	24,57	2,46	0,02	4,00	0,009	0,51	0,18	3,98	0,03	78,4	186,4	125,0	196,1	7,4	4,90	1,66	201,2	15,46	12,41	205,5	44,5
HTM 2350 0,05-0,2µm	R	472	25,64	2,18	0,02	4,57	0,008	0,45	0,16	4,18	0,03	56,2	159,7	130,5	184,6	5,9	5,05	1,19	1473,2	15,97	11,69	690,5	54,0
HTM 938 <0,02µm	L	389	8,36	3,80	6,38	1,68	0,024	nd	79,77	25,58	1,66	117,1	316,0	9,1	94,7	232,4	4,21	1,24	nd	4,30	9,17	440,1	3332,7
HTM 80633 <0,02µm	L	454	0,49	0,07	0,09	0,35	0,001	nd	133,06	0,64	0,04	2,1	5,3	3,6	2,8	4,6	0,15	0,07	nd	0,18	5,59	10,7	15,2
HTM 2350 <0,02µm	L	472	10,56	2,21	3,51	5,72	0,026	nd	85,73	23,80	0,35	68,5	181,3	41,4	83,6	207,3	5,06	1,18	nd	1,79	60,24	300,9	430,5
HTM 1151 0,02-0,05µm	L	441	14,16	3,63	6,95	7,76	0,052	nd	76,24	21,79	1,13	122,8	254,7	29,8	161,8	407,5	4,34	2,40	nd	4,62	31,47	690,4	1691,3
HTM 80633 0,02-0,05µm	L	454	10,07	1,67	1,67	3,78	0,016	nd	95,21	17,92	0,51	45,0	152,5	30,3	91,4	147,7	1,96	0,60	nd	1,74	67,91	143,1	411,4
HTM 2350 0,02-0,05µm	L	472	4,83	0,70	0,69	1,85	0,007	nd	118,91	6,76	0,17	17,1	73,0	18,1	35,3	76,9	1,45	0,37	nd	0,69	24,26	137,5	108,0
HTM 938 0,05-0,2µm	L	389	1,53	0,36	0,88	0,58	0,004	nd	128,29	1,91	0,26	12,9	108,6	12,2	13,4	36,1	1,45	0,32	nd	0,61	2,77	88,9	119,0
HTM 1151 0,05-0,2µm	L	441	2,55	0,71	1,01	1,59	0,010	nd	125,33	1,96	0,21	20,6	51,1	7,1	23,1	78,9	0,99	0,46	nd	1,07	5,83	97,8	125,0
HTM 80633 0,05-0,2µm	L	454	3,10	0,46	0,31	1,20	0,005	nd	125,61	3,65	0,11	13,8	48,2	18,6	27,0	33,9	1,30	0,22	nd	0,74	23,69	43,2	34,4
HTM 2350 0,05-0,2µm	L	472	1,82	0,30	0,31	1,03	0,004	nd	128,60	2,23	0,09	8,5	37,6	10,3	13,6	30,9	0,50	0,21	nd	0,41	16,20	49,9	52,6
HTM 938 <0,02µm	NT	389	20,77	3,37	0,18	4,16	0,009	0,31	1,42	3,32	0,10	29,1	96,9	63,0	123,5	9,7	3,49	1,05	198,5	0,97	5,11	121,1	295,4
HTM 80633 <0,02µm	NT	454	9,35	0,99	0,05	1,56	0,003	0,09	21,47	1,52	sld	19,5	42,8	35,0	74,5	5,5	1,10	0,33	97,4	2,73	9,49	85,7	58,4
HTM 2350 <0,02µm	NT	472	25,17	2,36	0,11	4,99	0,008	0,39	1,43	4,64	sld	29,6	103,7	83,9	197,2	16,2	4,72	0,68	1890,4	0,49	16,58	765,1	98,7
HTM 1151 0,02-0,05µm	NT	441	23,96	2,32	0,22	4,89	0,012	0,29	1,41	4,26	0,07	49,9	144,8	64,9	206,4	29,6	3,66	1,70	219,7	4,99	10,77	294,6	209,7
HTM 80633 0,02-0,05µm	NT	454	24,74	2,72	0,05	4,45	0,009	0,26	1,47	4,21	0,05	47,4	118,5	66,4	219,2	11,4	3,47	1,09	222,7	4,74	19,27	251,2	85,3
HTM 2350 0,02-0,05µm	NT	472	22,19	1,96	0,06	4,29	0,008	0,37	5,50	3,88	0,05	39,4	128,2	78,9	184,7	12,1	4,62	0,98	1449,7	4,44	16,03	734,7	78,9
HTM 938 0,05-0,2µm	NT	389	15,64	2,69	0,14	2,67	0,006	0,31	10,90	3,01	sld	23,8	119,2	66,8	101,9	8,2	3,86	1,47	109,7	5,72	4,24	71,5	76,3
HTM 1151 0,05-0,2µm	NT	441	19,68	1,91	0,14	3,37	0,010	0,42	8,85	3,42	sld	57,1	181,7	93,5	169,0	24,7	5,89	2,32	150,6	10,90	8,76	202,5	98,7
HTM 80633 0,05-0,2µm	NT	454	22,53	2,29	0,04	3,80	0,009	0,45	5,42	3,87	0,05	67,4	163,7	81,8	208,8	12,8	4,91	1,63	192,6	8,67	17,47	211,8	53,0
HTM 2350 0,05-0,2µm	NT	472	22,15	1,81	0,06	3,92	0,008	0,40	7,11	3,76	sld	46,64	144,59	84,0	171,9	10,9	4,82	1,18	1361,9	6,06	17,65	671,6	65,3

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau VII (suite)

n° éch.		Prof. (m)	Terres rares (ppm)															Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
HTM 938 <0,02µm	R	389	15,68	23,71	2,41	8,04	1,25	0,23	0,89	0,12	1,17	0,23	0,79	0,10	0,94	0,11	55,65	0,87	1,00	1,23
HTM 80633 <0,02µm	R	454	11,60	14,79	1,39	4,17	0,56	0,11	0,43	0,06	0,49	0,12	0,40	0,06	0,49	0,05	34,72	0,83	1,07	1,75
HTM 2350 <0,02µm	R	472	8,71	11,69	1,12	3,35	0,47	0,11	0,43	0,06	0,56	0,15	0,52	0,10	0,74	0,09	28,11	0,85	1,21	0,86
HTM 1151 0,02-0,05µm	R	441	17,63	24,77	2,50	7,90	1,17	0,27	0,89	0,17	1,02	0,26	0,84	0,14	1,06	0,12	58,75	0,85	1,25	1,23
HTM 80633 0,02-0,05µm	R	454	18,44	24,65	2,32	6,96	0,98	0,20	0,80	0,11	0,85	0,21	0,69	0,12	0,90	0,11	57,34	0,85	1,08	1,52
HTM 2350 0,02-0,05µm	R	472	13,45	20,00	2,03	6,35	0,93	0,24	0,78	0,13	0,91	0,24	0,79	0,13	1,09	0,13	47,18	0,88	1,32	0,91
HTM 938 0,05-0,2µm	R	389	12,74	20,30	2,13	7,13	1,15	0,20	0,82	0,14	1,11	0,24	0,85	0,13	0,99	0,10	48,02	0,89	0,96	0,95
HTM 1151 0,05-0,2µm	R	441	26,82	44,33	4,69	15,46	2,22	0,44	1,65	0,23	1,70	0,38	1,28	0,19	1,54	0,19	101,13	0,92	1,09	1,28
HTM 80633 0,05-0,2µm	R	454	27,45	39,73	4,05	12,65	1,88	0,36	1,43	0,19	1,39	0,35	1,09	0,18	1,31	0,17	92,23	0,86	1,02	1,54
HTM 2350 0,05-0,2µm	R	472	15,28	23,56	2,40	7,72	1,15	0,24	0,91	0,13	1,04	0,42	0,89	0,17	1,21	0,15	55,27	0,89	1,10	0,93
HTM 938 <0,02µm	L	389	27,72	60,95	7,33	24,31	3,94	1,10	3,26	0,70	1,60	0,58	0,91	0,41	0,95	0,45	134,21	1,06	1,44	2,14
HTM 80633 <0,02µm	L	454	0,30	0,53	0,07	0,26	0,06	0,02	0,07	0,02	0,06	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	1,50	0,85	1,40	0,61
HTM 2350 <0,02µm	L	472	5,38	7,22	0,79	2,58	0,49	0,13	0,52	0,08	0,50	0,12	0,39	0,08	0,48	0,07	18,83	0,79	1,24	0,83
HTM 1151 0,02-0,05µm	L	441	14,93	34,14	4,02	15,75	2,85	0,47	2,33	0,18	1,24	0,20	0,44	0,06	0,64	0,02	77,26	1,04	0,86	1,74
HTM 80633 0,02-0,05µm	L	454	7,19	12,78	1,45	5,12	0,86	0,20	0,72	0,07	0,49	0,08	0,35	0,03	0,32	0,03	29,67	0,92	1,17	1,67
HTM 2350 0,02-0,05µm	L	472	1,69	2,49	0,27	0,94	0,16	0,04	0,18	0,02	0,18	0,03	0,13	0,02	0,14	0,01	6,30	0,83	0,97	0,88
HTM 938 0,05-0,2µm	L	389	2,44	5,17	0,59	2,13	0,42	0,08	0,30	0,02	0,18	0,02	0,05		0,08		11,47	1,02	1,04	2,37
HTM 1151 0,05-0,2µm	L	441	6,34	13,53	1,45	5,12	0,75	0,14	0,63	0,04	0,29	0,04	0,16	0,01	0,13	0,00	28,63	1,06	0,93	3,60
HTM 80633 0,05-0,2µm	L	454	1,92	2,98	0,33	1,16	0,21	0,05	0,19	0,02	0,18	0,04	0,15	0,02	0,16	0,02	7,44	0,84	1,14	0,88
HTM 2350 0,05-0,2µm	L	472	0,82	1,37	0,16	0,52	0,10	0,02	0,10	0,01	0,09	0,02	0,08	0,01	0,08	0,01	3,39	0,90	1,12	0,75
HTM 938 <0,02µm	NT	389	14,61	28,70	2,09	7,19	1,17	0,25	0,82	0,11	0,94	0,23	0,67	0,12	0,73	0,12	57,76	1,15	1,22	1,47
HTM 80633 <0,02µm	NT	454	6,84	11,44	0,74	2,47	0,31	0,07	0,16	SLD	0,30	0,07	0,25	0,05	0,30	0,05	23,05	1,08	1,52	1,70
HTM 2350 <0,02µm	NT	472	8,64	14,53	0,96	3,02	0,44	0,09	0,24	SLD	0,55	0,14	0,51	0,11	0,68	0,11	30,02	1,10	1,28	0,94
HTM 1151 0,02-0,05µm	NT	441	18,66	35,25	2,58	8,78	1,38	0,30	1,06	0,17	1,13	0,27	0,84	0,16	1,07	0,16	71,80	1,12	1,17	1,29
HTM 80633 0,02-0,05µm	NT	454	20,84	36,08	2,45	7,90	1,11	0,23	0,84	0,14	0,95	0,23	0,73	0,14	0,90	0,14	72,68	1,10	1,10	1,71
HTM 2350 0,02-0,05µm	NT	472	14,06	26,92	1,98	6,50	1,00	0,22	0,76	0,12	0,91	0,23	0,79	0,16	1,01	0,15	54,82	1,14	1,21	1,03
HTM 938 0,05-0,2µm	NT	389	12,17	26,66	2,02	6,95	1,17	0,23	0,89	0,15	1,04	0,25	0,71	0,13	0,87	0,12	53,35	1,22	1,06	1,03
HTM 1151 0,05-0,2µm	NT	441	29,03	63,44	4,66	15,89	2,40	0,48	1,72	0,28	1,78	0,42	1,26	0,23	1,54	0,23	123,35	1,23	1,12	1,39
HTM 80633 0,05-0,2µm	NT	454	29,65	54,96	3,93	12,85	2,00	0,38	1,39	0,22	1,49	0,37	1,14	0,21	1,34	0,20	110,13	1,13	1,08	1,63
HTM 2350 0,05-0,2µm	NT	472	19,09	39,55	2,95	10,39	1,71	0,43	1,32	0,21	1,35	0,31	0,98	0,18	1,21	0,17	79,85	1,17	1,35	1,17

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau VIII : Compositions chimiques des lessivats, résidus et fractions non traitées des fractions de la bentonite après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

Fraction		Eléments majeurs ($\%_{po}$)										Eléments en traces (ppm)												
		SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Rb	Sr	V	Ba	Zr	Th	U	Pb	Zn	Cu	Co	Cr	Ni
<0.2µm	L1	3,45	5,21	5,22	22,65	3,05	0,05	0,03	0,11	3,48	0,24	81,28	1060,15	80,93	169,40	48,51	49,65	1,96	293,35	341,29	266,59	49,53	20,76	218,50
0,2-0,4µm	L2	2,58	5,11	5,10	22,97	3,36	0,04	0,03	0,11	3,44	0,18	84,69	1081,11	86,80	238,88	47,42	38,56	1,94	877,44	489,99	535,30	44,40	28,73	568,18
0,4-1µm	L3	2,33	4,75	4,39	20,89	6,29	0,05	0,04	sld	3,53	0,17	121,58	875,93	114,25	326,93	66,66	49,57	2,35	2079,39	835,22	825,26	60,89	42,12	685,51
1-2µm	L4	3,13	4,85	4,14	16,83	10,23	0,06	0,04	sld	3,29	0,33	126,27	784,33	142,61	400,27	62,24	40,09	3,41	1967,61	452,58	978,68	59,73	108,26	879,41
<0,2µm	R1	-	20,49	3,25	0,09	3,30	0,00	1,94	0,03	1,94	0,02	82,53	16,95	167,93	46,22	325,08	14,16	3,56	10,46	33,89	13,87	4,84	73,95	27,73
0,2-0,4µm	R2	-	20,23	3,11	0,08	3,40	0,00	2,20	0,04	2,49	0,02	97,68	20,53	165,67	73,30	329,87	14,67	4,19	12,92	35,19	20,53	5,12	82,10	32,25
0,4-1µm	R3	-	18,20	2,48	0,04	3,53	0,01	2,14	0,07	2,20	0,02	82,79	31,65	136,08	115,51	297,47	13,26	4,13	17,80	44,30	26,90	5,34	77,53	31,65
1-2µm	R4	-	17,95	2,11	0,04	4,33	0,01	2,38	0,09	2,44	sld	77,30	46,02	132,30	157,22	335,53	16,55	4,99	18,26	46,02	42,18	5,10	124,63	76,69
<0,2µm	NT1	54,40	20,30	3,77	1,74	3,50	0,01	1,56	0,04	1,92	0,09	81,54	83,46	186,55	58,91	313,6	16,77	3,28	32,56	24,55	39,27	8,57	73,64	39,27
0,2-0,4µm	NT2	54,10	20,30	3,44	1,59	3,60	0,01	1,77	0,06	2,12	0,06	89,20	83,25	186,09	97,94	327,9	16,37	3,85	86,56	48,97	68,56	7,84	73,46	68,56
0,4-1µm	NT3	56,53	18,35	2,75	1,29	3,67	0,01	1,87	0,08	2,43	sld	96,82	82,69	165,37	144,70	305,7	16,45	4,15	180,81	93,02	77,52	9,60	72,35	77,52
1-2µm	NT4	57,21	16,87	2,47	1,06	4,53	0,01	2,15	0,09	2,55	sld	90,58	85,60	140,99	191,34	331,5	17,92	4,75	159,36	45,32	110,78	8,98	130,92	135,95

Fraction		Terres rares (ppm)														ΣREE	Ce^*_{pn}	Eu^*_{pn}	$(La/Yb)_{pn}$
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
<0,2µm	L1	320,87	673,20	87,65	340,78	54,10	12,84	47,60	5,34	21,59	3,91	9,60	1,25	6,54	1,02	1586,28	0,95	1,19	3,62
0,2-0,4µm	L2	325,74	692,72	90,16	353,20	56,73	13,03	48,39	5,34	22,29	3,83	9,58	1,13	6,49	0,93	1629,58	0,95	1,17	3,71
0,4-1µm	L3	288,26	617,02	79,36	310,00	50,51	11,77	44,27	4,84	19,36	3,55	8,91	1,10	5,89	0,86	1445,70	0,96	1,17	3,62
1-2µm	L4	284,33	616,87	81,18	317,32	53,11	12,45	45,85	4,87	20,76	3,50	8,83	1,04	6,31	0,89	1457,30	0,96	1,19	3,33
<0,2µm	R1	7,83	13,62	1,62	5,90	1,39	0,44	1,39	0,32	2,23	0,50	1,33	0,21	1,22	0,17	38,16	0,88	1,47	0,47
0,2-0,4µm	R2	8,95	16,18	1,87	6,93	1,48	0,40	1,36	0,29	2,12	0,45	1,27	0,20	1,22	0,16	42,88	0,91	1,33	0,54
0,4-1µm	R3	10,40	18,62	2,10	7,47	1,61	0,42	1,45	0,28	2,07	0,44	1,27	0,19	1,21	0,15	47,68	0,92	1,28	0,64
1-2µm	R4	16,75	31,42	3,51	12,43	2,43	0,61	1,99	0,36	2,56	0,53	1,57	0,25	1,52	0,20	76,13	0,96	1,31	0,81
<0,2µm	NT1	33,01	66,83	8,81	32,80	5,85	1,42	4,21	0,68	3,92	0,80	1,96	0,29	1,60	0,23	162,4	0,94	1,35	1,52
0,2-0,4µm	NT2	32,08	65,22	8,42	32,75	5,60	1,38	4,07	0,66	3,73	0,73	1,93	0,29	1,65	0,22	158,7	0,93	1,36	1,44
0,4-1µm	NT3	30,39	59,69	7,50	28,57	5,02	1,23	3,76	0,61	3,42	0,73	1,88	0,31	1,65	0,24	145,0	0,92	1,33	1,36
1-2µm	NT4	35,45	71,03	8,86	32,66	5,73	1,40	4,22	0,66	3,98	0,79	2,07	0,33	1,83	0,27	169,3	0,95	1,34	1,43

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau IX : Résultats Rb-Sr (teneurs en ppm) des lessivats, résidus et fractions non traitées de la fraction <0,2µm après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

n° éch.	Prof. (m)		Sr	Rb	Rb/Sr	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$ ($\pm 2\sigma * 10^5$)
		NT	55,95	175,39	3,13	9,04	0,73441 (1)
HTM 2660	346	L	348,91	193,62	0,55	1,60	0,71315 (1)
		R	38,67	225,54	5,83	16,81	0,74680 (1)
		NT	51,59	176,45	3,42	9,86	0,73704 (1)
HTM 80577	370	L	211,00	218,51	1,04	2,99	0,71848 (2)
		R	42,11	221,50	5,26	15,16	0,74431 (1)
		NT	75,30	199,70	2,65	7,64	0,72908 (1)
HTM 938	389	L	715,17	173,51	0,24	0,70	0,71010 (1)
		R	38,27	205,80	5,38	15,50	0,75104 (1)
		NT	103,04	248,23	2,41	6,94	0,72744 (1)
HTM 1057	418	L	287,57	125,38	0,44	1,26	0,71147 (1)
		R	54,39	221,57	4,07	11,74	0,74347 (1)
		NT	88,15	289,31	3,28	9,46	0,73798 (1)
HTM 1127	435	L	544,22	416,32	0,76	2,21	0,71300 (1)
		R	57,60	253,29	4,40	12,68	0,74378 (1)
		NT	111,06	294,77	2,65	7,65	0,73218 (1)
HTM 80633	454	L	467,91	443,05	0,95	2,73	0,71355 (1)
		R	88,40	248,00	2,81	8,09	0,73503 (1)
		NT	93,37	260,09	2,79	8,03	0,73424 (1)
HTM 80755	465	L	290,40	259,87	0,89	2,58	0,71292 (1)
		R	37,93	139,58	3,68	10,61	0,73780 (1)
		NT	94,43	280,15	2,97	8,55	0,73116 (1)
HTM 2350	472	L	403,65	439,59	1,09	3,14	0,71389 (1)
		R	65,74	200,90	3,06	8,81	0,74019 (1)

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Tableau X : Résultats Rb-Sr (teneurs en ppm) des lessivats, résidus et fractions non traitées des particules fondamentales après lavage à HCl dilué de la séquence de Meuse/Haute-Marne (forage HTM102)

Fraction	n° éch.	Prof. (m)		Rb/Sr	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$ ($\pm 2\sigma * 10^5$)
<0,02µ	HTM 938	389	NT	4,25	12,26	0,74204 (1)
			R	3,69	10,65	0,74957 (1)
			L	0,81	2,33	0,71437 (2)
	HTM 1151	441	NT	3,92	11,31	0,74103 (1)
	HTM 80633	454	NT	3,83	11,04	0,73733 (1)
			R	3,52	10,14	0,73705 (1)
			L	1,36	3,91	0,73091 (2)
	HTM 2350	472	NT	6,66	19,19	0,75114 (1)
			R	7,13	20,56	0,75560 (1)
			L	1,22	3,52	0,72262 (1)
0,02-0,05µ	HTM 1151	441	NT	4,13	11,91	0,74120 (1)
			R	3,80	10,95	0,74442 (1)
			L	1,32	3,80	0,72201 (2)
	HTM 80633	454	NT	4,62	13,33	0,73747 (1)
			R	3,95	11,40	0,73786 (1)
			L	2,03	5,85	0,72929 (2)
	HTM 2350	472	NT	4,68	13,50	0,74078 (1)
			R	4,10	11,82	0,74107 (1)
			L	2,06	5,94	0,73559 (1)
0,05-0,2µ	HTM 938	389	NT	4,28	12,32	0,75743 (1)
			R	4,89	14,10	0,76671 (1)
			L	1,04	2,99	0,72294 (2)
	HTM 1151	441	NT	2,96	8,53	0,73487 (1)
			R	2,80	8,06	0,73653 (1)
			L	1,12	3,24	0,71913 (2)
	HTM 80633	454	NT	3,10	8,93	0,73267 (1)
			R	2,76	7,96	0,73253 (1)
			L	1,96	5,64	0,73171 (8)
	HTM 2350	472	NT	3,69	10,62	0,73824 (1)
			R	3,67	10,58	0,73886 (1)
			L	1,60	4,63	0,72406 (15)

L = lessivat R = Résidu NT = Non traité

Résumé

Les séquences argileuses peu perméables telles que les argilites callovo-oxfordiennes du bassin de Paris ou les siltites vraconiennes du Gard, ont été choisies pour l'implantation éventuelle d'un laboratoire souterrain destiné à tester les propriétés physico-chimiques de ces formations dans l'éventualité d'un stockage profond de déchets nucléaires. La connaissance et la compréhension des modifications post-sédimentaires sont fondamentales dans la définition de ces propriétés. Le but du présent travail visait donc à évaluer et quantifier ces changements par l'étude de ces roches, en particulier des minéraux argileux.

Les échantillons proviennent de deux forages (HTM102 et MAR501). Les principaux minéraux argileux dans le forage HTM102 sont l'illite et les interstratifiés illite/smectite. Les observations au MET et au MEB couplées aux analyses isotopiques K-Ar et Rb-Sr mettent en évidence la néoformation de carbonates (calcite, dolomite) et d'argiles. Celles-ci apparaissent au MET comme des particules authigènes lattées en croissance sur des particules détritiques. La durée et l'extension de ces événements diagénétiques sont difficiles à évaluer du fait d'une contamination systématique des échantillons par une contribution détritique, et ce même dans les fractions les plus fines. Cependant, l'étude d'un niveau de bentonite dans la séquence permet de caler l'époque et la durée de la diagenèse. En assimilant cette bentonite à un pôle authigène, il a été possible de reconstruire les variations des valeurs K-Ar de chaque fraction argileuse dans la séquence. Ainsi, la corrélation observée entre les variations du niveau marin relatif et la formation d'un matériel argileux riche en smectite d'une part, et des chimies de fluides différentes d'autre part, sont autant d'arguments en faveur de réactions diagénétiques en système sinon clos du moins restreint.

Les travaux sur le forage MAR501 sont comparables à ceux réalisés sur le forage HTM102, avec également un mélange entre deux populations argileuses d'âge différent. Les glauconites diagénétiques ont permis de caler le Vraconien au voisinage de 93,7 ± 0,3Ma, en accord avec les données stratigraphiques. L'étude d'une fracture colmatée par une matrice essentiellement argileuse confirme le caractère confiné de cette séquence. Aucune migration d'éléments, et en particulier de TR, n'a été mise en évidence lors de la circulation de paléofluides, indiquant que les minéraux argileux ont conservé leurs propriétés géochimiques.

L'ensemble de ces résultats est en faveur de propriétés de confinement fiables dans le cas des deux séquences argileuses.

Abstract

Very low-permeable argillaceous rocks like Callovo-Oxfordian claystones or Vraconian siltstones were chosen to host a research laboratory built to determine the physico-chemical properties of the host formations for a potential underground disposal of radioactive waste. Knowledge and understanding of post-sedimentary modifications are of prime importance for definition of these properties; evaluation and quantification of the post-sedimentary changes represent the aim of this study, focused specifically on the clay material of the sequences.

Samples were taken from two drillings (HTM102 and MAR501). In the HTM102 core samples, illite and mixed-layers illite/smectite are the dominant clay components of most clay fractions. Systematic SEM and TEM observations and isotopic K-Ar and Rb-Sr analyses pointed to diagenetic neoformations of carbonates (calcite, dolomite) and clays. For instance, veils and laths of authigenic clay particles around old detrital ones can distinctly be observed. The epoch, duration and extent of the diagenetic activity(ies) are difficult to evaluate because of an overall detrital contribution even in the finest granulometric fractions. However, analysis of a bentonite layer in the sequence provides a diagenetic reference for the authigenic clay material. Correlation between relative sea level and authigenesis of smectite-rich mineral has been outlined. Chemistry of diagenetic fluids also seems to be reliable with sea level variations. These observations argue in favour of diagenetic activities limited in restricted rock volumes.

The case study of MAR501 is close to the HTM102 one: smectite-rich illite/smectite mixed-layers represent the major component of the clay fraction and K-Ar values argue in the sense of a mixing between detrital and younger clay populations. Diagenetic glauconites in the sequence yield an age close to 93,7±0,3Ma for Vraconian level, in agreement with stratigraphical data. The case study of a clay-filled fault within the sequence favors a confined-sequence behaviour. Indeed, no migrations of elements and especially of REE took place during fluid flows, the clay minerals preserving their geochemical properties.

All the results favor reliable confinment properties of the low-permeable argillaceous sequences.